



**BENÉMERITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE PUEBLA**

POSGRADO EN CIENCIAS QUIMICAS

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)

**ESTUDIOS DE REACTIVIDAD DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN DE OSMIO(III) Y OSMIO(IV) FRENTE A 1,3-
DIARILTRIAZENOS FLUORADOS E INESPERADA ACTIVACIÓN
DE ENLACES C-F**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

P R E S E N T A

LIC. JOSÉ DE JESÚS CASTILLO ANDRADE



**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARIBEL ARROYO CARRANZA**

NOVIEMBRE , 2018

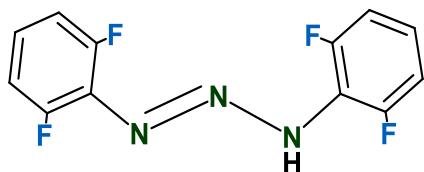
Índice

Índice.....	i
Lista de nuevos compuestos.....	iv
Resumen.....	1
Abstract.....	3
Objetivos.....	5
Objetivo general.....	5
Objetivos particulares.....	5
 CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	 6
1.1 Triazenos y sus compuestos de coordinación.....	7
1.2 Activación de enlaces C-F.....	18
 CAPÍTULO 2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	 34
2.1 Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH ₃ , Cl, F) 10-17	35
2.1.1 Reacción general.....	35
2.1.2 Espectroscopía Infrarroja.....	37
2.1.3 Espectrometría de Masas.....	40
2.1.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	43
2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ¹ H de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH ₃ , Cl, F) 10-17	43
2.1.4.2 Espectroscopía de RMN de ¹⁹ F de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH ₃ , Cl, F) 10-17	47
2.1.4.3 Espectroscopía de RMN de ³¹ P{ ¹ H} de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH ₃ , Cl, F) 10-17	50
2.1.5 Estudios de difracción de rayos-X de monocristal de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 10	52
2.2 Reacciones del complejo de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 1 frente a 1,3-bis[o-(trifluorometil)fenil]triazeno 3	55
2.3 Reactividad de los complejos de osmio(IV) $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH ₃ , Cl, F) 10-17 frente a Et ₃ N formando compuestos orto-metalados $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ 18-25 con implicación de ruptura C-F.....	59

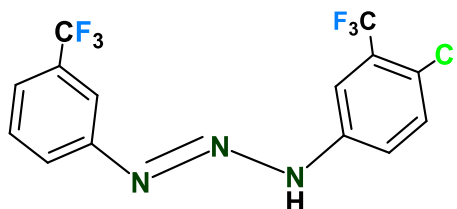
2.3.1 Reacción general.....	59
2.3.2 Espectroscopía Infrarroja.....	62
2.3.3 Espectrometría de Masas.....	65
2.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	72
2.3.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 18-25	72
2.3.4.2 Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 18-25	78
2.3.4.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 18-25	82
2.3.4.4 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 18-19 y 21-25	89
2.3.4.5 Espectroscopía de RMN bidimensional COSY $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 18-25	93
2.3.4.6 Espectroscopía de RMN bidimensional HMQC $^{19}\text{F}-^{31}\text{P}$ de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 18-25	96
2.3.5 Estudios de difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 18 , $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 21 y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 22	99
2.4 Reactividad del complejo de osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 2 frente a los triazenos $\text{Ar}-\text{NNNH}-\text{Ar}'$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (3), $m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (4), $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (5), C_6F_5 (6), $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (7); $\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (8)) para formar los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26, 28, 30-32 y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')_2]$ 27 y 29.....	103
2.4.1 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 2 con el triazeno sustituido en la posición <i>orto</i> de los anillos aromáticos, $o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNNH-}C_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}o$ 3	103
2.4.2 Reacción general de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 2 con los triazenos sin sustituyentes CF_3 en las posiciones <i>orto</i> de los anillos aromáticos 4-8 para formar los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26 , 28 , 30-32 y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')_2]$ 27 y 29	103
2.4.3 Espectroscopía Infrarroja.....	106
2.4.4 Espectrometría de Masas.....	110
2.4.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	118
2.4.5.1 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26 , 28 , 30-32	118

2.4.5.2 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (27), $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (29))	126
2.4.5.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (27), $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (29))	130
2.4.6 Estudios de difracción de rayos-X de monocristal de 31 , 28 y 26	134
2.4.6.1 Estudios de difracción de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 31	134
2.4.6.2 Estudios de difracción de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 28	137
2.4.6.3 Estudios preliminares de difracción de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26	140
2.5 Reactividad del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 1 frente a Ar-NNNH-Ar ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (4), $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (5), C_6F_5 (6), $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (7))	142
2.5.1 Descripción de las reacciones	142
CAPÍTULO 3 CONCLUSIONES	145
CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL	149
4.1 Datos de reactivos y productos.....	151
4.2 Instrumentación.	153
4.3 Síntesis de los 1,3-diaril triazenos fluorados de fórmula Ar-NNNH-Ar' ($\text{Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ 3 , $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ 4 , $4\text{-Cl-}3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ 5 , C_6F_5 6 , $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ 7 ; $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-}3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ 8)	154
4.4 Preparación de los nuevos compuestos de coordinación $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 10-17 empleados como precursores.....	156
4.5 Reacciones de los complejos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) 10-17 frente a Et_3N formando compuestos <i>orto</i> -metalados con implicación de ruptura C-F $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ 18-25	158
4.6 Reacciones del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 2 frente a los 1,3-diaril triazenos fluorados 3-8 formando los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (26), $4\text{-Cl-}3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (28), C_6F_5 (30), $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (31); $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-}3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (32)) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (27), $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (29)).....	166
4.7 Reacciones de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ 1 frente a los 1,3-diaril triazenos fluorados 4-7	175
REFERENCIAS	180

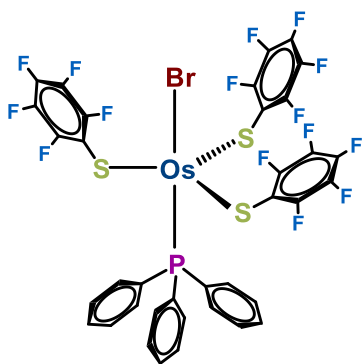
Lista de nuevos compuestos



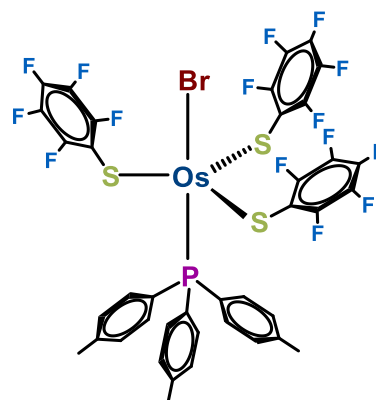
[2,6-F₂-C₆H₃-NNN(H)-C₆H₃-F₂-2,6] **7**



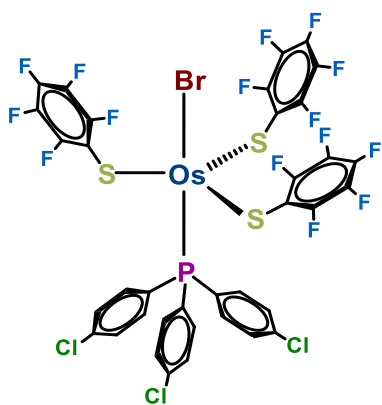
[*m*-CF₃-C₆H₃-NNN-C₆H₃-CF₃-*m*-Cl-*p*] **8**



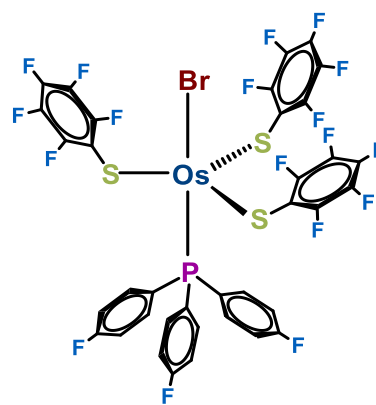
[OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)] **10**



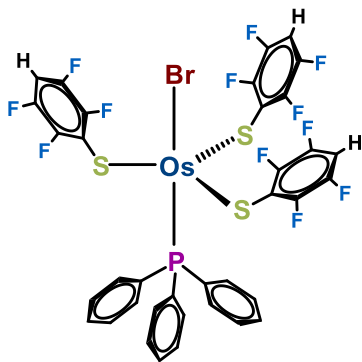
[OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄CH₃)₃)] **11**



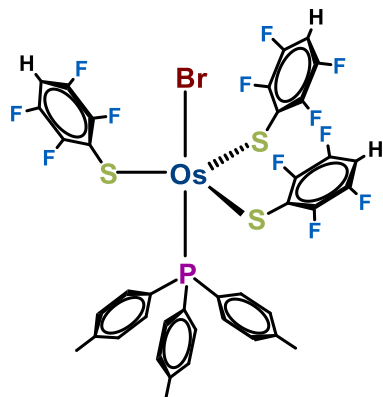
[OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄Cl)₃)] **12**



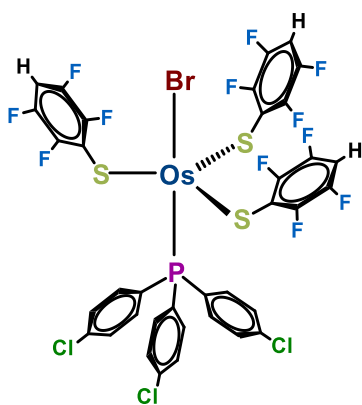
[OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄F)₃)] **13**



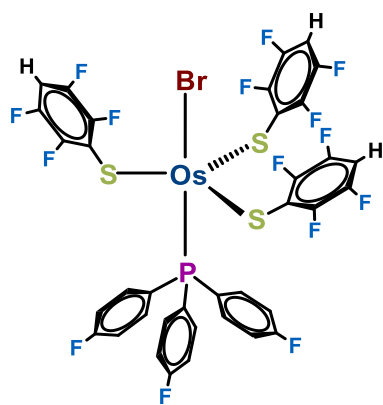
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **14**



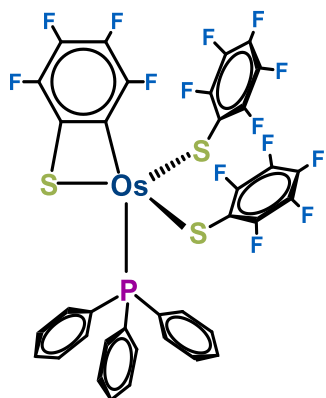
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **15**



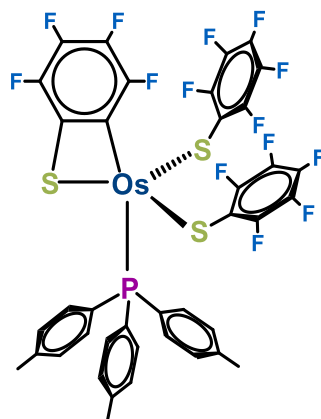
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ **16**



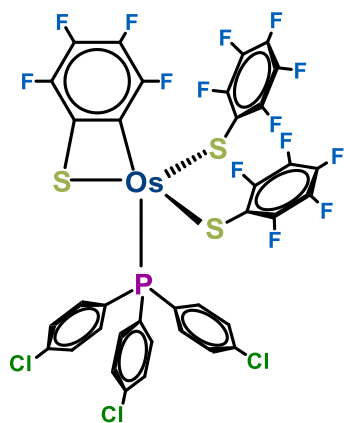
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **17**



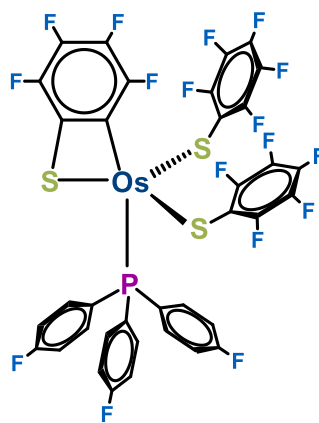
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**



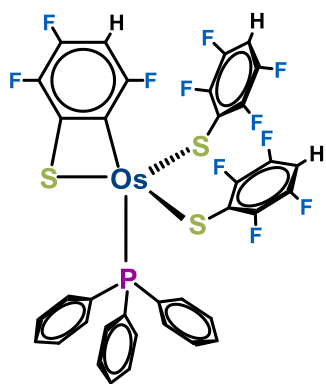
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **19**



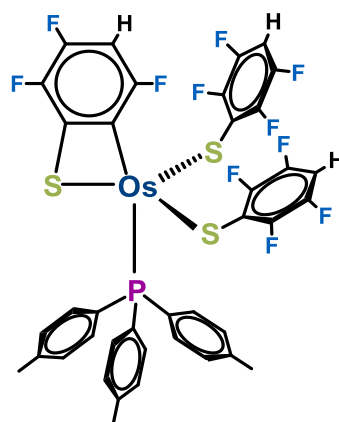
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ **20**



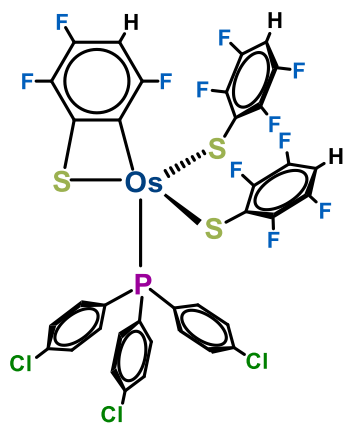
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21**



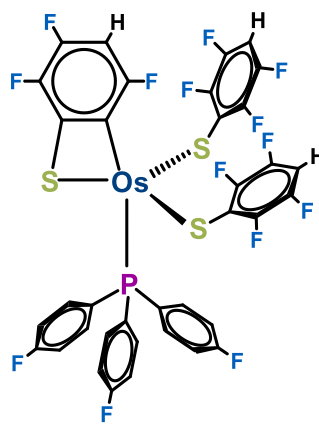
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**



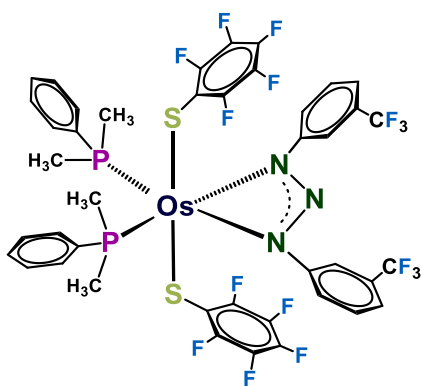
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **23**



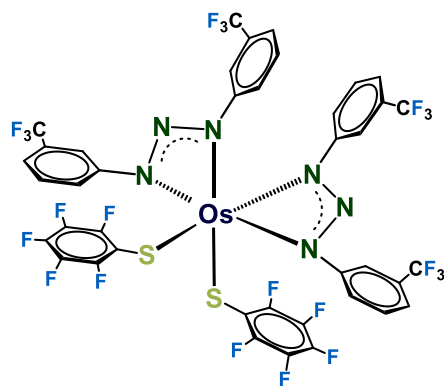
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ **24**



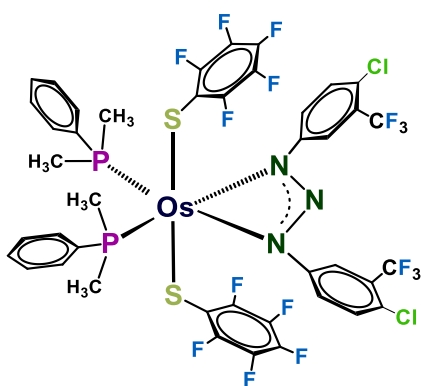
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **25**



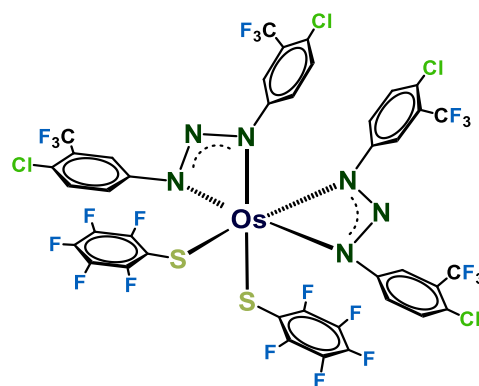
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**



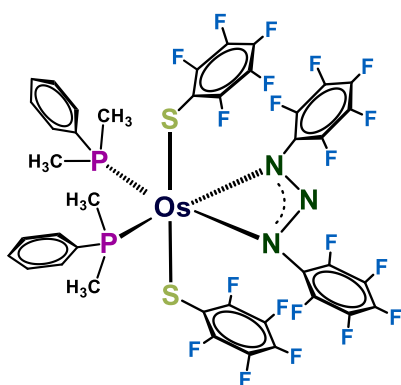
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27**



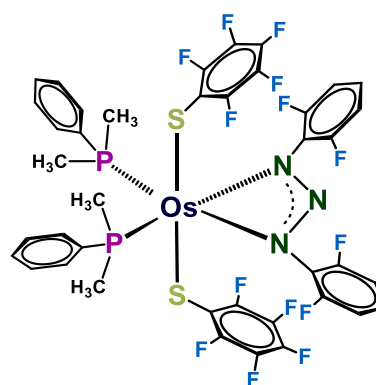
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28**



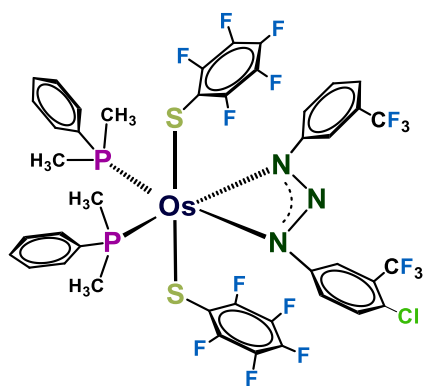
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29**



$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **30**



$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-F}_2\text{-}2,6)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31**



[Os(SC₆F₅)₂(*m*-CF₃-C₆H₃-NNN-C₆H₃-CF₃-*m*-Cl-*p*)(PMe₂Ph)₂] **32**

RESUMEN

En el presente trabajo, el propósito fundamental fue llevar a cabo el análisis de reactividad de los compuestos de coordinación de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** frente a una variedad de 1,3-diariltriazenos fluorados Ar-NNNH-Ar' ($\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **3**, $m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **4**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **5**, C_6F_5 **6**, $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7**; $\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **8**). Los compuestos **1-6** fueron preparados con base en las metodologías previamente reportadas y los nuevos triazenos **7** y **8** fueron preparados con base en las metodologías para sus análogos **3-6**.

La reacción del compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** frente a 1,3-bis[*o*-(trifluorometil)fenil]triazeno **3** en presencia de Et_3N no procedió, como tampoco la reacción de este triazeno frente al compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9**, por lo que se buscó la manera de coordinar el triazeno a partir de un nuevo compuesto bromado de osmio(IV) de fórmula $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, pero una vez más el triazeno no reaccionó. Al lado de la fallida incorporación del triazeno **3** a la esfera de coordinación de estos compuestos de osmio, se encontró una inesperada activación de enlace C-F obteniéndose el compuesto *orto*-metalado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**; este hallazgo abrió camino a la preparación de los nuevos compuestos bromados $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** y de una nueva serie de compuestos *orto*-metalados $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z-4})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25**. Así entonces, una parte importante de este trabajo de tesis es el aporte de una nueva ruta para activar el enlace C-F en compuestos bromados de osmio(IV). Cabe mencionar que sólo existen pocos casos reportados de esta activación de enlace C-F para generar un enlace carbono-metal.

Respecto a las reacciones del compuesto de osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** frente a los triazenos Ar-NNNH-Ar' ($\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **3**, $m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **4**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **5**, C_6F_5 **6**, $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7**; $\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **8**) en presencia de Et_3N , con el triazeno **3** no procede su coordinación, en cambio con todos los otros triazenos se genera un compuesto de osmio(III) de fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**26**, **28**, **30**, **31** y **32**); además de este

producto, en algunos casos, de estas reacciones se logró aislar en muy bajo rendimiento un compuesto de osmio(IV) de fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **27**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **29**).

Finalmente, se retomaron las reacciones del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** con los otros triazenos resultando que con los triazenos **4** y **5** Ar-NNNH-Ar ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **4**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **5**) se obtienen también los compuestos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **27**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **29**) en mejores rendimientos que partiendo del compuesto de osmio(III) **2**. Sin embargo, en las reacciones con los triazenos **6** y **7** ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$ **6**, $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7**) no se coordina el triazeno.

ABSTRACT

In the present work, the main aim was the reactivity analysis of osmium(IV) and osmium(III) coordination compounds $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** and $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** against a variety of fluorinated 1,3-diaryltriazenes compounds $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **3**, $m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **4**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **5**, C_6F_5 **6**, $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7**; $\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **8**). Compounds **1-6** were prepared based on the previously reported methodologies and the new triazenes **7** and **8** were prepared based on the methodologies for their analogous **3-6**.

The reaction of the osmium(IV) complex $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** and 1,3-bis[*o*-(trifluoromethyl)phenyl]triazene **3** in the presence of Et_3N did not proceed, nor the reaction of this triazene with the compound $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9**, so we sought to coordinate the triazene with a new osmium(IV) brominated compound $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, but once again the triazene did not react. Next to the fall of the incorporation of triazene **3** into the sphere of coordination of these osmium(IV) compounds, an unexpected C-F bond activation was found, obtaining the *ortho*-metallated compound $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**; this discovery opened a way for the preparation of the new brominated compounds $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** and a new series of *ortho*-metallated compounds $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z-4})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25**. So, an important part of this work is the contribution of a new route to activate the C-F bond in brominated osmium(IV) compounds. It should be mentioned that there are only few reported cases of this C-F bond activation to generate a carbon-metal bond.

Regarding the reactions of osmium(III) complex $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** against the triazenes $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **3**, $m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **4**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **5**, C_6F_5 **6**, $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7**; $\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **8**) in the presence of Et_3N , with triazene **3** the coordination does not proceed, however with all other triazenes an osmium(III) compound formulated $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ is generated (**26, 28, 30, 31, and 32**). In addition, in some cases, from these reactions, an osmium(IV) compound $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **27**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **28**) was obtained in very low yield.

Finally, the reactions of $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** with the triazenes **4** and **5** Ar-NNNH-Ar ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **4**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **5**) also yield the osmium(IV) compounds $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **27**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **29**) although in better yields than from **2**. However, the reactions of **1** with the triazenes **6** and **7** ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$ **6**, $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7**) did not proceed.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar la reactividad de los complejos pentacoordinados de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** frente a una variedad de 1,3-diariltriazenos fluorados Ar-NNNH-Ar' ($\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **3**, $m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **4**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **5**, C_6F_5 **6**, $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7**; $\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **8**), en presencia de una base, en búsqueda de la incorporación del ligante triazenuro a la esfera de coordinación.

Objetivos particulares

- Preparar los triazenos ya reportados (**3-6**) y los nuevos (**7 y 8**), así como los precursores metálicos (**1 y 2**).
- Llevar a cabo las reacciones de los compuestos **1 y 2** frente a cada uno de los triazenos **3-8** y purificar los nuevos compuestos de coordinación obtenidos.
- Caracterizar los nuevos compuestos mediante el uso de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, tales como: determinación de punto de fusión, espectrometría de masas, espectroscopías de IR y de RMN (multinuclear) y, de ser posible, difracción de rayos-X de monocristal.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Triazenos y sus compuestos de coordinación

Los triazenos, $RN=NNHR$, han sido ampliamente estudiados desde décadas pasadas y constituyen una clase útil y diversa de compuestos que además de presentar frecuentemente características anticancerígenas, son también usados como grupos protectores en síntesis de productos naturales, pueden ser incorporados a polímeros y oligómeros, y muchos son usados para formar heterociclos.¹⁻⁵ Sin embargo, como ligantes triazenuro, su investigación está menos desarrollada en comparación con la de ligantes relacionados tales como los iones amidinato $[ArNC(R)NAr]^-$, los del tipo $N-C-X$ ($X = N, O, S$) y los diazenos $ArN=NH$.⁶

El anión 1,3-diariltriazenuro $[ArNNNAr]^-$ es un ligante de “mordedura pequeña”, versátil en la química de coordinación debido a los diferentes modos de enlace que puede adoptar con un centro metálico, como son: a través de un sólo átomo de nitrógeno (modo unidentado), a través de los nitrógenos 1 y 3 para formar complejos mononucleares quelato o compuestos dinucleares actuando como puente entre dos centros metálicos, e incluso en algunos casos el ligante triazenuro se enlaza formando compuestos trinucleares como se ilustra en la Figura 1.1.1.⁶⁻¹¹

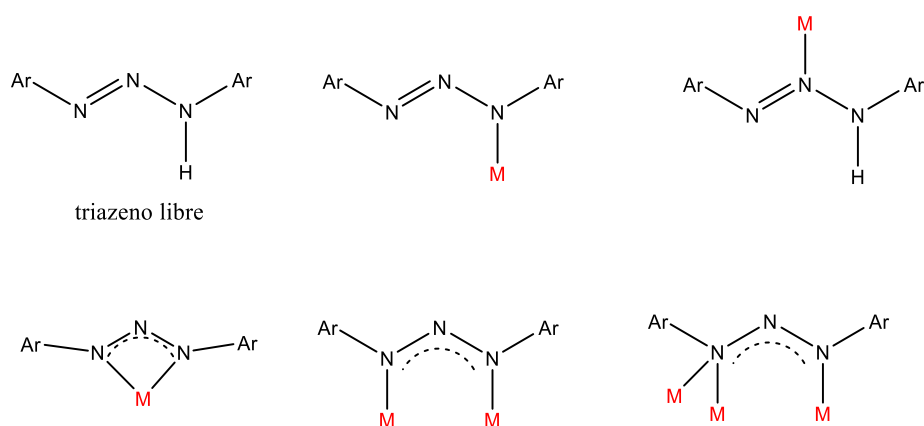


Figura 1.1.1. Diferentes modos de enlace del ligante triazenuro a centros metálicos.

Tal vez una de las aplicaciones más importantes de los derivados de triazeno con metales de transición es su uso farmacéutico con actividad antibacterial, antimicótica y en algunos casos

anticancerígena.¹²⁻¹⁴ La actividad biológica se deriva de la habilidad que tienen estos ligantes para formar sales de diazonio que pueden alquilar el DNA.^{3,13}

A continuación se describen algunos ejemplos ilustrativos de la coordinación de ligantes triazenuro a metales de transición.

En 1996 How-Ghee, A. y su grupo de trabajo¹⁵ reportan un cúmulo de hexaosmio de fórmula $[\text{Os}_6(\mu\text{-H})(\text{CO})_{19}(\mu\text{-CO})(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)]$ obtenido a partir de la reacción de $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{NNHC}_6\text{F}_5$ con $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$. El compuesto fue caracterizado por difracción de rayos-X, de donde se observa un arreglo de tres átomos de osmio en un triángulo, tapado por una línea casi perpendicular constituida por otros tres átomos de osmio y, en el otro extremo de esta línea, un ligante triazenuro está coordinado a un átomo de osmio de manera bidentada quelato, completándose la coordinación de átomos de osmio con ligantes carbonilos, Figura 1.1.2.

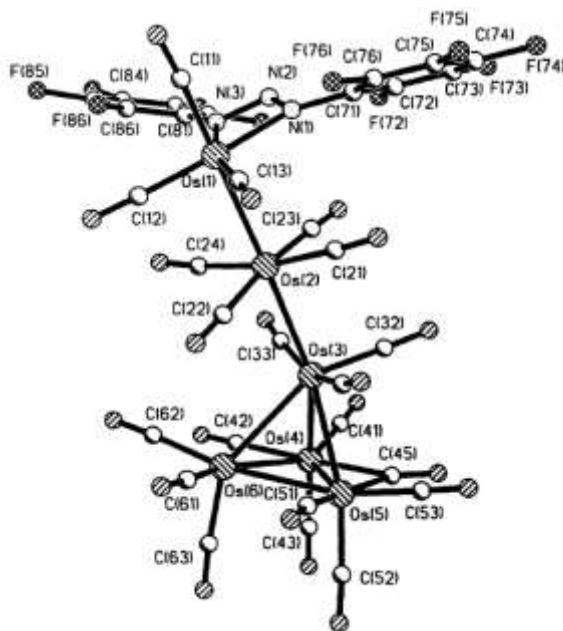


Figura 1.1.2. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Os}_6(\mu\text{-H})(\text{CO})_{19}(\mu\text{-CO})(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)]$.

En 2004 Claus-Dieter, L. y Mass, G.¹⁶ reportan la obtención de una serie de compuestos dinucleares de rutenio(I), $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{ArNNNAr})]_2$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-X}$, $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}$), a partir de la

reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el triazeno correspondiente. Estos compuestos fueron sometidos a pruebas catalíticas para la ciclopropanación de alquenos, dando resultados inmediatos y con excelentes rendimientos. La estructura de difracción de rayos-X de uno de estos compuestos (Figura 1.1.3) muestra los ligantes triazenuro coordinados de manera bidentada puente entre los dos centros de rutenio.

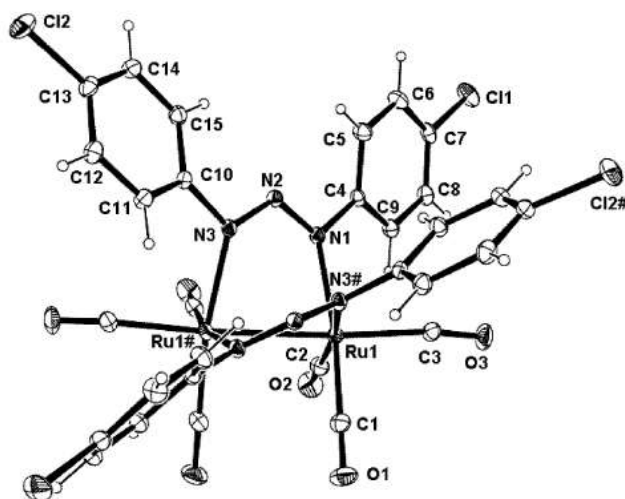
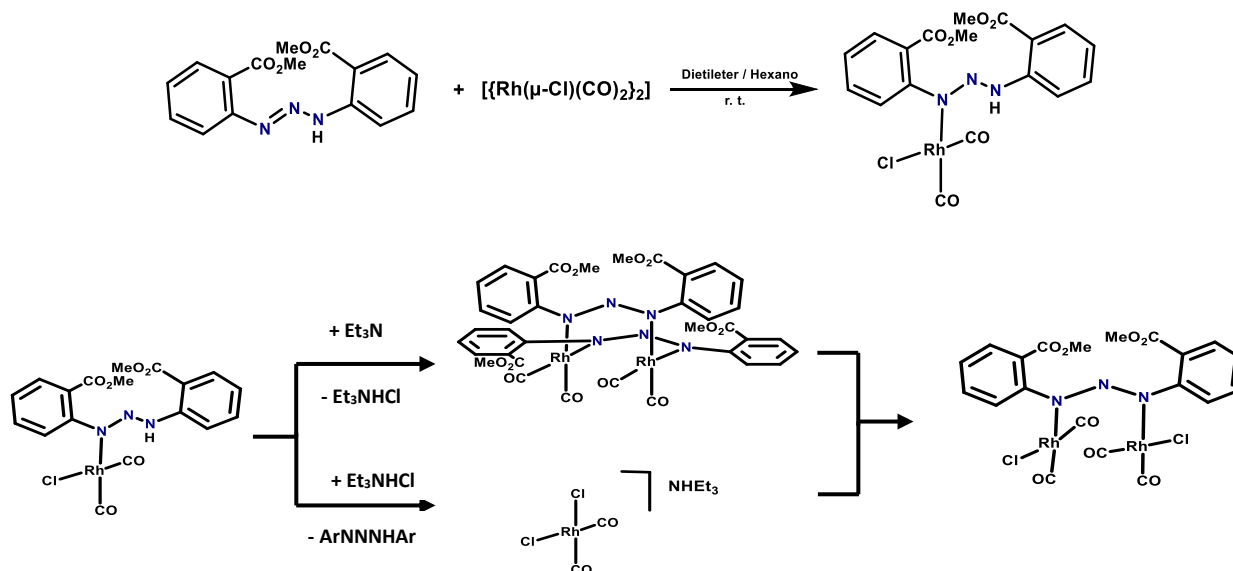


Figura 1.1.3. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{Cl}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4-4-\text{Cl})]_2$.

En 2004, Tejel, C. y colaboradores¹⁷ reportan la preparación de una gama de compuestos triazenuro de rodio(I) a partir de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ y ArNNNHAr ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$), el producto mononuclear de rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{ArNNNHAr})(\text{CO})_2]$ contiene al triazeno sin desprotonar, el cual al reaccionar con KOH o Et_3N en metanol genera un compuesto dinuclear, también de rodio(I), de fórmula $[\{\text{Rh}(\mu\text{-ArNNNHAr})(\text{CO})_2\}_2]$ ahora con dos ligantes triazenuro coordinados de manera bidentada puente (Esquema 1.1.1). Si el compuesto que contiene al ligante triazeno sin desprotonar se hace reaccionar con Et_3NHCl , se origina un compuesto que carece del triazeno, $\text{Et}_3\text{NH}[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]$, pero al reaccionar éste con $[\{\text{Rh}(\mu\text{-ArNNNHAr})(\text{CO})_2\}_2]$, se puede aislar un compuesto dinuclear ahora con un solo ligante triazenuro que actúa como puente entre los dos centros metálicos (Esquema 1.1.1). Además se pudieron aislar complejos trinucleares por la adición de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ al complejo puente $[\{\text{Rh}(\mu\text{-ArNNNHAr})(\text{CO})_2\}_2]$ resultando en $[\text{Rh}_3(\mu\text{-$

$\text{ArNNNAr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Cl}(\text{CO})_4$ y $[\text{Rh}_3(\mu\text{-ArNNNAr})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_3]$, los cuales fueron confirmados por estudios de difracción de rayos-X de monocristal (Figura 1.1.4).



Esquema 1.1.1. Reacciones a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ y ArNNNHar ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$).

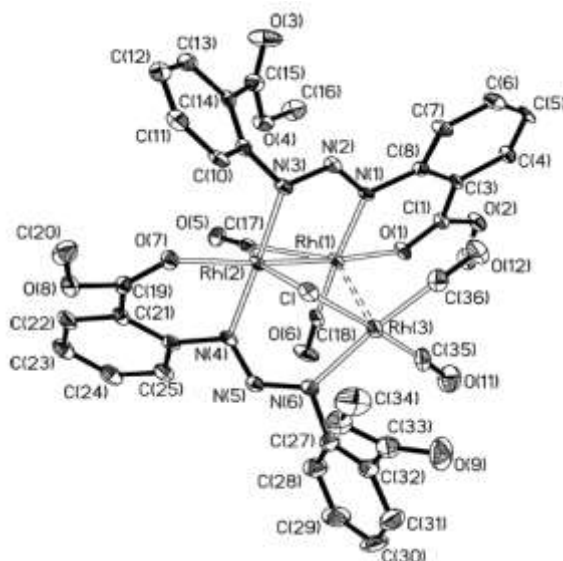


Figura 1.1.4. Estructura de rayos-X de $[\text{Rh}_3(\mu\text{-ArNNNAr})_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_3]$.

En 2006 Sun, B. W. y colaboradores¹⁸ reportan la estructura molecular del compuesto de osmio(II) $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_3]$, el cual fue obtenido de la reacción del triazeno $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{NNHC}_6\text{F}_5$ con el compuesto trinuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2]$. En la estructura de rayos-X de

monocristal del producto (Figura 1.1.5) se pueden apreciar dos ligantes triazenuro unidos al centro metálico de osmio, uno exhibe un modo de coordinación monodentado, y el otro un modo de coordinación bidentado quelato generando así un ciclo de cuatro miembros incluyendo al metal.

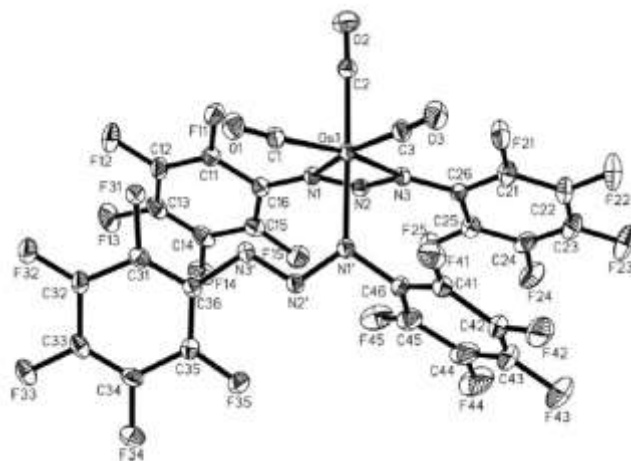


Figura 1.1.5. Estructura de rayos-X de $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_3]$.

En 2006 Albertin, G. y colaboradores,⁶ reportan la obtención de una gama de compuestos de tipo $[\text{M}(\eta^2\text{-1,3-ArNNNAr})\text{P}_4]\text{BPh}_4$ [$\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{Ar} = \text{Ph}$, $p\text{-tolil}$: $\text{P} = \text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{PPh}(\text{OEt})_2$]. Estos compuestos fueron sintetizados a partir de la reacción de $[\text{M}(\eta^2\text{-OTf})\text{P}_4]\text{OTf}$ con 1,3-ArNNNHAr y un exceso de trietilamina. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas y cristalografía de rayos-X de monocristal, Figura 1.1.6, donde se puede observar al ligante triazenuro enlazado al centro metálico de manera quelato.

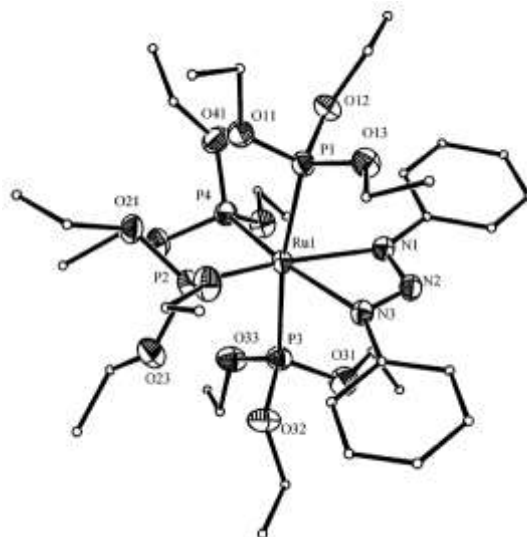
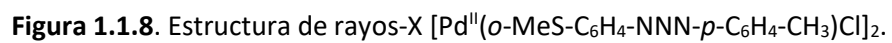
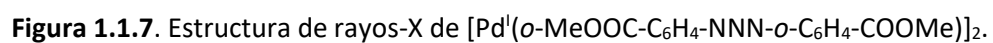


Figura 1.1.6. Estructura de rayos-X del catión de $[\text{Ru}(\eta^2\text{-1,3-PhNNNPh})(\text{P}(\text{OEt})_3)_4]\text{BPh}_4$.

En 2007 Nuricumbo-Escobar, J. J. y colaboradores¹⁹ reportan una serie de complejos de Pd(I) y Pd(II) que incorporan ligantes triazenuro, mediante la reacción del compuesto de paladio(II) $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2]$ con Ar-NNNH-Ar' [$\text{Ar} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOMe}$, $\text{Ar}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$; $\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOMe}$; $\text{Ar} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SMe}$, $\text{Ar}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$] y Et_3N como base, encontrando que los triazenos donde $\text{Ar} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOMe}$, $\text{Ar}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$; $\text{Ar} = \text{Ar}' = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOMe}$ al reaccionar con el complejo de paladio(II) generan compuestos dinucleares de Pd(I), en cambio el triazeno donde $\text{Ar} = o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SMe}$, $\text{Ar}' = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ forma un compuesto dinuclear de paladio(II). La estructura de rayos-X del compuesto de Pd(I), $[\text{Pd}^{\text{I}}(o\text{-MeOOC-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-}o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOMe})]_2$, (Figura 1.1.7), consiste de dos centros metálicos de paladio puenteados por dos ligantes triazenuro a través de sus N1 y N3, con el átomo de oxígeno del carbonilo coordinado adicionalmente a cada centro de paladio y un enlace Pd-Pd. La estructura de rayos-X del compuesto de Pd(II), $[\text{Pd}^{\text{II}}(o\text{-MeS-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)\text{Cl}]_2$ (Figura 1.1.8), consiste de un dímero de paladio con dos ligantes triazenuro puente también tridentados porque cada grupo S-Me del ligante triazenuro está enlazado a un paladio y los sitios de coordinación restantes son ocupados por los átomos de cloro, sin enlace Pd-Pd.



En 2008 Hematyar, M. y Rofouei, M.²⁰ publican la obtención del compuesto [BrHgL] (L = 1,3-bis(2-metoxifenil)triazeno) el cual fue sometido a estudios de difracción de rayos-X donde se observa al ligante triazenuro coordinado de manera bidentada quelato a través de los nitrógenos 1 y 3 (Figura 1.1.9).

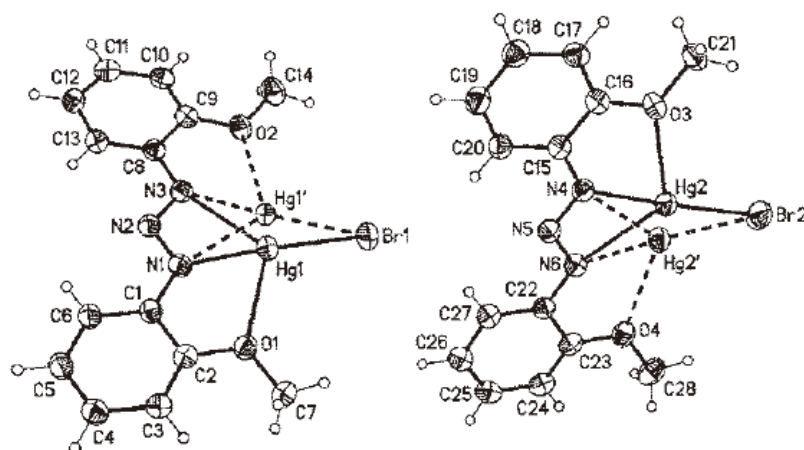


Figura 1.1.9. Estructura de rayos-X del compuesto [BrHgL] (L = 1,3-bis(2-metoxifenil) triazeno).

En 2010 Albertín, G. y colaboradores²¹ dan a conocer complejos *p*-cimeno de rutenio(II) y osmio(II) con ligantes 1,3-diariltriazenuros. Estos compuestos se obtuvieron de la reacción entre $MCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})L$ [$M = Ru, Os$; $L = P(OEt)_3, PPh(OEt)_2, (CH_3)_3CNC$], $ArN=NNHAr$ ($Ar = Ph, p\text{-}C_6H_4CH_3$), $NaBPh_4$ y un exceso de Et_3N para obtener los complejos catiónicos, $[M(\eta^2\text{-}1,3\text{-}ArNNNAr)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})L]BPh_4$ ($Ar = Ph, p\text{-}C_6H_4CH_3$). También se obtuvieron algunos compuestos neutros $MCl(\eta^2\text{-}1,3\text{-}ArNNNAr)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})$ a partir de $[MCl(\mu\text{-}Cl)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$. La estructura de rayos-X del complejo catiónico $[Ru(\eta^2\text{-}4\text{-}Cl\text{-}NNN\text{-}4\text{-}Cl)(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((CH_3)_3CNC)]^+$ muestra al ligante triazenuro coordinado al centro metálico de manera bidentada quelato, formando un ciclo de cuatro miembros (Figura 1.1.10).

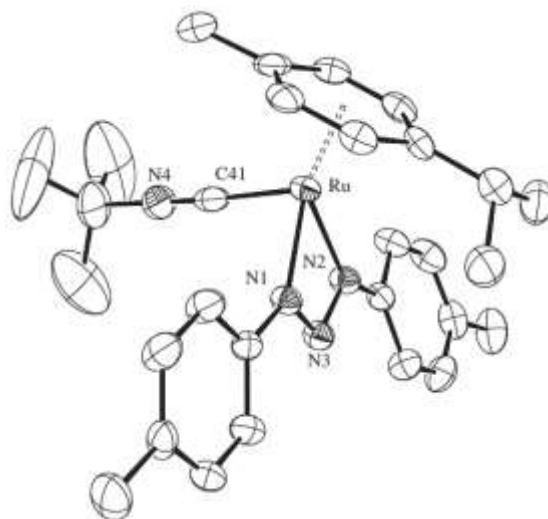
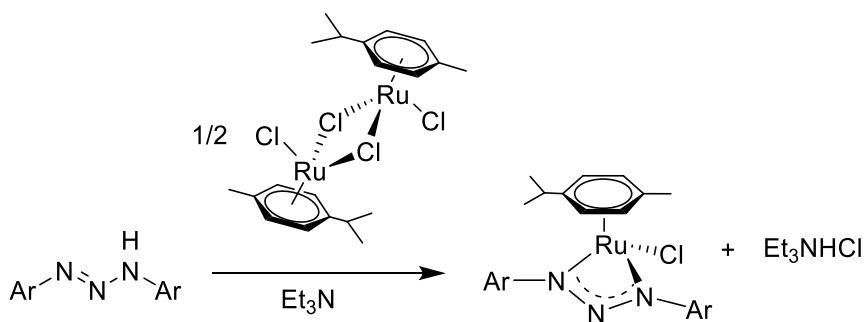


Figura 1.1.10. Estructura de rayos-X del catión del compuesto $[\text{Ru}(\eta^2\text{-4-Cl-NNN-4-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})((\text{CH}_3)_3\text{CNC})]\text{BPh}_4$.

En 2015 Vajs, J. y colaboradores¹⁴ publican otra serie de compuestos de rutenio(II) con *p*-cimeno y triazenuros de fórmula general $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{ArNNNAr})]$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, *o*-F-*m*-CF₃-C₆H₃, *o*-CF₃-*p*-F-C₆H₃, *o*-CF₃-*p*-Cl-C₆H₃, *o*-F-*m'*-CF₃-C₆H₃, *m*-Cl-*p*-F-C₆H₃, *m*-CF₃-*p*-Cl-C₆H₃, *m*-CF₃-*p*-NO₂-C₆H₃, *m*-CF₃-*p*-NC-C₆H₃, *p*-I-C₆H₄, *p*-H₃CO-C₆H₃) los cuales fueron sometidos a estudios de citotoxicidad en cáncer cervical, encontrando que efectivamente hay una disminución en el crecimiento de células cancerígenas. Las síntesis se llevaron a cabo disolviendo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ y el 1,3-diariltriazeno en metanol, adicionando en seguida trietilamina (Esquema 1.1.2). La estructura de difracción de rayos-X de uno de los miembros de esta serie, Figura 1.1.11, muestra una vez más el modo de enlace bidentado quelato para el ligante triazenuro.



Esquema 1.1.2. Preparación de los complejos $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{ArNNNAr})]$.

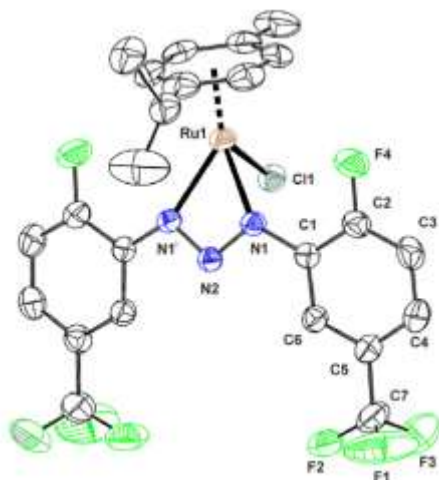


Figura 1.1.11. Estructura de rayos-X de $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(5\text{-CF}_3\text{-2-F-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{F-2-CF}_3\text{-5})]$.

En 2016 Correa-Ayala, E. y colaboradores⁷ reportan otra serie de compuestos de rutenio(II) de fórmula $[\text{RuCl}(\text{ArNNNAr})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ ($\text{Ar} = o\text{-(COOCH}_3\text{)}\text{C}_6\text{H}_4$, $o\text{-(CH}_2\text{OH)}\text{C}_6\text{H}_4$, $o\text{-(COCH}_3\text{)}\text{C}_6\text{H}_4$ y $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), tales compuestos fueron probados catalíticamente en reacciones de hidrogenación de cetonas y alquenonas a sus correspondientes alcoholes con excelentes rendimientos. La síntesis de estos complejos se llevó a cabo en condiciones Schlenk mediante la reacción de una disolución del triazeno en diclorometano, seguida por la adición del compuesto $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ y Et_3N como base. Las estructuras de difracción de rayos-X de los compuestos cristalizados muestran al ligante triazenuro coordinado al centro metálico de manera bidentada quelato (Figura 1.1.12).

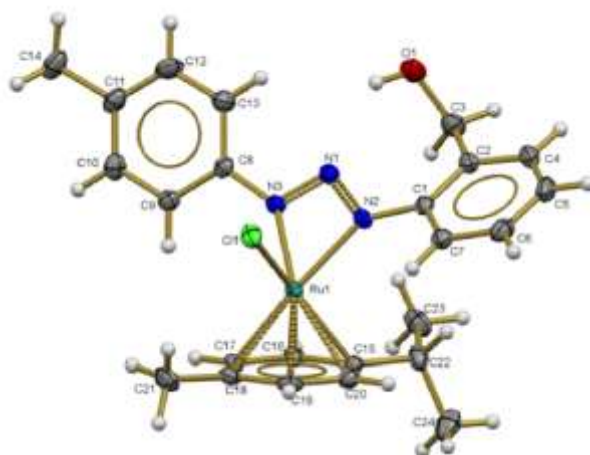


Figura 1.1.12. Estructura de rayos-X de $[\text{RuCl}(2\text{-HOH}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$.

Como se observa de la revisión de artículos correspondientes a la reactividad de los compuestos triazenos con metales de transición, existen pocos casos documentados con centros metálicos de osmio, es por ello que en el presente trabajo aportaremos un estudio de reactividad de compuestos triazenos fluorados frente a centros metálicos de osmio(III) y osmio(IV), que además incorporan ligantes tiolato y fosfina.

1.2 Activación de enlaces C-F

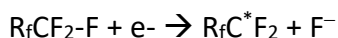
El átomo de flúor es conocido como el elemento más electronegativo y con mayor reactividad de la tabla periódica, además cuando está unido al átomo de carbono ayuda a fortalecer los enlaces C-C, por ejemplo, el enlace C-C del compuesto hexafluoroetano es 7 Kcal/mol más fuerte que el enlace C-C del etano. Además de esto, el flúor provee beneficios significativos en productos especiales tales como PTFE, freón, fibra óptica, farmacéuticos y agroquímicos.^{22,23}

La incorporación de grupos que contienen al menos un átomo de flúor en moléculas orgánicas causa efectos muy marcados en sus propiedades físicas, su reactividad, actividad fisiológica y por lo tanto no es sorprendente que el número de medicamentos que contienen flúor se haya incrementado dramáticamente en años recientes.²⁴

La activación de los enlaces C-F puede darse por varios mecanismos:

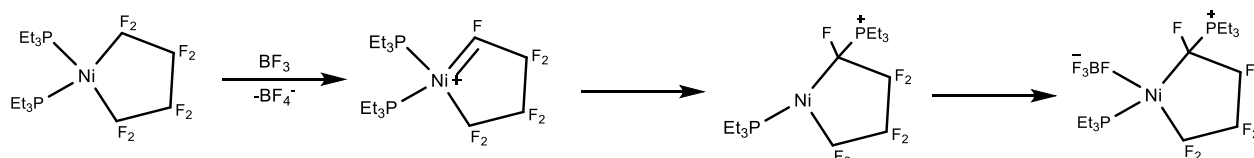
- *Reacciones electrofílicas:* Algunos ácidos de Lewis adecuadamente seleccionados han demostrado su efectividad para activar enlaces C-F cuando la débil coordinación de los ligantes de los complejos metálicos puede acoplarse con otra reacción química termodinámicamente favorable, por ejemplo, reacciones con ligantes fluorados coordinados a metales de transición brindan una ruta fácil hacia complejos fluorocarbénicos, vía activación de C-F, en condiciones extremadamente suaves de reacción.²⁴⁻²⁶
- *Reacciones nucleofílicas:* La polaridad del enlace $C^{\delta+}-F^{\delta-}$ hace al carbono un centro electrofílico y, por lo tanto, susceptible de ataque por nucleófilos que desplazan al fluoruro.²⁴⁻²⁶ Entre estas reacciones se encuentran la sustitución nucleofílica (SN_1 y SN_2) además de la sustitución nucleofílica aromática (SN_A).
- *Adición oxidante:* Los compuestos con metales de transición que son ricos en electrones pueden reaccionar con compuestos que contengan la entidad C-F generando una inserción del metal en el enlace C-F, generando así un aumento en el estado de oxidación del metal y en su número de coordinación.²⁵⁻²⁷

- *Transferencia de electrones:* Se lleva a cabo cuando está involucrado un agente reductor en la transferencia de electrones seguida de un rompimiento del enlace C-F dando como resultado un carbono radical y un ion fluoruro.²⁷



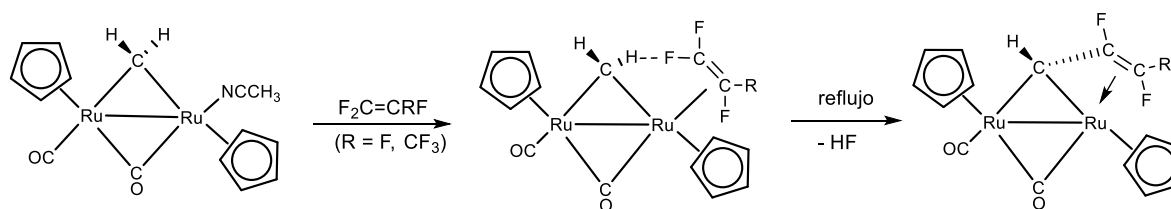
- *Ruptura homolítica:* Este tipo de activación es originado por métodos fotoquímicos y aunque éste sea un proceso exotérmico, la abstracción de un átomo de flúor del compuesto perfluorocarbonado es muy lenta.^{25,27}

En el año de 1988 Burch y colaboradores²⁸ reportan la reacción del complejo $[Ni(PEt_3)_2((CF_2)_4)]$ con los ácidos de Lewis BCl_3 y BF_3 esperando que existiera un intercambio de halógeno, sin embargo, al reaccionar con el BF_3 se genera el compuesto $[Ni(PEt_3)(BF_4^-)(CF(PEt_3^+)(CF_2)_3)]$, el cual es el resultado de la activación C-F α del metalaciclo, seguido de la migración de una fosfina al carbono carbénico y finalmente la coordinación del BF_4^- (Esquema 1.2.1). Además de estos resultados el grupo de investigación hizo reaccionar un compuesto análogo de níquel que en lugar de contener dos ligantes PEt_3 los substituyeron con un DPPE [1,2-bis(difenilfosfina)etano] obteniendo el complejo catiónico $[Ni(DPPE)(CF(PEt_3^+)CF_2CF_2CF(PEt_3^+))][BF_4^-]_2$.



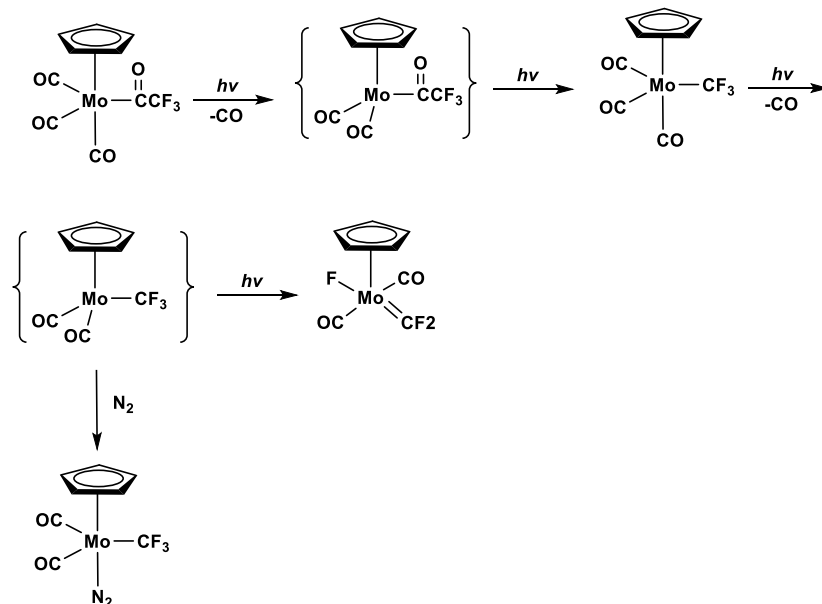
Esquema 1.2.1. Reacción de $[Ni(PEt_3)_2(CF_2)_4]$ y BF_3 .

En el año de 1989 Howard *et. al.*²⁹ dan a conocer un claro ejemplo de una activación C-F intramolecular en un complejo dinuclear de rutenio, donde se forma un nuevo enlace carbono-carbono. El complejo dinuclear $[\text{Ru}_2(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ reacciona bajo condiciones suaves con perfluoroetileno o con perfluoropropeno desplazando el acetonitrilo para generar el compuesto $[\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-F}_2\text{C}=\text{CFR})(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3$), un reflujo posterior genera la activación C-F y la formación del enlace C-C por dehidrofluoración (Esquema 1.2.2).



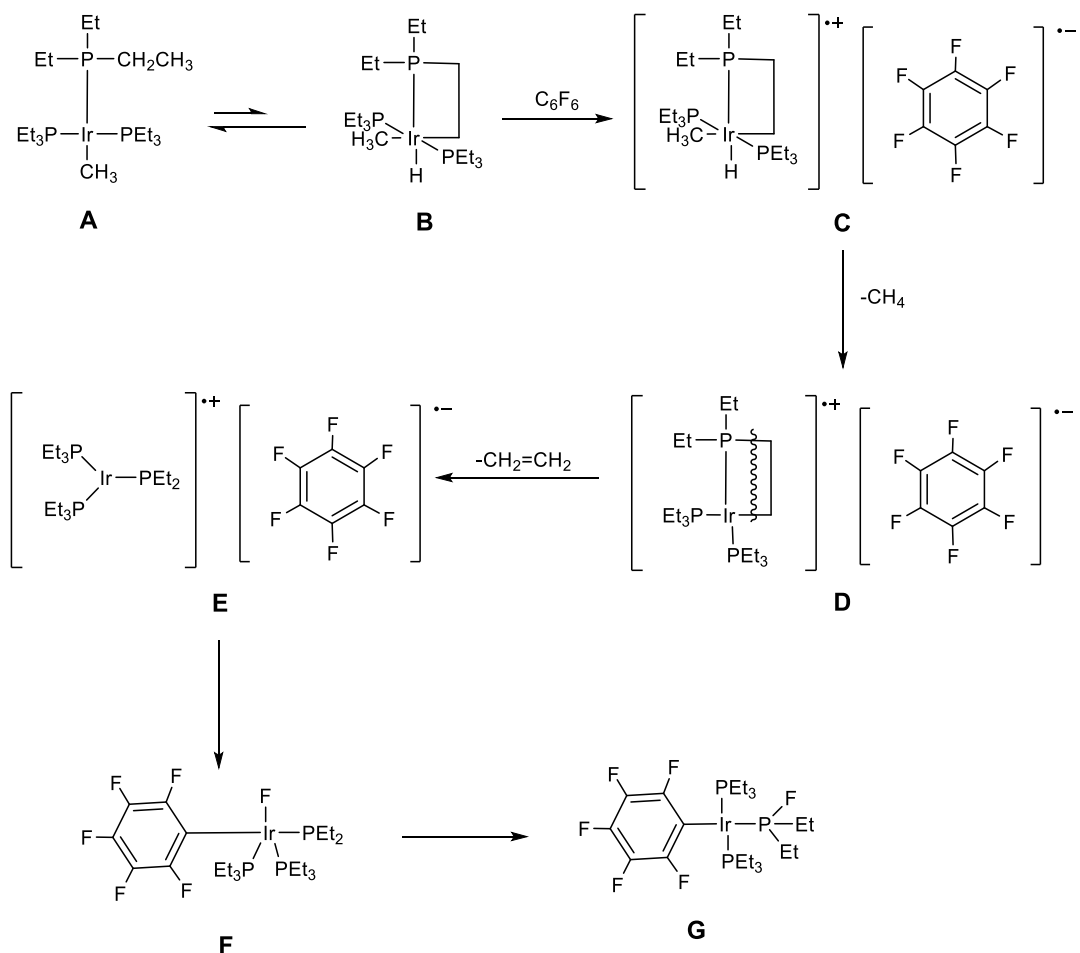
Esquema 1.2.2. Reacción de $[\text{Ru}_2(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ con perfluoroetileno o perfluoropropeno.

Campen *et al.*³⁰ en el año de 1990 dan a conocer un raro ejemplo de una abstracción intramolecular de un átomo de flúor al carbonilo para generar un complejo difluorocarbénico a partir de la fotólisis del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{COCF}_3)]$. En esta reacción se aprecia la pérdida de un ligante CO, la migración del grupo CF_3 al metal y otra subsecuente pérdida de CO para obtener $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CF}_3)]$ el cual rápidamente experimenta la eliminación de un átomo de flúor alfa formándose el ligante difluorocarbeno y el flúor eliminado se coordina al metal para producir el compuesto *trans*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CF}_2)\text{F}]$. Además de esto, un hallazgo interesante es que, si la fotólisis se lleva a cabo en matrices de N_2 se obtiene el compuesto *cis*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CF}_3)(\text{N}_2)]$.



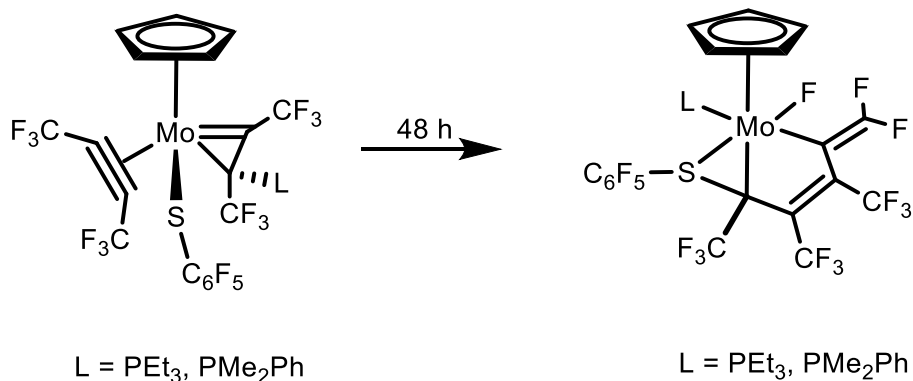
Esquema 1.2.3. Reacción de fotólisis del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{COCF}_3)]$.

En 1991 Blum y colaboradores³¹ reportan la termólisis del compuesto $[(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{PET}_3)_3]$ en hexafluorobenceno a 60°C para lograr la obtención del compuesto $[\text{Ir}(\text{PET}_3)_2(\text{PET}_2\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ además de la formación de CH_4 y C_2H_4 . El grupo de investigación propone que el mecanismo (Esquema 1.2.4) inicia a partir de un equilibrio entre el complejo **A** y el metalaciclo de 4 miembros **B**. El compuesto **B** transfiere un electrón al hexafluorobenceno para generar los radicales que conforman **C**. Una eliminación reductora de CH_4 a partir de **C** seguida de la expulsión de C_2H_4 a partir de **D** genera el compuesto **E**. Este complejo subsecuentemente experimenta una adición oxidante de C_6F_6 , seguida de una migración del ion fluoruro coordinado a iridio al fósforo en el compuesto **F** para formar así el compuesto observado **G**.



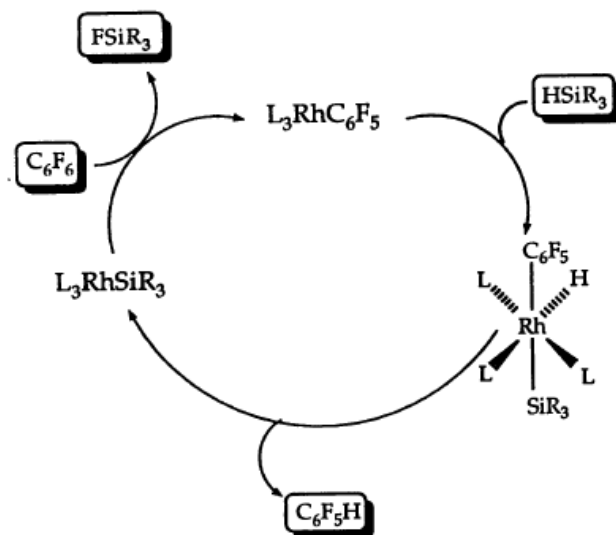
Esquema 1.2.4. Mecanismo de termólisis del compuesto $[(CH_3)Ir(PEt_3)_3]$ en C_6F_6 .

Agh-Atabay *et al.*³² en el año de 1991 observaron que los complejos vinílicos de molibdeno del tipo $[Mo(\eta^5-C_5H_5)(SC_6F_5)(CF_3-C\equiv C-CF_3)\{\eta^2-C(CF_3)C(CF_3)L\}]$ donde $L = PEt_3$ o PMe_2Ph , experimentan un rearrreglo en dietil éter para la formación de un isómero, el cual resulta de la unión de los ligantes $CF_3C\equiv CCF_3$, $CF_3C-C(CF_3)L$ y SC_6F_5 , y una transferencia de un átomo de flúor desde un grupo CF_3 al metal, además de la migración de L hacia el metal.



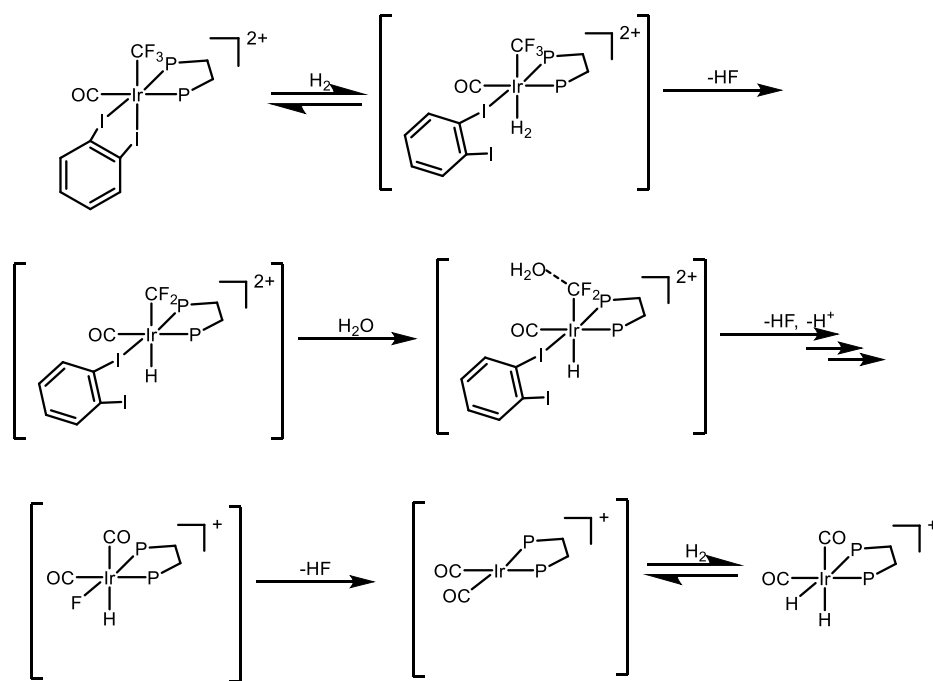
Esquema 1.2.5. Reacción del compuesto $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{C-CF}_3)\{\eta^2\text{-C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\text{L}\}]$.

En 1994 Milstein *et al.*³³ reportan la activación catalítica homogénea de enlaces C-F en sistemas C_6F_6 y $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ mediadas por un complejo de rodio(I) $\text{L}_3\text{Rh}(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$). En el Esquema 1.2.6 se muestra el ciclo catalítico, comenzando con la reacción cuantitativa del complejo de rodio(I) $\text{L}_3\text{Rh}(\text{SiR}_3)$ ($\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$, Ph_3) con C_6F_6 generando así FSiR_3 más el compuesto $\text{L}_3\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)$ el cual experimenta una adición oxidante al reaccionar con HSiR_3 seguida de una eliminación reductora obteniéndose $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ además del complejo de partida.



Esquema 1.2.6. Ciclo catalítico de transformación de enlaces C-F a C-H.

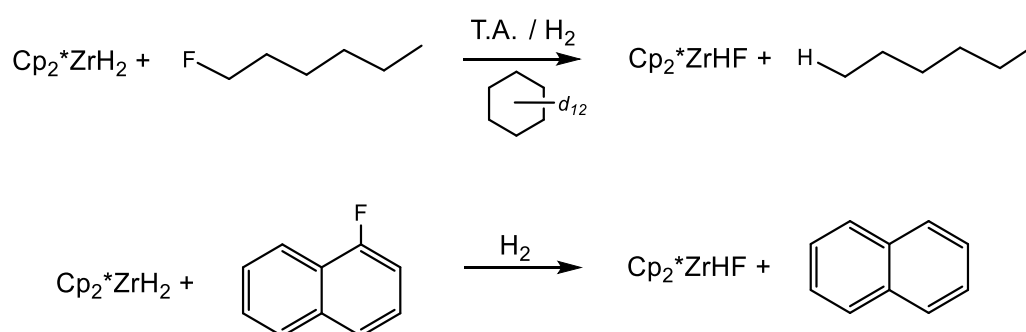
Albietz *et al.*³⁴ en el año 2002 reportan la activación de enlace C-F en un complejo de iridio desencadenado por la activación heterolítica de hidrógeno. El compuesto $[\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{dppe})(\text{DIB})][\text{BARF}]_2$ (DIB = *o*-diyodobenzeno, dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)-etano, $\text{BARF} = \text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4^-$) reacciona en presencia de hidrógeno para llevar a cabo una conversión del grupo CF_3 a un ligante carbonilo y así se forma la especie $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{dppe})]^+$. La débil coordinación del ligante DIB permite la coordinación del H_2 y una ruptura heterolítica de éste genera H^+ los cuales llevan a cabo un ataque α -F dando como resultado la eliminación de HF, seguido de una secuencia que incluye la hidratación del grupo CF_2 , pérdida de protón, subsecuentes eliminaciones de HF (Esquema 1.2.7) y finalmente la adición oxidante de H_2 .



Esquema 1.2.7. Mecanismo de activación heterolítica de $[\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{dppe})(\text{DIB})][\text{BARF}]_2$ por H_2 .

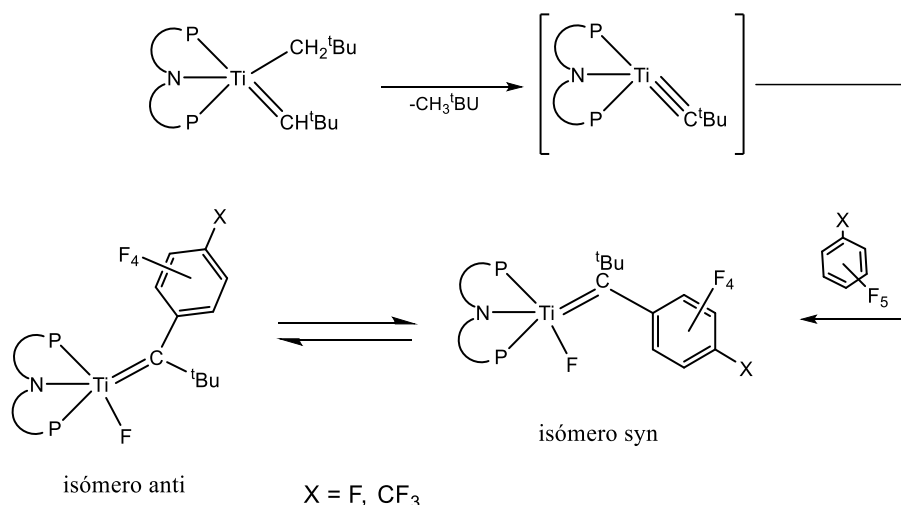
Kraft *et al.*³⁵ en el año 2002 reportan la activación de enlaces C-F de compuestos alifáticos fluorados utilizando Cp^*ZrH_2 . Como ejemplo se tiene la reacción de este complejo

organometálico con 1-fluorohexano a temperatura ambiente, dando como resultado la transformación completa a hexano además del producto Cp^*_2ZrHF , el cual al reaccionar con otro equivalente de 1-fluorohexano permite aislar el compuesto $\text{Cp}^*_2\text{ZrF}_2$, sin embargo, el tiempo de reacción en esta segunda etapa es mucho más largo. Además de estos resultados, ellos encontraron que el compuesto $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$ también es capaz de hidrogenar compuestos alifáticos con átomos de flúor en carbonos secundarios y terciarios e incluso en compuestos aromáticos, pero el tiempo de reacción es más prolongado y las condiciones son más demandantes.



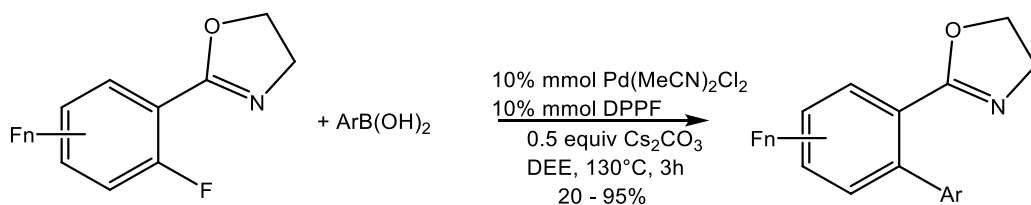
Esquema 1.2.8. Reacciones de $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$ con 1-fluorohexano y 1-fluoronaftaleno

En el año 2011 Andino y colaboradores³⁶ reportan la activación de enlaces C-F en perfluorobenceno y perfluorotolueno mediante una ruta que genera compuestos metálicos de titanio de fórmula $[\text{F}(\text{PNP})\text{Ti}=\text{C}^t\text{Bu}(\text{C}_6\text{F}_4\text{X})]$ (PNP = *N,N'*-bis(difenilfosfina)-2,6-diaminopiridina, X = F, CF_3) como se muestra en el Esquema 1.2.9. En estos compuestos se forma un nuevo ligante alquilidino a partir de $[(\text{PNP})(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{Ti}=(\text{CH}^t\text{Bu})]$ tras perder un alcano generándose así un intermediario alquilidino, este intermediario tiene un efecto sobre el carbono unido al centro metálico, volviéndolo más nucleofílico lo que permite que se lleve a cabo la activación carbono-flúor de los compuestos fluorados. Es importante destacar que, tras la activación, se observa un equilibrio entre los isómeros *syn* y *anti*.



Esquema 1.2.9. Activación C-F de C₆F₆ y C₇F₈ a través de complejos de titanio.

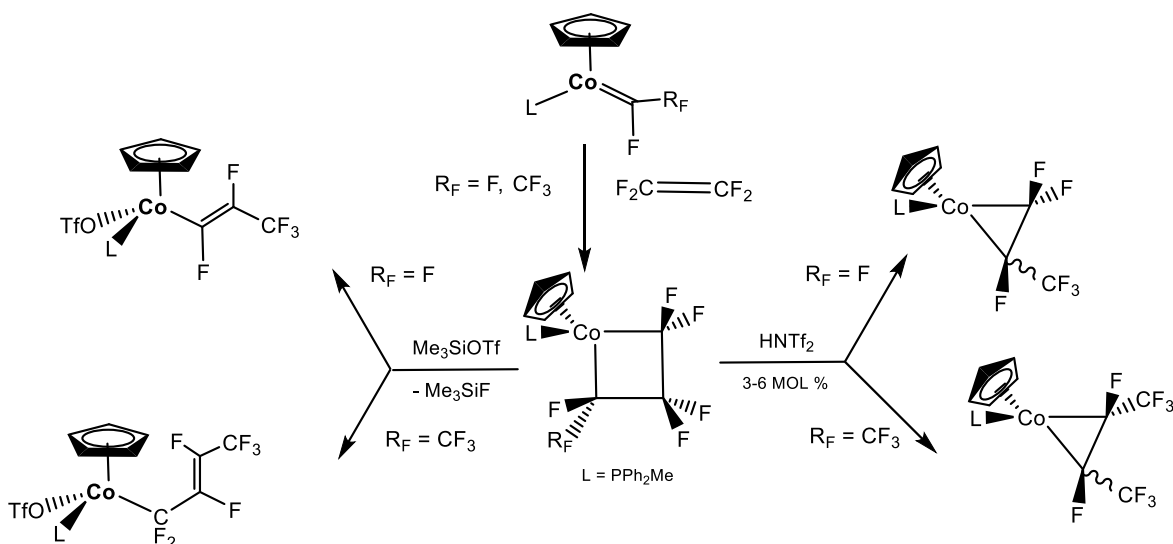
En 2012 Yu *et al.*³⁷ reportan una serie de reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizadas por paladio en compuestos polifluorofenil oxazolinas a través de una activación de enlace C-F. Ellos parten de la idea de que en los arenos polifluorados la presencia de un sustituyente oxazolina en la posición *orto* a un enlace C-F facilitaría la activación de este enlace y subsecuente transmetalación del enlace Pd-F frente a ArB(OH)₂ seguida de una eliminación reductora formaría el producto de acoplamiento. En tal estudio de reactividad, que resultó exitoso, se utilizaron una gran variedad de oxazolinas y se adicionaron varias fosfinas, encontrando que la reacción con DPPF (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferroceno) se lleva a cabo con mucha mayor rapidez en comparación con otros ligantes.



Esquema 1.2.10. Activación C-F en oxazolinas fluoradas a través de un complejo de paladio.

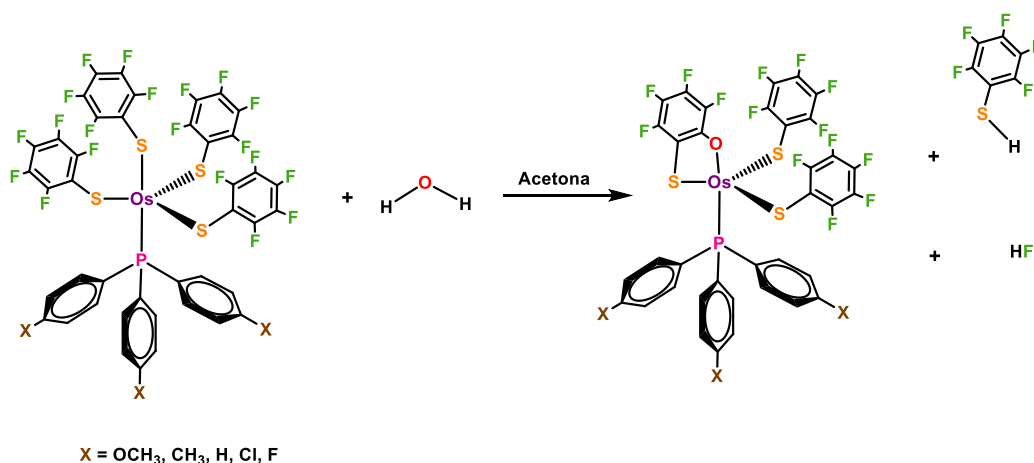
Harrison y colaboradores³⁸ en el año 2013 dan a conocer la reacción entre complejos fluorocarbénicos de cobalto de fórmula [CpCo(=CFR_F)(PPh₂Me)] (R_F = F, CF₃) y tetrafluoroetileno para dar metalaciclobutanos. Después de la ciclometalación, los compuestos experimentan

activación de enlace C-F en presencia de diferentes ácidos de Lewis y Brönsted. Para esta activación, los investigadores proponen un mecanismo poco usual, el cual involucra, entre otros, una β -eliminación de un ion fluoruro.



Esquema 1.2.11. Reactividad de $[\text{CpCo(=CFR}_F\text{)(PPh}_2\text{Me)}]$ ($\text{R}_F = \text{F, CF}_3$) con $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ y su posterior reactividad con Me_3SiOTf o HNTf_2 ($\text{Tf} = \text{O}_2\text{SCF}_3$).

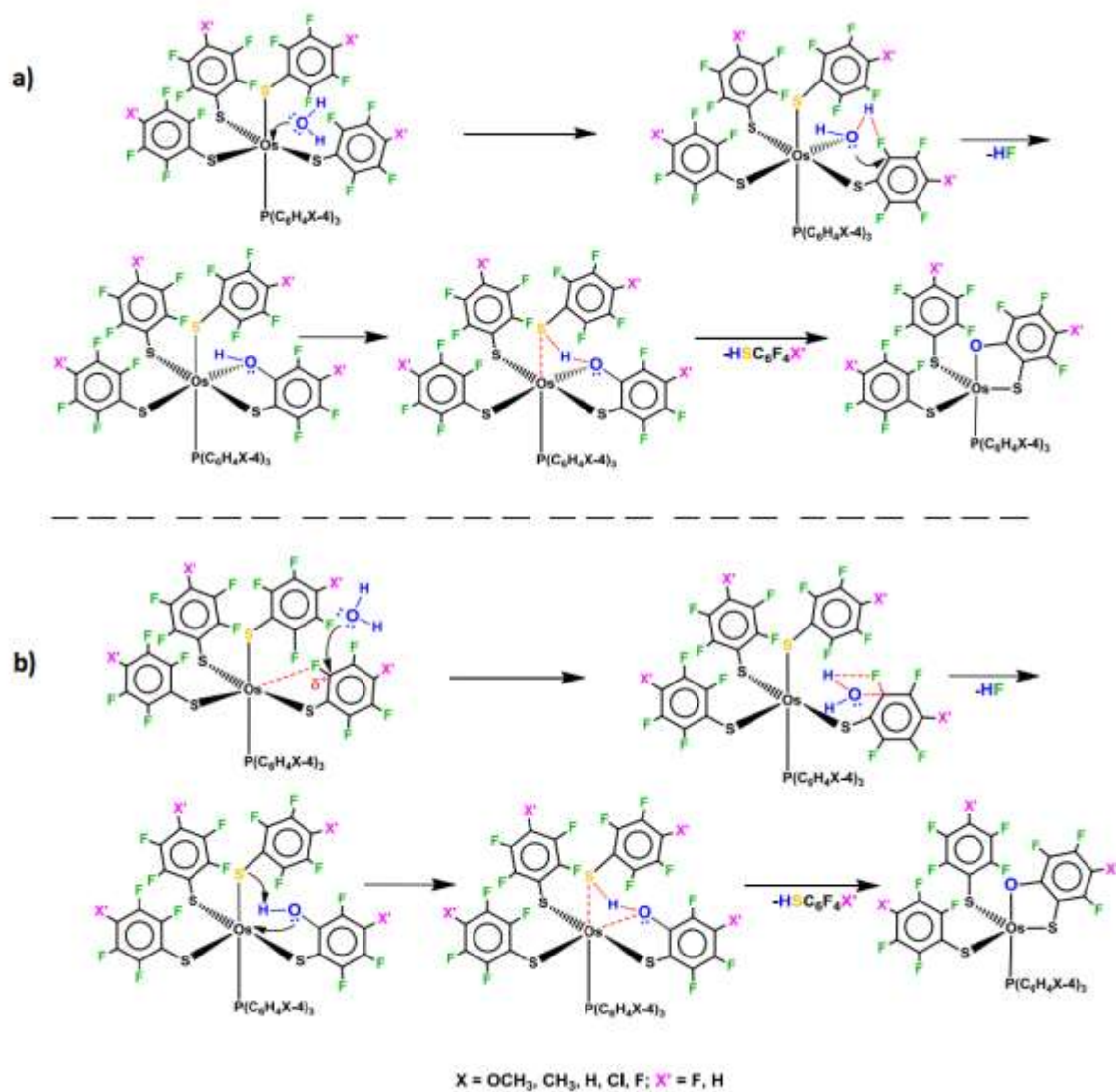
En el año 2013 Ramírez, E. *et al.*,³⁹ en su tesis de licenciatura en nuestro laboratorio, llevaron a cabo el estudio de reactividad de los compuestos $[\text{Os(SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P(C}_6\text{H}_4\text{X)}_3)]$ y $[\text{Os(SC}_6\text{F}_4\text{H)}_4(\text{P(C}_6\text{H}_4\text{X)}_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H, OCH}_3, \text{Cl, F}$) frente a agua, donde observaron una activación C-F *orto* en uno de los anillos de los tiolatos resultando en la formación de un nuevo ligante $\text{SOC}_6\text{F}_4^{2-}$. Lo llamativo de esta reacción son las condiciones necesarias para que se lleve a cabo la activación C-F ya que no se necesita la adición de algún catalizador o algún aumento de temperatura.



Esquema 1.2.12. Reactividad de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($X = \text{CH}_3, \text{H}, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) frente a H_2O .

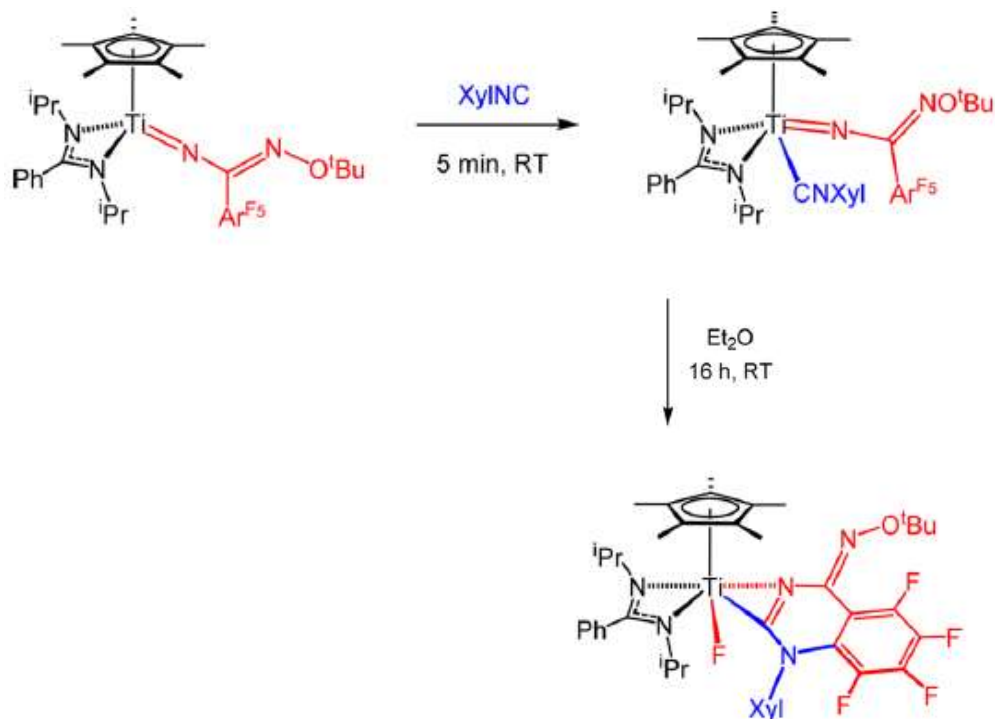
El mecanismo de esta reacción puede darse por dos rutas (Esquema 1.2.13):

- a) Como primer paso, la molécula de agua se puede coordinar al centro metálico, incrementando su número de coordinación, seguido del ataque nucleofílico de un par de electrones libres del átomo de oxígeno a un carbono *orto* de uno de los ligantes tiolato ecuatoriales, activando así el enlace C-F y liberándose HF. Finalmente, el azufre axial captura el protón del OH liberándose el tiol correspondiente y generando así la molécula que contiene el ligante $\text{SOC}_6\text{F}_4^{2-}$.
- b) El átomo de flúor de un ligante tiolato puede interaccionar con el centro metálico, seguido de un ataque nucleofílico del agua al átomo de carbono deficiente en electrones seguido de la liberación de HF. El nuevo sustituyente OH del tiolato se coordina a través de un par electrónico libre del oxígeno al centro metálico, formando el metalaciclo y liberándose el tiol.



Esquema 1.2.13. **a)** Mecanismo de reacción cuando H_2O ataca al centro metálico. **b)** Mecanismo de reacción cuando H_2O ataca al carbono electrofílico.

Groom y colaboradores⁴⁰ en el año 2014 estudiaron la reactividad del complejo de titanio $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CPh}\}\{\text{NC}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NO}^t\text{Bu}\}]$ frente al isonitrilo XylNC (Xyl = 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$). En la reacción se forma un intermediario inestable cuantificable, el cual a su vez descompone en un segundo compuesto que involucra una ruptura de enlace C-F *orto* seguida de la formación de un biciclo originado por la formación de dos nuevos enlaces entre los ligantes N-C y C=N.



Esquema 1.2.14. Reacción del complejo de titanio $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CPh}\}\{\text{NC}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NO}^t\text{Bu}\}]$ frente a XylNC (Xyl = 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$).

En 1974 un caso inusual de activación C-F fue reportada por Bruce y colaboradores⁴¹ al hacer reaccionar el compuesto de Ru(II) de fórmula $[\text{RuMe}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ con decafluoroazobenceno en éter de petróleo a 100 °C dando como resultado el primer compuesto *orto*-metalado que involucra la ruptura de un enlace C-F y la formación de un nuevo enlace Ru-C de fórmula $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_4\text{NNC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ (Figura 1.2.1).

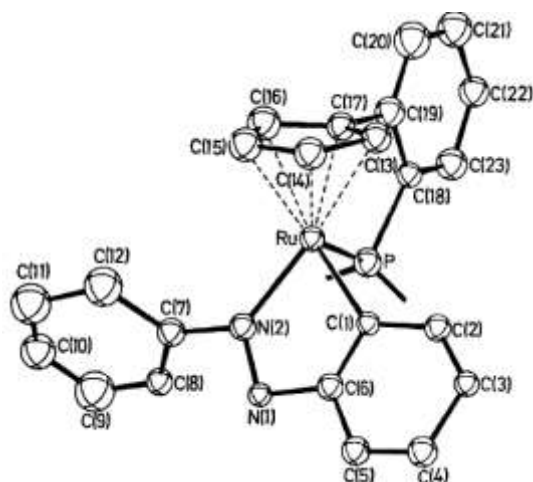
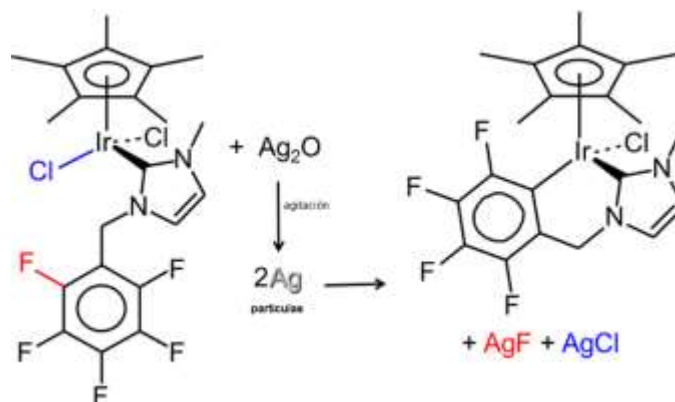


Figura 1.2.1. Estructura de rayos-X de $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_4\text{NNC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$.

En 2017 Thomas *et al.*⁴² reportan que nanopartículas de plata recién preparadas o partículas de plata mecánicamente generadas a partir de óxido de plata(I) en diclorometano reaccionan con el complejo de iridio(III) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\kappa\text{-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$ llevando a cabo una rápida y limpia reacción de ciclometalación, que involucra una ruptura de enlace carbono-flúor, para formar el producto de iridio(III) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\kappa^2\text{-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ en un rendimiento del 79 % (Esquema 1.2.15). La identidad del producto fue corroborada por estudios de difracción de rayos-X (Figura 1.2.2).



Esquema 1.2.15. Reacción del complejo $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\kappa\text{-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$ con partículas de plata.

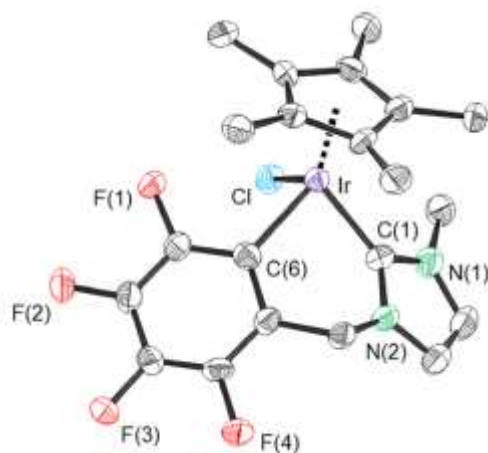


Figura 1.2.2. Estructura de rayos-X de $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\kappa\text{C-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$.

El grupo de investigación partió de la idea de preparar el compuesto de iridio(III) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\kappa\text{C-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$ mediante una reacción *one-pot* del bromuro de 1-pentafluorobencil-3-metilimidazolium con exceso de óxido de plata(I) en diclorometano para generar primero el compuesto $[\text{AgBr}(\kappa\text{C-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$ y adicionando enseguida $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$. Para su sorpresa se aisló el compuesto *orto*-metalado $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\kappa\text{C-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$, el cual posee un enlace directo $\text{C}_{\text{orto}}\text{-Ir}$. Para los autores fue problemático idear un mecanismo para que ocurra la reacción entre $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\kappa\text{C-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$ y el óxido de plata(I) ya que el átomo de carbono sufre una reducción formal de +1 a -1 en la fisión del enlace C-F y la formación del enlace Ir-C, pero entonces surge la pregunta ¿dónde está la oxidación correspondiente? Dado que es poco probable que el óxido de plata (I) sea directamente responsable de la ciclometalación, la posible participación de la plata elemental fue entonces considerada. En este caso, la reducción del átomo de carbono estaría acompañada por la oxidación de dos átomos de plata para formar cloruro y fluoruro de plata(I). Por otra parte, la regioespecificidad de la reacción entre $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\kappa\text{C-MeNC}_3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{F}_5)]$ y partículas de plata sugiere que la fisión del enlace C-F no es el paso inicial, ya que la posición *para* es típicamente la posición más activada en compuestos pentafluorofenilo. Por tanto proponen que un posible mecanismo involucra reducción del iridio y abstracción de cloruro para dar un centro aniónico de iridio(I), el cual efectúa un ataque nucleofílico sobre un átomo de carbono *orto* del anillo perfluorofenilo.

Una parte importante del presente trabajo de tesis es la activación del enlace C-F en compuestos bromados de osmio(IV) y el aporte de una nueva ruta para activar este enlace, ya que se obtuvieron 8 nuevos compuestos organometálicos *orto*-metalados, vía fisión de un enlace C-F, a partir de sus respectivos compuestos de coordinación bromados. Cabe mencionar que sólo existen pocos casos reportados de esta activación de enlace C-F generando un enlace C-M y que la importancia de esta contribución deriva del predominio de los compuestos fluorados en la industria y, en particular, en los nuevos productos farmacéuticos. El enlace C-F es primordial en la prevención de respuestas tóxicas a las moléculas de las drogas. Además, comprender la activación de compuestos polifluorados baratos y fácilmente disponibles, tales como perfluoroarenos, podría facilitar el diseño de rutas catalíticas mejoradas para la producción de compuestos orgánicos fluorados. Una estrategia para superar el problema termodinámico de la ruptura de los enlaces C-F es el uso de reacciones intramoleculares ya que, por razones geométricas, éstas tienden a ser rápidas, regioespecíficas y por tanto de alto rendimiento y la ciclometalación involucrando ruptura de enlace C-F sigue siendo rara en comparación con la ciclometalación involucrando ruptura de enlace C-H y un conocimiento suficiente de cómo manipular eficientemente los compuestos orgánicos fluorados aún no se ha logrado.

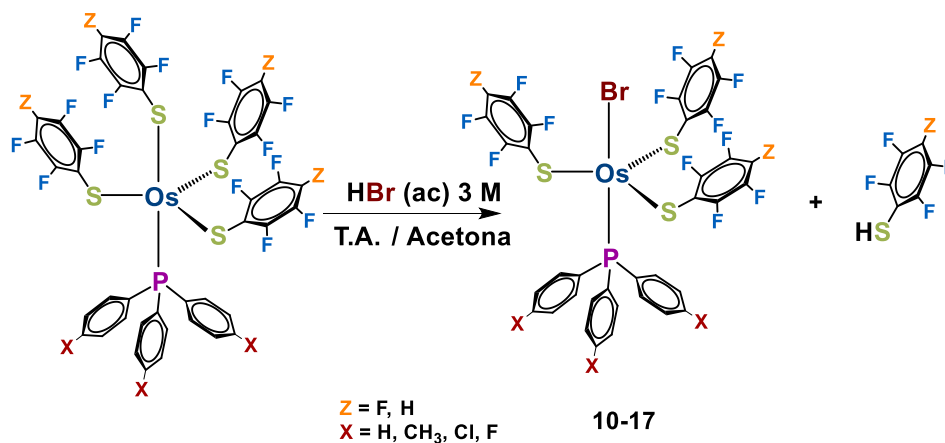
Capítulo 2

Discusión de Resultados

2.1 Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) 10-17

2.1.1 Reacción General

Los compuestos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) se disuelven en acetona y se hacen reaccionar separadamente con una disolución acuosa de HBr 3M a temperatura ambiente. Las reacciones son ligeramente exotérmicas. Dependiendo de los sustituyentes Z y X se puede observar que en el transcurso de 24 h a 7 días se forma un precipitado de color café formulado como $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$. Cada reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y se decidió detener y proceder a la separación del producto cuando ya no se observó presencia del precursor metálico. El producto se aísla concentrando la disolución a vacío y subsecuentemente filtrando a vacío, seguido de lavados con etanol frío hasta la obtención de un polvo color café puro. Los tiempos de reacción para la obtención de estos compuestos y rendimientos se resumen en la Tabla 2.1.1. Después de haberse aislado cada compuesto, se procedió a su caracterización por determinación de punto de fusión (Tabla 2.1.1), espectroscopía IR, espectrometría de Masas-FAB⁺, espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear y en un caso difracción de rayos-X de monocristal. A continuación, se discute en detalle la caracterización del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 10.



Esquema 2.1.1. Reacción general entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) y HBr para formar $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ 10-17.

Tabla 2.1.1. Tiempos de reacción para la obtención de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) **10-17**, rendimientos y puntos de fusión.

Compuesto (Producto)	Tiempo de reacción	Rendimiento	Punto de fusión
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 10	7 días	88 %	>290 °C
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 11	48 h	67 %	>290 °C
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 12	48 h	87 %	>290 °C
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 13	24 h	93 %	>290 °C
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 14	5 días	88 %	>290 °C
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 15	72 h	69 %	>290 °C
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 16	48 h	88 %	>290 °C
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 17	24 h	88 %	>290 °C

En general estos compuestos fueron aislados en buenos rendimientos, a excepción de **11** y **15**, es decir, aquellos con la tris-(*p*-tolil)fosfina, los cuales se obtuvieron en rendimientos del 67% y 69%, respectivamente. Esto posiblemente se deba a los procesos de separación de estos dos productos, pues se observó que para ambos casos se presenta en mayor cantidad una impureza que queda retenida en el punto de aplicación de la placa cromatográfica, además de estar presente también en las aguas madres. Se observa además que para lograr los rendimientos indicados se requiere mayor tiempo de reacción cuando los precursores contienen trifenilfosfina y menor para aquellos que contienen tris-(*p*-fluorofenil)fosfina.

2.1.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **10-17** fueron analizados por espectroscopía IR, con el fin de poder determinar la presencia de los ligantes tiolato y fosfina por medio de la identificación de las bandas de absorción que presentan cada uno de estos grupos, tomando como referencia el espectro de la sal de plomo $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ o $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$ y el de la fosfina correspondiente.

Los espectros se realizaron en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . A manera de ejemplo en la Figura 2.1.1 se muestra el espectro del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, además de los espectros de las referencias antes mencionadas con la finalidad de comparar y hacer notar que en el producto se encuentran presentes las bandas del tiolato y la fosfina.

Los espectros IR de los compuestos **11-17** aparecen en el Apéndice 2.1 y la Tabla 2.1.2 resume las principales bandas que se asignan a los grupos tiolatos y a las fosfinas correspondientes en todos los compuestos de la serie.

En resumen, esta espectroscopía únicamente permitió identificar, por comparación, que los ligantes tiolato y fosfina se encuentran presentes en cada uno de los nuevos compuestos.

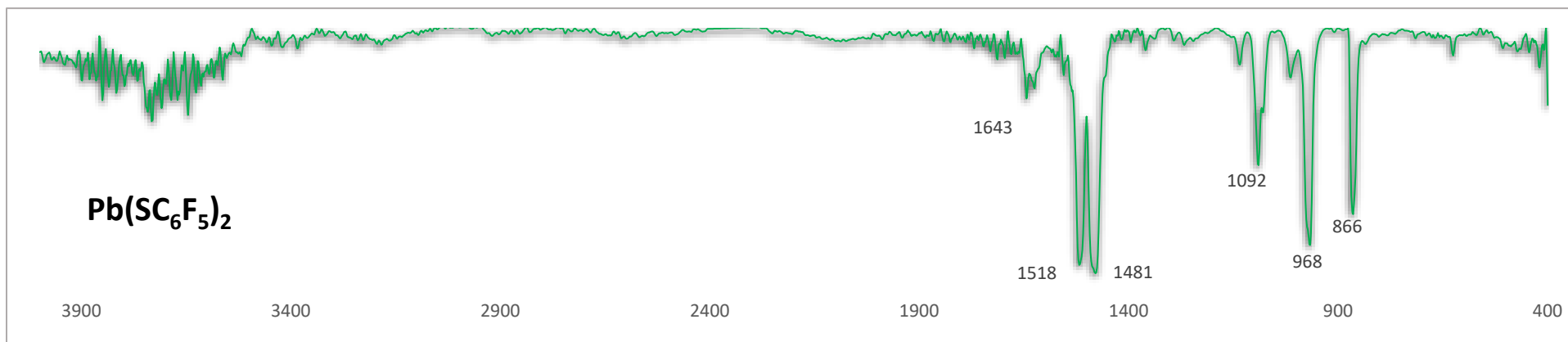
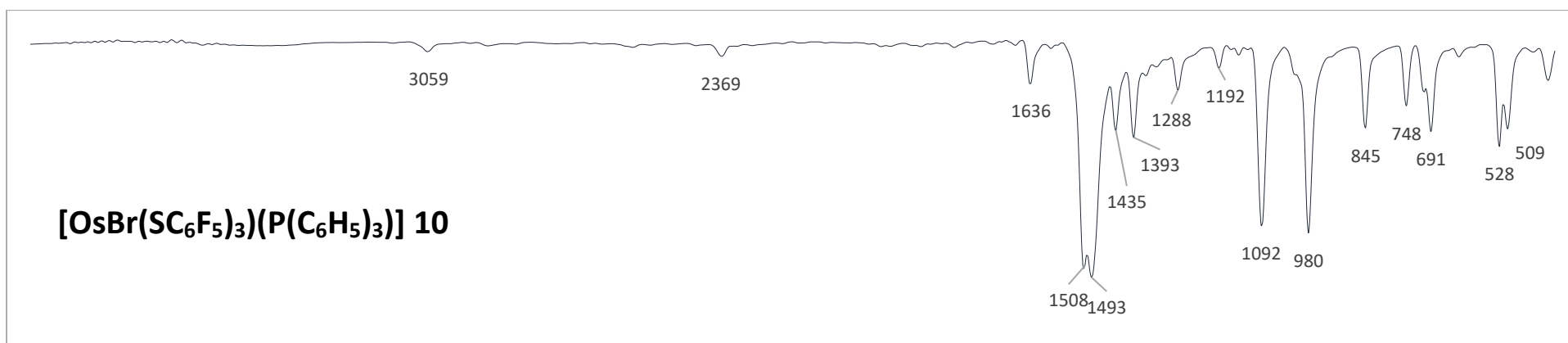
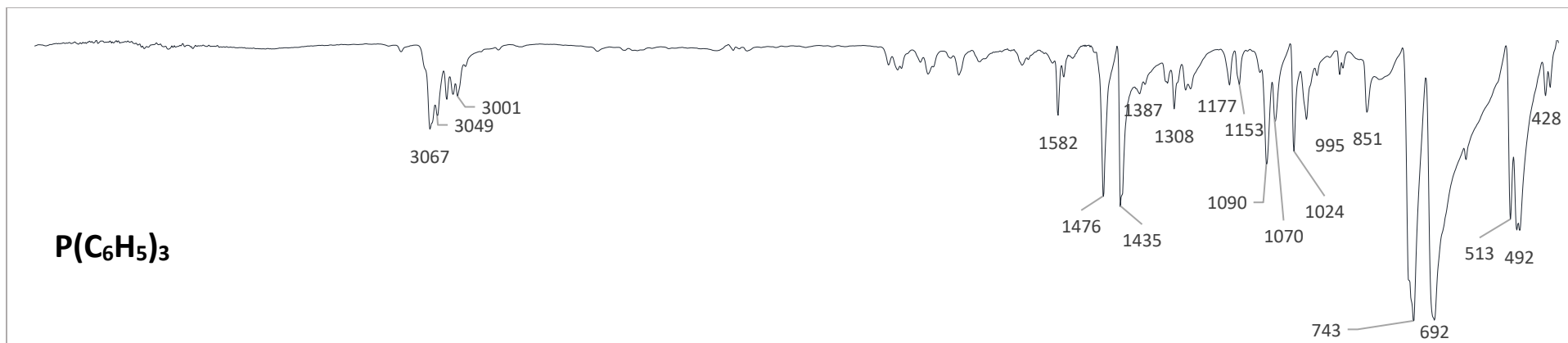


Figura 2.1.1. Comparación de IR de 4000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (arriba hacia abajo): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3](\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$.

Tabla 2.1.2. Bandas de absorción en el IR de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) (**10-17**).

Compuesto	Bandas de SC ₆ F ₅ o SC ₆ F ₄ H	Bandas de P(C ₆ H ₄ X) ₃
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 10	1508 (mi), 1493 (mi), <u>1092</u> (mi), 980 (mi), 845 (pi)	1435 (pi), <u>1092</u> (mi), 748 (pi), 691 (pi), 528 (pi), 509 (pi)
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 11	1508 (mi, a), <u>1493</u> (mi, a), <u>1088</u> (mi), 980 (mi), 845 (i)	2924 (pi), (2862 (pi), <u>1493</u> (mi, a), 1393 (i), 1192 (pi), <u>1088</u> (mi), 806 (i), 710 (pi), 633 (pi), 521 (i)
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 12	1510 (mi, a), <u>1491</u> (mi, a), <u>1086</u> (mi), 980 (mi), 849 (i)	1576 (i), 1560 (pi), <u>1491</u> (mi, a), 1393 (i), 1288 (i), 1190 (pi), <u>1086</u> (mi), 1013 (i), 822 (i), 746 (i), 712 (pi), 567 (pi), 552 (i)
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 13	<u>1497</u> (mi, a), <u>1088</u> (mi), 980 (mi), 849 (pi, a)	1589 (i), <u>1497</u> (mi, a), 1396 (i), 1246 (i), 1165 (i), <u>1088</u> (mi), 829 (i), 528 (i)
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 14	1495 (mi), <u>1435</u> (i), <u>1177</u> (i), 916 (mi), 849 (i), 710 (i)	<u>1435</u> (i), <u>1177</u> (i), 1094 (i), 750 (i), 692 (i), 530 (i), 509 (i)
$\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 15	<u>1495</u> (mi), 1431 (pi), <u>1173</u> (i), 918 (mi), <u>710</u> (i)	2922 (pi), 2862 (pi), <u>1495</u> (mi), 1369 (i), <u>1173</u> (i), 1094 (i), 810 (i), <u>710</u> (i), 509 (i)
$\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 16	<u>1495</u> (mi), 1433 (pi), <u>1173</u> (pi), 918 (i), <u>826</u> (pi), 710 (pi)	<u>1495</u> (mi), 1371 (pi), <u>1173</u> (pi), 1082 (pi), 1013 (pi), <u>826</u> (pi), 746 (pi), 554 (pi), 503 (pi)
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 17	<u>1493</u> (mi), 1433 (pi), 1173 (pi), 916 (mi), 829 (i), 710 (i)	1591 (mi), <u>1493</u> (mi), 1371 (i), 1242 (i), 1163 (i), 1092 (i), 829 (i), 528 (i)

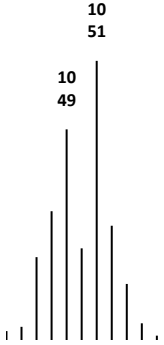
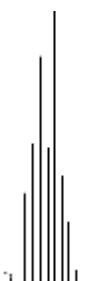
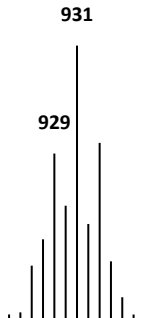
*pi = poco intensa i = intensa mi = muy intensa a = ancha

Las bandas que corresponden tanto al tiolato como a la fosfina aparecen subrayadas.

2.1.3 Espectrometría de Masas

El espectro de masas-FAB⁺ del compuesto [OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)] **10** se muestra en la Figura 2.1.2. Se puede observar la señal correspondiente al ion molecular menos el átomo de bromo, [M⁺ - Br] o [Os(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)]⁺, en m/z = 1051, con una intensidad del 55%, además del pico correspondiente al ion molecular menos un grupo tiolato, [M⁺ - SC₆F₅] o [OsBr(SC₆F₅)₂(P(C₆H₅)₃)]⁺, en m/z = 931 con una intensidad del 56%. Estos picos se encuentran expandidos en la Tabla 2.1.3. Comparándose con los calculados con el programa MASS_WIN, se observa muy buena coincidencia entre la distribución isotópica calculada y la experimental. Aunque el ion molecular no es observado, los dos picos observados apoyan la formulación propuesta ya que, además del metal, uno contiene los tres tiolatos y la fosfina y el otro contiene dos tiolatos, la fosfina y el bromo.

Tabla 2.1.3. Comparación de los patrones de distribución isotópica calculados y experimentales para iones provenientes del compuesto [OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)] **10**.

Ion	Patrón Calculado	Expansión de patrón experimental
[M⁺ - Br] [Os(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)]⁺ m/z = 1051		
[M⁺ - SC₆F₅] [OsBr(SC₆F₅)₂(P(C₆H₅)₃)]⁺ m/z = 931		

Los espectros de masas-FAB⁺ de los otros compuestos de esta serie, **11-17**, se anexan en el Apéndice 2.1. Excepto el compuesto [OsBr(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄CH₃)₃)] **15**, todos los otros compuestos muestran espectros análogos al de **10**, donde las principales señales corresponden a los iones [M⁺ - Br] y [M⁺ - SC₆F₅]. Sobre los espectros se muestran las expansiones de los picos experimentales al lado de los patrones de distribución isotópica calculados en cada caso, donde se pueden observar las coincidencias de las distribuciones isotópicas experimentales y las calculadas. La Tabla 2.1.4 resume estas señales. De estos datos se infiere una formulación análoga de los compuestos **10-17**.

Tabla 2.1.4. Resumen de los principales picos de los espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos [OsBr(SR_F)₃(P(C₆H₄X)₃)] **10-17**. (SR_F = C₆F₅ o C₆F₄H).

Compuesto	m/z (intensidad) de [M ⁺ - Br]	m/z (intensidad) de [M ⁺ - SR _F]
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 10	1051 (55 %)	931 (56 %)
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 11	1093 (5 %)	973 (5 %)
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 12	1153 (15 %)	1035 (25 %)
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 13	1105 (15 %)	985 (20 %)
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 14	997 (26 %)	895 (29 %)
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 15	1039 (2%)	
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 16	1099 (5 %)	999 (5 %)
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 17	1051 (30 %)	949 (56 %)

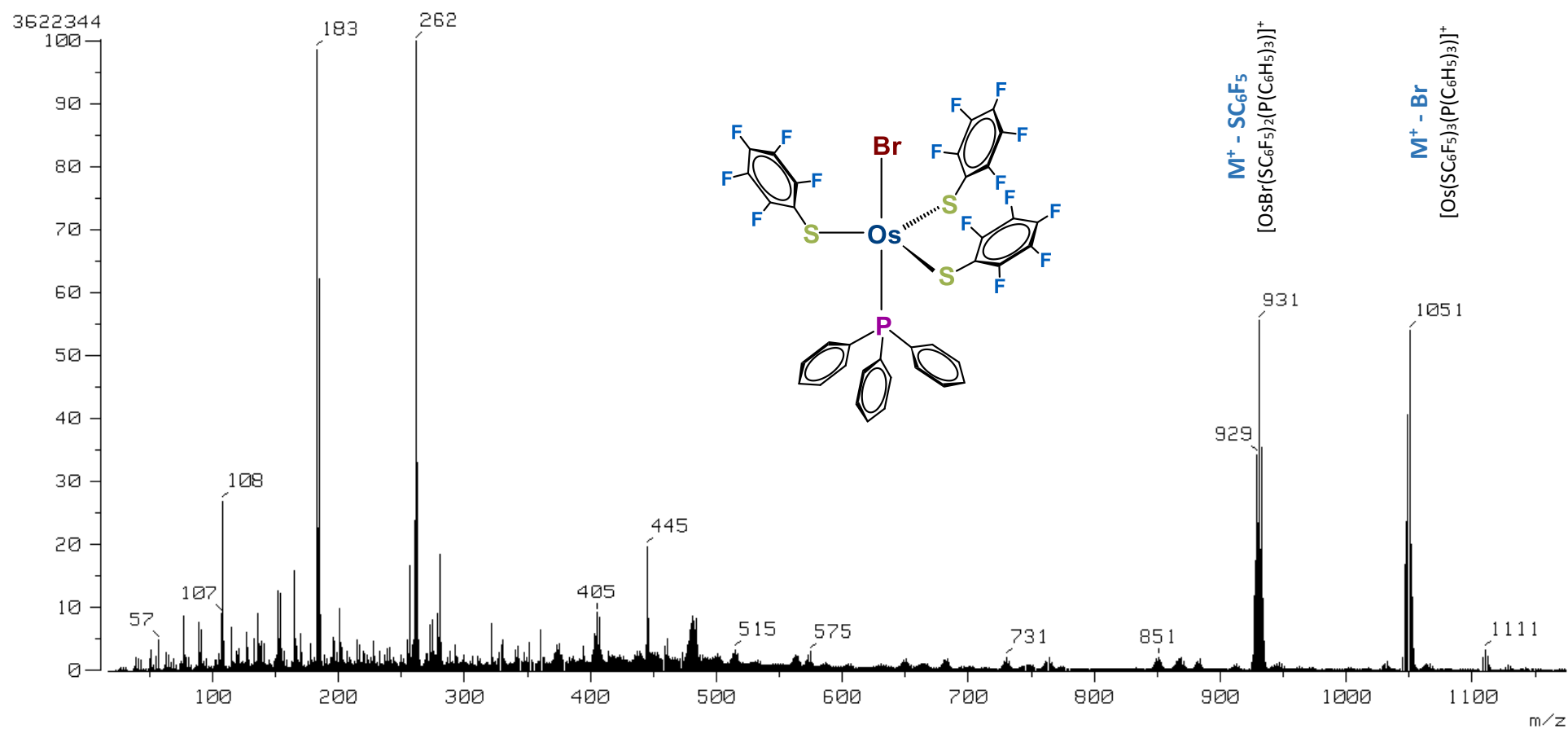


Figura 2.1.2. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**.

2.1.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) (**10-17**) se analizaron por estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para corroborar la presencia de los ligantes tiolato y fosfina y, más importante, para investigar la distribución geométrica y espacial de los mismos y, por deducción, también la del bromo. En esta sección se analizará una vez más el compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**.

2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17**

El espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, llevado a cabo en CDCl_3 a 500 MHz y a temperatura ambiente, Figura 2.1.3, como era de esperar, muestra fundamentalmente sólo señales de átomos de hidrógeno aromáticos, lo que es consistente con su formulación, así a campo bajo se presenta un conjunto de tres señales múltiples con integrales relativas 2:1:2 lo que nos permite diferenciar a los hidrógenos *meta*, *para* y *orto* respectivamente. Los espectros de RMN de ^1H de la serie completa de compuestos **10-17** se muestran en el Apéndice 2.1 y las señales se resumen en la Tabla 2.1.5, las cuales corresponden en cada caso a la fosfina presente en los compuestos y en los casos de los compuestos **14-17** también a los grupos tiolatos.

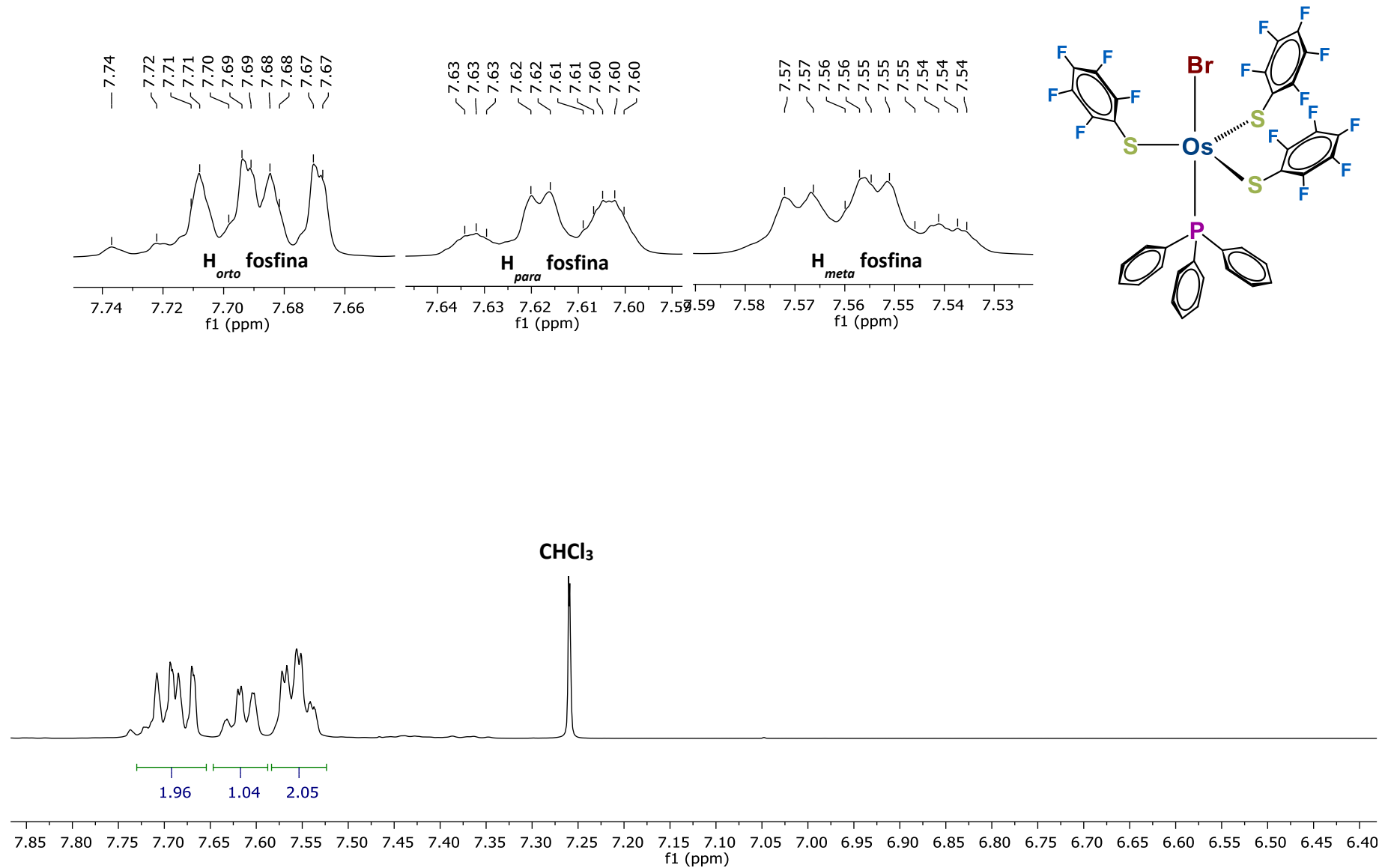


Figura 2.1.3. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**.

Tabla 2.1.5. Resumen de los espectros de **RMN de ^1H** a 500 MHz, en CDCl_3 a T. A., de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17**.

Compuesto	δ , multiplicidad,* asignación, J		
	Hidrógenos aromáticos de la fosfina	Hidrógenos aromáticos de tiolatos	Hidrógenos de sustituyente para en la fosfina
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 10	7.74-7.67 ppm, m, 6Ho fosfina 7.63-7.60 ppm, m, 3Hp fosfina 7.57-7.54 ppm, m, 6Hm fosfina	-----	-----
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 11	7.548 ppm, dd, 6Ho fosfina, $^3J_{\text{HoP}} = 11.56 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HoHm}} = 8.26 \text{ Hz}$ 7.338, dd, 6Hm fosfina, $^3J_{\text{HmHo}} = 8.34 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HmHm}'} = 2.34 \text{ Hz}$	-----	2.45 ppm, s, 9H CH_3
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 12	7.61-7.56 ppm, m, Ho, Hm fosfina	-----	-----
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 13	7.70-7.65 ppm, m, 6Hm fosfina 7.30-7.26 ppm, m, 6Ho fosfina	-----	-----
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 14	7.74-7.70 ppm, m, 6Ho fosfina 7.62-7.59 ppm, m, 3Hp fosfina 7.57-7.53 ppm, m, 6Hm fosfina	7.06 ppm, sa, 3H $3\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	-----
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 15	7.575 ppm, dd, 6Ho fosfina, $^3J_{\text{HoP}} = 11.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HoHm}} = 8.2 \text{ Hz}$ 7.345, dd, 6Hm fosfina,	7.06 ppm, sa, 3H $3\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	2.45 ppm, s 9H CH_3

	$^3J_{HmHo} = 8.2 \text{ Hz}$ $^3J_{HmHm'} = 2.5 \text{ Hz}$		
[OsBr(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄Cl)₃)] 16	7.6315 ppm, dd, 6Ho fosfina, $^3J_{HoP} = 11.07 \text{ Hz}$, $^3J_{HoHm} = 8.65 \text{ Hz}$ 7.5575, dd, 6Hm fosfina, $^3J_{HmHo} = 8.27 \text{ Hz}$ $^3J_{HmHm'} = 2.17 \text{ Hz}$	7.087 ppm, sa, 3H 3SC ₆ F ₄ H	-----
[OsBr(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄F)₃)] 17	7.73-7.68 ppm, m, 6Hm fosfina 7.30-7.26 ppm, m, 6Ho fosfina	7.08 ppm, sa, 3H 3SC ₆ F ₄ H	-----

δ = desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal de disolvente residual no deuterado. *Singulete (s), singulete ancho (sa), doblete de dobletes (dd), multiplete (m). J = constante de acoplamiento.

2.1.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17**

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F a T. A. del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, Figura 2.1.4, muestra un conjunto de tres señales bien separadas que integran 2:1:2 respectivamente a campos bajo, medio y alto, las cuales corresponden respectivamente a los flúores *orto*, *para* y *meta* de los grupos pentafluorofenilo de ligantes tiolato. El hecho de observar sólo tres de estas señales indica que los tres tiolatos ocupan posiciones equivalentes en la molécula, que en este caso deben ser las tres posiciones ecuatoriales de una bipirámide trigonal. Además indica que los sustituyentes pentafluorofenilo también deben estar en posiciones equivalentes, lo que permite proponer una estructura de bipirámide trigonal con los tres tiolatos en las posiciones ecuatoriales, con sus sustituyentes C_6F_5 orientados hacia la misma posición axial, que por razones estéricas seguramente es la posición axial ocupada por el átomo de bromo, para que de tal manera los sustituyentes de los tiolatos sean todos equivalentes como lo muestra este espectro.

Por lo anterior, esta espectroscopía es determinante en la asignación de la geometría de los compuestos **10-17**. Los espectros de RMN de ^{19}F de la serie completa de compuestos **10-17** se muestran en el Apéndice 2.1 y las señales se resumen en la Tabla 2.1.6, las cuales permiten deducir que estos compuestos son isoestructurales, con la misma geometría de bipirámide trigonal y la misma distribución de ligantes y sustituyentes.

Tabla 2.1.6. Resumen de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH_3 , Cl, F) **10-17**.

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad* J (Hz)	Asignación	Integral Relativa
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 10	-130.80	Pt	F_{orto} (SC_6F_5)	6
	-150.84	t $^3J_{\text{FpFm}} = 20.52$	F_{para} (SC_6F_5)	3
	-162.04	pq	F_{meta} (SC_6F_5)	6
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 11	-130.84	pt	F_{orto} (SC_6F_5)	6
	-151.13	t $^3J_{\text{FpFm}} = 20.66$	F_{para} (SC_6F_5)	3
	-162.19	pt	F_{meta} (SC_6F_5)	6
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 12	-130.74	pt	F_{orto} (SC_6F_5)	6
	-149.85	t $^3J_{\text{FpFm}} = 20.81$	F_{para} (SC_6F_5)	3
	-161.39	pt	F_{meta} (SC_6F_5)	6
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 13	-105.33 a -105.39	M	F_{para} $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	3
	-130.83	pt	F_{orto} (SC_6F_5)	6
	-150.16	t $^3J_{\text{FpFm}} = 20.63$	F_{para} (SC_6F_5)	3
	-161.66	pt	F_{meta} (SC_6F_5)	6
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 14	-131.49 a -131.52	M	F_{orto} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6
	-139.64	pq	F_{meta} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 15	-131.54 a -131.58	M	F_{orto} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6
	-139.75	pq	F_{meta} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 16	-131.46 a -131.48	M	F_{orto} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6
	-139.22	pq	F_{meta} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 17	-105.71 a -105.78	M	F_{para} $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	3
	-131.53 a -131.56	M	F_{orto} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6
	-139.29	Pq	F_{meta} ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)	6

* triplete (t), pseudotriplete (pt), pseudoquintuplete (pq), multiplete (m).

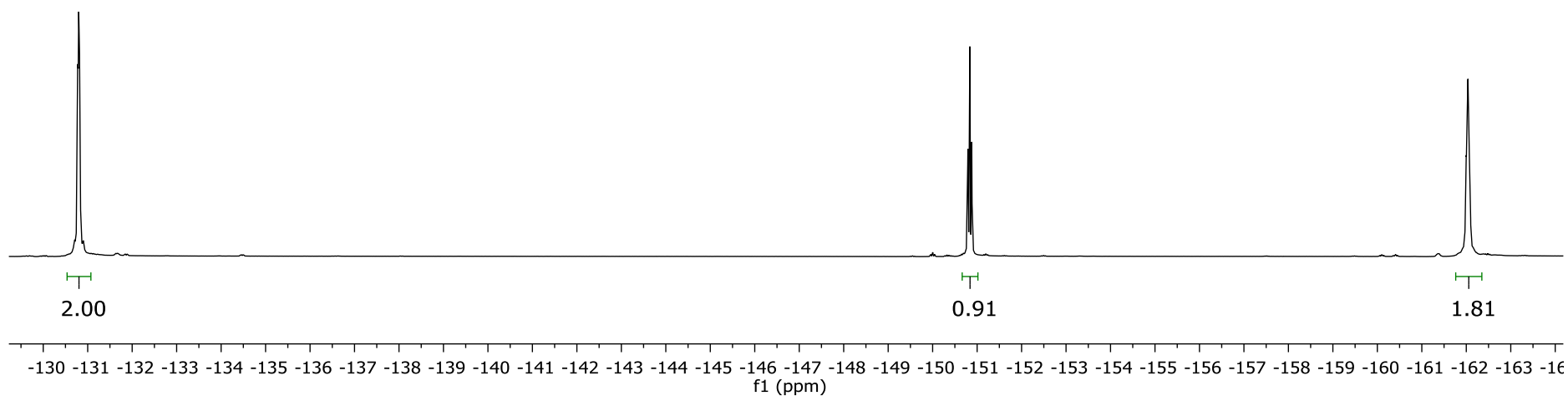
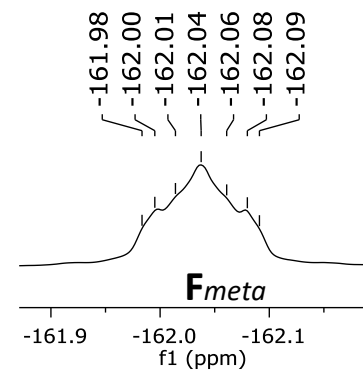
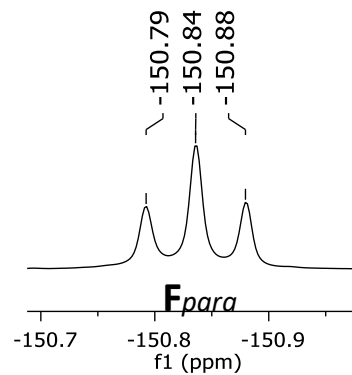
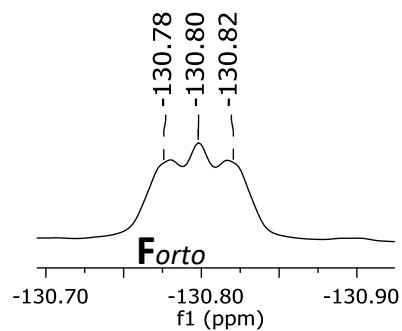
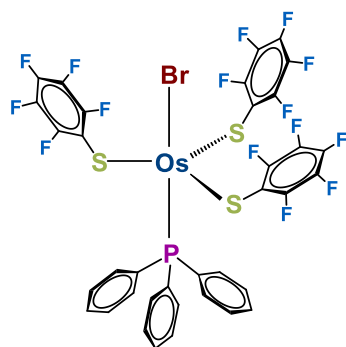


Figura 2.1.4. Espectro de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**.

2.1.4.3 Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) **10-17**

Para el compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.1.5) muestra un singulete. Este resultado concuerda con la formulación acerca de la presencia de una fosfina en el compuesto, basada en la interpretación de la espectrometría de masas FAB⁺. Realmente esta espectroscopía fue investigada para ampliar la caracterización y descartar la presencia de alguna otra especie isomérica, aunque esto era ya evidente en los espectros de RMN de ^{19}F . Los otros compuestos **11-17** también exhiben un singulete en sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, mostrados en el Apéndice 2.1. Los valores de los desplazamientos químicos correspondientes aparecen en la Tabla 2.1.7.

Tabla 2.1.7. Resumen de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202 MHz, en CDCl₃ a T. A, de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) **10-17**.

Compuesto	Desplazamiento químico, multiplicidad*
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 10	4.56 ppm, s
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 11	2.35 ppm, s
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 12	4.23 ppm, s
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 13	2.93 ppm, s
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 14	4.57 ppm, s
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 15	2.58 ppm, s
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 16	4.00 ppm, s
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 17	2.92 ppm, s

* Singulete (s).

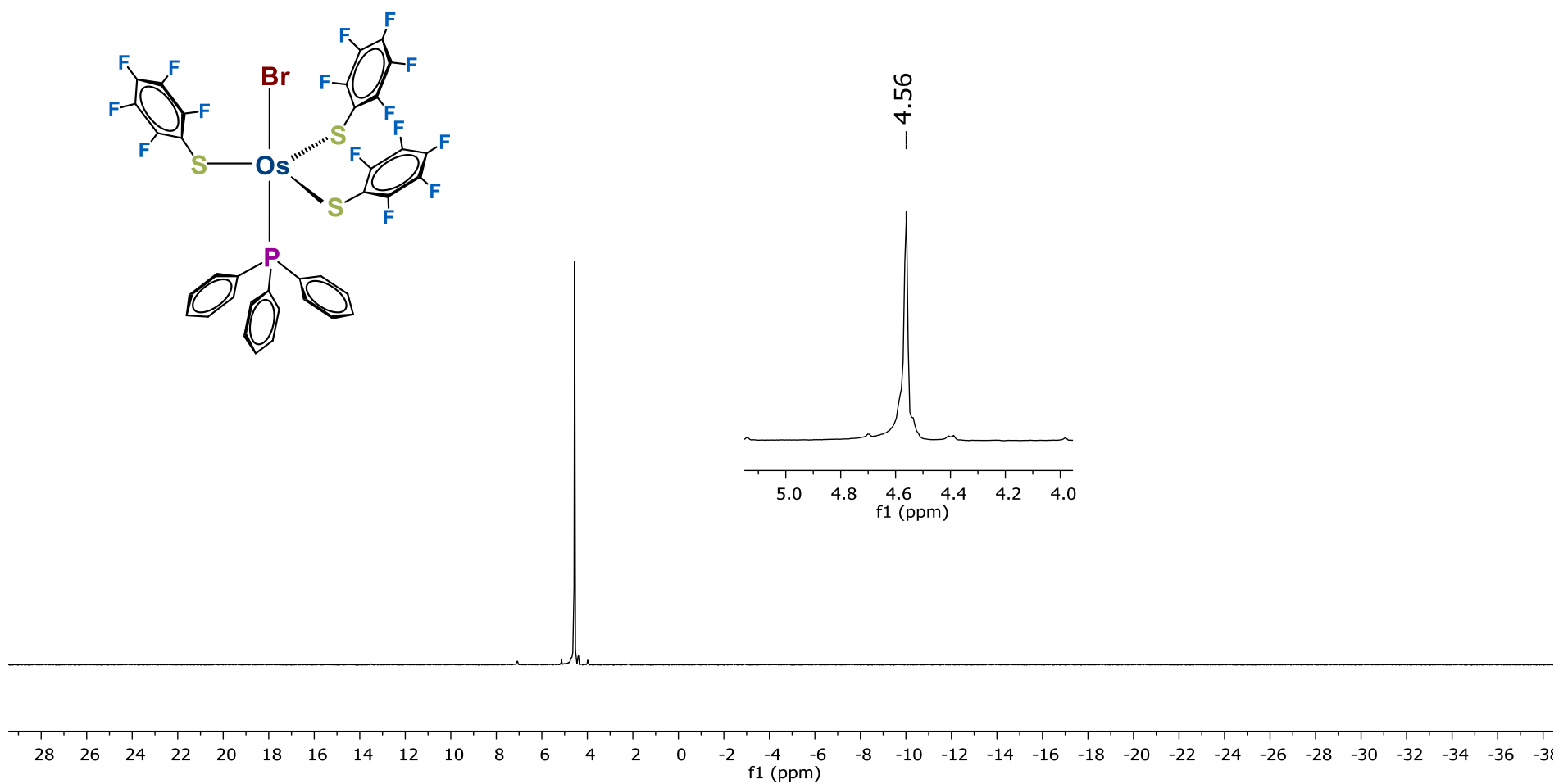


Figura 2.1.5. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202.44 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**.

2.1.5 Estudios de Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto [OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)] **10**

La cristalización del compuesto [OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)] **10** se logró mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona en un sistema abierto al aire, lo que permitió la obtención de monocristales adecuados para llevar a cabo los estudios de difracción de rayos-X y subsecuentemente llevar a cabo la determinación estructural del mismo. La estructura molecular encontrada corrobora la formulación propuesta con base en los estudios de la espectrometría de masas-FAB⁺ y las espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear.

La Tabla 2.1.8 indica los parámetros de celda del compuesto. Como se puede observar en la Figura 2.1.6, el compuesto muestra un arreglo espacial de una bipirámide trigonal en torno al centro metálico de osmio, además de la presencia de un ligante bromo en una posición axial, y *trans* a éste un ligante trifenilfosfina, también es posible apreciar en las posiciones ecuatoriales a tres ligantes tiolato con sus sustituyentes orientados hacia la misma posición axial donde se encuentra el átomo de bromo, tal como se había predicho con base en la espectroscopía de RMN de ¹⁹F. La Tabla 2.1.9 muestra las distancias y ángulos de enlace cercanos a la esfera de coordinación.

Tabla 2.1.8. Parámetros cristalográficos del compuesto [OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)] **10**.

[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 10	
Peso Fórmula	1129
Temperatura/K	293
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Volumen de celda (Å ³)	7800.98
a [Å]	17.3877(10)
b [Å]	26.166(2)
c [Å]	17.1798(9)
α [°]	90
β [°]	93.595(5)
γ [°]	90
Z	2
Reflexiones Colectadas	9669
Índice Final	R1= 0.043
R [I>=2σ (I)]	wR ₂ = 0.1130

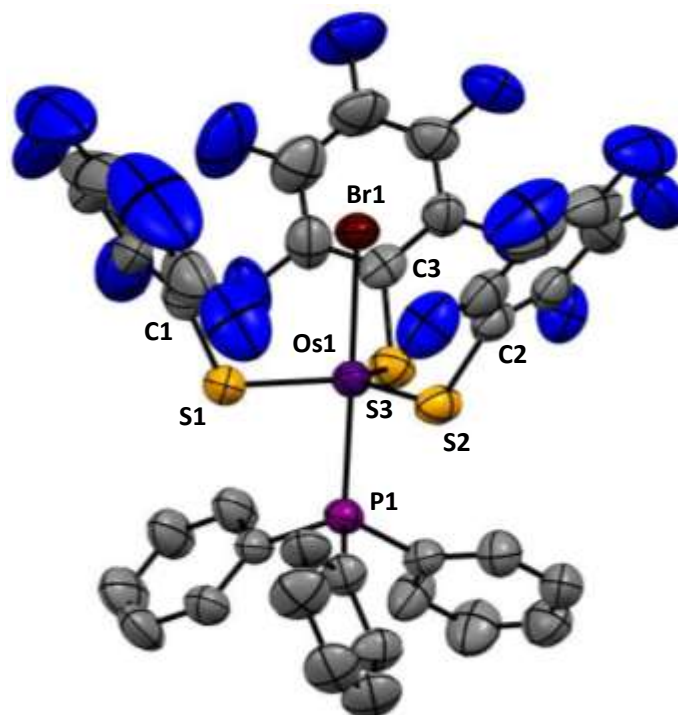


Figura 2.1.6. Estructura molecular de rayos-X del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**.

Tabla 2.1.9. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**.

Longitudes de enlace (Å)			
Os1-Br1	2.5520(8)	Os1-S3	2.2038(19)
Os1-P1	2.3683(18)	S1-C1	1.789(8)
Os1-S1	2.2124(18)	S1-C2	1.804(7)
Os1-S2	2.221(2)	S1-C3	1.785(9)
Ángulos de enlace (°)			
Br1-Os1-P1	178.01(5)	S1-Os1-Br1	92.38(5)
Os1-S1-C1	114.5(2)	S2-Os1-Br1	94.10(5)
Os1-S2-C2	110.1(3)	S3-Os1-Br1	93.19(5)
Os1-S3-C3	114.2(3)		

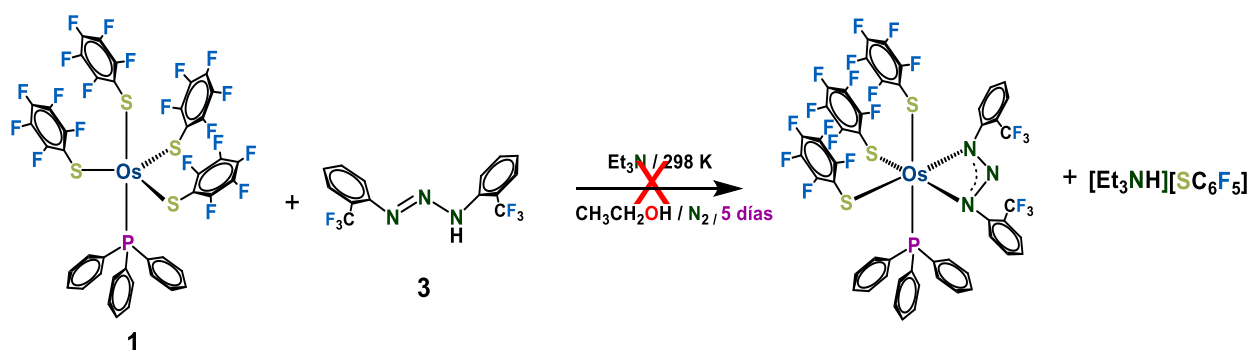
En la Tabla 2.1.9 observamos las distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, al hacer una comparación con el compuesto análogo clorado de osmio(IV) $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$,⁴³ se encuentra que la distancia de enlace Os-Br de 2.5520(8) Å es un poco más larga que la distancia Os-Cl la cual es de 2.414(2) Å, esto es esperado debido a que el bromo es un átomo cuyo radio atómico es mayor que el del cloro. Al observar la distancia de enlace Os-P encontramos que la fosfina se encuentra más fuertemente unida al átomo de osmio en el compuesto clorado que en el compuesto bromado, pues la distancia de enlace Os-P es de 2.334(2) Å en el compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ y de 2.3683(18) Å en el compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$.

También en la Tabla 2.1.9 observamos los ángulos de enlace del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, encontrado que el ángulo entre los átomos P1-Os1-Br1 tiene un valor de 178° y que los ángulos de enlace entre los átomos S-Os-Br son alrededor de 90°, apoyando que el compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** posee una geometría de bipirámide trigonal.

Con base en los análisis de los espectros de IR, masas, y de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **10-17**, resumidos en las Tablas 2.1.4 a 2.1.7, se concluye que estos compuestos son geoméricamente análogos.

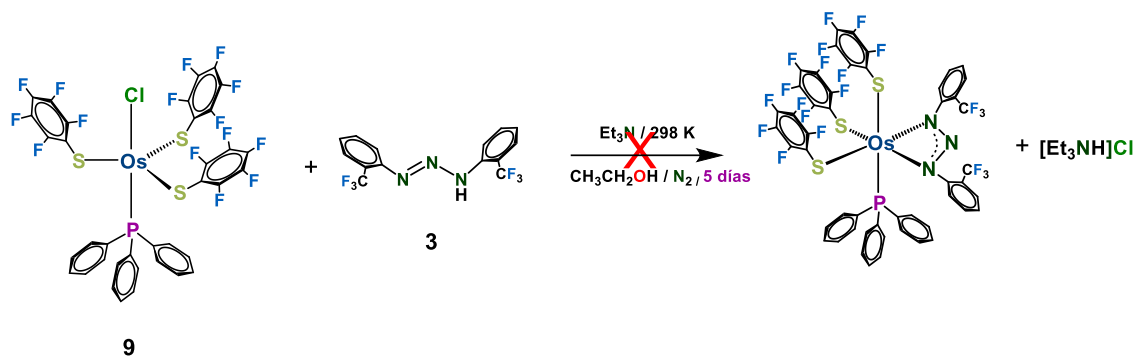
2.2 Reacciones del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** frente a 1,3-bis[*o*-(trifluorometil)fenil]triazeno **3**

Como un primer intento de incorporar el triazeno a la esfera de coordinación de los precursores fluoroazufrados de osmio, se hizo reaccionar el compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** con el 1,3-bis[*o*-(trifluorometil)fenil]triazeno **3** en una relación molar 1:1, usando un exceso de alrededor de 8 molar de Et_3N como base y etanol como disolvente. La reacción se llevó a cabo utilizando técnicas Schlenk a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, después de 5 días de haber colocado la reacción, la cromatografía en capa fina reveló los compuestos de partida sin aparente reacción.



Esquema 2.2.1. Reacción esperada entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 1,3-bis[2-(trifluorometil)fenil]triazeno **3**.

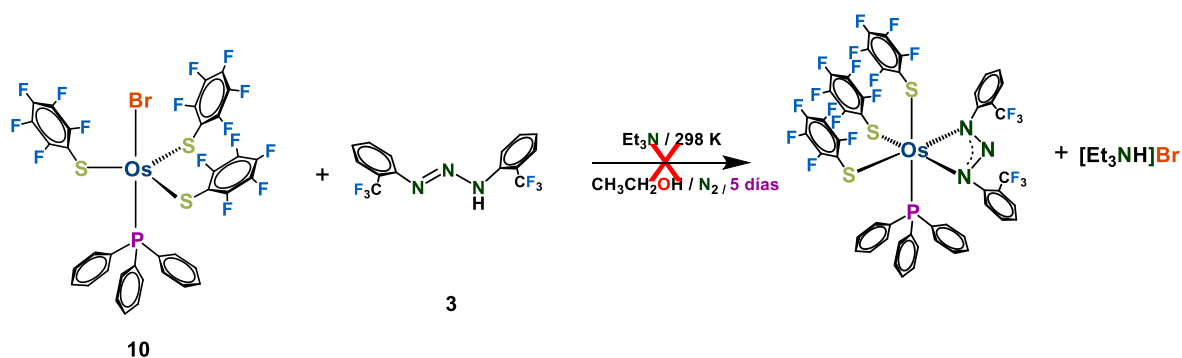
Observando el previo resultado, se decidió preparar el compuesto de osmio(IV) $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9**, previamente reportado por nuestro grupo de investigación⁴³ a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y una disolución acuosa de HCl 1M para sustituir un ligante tiolato por un cloro. Esto con la expectativa de que en el compuesto **9** el cloro sea reemplazado por el triazenuro en la reacción subsecuente con el triazeno **3**. Así, una vez obtenido el compuesto clorado $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9** se procedió a hacerlo reaccionar con 1,3-bis[*o*-(trifluorometil)fenil]triazeno **3** en una relación molar 1:1, usando exceso de alrededor de 8 molar de Et_3N como base y etanol como disolvente, esperando obtener la incorporación del triazeno a la esfera de coordinación. La reacción se llevó a cabo utilizando técnicas Schlenk a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, la reacción tampoco se llevó a cabo ni aún después de 5 días de haber colocado en contacto los reactivos, ya que la cromatografía en capa fina reveló únicamente la presencia de los compuestos de partida, otra vez sin aparente reacción (Esquema 2.2.2).



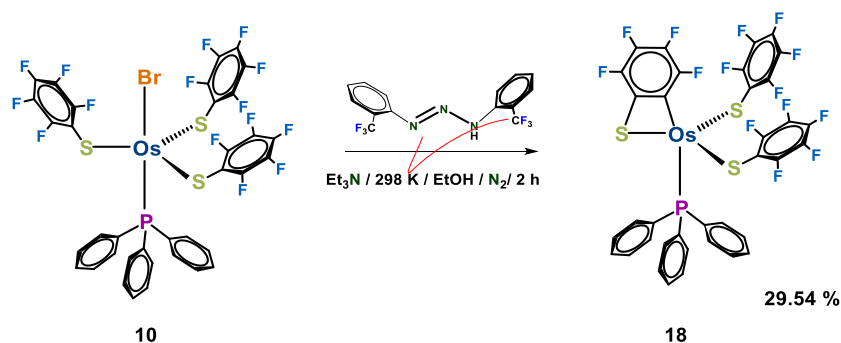
Esquema 2.2.2. Reacción esperada entre $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9** y 1,3-bis[2-(trifluorometil)fenil]triazeno **3**.

Con base en los anteriores resultados, se procedió a la síntesis de un nuevo complejo de osmio(IV) $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, es decir, un compuesto análogo a **9** pero con bromo en lugar de cloro porque es conocido que el bromo es mejor grupo saliente que el cloro, este nuevo compuesto se obtuvo de la reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** con una disolución acuosa de HBr 3M (subcapítulo 2.1).

Una vez obtenido el compuesto bromado de osmio(IV) $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** se realizó nuevamente la reacción con el 3-bis[*o*-(trifluorometil)fenil]triazeno **3** bajo las mismas condiciones que las reacciones pasadas esperando ahora sí obtener el producto con triazenuro (Esquema 2.2.3), pero el resultado fue muy diferente, se obtuvo el compuesto *orto*-metalado de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**, el cual es resultado de la pérdida del bromo y de la ruptura de un enlace C-F *orto* de uno de los anillos fluorados de los tiolatos, generando un metalacido con un enlace $\text{C}_{\text{orto}}\text{-Os}$ (Esquema 2.2.4).

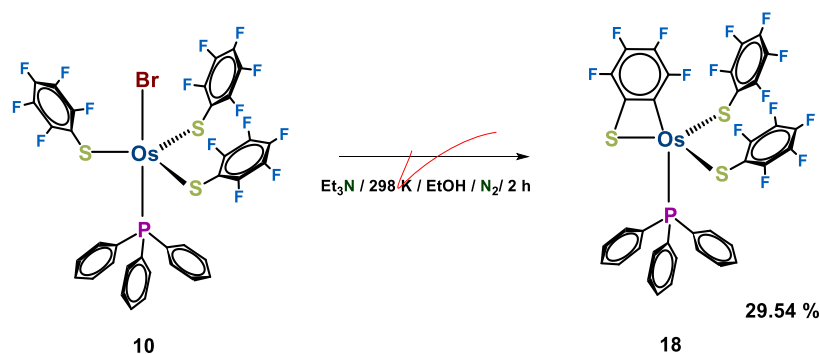


Esquema 2.2.3. Reacción esperada entre $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** y 1,3-bis[2-(trifluorometil)fenil]triazeno **3** en presencia de Et_3N .



Esquema 2.2.4. Reacción observada entre $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, 2- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNH-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$ -2 y Et_3N .

Al realizar la purificación del producto **18**, también se aisló el triazeno sin reaccionar y como éste no forma parte del producto **18**, se decidió investigar si el triazeno actúa sólo como espectador, para lo cual se llevó a cabo la reacción bajo las mismas condiciones pero en ausencia del triazeno, Esquema 2.2.5, obteniéndose el mismo compuesto *orto*-metalado (**18**) y en el mismo rendimiento.



Esquema 2.2.5. Reacción observada entre $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ y Et_3N .

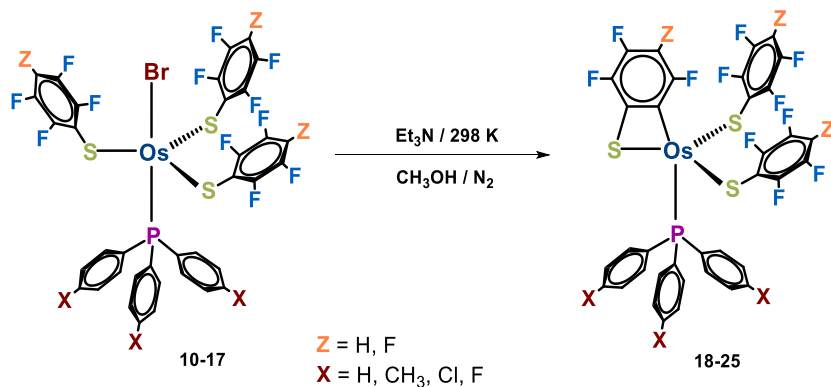
Con base en este resultado y dada la importancia de la activación de enlaces C-F a través de compuestos de metales de transición, fue que se decidió ampliar la serie de precursores bromados de osmio(IV) (subcapítulo 2.1) a los ocho nuevos compuestos de fórmula general $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH_3 , Cl, F), compuestos **10-17**, con el fin de investigar si el modo de reactividad del compuesto **10** frente a Et_3N es sistemático en esta serie de compuestos.

La descripción de la síntesis y la caracterización detallada de los nuevos compuestos **10-17** se presentó ya en el subcapítulo 2.1 mientras que, en el siguiente subcapítulo 2.3 se describirán los resultados detallados de la obtención y la caracterización del compuesto *orto*-metalado recién mencionado (**18**), así como los resultados de las reacciones de los compuestos **11-17** frente a Et₃N y la caracterización de los productos correspondientes.

2.3 Reactividad de los complejos de osmio(IV) $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** frente a Et_3N formando compuestos *orto*-metalados $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ **18-25** con implicación de ruptura C-F

2.3.1 Reacción General

Los compuestos bromados de osmio(IV) de fórmula general $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** se hacen reaccionar con un exceso de Et_3N usando etanol como disolvente (Esquema 2.3.1). La reacción se lleva a cabo utilizando técnicas Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. El tiempo de reacción varía dependiendo del compuesto bromado utilizado, estos tiempos de reacción se indican en la Tabla 2.3.1. La reacción es monitoreada periódicamente a través de cromatografía en capa fina, la cual en todos los casos muestra como producto principal el compuesto *orto*-metalado de osmio(IV) de color café, formulado como $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) (**18-25**), el cual surge de la pérdida del bromo y de la ruptura de un enlace C-F *orto* de uno de los anillos de los tiolatos del precursor, generándose así un nuevo compuesto con el enlace Os-C_{orto}. Además, en todos los casos se observa la formación de un compuesto de color azul el cual no se caracterizó en su totalidad y, para los casos a partir de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$) (**12 y 16**), también un compuesto color verde que corresponde a $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$) el cual es el precursor del compuesto bromado. Estos productos fueron aislados por cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y como eluyente una mezcla hexano-diclorometano cuya relación varía dependiendo de la reacción. Después de aislarse los productos se procedió a su caracterización por determinación de puntos de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺, espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , bidimensionales y de temperatura variable y, en algunos casos, difracción de rayos-X de monocristal.



Esquema 2.3.1. Reacción entre $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** y Et_3N para formar los compuestos *orto*-metalados $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ **18-25**.

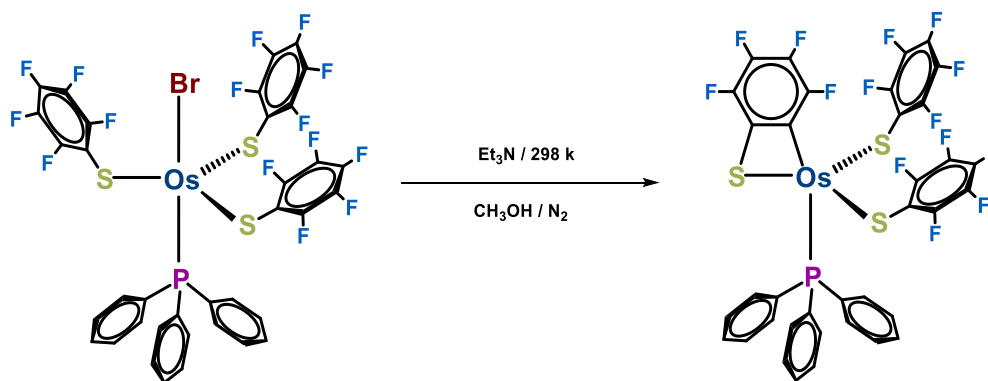
Tabla 2.3.1. Tiempos de reacción y rendimientos para la formación de los compuestos **18-25**.

Compuesto	Tiempo de reacción	Rendimiento	Color	Punto de fusión
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 18	3h	30%	Café	220 °C
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 19	48 h	55%	Café	216 °C
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 20	10 min	3%	Café	228 °C
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F)) 21	10 min	14%	Café	241 °C
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 22	72 h	47%	Café	243 °C
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 23	18 h	55%	Café	214 °C
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 24	4 h	12%	Café	204 °C
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 25	20 min	22%	Café	215 °C

Al observar que el compuesto [Os(SC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄Cl)₃)] **20** presenta el menor rendimiento de toda la serie, se optó por realizar nuevamente la reacción para su obtención, pero esta vez dejándola por un tiempo más prolongado, y lo que se observó fue que conforme avanza el tiempo de reacción, el producto *orto*-metalado tiende a descomponer.

Además, de los datos de la Tabla 2.3.1, nos damos cuenta de la importancia que tiene la identidad de la fosfina en los compuestos precursores, ya que cuanto menos básica es la fosfina, menor es el rendimiento de los compuestos *orto*-metalados y, prolongar más el tiempo de reacción, disminuye todavía más el rendimiento por descomposición del producto. Los compuestos **20** y **24**, cuyas fosfinas tienen un átomo de cloro, son los que se obtienen en menores rendimientos.

Para investigar cómo se llevan a cabo estas reacciones de *orto*-metalación, se llevaron a cabo algunas variaciones en la reacción a partir del compuesto [OsBr(SC₆F₅)₃(P(C₆H₅)₃)] **10**. En primer lugar se probó la reacción en diversos disolventes: tolueno, hexano, diclorometano, acetona y metanol, usando las mismas condiciones de reacción ya mencionadas anteriormente, encontrándose que la reacción solamente es reproducible al utilizar metanol seco y aislándose nuevamente el producto *orto*-metalado [Os(SC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₅)₃)] **18** en un rendimiento similar al obtenido empleando etanol.



Esquema 2.3.2. Reacción entre $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** y Et_3N en metanol.

También se llevó a cabo la reacción del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** sólo con Et_3N empleado a la vez como disolvente para investigar si se puede descartar que el etanol o metanol forma parte de la reacción, sin embargo, al cabo de dos días de reacción no se observó la aparición del compuesto *orto*-metalado **18**, en su lugar se apreció la aparición de otros compuestos que no fueron caracterizados (Figura 2.3.1).



Figura 2.3.1. Placa cromatográfica de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** con Et_3N , como referencia también el compuesto *orto*-metalado **18** y el precursor **10**.

2.3.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **18-25** fueron analizados por espectroscopía IR, con el fin de poder determinar la presencia de los ligantes tiolato y fosfina por medio de la identificación de las bandas de absorción que presentan cada uno de estos grupos, tomando como referencia el espectro de la sal de plomo, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ o $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$, y el de la fosfina correspondiente.

Los espectros se realizaron en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las Figuras 2.3.2 y 2.3.3 muestran respectivamente los espectros de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **23** además de los espectros de las referencias antes mencionadas para la identificación de sus bandas en el producto. Los espectros de IR correspondientes a los compuestos **19-22** y **24-25** se muestran en el Apéndice 2.3. La Tabla 2.3.2 presenta el resultado del análisis de todos estos espectros, de donde se puede inferir que esta espectroscopía permitió identificar los ligantes tiolato y fosfina que se encuentran presentes en cada uno de estos nuevos compuestos.

Tabla 2.3.2. Bandas de absorción en el IR de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z-4})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH_3 , Cl, F) **18-25**.

Complejo	Bandas de SC_6F_5 o $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	Bandas de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 18	1512 (mi, a), <u>1485</u> (mi, a), <u>1092</u> (mi), 976 (mi), 845(pi)	<u>1485</u> (mi, a), 1427 (i), <u>1092</u> (mi), 748 (pi), 691 (i), 525 (i), 505 (i)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 19	1512 (mi, a), <u>1489</u> (mi, a), <u>1092</u> (mi), 976 (mi), 845 (pi)	2920 (pi), 2855 (pi), <u>1489</u> (mi, a), 1393 (i), 1192 (pi), <u>1092</u> (mi), 1003 (i), 806 (i), 525 (i), 505(i)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 20	1512 (mi, a), 1481 (mi, a), <u>1092</u> (mi), 980 (i)	1495 (mi, a), 1431 (i), 1395 (pi), <u>1092</u> (mi), 1003 (pi), 829 (i), 528 (i)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 21	1508 (mi, a), 1477 (mi, a), <u>1090</u> (mi), 980 (i)	1589 (i), 1497 (mi, a), 1395 (i), 1240 (i), 1163 (i), <u>1090</u> (mi), 827 (i), 527 (i), 447 (pi)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 22	<u>1493</u> (mi), <u>1433</u> (pi), 1179 (pi), 916 (i)	<u>1493</u> (mi), <u>1433</u> (pi), 1096 (pi), 748 (pi), 694 (i)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 23	1476 (mi, a) 1177 (i), 916 (mi), 870 (pi), <u>710</u> (i)	2922 (pi), 2855 (pi), 1493 (mi, a), 1368 (i), 1190 (i), 1177 (i), 1096 (i), 1013 (i), 806 (i), <u>710</u> (i), 613 (i) 523 (i), 507 (i)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 24	<u>1493</u> (mi), 1177 (pi), 916 (i), 710 (pi)	<u>1493</u> (mi), 1084 (i), 1013 (i), 820 (pi), 746 (pi), <u>710</u> (i), 548 (i), 501 (pi)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 25	<u>1493</u> (mi, a), <u>1163</u> (mi), 916 (mi), <u>712</u> (i)	1589 (mi), <u>1493</u> (mi, a), 1396 (pi), 1231 (mi, a), <u>1163</u> (mi), 1094 (i), 1013 (i), 827 (i), <u>712</u> (i) 527 (mi), 447 (i)

*pi = poco intensa

i = intensa

mi = muy intensa

a = ancha

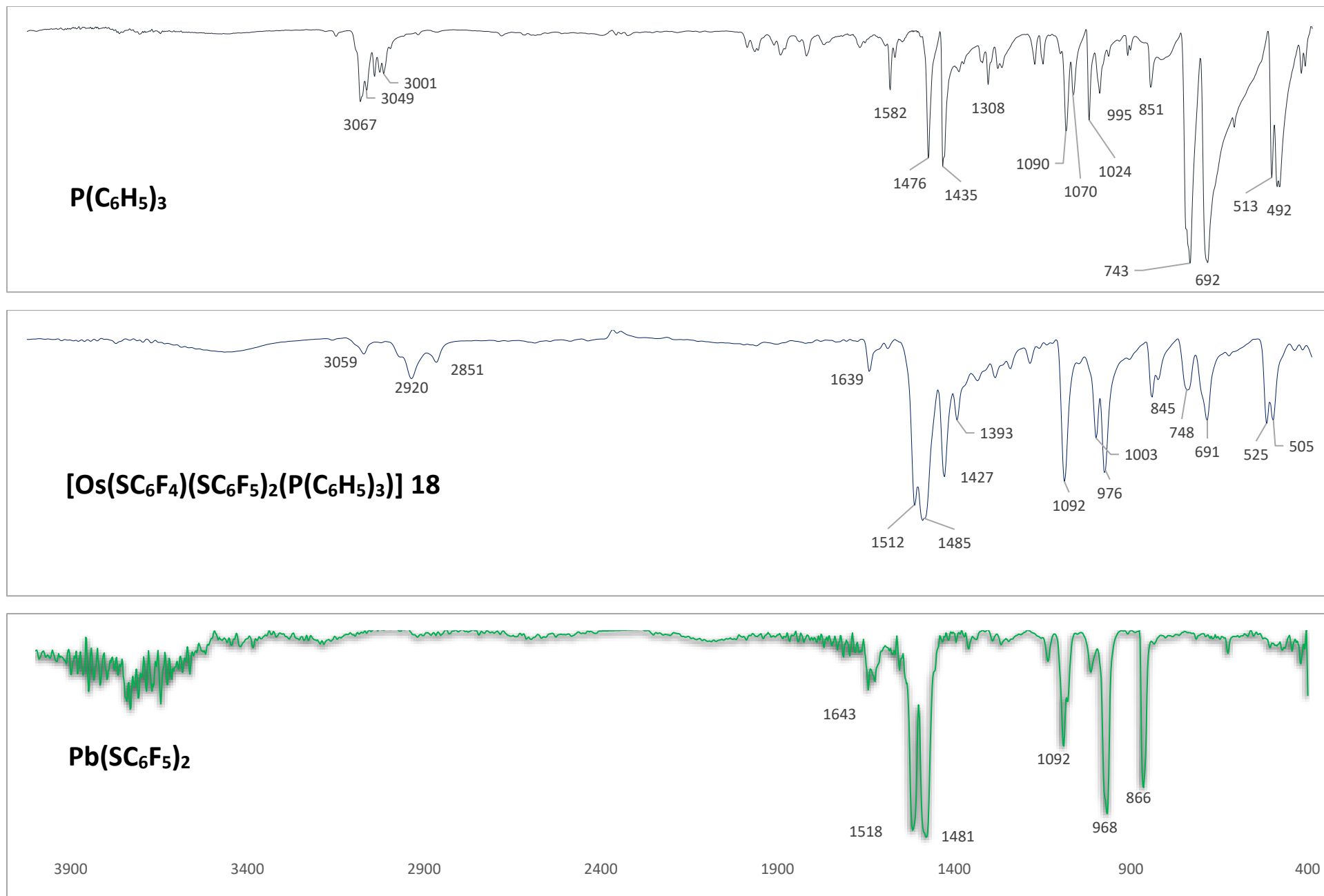


Figura 2.3.2. Comparación de espectros IR de 4000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (arriba hacia abajo): $P(C_6H_5)_3$, $[Os(SC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_5)_3)]$ **18**, $Pb(SC_6F_5)_2$.

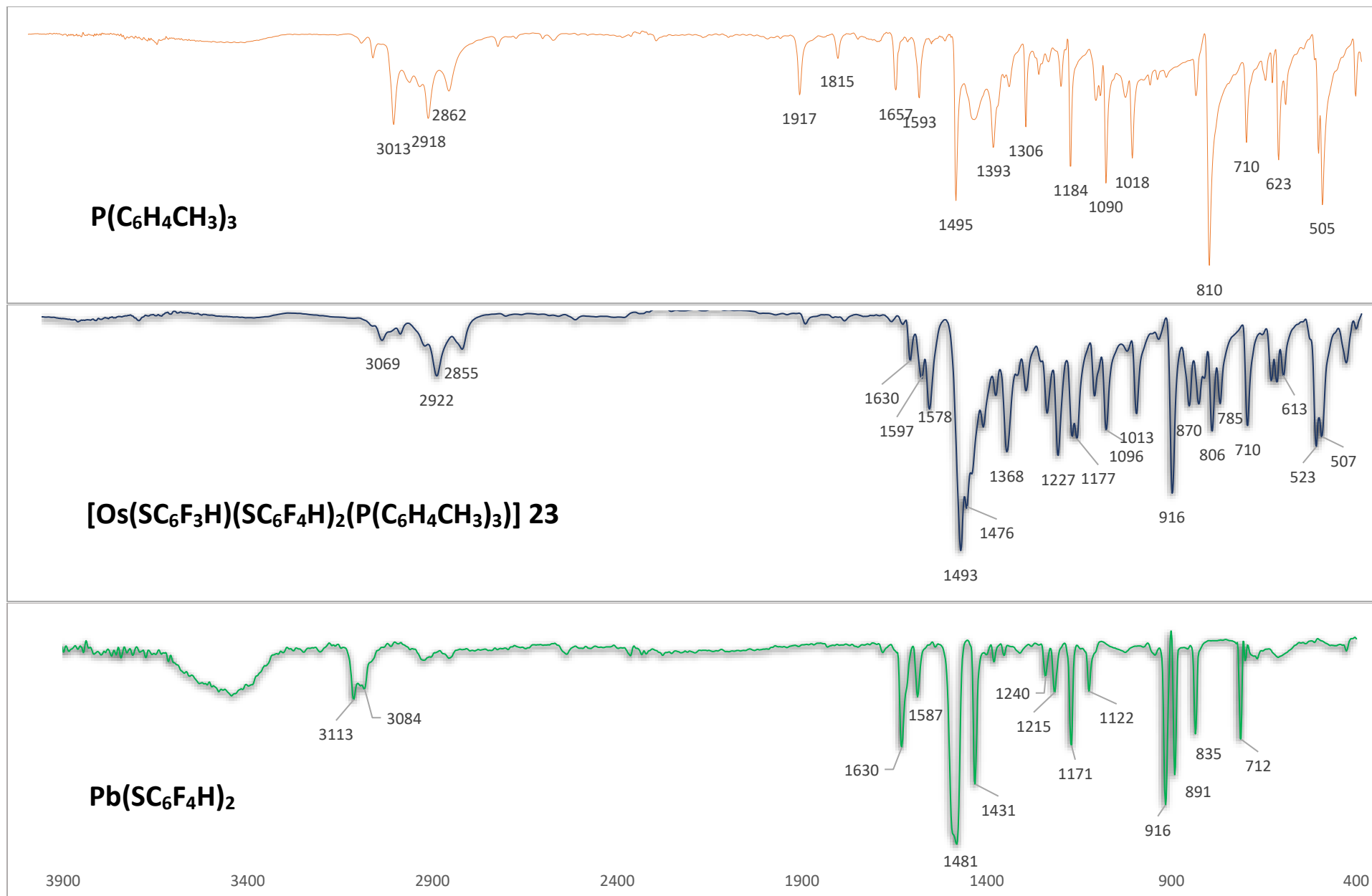


Figura 2.3.3. Comparación de espectros IR de 4000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (arriba hacia abajo): $P(C_6H_4CH_3)_3$, $[Os(SC_6F_3H)(SC_6F_4H)_2(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ **23**, $Pb(SC_6F_4H)_2$.

2.3.3 Espectrometría de Masas

Los espectros de masas-FAB⁺ de la serie de compuestos organometálicos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25** se muestran en el Apéndice 2.3. En la Figura 2.3.4 se muestra el espectro del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21**, y en la Figura 2.3.5 el de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ **24**. El análisis de estos espectros permite identificar el nuevo ligante $^{-2}\text{F}_4\text{C}_6\text{So}^{-2}\text{HF}_3\text{C}_6\text{S}$, ya que con la espectroscopía IR solamente se pudieron identificar por comparación los ligantes tiolato y fosfina, y además estos espectros permiten deducir la formulación exacta de los nuevos compuestos, ya que para todos, excepto **20**, se presenta la señal correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]^+$ (con intensidades del 4% al 22%), también se observan las señales $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]^+$ (con intensidades del 2% al 17%) y $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_4\text{Z} - \text{C}_6\text{F}_4\text{Z} - \text{H}]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{S})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]^+ - \text{H}$ (con intensidades del 2% al 55%). La Tabla 2.3.3 resume las principales señales observadas en la serie completa de compuestos **18-25** junto con sus intensidades. En la Tabla 2.3.4 se muestran las expansiones de los picos correspondientes al ion molecular $[\text{M}^+]$ para **18, 19, 21-25** o $[\text{M}^+ - \text{H}]$ para **20**, comparándose con las calculadas con el programa MASS_WIN, donde en general se observa una buena coincidencia entre la distribución isotópica calculada y la experimental.

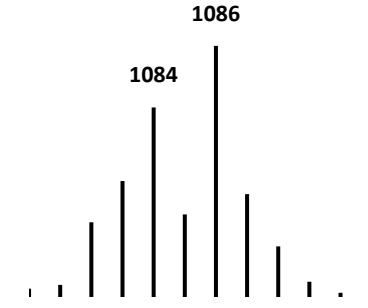
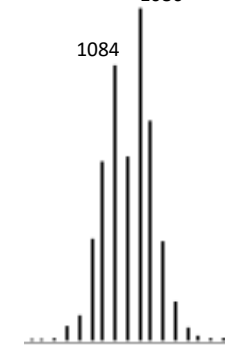
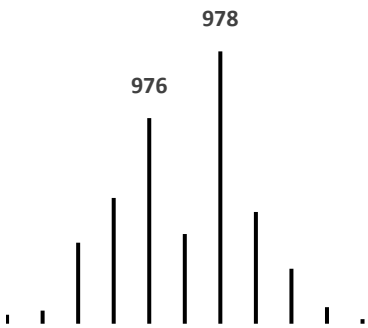
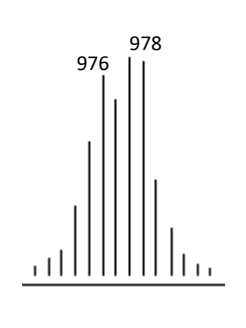
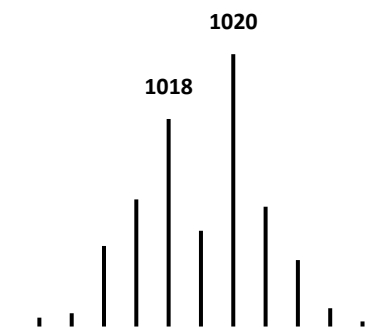
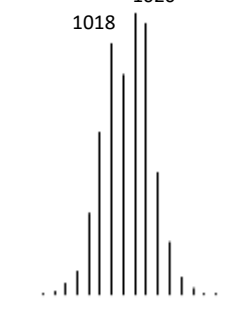
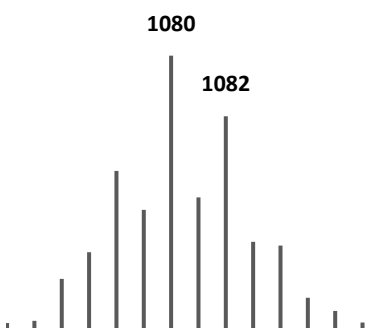
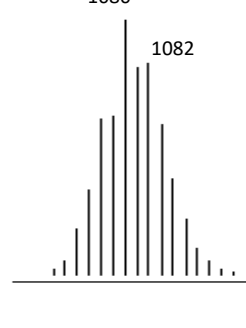
Tabla 2.3.3. Principales señales presentadas en los espectros de masas-FAB de los productos **18-25**.

P	M ⁺ o M ⁺ – H	m/z, I	M ⁺ – SC ₆ F ₄ Z	m/z, I	M ⁺ – SC ₆ F ₄ Z – C ₆ F ₄ Z – H	m/z, I
18	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁺	1032, 11 %	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁺	833, 8 %	[Os(SC ₆ F ₄)(S)(P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁺ - H	665, 3 %
19	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	1074, 22 %	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	875, 17 %	[Os(SC ₆ F ₄)(S)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺ - H	707, 4 %
20	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] ⁺ - H y [Os(SOC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] ⁺ - H	1133, 11 % 1149, 15 %	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] ⁺	935, 10 %	[Os(SC ₆ F ₄)(S)(P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] ⁺ - H	767, 4 %
21	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺	1086, 22 %	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺	887, 11 %	[Os(SC ₆ F ₄)(S)(P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺ - H	719, 5 %
22	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁺	978, 4 %	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H)(P(C ₆ H ₅) ₃)] ⁺	797, 2 %		
23	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	1020, 14 %	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	839, 13 %	[Os(SC ₆ F ₃ H)(S)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺ - H	690, 2 %
24	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] ⁺	1080, 17 %	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H)(P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] ⁺	899, 11 %	[Os(SC ₆ F ₃ H)(S)(P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] ⁺ - H	750, 5 %
25	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺	1032, 16 %	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H)(P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺	851, 10 %	[Os(SC ₆ F ₃ H)(S)(P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺ - H	702, 3 %

P = producto, I = intensidad

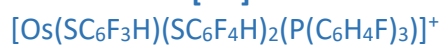
Tabla 2.3.4. Comparación de los patrones de distribución isotópica calculados y experimentales para los iones M^+ o $M^+ - H$ de los compuestos **18-25**.

Compuesto Ion m/z	Patrón Calculado	Expansión de patrón experimental
Compuesto 18 $[M^+]$ $[Os(SC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_5)_3)]^+$ $m/z = 1032$		
Compuesto 19 $[M^+]$ $[Os(SC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4CH_3)_3)]^+$ $m/z = 1074$		
Compuesto 20 $[M^+] - H$ $[Os(SC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4Cl)_3)]^+ - H$ $m/z = 1133$		

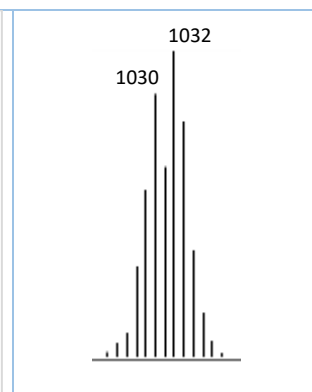
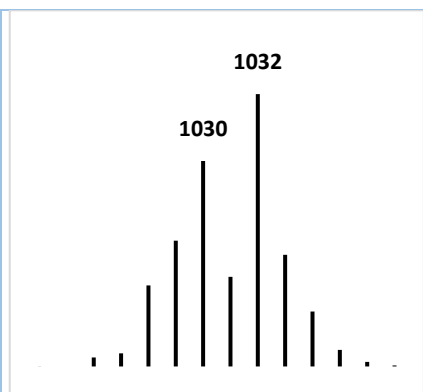
Compuesto 21 [M⁺] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]^+$ $m/z = 1086$	 Mass spectrum of Compuesto 21. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 1086. Other significant peaks are labeled at m/z 1084.	 Reference mass spectrum for Compuesto 21. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 1086. Other significant peaks are labeled at m/z 1084.
Compuesto 22 [M⁺] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ $m/z = 978$	 Mass spectrum of Compuesto 22. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 978. Other significant peaks are labeled at m/z 976.	 Reference mass spectrum for Compuesto 22. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 978. Other significant peaks are labeled at m/z 976.
Compuesto 23 [M⁺] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]^+$ $m/z = 1020$	 Mass spectrum of Compuesto 23. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 1020. Other significant peaks are labeled at m/z 1018.	 Reference mass spectrum for Compuesto 23. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 1020. Other significant peaks are labeled at m/z 1018.
Compuesto 24 [M⁺] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]^+$ $m/z = 1080$	 Mass spectrum of Compuesto 24. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 1080. Other significant peaks are labeled at m/z 1082.	 Reference mass spectrum for Compuesto 24. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 1080. Other significant peaks are labeled at m/z 1082.

Compuesto 25

[M⁺]



$m/z = 1032$



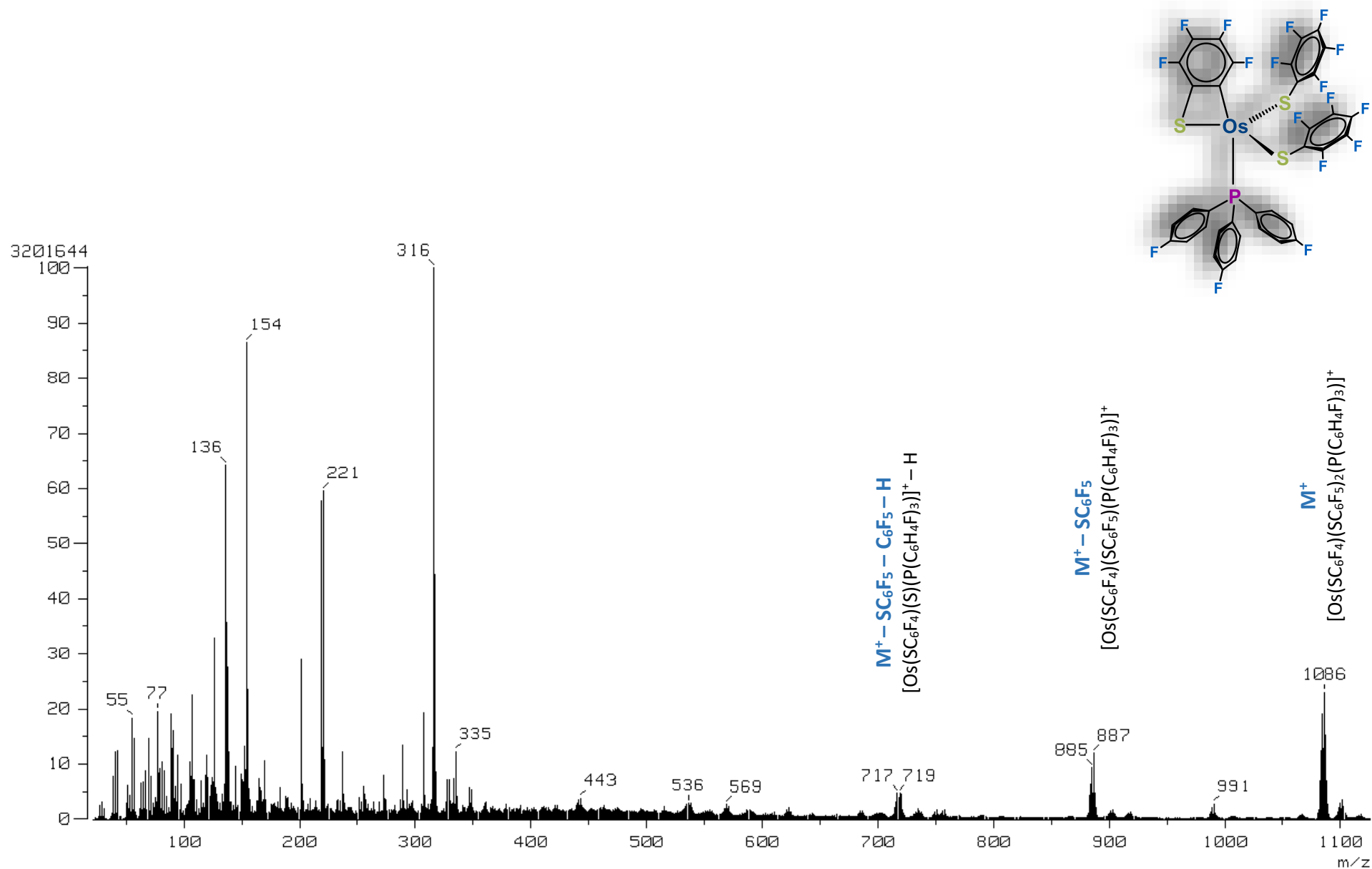


Figura 2.3.4. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3))]^+$ 21.

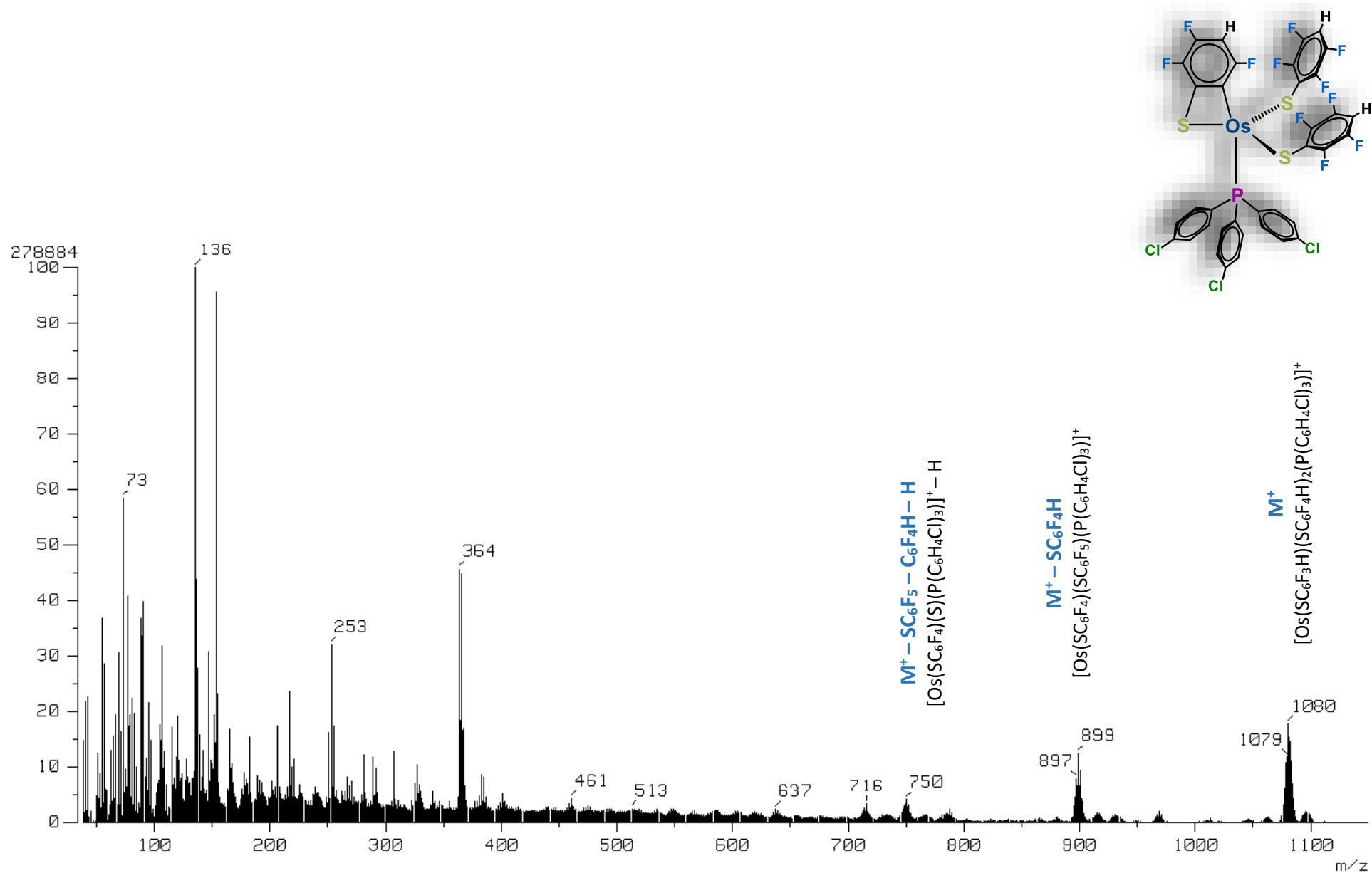


Figura 2.3.5. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]^+$ **24**.

2.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los compuestos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25** se estudiaron por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, COSY $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ y HMQC $^{19}\text{F}-^{31}\text{P}$ para corroborar la presencia de los ligantes tiolato, fosfina y los nuevos ligantes ortometalados ($^{-2}\text{SC}_6\text{F}_4$ ó $^{-2}\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$) y para investigar su geometría.

2.3.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25**

Los espectros se llevaron a cabo a temperatura ambiente a 500 MHz usando cloroformo deuterado como disolvente, tomando como referencia la señal residual de cloroformo no deuterado ($\delta = 7.26$ ppm).

Los espectros de RMN- ^1H de los compuestos **18-25** se muestran en el Apéndice 2.3. El espectro de RMN- ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18** muestra sólo señales de átomos de hidrógeno aromáticos, lo que es consistente con la formulación del compuesto, así a campo bajo se presenta un conjunto de tres multipletes con integrales relativas 2:1:2 lo que nos permite diferenciar a los hidrógenos *meta*, *para* y *orto* de la trifenilfosfina. En el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **19** (Figura 2.3.6) se observan dos dobletes de dobletes en la zona aromática con integrales relativas 2:2 correspondientes a los hidrógenos *orto* y *meta* de los anillos aromáticos de la tris(*p*-tolil)fosfina, además, a campo más alto en la zona alifática, se observa una señal simple perteneciente a los hidrógenos metílicos de los tolilos de la fosfina con una integral relativa de 3. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ **20** se pueden apreciar a campo bajo en la zona aromática dos señales con integrales relativas 2:2, la señal a campo bajo es un doblete de dobletes correspondiente a los hidrógenos *meta* de la tris(*p*-clorofenil)fosfina y a campo un poco más alto otro doblete de dobletes que se asigna a los hidrógenos *orto* de la fosfina. Para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21** se observa en la zona aromática, a campo bajo, un multiplete que integra para 2 correspondiente a los hidrógenos *meta* de la tris(*p*-fluorofenil)fosfina y a campo un poco más alto otra señal múltiple con una integral mayor a 2 correspondiente a los hidrógenos *orto* de la fosfina más el hidrógeno del cloroformo residual no deuterado del disolvente con quien se traslapa.

Por otra parte, los espectros de RMN- ^1H de los compuestos **22-25** son análogos a los anteriores en función de la fosfina presente, sin embargo, todos presentan adicionalmente en la zona aromática otras dos señales que en todos los casos integran 2:1 y son respectivamente: un multiplete que muestra el aspecto general del triplete de triplete típico de los grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4$ y, a campo un poco más alto, otro multiplete correspondiente al grupo $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$. Así, en el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22** en la zona aromática a campo bajo encontramos un multiplete con una integral relativa de 15 correspondiente a los hidrógenos

orto, *meta* y *para* de la trifenilfosfina, a campo un poco más alto se observa un multiplete con integral relativa de 2, correspondiente a los dos grupos SC₆F₄H equivalentes, y enseguida otro multiplete de integral relativa igual a 1 asignada al nuevo grupo SC₆F₃H. Para el compuesto [Os(SC₆F₃H)(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₄CH₃)₃)] **23** (Figura 2.3.7) el espectro muestra 5 señales, dos dobletes de dobletes a campo bajo en la zona aromática con integrales relativas 6:6 que corresponden con los hidrógenos *orto* y *meta* de la tris(*p*-tolil)fosfina, a campo más alto observamos el multiplete correspondiente a los dos grupos SC₆F₄H con una integral relativa de 2, seguida de otro multiplete que integra para 1 correspondiente al grupo SC₆F₃H y, finalmente, en la zona alifática se encuentra un singulete que corresponde a los hidrógenos metílicos de la fosfina con una integral relativa de 9. Para el compuesto [Os(SC₆F₃H)(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₄Cl)₃)] **24** se pueden apreciar a campo bajo en la zona aromática dos dobletes de dobletes con integrales relativas de 6:6 atribuidos a los hidrógenos *meta* y *orto* de la tris(*p*-clorofenil)fosfina, a campo más alto observamos el multiplete correspondiente a los dos grupos SC₆F₄H con una integral relativa de 2, seguido de un multiplete que integra para 1 perteneciente al grupo SC₆F₃H. Finalmente, para el compuesto [Os(SC₆F₃H)(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₄F)₃)] **25** en la zona aromática a campo bajo se encuentra una señal múltiple que integra para 6 la cual se asigna a los hidrógenos *meta* de la tris(*p*-fluorofenil)fosfina y a campo un poco más alto otra señal múltiple que corresponde a los hidrógenos *orto* de la fosfina con una integral relativa superior a 6 por encontrarse parcialmente traslapada con la señal de cloroformo residual no deuterado, a campo más alto todavía en la zona aromática observamos el multiplete correspondiente a los dos grupos SC₆F₄H con una integral de 2, seguida finalmente de una señal múltiple que integra para 1 perteneciente al grupo SC₆F₃H.

La Tabla 2.3.5 condensa la información extraída de los ocho espectros de RMN-¹H de los compuestos **18-25**.

Tabla 2.3.5. Resumen de los espectros de RMN de ^1H a 500 MHz, en CDCl_3 a T. A., de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH_3 , Cl, F) **18-25**.

Compuesto	δ , multiplicidad,* asignación, J		
	Hidrógenos aromáticos de la fosfina	Hidrógenos aromáticos de tiolatos	Hidrógenos de sustituyente para en la fosfina
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 18	7.71-7.67 ppm, m, 6Ho ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 7.64-7.60 ppm, m, 3Hp ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 7.57-7.54 ppm, m, 6Hm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)	-----	-----
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 19	7.373 ppm, dd, 6Ho ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$) $^3J_{\text{HoP}} = 10.9$ Hz, $^3J_{\text{HoHm}} = 8.2$ Hz 7.314 ppm, dd, 6Hm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$) $^3J_{\text{HmHo}} = 8.4$ Hz $^3J_{\text{HmHm}'} = 2.2$ Hz	-----	2.44 ppm, s, 9H CH_3
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 20	7.537, dd, 6Hm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$) $^3J_{\text{HmHo}} = 8.4$ Hz $^3J_{\text{HmHm}'} = 1.8$ Hz 7.414 ppm, dd, 6Ho ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$) $^3J_{\text{HoP}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{HoHm}} = 8.5$ Hz	-----	-----
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 21	7.51-7.46 ppm, m, 6Hm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$) 7.28-7.24 ppm, m, 6Ho ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$) + CHCl_3	-----	-----

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 22	7.56-7.52 ppm, m, 15H ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)	7.05-6.98 ppm, m, 2H ($2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$) 5.86-5.81 ppm, m, 1H ($\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$)	-----
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 23	7.407 ppm, dd, 6Ho ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$) $^3J_{\text{HoP}} = 10.92$ Hz, $^3J_{\text{HoHm}} = 8.22$ Hz 7.310, dd, 6Hm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$) $^3J_{\text{HmHo}} = 8.23$ Hz $^3J_{\text{HmHm}'} = 2.31$ Hz	7.03-6.97 ppm, m, 2H ($2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$) 5.85-5.80 ppm, m, 1H ($\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$)	2.44 ppm, s, 9H CH_3
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 24	7.533, dd, 6Hm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$) $^3J_{\text{HmHo}} = 8.6$ Hz $^3J_{\text{HmHm}'} = 2.0$ Hz 7.447 ppm, dd, 6Ho ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$) $^3J_{\text{HoP}} = 10.59$ Hz, $^3J_{\text{HoHm}} = 8.51$ Hz	7.07-7.01 ppm, m, 2H ($2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$) 5.88-5.83 ppm, m, 1H ($\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$)	-----
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 25	7.54-7.49 ppm, m, 6Hm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$) 7.27-7.23 ppm, m, 6Ho ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$) + CHCl_3	7.07-7.01 ppm, m, 2H ($2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$) 5.88-5.83 ppm, m, 1H ($\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$)	-----

δ = desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal residual de disolvente no deuterado. *Singulete (s), doblete de dobletes (dd), multiplete (m). J = constante de acoplamiento.

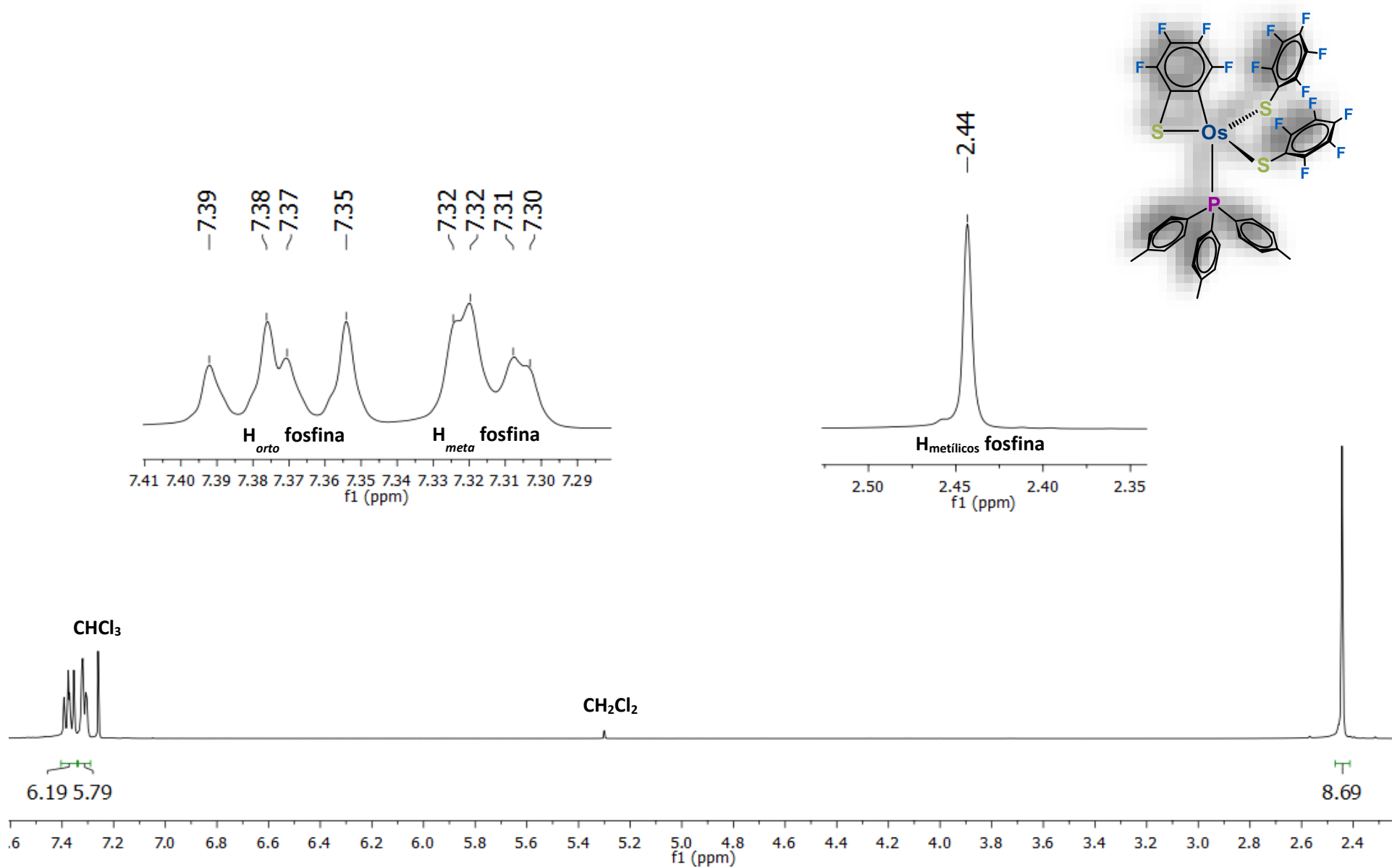


Figura 2.3.6. Espectro de RMN- ^1H a 500 MHz, en CDCl_3 a T.A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **19**.

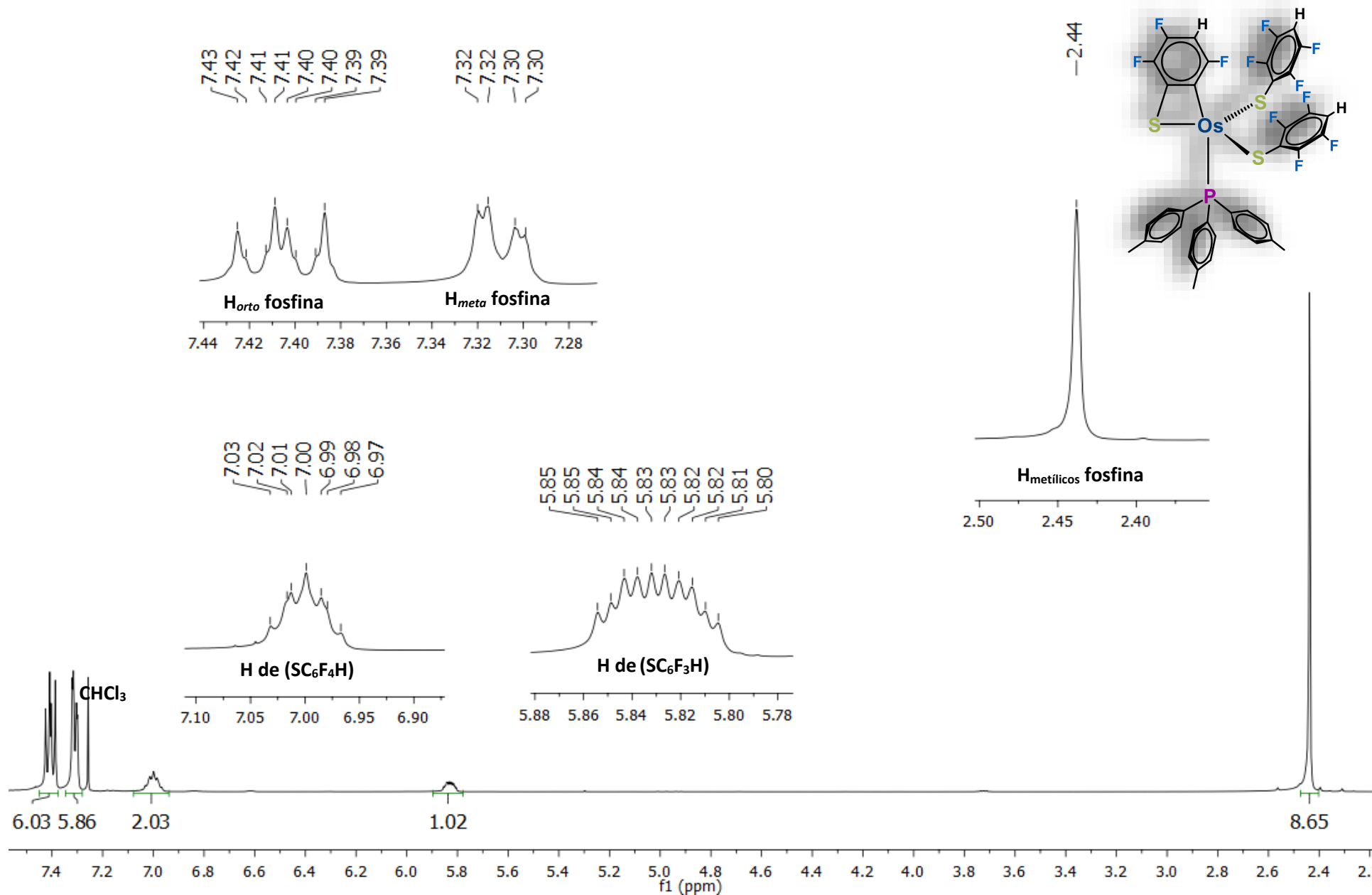


Figura 2.3.7. Espectro de RMN- ^1H a 500 MHz, en CDCl_3 a T.A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **23**.

2.3.4.2 Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) **18-25**

Las Figuras 2.3.8 y 2.3.9 muestran respectivamente los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **19** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **23**, se puede observar que el primero, con el ligante ortometalado $^{-2}\text{SC}_6\text{F}_4$, consiste de un triplete, en cambio el segundo, con el ligante ortometalado $^{-2}\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$ aparece como un doblete. Estas inesperadas multiplicidades son sistemáticamente exhibidas por los otros miembros de las respectivas subfamilias, **18-21** por un lado y **22-25** por el otro. La Tabla 2.3.6 condensa la información de todos estos espectros, los cuales se muestran completos en el Apéndice 2.3.

Tabla 2.3.6. Asignación de señales de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202 MHz, en CDCl_3 a T. A., de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) **18-25**.

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 18	17.92	Doblete de dobletes (pt) $J_{\text{PF}} = 9.78 \text{ Hz}, J_{\text{PF}} = 9.44 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{PF}} \cong ^5J_{\text{PF}} \cong 9.61 \text{ Hz}$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 19	15.76	Doblete de dobletes (pt) $J_{\text{PF}} = 10.31 \text{ Hz}, J_{\text{PF}} = 9.83 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{PF}} \cong ^5J_{\text{PF}} \cong 10.07 \text{ Hz}$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 20	17.29	Doblete de dobletes (pt) $J_{\text{PF}} = 9.50 \text{ Hz}, J_{\text{PF}} = 9.09 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{PF}} \cong ^5J_{\text{PF}} \cong 9.29 \text{ Hz}$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 21	16.46	Doblete de doblete (pt) $J_{\text{PF}} = 9.97 \text{ Hz}, J_{\text{PF}} = 9.39 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{PF}} \cong ^5J_{\text{PF}} \cong 9.68 \text{ Hz}$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 22	18.54	Doblete $^4J_{\text{PF}} = 6.71 \text{ Hz}$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 23	16.38	Doblete $^4J_{\text{PF}} = 7.45 \text{ Hz}$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ 24	17.90	Doblete $^4J_{\text{PF}} = 7.32 \text{ Hz}$
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 25	17.07	Doblete $^4J_{\text{PF}} = 7.13 \text{ Hz}$

pt = pseudotriplete

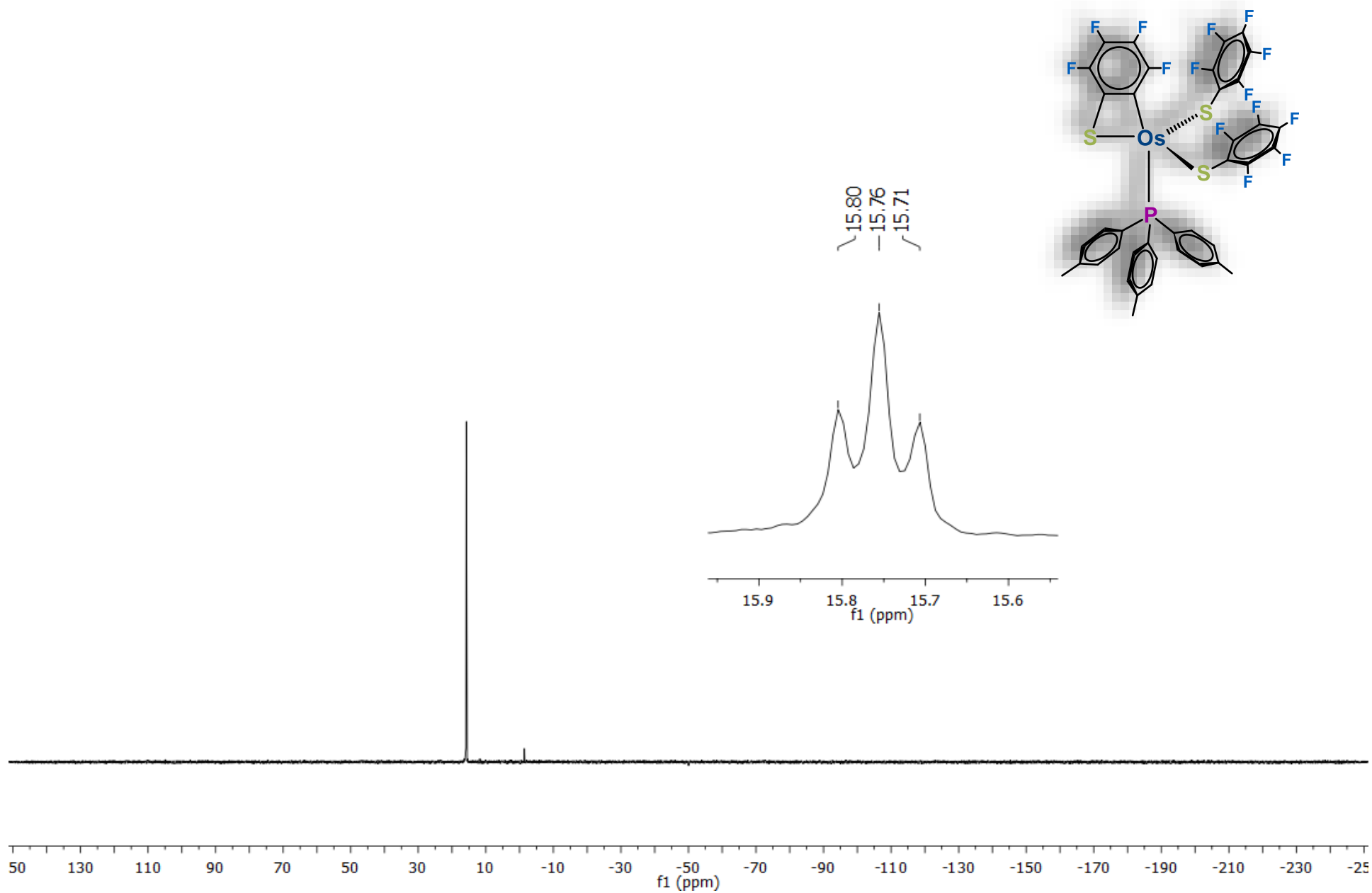


Figura 2.3.8. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202 MHz, en CDCl_3 a T.A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **19**.

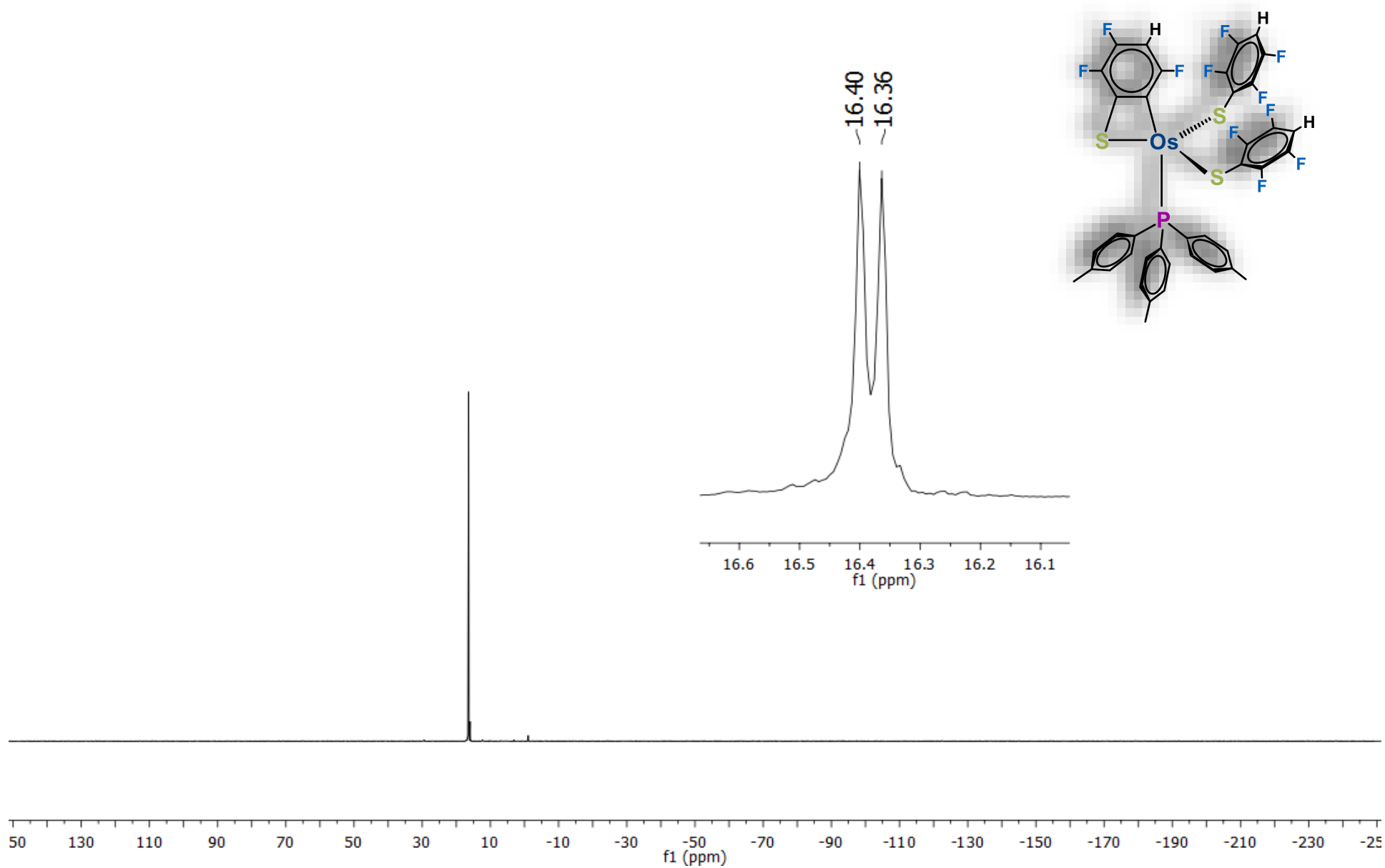


Figura 2.3.9. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202 MHz, en CDCl_3 a T.A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **23**.

La explicación de la multiplicidad triplete en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **18-21** es que el átomo de fósforo se acopla vía *trans* a dos átomos de flúor, *orto* y *meta* al carbono *ipso* del ligante ortometalado $^2\text{SC}_6\text{F}_4$, con constantes de acoplamiento a 4 y a 5 enlaces muy semejantes, generando así un doblete de dobletes con aspecto de triplete, es decir, un pseudotriplete (pt). Esta explicación se esquematiza en la Figura 2.3.10.

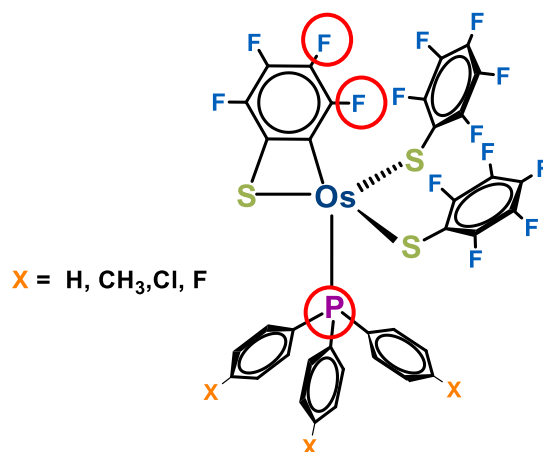


Figura 2.3.10. Acoplamiento P-F a cuatro y cinco enlaces vía *trans* en los compuestos **18-21**.

Por otra parte, la explicación de la multiplicidad doblete en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **22-25** es que el átomo de fósforo se acopla vía *trans* a un solo átomo de flúor, aquel *orto* al carbono *ipso* del ligante *orto*-metalado $^2\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$, generando así un doblete por este acoplamiento a 4 enlaces, esto es asumiendo que el sustituyente *meta* al carbono *ipso* vía *trans* es un átomo de hidrógeno como se esquematiza en la Figura 2.3.11 y dado que el espectro es desacoplado de protio.

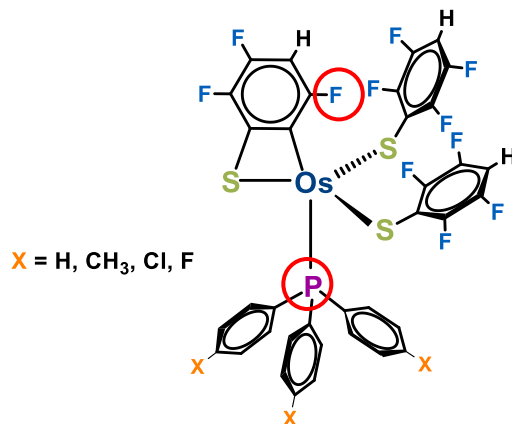


Figura 2.3.11. Acoplamiento P-F a cuatro enlaces vía *trans* en los compuestos **22-25**.

2.3.4.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25**

El análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F se llevó a cabo para investigar la estructura molecular de los compuestos en disolución y poder así corroborar la presencia de los nuevos ligantes $^{-2}\text{F}_4\text{C}_6\text{S}$ o $^{-2}\text{HF}_3\text{C}_6\text{S}$ y que efectivamente se ha llevado a cabo la activación del enlace C-F_{orto}. Los espectros se realizaron a temperatura ambiente usando CDCl_3 como disolvente.

Los espectros de RMN de ^{19}F a T. A. de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-21** (Apéndice 2.3) muestran un conjunto de cuatro señales para el anillo ortometalado $^{-2}\text{SC}_6\text{F}_4$ con integrales relativas de 1:1:1:1, dos son multipletes y dos son tripletes, las cuales corresponden a los cuatro átomos de flúor presentes en el anillo correspondiente etiquetado como **a** en las estructuras moleculares representadas sobre los espectros. Es de esperarse que estas cuatro señales presenten diferentes desplazamientos químicos, debido a que los cuatro átomos de flúor del grupo SC_6F_4 son químicamente inequivalentes. Además de esto, debido a que los complejos tienen dos ligantes pentafluorotiofenolatos, también se espera que aparezcan tres señales con integrales 4:2:4 de los flúores *orto*, *para* y *meta* de estos dos grupos SC_6F_5 , en el supuesto caso de que ambos sean equivalentes, sin embargo, en los cuatro casos aparecen cinco señales en lugar de las tres esperadas. Las integrales relativas de estas señales son 2:2:2:2:2 integrando para un total de diez átomos de flúor pertenecientes a los dos ligantes tiolato. La presencia de estas cinco señales, nos indican que los sustituyentes de los tiolatos no poseen un libre giro en torno a sus enlaces C-S, y a la vez indica que los dos tiolatos sí son equivalentes porque se presenta una sola señal de los dos átomos de flúor en posición *para*. Adicionalmente, en el espectro del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ **21** (Figura 2.3.12) aparece una señal a campo bajo, con integral relativa de 3, que corresponde al sustituyente flúor *para* de los tres anillos aromáticos de la fosfina.

Por lo tanto, se propone un arreglo espacial donde los dos átomos de flúor *orto*, así como los *meta* de cada tiolato son inequivalentes debido a una restricción para rotar en torno a sus enlaces C-S, y con los dos sustituyentes de los tiolatos orientados en posiciones equivalentes, es decir, que en el arreglo espacial aún en disolución, a temperatura ambiente cada anillo tiolato presenta un flúor *orto* en un ambiente químico y el otro átomo de flúor *orto'* en un ambiente químico diferente, y ocurre algo análogo con sus átomos de flúor en posiciones *meta*, de modo tal que ambos tiolatos son equivalentes. De hecho, así es la manera como aparecen los sustituyentes tiolatos en la estructura en estado sólido encontrada por difracción de rayos-X en tres de los compuestos de esta serie.

Los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **22-25** (Apéndice 2.3) muestran un conjunto de tres señales para el anillo *orto*-metalado $^{-2}\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$ con integrales relativas de 1:1:1, un doblete, un doblete de dobletes de dobletes y un doblete de dobletes, las cuales corresponden a los tres átomos de flúor presentes en el anillo etiquetado como **a** en las estructuras moleculares representadas

sobre los espectros. Estas tres señales presentan diferentes desplazamientos químicos, debido a que los tres átomos de flúor del grupo $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$ son químicamente inequivalentes. Además de esto, debido a que los complejos contienen dos ligandos 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolatos, es de esperarse que generen dos señales con integrales 4:4, de los flúores *orto* y *meta* de estos dos anillos, en el caso de que estos dos grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ sean equivalentes. Sin embargo, en los cuatro casos aparecen cuatro señales 2:2:2:2, las cuales integran para un total de ocho átomos de flúor pertenecientes a los dos ligandos tetrafluorotiofenolatos. La presencia de estas cuatro señales nos indica que, análogamente a la serie **18-21**, los sustituyentes de los tiolatos en la serie **22-25** tampoco poseen un libre giro entorno al enlace C-S debido al impedimento estérico del compuesto, es decir, que en el arreglo espacial aún en disolución, a temperatura ambiente cada anillo tiolato presenta un flúor *orto* en un ambiente químico y el otro flúor *orto'* en otro ambiente químico, y una situación análoga ocurre con sus átomos de flúor *meta* y *meta'*, de modo tal que ambos tiolatos son equivalentes. Adicionalmente, en el espectro del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ **25** (Figura 2.3.13) aparece una señal a campo bajo, con integral relativa de 3, que corresponde al sustituyente flúor *para* de los tres anillos aromáticos de la fosfina.

Los espectros de RMN de ^{19}F para todos los compuestos de la serie **18-25** y sus asignaciones se resumen en la Tabla 2.3.7.

Tabla 2.3.7. Asignación de señales de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T.A., de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH_3 , Cl, F) **18-25**.

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad* J	Asignación	Integral Relativa
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 18	-131.90	da $^3J_{\text{FoFm}} = 24.8 \text{ Hz}$	$\text{F}_{\text{orto}} \text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-132.90	da $^3J_{\text{Fo}'\text{Fm}'} = 16.7 \text{ Hz}$	$\text{F}_{\text{orto}'} \text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-136.36 a	m	F_a de SC_6F_4	1
	-136.48			
	-148.85	t $^3J = 18.6 \text{ Hz}$	F_a de SC_6F_4	1
	-150.94	t $^3J_{\text{FpFm}} = 20.4 \text{ Hz}$	$\text{F}_{\text{para}} \text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-155.43 a	m	F_a de SC_6F_4	1
	-155.55			
	-157.87	t $^3J = 18.7 \text{ Hz}$	F_a de SC_6F_4	1
	-160.55	sa	$\text{F}_{\text{meta}'} \text{SC}_6\text{F}_5$	2

	-162.63	sa	F_{meta} SC ₆ F ₅	2
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 19	-131.95	da $^3J_{FoFm} = 23.7$ Hz	F_{orto} SC ₆ F ₅	2
	-132.98	da $^3J_{Fo'Fm'} = 22.6$ Hz	$F_{orto'}$ SC ₆ F ₅	2
	-136.38 a -136.50	m	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-148.99	t $^3J = 19.1$ Hz	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-151.23	t $^3J_{FpFm} = 20.5$ Hz	F_{para} SC ₆ F ₅	2
	-155.63 a -155.74	m	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-158.16	t $^3J = 18.8$ Hz	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-160.70	sa	$F_{meta'}$ SC ₆ F ₅	2
	-162.76	sa	F_{meta} SC ₆ F ₅	2
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 20	-131.83	da $^3J_{FoFm} = 23.9$ Hz	F_{orto} SC ₆ F ₅	2
	-132.72	da $^3J_{Fo'Fm'} = 21.9$ Hz	$F_{orto'}$ SC ₆ F ₅	2
	-136.24 a -136.36	m	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-148.24	t $^3J = 18.6$ Hz	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-149.96	t $^3J_{FpFm} = 20.7$ Hz	F_{para} SC ₆ F ₅	2
	-154.67 a -154.79	m	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-156.99	t $^3J = 19$ Hz	F_a de SC ₆ F ₄	1
	-159.93	sa	$F_{meta'}$ SC ₆ F ₅	2
	-162.08	t $^3J_{FmFo} = 22.6$ Hz	F_{meta} SC ₆ F ₅	2
	-106.57 a -106.63	m	F_{para} P(C ₆ H ₄ F) ₃	3
	-131.96	da $^3J = 24.4$ Hz	F_{orto} SC ₆ F ₅	2

[Os(SC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄F)₃)] 21	-132.81	da $^3J = 17.4 \text{ Hz}$	<i>F_{orto'}</i> SC ₆ F ₅	2
	-136.21 a -136.32	m	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₄	1
	-148.48	t $J = 18.4 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₄	1
	-150.26	t $^3J = 20.6 \text{ Hz}$	<i>F_{para}</i> SC ₆ F ₅	2
	-154.87 a -154.98	m	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₄	1
	-157.25	t $J = 18.8 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₄	1
	-160.15	sa	<i>F_{meta'}</i> SC ₆ F ₅	2
	-162.27	sa	<i>F_{meta}</i> SC ₆ F ₅	2
[Os(SC₆F₃H)(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₅)₃)] 22	-112.80	da $J = 19.89 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₃ H	1
	-132.41	sa	<i>F_{orto}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-133.84	sa	<i>F_{orto'}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-136.325	ddd $J = 20.4 \text{ Hz}$ $J = 11.3 \text{ Hz}$ $J = 4.0 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₃ H	1
	-138.67	sa	<i>F_{meta'}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-140.28	sa	<i>F_{meta}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-154.845	td $J = 19.4 \text{ Hz}$ $J = 5.2 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₃ H	1
[Os(SC₆F₃H)(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₄CH₃)₃)] 23	-112.82	da $J = 18.5 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₃ H	1
	-132.46	sa	<i>F_{orto}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-133.91	sa	<i>F_{orto'}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-136.60	ddd $J = 20.3 \text{ Hz}$ $J = 11.8 \text{ Hz}$ $J = 4.1 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₃ H	1
	-138.79	sa	<i>F_{meta'}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-140.39	sa	<i>F_{meta}</i> SC ₆ F ₄ H	2
	-154.985	td $J = 19.5 \text{ Hz}$ $J = 5.3 \text{ Hz}$	<i>F_a</i> de SC ₆ F ₃ H	1

[Os(SC₆F₃H)(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₄Cl)₃)] 24	-112.64	da <i>J</i> = 18.1 Hz	F _a de SC ₆ F ₃ H	1
	-132.41	sa	F _{orto} SC ₆ F ₄ H	2
	-133.67	sa	F _{orto'} SC ₆ F ₄ H	2
	-135.525	ddd <i>J</i> = 20.5 Hz <i>J</i> = 11.1 Hz <i>J</i> = 4.1 Hz	F _a de SC ₆ F ₃ H	1
	-138.22	sa	F _{meta'} SC ₆ F ₄ H	2
	-139.89	sa	F _{meta} SC ₆ F ₄ H	2
	-154.335	td <i>J</i> = 19.7 Hz <i>J</i> = 5.0 Hz	F _a de SC ₆ F ₃ H	1
[Os(SC₆F₃H)(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₄F)₃)] 25	-107.11 a -107.17	m	F _{para} P(C ₆ H ₄ F) ₃	3
	-112.645	da <i>J</i> = 17.91 Hz	F _a de SC ₆ F ₃ H	1
	-132.48	sa	F _{orto} SC ₆ F ₄ H	2
	-133.77	sa	F _{orto'} SC ₆ F ₄ H	2
	-135.715	ddd <i>J</i> = 20.5 Hz <i>J</i> = 11.3 Hz <i>J</i> = 3.9 Hz	F _a de SC ₆ F ₃ H	1
	-138.30	sa	F _{meta'} SC ₆ F ₄ H	2
	-139.96	sa	F _{meta} SC ₆ F ₄ H	2
	-154.49	td <i>J</i> = 19.4 Hz <i>J</i> = 5.2 Hz	F _a de SC ₆ F ₃ H	1

* singlete ancho (sa), doblete (d), doblete ancho (da), doblete de dobletes (dd), doblete de dobletes de dobletes (ddd), multiplete (m).

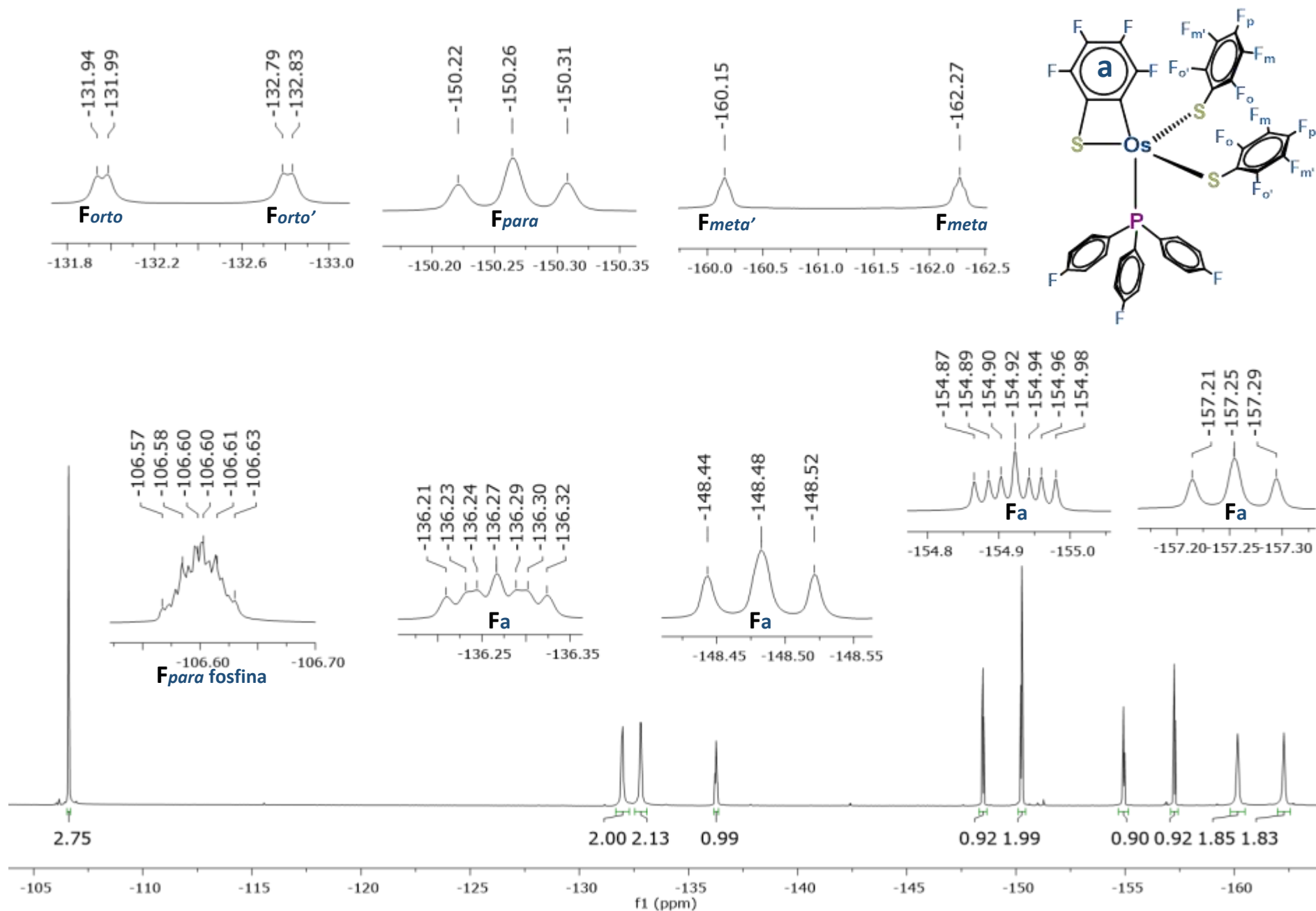


Figura 2.3.12. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21**.

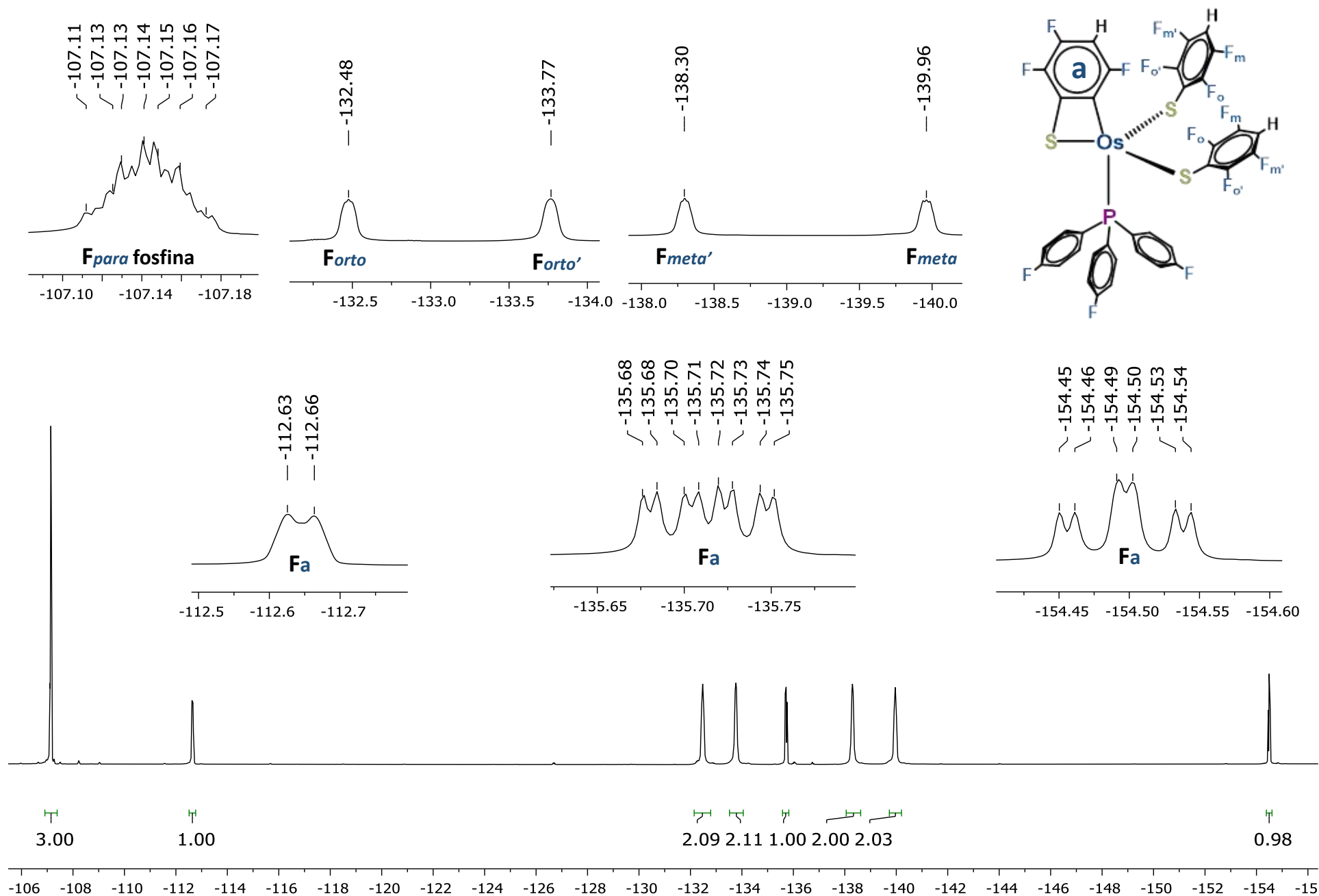


Figura 2.3.13. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3)_3)]$ **25**.

2.3.4.4 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-19 y 21-25**

La observación de rotación restringida alrededor del enlace C-S a través de la RMN de ^{19}F a TA en los compuestos **18-25** nos llevó a investigar su fluxionalidad a través de la RMN de ^{19}F a temperatura variable (TV). Específicamente se investigará si las dos señales de flúor *orto-orto'* y las *meta-meta'* de los dos tiolatos en cada molécula, con integrales relativas de 2:2 y 2:2 a T. A., “coalescen” al elevarse la temperatura, para dar lugar a una sola señal *orto* con integral de 4 y una sola señal *meta* también con integral de 4. Esto debido a que, a bajas temperaturas, se espera que las moléculas tengan menos movilidad, lo que hace que los ligantes $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ y $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ no tengan libre rotación en torno al enlace C-S, en cambio a altas temperaturas, se espera un libre giro en torno a este enlace, lo que permitirá que estas señales coalescan hasta formar una sola.

Es por ello que se obtuvieron espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable en el intervalo de $-14\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $75\text{ }^\circ\text{C}$ (Apéndice 2.3), con la finalidad de estudiar el comportamiento fluxional de estas estructuras utilizando tolueno deuterado, gracias a que posee un punto de ebullición alto ($111\text{ }^\circ\text{C}$) en comparación con otros disolventes de uso común. Las Figuras 2.3.14 y 2.3.15 muestran respectivamente los espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**. Para toda la serie de compuestos **18-25**, las señales correspondientes al ligante *orto*-metalado ($^2\text{-SC}_6\text{F}_4$ ó $^2\text{-SC}_6\text{F}_3\text{H}$) permanecen inafectadas en todo el intervalo de temperaturas. Por otra parte, para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18, 19 y 21**, los estudios muestran que a bajas temperaturas las señales *orto*, *orto'* y *meta*, *meta'* de los tiolatos se definen mejor, en cambio en el intervalo de temperaturas superiores a la T. A. registradas las señales de los flúores *orto* y *orto'* de los tiolatos experimentan un proceso de coalescencia alcanzando ésta, y evidentemente las señales de los flúores *meta* y *meta'* de estos tiolatos deben alcanzar su coalescencia a temperaturas más elevadas, sin embargo, por limitaciones del equipo de RMN utilizado no fue posible medir esta otra temperatura de coalescencia. No obstante, con esta medición es posible calcular el $\Delta G^\ddagger$ del proceso de rotación S- C_6F_5 . La Tabla 2.3.8 muestra la temperatura de coalescencia y los valores de energía libre de activación calculados con la ecuación de Eyring⁴⁴ de los compuestos **18, 19 y 21**. El compuesto **20** presenta descomposición tanto en disolución como en estado sólido, lo que no hizo posible llevar a cabo este estudio.

Un comportamiento similar ocurre para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **22-25**, con la diferencia de que ni las señales *orto*, *orto'* ni las *meta*, *meta'* de los tiolatos llegan a coalescer en el intervalo de temperaturas registrado, porque la temperatura de coalescencia es superior al límite que permite alcanzar el equipo utilizado.

Tabla 2.3.8. Temperaturas de coalescencia y $\Delta G^\ddagger$ de la rotación S-C₆F₅ de los compuestos **18**, **19** y **21**.

Compuesto	Temperatura de coalescencia de las señales <i>F_{orto}</i> y <i>F_{orto}'</i> de los SC ₆ F ₅	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 18	67 °C	19.48
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 19	72 °C	19.74
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 21	62 °C	19.29

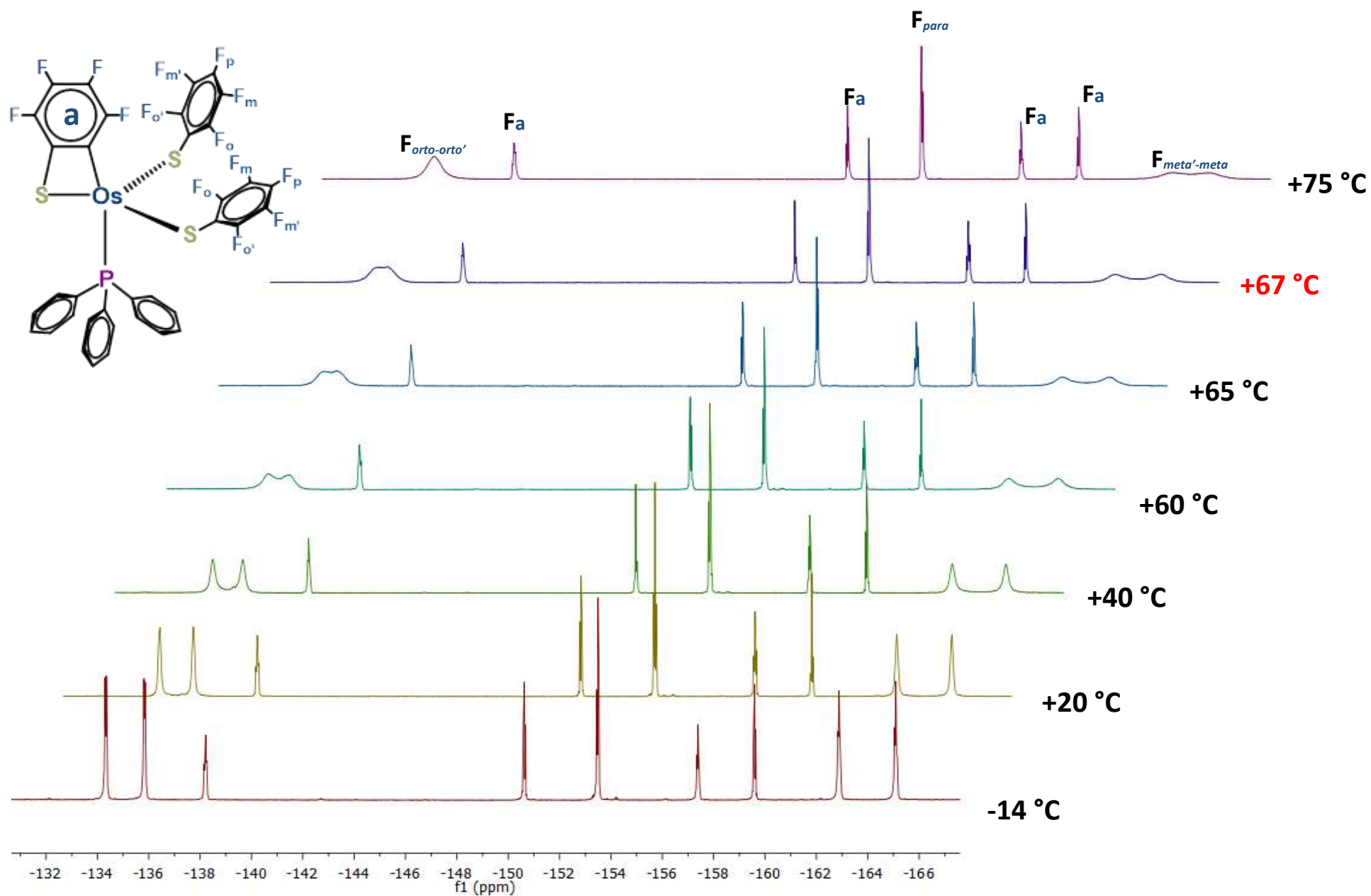


Figura 2.3.14. Espectros de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ a Temperatura Variable, del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**.

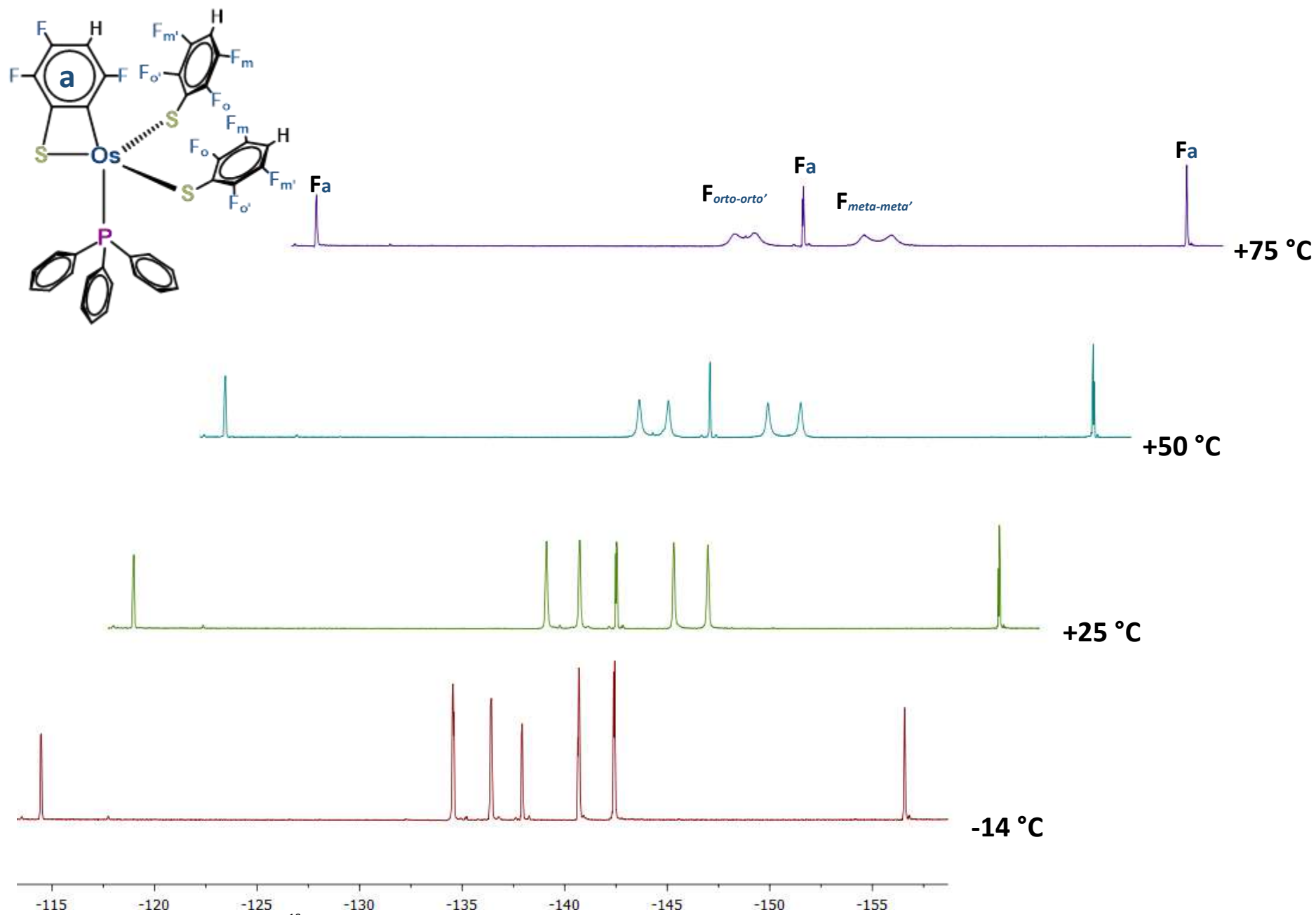


Figura 2.3.15. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ a Temperatura Variable, del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**.

2.3.4.5 Espectroscopía de RMN bidimensional COSY ^{19}F - ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) **18-25**

Con la intención de corroborar la asignación de las señales en los espectros de RMN de ^{19}F , se llevaron a cabo experimentos bidimensionales de COSY ^{19}F - ^{19}F de los compuestos **18-25** a temperatura ambiente (Apéndice 2.3). Gracias a éstos, fue posible corroborar la asignación de las señales cuyas integrales son 1:1:1:1 al grupo SC_6F_4 en los compuestos **18-21** y la de las señales con integrales relativas de 1:1:1 al grupo $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$ en los compuestos **22-25**. También se corrobora que en los conjuntos de señales 2:2:2:2:2 de los grupos tiolatos en los compuestos **18-21**, las señales *orto* y *orto'* correlacionan respectivamente con *meta* y *meta'* y ambas últimas correlacionan con la misma y única señal *para*. De manera análoga para los compuestos **22-25**, las señales *orto* y *orto'* correlacionan respectivamente con *meta* y *meta'*. Las Figuras 2.3.16 y 2.3.17 muestran las correlaciones de señales mencionadas para los compuestos **18** y **22**, respectivamente.

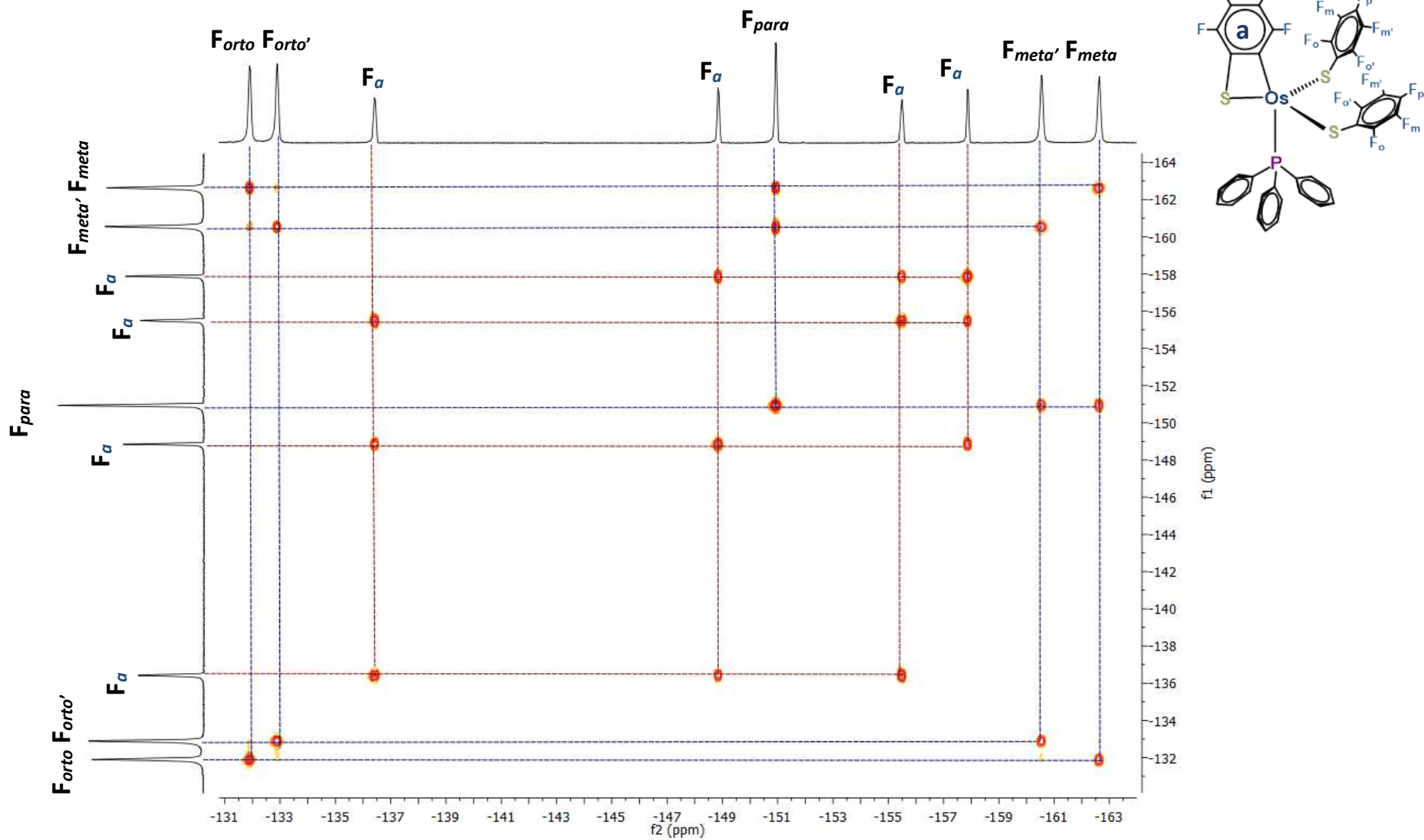


Figura 2.3.16. Espectro de RMN COSY ^{19}F - ^{19}F , en CDCl_3 a T. A., del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**.

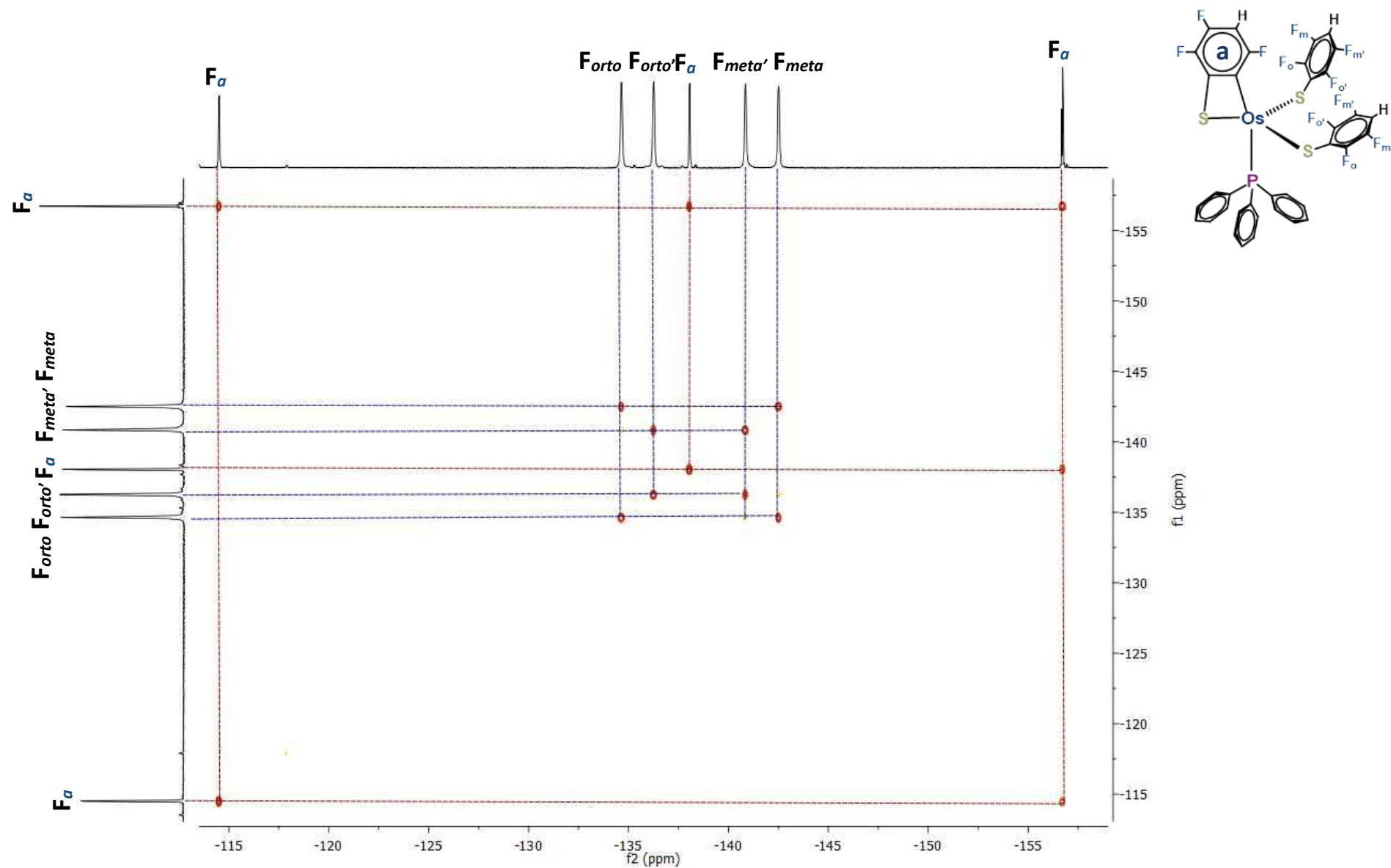


Figura 2.3.17. Espectro de RMN COSY ^{19}F - ^{19}F , en CDCl_3 a T. A., del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**.

2.3.4.6 Espectroscopía de RMN bidimensional HMQC ^{19}F - ^{31}P de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25**

Las Figuras 2.3.18 y 2.3.19 muestran los espectros bidimensionales de RMN HMQC ^{19}F - ^{31}P , para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**, respectivamente y el Apéndice 2.3 muestra los espectros correspondientes a todos los compuestos de esta serie, **18-25**. Estos experimentos se llevaron a cabo para corroborar y entender mejor los desdoblamientos que se presentaron en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, para observar los acoplamientos propuestos entre el átomo de fósforo y los átomos de flúor del anillo ortometalado (SC_6F_4 ó $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$), encontrándose efectivamente los acoplamientos propuestos en la sección 2.3.4.2 y la explicación de los desdoblamientos observados. Así, en la serie **18-21**, donde los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan un doblete de dobletes (que parece un triplete), en los espectros bidimensionales ^{19}F - ^{31}P se encuentra que el átomo de fósforo presenta correlación con dos átomos de flúor del anillo SC_6F_4 , mientras que, en la serie **22-25**, donde los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan un doblete, en los espectros bidimensionales ^{19}F - ^{31}P se encuentra que el átomo de fósforo presenta correlación con un solo átomo de flúor del anillo $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$. Además de estos acoplamientos, para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **25**, en estos espectros bidimensionales también es posible observar un acoplamiento a cinco enlaces del átomo de fósforo con los átomos de flúor de los anillos aromáticos de la fosfina, aunque este acoplamiento no es detectado en los espectros de RMN unidimensionales de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Cabe señalar que bajando el nivel del corte de las señales en los espectros bidimensionales ^{19}F - ^{31}P , se encuentra en todos los casos un acoplamiento adicional del fósforo con otro átomo de flúor del anillo ortometalado (SC_6F_4 ó $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$), esto obviamente tampoco es detectado en los espectros de RMN unidimensionales de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Finalmente, al analizar los acoplamientos en los espectros bidimensionales HMQC ^{19}F - ^{31}P , se identifican las señales de los átomos de flúor que se encuentran a cuatro y a cinco enlaces del átomo de fósforo vía la conectividad *trans*.

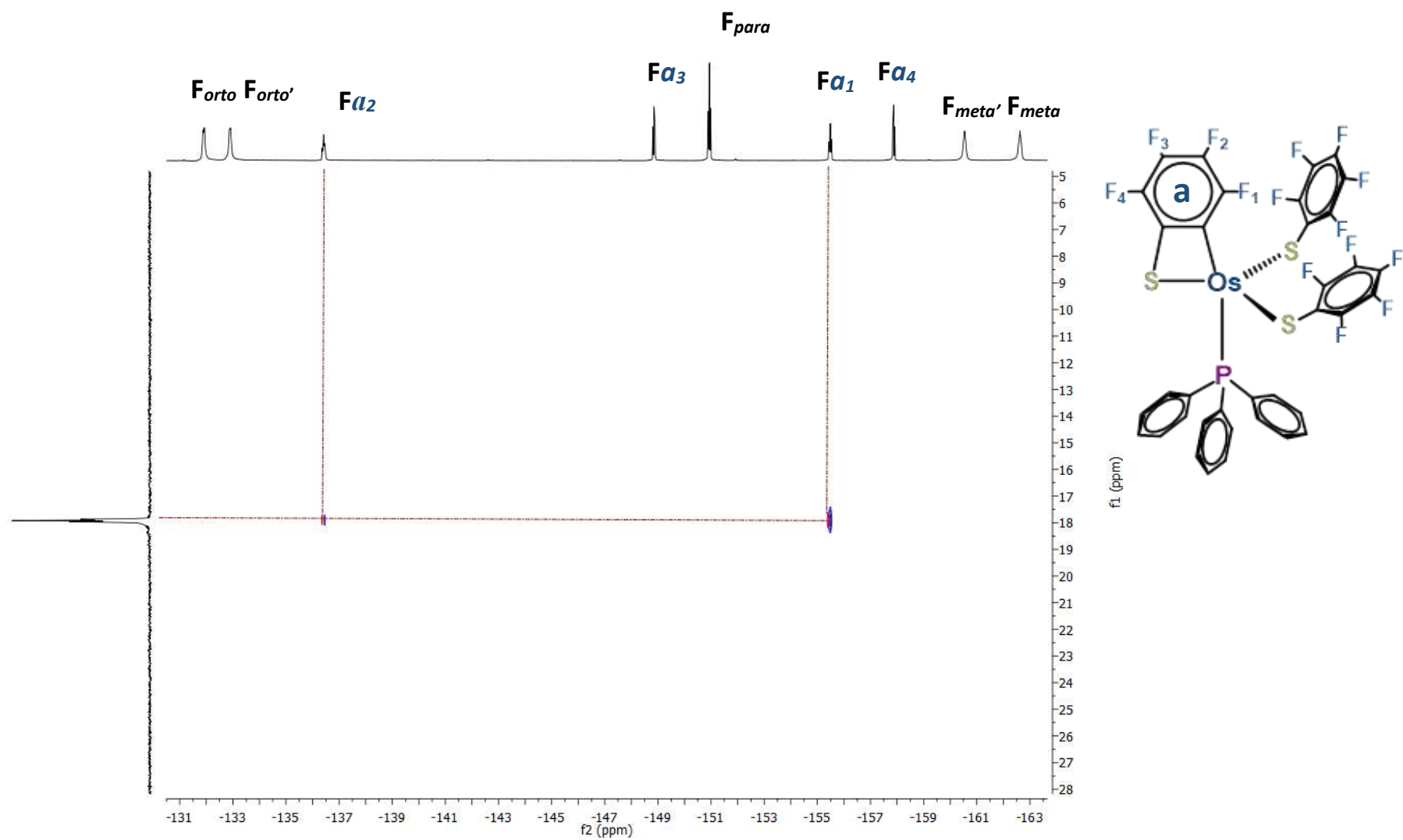


Figura 2.3.18. Espectro de RMN bidimensional HMQC ^{19}F - ^{31}P , en CDCl_3 a T. A., del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**.

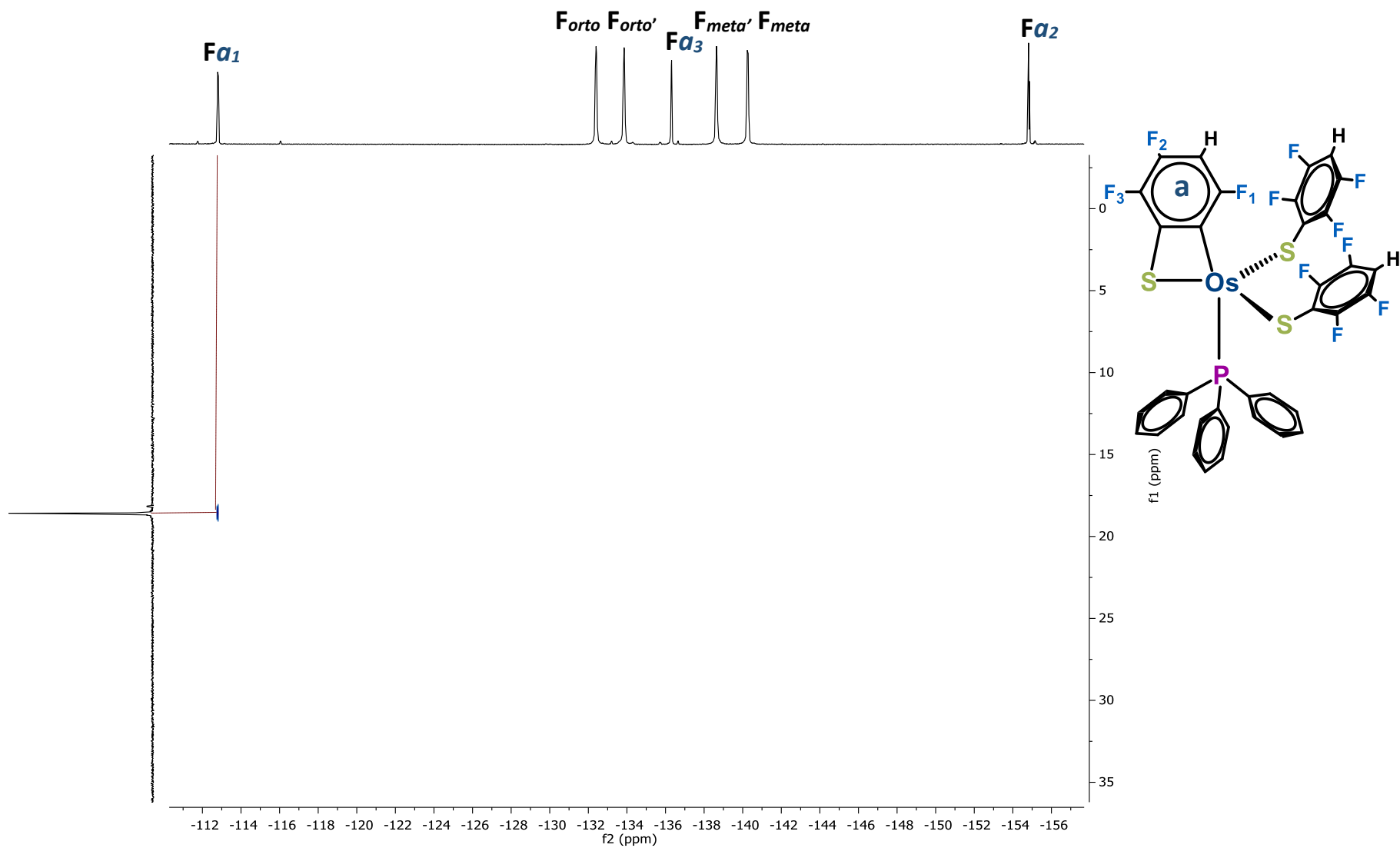


Figura 2.3.19. Espectro de RMN bidimensional HMQC ^{19}F - ^{31}P , en CDCl_3 a T. A., del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**.

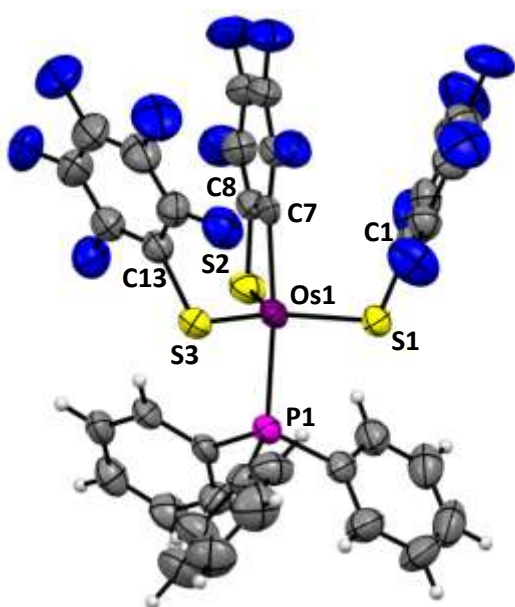
2.3.5 Estudios de difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**

Las estructuras moleculares encontradas mediante los estudios de difracción de rayos-X de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**, corroboran la formulación propuesta con base en los estudios de la espectrometría de masas-FAB⁺ y espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

La cristalización de estos compuestos se logró mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona en un sistema abierto al aire, lo que permitió la obtención de monocristales adecuados para llevar a cabo los estudios de difracción de rayos-X y subsecuentemente la determinación estructural.

Como se observa en las Figuras 2.3.20 a 2.3.22, estos compuestos *orto*-metalados de osmio(IV) muestran un arreglo espacial de una bipirámide trigonal distorsionada en torno al centro metálico, donde el ligante fosfina ocupa una posición axial y el ligante *orto*-metalado $^{-2}\text{SC}_6\text{F}_4$ (en **18** y **21**) o $^{-2}\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$ (en **22**) muestra el enlace directo carbono-osmio en la otra posición axial de la bipirámide, este enlace posee una distancia C-Os de 2.131(8) Å para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18**, 2.09(2) Å para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **21** y 2.127(4) Å para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**. Las Tablas 2.3.9 a 2.3.14 muestran algunos parámetros cristalográficos y una selección de distancias y ángulos de enlace para estos compuestos. También se observa al interior de los anillos *orto*-metalados un ángulo de enlace C8-S2-Os1 que va de 85.2(1)° a 85.6(3)° en los tres compuestos, a diferencia de los ángulos correspondientes en los ligantes tiolato donde los ángulos $C_{\text{ipso}}\text{-S-Os}$ se encuentran de 110.07(1)° a 111.9(9)° lo que es consecuencia de la tensión en los metalaciclos. Un indicador de la distorsión en la bipirámide trigonal es el ángulo C7-Os1-P1, el cual se encuentra entre 164.2(6)° y 167.6(1)° para estos tres compuestos, que comparado por ejemplo con el ángulo $S_{\text{axial}}\text{-Os-P}_{\text{axial}}$ en el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** de 173.81(9)°-176.85(9)°, ⁴⁵ en los compuestos **18**, **21** y **22** se encuentra considerablemente más desviado del ideal de 180°. Además de esto, los ángulos S2-Os1-C7 de 70.9 (2)° en **18**, de 69.3(6)° en **21** y 70.9 (1)° en **22** son los más desviados de los ideales en una bipirámide trigonal, esto debido a la tensión que existe en el anillo *orto*-metalado **a**.

Tabla 2.3.9. Parámetros cristalográficos de **18**.



[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 18	
Peso Fórmula	1030
Temperatura/K	293
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P-1
Volumen de celda [Å ³]	1803.35
a [Å]	11.0845(9)
b [Å]	13.0357(10)
c [Å]	14.0520(7)
α [°]	64.292(6)
β [°]	80.915(5)
γ [°]	83.049(6)
Z	2
Reflexiones Colectadas	9702
Índice Final	R1= 0.058
R [I>=2σ (I)]	wR ₂ = 0.1473

Figura 2.3.20. Estructura de rayos-X del compuesto [Os(SC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₅)₃)] **18**.

Tabla 2.3.10. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto [Os(SC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₅)₃)] **18**.

Longitudes de enlace (Å)			
Os1-S1	2.200(2)	Os1-P1	2.401(2)
Os1-S2	2.234(2)	S1-C1	1.780(1)
Os1-S3	2.196(2)	S2-C8	1.792(9)
Os1-C7	2.131(8)	S3-C13	1.773(8)
Ángulos de enlace (°)			
C7-Os1-P1	165.0(2)	Os1-S3-C13	111.9(3)
S1-Os1-S3	120.34(8)	Os1-S2-C8	85.6(3)
S1-Os1-S2	120.71(8)	S2-Os1-C7	70.9(2)
S2-Os1-S3	118.73(8)	Os1-C7-C8	99.9(5)
Os1-S1-C1	110.9(3)	S2-C8-C7	103.6(6)

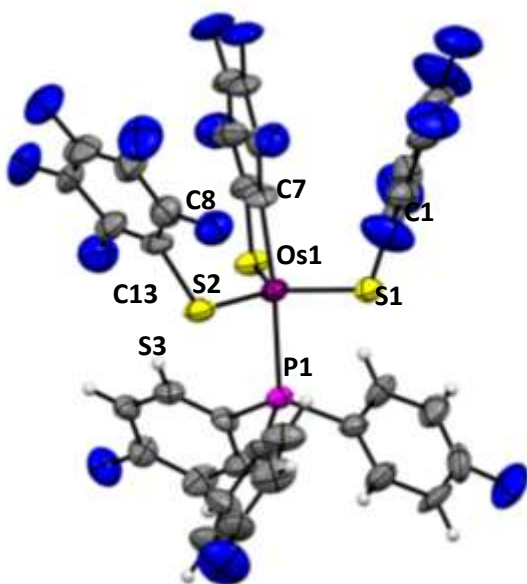


Tabla 2.3.11 Parámetros cristalográficos de **21**.

[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 21	
Peso Fórmula	1084
Temperatura/K	293
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P-1
Volumen de celda [Å ³]	1831.19
a [Å]	11.3827(4)
b [Å]	13.0872(5)
c [Å]	14.0322(5)
α [°]	62.911(4)
β [°]	79.785(3)
γ [°]	84.395(3)
Z	2
Reflexiones Colectadas	18119
Índice Final	R1= 0.048
R [I>=2σ (I)]	wR ₂ = 0.1258

Figura 2.3.21. Estructura de rayos-X del compuesto [Os(SC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄F)₃)] **21**.

Tabla 2.3.12. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto [Os(SC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄F)₃)] **21**.

Longitudes de enlace (Å)			
Os1-S1	2.194(8)	Os1-P1	2.391(7)
Os1-S2	2.233(7)	S1-C1	1.75(3)
Os1-S3	2.186(7)	S2-C8	1.79(3)
Os1-C7	2.09(2)	S3-C13	1.79(3)
Ángulos de enlace (°)			
C7-Os1-P1	164.2(6)	Os1-S3-C13	111.9(7)
S1-Os1-S3	119.6(3)	Os1-S2-C8	85.5(9)
S1-Os1-S2	121.0(3)	S2-Os1-C7	69.3(6)
S2-Os1-S3	119.1(3)	Os1-C7-C8	104(2)
Os1-S1-C1	111.9(9)	S2-C8-C7	101(2)

102

Figura 2.3.22. Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**.

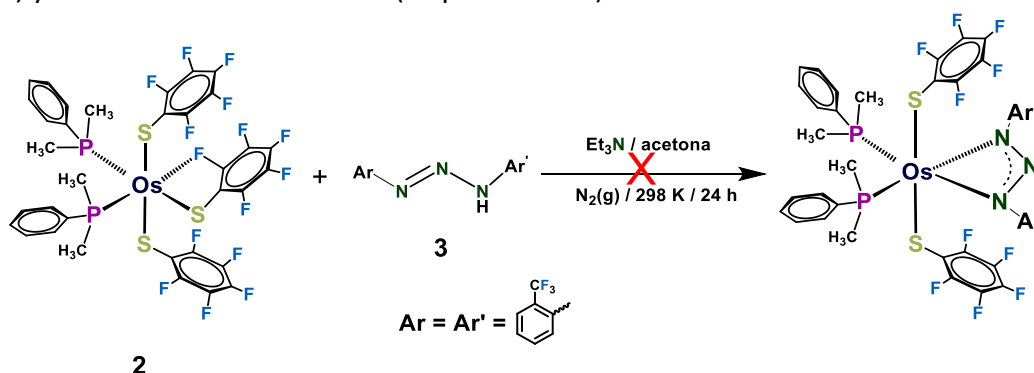
Tabla 2.3.14. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22**.

Longitudes de enlace (Å)			
Os1-S1	2.213 (1)	Os1-P1	2.400 (1)
Os1-S2	2.233 (1)	S1-C1	1.783 (4)
Os1-S3	2.202 (1)	S2-C8	1.791 (4)
Os1-C7	2.127 (4)	S3-C13	1.782 (4)
Ángulos de enlace (°)			
C7-Os1-P1	167.6 (1)	Os1-S3-C13	111.5 (1)
S1-Os1-S3	123.07 (3)	Os1-S2-C8	85.2 (1)
S1-Os1-S2	119.79 (4)	S2-Os1-C7	70.9 (1)
S2-Os1-S3	116.78 (4)	Os1-C7-C8	99.9 (2)
Os1-S1-C1	110.07 (1)	S2-C8-C7	103.9 (3)

2.4 Reactividad del complejo de osmio(III) [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] 2 frente a los triazenos Ar-NNNH-Ar' (Ar = Ar' = *o*-CF₃-C₆H₄ (3), *m*-CF₃-C₆H₄ (4), *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ (5), C₆F₅ (6), 2,6-F₂-C₆H₃ (7); Ar = *m*-CF₃-C₆H₄, Ar' = *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ (8)) para formar los compuestos [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')(PMe₂Ph)₂] 26, 28, 30-32 y [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')₂] 27 y 29

2.4.1 Reacción de [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] 2 con el triazeno sustituido con CF₃ en la posición *orto* de los anillos aromáticos, *o*-CF₃-C₆H₄-NNNH-C₆H₄CF₃-*o* 3

En este caso el compuesto [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] 2 y el triazeno *o*-CF₃-C₆H₄-NNNH-C₆H₄CF₃-*o* 3 se disolvieron en acetona seca en una relación molar 1:1 y se adicionó un exceso de Et₃N de alrededor de 8 molar, a pesar de que la mezcla de reacción permaneció bajo agitación a TA por cinco días, lo único que mostró la cromatografía en capa fina fue la materia prima de osmio(III) y el triazeno sin reaccionar. (Esquema 2.4.1).

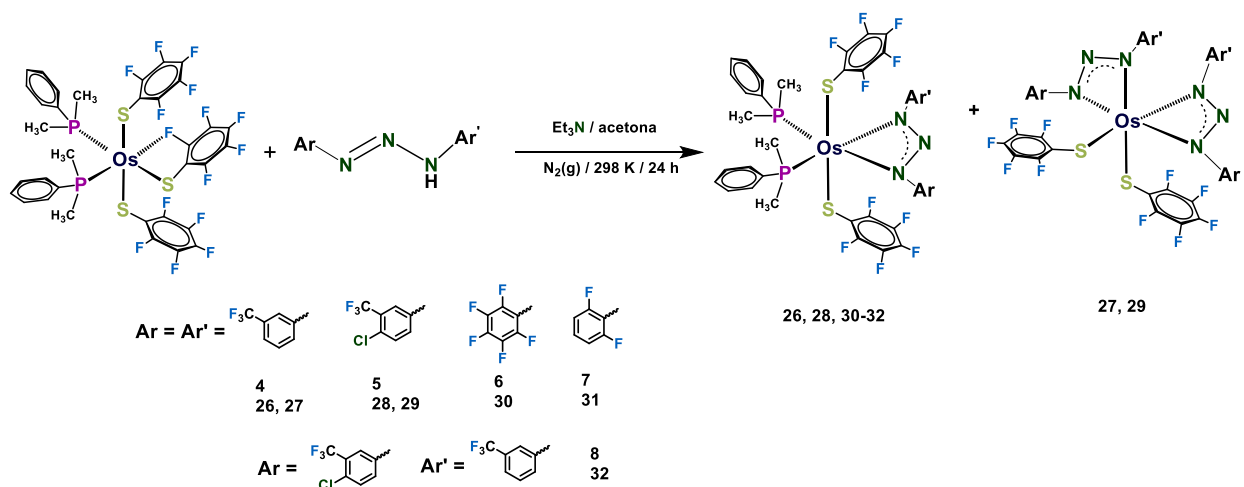


Esquema 2.4.1. Reacción entre [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] 2 y *o*-CF₃-C₆H₄-NNNH-C₆H₄CF₃-*o* 3.

2.4.2 Reacción general de [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] 2 con los triazenos sin sustituyentes CF₃ en las posiciones *orto* de los anillos aromáticos 4-8 para formar los compuestos [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')(PMe₂Ph)₂] 26, 28, 30-32 y [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')₂] 27 y 29

El compuesto de osmio(III) [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] 2 se hace reaccionar con los 1,3-diariltriazenos fluorados 4-8 (Esquema 2.4.2) en una relación molar 1:1 con un exceso de Et₃N de alrededor de 8 molar, usando acetona como disolvente. En el transcurso de 24 h a 48 h en función del caso (Tabla 2.4.1) la disolución cambia de un color morado-fucsia hacia uno claramente morado. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y se decidió detenerla y proceder a la separación del producto cuando ya no se observó presencia del precursor metálico ni del triazeno libre correspondiente. La cromatografía en capa fina reveló en todos los casos la formación de un compuesto mayoritario. Posteriormente formulado como [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')(PMe₂Ph)₂] (Ar = Ar' = *m*-CF₃-C₆H₄ 26, *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ 28, C₆F₅ 30, 2,6-F₂-

C₆H₃ **31**; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 4-Cl-3-CF₃-C₆H₄ **32**), estos compuestos surgen de la sustitución de un ligante tiolato por un ligante triazenuro, el cual se coordina de manera bidentada quelato al centro metálico de osmio(III). Además de estos productos, en dos casos se pudo aislar en muy bajo rendimiento un compuesto de osmio(IV) de fórmula [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')₂] (Ar = Ar' = *m*-CF₃-C₆H₄ **27** y *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ **29**), estos compuestos contienen dos ligantes triazenuro coordinados al centro metálico de osmio(IV) de manera también bidentada quelato. Estos últimos compuestos se forman tras la pérdida de dos ligantes fosfina y un ligante tiolato, implicando además la oxidación del átomo metálico de Os(III) a Os(IV). La Tabla 2.4.2 muestra los rendimientos de los productos **26-32**, así como sus puntos de fusión. Estos productos se aislaron por cromatografía en columna utilizando un soporte de gel de sílice (0.063-0.200 mm, 70-230 mesh) y como eluyente una mezcla hexano-diclorometano en una relación que varía dependiendo de la mezcla de reacción y fracción a separar. Después de haberse aislado los compuestos, se procedió a su caracterización por determinación de puntos de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺, espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear y en un caso difracción de rayos-X de monocristal.



Esquema 2.4.2. Reacción entre [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] **2** y 1,3-diariltriazenos fluorados **4-8** para formar [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')(PMe₂Ph)₂] **26, 28, 30-32** y [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')₂] **27** y **29**.

Tabla 2.4.1 Tiempos de reacción entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** y los 1,3-diariltiazenos fluorados **4-8** para formar $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26, 28, 30-32** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ **27** y **29**.

ArNNN(H)Ar'	Tiempo de reacción
Ar = Ar' = <i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ 4	48 horas
Ar = Ar' = <i>p</i> -Cl- <i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ 5	48 horas
Ar = Ar' = C ₆ F ₅ 6	24 horas
Ar = Ar' = 2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ 7	48 horas
Ar = <i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ , Ar' = <i>p</i> -Cl- <i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ 8	48 horas

Tabla 2.4.2. Rendimientos de los compuestos **26-32** y sus puntos de fusión.

Compuesto	Rendimiento	Color	Punto de Fusión*
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26	60 %	Morado	189 °C (d)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ 27	3 %	Verde	194 °C (d)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 28	55 %	Morado	178 °C (d)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ 29	3 %	Verde	211 °C (d)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 30	39 %	Azul	163 °C (d)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-F}_2\text{-}2,6)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 31	52 %	Morado	174 °C (d)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 32	62 %	Morado	182 °C (d)

*d = descompone

2.4.3 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **26-32** fueron analizados por espectroscopía IR, con el fin de poder determinar la presencia de los ligantes triazenuro, tiolato y fosfina por medio de la identificación de las bandas de absorción que presentan cada uno de estos grupos, tomando como referencia el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2**, ya que se pueden observar las bandas características del ligante tiolato (SC_6F_5) y de la fosfina (PMe_2Ph), además de esto, también se toman como referencia los espectros de los triazenos Ar-NNNH-Ar' ($\text{Ar} = \text{Ar}' = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (**4**), $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**5**), C_6F_5 (**6**), $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (**7**); $\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**8**))

Los espectros de IR se realizaron en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las Figuras 2.4.1 y 2.4.2 muestran las comparaciones de espectros para el análisis de los compuestos **26** y **27**, respectivamente, mientras los espectros correspondientes a los otros productos se muestran en el Apéndice 2.4. Las bandas de absorción de estos espectros se indican en la Tabla 2.4.3 con la asignación de las principales bandas a los grupos tiolato, fosfina y triazeno.

Tabla 2.4.3. Bandas de absorción en el IR de los compuestos **26-32**.

Compuesto	Bandas de absorción del ligante SC_6F_5	Bandas de absorción del ligante triazeno	Bandas de absorción del ligante PMe_2Ph
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26	<u>1508</u> (mi), 1481 (mi), 1080 (i), 976 (i), 849 (i)	<u>1508</u> (mi), 1331 (mi), 1273 (mi), 1169 (i), 1169 (mi), 1126 (mi), 799 (pi), <u>702</u> (i)	2920 (pi), 1450 (i), 745 (pi), <u>702</u> (i), 490 (pi), 440 (pi)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})]$ 27	<u>1512</u> (mi), 1487 (mi), 1088 (i), 978 (mi), 845 (pi)	<u>1512</u> (mi), 1452 (i), 1329 (mi), 1260 (mi), 1130 (i), 1069 (i), 799 (i), 692 (mi)	
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-3-Cl-4})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 28	<u>1508</u> (mi), 1477 (mi), 1078 (mi), <u>974</u> (mi), 847 (mi)	<u>1508</u> (mi), 1425 (i), 1317 (mi), 1273 (mi), 1169 (mi), 1140 (mi), 1030 (i), <u>974</u> (mi), 897 (i), 669 (i)	2924 (pi), 1425 (i), 943 (i), 745 (i), 708 (i), 492 (i)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-3-Cl-4})]$ 29	<u>1512</u> (mi), <u>1481</u> (mi), 1088 (i), <u>978</u> (i), 847 (pi)	<u>1512</u> (i), <u>1481</u> (mi), 1429 (i), 1321 (mi), 1263 (mi), 1179 (i), 1111 (i), 1030 (i), <u>978</u> (i), 826 (pi), 723 (pi), 669 (i),	
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 30	<u>1512</u> (mi), 1487 (mi, a), 1080 (i), <u>978</u> (mi), 845 (pi)	1638 (pi), <u>1512</u> (mi), 1437 (pi), 1265 (mi), <u>978</u> (mi), 806 (pi), 745 (pi), 677 (pi)	2924 (pi), 2855 (pi), 910 (pi), 745 (pi), 496 (pi)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 31	1512 (mi), <u>1476</u> (mi), 1082 (i), 974 (mi), 843 (i)	<u>1476</u> (mi), <u>1300</u> (mi), 1254 (i), 1015 (i), 779 (i), <u>700</u> (pi), 631 (pi)	2922 (pi), 2945 (pi), 1433 (pi), <u>1300</u> (mi), 918 (i), 739 (pi), <u>700</u> (pi), 492 (pi), 436 (pi)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-3-Cl})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 32	1510 (mi), <u>1477</u> (mi), 1082 (mi), 974 (mi), 849 (i)	<u>1477</u> (mi), <u>1325</u> (i), 1273 (mi), 1169 (i), 1128 (i), <u>696</u> (i)	2922 (pi), 905 (i), 743 (pi), <u>696</u> (i), 490 (pi), 436 (pi)

mi = muy intensa

i = intensa

pi = poco intensa

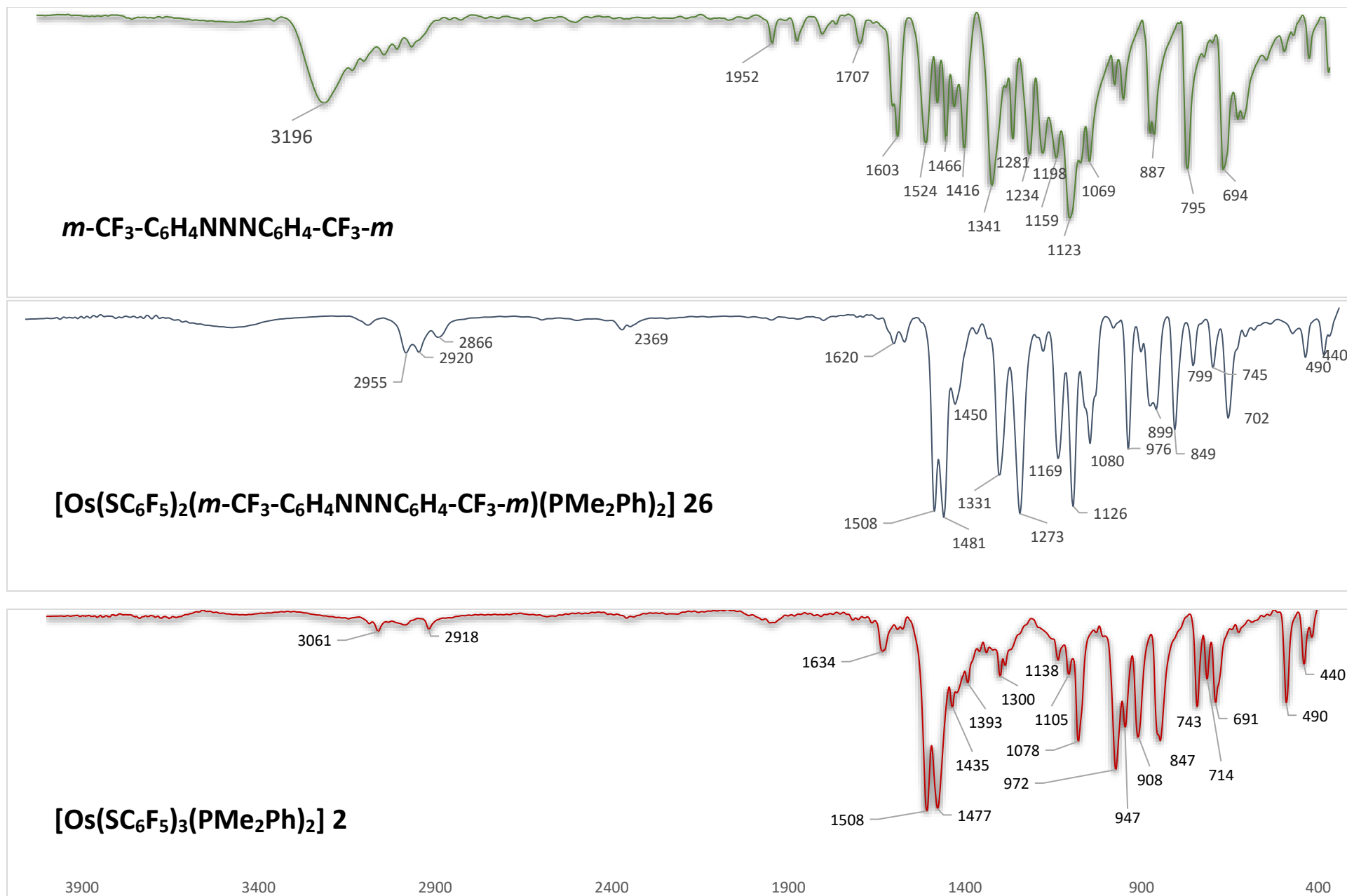


Figura 2.4.1. Comparación de espectros de IR de 4000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (arriba hacia abajo): *m*-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-CF₃-*m*, [Os(SC₆F₅)₂(*m*-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-CF₃-*m*)(PMe₂Ph)₂] **26**, [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] **2**.

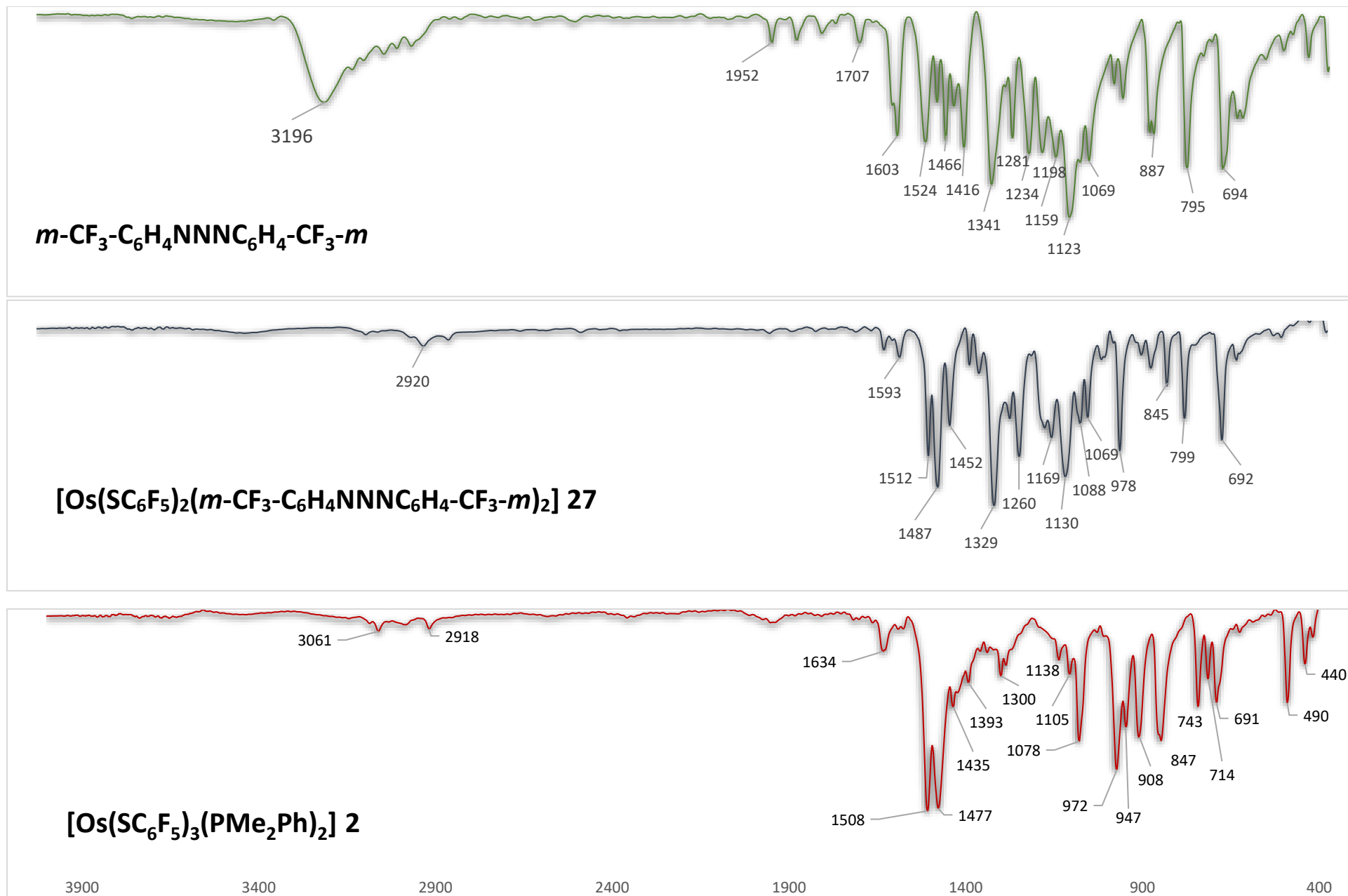


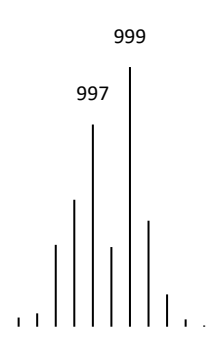
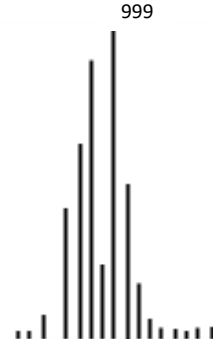
Figura 2.4.2. Comparación de espectros de IR de 4000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (arriba hacia abajo): *m*-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-CF₃-*m*, [Os(SC₆F₅)₂(*m*-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-CF₃-*m*)₂] **27**, [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] **2**.

2.4.4 Espectrometría de Masas

Los espectros de masas-FAB⁺ de los complejos de osmio(III) [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr)(PMe₂Ph)₂] (**26**, **28**, **30**, **31** y **32**) se muestran en las Figuras 2.4.3-2.4.7 y corroboran la estructura molecular propuesta. Sin embargo, para los compuestos de osmio(IV) [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr)₂] (**27** y **29**) no fue posible la obtención de un espectro de masas-FAB⁺ bien definido a pesar de haberse llevado a cabo el análisis en más de una ocasión, es por esto que no se presentan en este trabajo de tesis.

Se puede observar en los espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos **30-32**, la señal correspondiente al ion molecular [M⁺] o [Os(SC₆F₅)₂(C₆F₅NNNC₆F₅)(PMe₂Ph)₂]⁺ para **30**, [Os(SC₆F₅)₂(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-F₂-2,6)(PMe₂Ph)₂]⁺ para **31** y [Os(SC₆F₅)₂(*m*-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-CF₃-*m*-Cl-*p*)(PMe₂Ph)₂]⁺ para **32**, en *m/z* = 1242, 1134 y 1231 respectivamente. Y para los compuestos **26** y **28** se observa la señal [M⁺ - H] o [Os(SC₆F₅)₂(*m*-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-CF₃-*m*)(PMe₂Ph)₂]⁺ - H para **26** y [Os(SC₆F₅)₂(*p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃NNNC₆H₃-CF₃-*m*-Cl-*p*)(PMe₂Ph)₂]⁺ - H para **28**, en *m/z* = 1197 y 1265 respectivamente. También es posible observar un patrón sistemático de fragmentación a través de las otras señales presentes en estos espectros, las cuales son, [M⁺ - PMe₂Ph], [M⁺ - SC₆F₅], y señales que corresponden al ion molecular menos una fosfina o un tiolato más una fracción del triazenuro. Algunos de estos picos se encuentran expandidos en la Tabla 2.4.4, comparándose con los calculados con el programa MASS_WIN, donde se observa que la distribución isotópica calculada coincide con la experimental. Por otra parte, la Tabla 2.4.5 resume las asignaciones completas de todos los espectros de esta serie de compuestos de osmio(III).

Tabla 2.4.4 Comparación de patrones de distribución isotópica experimentales y calculados para algunos fragmentos de los compuestos **26**, **28**, **30-32**.

Compuesto e Ion mostrado	Patrón Calculado	Expansión de patrón experimental
Compuesto 26 Ion [M⁺ - SC₆F₅] [Os(SC₆F₅)(<i>m</i>-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-CF₃-<i>m</i>)(PMe₂Ph)₂]⁺ <i>m/z</i> = 999		

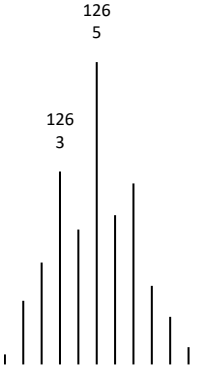
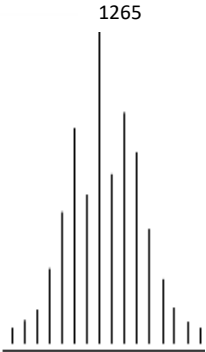
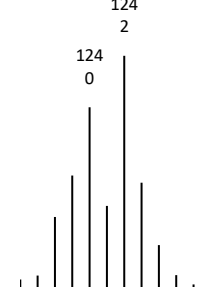
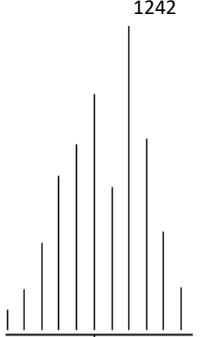
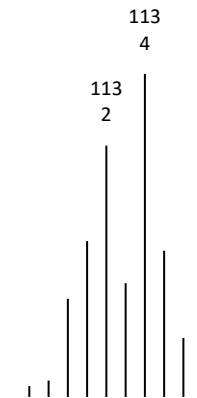
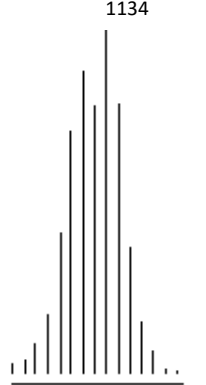
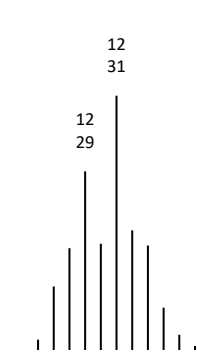
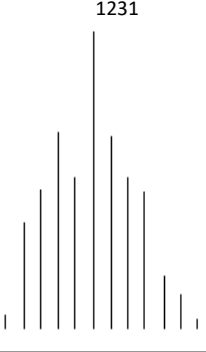
Compuesto 28 Ion [M⁺ - H] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+ - \text{H}$ $m/z = 1265$		
Compuesto 30 Ion [M⁺] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ $m/z = 1242$		
Compuesto 31 Ion [M⁺] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ $m/z = 1134$		
Compuesto 32 Ion [M⁺] $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ $m/z = 1231$		

Tabla 2.4.5. Resumen de los principales picos de los espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos [Os(SC₆F₅)₂(ArNNNAr')(PMe₂Ph)₂] **26**, **28**, **30-32**.

Compuesto	M ⁺ o [M ⁺ - H] m/z (int)	[M ⁺ - SC ₆ F ₅] m/z (int)	[M ⁺ - PMe ₂ Ph] m/z (int)	[M ⁺ - PMe ₂ Ph - N ₂ Ar] m/z (int)	[M ⁺ - SC ₆ F ₅ - N ₂ Ar] m/z (int)
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -CF ₃ - <i>m</i>)(PMe ₂ Ph) ₂] 26	1197, (10%)	999 (75%)	1059 (26%)	887 (80%)	826 (74%)
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>p</i> -Cl- <i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -CF ₃ - <i>m</i> -Cl- <i>p</i>)(PMe ₂ Ph) ₂] 28	1265, (6%)	1067 (50%)	1228 (27%)	921 (95%)	860 (45%)
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (C ₆ F ₅ NNNC ₆ F ₅)(PMe ₂ Ph) ₂] 30	1242, (3%)	1043 (15%)	1104 (5%)	909 (50%)	848 (36%)
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -F ₂ -2,6)(PMe ₂ Ph) ₂] 31	1134, (6%)	935 (30%)	996 (30%)	855 (100%)	794 (36%)
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -CF ₃ - <i>m</i> -Cl- <i>p</i>)(PMe ₂ Ph) ₂] 32	1231, (5%)	1033 (10%)	1094 (8%)	921 (25%) N ₂ Ar = N ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ 887 (32%) N ₂ Ar' = N ₂ C ₆ H ₃ ClCF ₃	860 (15%) N ₂ Ar = N ₂ C ₆ H ₄ CF ₃ 826 (16%) N ₂ Ar' = N ₂ C ₆ H ₃ ClCF ₃

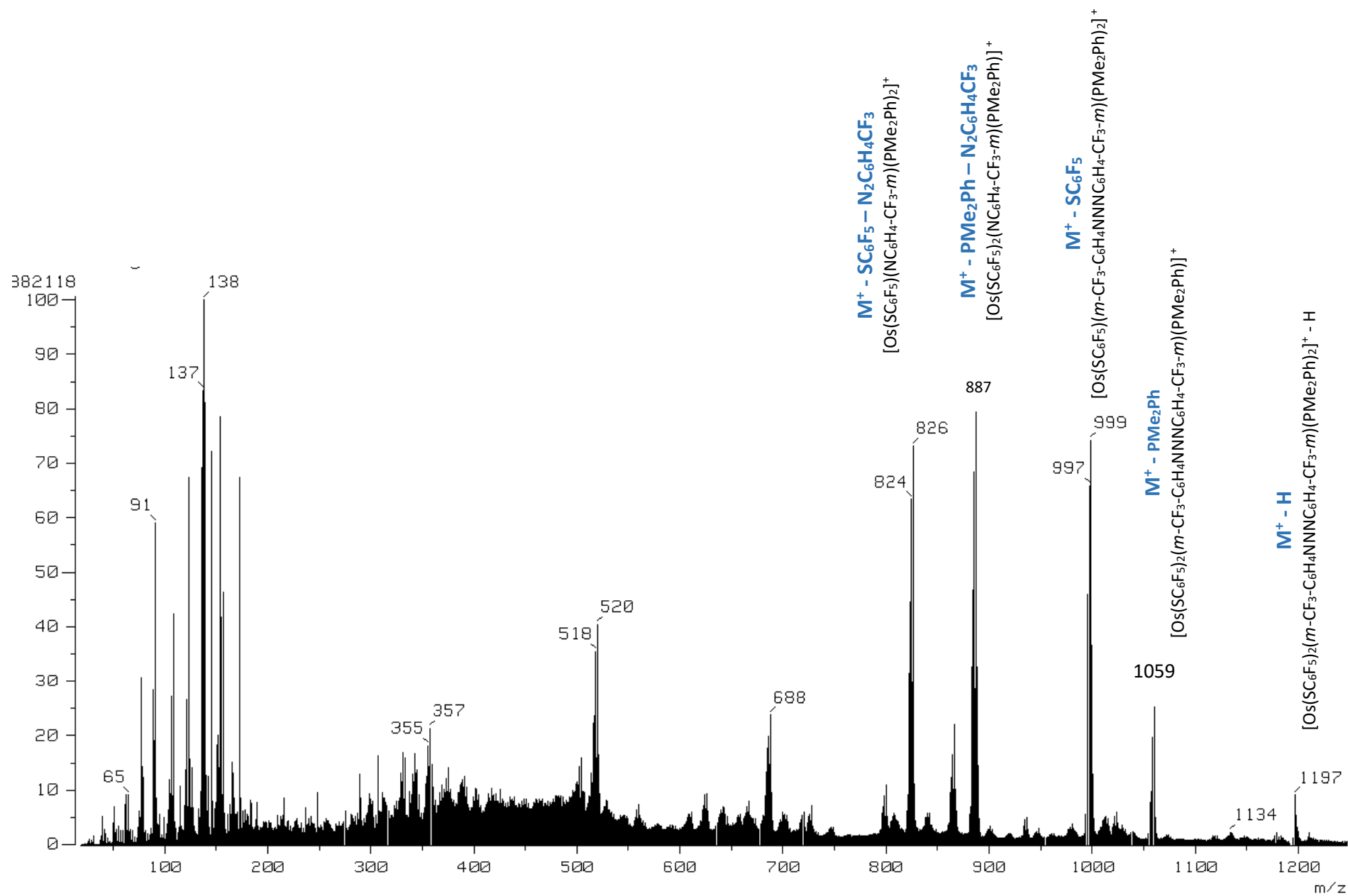


Figura 2.4.3. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26.

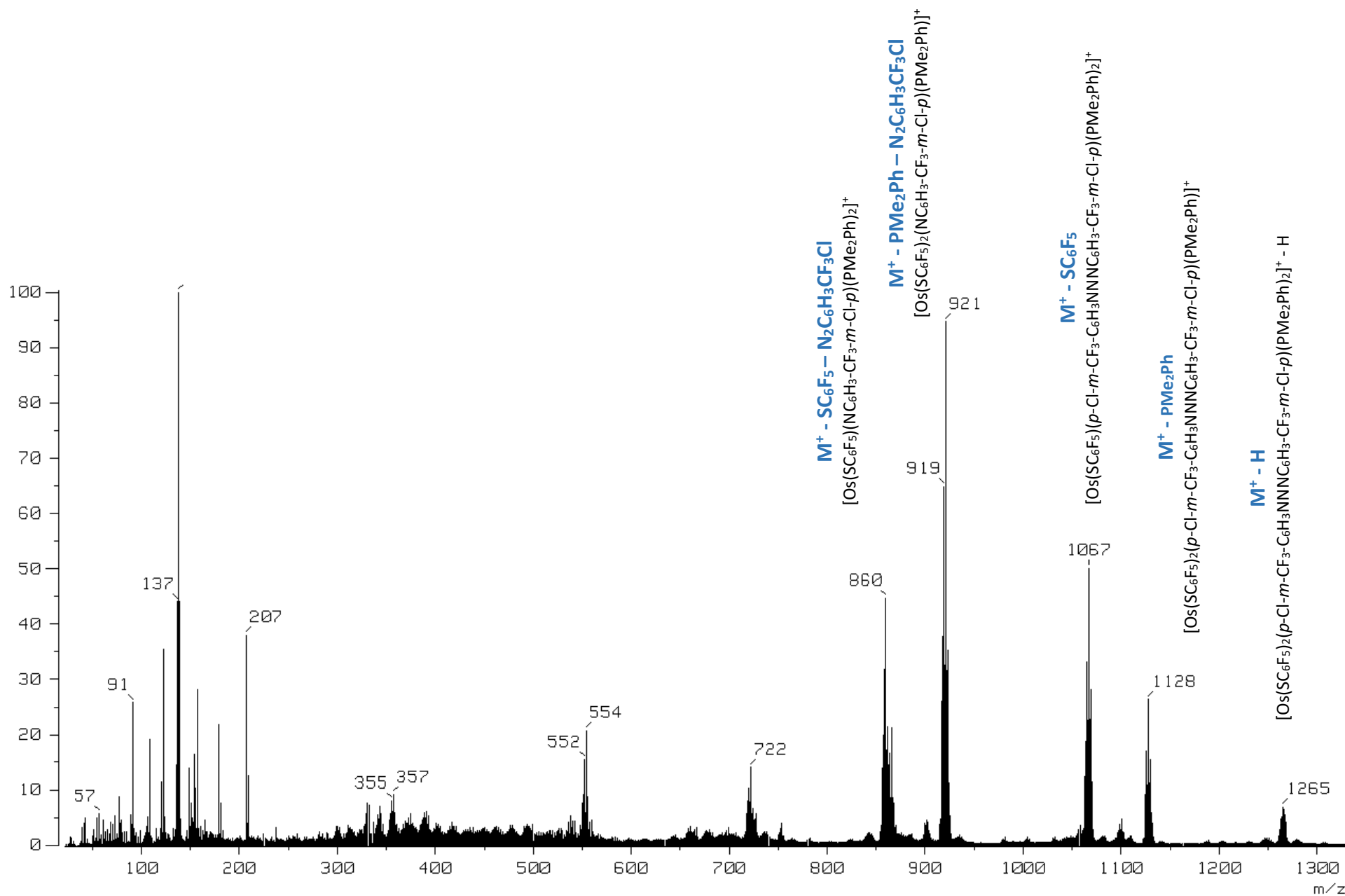


Figura 2.4.4. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28**.

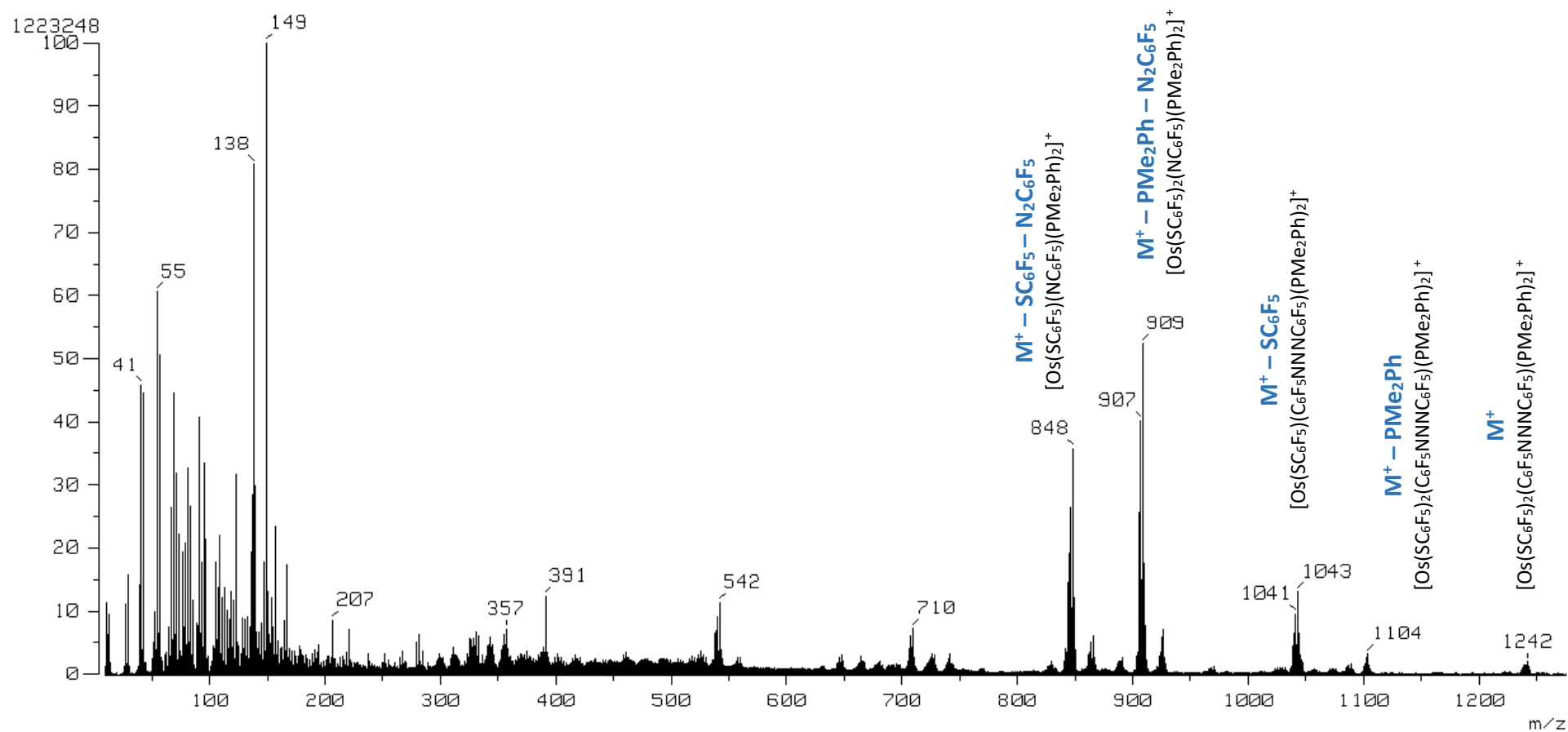


Figura 2.4.5. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 30.

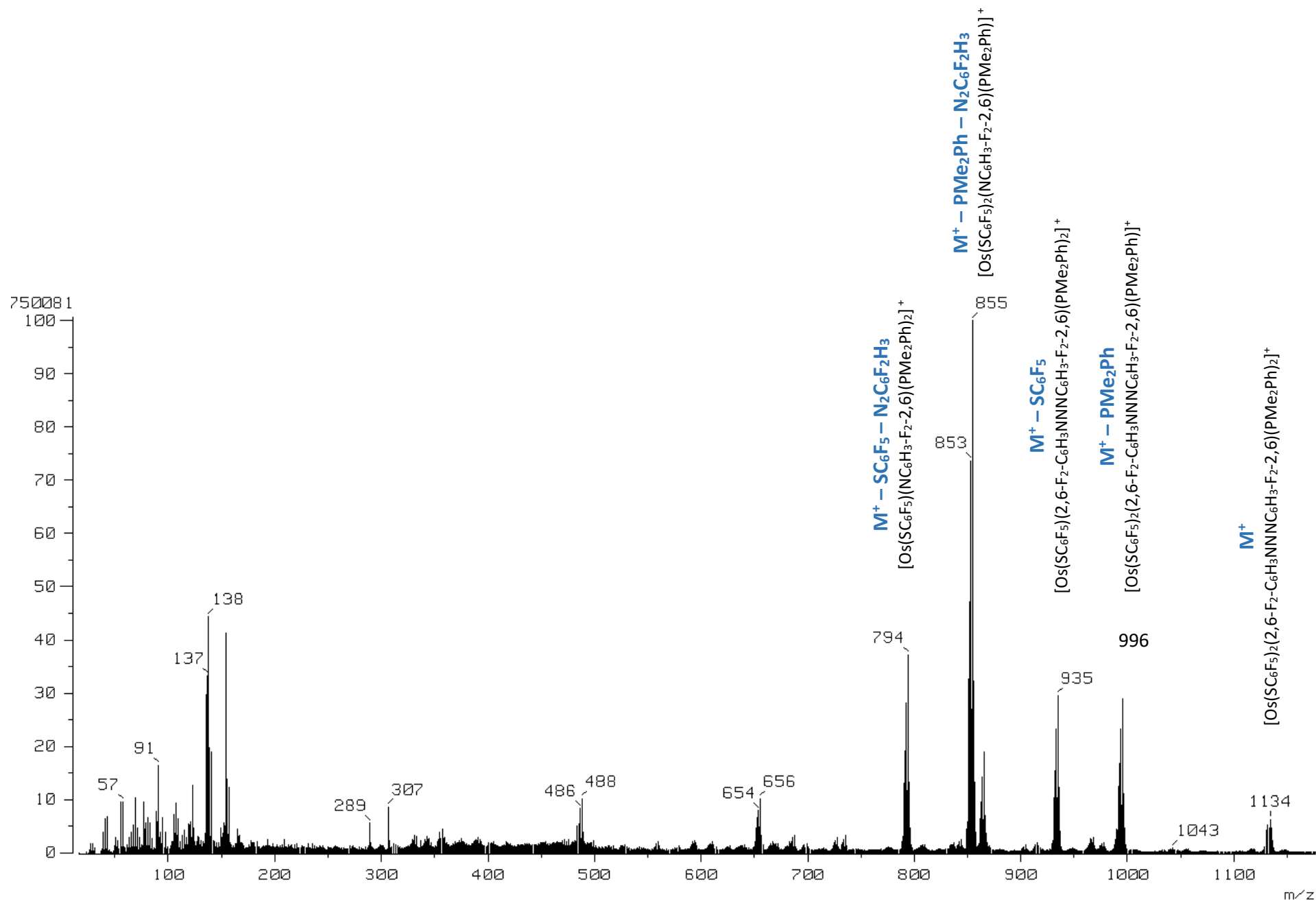


Figura 2.4.6. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-F}_{2-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 31.

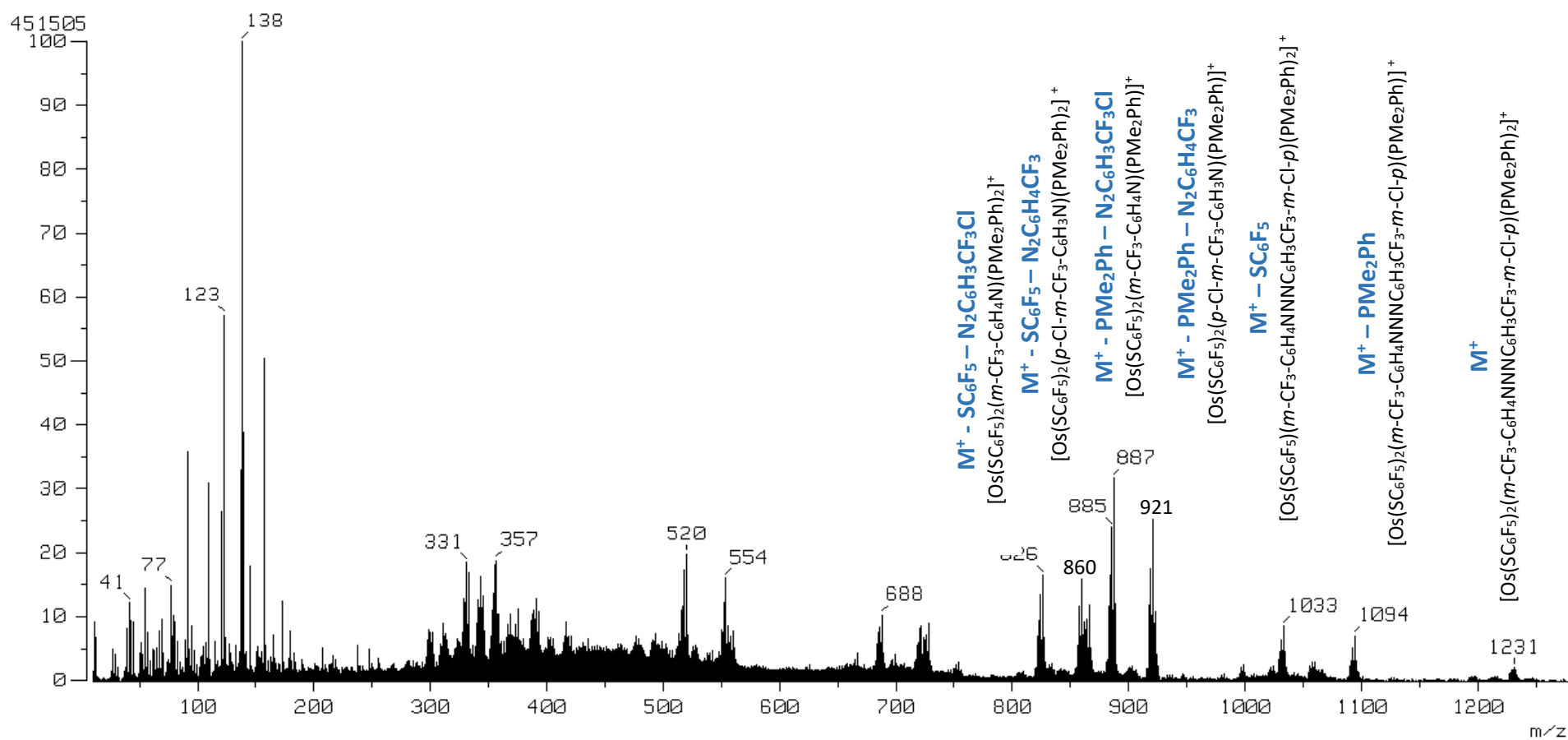


Figura 2.4.7. Espectro de masas-FAB⁺ del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 32.

2.4.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

2.4.5.1 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**, **28**, **30-32**

Los espectros correspondientes se muestran en las Figuras 2.4.8 a 2.4.12. A pesar de que los compuestos de osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **32** son paramagnéticos y no es posible observar un desdoblamiento normal de las señales de los átomos de flúor de los tiolatos, sí es posible observar un singulete muy bien definido correspondiente a los átomos de flúor del grupo CF_3 del triazenuro, posiblemente debido a que los átomos de flúor del grupo trifluorometilo se encuentran muy alejados, a 6 enlaces, del centro paramagnético de osmio(III). Esto es consistente con que en los compuestos **26** y **28** el modo de coordinación del triazenuro es bidentado quelato simétrico pues sólo se observa uno de estos singuletes. Para el compuesto **32**, con el triazenuro asimétricamente sustituido, aparentemente también se presenta sólo un singulete (Figura 2.4.12), sin embargo, en la expansión de la zona de CF_3 se observa que la señal no es simétrica, sino que tiene un hombro del lado derecho, lo que indica que los desplazamientos químicos de ambos grupos CF_3 son muy similares y se encuentran parcialmente superpuestos, como de hecho ocurre también en el espectro correspondiente del triazeno precursor libre. En cambio, el espectro correspondiente del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **30** (Figura 2.4.10), además de las señales anchas debidas probablemente a los grupos tiolatos (asumiendo un comportamiento similar a los compuestos **26**, **28** y **32**) y tal vez a los átomos de flúor del triazenuro más cercanos al centro metálico, presenta otras siete señales muy bien definidas cuyas integrales relativas son 2:1:1:1:2:1:2 que deben corresponder a átomos de flúor del ligante triazenuro, aunque una asignación conformacional detallada no se encontró a partir de este espectro. Finalmente, el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,6)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31** presenta un espectro de RMN de ^{19}F (Figura 2.4.11) donde prácticamente sólo se observan señales anchas y, aunque existen cuatro átomos de flúor en los sustituyentes del triazenuro, ellos se encuentran en posiciones *orto* a cuatro enlaces del centro paramagnético (como los flúores *orto* de los tiolatos) por lo que seguramente tampoco generan señales finas bien definidas. La Tabla 2.4.6 resume los datos de estos espectros para la serie de compuestos triazenuro de osmio(III).

Tabla 2.4.6. Resumen de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de los compuestos triazenuro de osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**, **28**, **30-32**.

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad* J (Hz)	Asignación	Integral Relativa**
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26	-67.62	s	CF_3	
	~ -140 a -147.5	2 sa	SC_6F_5	
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 28	-67.40	s	CF_3	
	~ -140 a -147	2 sa	SC_6F_5	
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 30	-144.33 a -144.43	m		2
	~ -145.5 a -146.5	sa	SC_6F_5 y/o Fo triazeno	
	-146.943	td $J = 19.3$ Hz $J = 3.6$ Hz		1
	-147.12	tt $J = 22.1$ Hz $J = 3.8$ Hz		1
	-149.855	td $J = 19.3$ Hz $J = 3.6$ Hz		1
	-151.10	sa	SC_6F_5 y/o Fo triazeno	
	-157.64	t $J = 19.2$ Hz		2
	-158.49	tt $J = 19.9$ $J = 5.0$		1
	-158.56 a -158.69	m		2
	-161.65	sa	SC_6F_5 y/o Fo triazeno	

	-167.02	sa	SC ₆ F ₅ y/o Fo triazeno	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (2,6-F ₂ C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ - F ₂ -2,6)(PMe ₂ Ph) ₂] 31	~ -122 a -148	3 sa	Fo triazeno y SC ₆ F ₅	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ - CF ₃ - <i>m</i> -Cl- <i>p</i>)(PMe ₂ Ph) ₂] 32	-67.56	s	CF ₃ (Ar)	
	y ~ -67.68	s	CF ₃ (Ar')	
	~ -138 a -147.5	2 sa	SC ₆ F ₅	

* singulete (s), señal ancha (sa), triplete (t), triplete de triplete (tt), triplete de dobletes (td) multiplete (m). **sólo se especifican integrales relativas de señales bien definidas.

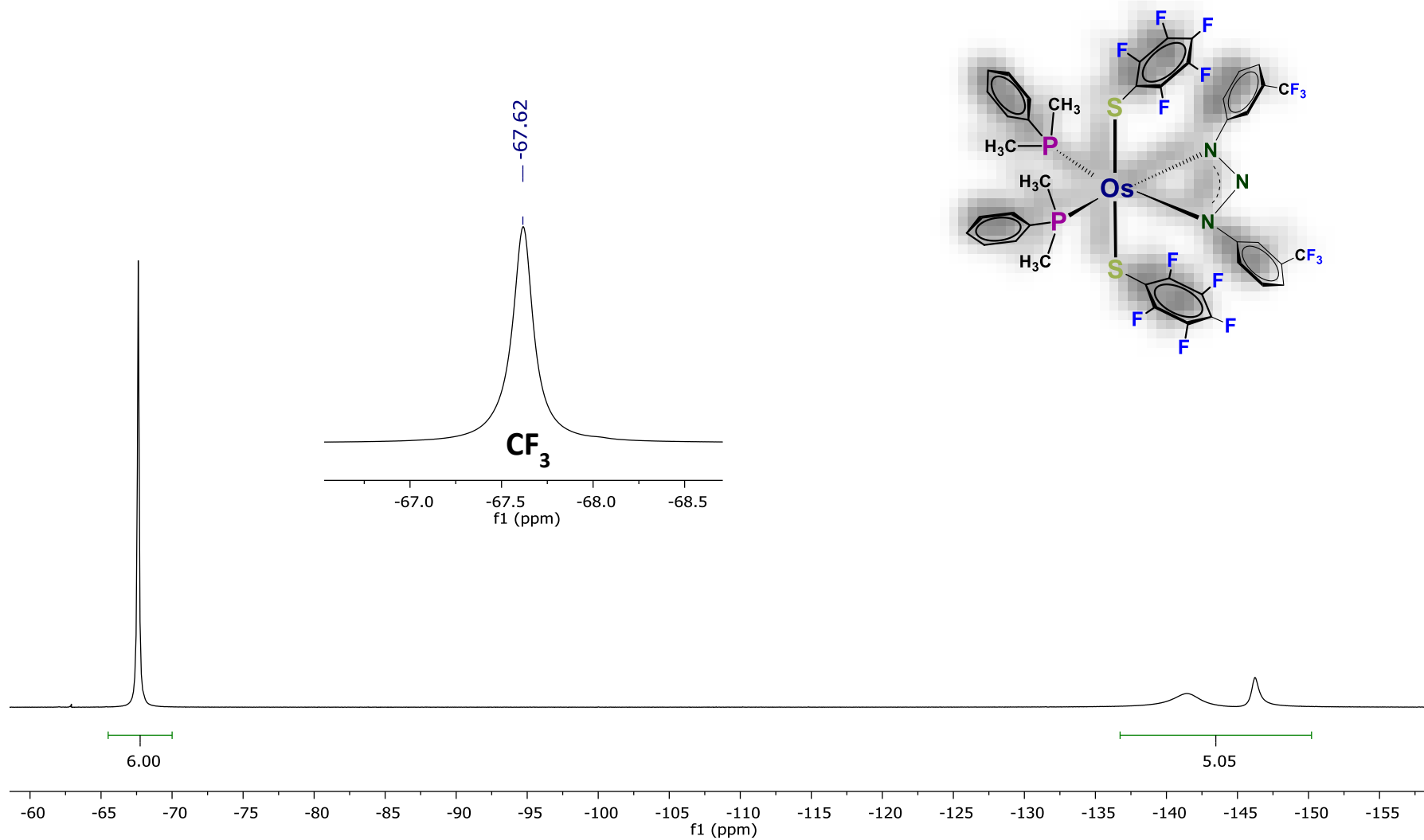


Figura 2.4.8. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**.

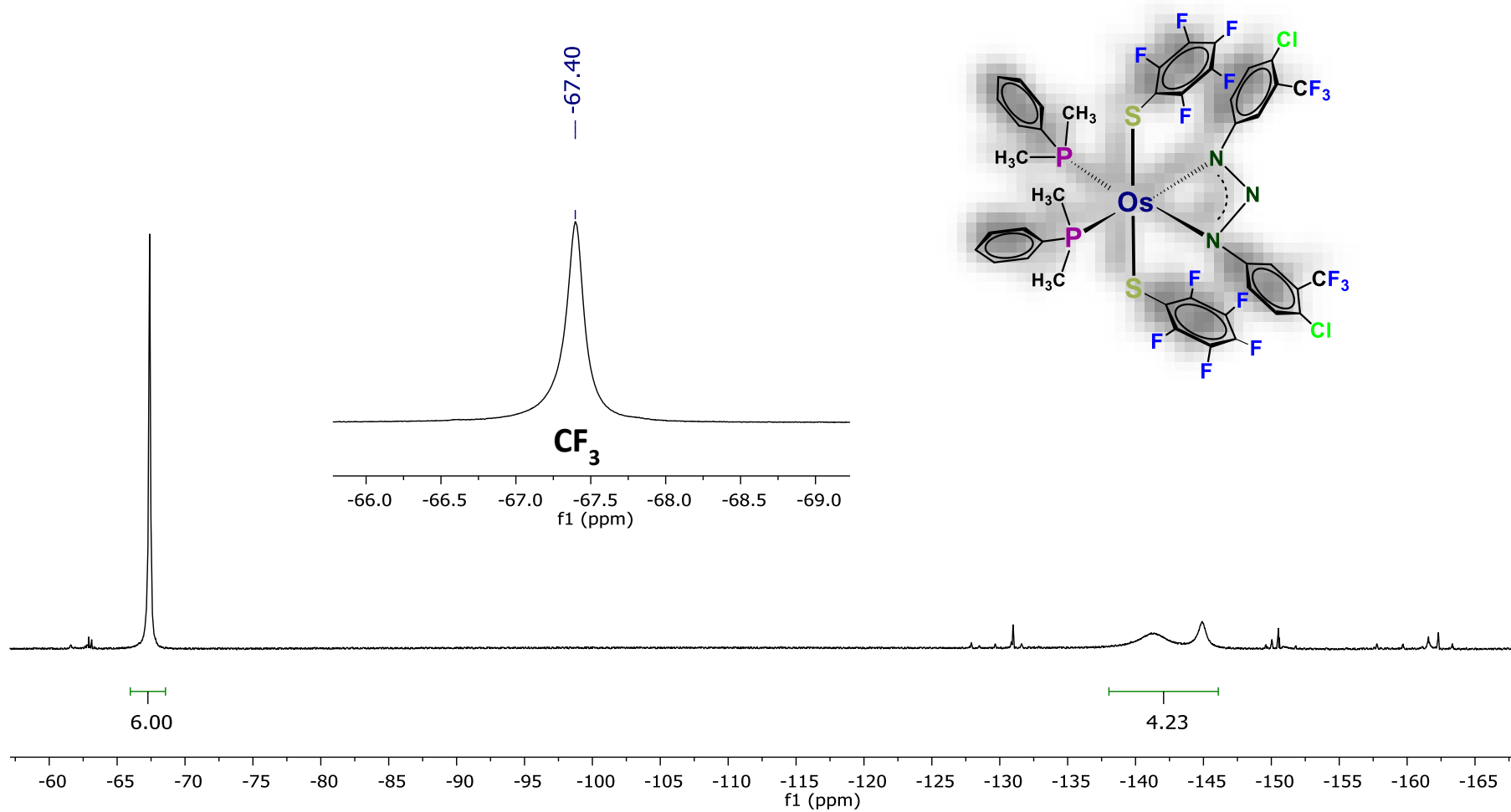


Figura 2.4.9. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28**.

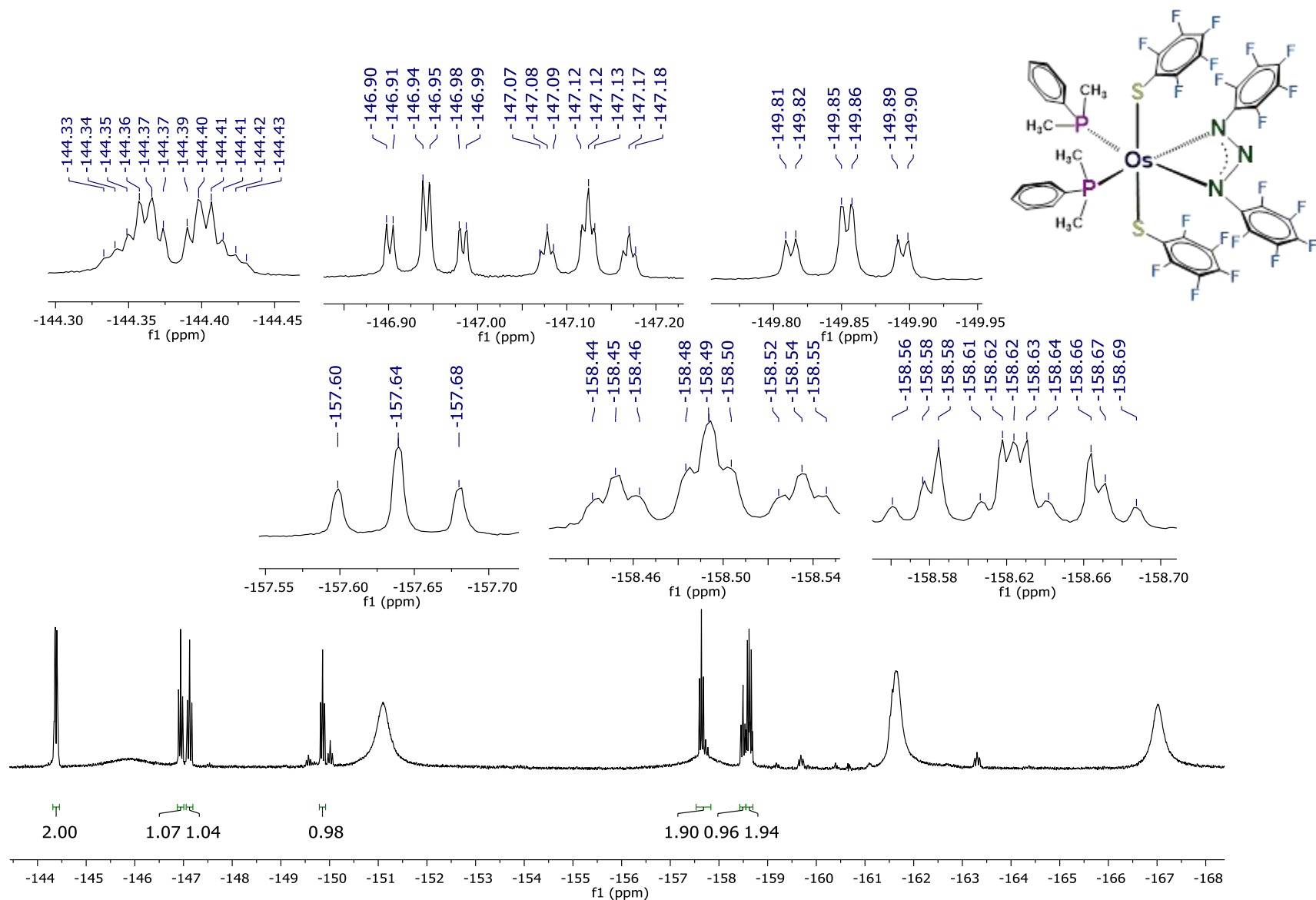


Figura 2.4.10. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **30**.

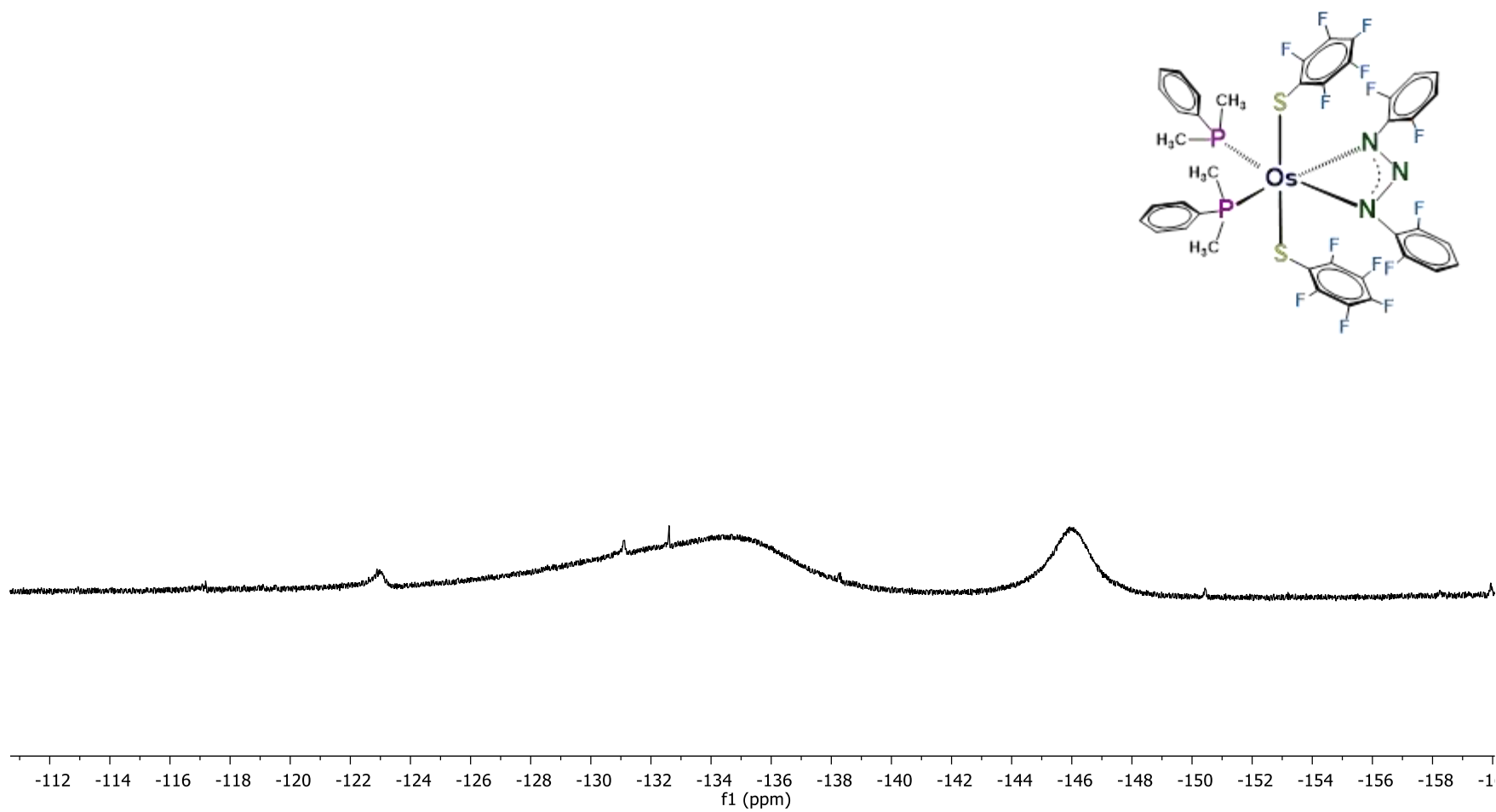


Figura 2.4.11. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl₃ a T. A., de [Os(SCF₅)₂(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆F₅)(PMe₂Ph)₂] **31**.

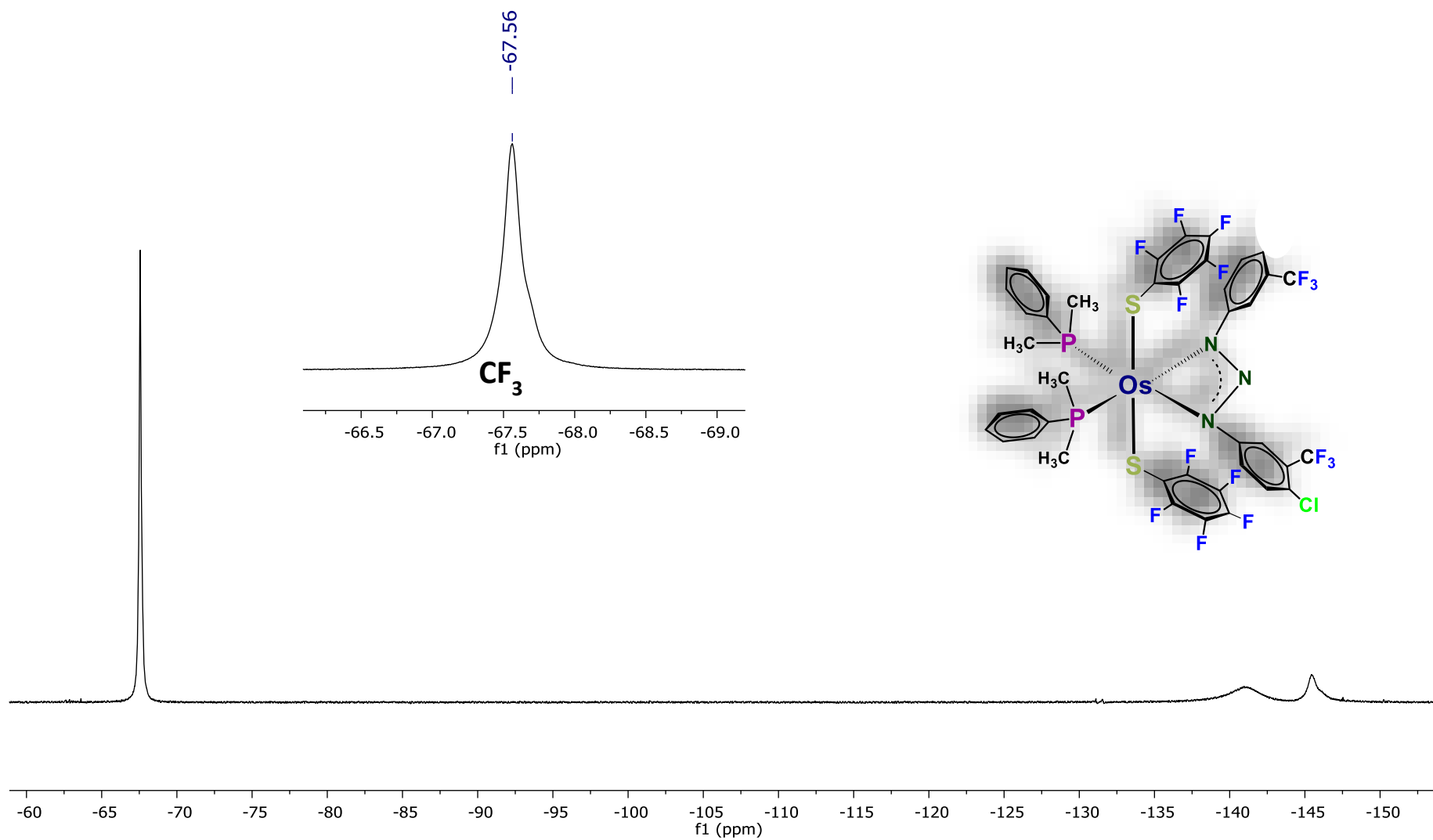


Figura 2.4.12. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **32**.

2.4.5.2 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **27**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **29**)

Los compuestos triazenuro diamagnéticos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ **27**, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ **29**) se analizaron por estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{19}F permitiendo así determinar su estructura molecular. La Tabla 2.4.7 resume los espectros de RMN de ^1H para los compuestos **27** y **29**.

El espectro de RMN de ^1H correspondiente al compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27**, Figura 2.4.13, muestra un conjunto de 4 señales en la zona aromática cuyas integrales relativas son 8:2:2:4, que corresponden a los 16 átomos de hidrógeno pertenecientes a los dos ligantes triazenuro de la formulación propuesta. El espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29** Figura 2.4.14 muestra un conjunto de 5 señales en la zona aromática cuyas integrales relativas son 2:4:1:1:4, que corresponden a los 12 átomos de hidrógeno pertenecientes a los dos ligantes triazenuro de la formulación propuesta.

Se espera que en el ligante triazenuro los cuatro átomos de hidrógeno de cada anillo aromático sean inequivalentes en el compuesto **27** por lo que no es sorprendente encontrar varias señales en la zona aromática; considerando además la posibilidad de que los anillos aromáticos puedan no ser equivalentes en la estructura de la molécula, esto dificulta que se hagan asignaciones específicas de todas las señales, excepto quizás en el caso de la señal del hidrógeno en la posición-2 de los anillos aromáticos para quien se puede esperar un singulete, señal que efectivamente aparece en el espectro integrando para 2 átomos de hidrógeno en $\delta = 6.56$ ppm, aunque la molécula tiene 4 átomos de este tipo, por lo que se propone que sólo dos son equivalentes entre sí y que el otro singulete correspondiente a los otros 2H-2' debe encontrarse traslapado con el conjunto que integra para 8. Es decir, el singulete exhibido de H-2 integrando para 2 sugiere una distribución estructural donde 2H-2 son inequivalentes a los otros 2H-2', tal como se representa en la fórmula que se encuentra sobre el espectro de la Figura 2.4.13. Por lo que se refiere al triplete en $\delta = 7.19$ ppm podría asignarse a 2H-5, ya que estos hidrógenos se podrían acoplar de manera semejante a dos átomos de hidrógeno a 3 enlaces, generado así un aparente triplete, aunque una vez más, como la integral de esta señal es sólo de 2, faltaría el otro triplete de 2H-5' que puede estar traslapado también en la señal que integra para 8.

Para el compuesto **29** se espera algo similar, solamente que, a diferencia de **27**, en la posición *para* de los anillos aromáticos de los triazenuros se encuentra un átomo de cloro en lugar de un átomo de hidrógeno. De manera análoga, respecto a la señal del hidrógeno en la posición-2 de los anillos aromáticos para quien se espera un singulete, efectivamente aparece un singulete en el espectro integrando para 2 átomos de hidrógeno en $\delta = 6.55$ ppm, aunque la molécula tiene 4 átomos de este tipo, por lo que se propone que dos son equivalentes entre sí (2H-2) e inequivalentes a los otros dos (2H-2') que deben generar otro singulete, el cual probablemente se encuentra traslapado en el conjunto que integra para 4. Adicionalmente se observa un doblete en $\delta = 6.58$ ppm, integrando para dos átomos de

hidrógeno, que podría atribuirse a 2H-5 y el otro doblete perteneciente a 2H-5' podría estar traslapado en el multiplete que integra para 4. Evidentemente, también existe la posibilidad de que el doblete en 6.58 ppm corresponda a 2H-6.

Tabla 2.4.7. Resumen de los espectros de RMN de ^1H a 500 MHz, en CDCl_3 a T. A., de los compuestos triazenuro de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ((Ar = Ar' = *m*-CF₃-C₆H₄ **27**, *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ **29**).

Compuesto	δ , multiplicidad,* asignación, <i>J</i>
	Hidrógenos aromáticos de los triazenuros
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ 27	7.73 a 7.62 ppm, m, 8H (2H-2', 2H-5',...) 7.32 ppm, d, 2H $^3J = 9.4$ Hz 7.19 ppm, t, 2H-5 $^3J = 7.9$ Hz 6.585 ppm, d, 2H $^3J = 8.3$ Hz 6.56 ppm, s, 2H-2
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ 29	7.727 ppm, d, 2H (2H-2',...) $J = 2.2$ Hz 7.65 a 7.60 ppm, m, 4H 7.25 a 7.23 ppm, m, 1H 6.975 ppm, d, 1H $^3J = 8.7$ Hz 6.575 ppm, d, 2H-5 (ó 2H-6) $^3J = 8.7$ Hz 6.55 ppm, s, 2H-2

δ = desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal residual de disolvente no deuterado. *Singulete (s), doblete (d), triplete (t), multiplete (m). *J* = constante de acoplamiento.

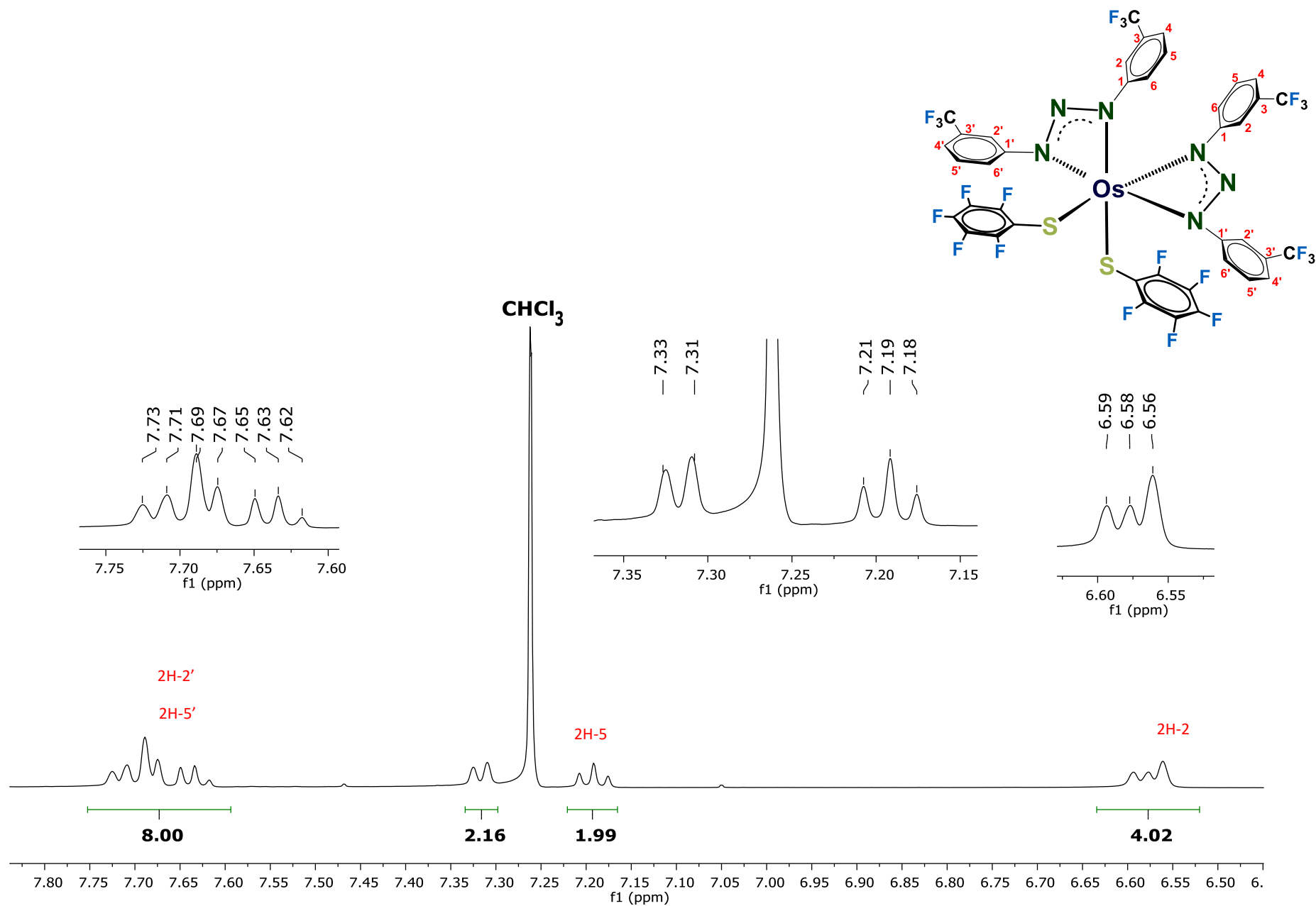


Figura 2.4.13. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27**.

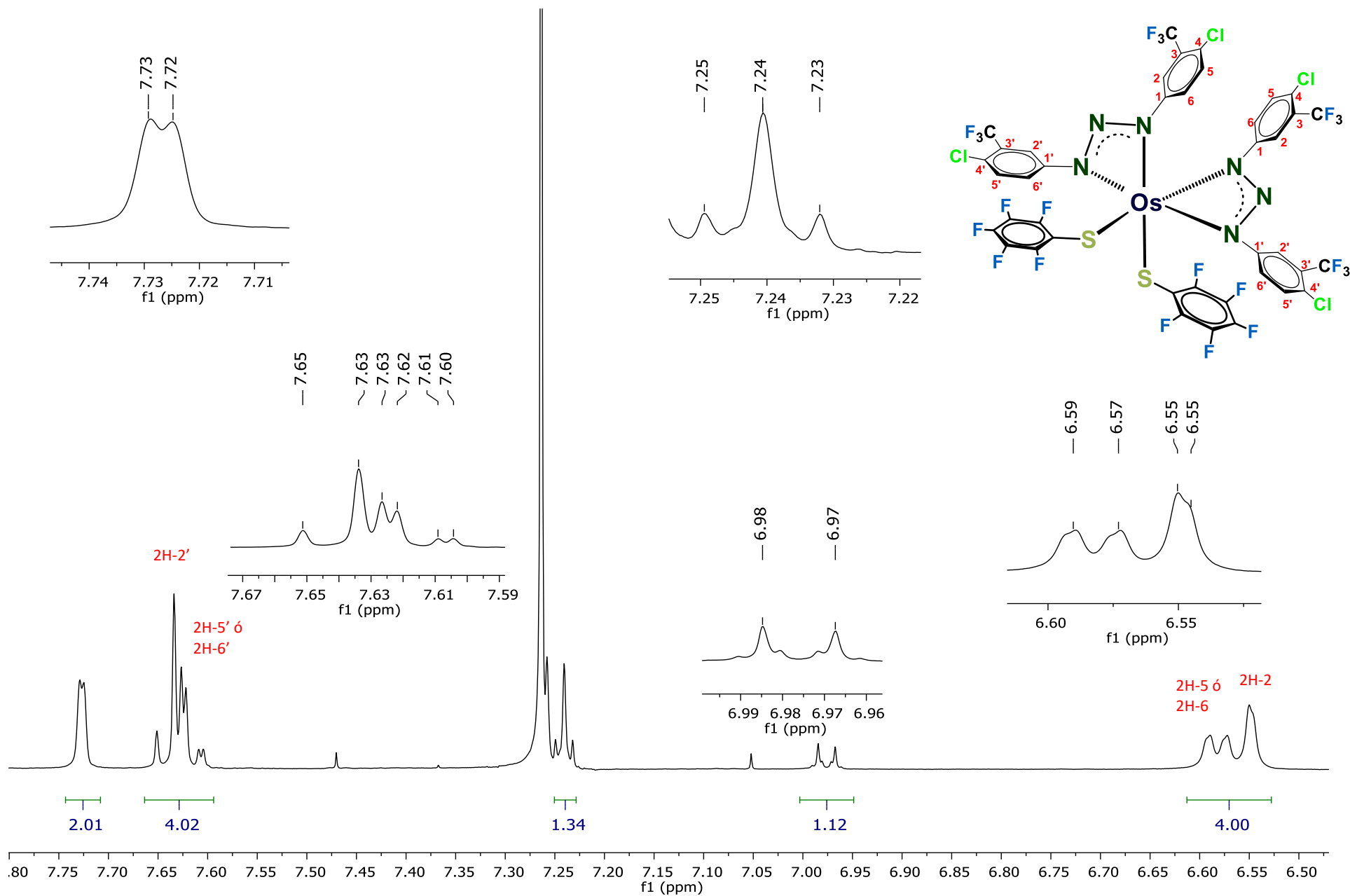


Figura 2.4.14. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29**.

2.4.5.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ (Ar = *m*-CF₃-C₆H₄ **27**, *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ **29**)

Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F de los compuestos triazenuro diamagnéticos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-H}_4\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29** se llevaron a cabo para confirmar la presencia de los ligantes tiolato y triazenuro en los productos de reacción, y para investigar la geometría de los compuestos. Las Figuras 2.4.15 y 2.4.16 muestran los espectros correspondientes y la asignación de las señales se encuentra en la Tabla 2.4.8. Ambos espectros muestran a campo alto un conjunto de tres señales cuyas integrales relativas son 4:2:4 que corresponden respectivamente a los flúores *orto*, *para* y *meta* de dos ligantes SC₆F₅ equivalentes. Además de estas señales, también se encuentran dos señales a campo considerablemente más bajo con integrales relativas de 6:6 correspondientes a dos grupos trifluorometilo inequivalentes en la molécula, como se ilustra en las figuras moleculares sobre los espectros con CF₃ y CF'₃.

La distribución estructural propuesta para estos dos compuestos es una hexacoordinación central del átomo de osmio, con dos tiolatos *cis* con sustituyentes pentafluorofenilo equivalentes y dos ligantes trizenuro quelato también equivalentes en la molécula, pero coordinados de modo tal que los dos sustituyentes arilo de cada triazeno son inequivalentes entre sí, como se ilustra en las formulaciones indicadas sobre los espectros.

Tabla 2.4.8. Resumen de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ **27** y **29**.

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad* J (Hz)	Asignación	Integral Relativa
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ 27	-62.98	s	6F (2CF_3)	6
	-63.18	s	6F ($2\text{CF}'_3$)	6
	-128.97	sa	4F_{orto} ($2\text{SC}_6\text{F}_5$)	4
	-150.21	t $^3J_{\text{FpFm}} = 20.8 \text{ Hz}$	2F_{para} ($2\text{SC}_6\text{F}_5$)	2
	-160.54 a -160.65	m	4F_{meta} ($2\text{SC}_6\text{F}_5$)	4
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ 29	-63.17	s	6F (2CF_3)	6
	-63.36	s	6F ($2\text{CF}'_3$)	6
	-128.91	s	4F_{orto} ($2\text{SC}_6\text{F}_5$)	4
	-148.97	t $^3J_{\text{FpFm}} = 20.6 \text{ Hz}$	2F_{para} ($2\text{SC}_6\text{F}_5$)	2
	-159.67 a -159.77	m	4F_{meta} ($2\text{SC}_6\text{F}_5$)	4

* singlete (s), singlete ancho (sa), triplete (t), multiplete (m).

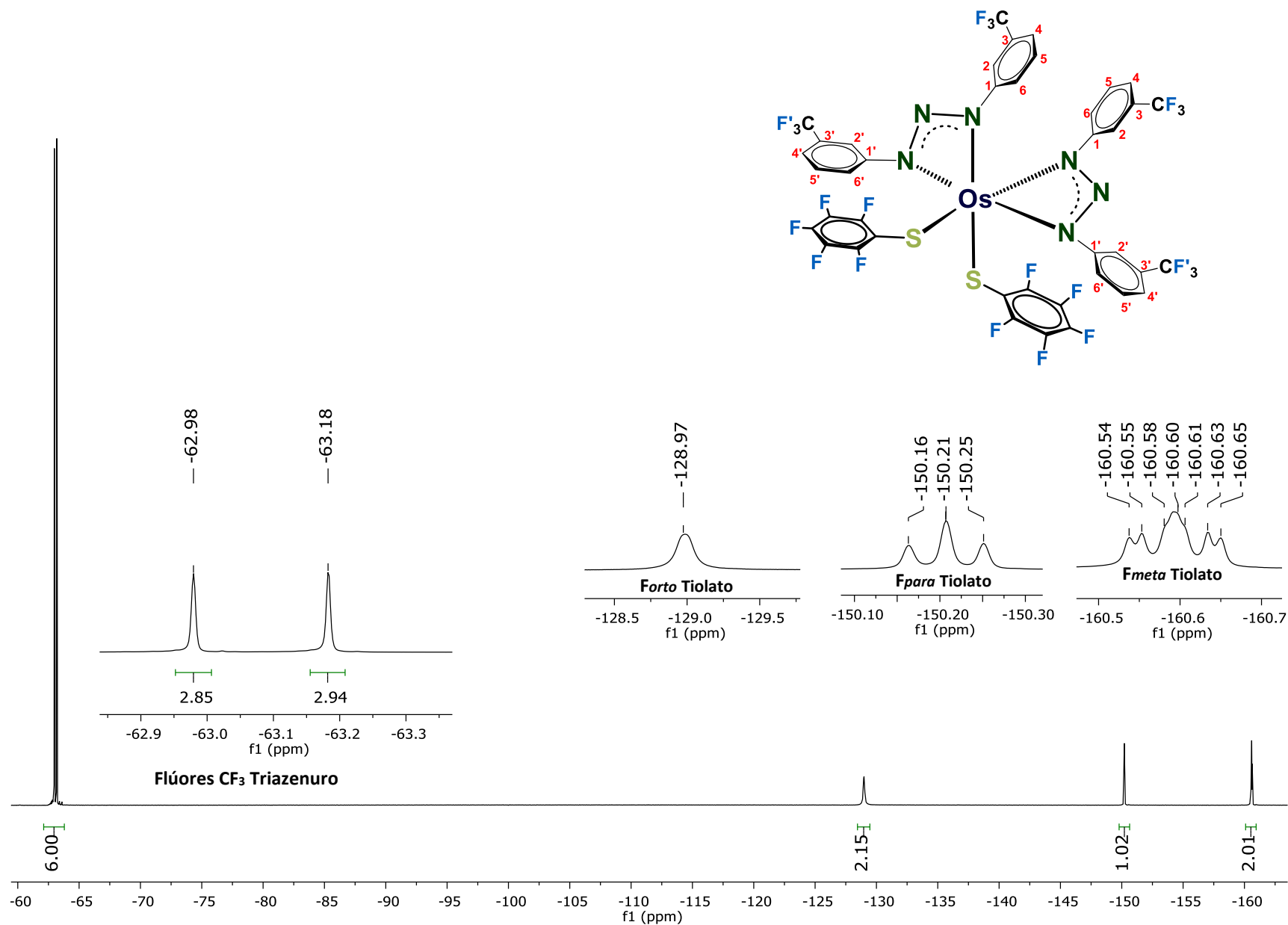


Figura 2.4.15. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, en CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27**.

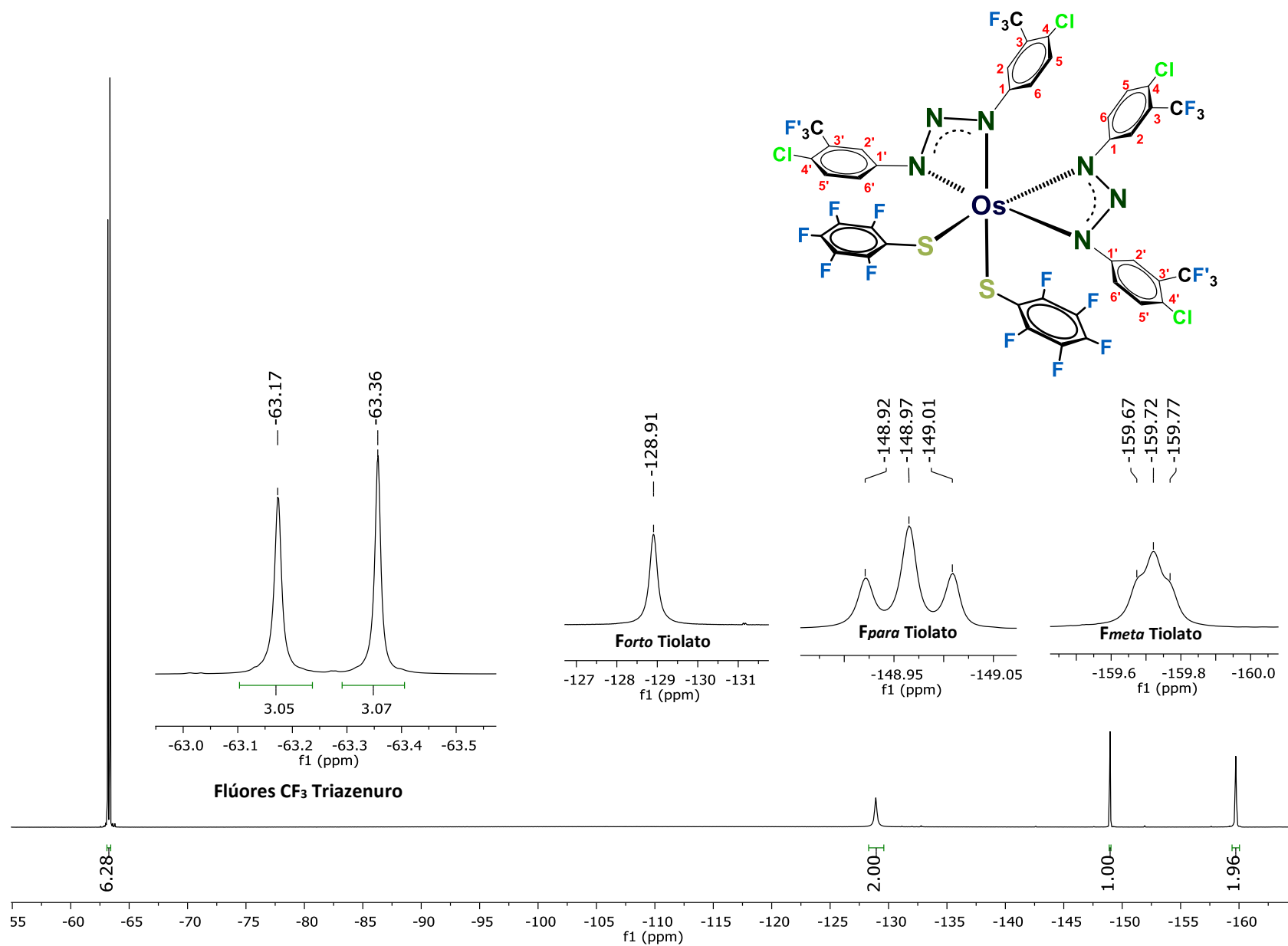


Figura 2.4.16. Espectro de RMN de ^{19}F a 470 MHz, em CDCl_3 a T. A., de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29**.

2.4.6 Estudios de Difracción de rayos-X de monocristal de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 31 y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 28 y estudios preliminares de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26

2.4.6.1 Estudios de difracción de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 31

La cristalización del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31** se logró mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona en un sistema abierto a la atmósfera, lo que permitió la obtención de monocristales adecuados para llevar a cabo sus estudios de difracción de rayos-X y subsecuentemente la determinación estructural del mismo.

La Tabla 2.4.9 indica los parámetros de celda del compuesto. Como se puede observar en la Figura 2.4.17, el compuesto muestra un arreglo espacial pseudooctaédrico en torno al centro metálico de osmio, con un ligante triazenuro coordinado de manera bidentada quelato *trans* a las dos fosfinas *cis* y con los dos ligantes pentafluorotiofenolato *trans* entre ellos. Estos estudios corroboran la formulación propuesta con base en los estudios de espectrometría de masas-FAB⁺.

La Tabla 2.4.10 muestra las distancias y ángulos de enlace cercanos a la esfera de coordinación. Se puede observar que las distancias de enlace N1-Os1 (2.141(9) Å y N3-Os1 (2.184(11) Å) son ligeramente diferentes, aunque quedan dentro del margen de error experimental. Por otra parte, las distancias de enlace N1-N2 (1.256 (12) Å) y N2-N3 (1.371 (13) Å) son diferentes, indicando que el triazenuro está coordinado de manera quelato ligeramente asimétrica.

Para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31** los ángulos N1-N2-N3 de 105.7(4)° y N1-Os1-N3 de 57.93(18)° resultan dentro de los valores observados por Ibarra-Vázquez *et al.*² en compuestos triazenuro de iridio donde el ángulo N1-N2-N3 oscila entre 101.9(2)° y 107.1(11)° y los ángulos N1-Ir-N3 entre 50.0(2)° y 50.37(17)°.

Tabla 2.4.9. Parámetros cristalográficos de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31**.

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 31	
<i>Peso Fórmula</i>	1132
<i>Temperatura/K</i>	293
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	Pn
Volumen de celda ($\text{\AA}^3$)	2537.18
a [$\text{\AA}$]	10.6063(3)
b [$\text{\AA}$]	13.3828(5)
c [$\text{\AA}$]	18.0620(6)
α [$^\circ$]	90
β [$^\circ$]	98.256(3)
γ [$^\circ$]	90
Z	2
Reflexiones	14071
Colectadas	
Índice Final	R1=0.037
R [$ I \geq 2\sigma(I)$]	wR ₂ = 0.1414

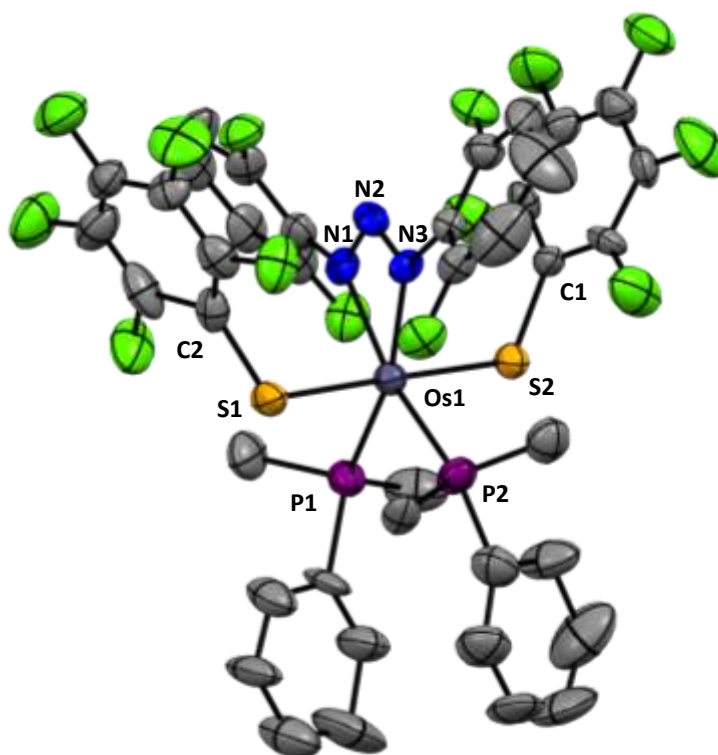


Figura 2.4.17. Estructura molecular por difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31**.

Tabla 2.4.10. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31**.

Longitudes de enlace (Å)			
Os1-N1	2.141(9)	Os1-P1	2.374(3)
Os1-N3	2.184(11)	Os1-P2	2.367(3)
Os1-S1	2.356(2)	N1-N2	1.256(12)
Os1-S2	2.348(2)	N2-N3	1.371(13)
Ángulos de enlace (°)			
N1-N2-N3	105.7(4)	S1-Os1-P2	91.77(9)
N1-Os1-N3	57.93(18)	S2-Os1-P1	91.98(9)
N3-Os1-P2	104.3(3)	P2-Os1-P1	91.33(6)
N1-Os1-P1	106.5(2)		

2.4.6.2 Estudios de difracción de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28**

La cristalización de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28** se logró mediante la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona en un sistema abierto a la atmósfera, lo que permitió la obtención de monocristales adecuados para llevar a cabo los estudios de difracción de rayos-X.

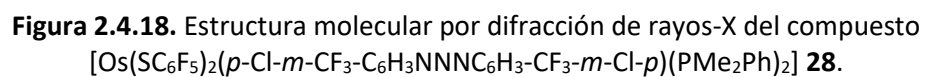
La Tabla 2.4.11 indica los datos cristalográficos del compuesto **28**. Como se puede observar en la Figura 2.4.18, el compuesto también muestra un arreglo espacial pseudooctaédrico en torno al centro metálico de osmio, con un ligante triazenuro coordinado de manera bidentada quelato *trans* a las dos fosfinas *cis* y con los dos ligantes pentafluorotiofenolato *trans* entre ellos. Estos estudios también corroboran la formulación propuesta con base en los estudios de espectrometría de masas-FAB⁺.

La Tabla 2.4.12 muestra las distancias y ángulos de enlace cercanos a la esfera de coordinación del compuesto **28**. Se puede observar que las distancias de enlace N1-Os1 (2.187(4) Å) y N3-Os1 (2.115(6) Å) de **28** son diferentes y, a diferencia del compuesto **31**, ya no quedan dentro del margen de error experimental, indicando que el triazenuro está coordinado de manera quelato asimétrica. Sin embargo, las distancias N1-N2 (1.312(8) Å) y N2-N3 (1.312(6) Å) de **28** son prácticamente iguales.

Para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28** los ángulos N1-N2-N3 de 104.9(5)° y N1-Os1-N3 de 57.8(2)° son muy similares a los ángulos correspondientes en **31** y resultan dentro de los valores observados por Ibarra-Vázquez *et al.*² en compuestos triazenuro de iridio donde el ángulo en compuestos triazenuro de iridio N1-N2-N3 oscila entre 101.9(2)° y 107.1(11)° y los ángulos N1-Ir-N3 entre 50.0(2)° y 50.37(17)°.

Tabla 2.4.11. Parámetros cristalográficos de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28**.

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 28	
<i>Peso Fórmula</i>	1265
<i>Temperatura/K</i>	293
Sistema cristalino	Monoclínica
Grupo espacial	P -1
Volumen de celda ($\text{\AA}^3$)	2537.18
a [$\text{\AA}$]	12.5897(5)
b [$\text{\AA}$]	12.9115(5)
c [$\text{\AA}$]	16.6615(6)
α [$^\circ$]	103.678(3)
β [$^\circ$]	99.418(3)
γ [$^\circ$]	103.478(4)
Z	2
Reflexiones Colectadas	11928
Índice Final	R1=0.0485
R [$ I \geq 2\sigma(I)$]	wR2 = 0.1424



Longitudes de enlace (Å)			
Os1-N1	2.187(4)	Os1-P1	2.380(2)
Os1-N3	2.115(6)	Os1-P2	2.347(2)
Os1-S1	2.355(2)	N1-N2	1.312(8)
Os1-S2	2.348(2)	N2-N3	1.312(6)
Ángulos de enlace (°)			
N1-N2-N3	104.9(5)	S1-Os1-P2	87.50(6)
N1-Os1-N3	57.8(2)	S2-Os1-P1	89.06(6)
N3-Os1-P2	100.7(1)	P2-Os1-P1	92.23(6)
N1-Os1-P1	109.3(1)		

2.4.6.3 Estudios preliminares de difracción de rayos-X de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**

El compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26** también fue cristalizado, sin embargo, durante el proceso de difracción de rayos-X se observó que experimenta descomposición por acción de esta radiación. Esta colección de datos sólo se tomó al 60% aproximadamente por lo que no pudo ser resuelta adecuadamente y, como se observa en la Figura 2.4.19, sólo se definieron bien las fosfinas, en cambio, el número de miembros de algunos anillos de los sustituyentes en los tiolatos y el triazeno no alcanzaron a quedar bien definidos.

Tabla 2.4.13. Parámetros cristalográficos de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**.

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 26	
<i>Peso Fórmula</i>	1196
<i>Temperatura/K</i>	293
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	I 2/a
Volumen de celda ($\text{\AA}^3$)	5228.78
a [$\text{\AA}$]	17.4445(9)
b [$\text{\AA}$]	17.3305(6)
c [$\text{\AA}$]	19.2727(9)
α [$^\circ$]	90
β [$^\circ$]	116.181(6)
γ [$^\circ$]	90
Z	2
Reflexiones Colectadas	7312
Índice Final	R1= 0.0436
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	wR ₂ = 0.1242

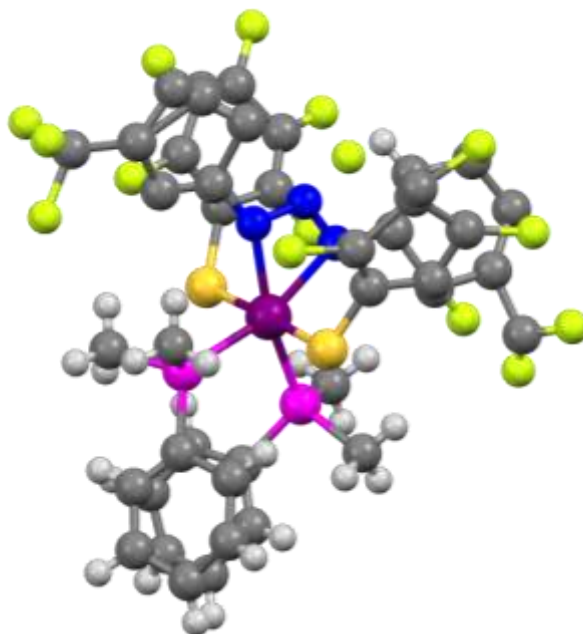
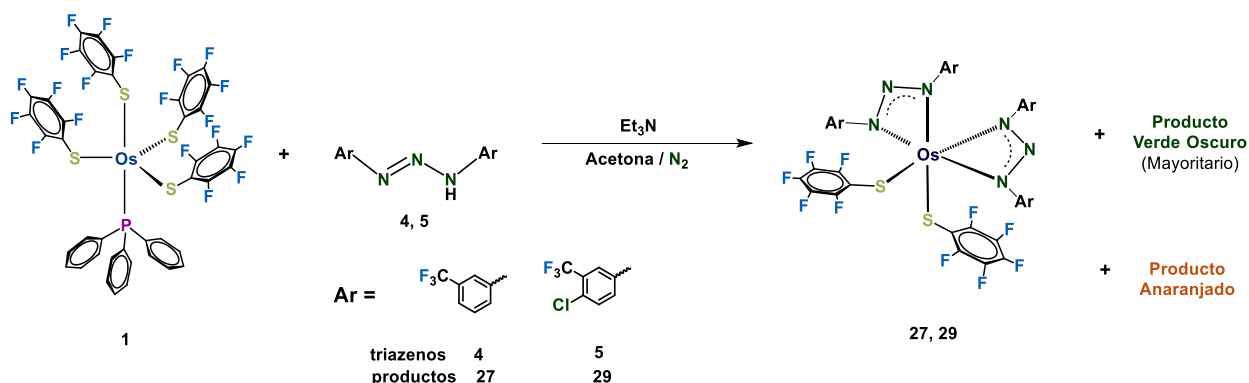


Figura 2.4.19. Estructura molecular preliminar por difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**.

2.5 Reactividad del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** frente a Ar-NNNH-Ar (Ar = *m*-CF₃-C₆H₄ (**4**), *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ (**5**), C₆F₅ (**6**), 2,6-F₂-C₆H₃ (**7**))

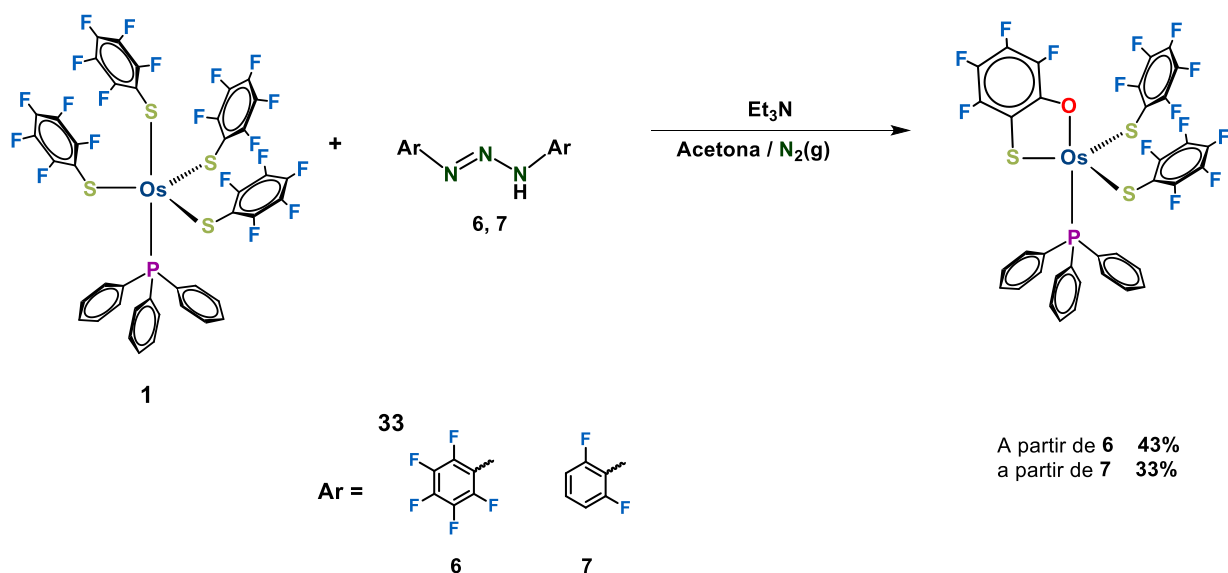
2.5.1 Descripción de las Reacciones.

El compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** se hace reaccionar con el 1,3-diariltriazeno **4** (Ar = *m*-CF₃-C₆H₄) ó **5** (Ar = *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃), en una relación molar 1:1, con un exceso de alrededor de 8 molar de Et₃N, usando acetona como disolvente (Esquema 2.5.1). En el transcurso de 24 h, la disolución cambia de color verde oscuro a naranja oscuro. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y se decidió detenerla y proceder a la separación de los productos cuando ya no se observó presencia del precursor metálico ni del triazeno correspondiente. El monitoreo por cromatografía en capa fina finalmente reveló en estos dos casos la formación de tres productos, dos de color verde con R_F's muy similares entre sí y uno de color naranja. Uno de los compuestos de color verde claro corresponde al compuesto de osmio(IV) de fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ (Ar = *m*-CF₃-C₆H₄ **27** o *p*-Cl-*m*-CF₃-C₆H₃ **29**), que previamente ya se había aislado en las reacciones a partir del precursor de osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2**, aunque en esos casos en rendimientos muy bajos de alrededor del 3 % (subcapítulo 2.4). En estas nuevas reacciones, a partir del compuesto de osmio(IV) **1**, se obtuvieron rendimientos del 16 % para **27** y del 17 % para **29**. Además de este compuesto, también se pudo aislar el compuesto verde oscuro (mayoritario) paramagnético, el cual no ha podido ser identificado, y el compuesto naranja, el cual presenta descomposición aún después de haber sido aislado.



Esquema 2.5.1. Reacción entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 1,3-diariltriazenos **4** y **5**.

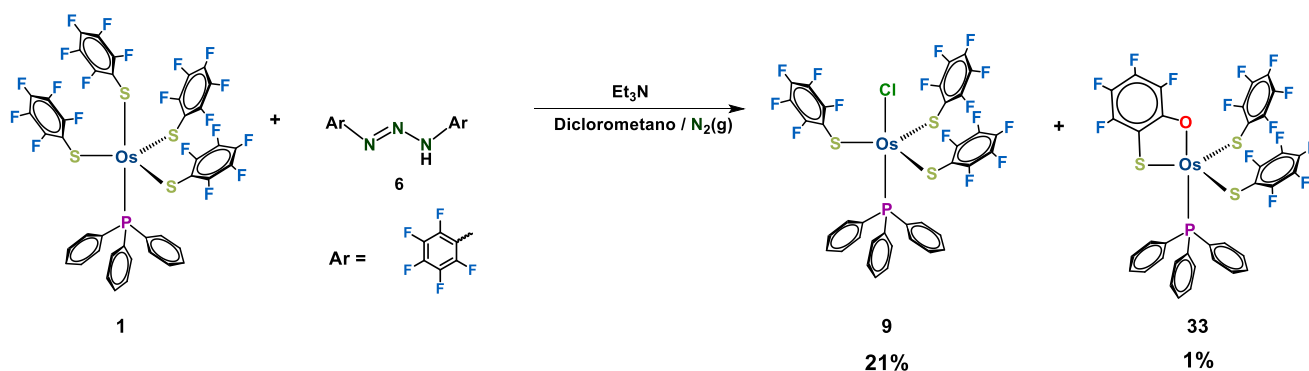
Cuando el compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** se hace reaccionar con el 1,3-diariltriazeno **6** (C_6F_5) ó **7** (2,6- F_2 - C_6H_3) en una relación molar 1:1, con un exceso de Et_3N de alrededor de 8 molar, usando acetona como disolvente (Esquema 2.5.2), en el transcurso de 24 h, la disolución cambia de color verde oscuro a café oscuro. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y se decidió detenerla y proceder a la separación de los productos cuando ya no se observó presencia del precursor metálico. El monitoreo por cromatografía en capa fina reveló en estos dos casos la formación de un producto de color morado que corresponde al compuesto de osmio(IV) de fórmula $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **33**, en rendimientos de 43% para la reacción de **6** y 33% para la reacción de **7**, el cual ya había sido reportado por Ramírez E.³⁹ de nuestro grupo de investigación en su tesis de licenciatura, a través de la reacción del compuesto **1** frente a H_2O involucrando la ruptura de un enlace C-F y la formación de enlaces C-O y Os-O. De la reacción descrita ahora de **1** frente a **6** ó **7** también se pudo aislar el triazeno libre el cual permaneció sin reaccionar. El compuesto **33** en este trabajo fue identificado por comparación de punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺ y espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear.



Esquema 2.5.2. Reacción entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 1,3-diariltriazenos fluorados **6** y **7**.

En un intento de mejorar estas dos últimas reacciones, se decidió realizar nuevamente la reacción entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno **6**, en una relación molar 1:1 y usando ahora diclorometano como disolvente y un exceso de aproximadamente 8 molar de Et_3N (Esquema 2.5.3). Al cabo de 18 horas la mezcla de reacción cambia de color verde oscuro a café oscuro. La reacción fue monitoreada por

cromatografía en capa fina y se decidió detenerla y proceder a la separación de los productos cuando ya no se observó presencia del precursor metálico. El monitoreo por cromatografía en capa fina reveló la formación de dos productos, uno de color morado en cantidades traza (1%) que corresponde nuevamente al compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **33** y otro de color café (mayoritario) identificado como $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9** en un rendimiento de 21%, ya reportado por Maynez, D.⁴⁸ de nuestro grupo de investigación en su tesis de Maestría, además del triazeno que permaneció sin reaccionar. El producto **9** en el presente trabajo fue identificado por comparación de punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺ y espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear.



Esquema 2.5.3. Reacción entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 1,3- bis(pentafluorofenil)triazeno **6**.

Posiblemente una explicación de la aparición del producto **9** en la reacción del compuesto **1** y el triazeno decafluorado **6** sea la presencia de HCl en el diclorometano comercial. Por otra parte, el triazenuro proveniente de **6** debe ser muy poco básico por el alto contenido de átomos de flúor y probablemente debido a eso no se coordina al átomo de osmio, entrando en competencia y teniendo prioridad las reacciones frente a H_2O y frente a HCl.

Capítulo 3

Resumen de Resultados

y Conclusiones

Cuando las reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9** frente al 1,3-bis[*o*-(trifluorometil)fenil]triazeno **3**, con exceso de Et_3N a T. A. en etanol como disolvente, no procedieron, se buscó la manera de mejorar la reactividad de tal modo que se preparó un nuevo compuesto de coordinación bromado $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10**, por ser el bromo un mejor grupo saliente que el cloro. La reacción de este nuevo compuesto frente al triazeno con CF_3 en una posición *orto* de los anillos aromáticos (**3**) con exceso de Et_3N , usando etanol seco como disolvente, tampoco genera un compuesto con triazenuro en la esfera de coordinación, sorpresivamente, se obtiene el compuesto **orto-metalado** $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18** implicando la ruptura de un enlace C- F_{orto} en un tiolato y la formación de un nuevo enlace $\text{C}_{\text{orto}}\text{-Os}$. Al observar la presencia del triazeno sin reaccionar y recuperarlo en su totalidad a partir de la mezcla de reacción anterior, se llevó a cabo la reacción pero en ausencia del triazeno **3**, obteniéndose nuevamente **18**, confirmando así que el triazeno no juega un papel en la reacción de ortometalación. Por tanto, de estas tres primeras reacciones descritas se observa que la carencia de reactividad del triazeno **3** frente a los compuestos **1**, **9** y **10** posiblemente se debe a la congestión estérica en estos compuestos de coordinación y en la cercanía de los nitrógenos N1 y N3 del triazeno CF_3 -*orto*-sustituído, que impide que este triazeno ingrese a la esfera de coordinación. Esta conclusión es corroborada más tarde al observarse que el triazeno **3** tampoco reacciona con el compuesto de coordinación $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ **2**, en cambio, los otros triazenos estudiados que no contienen sustituyentes CF_3 en posiciones *orto* de los fenilos (**4-8**), sí reaccionan con **2** ingresando a su esfera de coordinación y generando como producto mayoritario los compuestos de osmio(III) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})(\text{PMePh})_2]$ (**26**, **28**, **30**, **31** y **32**) los cuales surgen de la sustitución de un ligante tiolato por un triazenuro en la esfera de coordinación.

Más tarde, se corroboró que los triazenos no *orto*-sustituídos Ar-NNNH-Ar' ($\text{Ar} = \text{Ar}' = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$) **4** y **5** también ingresan a la esfera de coordinación al reaccionar con el compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1**, generando los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr'})_2]$ **27** y **29** que previamente se habían aislado e identificado en las reacciones correspondientes a partir del compuesto **2**, mejorando considerablemente el rendimiento a partir del compuesto **1**, a pesar de que la relación molar de **1** y el triazeno (**4** ó **5**) fue de 1:1. No obstante, los triazenos donde $\text{Ar} = \text{Ar}' = \text{C}_6\text{F}_5$ **6** y $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ **7** no reaccionan de la misma manera frente al compuesto **1**, por lo menos no en las mismas condiciones de reacción pues, en lugar de compuestos con triazenuro análogos a los productos **27** y **29**, lo que se aísla empleando acetona seca como disolvente es un compuesto de fórmula $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **33**, que previamente se había reportado por nuestro grupo de investigación, esto puede deberse a la presencia de trazas de agua en estos triazenos, ya que por lo menos el triazeno **7** no se secó de la misma manera que los otros, es decir, a vacío en baño caliente de arena, debido a que presenta descomposición bajo estas condiciones. Buscando conseguir la reactividad

buscada, se probó la reacción cambiando el disolvente a diclorometano, pero sorprendentemente se aisló el compuesto clorado $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9**, lo que muy probablemente se deba a la presencia de HCl en el diclorometano utilizado. No obstante, es importante enfatizar que la reacción colateral con trazas de H_2O no tuvo cabida en las reacciones del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** con los otros triazenos, muy probablemente debido a que estaban más secos pero también a que son más básicos que **6** y **7**, aunque resalta el hecho de que, en contraste, **6** y **7** sí formaron compuestos triazenuro a partir del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ **2**.

Por otra parte, como se mencionó, investigando las reacciones con triazenos se llegó de manera inesperada al interesante tema de la activación de enlaces C-F en la reacción de *orto*-metalación a través de ruptura C-F, esto al intentar hacer reaccionar **1** y **3** en presencia de Et_3N y luego llegando al mismo producto de reacción sólo a partir de **1** con Et_3N en etanol como disolvente y a temperatura ambiente. Este hallazgo motivó la síntesis y caracterización de una nueva familia de compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** en este trabajo de tesis. A su vez estos últimos compuestos, se sometieron a estudios de reactividad frente a Et_3N en etanol seco para investigar si la activación C-F_{orto} encontrada a partir de **10** era sistemática. Los productos obtenidos fueron identificados como la serie de compuestos *orto*-metalados $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z}-4)(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **18-25**, los cuales surgen de igual manera de la ruptura de un enlace C-F_{orto} de uno de los tiolatos y la formación de un enlace directo C-Os. Buscando entender cómo se llevan a cabo estas reacciones de *orto*-metalación se varió el disolvente, encontrándose que en metanol también se obtiene el compuesto ortometalado ($\text{Z} = \text{F}$; $\text{X} = \text{H}$) en un rendimiento similar al obtenido cuando se emplea etanol, en cambio, en otros disolventes secos, tales como tolueno, hexano, diclorometano y acetona, no se forma el producto *orto*-metalado, en su lugar solamente se puede observar el compuesto de partida que permanece sin reaccionar a temperatura ambiente al cabo de 5 a 7 días, lo que lleva a concluir que el disolvente juega un papel importante en estas reacciones. No obstante, a pesar de varios intentos no fue posible caracterizar en este trabajo otros productos de reacción que puedan dar una pauta para entender el modo en que se lleva a cabo la reacción. También se intentó hacer reaccionar el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** con Et_3N , empleada a la vez como disolvente, pero tampoco se formó el producto **18**.

Una observación a resaltar es que en la serie de compuestos *orto*-metalados, el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ **20** fue el que se aisló en menor rendimiento en comparación a los otros productos de activación C-F, y presenta además una descomposición tanto en estado sólido como en disolución aún después de haber sido aislado en forma pura.

Un hallazgo interesante en los compuestos *orto*-metalados es que en los espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **18-21** se presenta un doblete de dobletes por el acoplamiento a cuatro y a cinco enlaces del átomo de fósforo con dos átomos de flúor del anillo en SC_6F_4 vía *trans*, los dobletes se encuentran parcialmente traslapados debido a que las constantes de acoplamiento son muy parecidas, dando así la apariencia de un triplete. En cuanto a los compuestos **22-25** se observa solamente un doblete, producto del acoplamiento a cuatro enlaces del átomo de fósforo con un átomo de flúor del anillo en $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$ también vía *trans*. Estos acoplamientos fueron corroborados con experimentos de RMN bidimensional HMQC ^{19}F - ^{31}P , pudiéndose así identificar las señales correspondientes a los flúores que se encuentran acoplados a cuatro y a cinco enlaces vía *trans* de los compuestos *orto*-metalados. Esto último relacionado con la estructura de rayos-X encontrada para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **22** lleva a concluir que efectivamente estos acoplamientos se llevan a cabo vía *trans*, ya que en esta estructura el átomo de hidrógeno del grupo $\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}$ se encuentra más cerca de la posición axial, ocupada por el átomo de carbono, que en la otra posibilidad, donde se encontraría más cerca de la posición ecuatorial, ocupada por el átomo de azufre del mismo ligante.

Los espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable de los compuestos **18, 19 y 21** mostraron coalescencia de las señales F_{orto} y $F_{\text{orto}'}$ de los tiolatos entre 62°C y 72°C, sin embargo, para el compuesto **20** no fue posible realizar este estudio debido a la rápida descomposición que presenta en disolución. Los compuestos **22-25** no muestran la coalescencia de sus señales correspondientes antes de los 75 °C. Así fue posible calcular tres energías libres de activación de la rotación de los sustituyentes tiolato C_6F_5 en torno a sus enlaces C-S.

Los resultados obtenidos satisfacen en gran medida los objetivos propuestos, ya que se logró la obtención de compuestos de osmio(III) y osmio(IV) que incorporan a los ligantes triazenuro a la esfera de coordinación. Y en adición, al intentar incorporar el triazeno **3** al compuesto **1** se abrió un camino a la obtención de una familia de compuestos organometálicos con enlace directo *Corto*-Os que son de los pocos casos reportados en la literatura de *orto*-metalación a través de la ruptura de un enlace C-F.

Capitulo 4

Parte Experimental

Las manipulaciones para la síntesis de los nuevos compuestos de osmio(III) y osmio(IV) presentados en este trabajo se realizaron en línea doble de vacío/ $\text{N}_2(\text{g})$. Previamente a su uso, el material de vidrio y los agitadores magnéticos fueron secados en estufa a 100°C durante un lapso de 24 horas, además se usaron disolventes secos como medios de reacción.

Los disolventes utilizados fueron de grado analítico (ACS): hexano (J. T. Baker), diclorometano (J. T. Baker), acetona (Fermont), metanol (Merck), benceno (Meyer), etanol (Merck), bencina (J. T. Baker) y *n*-heptano (Merck).

Para el secado de disolventes:

- El diclorometano se mantuvo a reflujo bajo nitrógeno durante 3 horas usando CaH_2 como desecante (0.5 L de CH_2Cl_2 y 1 g de CaH_2) y luego fue destilado.
- El etanol se secó bajo flujo de nitrógeno con I_2/Mg durante 12 horas formando etóxido de magnesio, seguido de un reflujo durante 3 horas (0.5 L de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 2.5 g de Mg y 0.250 g de I_2) y luego fue destilado.
- La Et_3N fue presecada bajo nitrógeno con CaH_2 (10 mL de NEt_3 y 0.2 g de CaH_2) en agitación a T. A. durante 12 horas y después fue destilada también bajo nitrógeno separando cabeza (0.5 mL), cuerpo (8 mL) y cola (1.5 mL) de destilación, empleando un sistema de destilación como el que se muestra a continuación.



- La acetona fue secada con K_2CO_3 a reflujo bajo nitrógeno durante 4 horas (0.5 L de acetona y 4 g de K_2CO_3) y luego fue colectada también bajo nitrógeno.

- Las técnicas que se llevaron a cabo para la purificación de los productos fueron cromatografía en columna y cristalización.
- El hexano y diclorometano usados tanto para la preparación y elución de columnas cromatográficas en el aislamiento de los productos, así como para la cristalización de los mismos, se utilizaron sin previo secado.

4.1 Datos de reactivos y productos

El compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2**, así como las series de complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9**, fueron sintetizados a través de métodos reportados previamente por nuestro grupo de trabajo.⁴⁵⁻⁴⁸ Sin embargo, los precursores $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** fueron preparados por vez primera en este trabajo con base en la metodología empleada para la preparación de compuestos análogos con cloro en lugar de bromo.⁴⁸

Los reactivos utilizados: Et_3N , anilinas, nitrito de sodio, nitrito de isopentilo, OsO_4 , fosfinas y tiofenoles, fueron adquiridos de Aldrich Chemical Company.

Los triazenos $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (**3**),⁴⁹ $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (**4**),⁵⁰ $4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**5**),⁵⁰ C_6F_5 (**6**)⁵¹), ya conocidos, se sintetizaron en el laboratorio de acuerdo a los métodos reportados. Los triazenos con $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (**7**) y $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**8**) se sintetizaron por vez primera en el laboratorio con base en técnicas previamente reportadas para la preparación de otros triazenos ($\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (**7**);^{19,50} $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**8**)¹⁹).

Tabla 4.1.1. Datos de reactivos y productos.

Compuesto	Fórmula Condensada	Peso Molecular	Densidad (g mL^{-1})
Et_3N	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	101.19 g/mol	0.726 g/mL
Nitrito de isopentilo $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	117.15 g/mol	0.872 g/mL
Nitrito de sodio NaNO_2	NaNO_2	68.9953 g/mol	
$o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3\text{N}$	161.12 g/mol	1.282 g/mL
$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3\text{N}$	161.12 g/mol	1.29 g/mL
$m\text{-CF}_3\text{-}p\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{ClN}$	195.57 g/mol	1.386 g/mL
$\text{F}_5\text{C}_6\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$	183.08 g/mol	
$2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_5\text{N}$	129.11 g/mol	1.199 g/mL
Triazenos			
$o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNHC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}o$ 3	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3$	333.242 g/mol	
$m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNHC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m$ 4	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3$	333.242 g/mol	

<i>m</i> -CF ₃ - <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₃ NNNHCC ₆ H ₃ -CF ₃ - <i>m</i> -Cl- <i>p</i> 5	C ₁₄ H ₇ F ₆ N ₃ Cl ₂	402.126 g/mol	
C ₆ F ₅ NNNHCC ₆ F ₅ 6	C ₁₂ F ₁₀ N ₃ H	377.158 g/mol	
2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNHCC ₆ H ₃ -F ₂ -2,6 7	C ₁₂ H ₇ F ₄ N ₃	269.206 g/mol	
<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNHCC ₆ H ₃ -CF ₃ - <i>m</i> -Cl- <i>p</i> 8	C ₁₄ H ₈ F ₆ N ₃ Cl	367.684 g/mol	
Compuestos de coordinación			
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 1	OsS ₄ F ₂₀ PC ₄₂ H ₁₅	1248.96 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (PMe ₂ Ph) ₂] 2	OsS ₃ F ₁₅ P ₂ C ₃₄ H ₂₂	1063.85 g/mol	
[OsCl(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 9	OsS ₃ F ₁₅ PC ₃₆ H ₁₅ Cl	1085.86 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)]	OsS ₄ F ₂₀ PC ₄₅ H ₂₁	1291.04 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)]	OsS ₄ F ₂₀ PC ₄₂ H ₁₂ Cl ₃	1352.30 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)]	OsS ₄ F ₂₃ PC ₄₂ H ₁₂	1302.93 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃)]	OsS ₄ F ₁₆ PC ₄₂ H ₁₉	1177.00 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)]	OsS ₄ F ₁₆ PC ₄₅ H ₂₅	1219.08 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)]	OsS ₄ F ₁₆ PC ₄₂ H ₁₆ Cl ₃	1280.34 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)]	OsS ₄ F ₁₉ PC ₄₂ H ₁₆	1230.97 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 10	OsS ₃ F ₁₅ PC ₃₆ H ₁₅ Br	1129.75 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 11	OsS ₃ F ₁₅ PC ₃₉ H ₂₁ Br	1171.83 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 12	OsS ₃ F ₁₅ PC ₃₆ H ₁₂ BrCl ₃	1233.08 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 13	OsS ₃ F ₁₈ PC ₃₆ H ₁₂ Br	1183.72 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 14	OsS ₃ F ₁₂ PC ₃₆ H ₁₈ Br	1075.78 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 15	OsS ₃ F ₁₂ PC ₃₉ H ₂₄ Br	1117.86 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 16	OsS ₃ F ₁₂ PC ₃₆ H ₁₅ BrCl ₃	1179.11 g/mol	
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 17	OsS ₃ F ₁₅ PC ₃₆ H ₁₅ Br	1129.75 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 18	OsS ₃ F ₁₄ PC ₃₆ H ₁₅	1030.85 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 19	OsS ₃ F ₁₄ PC ₃₉ H ₂₁	1072.93 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 20	OsS ₃ F ₁₄ PC ₃₆ H ₁₂ Cl ₃	1134.18 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 21	OsS ₃ F ₁₇ PC ₃₆ H ₁₂	1084.82 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 22	OsS ₃ F ₁₁ PC ₃₆ H ₁₈	976.88 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 23	OsS ₃ F ₁₁ PC ₃₉ H ₂₄	1018.96 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 24	OsS ₃ F ₁₁ PC ₃₆ H ₁₅ Cl ₃	1080.21 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 25	OsS ₃ F ₁₄ PC ₃₆ H ₁₅	1030.85 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ N ₃ C ₆ H ₄ -CF ₃ - <i>m</i>)(PMe ₂ Ph) ₂] 26	OsS ₂ F ₁₆ P ₂ C ₄₂ H ₃₀ N ₃	1196.96 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ N ₃ C ₆ H ₄ -CF ₃ - <i>m</i>) ₂] 27	OsS ₂ F ₂₂ C ₄₀ H ₁₆ N ₆	1252.89 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>p</i> -Cl- <i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₃ N ₃ C ₆ H ₃ -CF ₃ - <i>m</i> -Cl- <i>p</i>)(PMe ₂ Ph) ₂] 28	OsS ₂ F ₁₆ P ₂ C ₄₂ H ₂₈ N ₃ Cl ₂	1265.85 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (<i>p</i> -Cl- <i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₃ N ₃ C ₆ H ₃ -CF ₃ - <i>m</i> -Cl- <i>p</i>) ₂] 29	OsS ₂ F ₂₂ C ₄₀ H ₁₂ N ₆ Cl ₄	1390.67 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (C ₆ F ₅ N ₃ C ₆ F ₅)(PMe ₂ Ph) ₂] 30	OsS ₂ F ₂₀ P ₂ C ₄₀ H ₂₂ N ₃	1240.87 g/mol	
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (F ₂ C ₆ H ₃ N ₃ C ₆ H ₃ F ₂)(PMe ₂ Ph) ₂] 31	OsS ₂ F ₁₄ P ₂ C ₄₀ H ₂₈ N ₃	1132.93 g/mol	

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 32	$\text{OsS}_2\text{F}_{16}\text{P}_2\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Cl}$	1231.41 g/mol	
$[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 33	$\text{OsOS}_3\text{F}_{14}\text{PC}_{36}\text{H}_{15}$	1046.85 g/mol	

4.2 Instrumentación

- 1.- Los puntos de fusión se determinaron en un aparato del tipo Fisher-Johns marca SEV.
- 2.- Los espectros de infrarrojo se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, en un espectrofotómetro Magna-IR 750 Nicolet, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastillas de KBr.
- 3.- Los espectros de masas-FAB⁺ fueron realizados en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Para la obtención de los espectros se utilizó acetona como disolvente y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz.
- 4.- Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y bidimensionales se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500 MHz, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los espectros de RMN se obtuvieron utilizando CDCl_3 y/o $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ como disolvente. Los datos de RMN de ^1H se obtuvieron a 500 MHz usando las señales del disolvente residual no deuterado como referencia interna CHCl_3 ($\delta = 7.26$). Los datos de RMN de ^{19}F se obtuvieron a 470 MHz y los de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202 MHz.
- 5.- Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se colectaron en un difractómetro marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 15.4184 \text{ nm}$). El programa utilizado para refinar las celdas unitarias fue CrysAlis PRO y para la recolección y refinamiento de datos se utilizó el programa Olex2.

4.3 Síntesis de los 1,3-diariltiazenos fluorados de fórmula Ar-NNNH-Ar' (Ar = Ar' = 2-CF₃-C₆H₄ **3**, 3-CF₃-C₆H₄ **4**, 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃ **5**, C₆F₅ **6**, 2,6-F₂-C₆H₃ **7**; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃ **8**)

Síntesis de 1,3-Bis(o-trifluorometilfenil)triazeno **3**⁴⁹

En condiciones sin atmósfera inerte, se prepara una disolución de 2-trifluorometilanilina (1.56 mL, 2 g, 12.41 mmol) y nitrito de isopentilo (0.83 mL, 0.72 g, 6.15 mmol) en 40 mL de metanol previamente secado con sodio (60 mg, 2.61 mmol), la cual se deja en agitación a T. A. por 1h. Al cabo de este tiempo se observa la formación de un precipitado amarillo el cual se filtra y se lava con metanol frío. Se obtiene un polvo amarillo en un rendimiento del 92.8 % (1.90 g, 5.71 mmol).

Síntesis de 1,3-Bis(m-trifluorometilfenil)triazeno **4**⁵⁰

En condiciones sin atmósfera inerte, se prepara una disolución de 3-trifluorometilanilina (1.24 mL, 1.6 g, 9.93 mmol) en 30 mL de benceno a T. A., se adiciona gota a gota nitrito de isopentilo (2 mL, 1.75 g, 14.9 mmol), manteniendo una agitación constante durante 4 horas. Se concentra la disolución hasta observar un sólido amarillo-naranja el cual se filtra y se lava con bencina fría, obteniéndose un polvo amarillo en un rendimiento del 88.9 % (1.47 g, 4.41 mmol).

Síntesis de 1,3-Bis(p-cloro-m-trifluorometilfenil)triazeno **5**⁵⁰

En condiciones sin atmósfera inerte, se prepara una disolución de 4-cloro-3-trifluorometilanilina (1.37 mL, 1.9 g, 9.72 mmol) en 30 mL de benceno a T. A., seguido de la adición gota a gota de nitrito de isopentilo (2.0 mL, 1.75 g, 14.94 mmol), la disolución se mantiene en agitación durante 3 horas. Se concentra la disolución a sequedad, observando la aparición de un sólido amarillo-naranja el cual se lava con bencina fría y se filtra, obteniéndose unas virutas amarillas en un rendimiento del 79.8 % (1.56 g, 3.88 mmol).

Síntesis de 1,3-Bis(pentafluorofenil)triazeno **6**⁵¹

En condiciones sin atmósfera inerte, en un matraz bola de 50 mL se disuelve pentafluoroanilina (1 g, 5.46 mmol) en 10 mL de ácido clorhídrico concentrado en disolución acuosa caliente (ligera ebullición). Después de que se lleva a cabo la completa solubilización de la anilina, se coloca el matraz bajo agitación sobre un baño de hielo a 0°C y se adicionan 6 g de hielo picado a la mezcla de reacción seguido por la adición de una disolución de nitrito de sodio (0.41 g, 5.94 mmol) en 3 mL de agua. Después de 15 minutos de reacción bajo agitación constante, se observa la aparición de cristales blancos, los cuales se filtran para su posterior recristalización en *n*-heptano (5 mL), obteniéndose el triazeno correspondiente como un polvo blanco en un rendimiento del 79.5 % (0.82 g, 2.17 mmol).

Síntesis de 1,3-Bis(2,6-difluorofenil)triazeno (nuevo) 7

Método a basado en 50

En condiciones sin atmósfera inerte, se prepara una disolución de 2,6-difluoroanilina (1.08 mL, 1.29 g, 10 mmol) en 15 mL de benceno a T. A. y se adiciona gota a gota nitrito de isopentilo (2.01 mL, 1.75 g, 15 mmol). La disolución se mantiene en agitación durante 4 horas, se concentra a vacío hasta sequedad observándose un sólido naranja el cual se lava con bencina fría y se filtra en celita, obteniéndose un sólido amarillo en un rendimiento del 59.4 % (0.80 g, 2.97 mmol). Nota: En atmósfera de aire el compuesto descompone en el transcurso de un día de amarillo a café.

Método b basado en 19

En condiciones sin atmósfera inerte, en un matraz bola de 50 mL se disuelve 2,6-difluoroanilina (0.21 mL, 0.250 g, 1.94 mmol) en 1.5 mL de agua seguido de 3 equivalentes de ácido clorhídrico concentrado (0.45 mL de HCl al 37% aforando con agua a 5.6 mL), se coloca el matraz bola sobre un baño de hielo a 0°C y se le adicionan 3 g de hielo picado, seguidos de la adición de nitrito de sodio (0.2 g, 2.90 mmol) en 1.3 mL de agua. Después de 15 minutos de agitación constante, se adiciona una disolución de 2,6-difluoroanilina (0.21 mL, 0.250 g, 1.94 mmol) al 15 % en etanol (1.19 mL de etanol). Después de 30 minutos aparece un precipitado amarillo, el cual se filtra a vacío y se lava con bencina fría, obteniéndose un sólido de color amarillo en un rendimiento del 84.0 % (0.44 g, 1.63 mmol).

Síntesis de 1-[p-cloro-m-(trifluorometil)fenil]-3-[m'-(trifluorometil)fenil]triazeno (nuevo) 8

basado en 19

En condiciones sin atmósfera inerte, en un matraz bola de 50 mL se disuelve 3-trifluorometilanilina (0.78 mL, 1 g, 6.2 mmol) en 10 mL de ácido clorhídrico concentrado en disolución acuosa, se coloca el matraz bola en un baño de hielo a 0°C y se le adicionan 6 g de hielo picado, seguido por la adición de nitrito de sodio (0.41 g, 5.94 mmol) en 3 mL de agua. Después de 15 minutos de reacción en agitación constante, se adiciona una disolución de 4-cloro-3-trifluorometilanilina (0.87 mL, 1.2 g, 6.14 mmol) al 15% en etanol (4.93 mL de etanol). Después de 30 minutos aparece un precipitado amarillo, el cual se filtra a vacío y se lava con bencina fría, obteniéndose un sólido de color amarillo en un rendimiento del 90.4 % (2.04 g, 5.55 mmol).

4.4 Preparación de los nuevos compuestos de coordinación [OsBr(SC₆F₄Z-4)₃(P(C₆H₄X-4)₃)] (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) **10-17** empleados como precursores

En un matraz bola de 100 mL se disuelve el complejo [Os(SC₆F₄Z-4)₄(P(C₆H₄X-4)₃)] (Z = F, H; X = H, CH₃, Cl, F) (0.200 g) en 50 mL de acetona resultando una disolución de color verde oscuro, y se adicionan 10 mL de una disolución acuosa de HBr 3M. La disolución se mantiene en agitación constante a T. A. hasta apreciarse un cambio de color de verde oscuro a café claro con la aparición de un precipitado café. Una vez completada la reacción según la CCF, se concentra la disolución a vacío y se filtra el sólido, seguido de dos lavados con etanol y hexano fríos para quitar impurezas presentes en el sólido (observadas por CCF). En todos los casos se aisló un sólido café claro. En la Tabla 4.4.1 se indican las cantidades precisas de reactivos y productos obtenidos. Los tiempos de reacción y rendimientos se resumen en la Tabla 4.4.2.

Tabla 4.4.1. Cantidades en las reacciones de obtención de los compuestos OsBr(SC₆F₄Z-4)₃(P(C₆H₄X-4)₃) **10-17**.

Precursor	Cantidad de precursor	Producto	Cantidad de producto
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃)]	0.200 g, 0.16 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 10	0.16 g, 0.14 mmol
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)]	0.200 g, 0.15 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 11	0.12 g, 0.10 mmol
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)]	0.200 g, 0.15 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 12	0.16 g, 0.13 mmol
[Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)]	0.200 g, 0.15 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 13	0.16 g, 0.14 mmol
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₅) ₃)]	0.200 g, 0.17 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 14	0.16 g, 0.15 mmol
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)]	0.200 g, 0.16 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 15	0.12 g, 0.11 mmol
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)]	0.200 g, 0.16 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 16	0.16 g, 0.14 mmol
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)]	0.200 g, 0.16 mmol	[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 17	0.16 g, 0.14 mmol

Tabla 4.4.2. Tiempos de reacción y otros datos de los compuestos OsBr(SC₆F₄Z-4)₃(P(C₆H₄X-4)₃) **10-17**.

Compuesto	Tiempo de reacción	Punto de fusión	R _f (Hexano:CH ₂ Cl ₂ 4:1)	Rendimiento
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 10	7 días	>290 °C	0.325	88 %
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 11	48 h	>290 °C	0.375	67 %
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 12	48 h	>290 °C	0.425	87 %
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 13	24 h	>290 °C	0.35	93 %
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 14	5 días	>290 °C	0.10	88 %
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 15	72 h	>290 °C	0.125	69 %
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 16	48 h	>290 °C	0.175	88 %
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 17	24 h	>290 °C	0.15	88 %

Tabla 4.4.3. Solubilidades de los compuestos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z-4})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ **10-17**.

Compuesto	Color	Hexano	Tolueno	Diclorometano	Cloroformo	Acetona	Etanol	Agua
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (10)	café claro	S	MS	MS	S	MS	PS	I
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ (11)	café oscuro	S	MS	MS	S	MS	PS	I
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ (12)	café oscuro	S	MS	MS	S	MS	PS	I
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ (13)	Café oscuro	S	MS	MS	S	MS	PS	I
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (14)	café claro	S	MS	MS	S	PS	PS	I
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ (15)	café oscuro	S	MS	MS	S	MS	PS	I
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ (16)	café claro	S	MS	MS	S	MS	PS	I
$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ (17)	café oscuro	S	MS	MS	S	MS	PS	I

MS = Muy Soluble

S = Soluble

PS = Poco Soluble

I = Insoluble

4.5 Reacciones de los complejos $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}; \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** frente a Et_3N formando compuestos *orto*-metalados con implicación de ruptura C-F $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3\text{Z})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ **18-25**

Formación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18 en etanol**

Se colocan 100 mg (0.088 mmol) de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** en un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , se conecta a vacío en un baño de arena a 60°C por 24 h. Transcurrido este tiempo, se adicionan 30 mL de etanol seco y un exceso Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 3 horas. El color de la disolución cambia gradualmente de café claro a café oscuro. La reacción se detuvo cuando se agotó el precursor metálico (**10**), así el monitoreo por cromatografía en capa fina finalmente muestra dos productos que eluyen, uno café mayoritario y otro azul en muy pequeña cantidad, más otro producto café retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano-diclorometano 5:1 como eluyente, para obtener así el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18** de color café oscuro en un rendimiento del 29.54 % (27 mg, 0.026 mmol). El producto azul se diluye tanto en la columna que se decidió no continuar con su elución. El otro producto de color café queda retenido en el punto de aplicación.

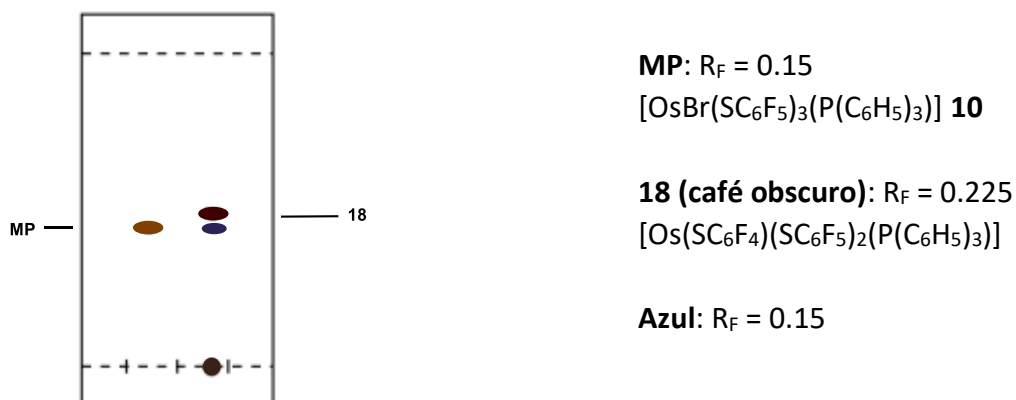


Figura 4.5.1. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 5:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** frente a Et_3N en etanol.

Debido a que el procedimiento y los cambios observados en las reacciones de los compuestos bromados $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}-4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{H}$; $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$) **10-17** frente a Et_3N en etanol son muy similares entre sí, en la Tabla 4.5.1 sólo se resumen las cantidades correspondientes a todas estas reacciones, en la Tabla 4.5.2 se indican los datos de solubilidad de los productos y en las Figuras 4.5.1-4.5.8 se muestran, para cada caso, las placas cromatográficas de las mezclas de reacción antes de proceder a la separación. Cabe señalar que el único caso donde el compuesto morado no identificado fue aislado en una cantidad considerable fue a partir del compuesto $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ **13**. En cambio, el caso donde, además del compuesto *orto*-metalado, también es posible aislar un producto verde correspondiente a $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ en un rendimiento del 23.53% (27 mg, 0.02 mmol), es a partir de la reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ **12** y se descarta una bromación incompleta de su precursor $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ ya que la RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **12** antes de reaccionar, no revela la presencia de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$. Otro caso donde se puede observar al compuesto verde análogo al anterior, es en la mezcla de reacción proveniente de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ **16** con Et_3N , donde se produce principalmente el compuesto *orto*-metalado **24** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ se forma sólo en cantidades traza.

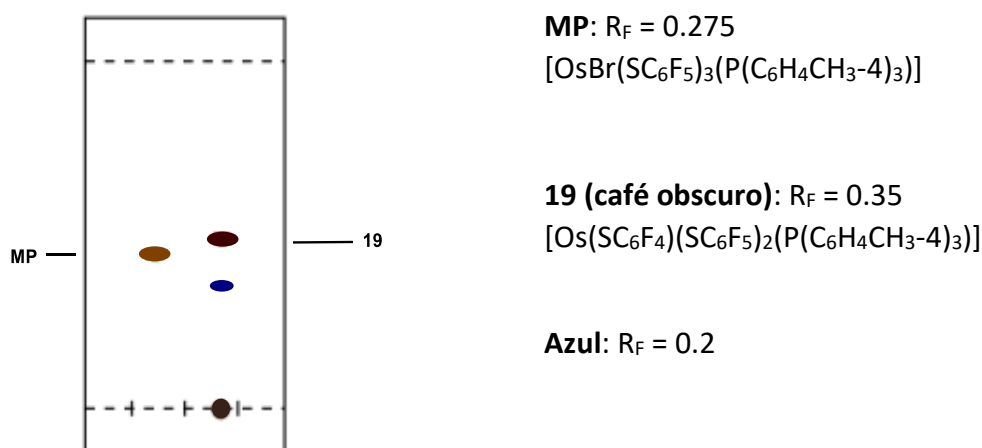
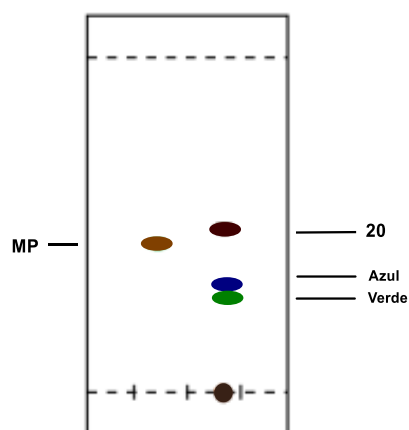


Figura 4.5.2. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano, 5:1 de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **11** frente a Et_3N en etanol.



MP: $R_F = 0.3$

$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$

20 (café oscuro): $R_F = 0.425$

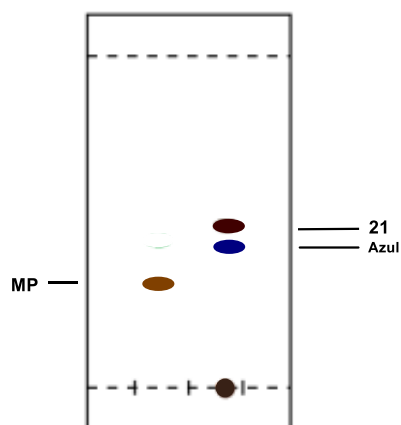
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$

Azul: $R_F = 0.4$

Verde: $R_F = 0.275$

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$

Figura 4.5.3. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 6:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ **12** frente a Et_3N en etanol.



MP : $R_F = 0.35$

$[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$

21 (café oscuro): $R_F = 0.425$

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$

Azul: $R_F = 0.375$

Figura 4.5.4. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 6:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ **13** frente a Et_3N en etanol.

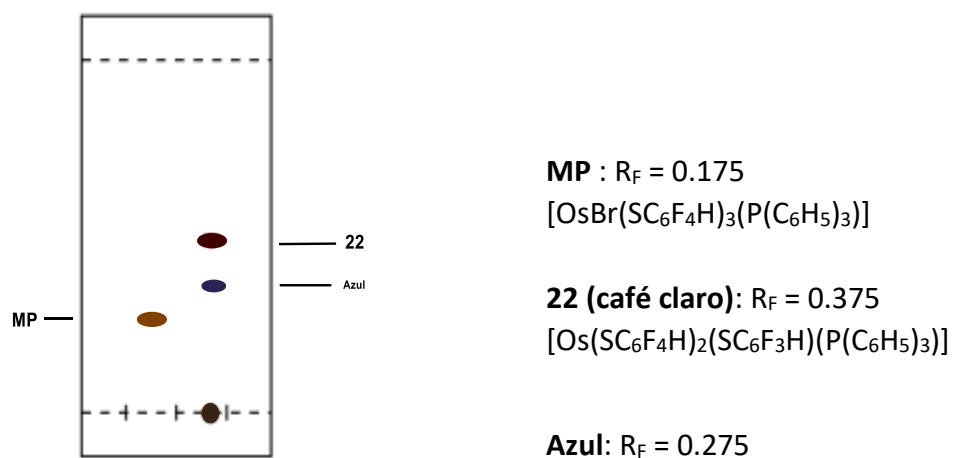


Figura 4.5.5. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 6:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3)]$ **14** frente a Et_3N en etanol.

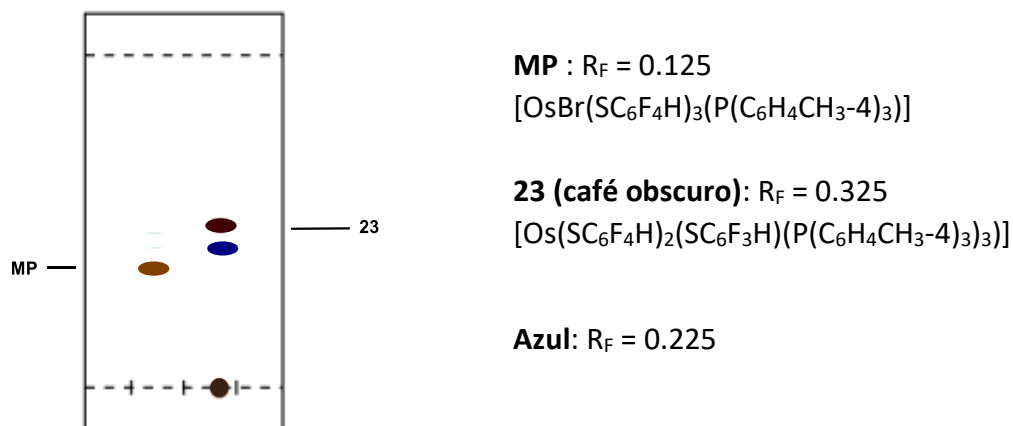


Figura 4.5.6. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 5:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **15** frente a Et_3N en etanol.

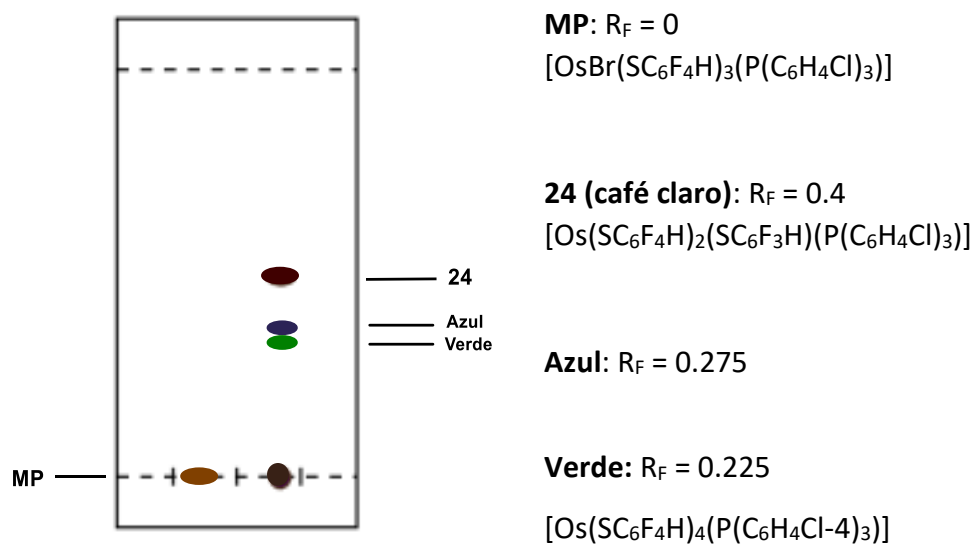


Figura 4.5.7. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 4:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ **16** frente a Et_3N en etanol.

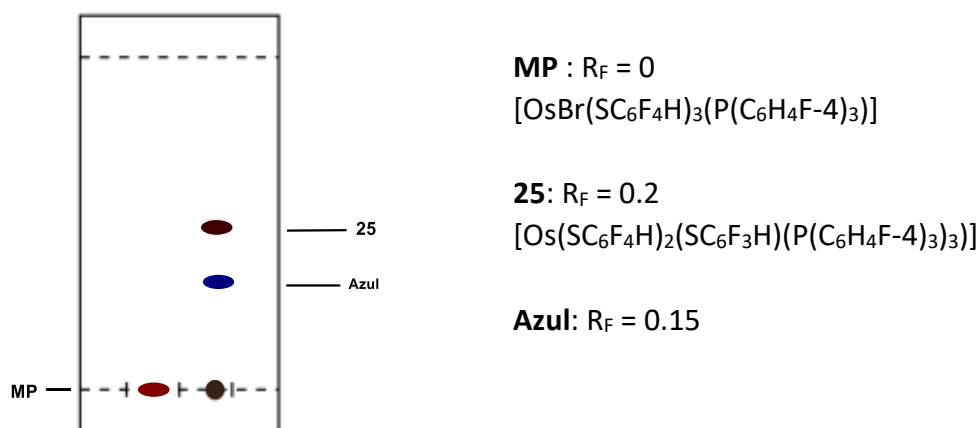


Figura 4.5.8. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 5:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **17** frente a Et_3N en etanol.

Formación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18 en metanol.**

A manera de entender mejor la reactividad de los compuestos bromados para la obtención de los productos *orto*-metalados, se utilizaron 100 mg (0.088 mmol) de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** que fue colocado en un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , se conecta a vacío en un baño de arena a 60°C por 24 h. Transcurrido este tiempo, se adicionan 30 mL de metanol seco y un exceso Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 3 horas. El color de la disolución cambia gradualmente de café claro a café oscuro. La reacción se detuvo cuando se agotó el precursor metálico **10**, así el monitoreo por cromatografía en capa fina finalmente muestra dos productos que eluyen, uno café mayoritario y otro azul en muy pequeña cantidad, más otro producto café retenido en el punto de aplicación (Figura 4.5.9). Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano-diclorometano 5:1 como eluyente, para obtener así el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **18** de color café oscuro en un rendimiento del 27.6 % (25 mg, 0.024 mmol). El producto azul se diluye tanto en la columna que se decidió no continuar con la elución. El otro producto de color café queda retenido en el punto de aplicación.

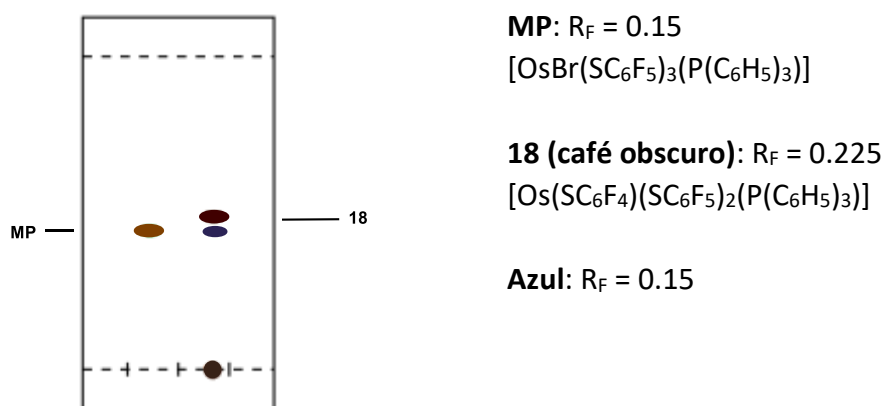


Figura 4.5.9. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 5:1, de la mezcla de reacción de $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **10** frente a Et_3N en metanol.

Tabla 4.5.1. Resumen de las reacciones de los compuestos **10-17** frente a Et₃N en etanol para formar los compuestos *orto*-metalados **18-25**.

Precursor metálico (cantidad empleada)	Tiempo de reacción	Producto de reacción	Rendimiento del producto	Eluyente / R _F	Punto de fusión del producto
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 10 (0.1 g, 0.088 mmol)	3 h	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 18	30 % (27 mg, 0.026 mmol)	Hexano-Diclorometano 5:1 R _F = 0.225	220 °C
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 11 (0.1 g, 0.085 mmol)	2 días	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 19	55 % (50 mg, 0.047 mmol)	Hexano-Diclorometano 5:1 R _F = 0.35	216 °C
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 12 (0.1 g, 0.081 mmol)	10 min	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 20	3 % (2.75 mg, 0.0024 mmol)	Hexano-Diclorometano 6:1 R _F = 0.425	228 °C
[OsBr(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 13 (0.1 g, 0.084 mmol)	10 min	[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 21 + compuesto azul	14% (13 mg, 0.012 mmol) + 8 mg	Hexano-Diclorometano 6:1 R _F = 0.425 y R _F = 0.375	241 °C
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 14 (0.1 g, 0.093 mmol)	3 días	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 22	47% (43 mg, 0.044 mmol)	Hexano-Diclorometano 4:1 R _F = 0.375	243 °C
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 15 (0.1 g, 0.089 mmol)	18 h	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 23	55% (50 mg, 0.049 mmol)	Hexano-Diclorometano 5:1 R _F = 0.325	214 °C
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 16 (0.1 g, 0.085 mmol)	4h	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 24	12% (11 mg, 0.010 mmol)	Hexano-Diclorometano 4:1 R _F = 0.4	204 °C
[OsBr(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 17 (0.1 g, 0.089 mmol)	20 min	[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 25	22% (21 mg, 0.020 mmol)	Hexano-Diclorometano 5:1 R _F = 0.2	215 °C

Tabla 4.5.2. Solubilidades de los compuestos *orto*-metalados **18-25**.

Compuesto	Color	Hexano	Tolueno	Diclorometano	Cloroformo	Acetona	Etanol	Agua
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 18	café oscuro	S	S	S	S	MS	PS	I
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 19	café oscuro	S	S	S	S	MS	PS	I
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 20	café oscuro	S	S	S	S	MS	PS	I
[Os(SC ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 21	Café oscuro	S	S	S	S	MS	PS	I
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)] 22	café claro	PS	PS	S	S	PS	I	I
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] 23	café oscuro	PS	S	MS	S	MS	PS	I
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ Cl) ₃)] 24	café claro	S	S	MS	MS	MS	PS	I
[Os(SC ₆ F ₃ H)(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] 25	café oscuro	S	S	MS	S	MS	PS	I

MS = Muy Soluble

S = Soluble

PS = Poco Soluble

I = Insoluble

4.6 Reacciones del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2 frente a los 1,3-diaril triazenos fluorados **3-8** formando los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (**26**), $4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**28**), C_6F_5 (**30**), $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ (**31**); $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**32**)) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{ArNNNAr})_2]$ ($\text{Ar} = \text{Ar}' = m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ (**27**), $p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ (**29**))**

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** con 1,3-bis[o-(trifluorometil)fenil]triazeno **3**

En un matraz Schlenk previamente secado y bajo atmósfera de N_2 , se colocan 100 mg (0.094 mmol) del complejo morado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** y 32 mg (0.094 mmol) de 1,3-bis[2-(trifluorometil)fenil]triazeno **3**. Se coloca el matraz en un baño de arena a 50°C y se conecta a vacío por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se adicionan 30 mL de diclorometano seco y un exceso de Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 5 días, sin embargo, no se observa reacción alguna.

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** con 1,3-bis[m-(trifluorometil)fenil]triazeno **4**

En un matraz Schlenk previamente secado y bajo atmósfera de N_2 , se colocan 0.100 g (0.094 mmol) del complejo morado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** y 0.032 g (0.094 mmol) de 1,3-bis[m-(trifluorometil)fenil]triazeno **4**. Se coloca el matraz en un baño de arena a 50°C y se conecta a vacío por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se adicionan 30 mL de diclorometano seco y un exceso de Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 48 horas. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia de morado-fiusha a morado intenso. El monitoreo por cromatografía en capa fina en una mezcla hexano-diclorometano 5:1 finalmente muestra dos productos que eluyen, uno morado mayoritario y uno verde en cantidades traza, más otro producto retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla de hexano-diclorometano 5:1 como eluyente. $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26** (morado) en 59.57 % de rendimiento (67 mg, 0.056 mmol) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27** (verde) en 3.39 % de rendimiento (4 mg, 3.19×10^{-3} mmol), quedando además un producto de color café retenido en el punto de aplicación.

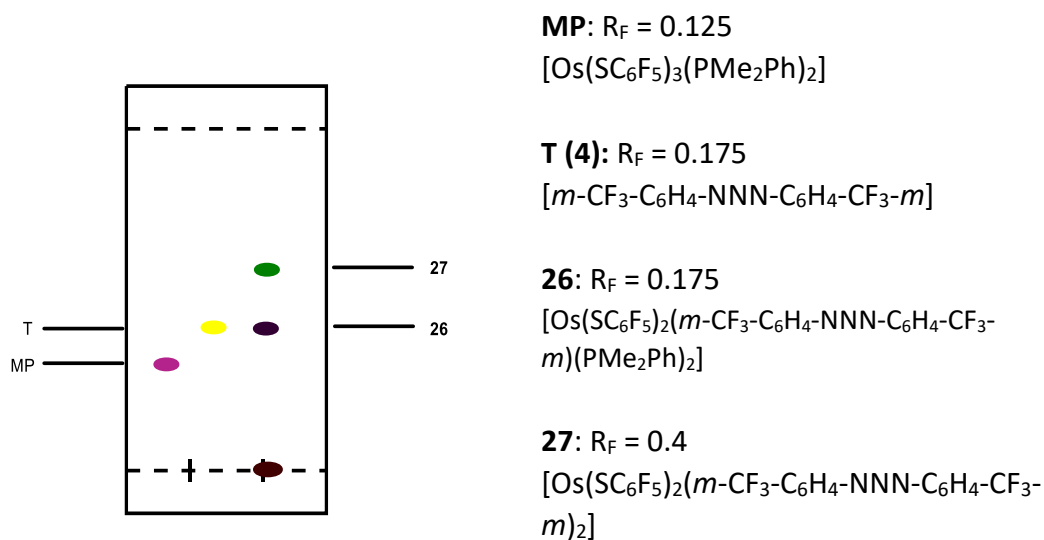


Figura 4.6.1. Placa cromatográfica comparativa (**26**, **27** y MP's), en gel de sílice, eluida en hexano-Diclorometano 5:1.

Tabla 4.6.1. Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **26**.

26	
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
Color	Morado
Rendimiento	60 %
Fórmula Condensada	$\text{OsP}_2\text{S}_2\text{N}_3\text{F}_{16}\text{C}_{42}\text{H}_{30}$
Punto de fusión	189°C (d)
Solubilidad	Acetona
	MS
	Agua
	I
	Cloroformo
	S
	Diclorometano
	MS
	Etanol
	PS
	Hexano
	PS
	Tolueno
	S

MS = Muy Soluble, S = Soluble, PS = Poco Soluble, I = Insoluble, d = descompone

Tabla 4.6.2. Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27**.

27	
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$
Color	Verde
Rendimiento	3 %
Fórmula Condensada	$\text{OsF}_{22}\text{S}_2\text{N}_6\text{H}_{16}\text{C}_{40}$
Punto de fusión	194 °C
Solubilidad	Acetona
	MS
	Agua
	I
	Cloroformo
	S
	Diclorometano
	MS
	Etanol
	S
	Hexano
	PS
	Tolueno
	S

MS = Muy Soluble, S = Soluble, PS = Poco Soluble, I = Insoluble

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2 con 1,3-bis[*p*-cloro-*m*-(trifluorometil)fenil]triazeno **5****

En un matraz Schlenk previamente secado y bajo atmósfera de N_2 , se colocan 100 mg (0.094 mmol) del complejo morado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** y 38 mg (0.094 mmol) de 1,3-bis[*p*-cloro-*m*-(trifluorometil)fenil]triazeno **5**, el cual se coloca en un baño de arena a 50 °C y se conecta a vacío por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se adicionan 30 mL de diclorometano seco y un exceso de Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 48 horas. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia de morado-fiusha a morado intenso. El monitoreo por cromatografía en capa fina con una mezcla hexano-diclorometano 5:1 finalmente muestra dos productos que eluyen, uno morado mayoritario y uno verde en cantidades traza, más otro producto retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla de hexano-diclorometano 5:1 como eluyente. $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28** (morado) en 55.32 % de rendimiento (66 mg, 0.052 mmol) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29** (verde) en 2.98 % de rendimiento (3.9 mg, 2.80×10^{-3} mmol), quedando además un producto de color café retenido en el punto de aplicación.

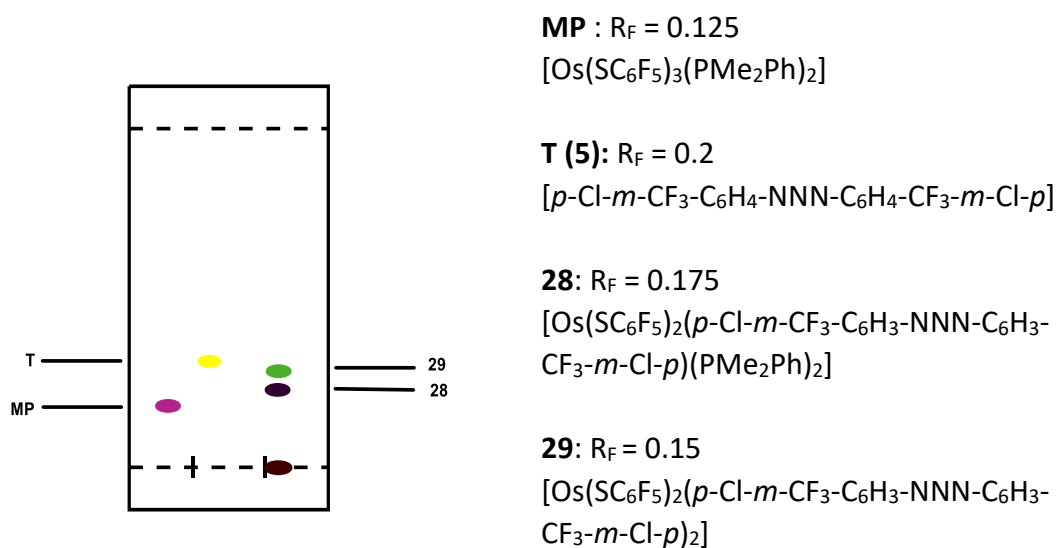


Figura 4.6.2. Placa cromatográfica comparativa (**28**, **29** y MP's), en gel de sílice, eluída en Hexano-Diclorometano 5:1.

Tabla 4.6.3. Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-p})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **28**.

28	
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{p-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-p})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
Color	Morado
Rendimiento	55%
Fórmula Condensada	$\text{OsP}_2\text{S}_2\text{N}_3\text{F}_{16}\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Cl}_2$
Punto de fusión	178 °C (d)
Solubilidad	Acetona
	Agua
	Cloroformo
	Diclorometano
	Etanol
	Hexano
	Tolueno

MS = Muy Soluble, S = Soluble, PS = Poco Soluble, I = Insoluble, d: descompone

Tabla 4.6.4. Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29**.

29	
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$
Color	Verde
Rendimiento	3 %
Fórmula Condensada	$\text{OsS}_2\text{N}_6\text{F}_{22}\text{C}_{40}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$
Punto de fusión	211 °C (d)
Solubilidad	Acetona
	MS
	Agua
	I
	Cloroformo
	MS
	Diclorometano
	MS
	Etanol
	S
	Hexano
	S
	Tolueno
	S

MS = Muy Soluble, S = Soluble, PS = Poco Soluble, I = Insoluble, d: descompone

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** con 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno **6**

En un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , se colocan 100 mg (0.094 mmol) del complejo morado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** y 36 mg (0.094 mmol) de 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno **6**, el cual se coloca en un baño de arena a 50 °C y se aplica vacío por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se adicionan 30 mL de diclorometano seco y un exceso de Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 24 horas. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia de morado-fiusha a morado-azulado. El monitoreo por cromatografía en capa fina con una mezcla hexano-diclorometano 3:1 finalmente muestra como producto mayoritario un compuesto color azul muy intenso, además de un compuesto amarillo-verdoso y materia prima sin reaccionar, los cuales se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla de hexano-diclorometano 3:1 como eluyente. $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **30** (azul intenso) en un 38.58 % de rendimiento (45 mg, 0.036 mmol), el compuesto amarillo-verdoso se diluye tanto en la columna que su color deja de apreciarse conforme se lleva a cabo el proceso de elución, además un producto de color café queda retenido en el punto de aplicación.

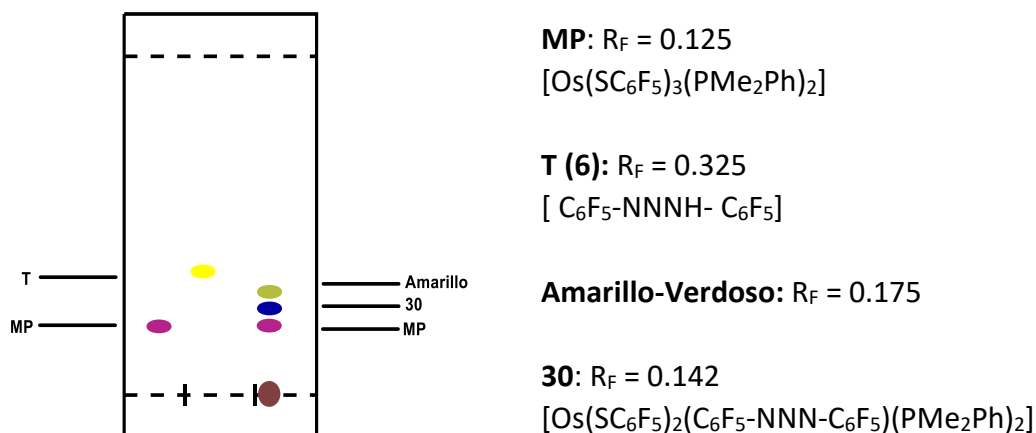


Figura 4.6.3. Placa cromatográfica comparativa (**30** y MP's), en gel de sílice eluida en Hexano-Diclorometano 3:1.

Tabla 4.6.5. Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **30**.

30	
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{-NNN-C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
Color	Azul
Rendimiento	39%
Fórmula Condensada	$\text{OsP}_2\text{S}_2\text{N}_3\text{F}_{20}\text{C}_{40}\text{H}_{22}$
Punto de fusión	163 °C (d)
Solubilidad	Acetona
	Agua
	Cloroformo
	Diclorometano
	Etanol
	Hexano
	Tolueno

MS = Muy Soluble, S = Soluble, PS = Poco Soluble, I = Insoluble, d: descompone

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2 con 1,3-bis(2,6-difluorofenil)triazeno **7****

En un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , se colocan 100 mg (0.094 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** y 25 mg (0.094 mmol) de 1,3-bis(2,6-difluorofenil)triazeno **7**, a esta mezcla sólo se le aplica vacío por 24 h, ya que este triazeno experimenta una descomposición al someterse al calentamiento de los casos anteriores. Una vez transcurrido este tiempo se adicionan 30 mL de diclorometano seco y un exceso de Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 2 días. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia de morado-fiusha a morado intenso. El monitoreo por cromatografía en capa fina con una mezcla hexano-diclorometano 3:1 finalmente muestra dos compuestos, uno morado mayoritario y uno verde-amarillento en cantidades traza, más otro retenido en el punto de aplicación. Los productos que eluyen se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla de hexano-diclorometano 3:1 como eluyente. $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31** (morado) en 51.65 % de rendimiento (55 mg, 0.049 mmol), el compuesto verde-amarillento se diluye tanto en la columna que su color deja de apreciarse conforme se lleva a cabo el proceso de elución, quedando además un producto de color café retenido en el punto de aplicación.

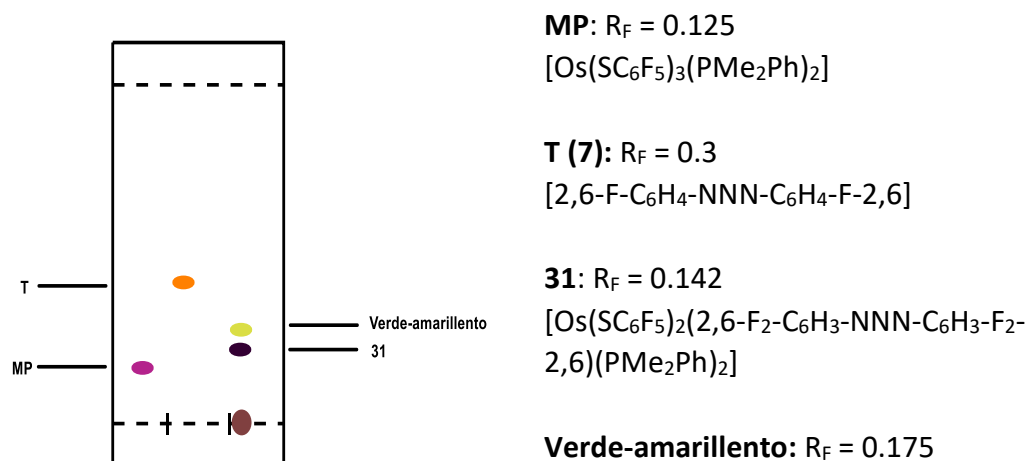


Figura 4.6.4. Placa cromatográfica comparativa (**31** y MP's), en gel de sílice eluída en Hexano-Diclorometano 3:1.

Tabla 4.6.6. Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **31**.

31	
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-F}_2\text{-2,6})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
Color	Morado
Rendimiento	52%
Fórmula Condensada	$\text{OsP}_2\text{S}_2\text{N}_3\text{F}_{14}\text{C}_{40}\text{H}_{28}$
Punto de fusión	174 °C (d)
Solubilidad	Acetona
	MS
	Agua
	I
	Cloroformo
	S
	Diclorometano
	MS
	Etanol
	S
	Hexano
	PS
	Tolueno
	S

MS = Muy Soluble, S = Soluble, PS = Poco Soluble, I = Insoluble, d: descompone

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2 con 1-[*p*-cloro-*m*-(trifluorometil)fenil]-3-[*m*-(trifluorometil)fenil]triazeno **8****

En un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 se colocan 100 mg (0.094 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** y 35 mg (0.094 mmol) de (*p*-Cl-*m*- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-m}$) **8**, el cual se coloca en un baño de arena a 60 °C y se conecta a vacío por 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionan 30 mL de diclorometano seco y un exceso de Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 48 horas. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia de morado a un color fiusha intenso. El monitoreo por cromatografía en capa fina con una mezcla hexano-diclorometano 6:1 finalmente muestra un compuesto verde en cantidades traza, uno morado (mayoritario), más otro retenido en el punto de aplicación. Los productos se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla hexano-diclorometano 6:1 como eluyente. $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **32** (morado) en 62.20 % de rendimiento (72 mg, 0.058 mmol), el compuesto verde en cantidades traza, pero el producto de color café una vez más queda retenido en el punto de aplicación.

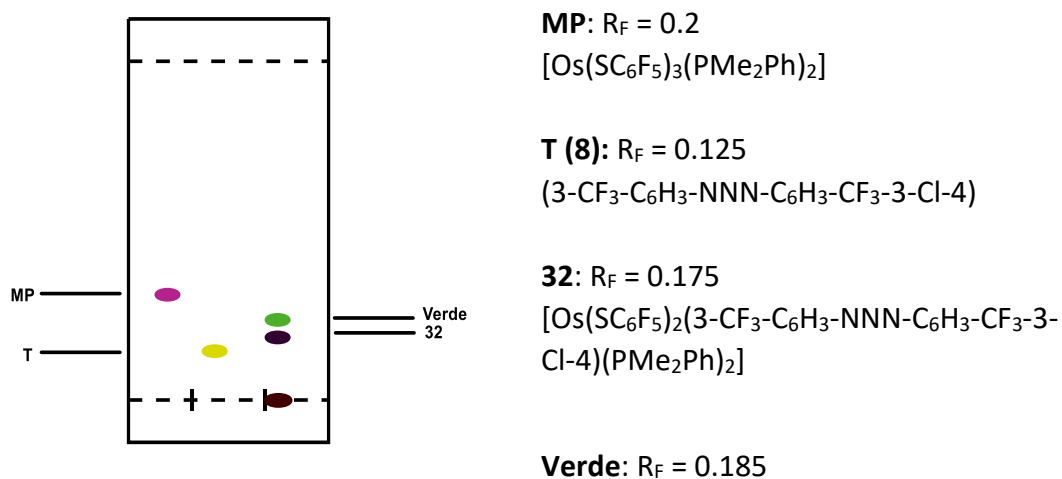


Figura 4.6.5. Placa cromatográfica comparativa (**32** y MP's), en gel de sílice eluída en Hexano-Diclorometano 6:1.

Tabla 4.6.7. Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **32**.

32	
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)]$
Color	Morado
Rendimiento	62%
Fórmula Condensada	$\text{OsP}_2\text{S}_2\text{N}_3\text{F}_{16}\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{Cl}$
Punto de fusión	182 °C (d)
Solubilidad	Acetona
	Agua
	Cloroformo
	Diclorometano
	Etanol
	Hexano
	Tolueno

MS = Muy Soluble, S = Soluble, PS = Poco Soluble, I = Insoluble, d: descompone

4.7 Reacciones del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ **1** frente a los 1,3-diaril triazenos fluorados 4-7

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ **1** con 1,3-bis[*m*-(trifluorometil)fenil]triazeno **4** (en acetona)

Se colocan 100 mg (0.08 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 27 mg (0.08 mmol) de 1,3-bis[*m*-(trifluorometil)fenil]triazeno **4** en un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , el cual se coloca a vacío en un baño de arena a 60°C y se conecta a vacío por 24 h. Transcurrido este tiempo se adicionan 30 mL de acetona seca y un exceso Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, $0.0726 \text{ g} \cong 0.72 \text{ mmol}$). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 18 horas. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia gradualmente de café claro a naranja oscuro. El monitoreo por cromatografía en capa fina finalmente revela tres productos que eluyen, dos de color verde con R_F 's muy similares entre sí y uno naranja, más otro de color café retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla hexano-diclorometano 7:1 como eluyente, para obtener el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNN-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-}m)_2]$ **27** (verde claro) en un rendimiento del 15.96 % (16 mg, 0.013 mmol) y el compuesto color verde oscuro (paramagnético) en una cantidad de 7 mg. El compuesto naranja no fue posible de aislar por completo debido a su descomposición dentro de la columna. El producto de color café queda retenido en el punto de aplicación. Cabe mencionar que el producto naranja una vez aislado comienza a transformarse en los productos verdes ya mencionados, por lo que no pudo ser caracterizado.

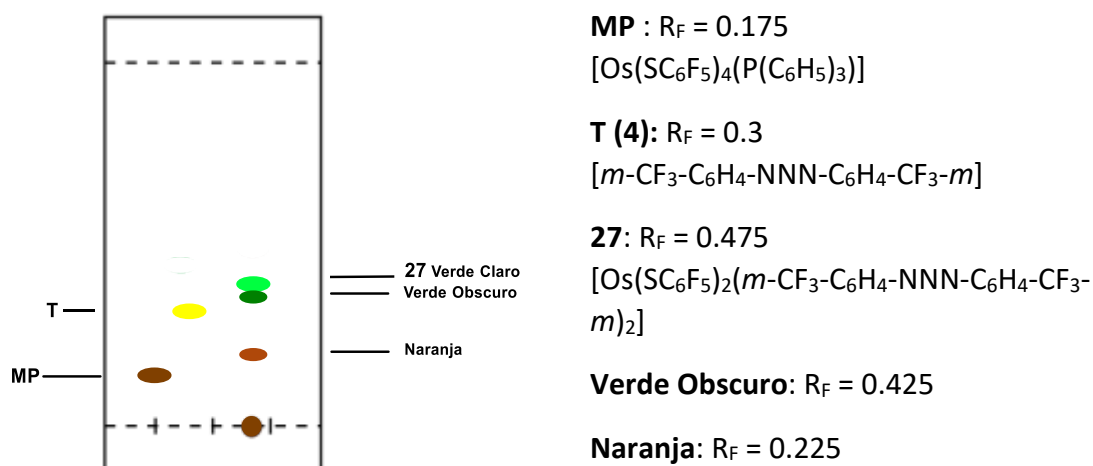


Figura 4.7.1. Placa cromatográfica comparativa (**1**, **4**, **27** y otros), en gel de sílice eluida en Hexano-Diclorometano 7:1.

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ **1 con 1,3-bis[*p*-cloro-*m*-(trifluorometil)fenil]triazeno **5** (en acetona)**

Se colocan 100 mg (0.08 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 32 mg (0.08 mmol) de 1,3-bis[*p*-cloro-*m*-(trifluorometil)fenil]triazeno **5** en un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , el cual se coloca a vacío en un baño de arena a 60°C y se conecta a vacío por 24 h. Transcurrido este tiempo se adicionan 30 mL de acetona seca y un exceso Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 20 horas. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia gradualmente de café claro a naranja oscuro. El monitoreo por cromatografía en capa fina finalmente muestra tres compuestos que eluyen, dos de color verde con R_F 's muy similares entre sí y uno naranja, más otro producto café que es retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla hexano-diclorometano 5:1 como eluyente, para obtener $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(p\text{-Cl-}m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNN-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3\text{-}m\text{-Cl-}p)_2]$ **29** (verde claro) en un rendimiento del 17.08 % de (19 mg, 0.014 mmol), el compuesto color verde oscuro (paramagnético) en una cantidad de 5 mg, y un compuesto naranja que no fue posible de aislar en su totalidad debido a su descomposición. Además, el producto de color café queda retenido en el punto de aplicación. Cabe mencionar que el producto naranja una vez aislado comienza a transformarse en los productos verdes ya mencionados.

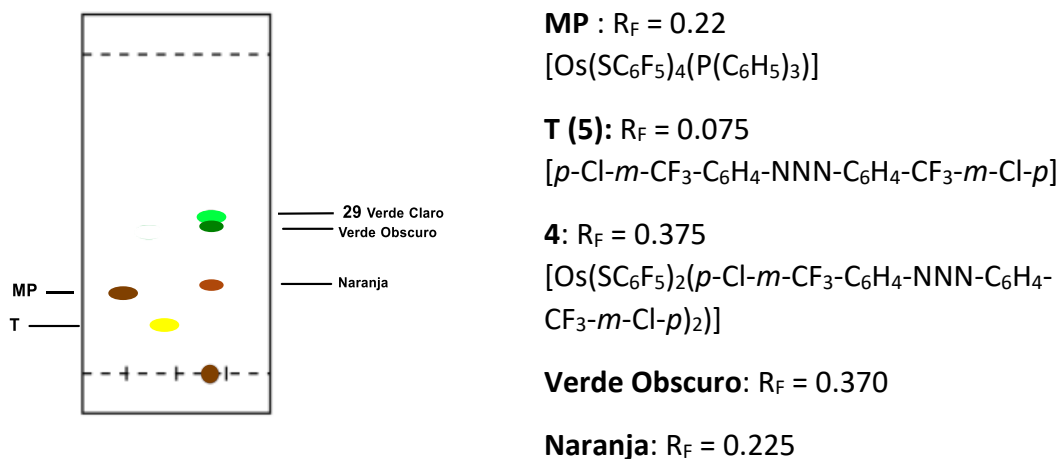


Figura 4.7.2. Placa cromatográfica comparativa (**1**, **5**, **29** y otros), en gel de sílice eluida en Hexano-Diclorometano 5:1.

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ **1 con 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno **6** (en acetona)**

Se colocan 100 mg (0.08 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 31 mg (0.08 mmol) de 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno **6** en un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , el cual se coloca a vacío en un baño de arena a 60°C y se aplica vacío por 24 h. Transcurrido este tiempo, se adicionan 30 mL de acetona seca y un exceso de Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 18 horas. Durante el transcurso de la reacción, el color de la disolución cambia gradualmente de café claro a café oscuro. El monitoreo por cromatografía en capa fina finalmente presenta un producto de color morado (mayoritario) que eluye, más otro producto retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla hexano-diclorometano 7:1 como eluyente, para obtenerse $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **33** (morado)³⁹ en un rendimiento del 43 % (36 mg, 0.034 mmol). El producto de color café queda retenido en el punto de aplicación.

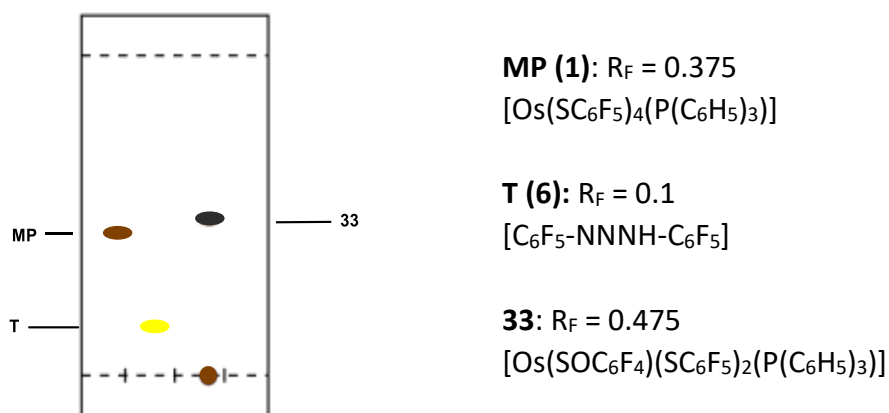


Figura 4.7.3. Placa cromatográfica comparativa (**1**, **6**, **33**), en gel de sílice eluída en Hexano-Diclorometano 7:1.

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ **1 con 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno **6** (en diclorometano)**

Se colocan 100 mg (0.08 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 31 mg (0.08 mmol) de 1,3-bis(pentafluorofenil)triazeno **6** en un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , el cual se coloca en un baño de arena a 60°C y se aplica vacío por 24 h. Transcurrido este tiempo, se adicionan 30 mL de diclorometano seco y un exceso Et_3N seco (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 18 horas. El color de la disolución cambia gradualmente de café claro a café oscuro. El monitoreo de la mezcla de reacción por cromatografía en capa fina finalmente muestra dos compuestos que eluyen, uno de color morado en cantidades traza y otro café mayoritario, más otro producto café retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y como eluyente una mezcla hexano-diclorometano 7:1, para obtener el compuesto $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **33** (morado)³⁹ en un rendimiento del 1 % (1 mg, 0.00098 mmol), el compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PC}_6\text{H}_5)_3]$ **9** (café)⁴³ en un rendimiento del 21 % (18 mg, 0.017 mmol), quedando además un producto de color café retenido en el punto de aplicación.

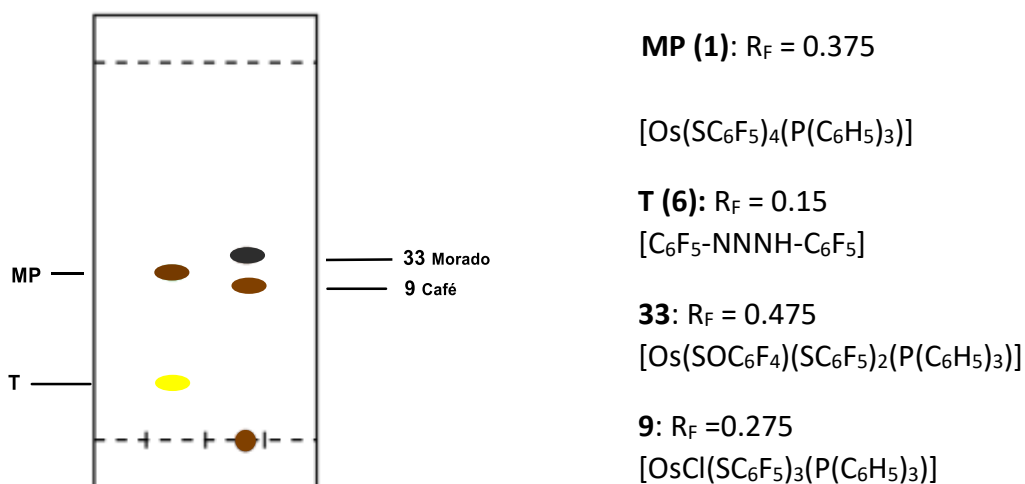


Figura 4.7.4. Placa cromatográfica comparativa (**1**, **6**, **9**, **33**), en gel de sílice eluída en Hexano-Diclorometano 7:1.

Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ **1 con 1,3-bis(2,6-difluorofenil)triazeno **7** (en acetona)**

Se colocan 100 mg (0.080 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **1** y 22 mg (0.080 mmol) de 1,3-bis(2,6-difluorofenil)triazeno **7** en un matraz Schlenk previamente secado bajo atmósfera de N_2 , el cual se coloca un baño de arena a 60°C y se aplica vacío por 24 h. Transcurrido este tiempo, se adicionan 30 mL de acetona seca y un exceso Et_3N seca (2 gotas $\cong$ 0.1 mL, 0.0726 g $\cong$ 0.72 mmol). La mezcla se mantiene en agitación a T. A. por 24 horas. El color de la disolución cambia gradualmente de café claro a café oscuro. El monitoreo por cromatografía en capa fina finalmente presenta un producto de color morado (mayoritario) que eluye, más otro producto retenido en el punto de aplicación. Los productos se aíslan a través de cromatografía en columna utilizando como soporte gel de sílice (0.063-0.200 mm) y una mezcla hexano-diclorometano 7:1 como eluyente, para obtenerse $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **33** (morado)³⁹ en un rendimiento del 33 % (28 mg, 0.027 mmol). El producto de color café queda retenido en el punto de aplicación.

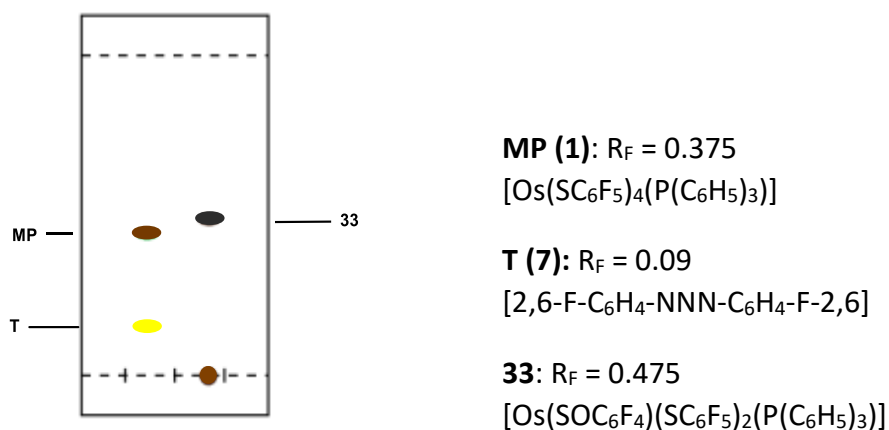


Figura 4.7.5. Placa cromatográfica comparativa (**1**, **7**, **33**), en gel de sílice eluida en Hexano-Diclorometano 7:1.

Referencias

- [1] Payehghadr, M.; Kazem, R. M.; Morsalil, A.; Shamsipur, M. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 1792-1798.
- [2] Ibarra-Vázquez, M. F.; Cortes-Llamas, S. A.; Peregrina-Lucano, A. A.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Manríquez-González, J. G.; Manríquez-González, R.; López-Dellamary, F. A.; Moreno-Brambila, M. I.; Rangel-Salas, I. I. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *451*, 209-2015.
- [3] Kimball, B. D.; Haley, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3338-3351.
- [4] Kimball, B. D.; Weakley, T. J. R.; Herges, R.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13463-13473.
- [5] Albertin, G.; Antoniutti, S.; Castro, J.; Paganelli, S. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2142-2152.
- [6] Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bedin, M.; Castro, J.; Garcia-Fontán, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3816-3825.
- [7] Correa-Ayala, E.; Valle-Delgado, A.; Ríos-Moreno, G.; Chávez, D.; Flores-Álamo, M.; Miranda-Soto, V.; Parra-Hacke, M. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *446*, 161-168.
- [8] Kia, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *446*, 32-40.
- [9] Chowdhury, N. S.; Guharoy, C.; Butcher, R. J.; Bhattacharya, S. *Inorg. Chim. Acta*. **2013**, *406*, 20-26.
- [10] Dauth, J.; Deubzer, B.; Weis, J. J. *Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 359-364.
- [11] Dwyer, F. P.; Mellor, D. P. *J. Australian Chem.* **1940**, *63*, 81-83.
- [12] Cimbora-Zovko, T.; Brozovic, A.; Piantanida, I.; Fritz, G.; Virag, A.; Alic, B.; Majce, V.; Kocevar, M.; Polanc, S.; Osmak, M. *EU. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 2971-2983.
- [13] Tizotti, M. K.; Hörner, R.; de Freitas, A. G. O.; Kempfer, C. B.; Bottega, A.; Rodríguez, J. N.; Cóser, V. M.; Locatelli, A.; Paraginski, G.; Giacomelli, C.; Hörner, M. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *441*, 78-85.
- [14] Vajs, J.; Steiner, I.; Brozovic, A.; Pevec, A.; Ambriović-Ristov, A.; Matković, M.; Piantanida, I.; Urankar, D.; Osmak, M.; Košmrlj, J. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *153*, 42-48.
- [15] How-Ghee, A.; Lip-Lin, K.; Guo-Ying, Y. *Chem. Commun.* **1996**, 1075-1076.
- [16] Claus-Dieter, L.; Mass, G. Z. *Naturforsch.* **2004**, *59b*, 573-578.
- [17] Tejel, C.; Ciriano, M. A.; Ríos-Moreno, G.; Dobrinovitch, I. T.; Lahoz, J. F.; Oro, L. A.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4719-4726.
- [18] Sun, B. W.; Liu, H.; Yang, G. Y.; Ang, S. G.; Ang, H. G.; *Acta. Cryst.* **2006**, *E62*, m1329-m1331.
- [19] Nuricumbo-Escobar, J. J.; Campos-Alvarado, C.; Rios-Moreno, G.; Morales-Morales, D.; Walsh, P. J.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6182-6189.
- [20] Hematyar, M.; Rofouei, K. M. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, x17-x18.
- [21] Albertin, G.; Antoniutti, S.; Castro, J.; Paganelli, S. *J. Org. Chem.*, **2010**, *695*, 2142-2152.
- [22] Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183.
- [23] Chambers, R. D. *Fluorine in Organic Chemistry*, First edition, **1978**, Ed. Blackwell, Oxford.
- [24] Torrens, H. *Educación Química* **2004**, *15*, 412-419.
- [25] Richmond, T. G. *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3241.
- [26] Burdenuic, J.; Jedlicka, B.; Crabtree, R. H. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145.
- [27] Richmond, T. G.; Osterberg, C. E.; Arif, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8091-8092.
- [28] Burch, R. R.; Calabrese, J. C.; Ittel, S. D. *Organometallics* **1988**, *7*, 1642-1648.
- [29] Howard, J. A. K.; Knox, S. A. R.; Terril, N. J.; Yates, M. I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1989**, 640-642.
- [30] Campen, A. K.; Mahmoud, K. A.; Rest, A. J.; Willis, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2817-2823.
- [31] Blum, O.; Frolow, F.; Milstein, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991 **1991**, 258-259.
- [32] Agh-Atabay, N. M.; Canoira, L. J.; Carlton, L.; Davidson, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1175-1182.
- [33] Aizenberg, M.; Milstein, D. *Science* **1994**, *265*, 359-361.
- [34] Albietz, P. J.; Houliis, J. F.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2001-2003.
- [35] Kraft, B. M.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8559-8560.
- [36] Andino, J. G.; Fan, H.; Fout, A. R.; Bailey, B. C.; Baik, M.; Mindiola, D. J. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4138-4146.
- [37] Daohong, Y.; Quilong, S.; Long, L. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1798-1804.
- [38] Harrison, D. J.; Lee, G. M.; Lecler, M. C.; Korobkov, I.; Baker, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18296-18299.

- [39] Ramírez, E.; “Activación de enlaces C-F en compuestos de osmio(IV) con H₂O a temperatura ambiente”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas BUAP, **2013**.
- [40] Groom, L. R.; Russell, A. F.; Schwartz, A. D.; Mountford, P. *Organometallics* **2014**, *33*, 1002-1019.
- [41] Bruce, M. I.; Gardner, R. C. F.; Goodall, B. I.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Commun* **1974**, 185-186.
- [42] Thomas, H. P.; Wang, Y. M.; Lorenzini, F.; Coles, S. J.; Horton, P. N.; Marr, C. M.; Saunders, G. *Organometallics* **2017**, *36*, 960-963.
- [43] Arias, A.; Meléndez, L.; Bernès, S.; Arroyo, M. *Acta. Cryst.* **2010**, *E66*, m477-m478.
- [44] Weber, U.; Thiele, H. *NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis*, **1998**, Ed. Wiley-VCH.
- [45] Arroyo, M.; Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Morales-Rojas, H. *Polyhedron*. **2009**, *28*, 2625–2634.
- [46] Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Arroyo, M.; Cruz-Garritz, D.; Torrens, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1281-1284.
- [47] Catalá, R. M.; Garritz, D. C.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Sosa, P.; Torrens, H.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 261-262.
- [48] Maynez, D., “Funcionalización de enlaces C-F en ligantes fluoroazufrados de compuestos de osmio mediante reacciones con nucleófilos.” Tesis Maestría, Facultad de Ciencias Químicas BUAP, **2014**.
- [49] Hörner, M.; Silva, Â. S.; Enner, H. F. *Anal. Sci.* **2006**, *26*, 295-296.
- [50] Ćimborá-Zovko, T.; Brozovic, A.; Piantanida, I.; Fritz, G.; Viraj, A.; Alic, B.; Majče, V.; Kočevár, M; Polanc, S.; Osmak, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 2971-2983.
- [51] Brooke, G. M.; Forbes, E. J.; Richardson, R. D.; Stacey, M.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2088-2094.

