



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Centro de Química del Instituto de Ciencias

Posgrado en Ciencias Químicas

Tesis de Maestría

**Funcionalización de enlaces C-F en ligantes
fluoroazufrados de compuestos de coordinación de osmio
mediante reacciones con nucleófilos**

Presenta:
Lic. Oscar Daniel Máynez Navarro

Asesora
Dra. Maribel Arroyo Carranza

H. Puebla de Zaragoza

Diciembre, 2014

Índice

Índice	i
Agradecimientos	iv
Abreviaturas	v
Lista de Nuevos Compuestos	vii
Resumen.....	9
Abstract	10
Justificación	11
Objetivos	12
Objetivos Particulares	12
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	13
1.1 Propiedades de los enlaces C-F	14
1.2 Mecanismos de ruptura de enlaces C-F	15
1.3 Activación C-F utilizando Compuestos Metálicos	16
1.3.1 Activación de enlaces C-F en complejos pentacoordinados de osmio con ligantes \cdot SR y PR_3	26
CAPÍTULO 2 RESULTADOS	36
2.1 Estudios de reactividad de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (Z = F, X = OCH_3 ; Z = H, X = OCH_3 , CH_3) frente a HCl	38
2.1.1 Reacción General	38
2.1.2 Espectroscopía Infrarroja	40
2.1.3 Espectrometría de Masas.....	44
2.1.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	51
2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H	51
2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ^{19}F	56
2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$	61
2.1.5 Estudios de Difracción de Rayos-X de Monocristales	65
2.2 Estudios de reactividad de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (X = CH_3 , H, F) frente a NaSH	70
2.2.1 Reacción General	70
2.2.2 Espectroscopía Infrarroja	75

2.2.3 Espectrometría de Masas.....	82
2.2.4 Estudios de Difracción de Rayos-X	92
2.2.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	100
2.2.5.1 Espectroscopía de RMN de ^1H	101
2.2.5.2 Espectroscopía de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$	106
2.2.5.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F	111
2.2.5.4 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable	119
2.2.5.5 Espectroscopía de RMN de ^{19}F en dos dimensiones	126
2.3 Estudios de reactividad de los compuestos $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 1 y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (X = CH ₃ , H, F) frente a CH ₂ =CH-CH=CH-OLi	133
2.3.1 Reacción General	133
2.3.2 Espectroscopía Infrarroja	136
2.3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	141
2.3.3.1 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable	144
2.3.4 Difracción de Rayos-X.....	150
CAPÍTULO 3 CONCLUSIONES	154
CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL	159
4.1 Reactivos	160
4.2 Instrumentación	160
4.3 Reacciones de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{R})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (Z = F, X = OCH ₃ ; Z = H, X = OCH ₃ ; Z = H, X = CH ₃) frente a HCl.....	162
4.3.1 Síntesis de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 1	162
4.3.2 Síntesis de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 2.....	164
4.3.2 Síntesis de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 3	166
4.4 Reacciones de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (X = CH ₃ , H, F) frente a NaSH	168
4.4.1 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ frente a NaSH.....	168
4.4.2 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ frente a NaSH.....	170
4.4.3 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ frente a NaSH	172
4.5 Reacciones de los complejos $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 1 y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (X = CH ₃ , H, F) frente a CH ₂ =CH-CH=CHOSi(CH ₃) ₃	174
4.5.1 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 7	174
4.5.2 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 8	176

4.5.3 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 9	178
4.5.4 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 10	180
Bibliografía	182

Agradecimientos

En primer lugar a la Dra. Maribel Arroyo, no solamente por su labor como asesora en este proyecto de tesis, si no también por su amistad, su enseñanza y su paciencia durante mi estancia en la BUAP. Muchos momentos fueron satisfactorios, otros difíciles, y creo que de todos ellos aprendí a superarme.

A mi familia, sobre todo a mi madre Laura y a Arturo que siempre estuvieron apoyándome en los momentos difíciles y animándome de todas las formas posibles, y gracias a eso me motivaron a culminar este proyecto.

A mis amigos en el laboratorio: Jesús, Nico, Brenda, Erick, Bertín, Gaby e Ileri por sus consejos, risas y experiencias compartidas. Agradezco en especial a Adriana por todo su cariño, apoyo, regaños y consejos que me ayudaron a lo largo de esta experiencia.

A la comisión revisora por la dedicación y las valiosas aportaciones a este trabajo, así como a los profesores que han sido parte de mi formación académica.

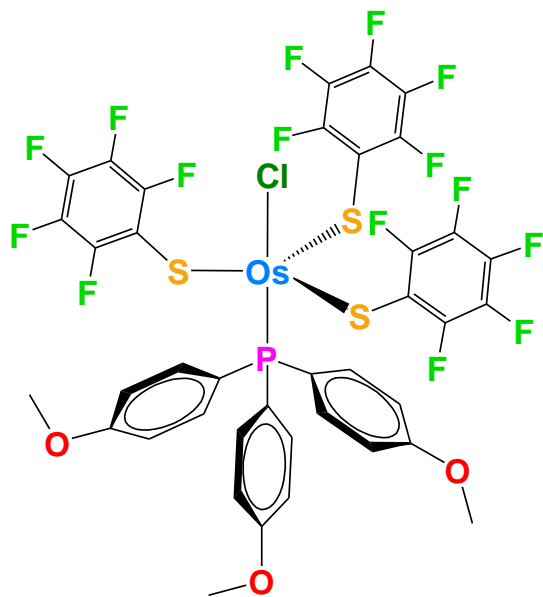
Finalmente a CONACYT por el apoyo brindado con la beca, con la cual logro brindando para este trabajo magistral.

Abreviaturas

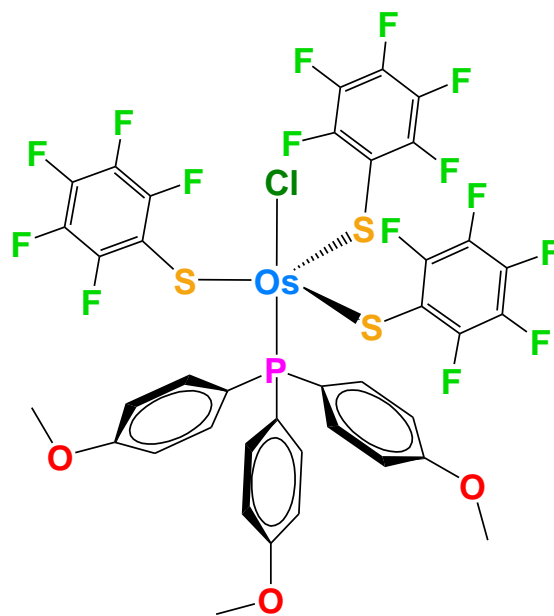
Ar	grupo aril
ax	posición axial
COD	ciclooctadieno
Cp	ciclopentadienil
dmpe	1,2-Bis(dimetilfosfino)etano
eq	posición ecuatorial
<i>et al.</i>	Y otros (latín)
FAB+	Bombardeo de átomos rápidos
<i>in situ</i>	en el sitio (latín)
ⁱ Pr	<i>iso</i> -propil
IR	Infrarrojo
L	ligante
M	metal
[M] ⁺	ión molecular
Me	metil
PCy	triciclohexilfosfina
Ph	fenil
PNP	ligante quelante tipo P-N-P
Py	piridina
R	grupo alquil o sustituyente
RMN	Resonancia magnética Nuclear
RMN ¹ H	RMN de protón
RMN ¹⁹ F	RMN de flúor
RMN ³¹ P{ ¹ H}	RMN de fósforo desacoplado ¹ H

SN	sustitución nucleofílica
SN _A	SN aromática
^t Bu	<i>tert</i> -butil
Tf	trifluorometanosulfonil
TFE	tetrafluoroetileno
THF	tetrahidrofurano

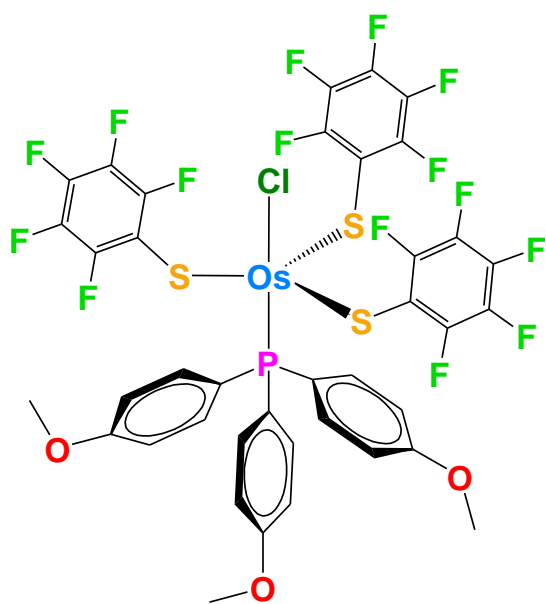
Lista de Nuevos Compuestos



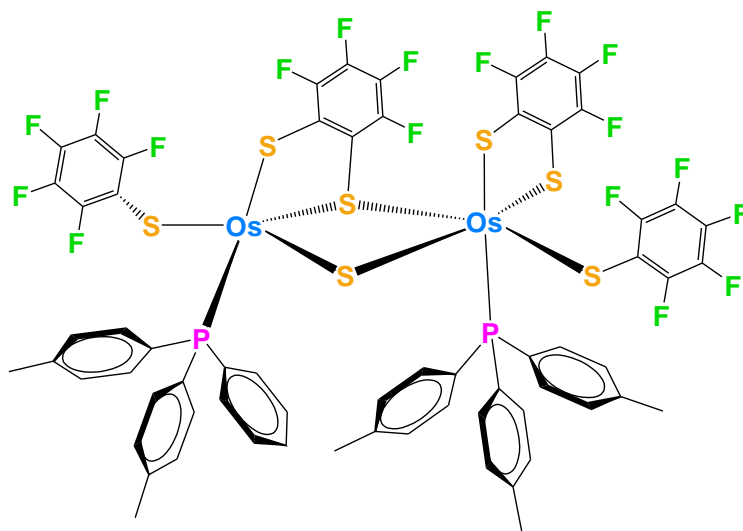
1 $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3](\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$



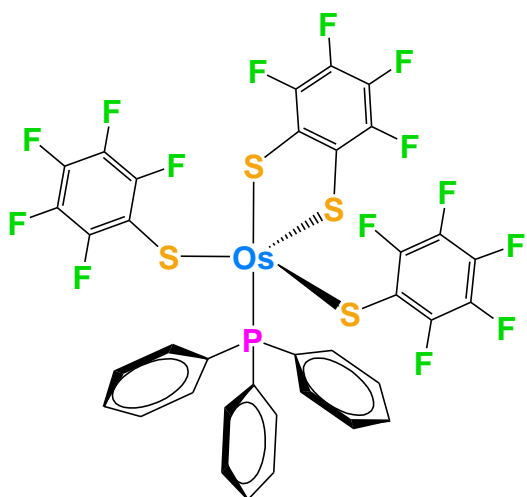
2 $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3](\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$



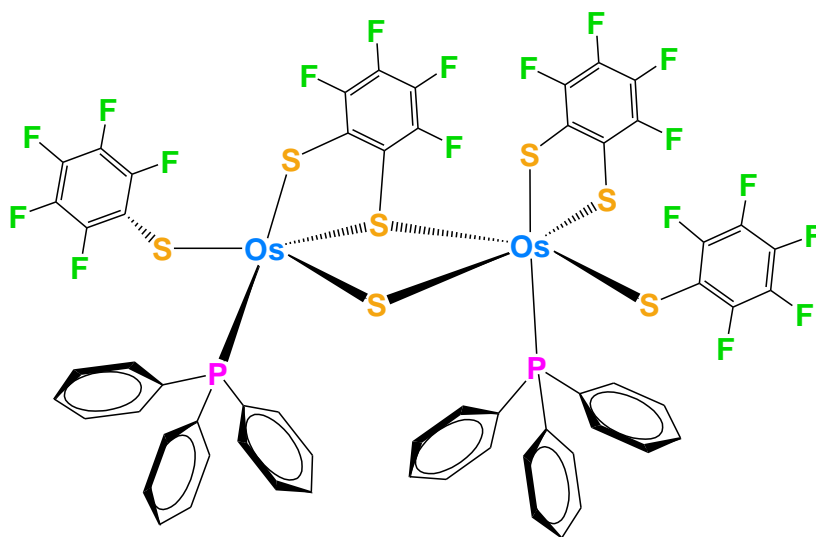
3 $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3](\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$



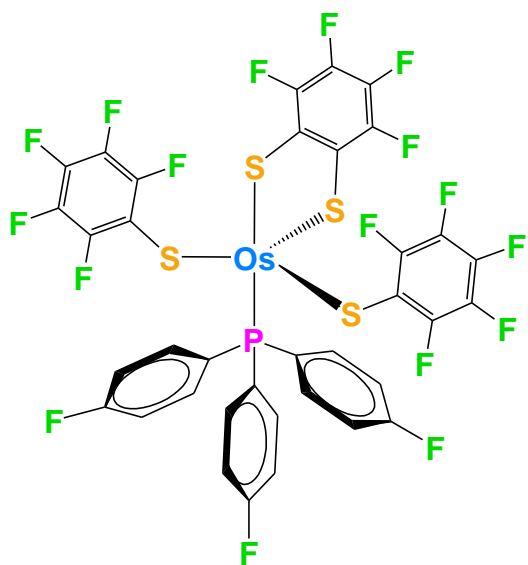
4b $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$



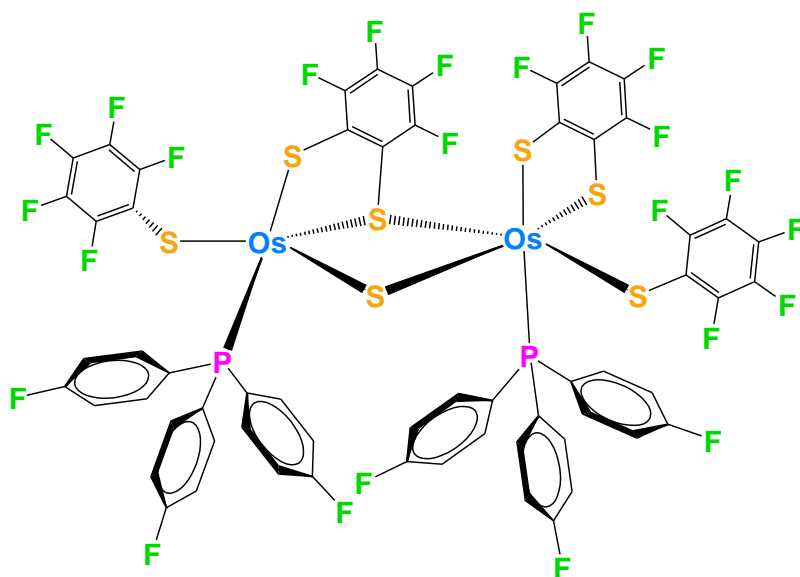
5a [Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₅)₃)]



5b [(P(C₆H₅)₃)(SC₆F₅)(S₂C₆F₄)Os(μ-S)(μ-SC₆F₄S)Os(SC₆F₅)(P(C₆H₅)₃)]



6a [Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄F)₃)]



6b [(P(C₆H₄F)₃)(SC₆F₅)(S₂C₆F₄)Os(μ-S)(μ-SC₆F₄S)Os(SC₆F₅)(P(C₆H₄F)₃)]

Resumen

Los complejos pentacoordinados de osmio(IV) han sido estudiados por nuestro grupo de investigación en varias ocasiones, algunos de éstos son utilizados como materias primas en el presente trabajo. Estos complejos contienen ligantes tiolatos polifluorados, dando la posibilidad de estudiar la activación de enlaces C-F. Los enlaces C-F son conocidos en la química por su naturaleza inerte y alta estabilidad térmica^{1,2,3}. En las últimas dos décadas ha crecido el interés en la activación de enlaces C-F¹⁻¹⁴ a través de complejos de metales de transición, y el objetivo de este proyecto es activar enlaces C-F de manera regioselectiva en la serie de compuestos de osmio(IV) con formulación $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (X = OCH₃, CH₃, H, F). Se espera que la influencia del centro metálico enlazado al tiolato activará el enlace C-F y propiciará la selectividad de la activación y de la funcionalización.

Para la activación de estos enlaces C-F fueron empleados nucleófilos con propiedades electrónicas y estructurales diferentes, esperando la consecuente funcionalización de los ligantes fluoroazufrados. Los reactivos nucleofílicos utilizados fueron: NaSH, CH₂=CH₂-CH₂=CH₂OSiMe₃/ⁿBuLi y MeONa. Además se analizó la reactividad de los complejos frente a HCl.

Abstract

Pentacoordinated osmium(IV) complexes have been studied by our research group on several occasions, some of these serving as precursors on this project. These complexes contain polyfluorinated thiolate ligands, giving the possibility to study the C-F bond activation. C-F bonds are known for being thermally stable and their inert nature^{1,2,3}. In the last two decades, C-F bonds generated a great amount of interest by the activation of the bonds using transition metals¹⁻¹⁴, having the purpose of this project to gain regioselectivity on the activation of C-F bonds for the osmium(IV) complex series: $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ (X = OCH₃, CH₃, H, F). We expect that the influence of the metallic center bonding a thiolate will activate a C-F bond and provide activation and functionalization selectivity.

In order to activate these C-F bonds, several nucleophiles with various electronic and structural properties will be employed, with the following functionalization of the fluorinated thiolate ligands. The reagents used are: HCl, NaSH, and CH₂=CH-CH=CH-OSi(CH₃)₃. Also, we studied the reactivity of these complexes using HCl.

Justificación

El estudio de la química del flúor ha permitido la elaboración de una gran cantidad de productos que proporcionan enormes beneficios. No sólo la formación de enlaces C-F es de importancia, también lo es la activación selectiva de estos enlaces para la síntesis efectiva de nuevos compuestos organofluorados¹⁵.




Áreas importantes como la farmacéutica y la agroquímica emplean un porcentaje considerable de compuestos fluorocarbonados, y éstos proveen ventajas relacionadas con las características de estabilidad térmica y química de los enlaces C-F^{4,5}.

Dicho esto, es importante conocer la reactividad de los enlaces C-F a través de complejos metálicos, ya que esto puede brindar la posibilidad de disminuir las barreras de activación y permitir reacciones catalíticas. Conociendo esta química, se puede aprovechar de la activación de enlaces C-F para sintetizar nuevos fármacos y compuestos fluorados en general, por caminos de reacción más rápidos y de menores energías.

Objetivos

Estudiar la reactividad de los complejos pentacoordinados de Os(IV): $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) frente a cuatro reactivos que poseen propiedades electrónicas y estructurales diversas: NaSH, $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_3\text{OSiMe}_3/n\text{BuLi}$, MeONa, además de HCl, en busca de la funcionalización selectiva de enlaces C-F en los ligantes fluoroazufrados.

Objetivos Particulares

-  Funcionalizar los ligantes tiolatos fluorados en los compuestos de osmio estudiados.
-  Obtener compuestos nuevos y caracterizarlos por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas.
-  Optimizar las condiciones de reacción y analizar posibles patrones de reactividad.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Propiedades de los enlaces C-F

El flúor es conocido como el elemento con mayor electronegatividad, con un tamaño pequeño y uno de los elementos más reactivos de la tabla periódica^{1,2}. Debido a la diferencia de electronegatividades entre el flúor y el carbono (4.0 y 2.5 respectivamente), los enlaces C-F son altamente polares y esto contribuye a la fortaleza del enlace, con una energía de alrededor de 130 kcal/mol.

El flúor es un buen aceptor- σ y un donador- π , de aquí su fuerza al enlazarse a carbono. La capacidad de funcionar como un donador- π surge por la donación desde orbitales con pares de electrones libres en el átomo de flúor a orbitales π del carbono adyacente. Existe además una sinergia por la capacidad electroattractora del flúor, resultante de su gran electronegatividad².


Debido a que el flúor es electroattractor, al estar unido a carbono ayuda a fortalecer los demás enlaces en la cadena carbonada, por ejemplo el enlace C-C del hexafluoroetano es 7 kcal/mol más fuerte que en el etano. Entre otras propiedades que tiene el átomo de flúor, está su baja polarizabilidad que se traduce en una baja energía superficial, reduciendo así interacciones moleculares. Las bajas energías superficiales hacen a los compuestos fluorados útiles para fabricar materiales aislantes y repelentes³.


Los compuestos orgánicos perfluorados saturados como los perfluoroalcanos son especies altamente inertes, a diferencia de los perfluoroarenos que pueden sufrir ataques nucleofílicos y aceptar más fácilmente electrones provenientes de un agente reductor. La razón de la susceptibilidad a ataques nucleofílicos es debido a que la densidad electrónica está desplazada hacia el flúor en el enlace C-F, dejando desprotegido al carbono^{16,17}, por lo que este enlace se representa como $C^{\delta+}-F^{\delta-}$.


1.2 Mecanismos de ruptura de enlaces C-F


La activación de los enlaces C-F puede darse por varios mecanismos sugeridos. Recordando que el enlace C-F tiene una polaridad negativa en el flúor, se abre la posibilidad a diferentes rutas de reacción comparadas con las de compuestos orgánicos con enlaces C-H.

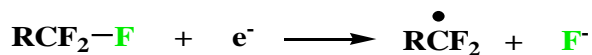
Los mecanismos de reacción pueden ser los siguientes:


 *Ataque electrofílico:* Ocurre cuando un ácido de Lewis fuerte ataca al flúor en el enlace C-F, sustrayendo iones F^- ^{16,17}.

 *Ataque nucleofílico:* En el enlace C-F, el carbono se encuentra desprotegido siendo susceptible a ataques nucleofílicos^{6,7,17}. Entre estas reacciones se encuentran la sustitución nucleofílica (SN_1 y SN_2) y la sustitución nucleofílica aromática (SN_A).

 *Adición oxidante:* Los compuestos de coordinación con metales que son ricos en electrones pueden reaccionar con compuestos que contengan enlaces C-F, ocurriendo inserción del metal en el enlace C-F, oxidación del metal y aumento en su número de coordinación^{17,18}.

 *Transferencia de electrones:* Estas reacciones se manifiestan cuando ocurre una transferencia de electrones por parte de un agente reductor, seguida del rompimiento del enlace C-F para dar un carbono radical y un ion fluoruro. Se necesita un medio polar y un suministro de electrófilos que acepte a los iones fluoruro¹⁶.



 *Ruptura homolítica:* Este tipo de activación es originado por métodos fotoquímicos¹⁷.

Nova *et al.* han sugerido dos mecanismos generales fundamentales para la ruptura de enlaces C-F utilizando complejos metálicos M-E o M-X, donde E representa un ligante electrofílico y X un ligante nucleofílico (Figura 1.1)⁵:

- Un ligante electrofílico E puede proporcionar un centro metálico nucleofílico que puede atacar al carbono electrofílico del enlace C-F.
- Un ligante puede ser lo suficientemente nucleofílico X como para atacar al carbono electrofílico del enlace C-F.

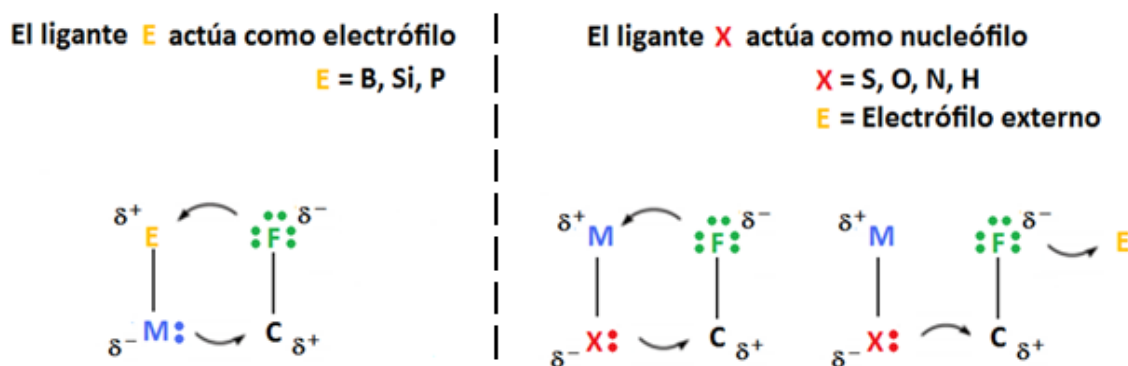


Figura 1.1 Mecanismos de activación de enlaces C-F utilizando compuestos metálicos

1.3 Activación C-F utilizando Compuestos Metálicos

El desarrollo de procesos de rupturas de enlaces C-F, en especial aquellas promovidas por un metal de transición, ha crecido a partir de 1994 cuando Milstein *et al.* reportaron la hidrosdesfluoración catalítica de enlaces C-F aromáticos, donde complejos sililo de Rh(I) rompen enlaces C-F de C_6F_6 y C_6F_5H para generar C_6F_5H y C_6F_4H , respectivamente^{8,9}. La Figura 1.2 esquematiza esta reacción catalítica del complejo $(PMe_3)_3Rh(C_6F_5)$.

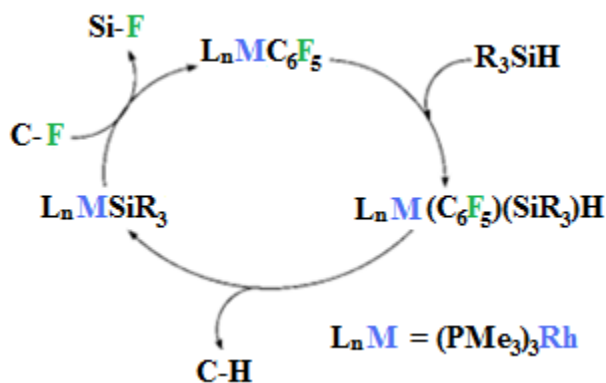


Figura 1.2 Ciclo catalítico de transformación de enlaces C-F a C-H de Milstein

Reacciones de hidruros metálicos de rutenio pueden también ocasionar el rompimiento del enlace C-F por medio de la transferencia de un solo electrón al sustrato fluorado, formando un anión radical. El complejo $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2\text{H}_2]$ logra una transferencia de un electrón al perfluorobenceno y forma el anión radical C_6F_6^- , que elimina después un F^- y genera un radical pentafluorofenilo que se une al centro metálico para formar el complejo $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{H}]$ y al final se forma también HF (Figura 1.3). Esta reacción también se probó con $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{OCH}_3$, 1,2,3,4- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$, y 1,2,3- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3$, dando los productos análogos correspondientes⁴².

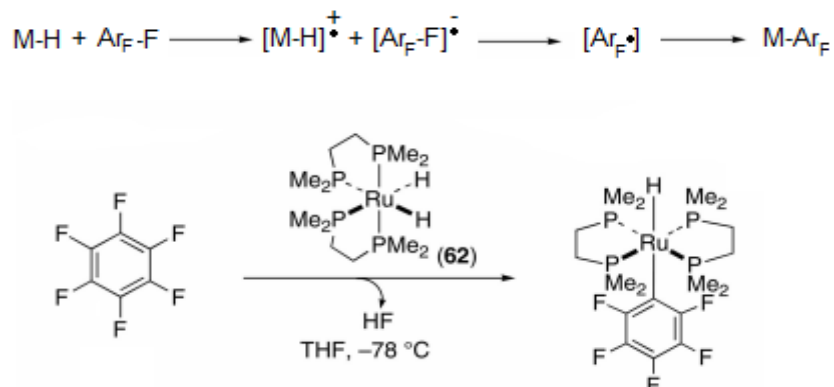


Figura 1.3 Ruptura de enlace C-F por transferencia de electrones.

En otras contribuciones, se han propuesto ciclos catalíticos involucrando el rompimiento de enlaces C-F utilizando fluoruros metálicos. El grupo de Vela reporta en 2005¹⁰ una hidrodesh fluoración de compuestos perfluorados con un silano catalizada por un complejo fluoruro de hierro(II), dando productos con una sola hidrodesh fluoración. Estas reacciones proceden por la activación del enlace C-F *para* al grupo más electroattractor y son dependientes del grado de

fluoración y de la polaridad del disolvente. Este caso es un ejemplo de un sistema homogéneo que activa enlaces C-F sin entrar en competencia con activación C-H, donde el catalizador es un compuesto de hierro, el cual es un metal de transición de bajo costo (Figura 1.4)

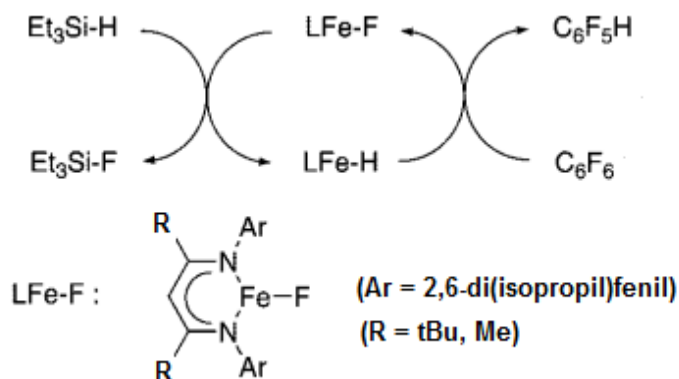


Figura 1.4 Ciclo catalítico utilizando complejos de hierro

En otro ejemplo, Andino *et al.* logran la activación C-F en perfluorobenceno (y perfluorotolueno) utilizando una ruta que genera compuestos metálicos de titanio del tipo $(\text{PNP})\text{Ti}=[\text{C}^t\text{Bu}(\text{C}_6\text{F}_4\text{X})](\text{F})$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$) (Figura 1.5). En estos compuestos, un nuevo ligante alquilideno se forma a partir de $(\text{PNP})(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{Ti}=(\text{CH}^t\text{Bu})$ tras perder el ligante alquilo como el alcano correspondiente y generando un intermediario alquilidino, lo cual vuelve nucleofílico al carbono unido al centro metálico, y así logra romper enlaces fuertes C-F de compuestos perfluorados¹⁹. Cabe destacar que tras la activación, existe un equilibrio entre los isómeros *syn* y *anti*.

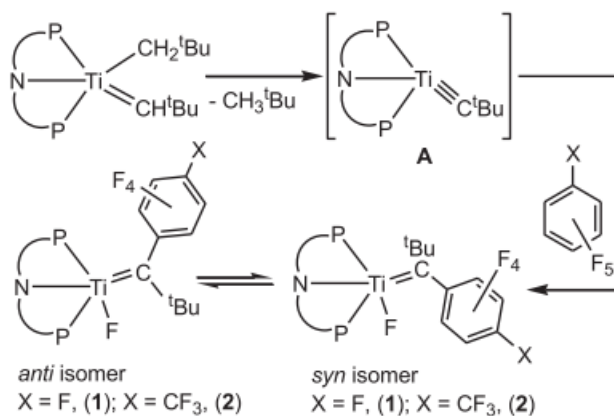


Figura 1.5 Activación C-F de C_6F_6 y C_7F_8 a través de complejos de titanio

El grupo de Zámostná en 2013²⁰ reporta la hidrogenofluoración de compuestos fluoroaromáticos utilizando complejos dinucleares de rodio. Lo interesante de estos complejos son los puentes hidruros entre los dos centros metálicos, que son reemplazados por puentes de flúor al hacer reaccionar el complejo con compuestos fluorados en benceno deuterado. Los enlaces activados fueron los de las posiciones *para* y *orto* de la pentafluoropiridina, en relación 3:1, respectivamente; al usarse perfluorobenceno, se activa principalmente un solo enlace C-F, pero dando también una segunda activación en el mismo anillo en posición *orto* y *para* respecto al primer enlace C-F activado. Finalmente, al utilizar pentafluorobenceno la activación se da en posición *orto* y *para* al enlace C-H en relación 32:1 como se aprecia en la Figura 1.6.

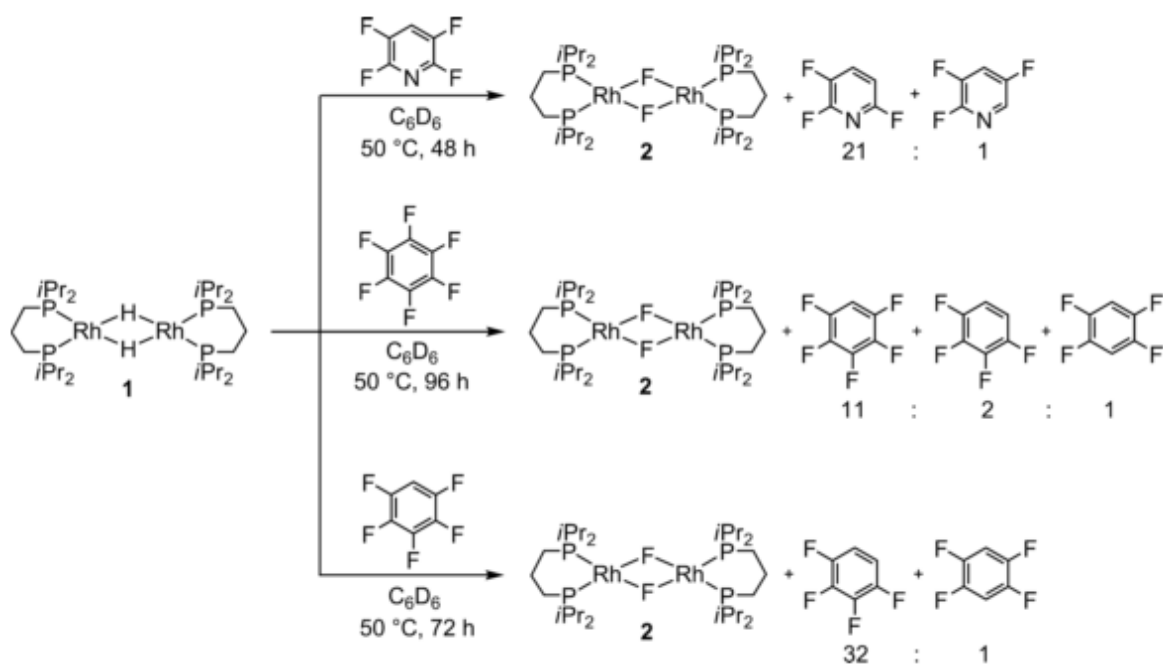


Figura 1.6 Activación C-F de anillos fluorados con $[\text{Rh}(\mu\text{-H})(\text{dipp})_2]_2$

En 2013, Ohashi *et al.* activan un enlace C-F del tetrafluoroetileno (TFE), utilizando complejos metálicos de paladio(0) y níquel(0)²¹. Los complejos metálicos $\text{M}(\text{COD})_2$ promueven la formación del aducto $(\eta^2\text{-TFE})\text{M}(\text{PR}_3)_2$, tras reaccionar con TFE y la fosfina correspondiente. Para los complejos de Ni(0) las fosfinas seleccionadas juegan un papel importante para determinar el producto $\eta^2\text{-TFE}$ formado, por ejemplo el uso de PCy_3 o P^iPr_3 da el producto esperado, pero el uso de fosfinas voluminosas como PPh_3 o P^tBu_3 da origen al octafluoroniquelaciclopentano como

resultado de la ciclación oxidante de dos moléculas de TFE (Figura 1.7a). Después de la formación de estos aductos, la adición de Lil a los complejos η^2 -TFE da lugar a la ruptura C-F, liberando iones fluoruro (que pueden formar sales con el ion Li^+ liberado) y formando un derivado trifluorovinilmetal (Figura 1.7b).

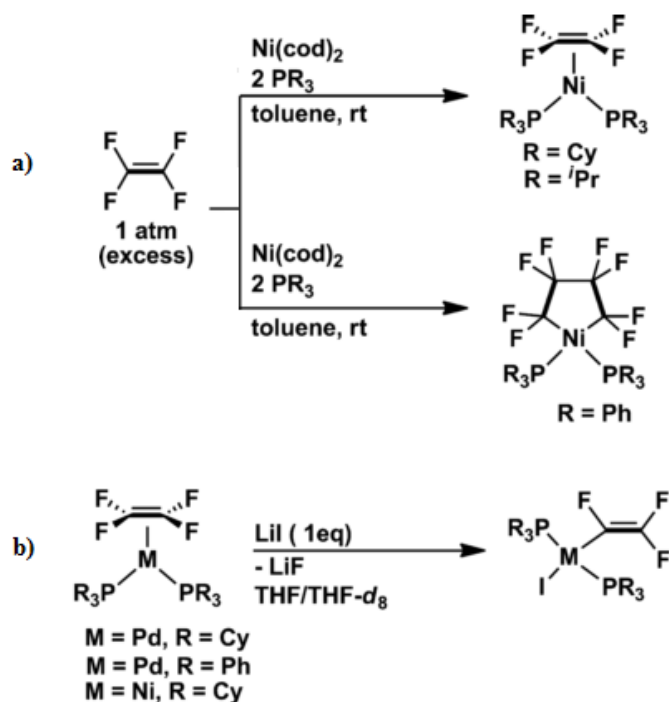


Figura 1.7 a) Formación de los complejos $(\eta^2\text{-TFE})\text{Ni}(\text{PR}_3)_2$ y $(1,4\text{-C}_4\text{F}_8)\text{Ni}(\text{PR}_3)_2$
b) Activación de enlace C-F de TFE-coordinado promovida por Lil

Otro caso similar fue la reacción de Xu *et al.* en 2013 donde utilizan complejos de níquel(0) con ligantes trimetilfosfina y perfluoropropeno para formar $\text{Ni}(\text{CF}_2=\text{CFCF}_3)(\text{PMe}_3)_3$ (Figura 1.8a)²². La ruptura de un enlace C-F se promueve utilizando tanto ácidos de Lewis (Figura 1.8b), como ácidos de Brønsted (Figura 1.8c). En el último caso, la activación C-F se da únicamente con ácidos fuertes. Se llevó a cabo otra reacción, adicionando bromuro de feniletilmagnesio al primer producto de activación C-F mencionado, lo cual condujo a una segunda y una tercera ruptura C-F (Figura 1.8d). En la última doble activación C-F empleando bromuro de feniletilmagnesio, se proponen dos rutas mecanísticas ilustradas en la Figura 1.8e. En suma, todos los enlaces $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-F}$ del perfluoropropeno fueron activados y rotos. Lo interesante en este trabajo, es que se obtuvo la primera hidrodesh fluoración con acoplamiento cruzado C-C ocurriendo en el mismo grupo fluoroalqueno, y más importante aún, se mantuvo el doble enlace C=C del ligante fluorado.

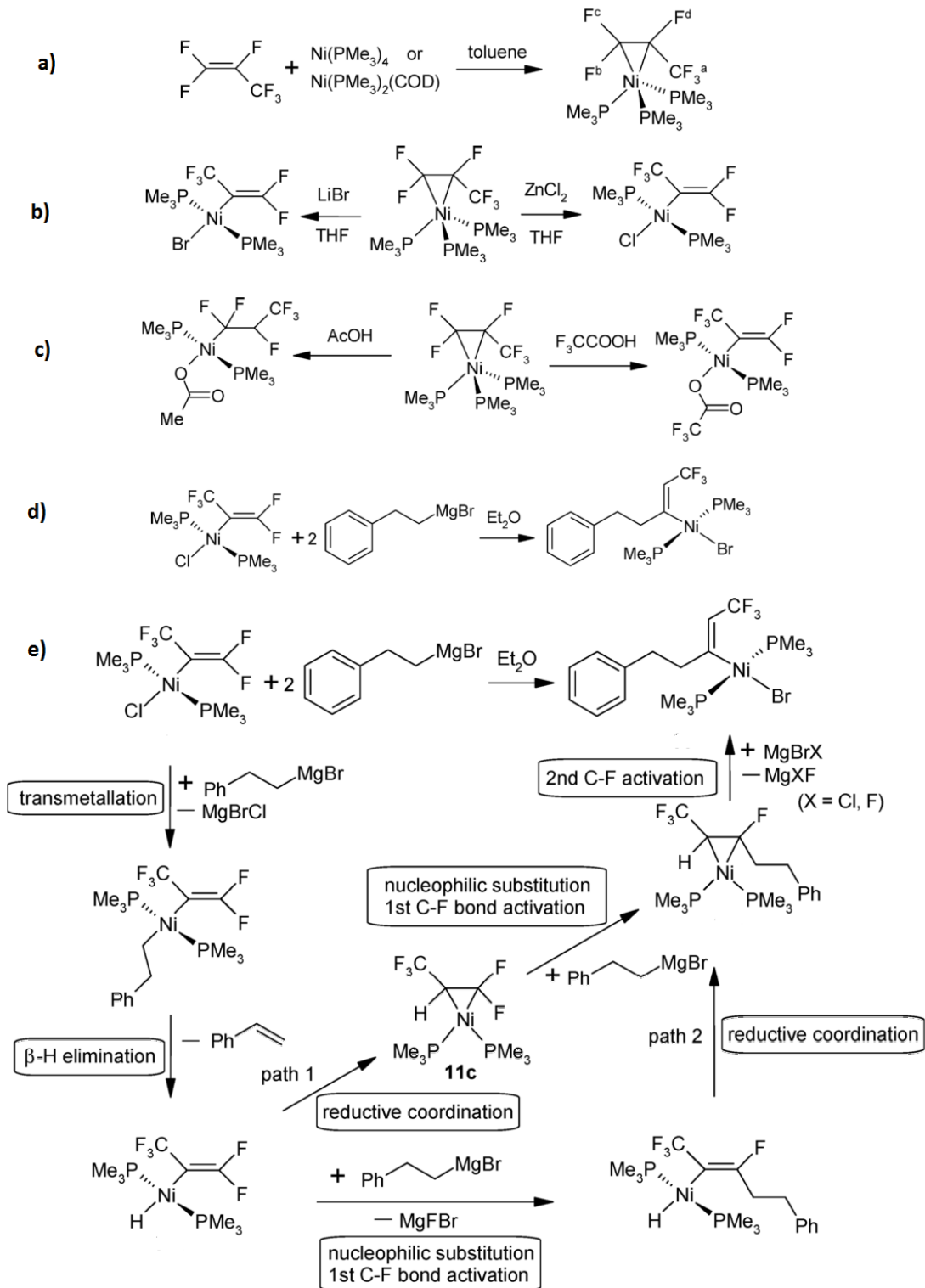


Figura 1.8 **a)** Coordinación π de perfluoropropeno a Ni(0); **b)** Activación C-F por ácidos de Lewis; **c)** Activación C-F por ácidos de Brønsted; **d)** Doble activación C-F utilizando $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$; **e)** Mecanismo propuesto para la doble activación C-F.

Saijo *et al.* en 2014 publican la activación de enlaces C-F con complejos de Pd(0) y Ni(0) y sin la necesidad de utilizar un agente básico, basándose en el ciclo catalítico de Hiyama²⁴. Se utilizó un compuesto de Pd(0) que se hizo reaccionar con TFE o con un perfluoroareno, logrando primero la activación C-F por medio de una adición oxidante del enlace C-F. Después se hace reaccionar con Ar-Si(OMe)₃, involucrando un doble intercambio del grupo Ar por el fluoruro, formando los nuevos enlaces F-Si y Ar-M (Figura 1.9). Finalmente, se acoplan los dos anillos aromáticos por eliminación reductiva. El intermediario clave en estas reacciones es el complejo metálico fluorado que es generado *in situ* por la adición oxidante del enlace C-F²³.

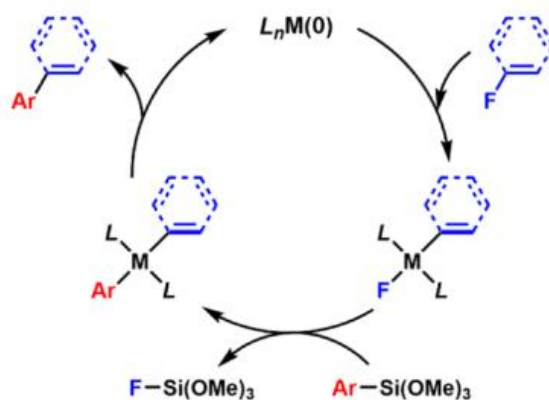


Figura 1.9 Reacción de acoplamiento de Hiyama sin Base, por medio de un fluoruro metálico como intermediario

Enlaces alílicos C-F también han podido activarse *via* adición oxidante. El grupo de Zhang²⁵ encontró una ruta en donde se da la conversión de un alcohol fluorado en una cetona fluorada, acompañada de una activación C-F en buenos rendimientos (Figura 1.10), utilizando el catalizador de Wilkinson y PPh₃. Además de eso, se logran optimizar las condiciones de reacción llegando a relaciones desde 7:1 hasta 50:1 (dependiendo del disolvente y el aditivo utilizado) para los isómeros *Z/E*. Se propone que la transformación puede ocurrir por dos rutas: a) coordinación del alcohol al complejo de Rh(I), seguida de la deshidrogenación, inserción del doble enlace terminal en el enlace Rh-H y la β -eliminación del F; b) la activación C-F *via* adición oxidante, seguida por eliminación- β de un hidrógeno, y finalmente un rearrreglo. La primera ruta se descarta al realizar el experimento con reactivos marcados con deuterio.

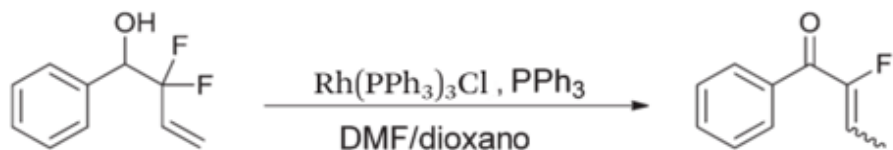


Figura 1.10 Ruptura de enlace C-F alílico con transformación de alcohol a cetona.

En algunos casos, la activación C-F no es el principal objetivo de una investigación, pero es resultado de una reacción en forma de subproducto, como en el trabajo de Cooper y colaboradores, en donde un complejo carbénico de uranio(IV) se hace reaccionar con PhCOF. La reacción causa una ruptura C-F para dar el complejo $[U(Cl)_2(F)_2(Py)_4]$ en un 36%, siendo el producto mayoritario de esa reacción (Figura 1.11)²⁶. Este caso es el segundo ejemplo reportado de la reactividad de este haluro de acilo con un carbeno metálico, y se ha postulado que el grupo carbonilo se pre-coordina al uranio para después recibir un ataque nucleofílico por parte del carbeno al carbono electrofílico *vía* cicloadición [2+2], logrando una metátesis y rompiendo el enlace C-F, generando el enlace U-F y el enolato. Se cree que los grupos oxo y los protones provienen de trazas de agua en el medio, pero no es comprobable debido a los bajos rendimientos.

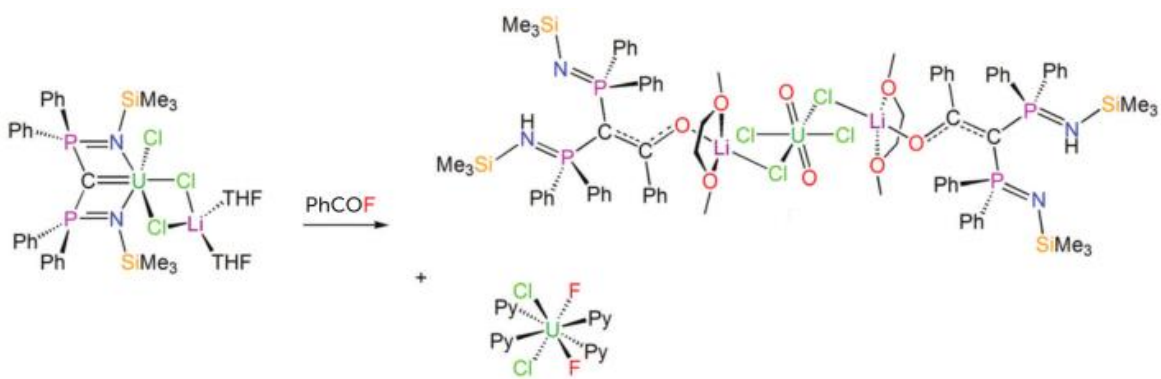


Figura 1.11 Reacción del complejo $[U\{C(PPh_2NSiMe_3)_2\}(Cl)(\mu-Cl)_2Li(THF)_2]$ con PhCOF.

Otro caso en donde la ruptura de enlaces C-F ha sido inesperada, es en la reciente investigación de Groom y colaboradores²⁷, en donde se estudia la reactividad del complejo de titanio $[Cp^*Ti\{(N^iPr)_2CPh\}\{NC(C_6F_5)NO^iBu\}]$ frente al isonitrilo XylNC (Xyl = 2,6-C₆H₃Me₂). Se forma

un intermediario cuantificable inestable que a su vez descompone en un segundo compuesto tras una ruptura de enlace C-F al cabo de 16 h en un rendimiento del 85% (Figura 1.12). Lo interesante de esta descomposición es la formación de un biciclo originado por la formación de dos enlaces nuevos entre los ligantes N-C y C=N, siendo el único enlace activado uno de los C-F *orto*.

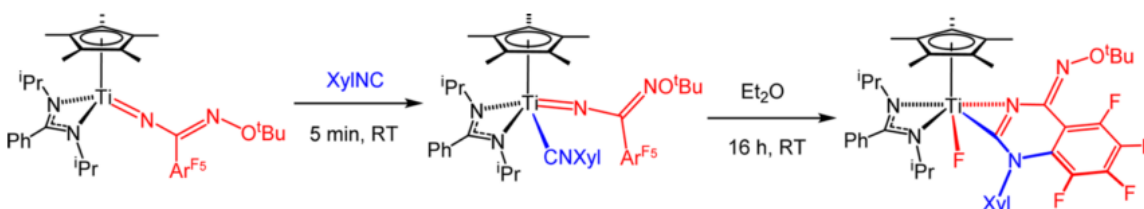


Figura 1.12 Reacción de complejo de $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CPh}\}\{\text{NC}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NO}^t\text{Bu}\}]$ con XylNC.

Complejos de metales como el platino también han demostrado que son excelentes catalizadores para romper enlaces C-F¹¹. Así, en presencia de $\text{Pt}_2(\text{CH}_3)_4(\text{SMe}_2)_2$ se han activado enlaces C-F en sitios específicos en anillos aromáticos con dos o tres sustituyentes flúor a través de transmetalaciones entre el complejo $\text{Pt}_2(\text{CH}_3)_4(\text{SMe}_2)_2$ y alquilos de zinc o alcoxisilanos (Figura 1.13).

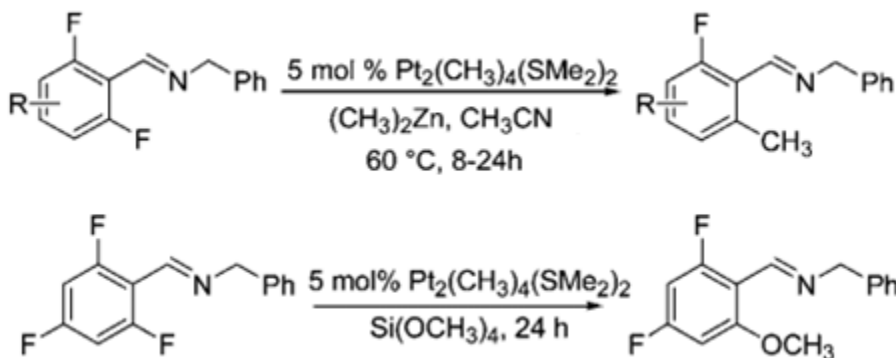


Figura 1.13 Reacciones involucrando activación C-F en posiciones específicas.

Otro metal atractivo para la activación C-F es el níquel. En el ejemplo que sigue (Figura 1.14), se observa el producto de inserción del Ni en el enlace C-F *orto* de la pentafluoropiridina, donde en un primer paso el anillo aromático se coordina de manera π al níquel, y después un

enlace C-F *orto* se rompe formando un intermediario con el átomo de flúor enlazado al átomo de fósforo de un ligante fosfina para, finalmente, formar el producto de adición oxidante del enlace C-F *orto*²⁸ al níquel. Lo interesante de esta aportación es que selectivamente se activan los enlaces C-F *orto*, en anillos aromáticos.



Figura 1.14 Inserción de Ni en un enlace C-F *orto*.

Una interesante estrategia de activación de enlaces C-F reportada por Amsharov y Merz es por eliminación de HF mediante el uso de Al_2O_3 , logrando un atractivo acoplamiento arilo-arilo intramolecular (Figura 1.15). Estos acoplamientos se dieron para la formación de anillos de cinco y seis miembros con rendimientos entre el 30% y 80%, pero no para la formación de anillos de cuatro miembros debido a la tensión anular del propio anillo a generar²⁹.

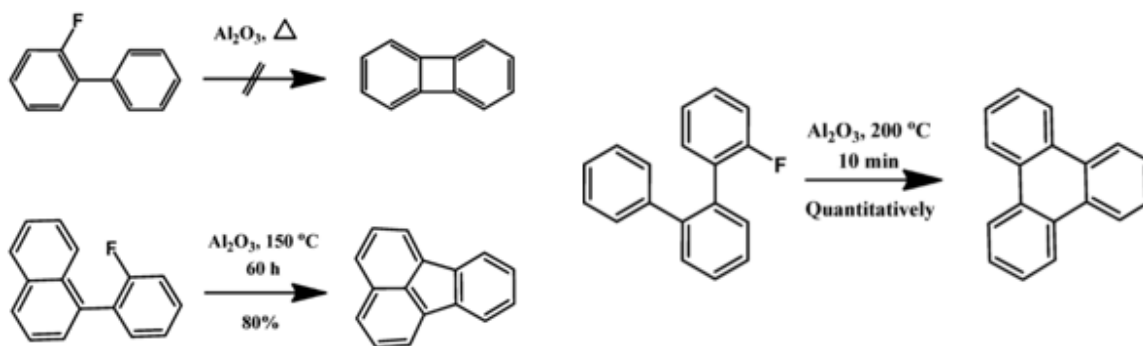


Figura 1.15 Acoplamiento intramolecular de grupos arilo-arilo mediante ruptura C-F.

Los complejos fluorocarbénicos de cobalto $\text{CpCo}(\text{=CFR}_f)(\text{PPh}_2\text{Me})$ ($\text{R}_f = \text{F}, \text{CF}_3$) reaccionan con tetrafluoroetileno para dar metalociclobutanos³⁰. Después de la ciclometalación estos compuestos, en presencia de diferentes ácidos de Lewis y de Brønsted, experimentan activaciones C-F, en donde se obtienen diferentes productos en altos rendimientos (>80%) (Figura

1.16). Para estas activaciones C-F se propone un mecanismo poco usual de β -eliminación de fluoruro. Esta es la primera aportación de cicloadiciones de un perfluoroalqueno y un fluorocarbena metálico, abriendo la posibilidad de explorar reacciones de metátesis e incluso polimerización de perfluoroalquenos catalizadas por complejos de metales de transición.

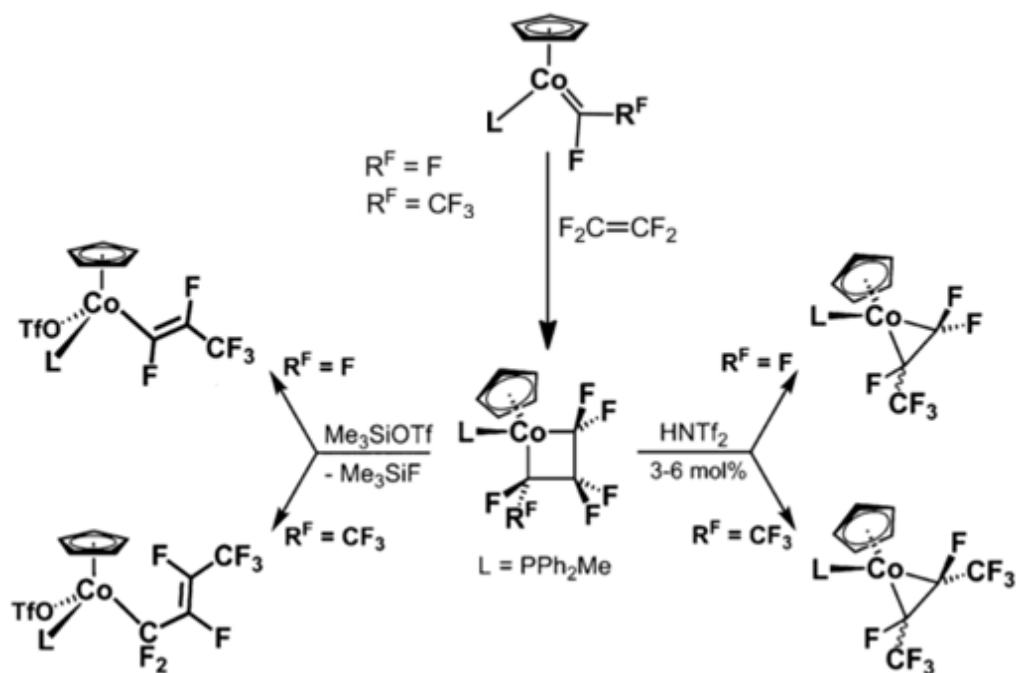


Figura 1.16 Reactividad de $\text{CpCo(=CFR}_F\text{)(PPh}_2\text{Me)}$ ($\text{R}_F = \text{F}, \text{CF}_3$) con $\text{F}_2\text{C=CF}_2$, y su posterior exposición a Me_3SiOTf o HNTf_2 ($\text{Tf} = \text{O}_2\text{SCF}_3$)

1.3.1 Activación de enlaces C-F en complejos pentacoordinados de osmio con ligantes -SR y PR_3 .

El osmio es un elemento versátil que puede adoptar diferentes estados de oxidación. La principal razón de la facilidad del cambio de estado de oxidación del osmio es evidentemente su posición dentro del bloque de los metales de transición en la tabla periódica. La posición central del osmio dentro de la tercera serie de transición (configuración de valencia $5d^66s^2$ en estado basal) le permite adoptar configuraciones desde d^0 hasta d^{10} y la ocupación electrónica de los orbitales 5d es modificada de acuerdo a la naturaleza de los ligantes.

La gran mayoría de los complejos de osmio son hexacoordinados y con geometría octaédrica, sin embargo, hay ejemplos de pentacoordinación con dos posibles geometrías: piramidal de base cuadrada y bipirámide triangular³¹.

El osmio es afín a ligantes con átomos donadores de electrones de los elementos del grupo 15, por ejemplo las fosfinas, las arsinas y las estibinas. Las fosfinas terciarias PR_3 son ampliamente empleadas como ligantes en complejos metálicos debido a que se pueden sustituir los grupos R para producir diferencias notables en el comportamiento de estos ligantes, tanto libres como desempeñando el papel de ligantes de un elemento del bloque d³². El osmio adopta más frecuentemente los estados de oxidación II y III cuando coordina fosfinas, pero hay especies con estado de oxidación IV. Cuando hay además ligantes del tipo oxo, nitruro e hidruro, pueden existir especies de osmio(VI).

Compuestos que contienen azufre también pueden coordinarse a metales de transición, como los tiolatos ^-SR , los cuales han demostrado que forman una gran variedad de estructuras en complejos metálicos. Como en cualquier complejo, las estructuras dependen tanto del metal como del sustituyente en el ligante (grupo tiolato en este caso), y así se aprecia una amplia variedad en la manera en que un tiolato se enlaza al átomo metálico. Como consecuencia, los grupos tiolato pueden formar especies mononucleares, pero también pueden enlazarse a dos o tres centros metálicos formando complejos di-, tri- y polinucleares, y esto dependerá de la disponibilidad de los pares electrónicos de valencia en el átomo de azufre³³. Los grupos tiolato son de gran utilidad gracias a su capacidad de estabilizar geometrías y estados de oxidación poco comunes de los centros metálicos debido a las amplias posibilidades de cambio en sus propiedades electrónicas y estéricas³⁴.

Tanto los tiolatos como las fosfinas terciarias llaman la atención en la química por sus características químicas y electrónicas, además de la importancia en procesos biológicos y aplicaciones industriales. En el caso particular del osmio, al variar la naturaleza de estos ligantes frecuentemente se presentan diferencias importantes en los productos formados.

En numerosas ocasiones, Arroyo *et al.* publicaron la síntesis de especies pentacoordinadas de osmio con estos dos tipos de ligantes (fosfinas y tiolatos). En 1991, el grupo sintetizó los

complejos $[\text{OsCl}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$), siendo una reacción entre el complejo $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y HCl en acetona. Estos complejos de osmio(IV) mostraron una geometría de bipirámide trigonal, con los ligantes tiolato en posiciones ecuatoriales, y el átomo de cloro en posición axial *trans* a la fosfina³⁵. La Figura 1.17 muestra la estructura de rayos-X de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$.

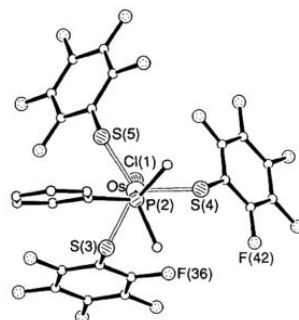


Figura 1.17 Estructura de Rayos-X de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$.

En 1994, el mismo grupo reportó los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_4(\text{PR}'_3)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, C_6H_5 , $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$), los cuales se forman al hacer reaccionar OsO_4 con el tiol y la fosfina correspondientes, HSR y PR'_3 . Los sólidos fueron caracterizados por varias técnicas espectroscópicas, y uno de ellos en estado sólido mediante difracción de rayos-X de monocristal, en donde se observa que presentan un arreglo de bipirámide trigonal con la fosfina en posición axial¹².

En 2009 Arroyo *et al.* reportaron la síntesis de otra serie de complejos pentacoordinados de osmio(IV), a partir de OsO_4 con exceso de HSC_6F_5 y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ ($\text{X} = \text{CF}_3$, OCH_3 , CH_3 , F y Cl) en etanol a reflujo. Todos los compuestos tienen una geometría de bipirámide trigonal, en donde en posiciones axiales se encuentran la fosfina y un tiolato. Lo interesante de este trabajo es que en estado sólido, las estructuras de rayos-X muestran que todos los anillos de los tiolatos ecuatoriales están orientados hacia el tiolato axial. Sin embargo, en disolución, utilizando RMN de ^{19}F y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan señales que corresponden claramente a dos isómeros (Figura 1.18), uno de ellos correspondiente al encontrado por difracción de rayos-X (3-up).

Los isómeros se diferencian únicamente por la orientación de uno de los sustituyentes de los tiolatos ecuatoriales, en donde un isómero los tiene todos orientados hacia el tiolato axial (3-up), mientras que el segundo isómero tiene sólo dos de esos sustituyentes hacia el tiolato axial,

dejando el tercer tiolato ecuatorial con su sustituyente orientado hacia la fosfina (2-up, 1-down). Además se observa que en el último isómero, a bajas temperaturas e incluso a temperatura ambiente, se presentan rotaciones restringidas en torno a dos enlaces C-S_{ec}. También se deduce la abundancia relativa de ambos isómeros relacionando las integrales relativas de las señales. Toda esta información se corrobora por la presencia de dos señales singuletes en los espectros de RMN de ³¹P{¹H}, coincidiendo también con la relación de abundancia relativa de ambos isómeros.

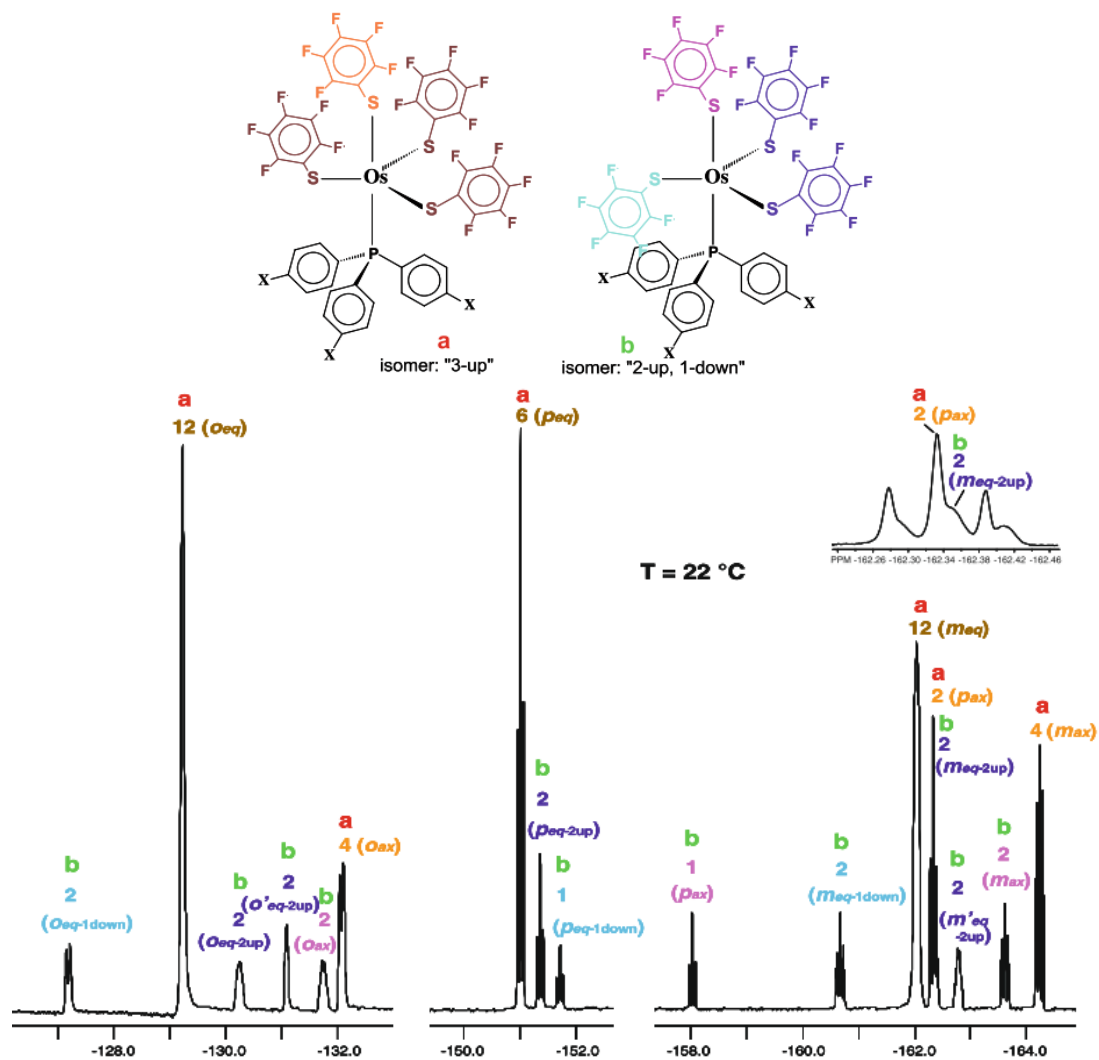


Figura 1.18 Espectro de RMN de ¹⁹F de [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄CH₃)₃)] en C₆D₅CD₃ a 22 °C.

Como se ejemplifica en la Figura 1.19, la serie de espectros de RMN de ¹⁹F a temperatura variable, para otro miembro de esta serie, indica la presencia de los dos isómeros rotacionales a

bajas temperaturas. Conforme se va elevando la temperatura, se observa que las señales *orto* y *orto'* de los dos tiolatos “2-up” del isómero “2-up, 1-down” coalescen aproximadamente a 85°C, señalando que a esa temperatura se rompe la barrera energética rotacional, volviendo a los flúores *orto* y *orto'* de esos tiolatos equivalentes químicamente. La coalescencia de los flúores *meta* y *meta'* ocurre de la misma manera. A altas temperaturas, además del libre giro en torno a estos enlaces C-S_{eq}, el espectro corresponde con la conformación del isómero “3-up”, lo que implica que entonces probablemente se presenta una rápida conversión entre ambos isómeros por libre rotación también en torno al enlace Os-S_{eq}.¹³

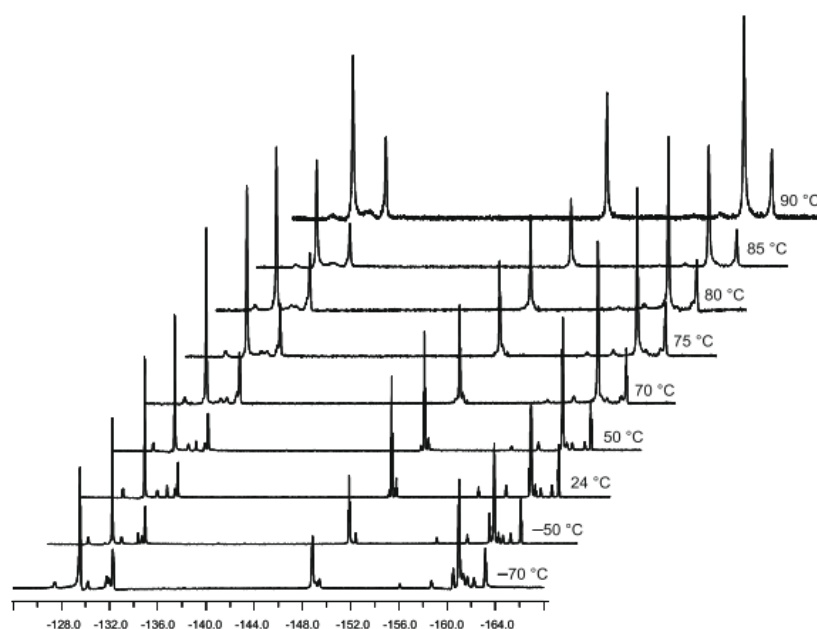


Figura 1.19 Espectros de RMN de ¹⁹F a temperatura variable de [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄Cl)₃)] en C₆D₅CD₃

El mismo grupo, en 2010⁶, realizó las reacciones por termólisis en tolueno a reflujo de los compuestos [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] (X= OCH₃, CH₃, H, F, Cl, CF₃), para generar nuevos productos pentacoordinados: [OsF(SC₆F₅)₂(SC₆F₄(SC₆F₅)-2)(P(C₆H₄X)₃)] **a** y [Os(SC₆F₅)₂(SC₆F₄(SC₆F₅)-2)(C₆H₄CH₃)] **b**. Adicionalmente, se detecta la formación de [Os(SC₆F₅)₃(SC₆F₄(SC₆F₅)-2)] **c**, ocurriendo para todos los reactivos precursores exceptuando aquel donde X = CH₃; sin embargo, este precursor presentó la formación de un subproducto traza no encontrado en el resto de la serie, identificado como [Os(SC₆F₅)₂(S₂C₆F₄)(P(C₆H₄CH₃)₃)] **d**.

La formación de todos los compuestos involucra la ruptura de enlaces C-F en posición *orto* al azufre de un tiolato. Los primeros complejos sistemáticamente detectados en las reacciones por termólisis fueron los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{SC}_6\text{F}_5)-2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ **a**, los cuales son isómeros de los compuestos de partida. La activación C-F probablemente es mediada por el centro metálico, originándose un enlace covalente Os-F. Los compuestos **a** se observaron al transcurrir 1 h de reflujo, mientras que los productos **b** y **c** se detectan de 1 h a 3 h después de aparecer los compuestos **a**. Los rendimientos de los compuestos **a** varían entre 20% y 50% después de 6 h de reacción, y disminuyen notablemente si se prolonga el tiempo de reflujo debido a la formación de los compuestos **b** y **c**. Los compuestos **b** tienen un rendimiento entre 10 y 14% después de 20 h de reacción⁶. La Figura 1.20 muestra la reacción general exceptuando el caso $\text{X} = \text{CH}_3$.

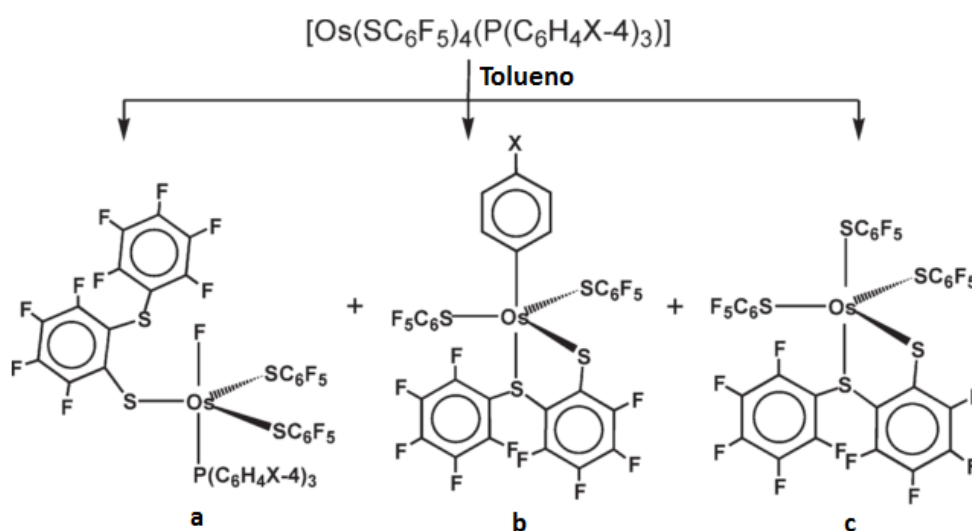


Figura 1.20 Termólisis de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{H}, \text{OCH}_3$)

En la reacción por termólisis cuando $\text{X} = \text{CH}_3$, se forma el compuesto **d** a las 13 h de reacción en lugar de **c** (Figura 1.21). Además, el rendimiento de **d** es muy bajo, y es probable que los compuestos **d** para el resto de la serie (con $\text{X} = \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{F}, \text{H},$ y OCH_3) también se formen, pero sean indetectables. Al igual que en los casos de los compuestos **b** y **c**, el compuesto **d** parece formarse a partir del correspondiente producto **a**.

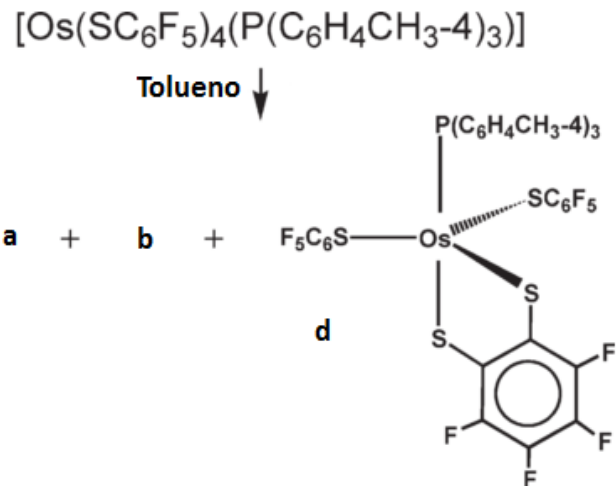


Figura 1.21 Termólisis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$

Posteriormente, en 2013, en nuestro mismo grupo se estudió el comportamiento de la serie de compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$) frente a agua³⁹, resultando que las reacciones proporcionan productos de activación C-F con la formación de un ligante bidentado $^{-2}\text{S}_2\text{OC}_6\text{F}_4$. La activación de enlaces C-F por esta ruta implican también la formación de un metalociclo por la coordinación del átomo de oxígeno al centro metálico, y se libera un ligante tiolato. Se debe resaltar que las condiciones de activación son suaves, debido a que no se requiere incremento de temperatura, catalizador o algún nucleófilo fuerte, y que además la activación de C-F es selectiva para un solo enlace en posición *orto* de un ligante $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$ o $^{-}\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$. El rendimiento de estas reacciones varía dependiendo del grado de fluoración del compuesto de partida, siendo mayores para aquellos con ligantes perfluorotiofenolatos. Sin embargo, el tiempo de reacción para conseguir rendimientos entre 38% y 61% para los complejos con sustituyentes $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$, y menores al 10% para los complejos con los ligantes $^{-}\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ es de 12 semanas. La Figura 1.22 muestra el esquema de reacción general para la serie de compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$.

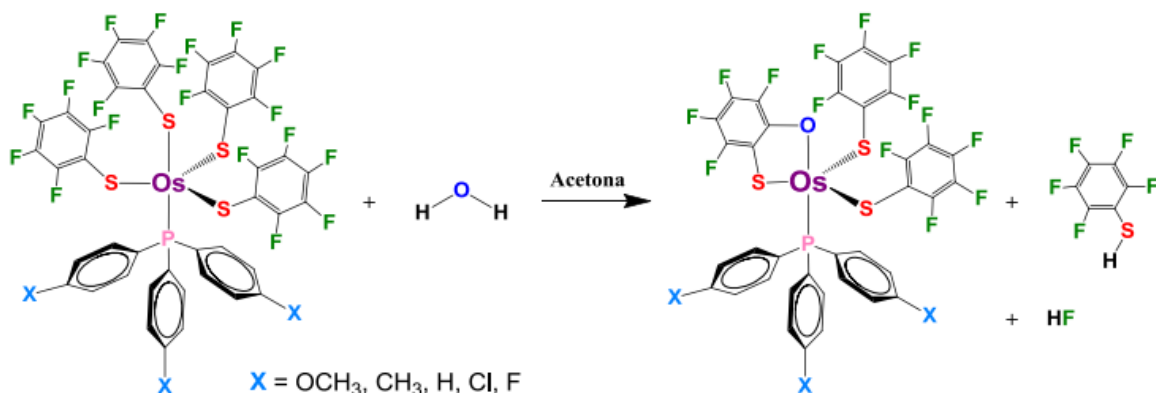


Figura 1.22. Reactividad de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($X = \text{Cl}, \text{F}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$) frente a H_2O

El mecanismo de esta reacción se sugiere por dos rutas³⁹: a) Primero ocurre la coordinación del ligante H_2O al centro metálico, incrementando el número de coordinación del osmio. Como segundo paso se da el ataque nucleofílico de un par de electrones libre del oxígeno a un carbono *orto* de un ligante tiolato, activando el enlace C-F y liberándose el fluoruro con un protón del ligante acuo (como HF). Esto puede explicar la preferencia de la ruptura C-F en la posición *orto*, debido a que son las posiciones más cercanas al oxígeno coordinado. Finalmente, el azufre axial captura el protón del OH liberándose el tiol correspondiente, readquiriéndose la pentacoordinación y formándose un metalociclo (Figura 1.23a). b) Se da una interacción de un átomo de flúor *orto* de un ligante tiolato con el centro metálico, seguido de el ataque nucleofílico del H_2O al átomo de carbono deficiente en electrones y la posterior liberación de HF. El nuevo sustituyente OH en posición *orto* en el ligante tiolato se coordina a través de un par libre del oxígeno, formando el metalociclo y se libera el tiol correspondiente (Figura 1.23b).

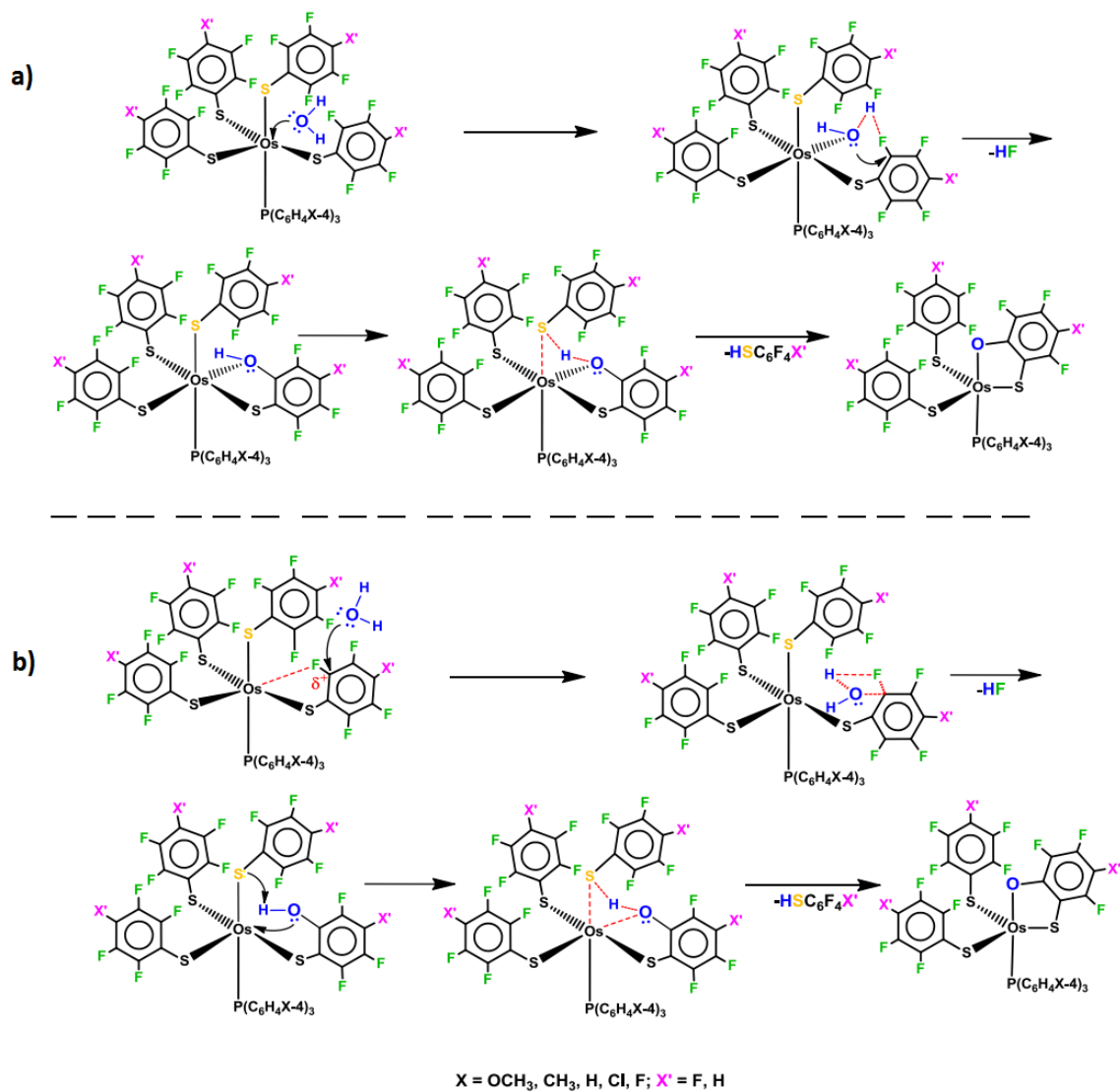


Figura 1.23. a) Mecanismo de reacción cuando H₂O ataca al centro metálico
b) Mecanismo de reacción cuando el H₂O ataca al carbono electrofílico.

Por otra parte, el compuesto [Os(SC₆F₄H-4)₄(P(C₆H₅)₃)₃] reacciona con hidróxido de potasio acuoso en acetona (Figura 1.24), también de forma selectiva desplazando un átomo de flúor en posición *orto* conduciendo al complejo [Os(SC₆F₄H)₂(OSC₆F₃H)(PPh₃)₃]⁷.

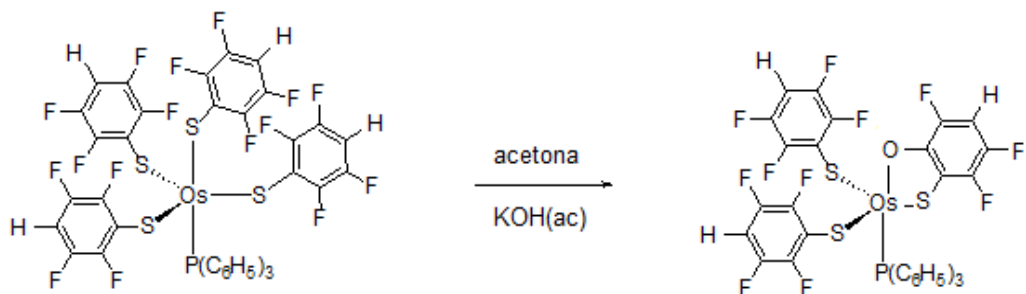


Figura 1.24 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ con KOH

Todos estos interesantes resultados nos hacen llegar a la idea de buscar activación carbono-flúor en la serie de compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$), de manera selectiva en posición *orto*, haciendo reaccionar estos compuestos con una serie de reactivos de diferentes características electrónicas y estructurales. De esta manera, al mismo tiempo se lograría la funcionalización de los grupos tiolatos coordinados al osmio, lo que posteriormente puede conllevar a explorar este tipo de compuestos como catalizadores. Con todo esto dicho, es factible que el osmio pueda tener cierta influencia sobre sus propios ligandos. Para el caso particular de esta investigación, las posiciones *orto* de los ligandos tiolato son aquellas que se planea activar.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS

Los compuestos de osmio(IV) con formulación $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$, donde Z = H, F y X = OCH_3 , CH_3 , H, F, se sintetizaron, aislaron y caracterizaron en trabajos previos^{13, 36, 37, 38}, por lo tanto, para el presente trabajo, la preparación de éstos en primera instancia se llevó a cabo basándonos en los procedimientos ya reportados.

Esta serie de compuestos se sintetizaron a partir de una disolución conteniendo el tiol $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{Z}$ (Z = H, F), OsO_4 y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ (X = OCH_3 , CH_3 , H, F) en etanol a temperatura de reflujo durante 4-5 h de agitación. Estas reacciones generan un precipitado estable al aire que varía entre color verde y café dependiendo del tiol y la fosfina utilizada. El precipitado se filtra y se lava con hexanos. No siempre se requiere una purificación por cromatografía en columna de sílica gel.

Estos compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ se hicieron reaccionar frente a diferentes reactivos, como se describe en los apartados siguientes.

2.1 Estudios de reactividad de los compuestos

[Os(SC₆F₄Z)₄(P(C₆H₄X)₃)] (Z = F, X = OCH₃; Z = H, X = OCH₃, CH₃) frente a HCl

2.1.1 Reacción General

Los compuestos de osmio(IV) de fórmula general [Os(SC₆F₄Z)₄(P(C₆H₄X)₃)] donde Z = F, X = OCH₃; Z = H, X = OCH₃, CH₃, se hacen reaccionar con exceso de HCl acuoso, empleando acetona como disolvente. Estas reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente y en agitación constante por 3 semanas. Las reacciones fueron monitoreadas periódicamente a través de cromatografía en capa fina. Para el aislamiento de los productos, se concentran las disoluciones al vacío, y se procede a la purificación utilizando una columna cromatográfica empleando como soporte gel de sílice y como eluyente una mezcla de hexano con diclorometano (la relación depende de la reacción a separar).

Después de haber aislado los productos de reacción, se procedió a su respectiva caracterización por determinación de punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺, Resonancia Magnética Nuclear y difracción de rayos-X de monocristal. Con estos estudios se pudieron determinar las estructuras en disolución y en estado sólido de tres nuevos compuestos, **1**, **2** y **3**.

La Figura 2.1.1, muestra las reacciones correspondientes llevando a los respectivos productos. Los productos formados provienen de la sustitución del grupo tiofenolato axial de las materias primas [Os(SC₆F₄Z)₄(P(C₆H₄X)₃)] por un ion Cl⁻. Es factible que la preferencia de la posición axial a una ecuatorial se deba a que el tiofenolato *axial* se encuentra en posición *trans* a la fosfina y ésta debilita el enlace Os-S_{ax}, manifestándose en una longitud de enlace mayor comparada con las de los enlaces Os-S_{eq}¹³.

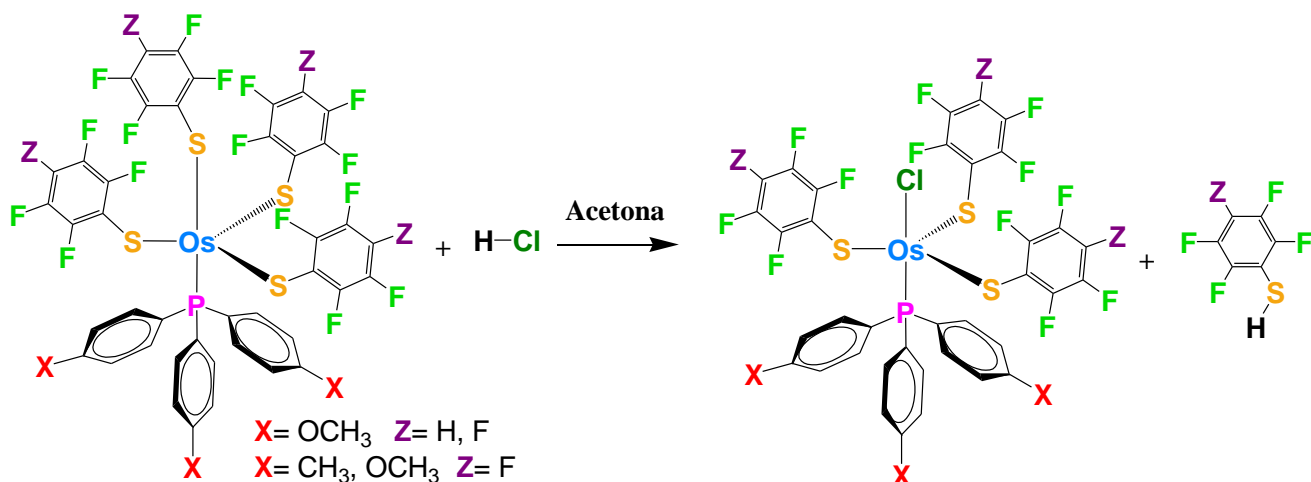


Figura 2.1.1 Reacción general de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ frente a HCl

Cabe destacar que en la formación de estos compuestos no ocurre un cambio en el estado de oxidación del centro metálico, lo que es evidente debido a que tanto el ligante tiofenolato como el Cl^- son uninegativos, manteniendo al osmio con estado de oxidación +4. Como subproducto de estas reacciones, se obtiene el tiol correspondiente (HSC_6F_5 para la reacción de obtención del compuesto **1** y $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$ para las reacciones de obtención de los compuestos **2** y **3**).

En la Tabla 2.1.1 se resumen algunos resultados generales de estas reacciones y de los complejos formados.

Tabla 2.1.1 Propiedades de los productos **1**, **2** y **3**

Complejo	Color	Fórmula Condensada	Rendimiento	p.f. (°C)	Peso molecular calculado (g/mol)
$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 1	Verde-café	$\text{C}_{39}\text{ClF}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{OsPS}_3$	68.23%	245 ^d	1175.39
$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 2	Café	$\text{C}_{39}\text{ClF}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{OsPS}_3$	15.94%	240 ^d	1121.41
$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 3	Café	$\text{C}_{39}\text{ClF}_{12}\text{H}_{24}\text{OsPS}_3$	70.70%	238 ^d	1073.41

2.1.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **1**, **2** y **3** fueron analizados por espectroscopía IR. Con la ayuda de esta técnica se logró determinar la presencia de los ligantes fosfina y tiolatos en los complejos formados, comparando el espectro del producto con los de la fosfina libre y de la sal de plomo del tiolato correspondiente, $Pb(SR_F)_2$.

En la Tabla 2.1.2 se enlistan algunas bandas de absorción características de cada ligante de los compuestos **1**, **2** y **3**. Cabe señalar, que para los tres nuevos compuestos se observa una banda adicional cercana a 400 cm^{-1} , la cual se asocia a la vibración de estiramiento Os-Cl. Un cálculo utilizando aproximaciones basadas en coordenadas de Chemcraft del complejo modelo $[OsCl(SF)_3(PH_3)]$ y usando cálculos Hartree-Fock, arrojó un valor de 411 cm^{-1} para la banda de estiramiento del enlace Os-Cl en el espectro infrarrojo.

Los espectros se realizaron en pastilla de KBr seco. El intervalo en el que se tomaron los experimentos fue de 4000 a 400 cm^{-1} . Las comparaciones que se ilustran en las Figuras 2.1.2, 2.1.3 y 2.1.4, son en la región de 2000 a 400 cm^{-1} , del compuesto de coordinación y de los ligantes tiolato y fosfinas utilizadas.

Tabla 2.1.2 Bandas de absorción del espectro IR de los compuestos **1**, **2** y **3**

Compuesto	Bandas de absorción de los ligantes $^-SC_6F_4Z$	Bandas de absorción del ligante $P(C_6H_4X)_3$	Banda de absorción del estiramiento Os-Cl
$[OsCl(SC_6F_5)_3(P(C_6H_4OCH_3)_3)]$ 1	1639 (pi), 1514 (mi), 1498 (mi), 1097 (i), 982 (mi), 627 (pi)	1595 (i), 1568 (pi), 1396 (i), 1290(i), 1259(i), 1184 (i), 1090(mi), 1030 (i), 831(pi), 800(pi), 717(pi), 540 (i)	432 (pi)
$[OsCl(SC_6F_4H)_3(P(C_6H_4OCH_3)_3)]$ 2	1630 (pi), 1568 (pi), 1435 (pi), 1228 (i), 1184 (i), 1128 (pi), 918 (mi), 833 (i), 714(i)	1593 (i), 1568 (pi), 1497 (mi), 1458 (pi), 1255 (i), 1097 (i), 1028(i), 714(i), 540(i)	438 (pi)
$[OsCl(SC_6F_4H)_3(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ 3	1628 (pi), 1597 (pi), 1497 (mi), 1435 (i), 1171 (i), 918 (mi), 712 (i)	1597 (pi), 1497 (mi), 1435 (i), 1396 (i), 1228 (mi), 1196 (i), 1171 (i), 1093(i), 862 (i), 812 (i), 631 (pi), 511 (i)	445 (pi)

(pi) = Poco intenso (i) = intenso (mi) = muy intenso

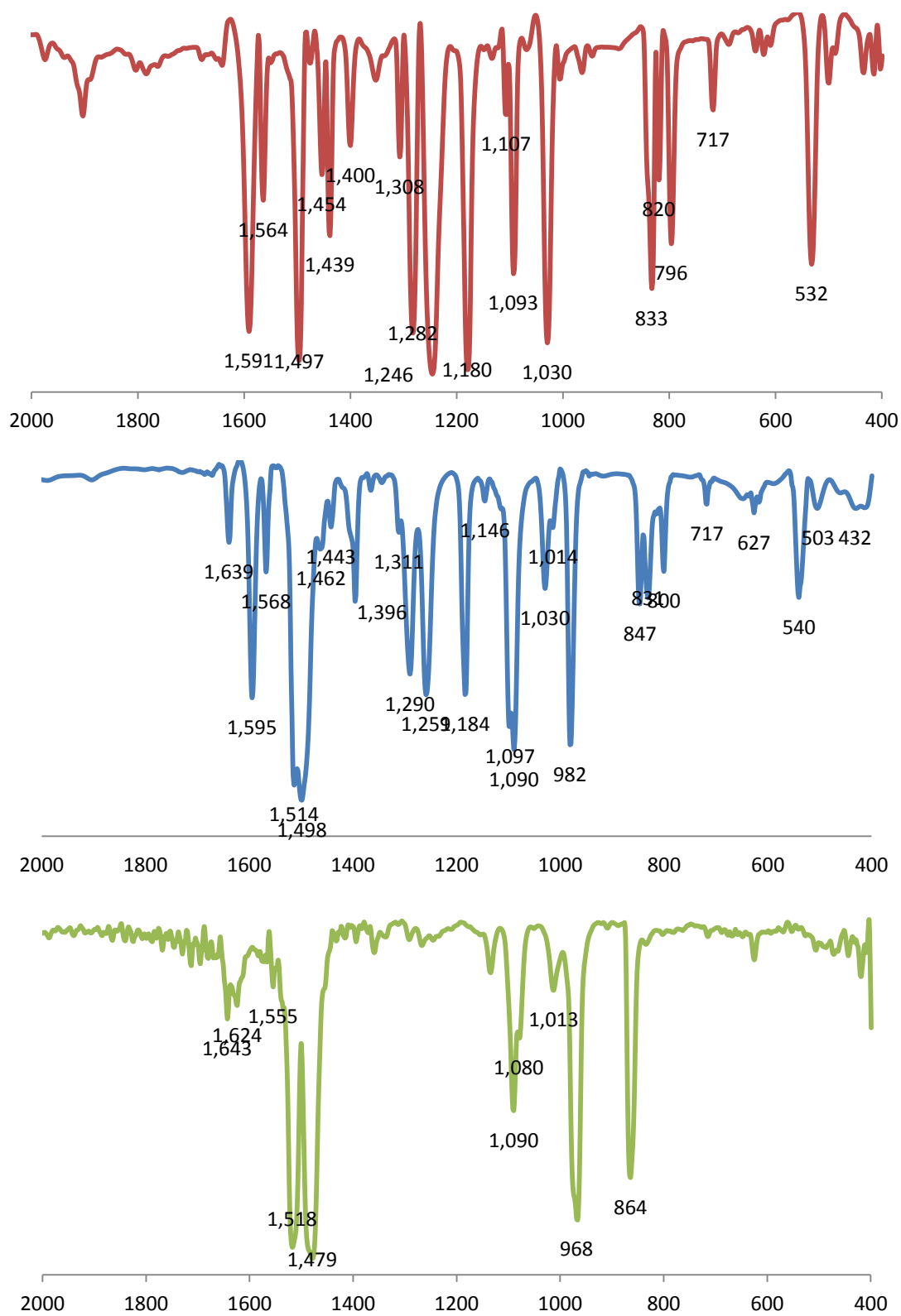


Figura 2.1.2 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba hacia abajo): P(C₆H₄OCH₃)₃, [OsCl(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)] **1** y Pb(SC₆F₅)₂

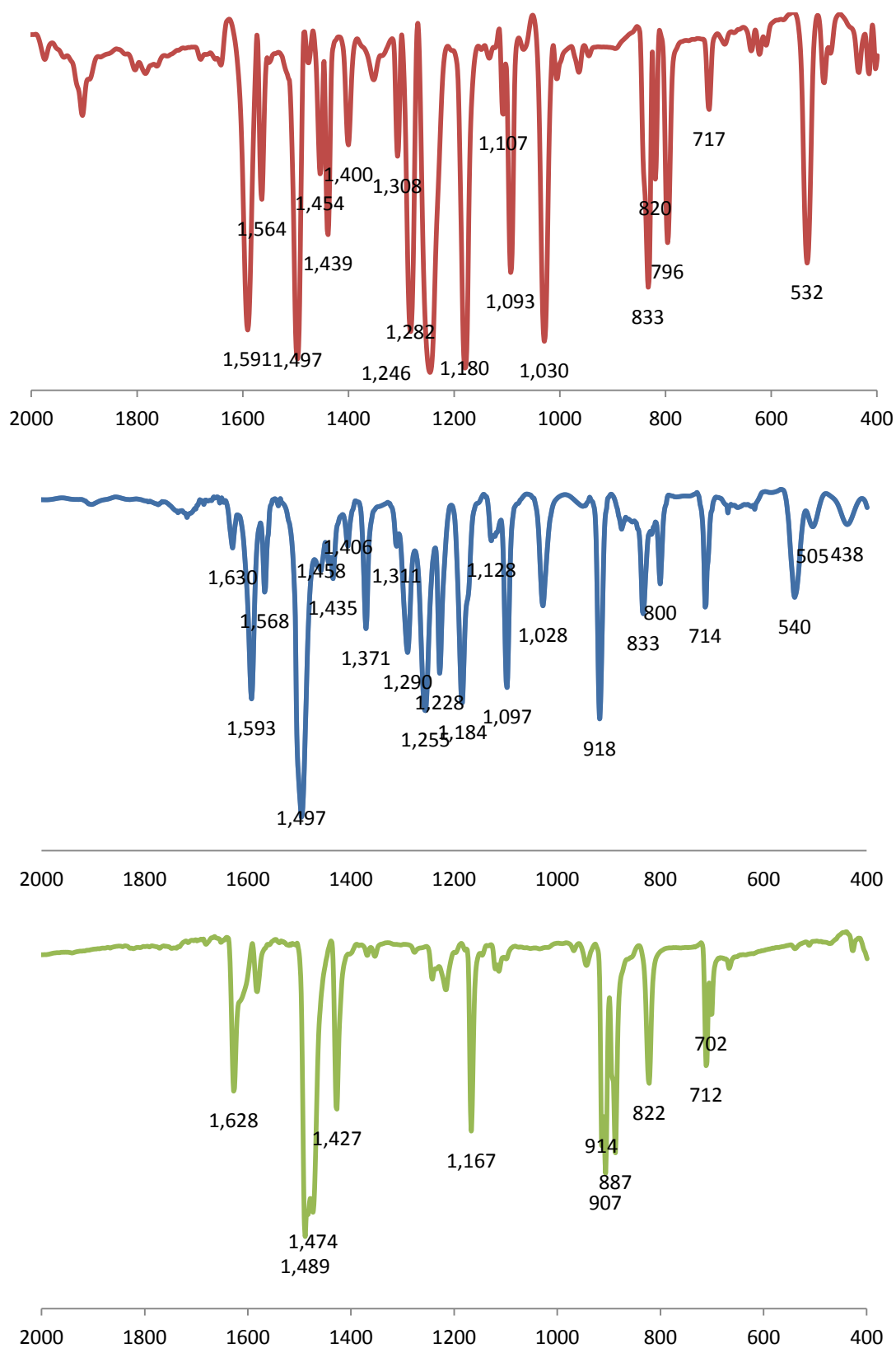


Figura 2.1.3 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba hacia abajo): $P(C_6H_4OCH_3)_3$, $[OsCl(SC_6F_4H)_3(P(C_6H_4OCH_3)_3)] \mathbf{2}$ y $Pb(SC_6F_4H)_2$

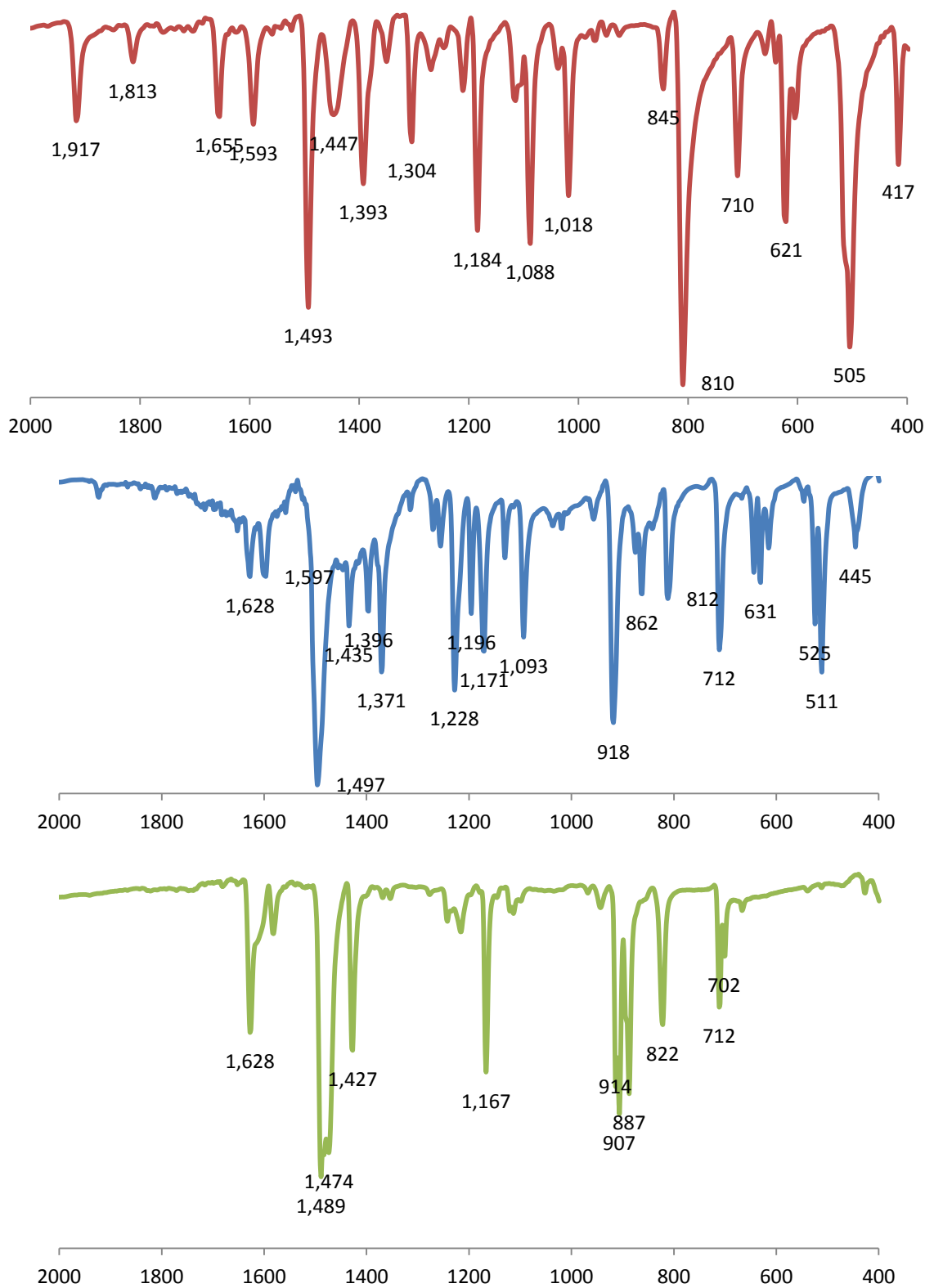


Figura 2.1.4 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba hacia abajo): $P(C_6H_4CH_3)_3$, $[OsCl(SC_6F_4H)_3(P(C_6H_4CH_3)_3)] \mathbf{3}$ y $Pb(SC_6F_4H)_2$

2.1.3 Espectrometría de Masas

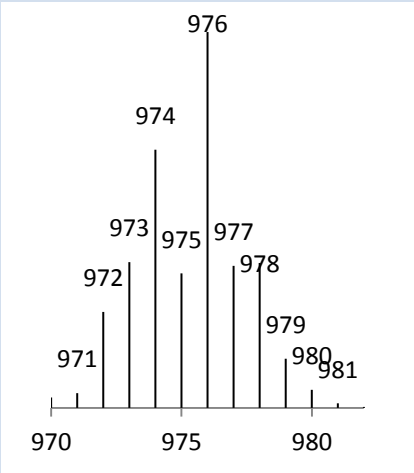
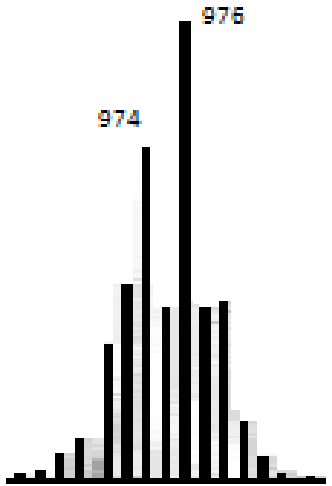
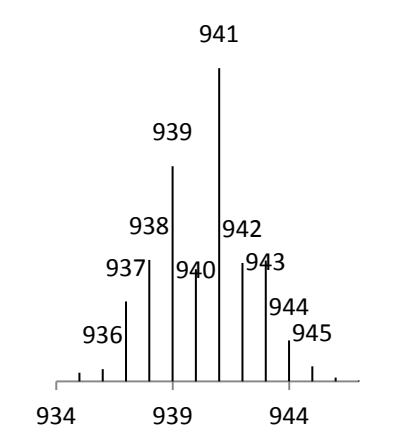
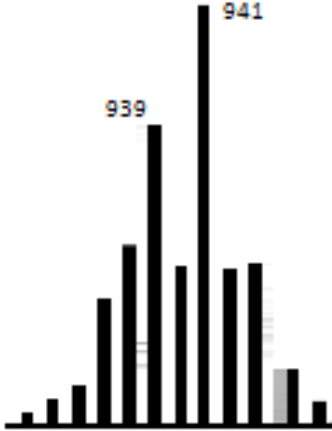
Se obtuvieron espectros de masas-FAB⁺, utilizando acetona como disolvente, y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz. Para cada uno de los compuestos de esta serie la señal del ion molecular [M]⁺ no está presente, aunque afortunadamente sí aparece un pico que puede darnos información acerca de que el cloro está presente en el nuevo compuesto de coordinación, es aquel que corresponde al ion [OsCl(SC₆F₄Z)₂(P(C₆H₄X)₃)]⁺, es decir, el ion correspondiente a la pérdida de un ligante tiolato a partir del ion molecular, [M⁺-SC₆F₄Z] (Z = H, F). Estos picos se representan expandidos en la Tabla 2.1.3, comparándose con los calculados con el programa MASS_WIN, donde se observa que la distribución isotópica calculada corresponde bien con la experimental.

Los otros fragmentos de cada compuesto, contienen ligantes tiolato y fosfina sin el cloro, lo que podría llevar a pensar que fuesen especies provenientes del complejo precursor, sin embargo, esta hipótesis es descartada porque la cromatografía en capa fina de los productos aislados no muestra ningún rastro del compuesto de coordinación precursor.

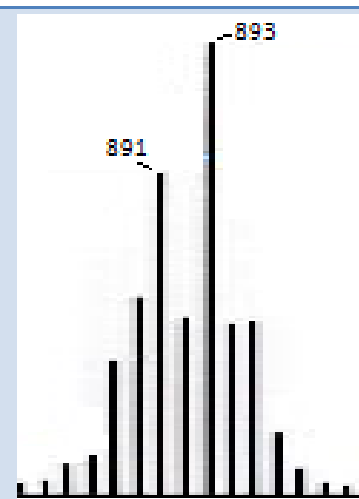
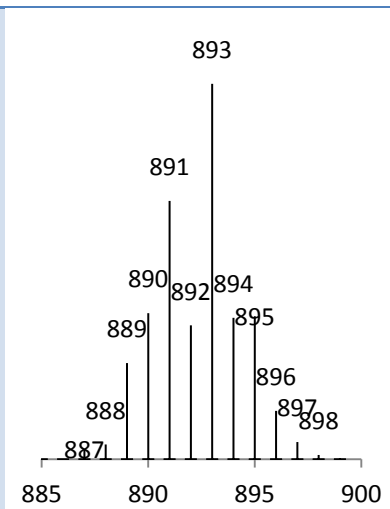
Se puede apreciar que los complejos tienen algunos picos en común, y es debido a que los complejos **1** y **2** comparten la misma fosfina P(C₆H₄OCH₃-4)₃, mientras que los complejos **2** y **3** comparten el mismo tipo de tiolato ⁻SC₆F₄H.

Las Figuras 2.1.5, 2.1.6 y 2.1.7 muestran las expansiones de los espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos **1**, **2** y **3**. La Tabla 2.1.4 enlista los iones observados de los tres compuestos, con su intensidad relativa porcentual.

Tabla 2.1.3 Comparación de los patrones de distribución isotópica calculada para $[M^+ - SC_6F_4Z]$ (Z = H, F) contra el patrón experimental.

Compuesto e	Patrón calculado	Expansión de patrón experimental
ion de mayor m/z observado		
<p>Compuesto 1 ion $[M^+ - SC_6F_5]$ $[OsCl(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4OCH_3)_3)]^+$ m/z = 976</p>		
<p>Compuesto 2 ion $[M^+ - SC_6F_4H]$ $[OsCl(SC_6F_4H)_2(P(C_6H_4OCH_3)_3)]^+$ m/z = 941</p>		

Compuesto 3
ion [M⁺ - SC₆F₄H]
[OsCl(SC₆F₄H)₂(P(C₆H₄CH₃)₃)]⁺
m/z = 893



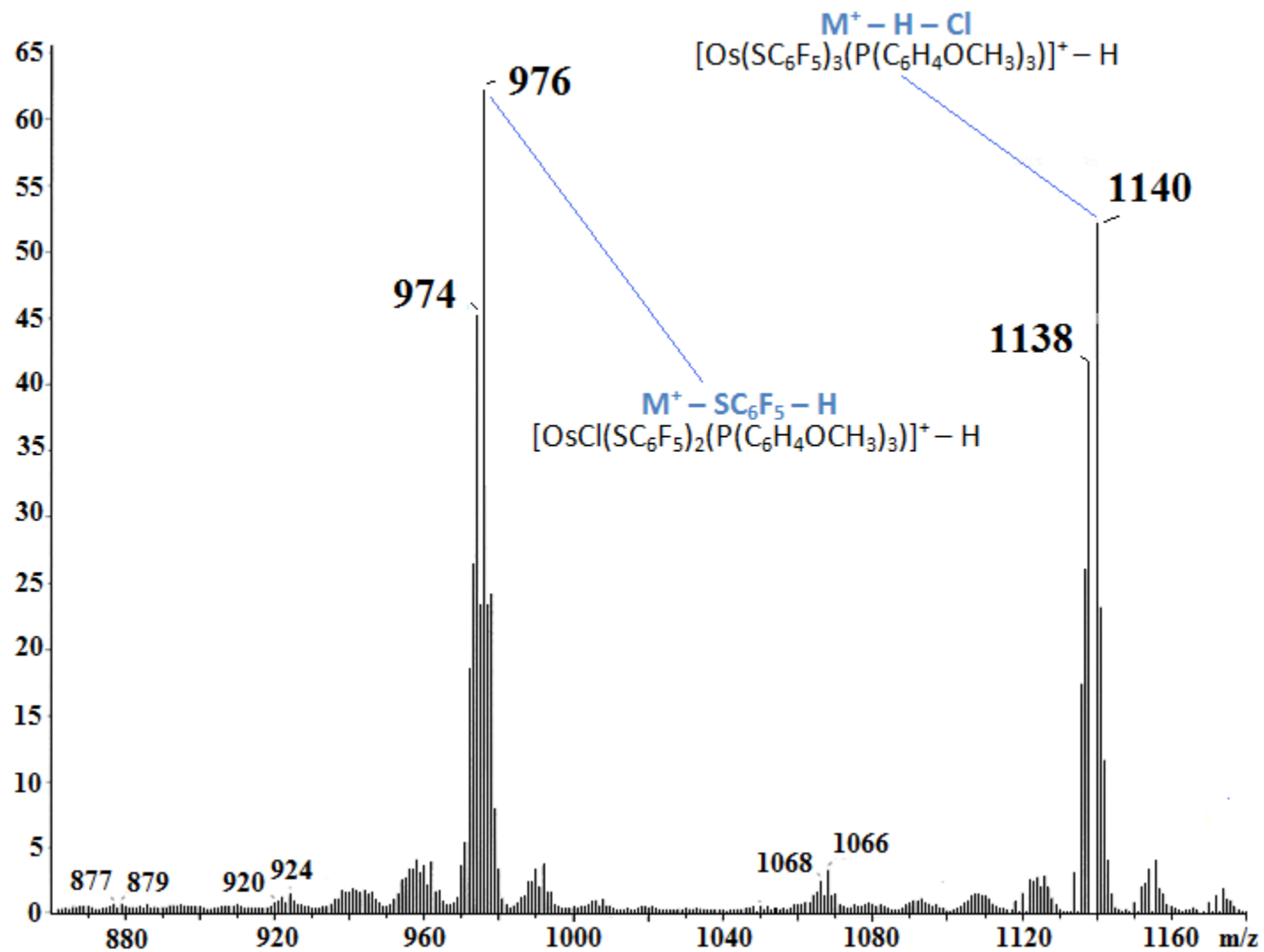


Figura 2.1.5 Expansión del espectro de masas-FAB⁺ de $[OsCl(SC_6F_5)_3(P(C_6H_4OCH_3)_3)]^+ - H$ **1**

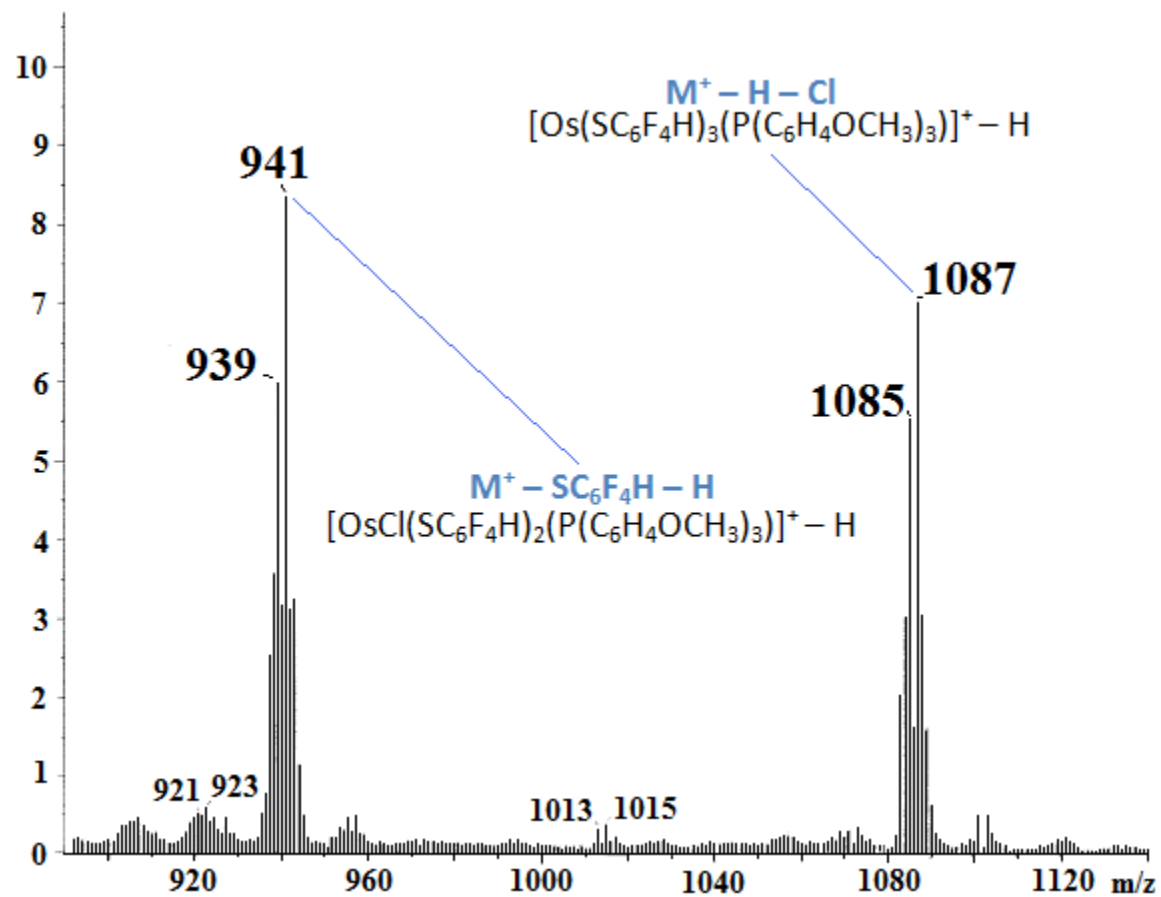


Figura 2.1.6 Expansión del espectro de masas-FAB⁺ de $[OsCl(SC_6F_4H)_3(P(C_6H_4OCH_3)_3)]^+ - H$ 2

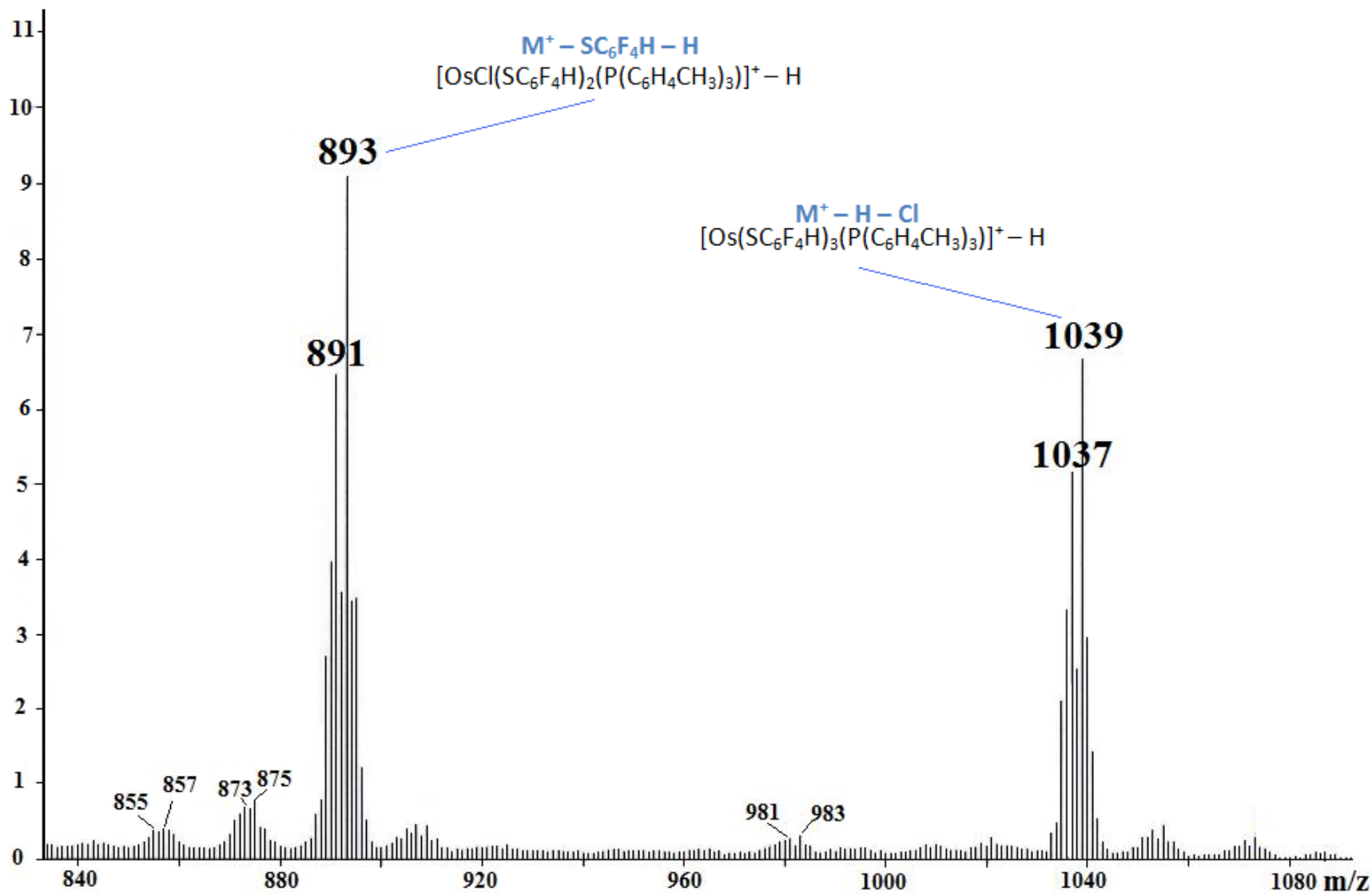


Figura 2.1.7 Expansión del espectro de masas-FAB⁺ de $[OsCl(SC_6F_4H)_3(P(C_6H_4CH_3)_3)]^+ - H$ **3**

Tabla 2.1.4 Iones esperados y observados por espectrometría de masas-FAB⁺ de los compuestos **1**, **2** y **3**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z	Intensidad (%)
Compuesto [OsCl(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)] 1			
M⁺ (no observado)	[OsCl(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)]⁺	1176	0%
M ⁺ – H – Cl	[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃)] ⁺ – H	1140	40%
M ⁺ – SC ₆ F ₅ – H	[OsCl(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃)] ⁺ – H	976	45%
P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃ ⁺	352	59%
P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₂ ⁺	P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₂ ⁺	245	100%
PC₆H₄OCH₃⁺	PC₆H₄OCH₃⁺	138	30%
Compuesto [OsCl(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)] 2			
M⁺ (no observado)	[OsCl(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)]⁺	1122	0%
M ⁺ – H – Cl	[Os(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃)] ⁺ – H	1087	7%
M ⁺ – SC ₆ F ₄ H – H	[OsCl(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃)] ⁺ – H	941	8%
P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃ ⁺	352	23%
P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₂ ⁺	P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₂ ⁺	245	32%
P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ⁺	PC ₆ H ₄ OCH ₃ ⁺	138	100%
Compuesto [OsCl(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄CH₃)₃)] 3			
M⁺ (no observado)	[OsCl(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄CH₃)₃)]⁺	1074	0%
M ⁺ – H – Cl	[Os(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺ – H	1039	7%
M ⁺ – SC ₆ F ₄ H – H	[OsCl(SC ₆ F ₄ H) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺ – H	893	9%
P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ ⁺	304	23%
P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ ⁺	P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ ⁺	213	32%

2.1.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H

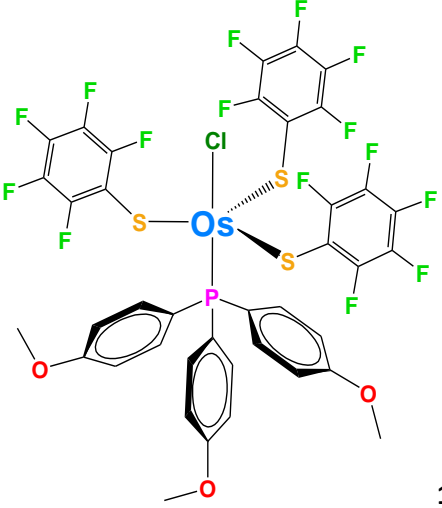
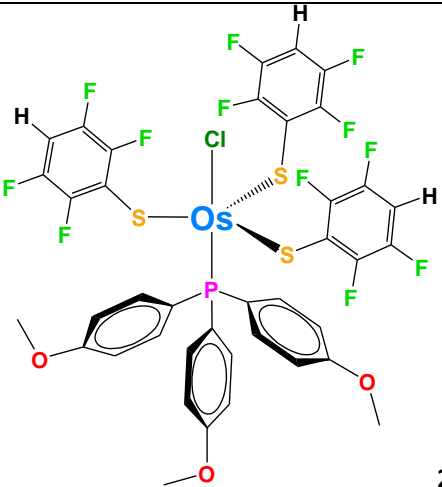
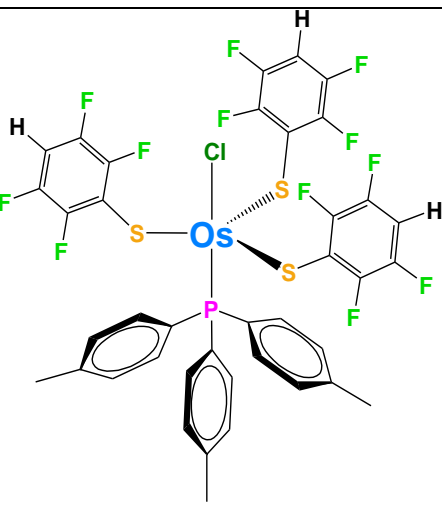
Para la obtención de estos espectros, se utilizó cloroformo deuterado como disolvente, tomando como referencia a la señal residual del cloroformo no deuterado. Los espectros fueron llevados a cabo a temperatura ambiente a 400 MHz para los compuestos **1** y **2**, y a 500 MHz para el compuesto **3**.

Los espectros correspondientes a los compuestos **1**, **2** y **3**, Figuras 2.1.8-2.1.10, mostraron señales en la zona aromática de los protones *orto* y *meta* esperados, además de señales de los protones alifáticos provenientes de los grupos OCH_3 (compuestos **1** y **2**) y CH_3 (compuesto **3**).

La Tabla 2.1.5 resume los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^1H y, como puede observarse, a campo bajo aparecen los hidrógenos *orto* y a campo un poco más alto están los hidrógenos *meta*. En cuanto a los sustituyentes *para* en los grupos arilo de las fosfinas, en los tres casos encontramos un CH_3 terminal, el cual se encontrará a campo más alto debido a su naturaleza alifática.

Finalmente, los compuestos **2** y **3** contienen un hidrógeno en el sustituyente del grupo tiolato en posición *para* al azufre. En el espectro del compuesto **2**, esta señal no se encuentra bien diferenciada debido a que se traslapa con la señal de los hidrógenos *meta* de la fosfina. Sin embargo, la integral relativa de estas dos señales traslapadas es de aproximadamente 9 (comparando con el resto de las señales que son 6 para los hidrógenos *orto* de la fosfina, y 9 para el grupo OCH_3), demostrando que este grupo de señales integra para los 6 hidrógenos *meta* de la fosfina más los 3 hidrógenos *para* de los tiolatos. En el compuesto **3**, las señales se separan lo suficiente para ser distinguibles entre sí.

Tabla 2.1.5 Asignación de señales de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **1**, **2** y **3**, en CDCl_3 .

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Integral Relativa
 <p style="text-align: right;">1</p>	7.60 a 7.54	Multiplete	H <i>orto</i> de la fosfina	6
	7.06 a 7.04	Multiplete	H <i>meta</i> de la fosfina	6
	3.89	Singulete	H del OCH_3	9
 <p style="text-align: right;">2</p>	7.63 a 7.58	Doblete de dobletes	H <i>orto</i> de la fosfina	6
	7.06 a 7.04	Multiplete	H <i>meta</i> de la fosfina	(6) Se traslapa con los H <i>para</i> de los tiolatos
	7.06 a 7.04	dentro del Multiplete anterior	H <i>para</i> de los tiolatos	(3) Se traslapa con los H <i>meta</i> de la fosfina
	3.89	Singulete	H del OCH_3	9
 <p style="text-align: right;">3</p>	7.58 a 7.55	Multiplete	H <i>orto</i> de la fosfina	6
	7.35 a 7.33	Multiplete	H <i>meta</i> de la fosfina	6
	7.03	Singulete ancho	H <i>para</i> de los tiolatos	3
	2.45	Singulete	H del CH_3	9

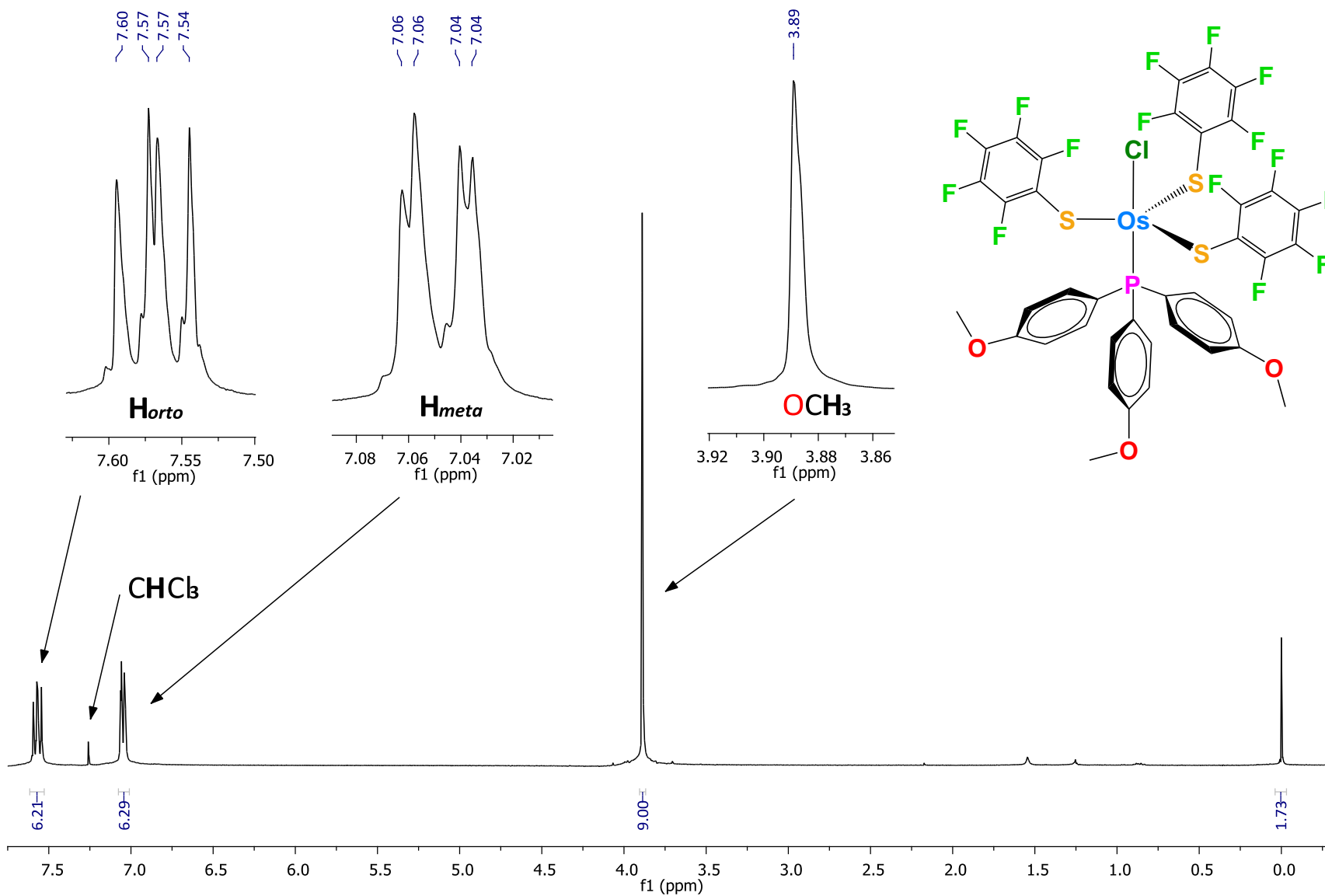


Figura 2.1.8 Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**, en CDCl_3 .

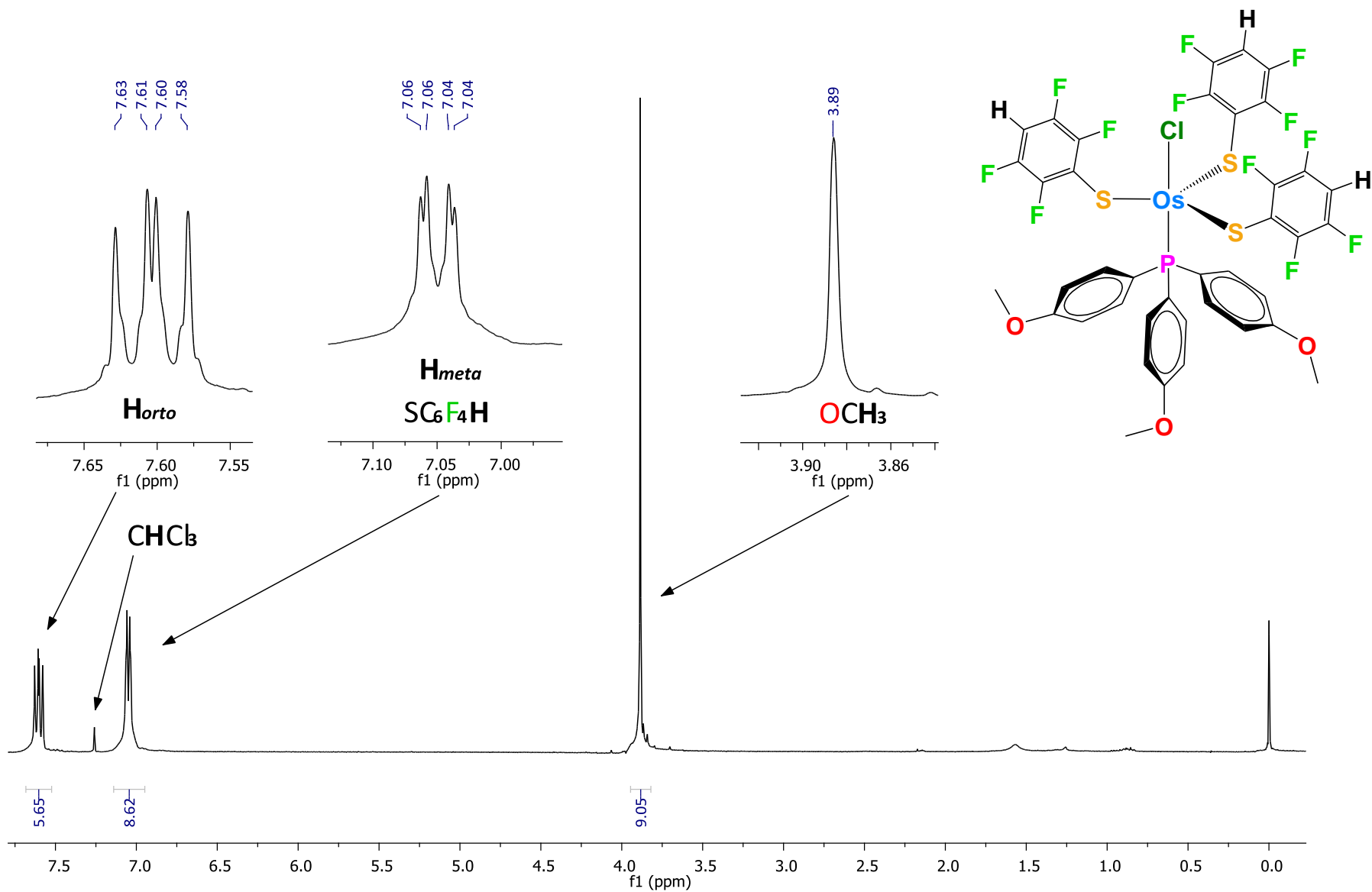


Figura 2.1.9 Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **2**, en CDCl_3 .

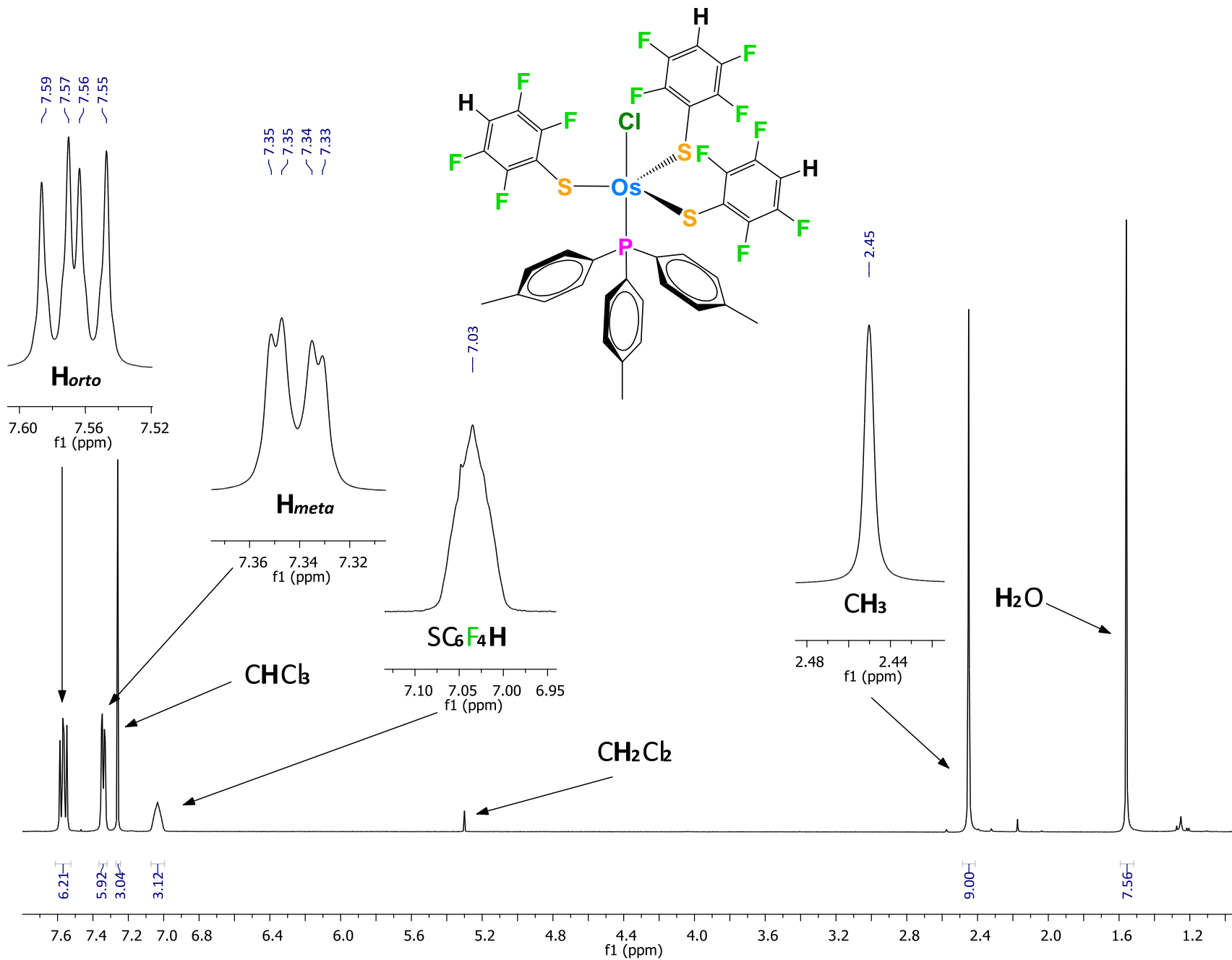


Figura 2.1.10 Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **3**, en CDCl_3 .

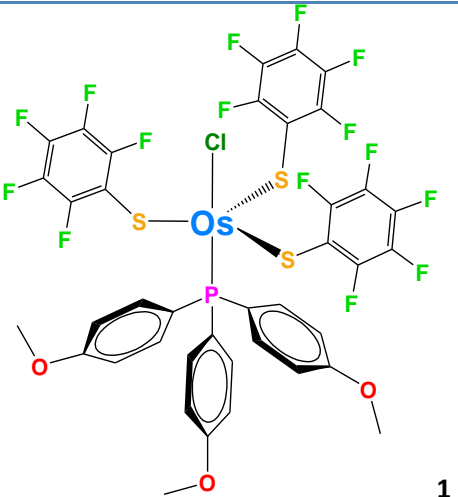
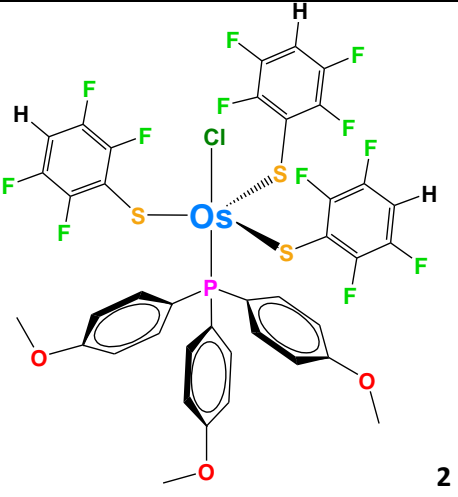
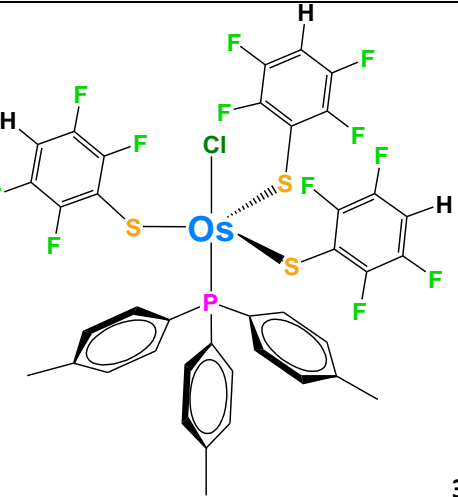
2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ^{19}F

Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F fueron realizados con el fin de analizar la posible activación C-F, además de investigar la geometría en los compuestos **1**, **2** y **3**. Debido a la cantidad de señales y sus integrales relativas, se puede afirmar que no hubo activación C-F y sólo hubo una sustitución del ligante $\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z}$ (Z = H, F) por el ligante Cl , como se dedujo de los estudios de espectrometría de masas.

Los espectros de RMN de ^{19}F (Figuras 2.1.11 a 2.1.13) muestran pocas señales, sólo se encuentran las señales de los flúores *orto*, *para* y *meta* del compuesto **1** con integrales relativas de 6:3:6, respectivamente, y las señales correspondientes a los átomos de flúor de las posiciones *orto* y *meta* de los tiolatos en los compuestos **2** y **3** con integrales relativas de 6:6. Esto es consistente con que los tres compuestos tienen los tres grupos tiolato equivalentes químicamente, lo que corresponde a ubicaciones ecuatoriales, con sustituyentes orientados hacia una misma posición axial, más probablemente hacia el tiolato axial, por ser ésta la posición axial menos impedida, lo que correspondería a una geometría C_{3v} .

Otra información que nos brindan los espectros de RMN de ^{19}F es que no se observan isómeros. La Tabla 2.1.6 resume los datos obtenidos de estos espectros, y se aprecia que los flúores *meta* están desplazados a campos más altos, mientras que las posiciones *orto* son las menos protegidas y se encuentran a campos más bajos.

Tabla 2.1.6 Asignación de señales de los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **1**, **2** y **3**, en CDCl_3 .

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Integral Relativa
 <p style="text-align: right;">1</p>	-131.51	señal ancha	F <i>orto</i> de los tiolatos	6
	-151.50	triplete	F <i>para</i> de los tiolatos	3
	-163.09	singulete	F <i>meta</i> de los tiolatos	6
 <p style="text-align: right;">2</p>	-133.19	singulete	F <i>orto</i> de los tiolatos	6
	-141.62	señal ancha	F <i>meta</i> de los tiolatos	6
 <p style="text-align: right;">3</p>	-131.79	señal ancha	F <i>orto</i> de los tiolatos	6
	-140.28	señal ancha	F <i>meta</i> de los tiolatos	6

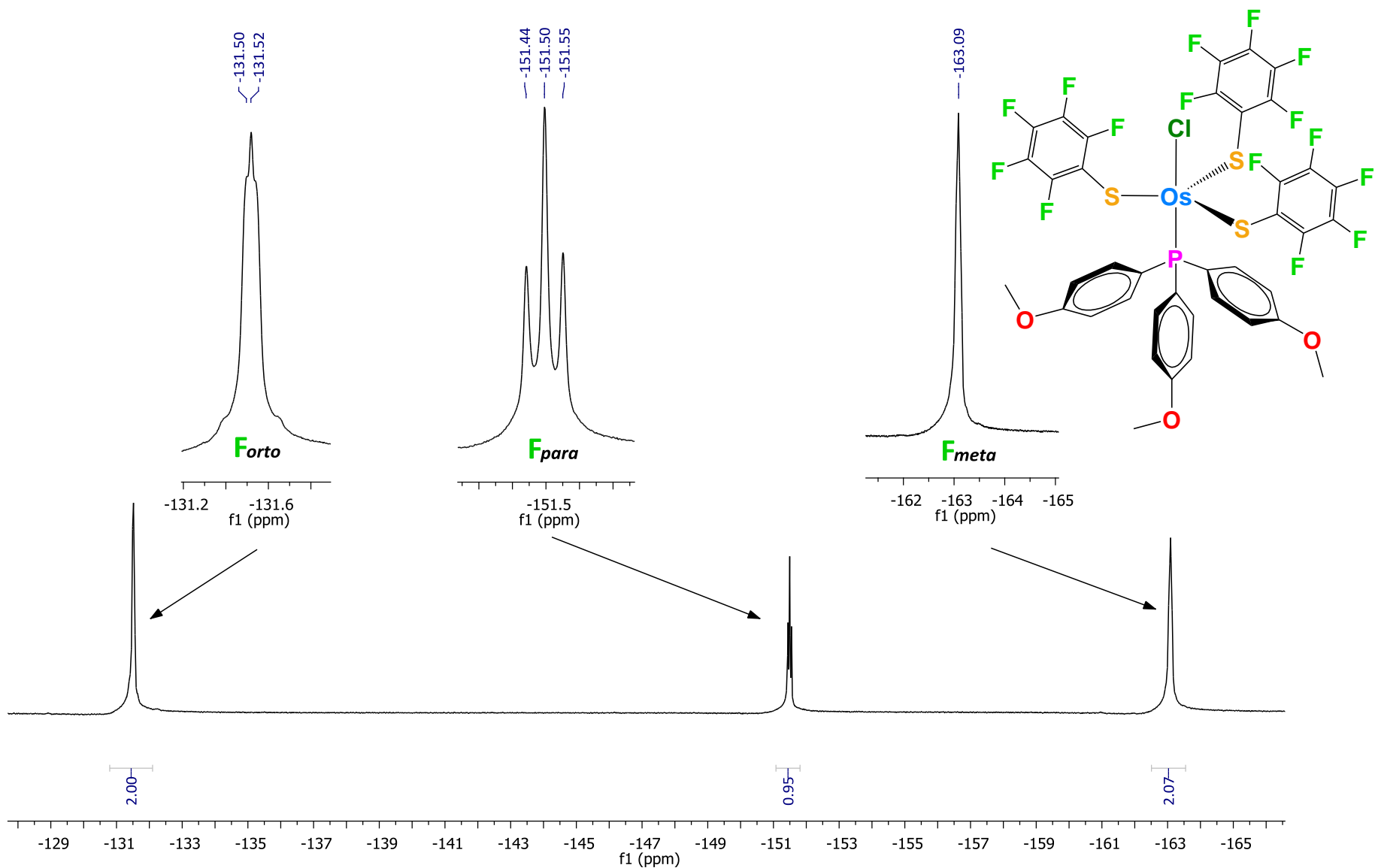


Figura 2.1.11 Espectro de RMN de ^{19}F a 376.308 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**, en CDCl_3 .

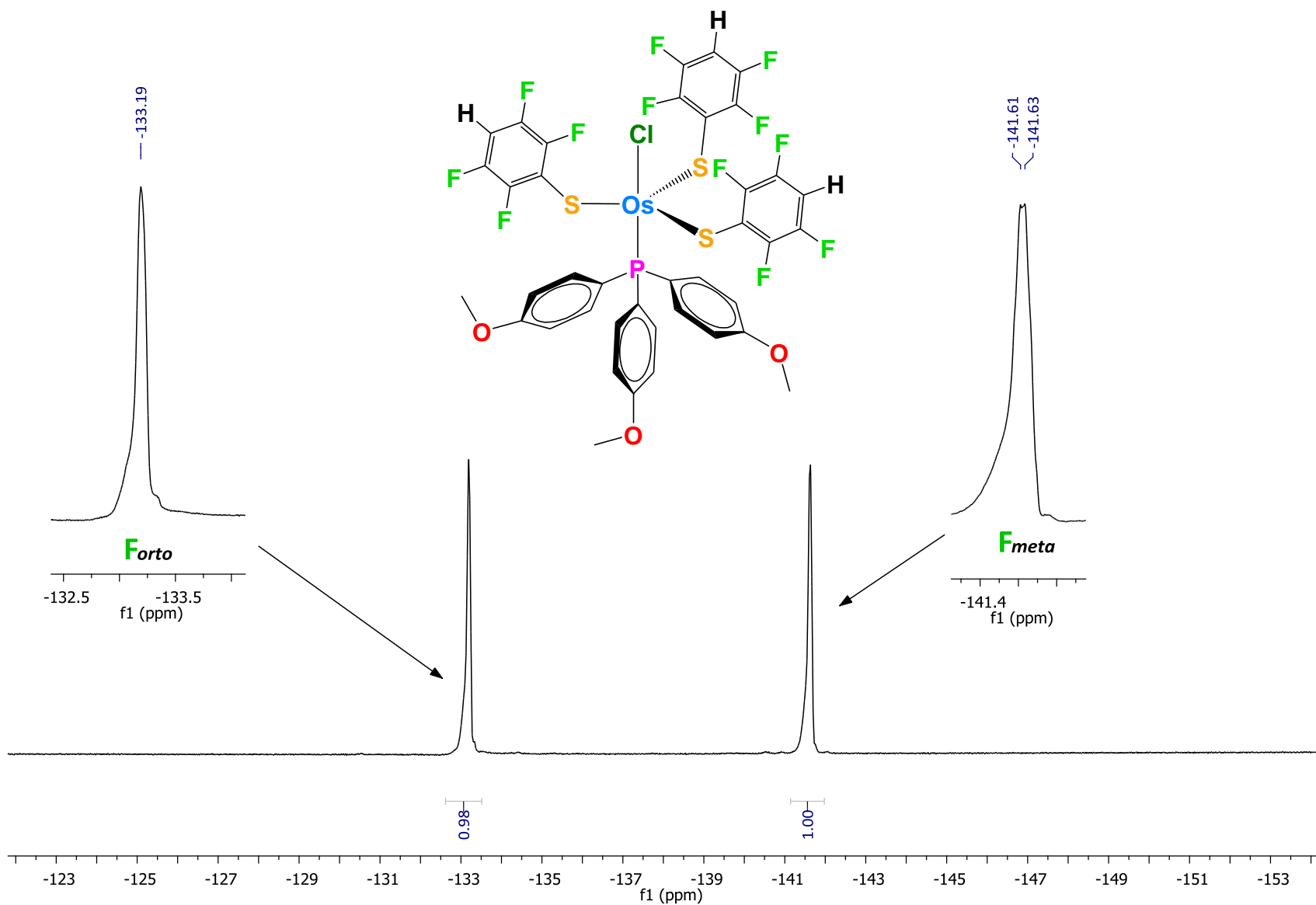


Figura 2.1.12 Espectro de RMN de ^{19}F a 376.308 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$, en CDCl_3 . 2

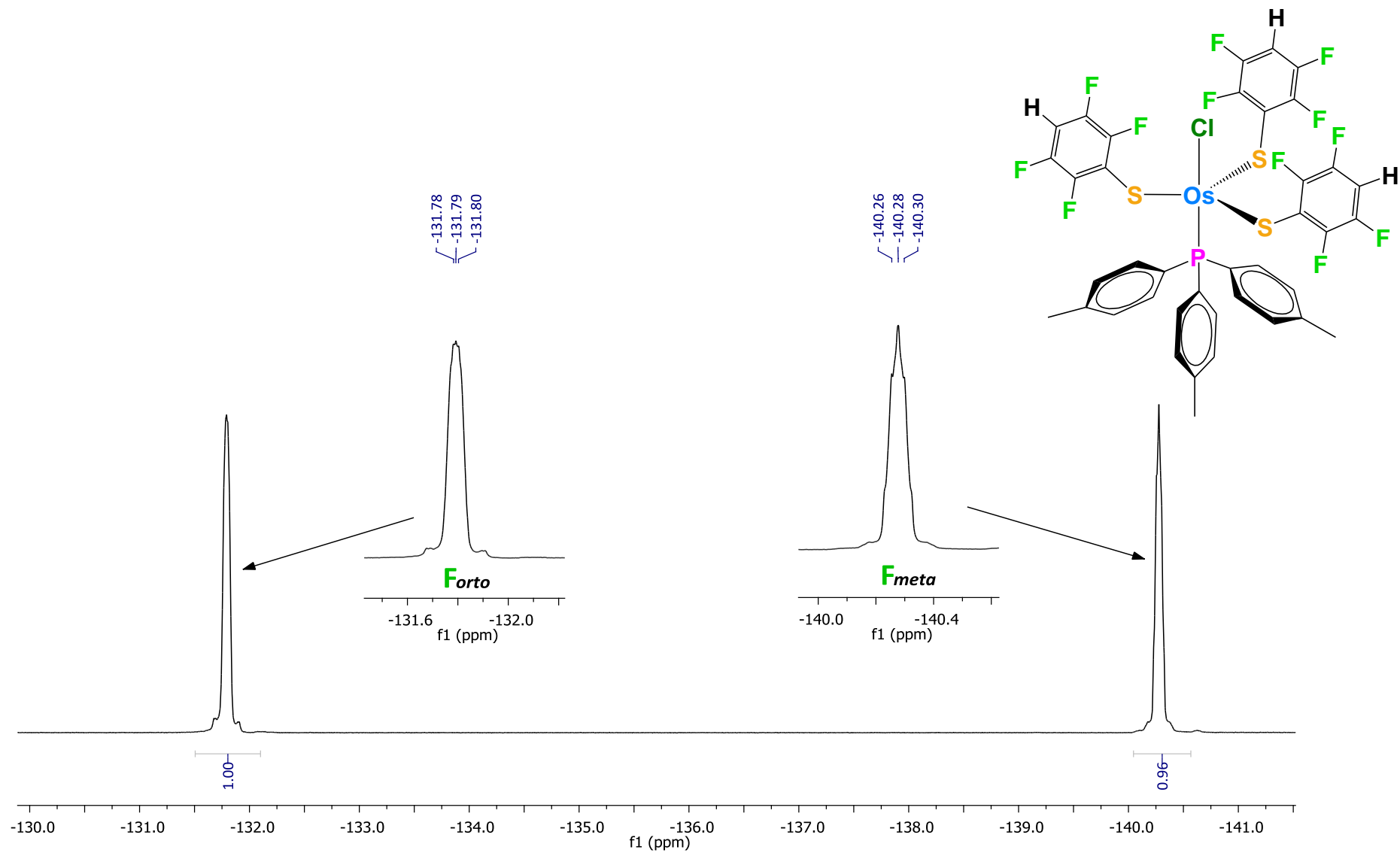


Figura 2.1.13 Espectro de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **3**, en CDCl_3 .

2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$

La resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es de ayuda para la investigación por dos razones: para comprobar la presencia de la fosfina en la molécula, y para corroborar la pureza del compuesto, así como para investigar la posible existencia de isómeros.

Notamos que los tres espectros (Figuras 2.1.14-2.1.16) presentan una sola señal, que es propia del único átomo de fósforo en cada complejo. La multiplicidad en los tres compuestos es singulete, significando que el átomo de fósforo no se está acoplado con ningún núcleo en toda la molécula.

Siendo una sola señal en todos los casos, nos indica que el compuesto se encuentra en forma pura. Más aún, nos reafirma parte de la información proporcionada por los espectros de RMN ^{19}F , que nos indican que no existen isómeros rotacionales.

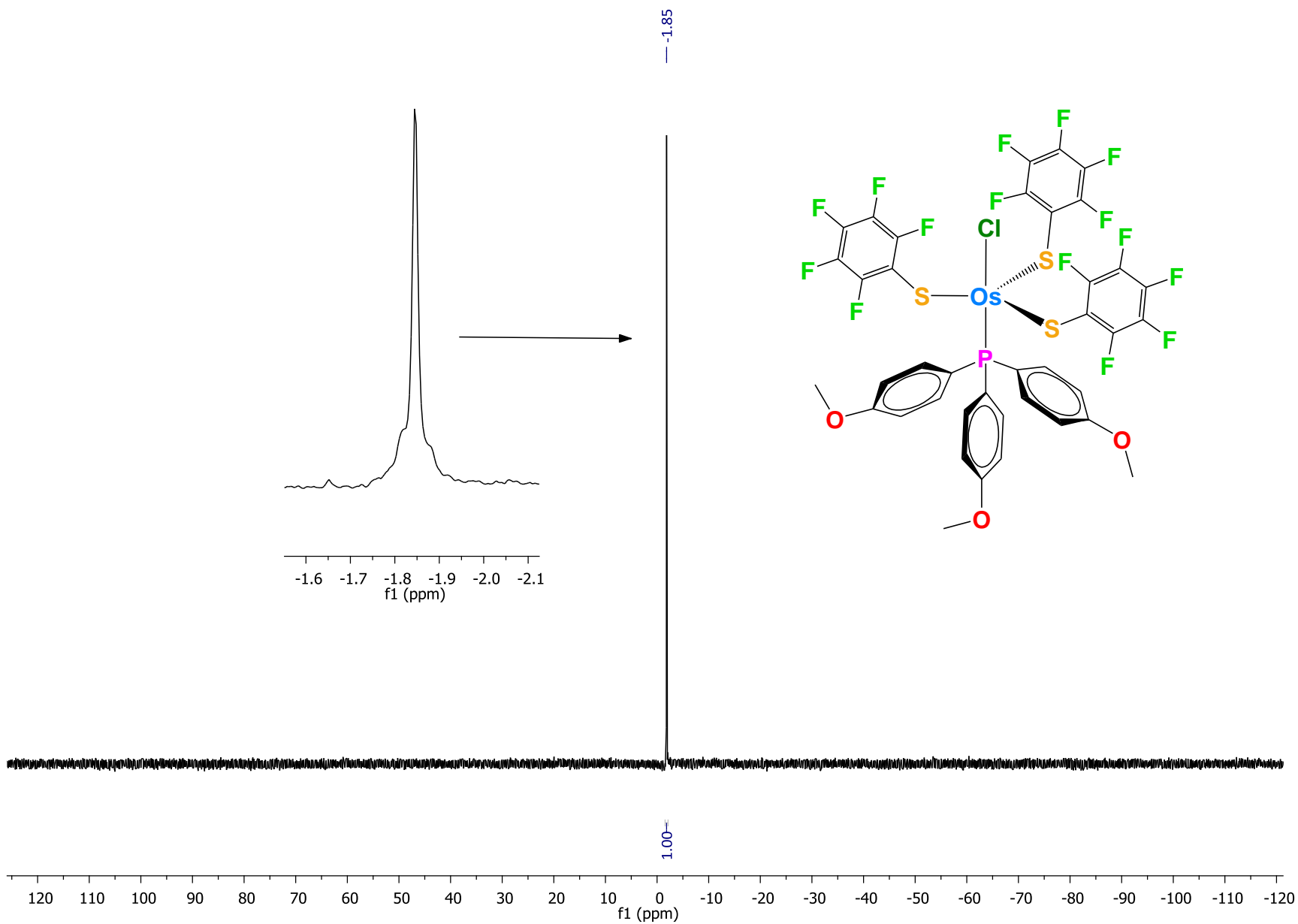


Figura 2.1.14 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 161.92 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**, en CDCl_3 .

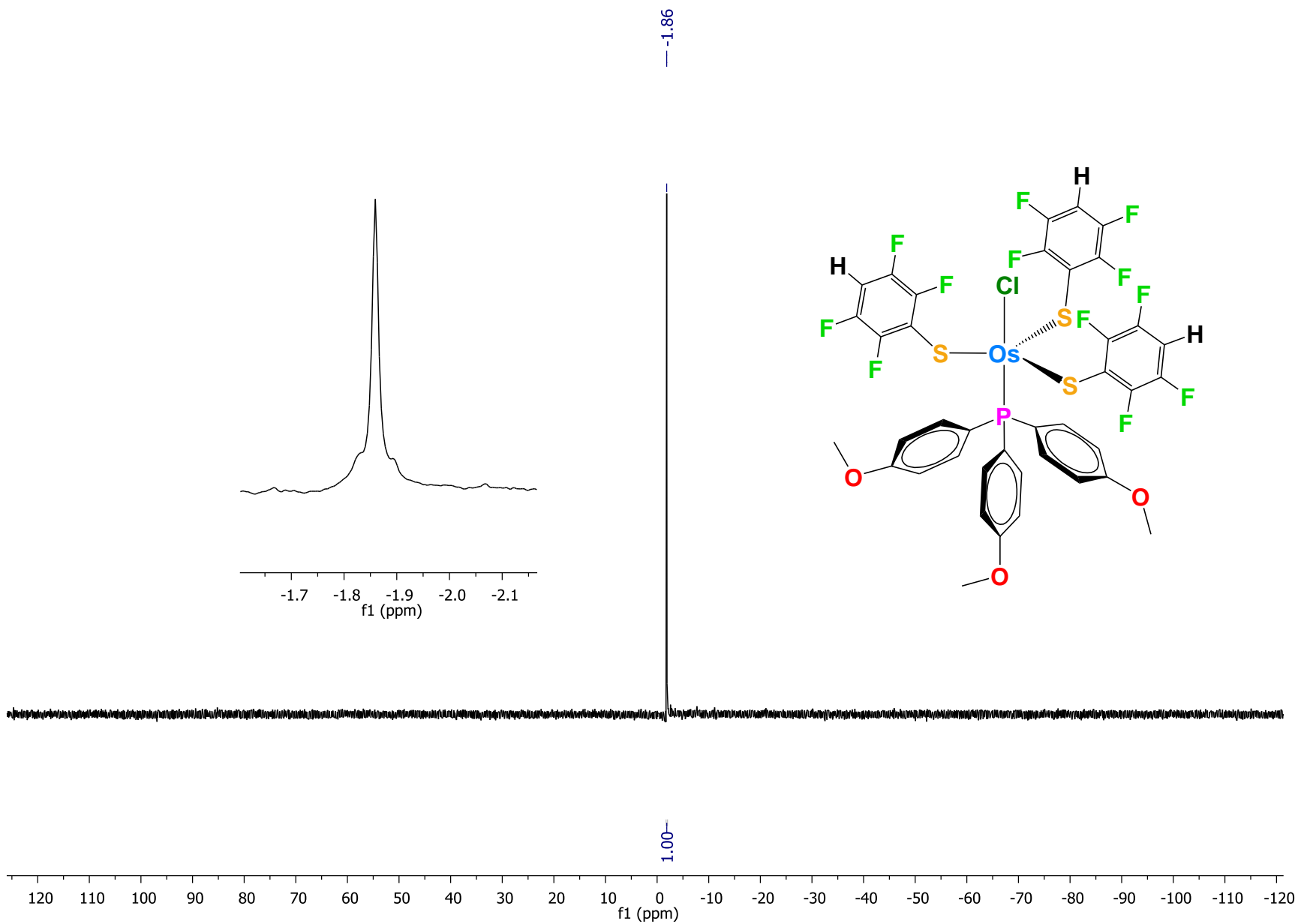


Figura 2.1.15 Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a 161.92 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **2**, en CDCl_3 .

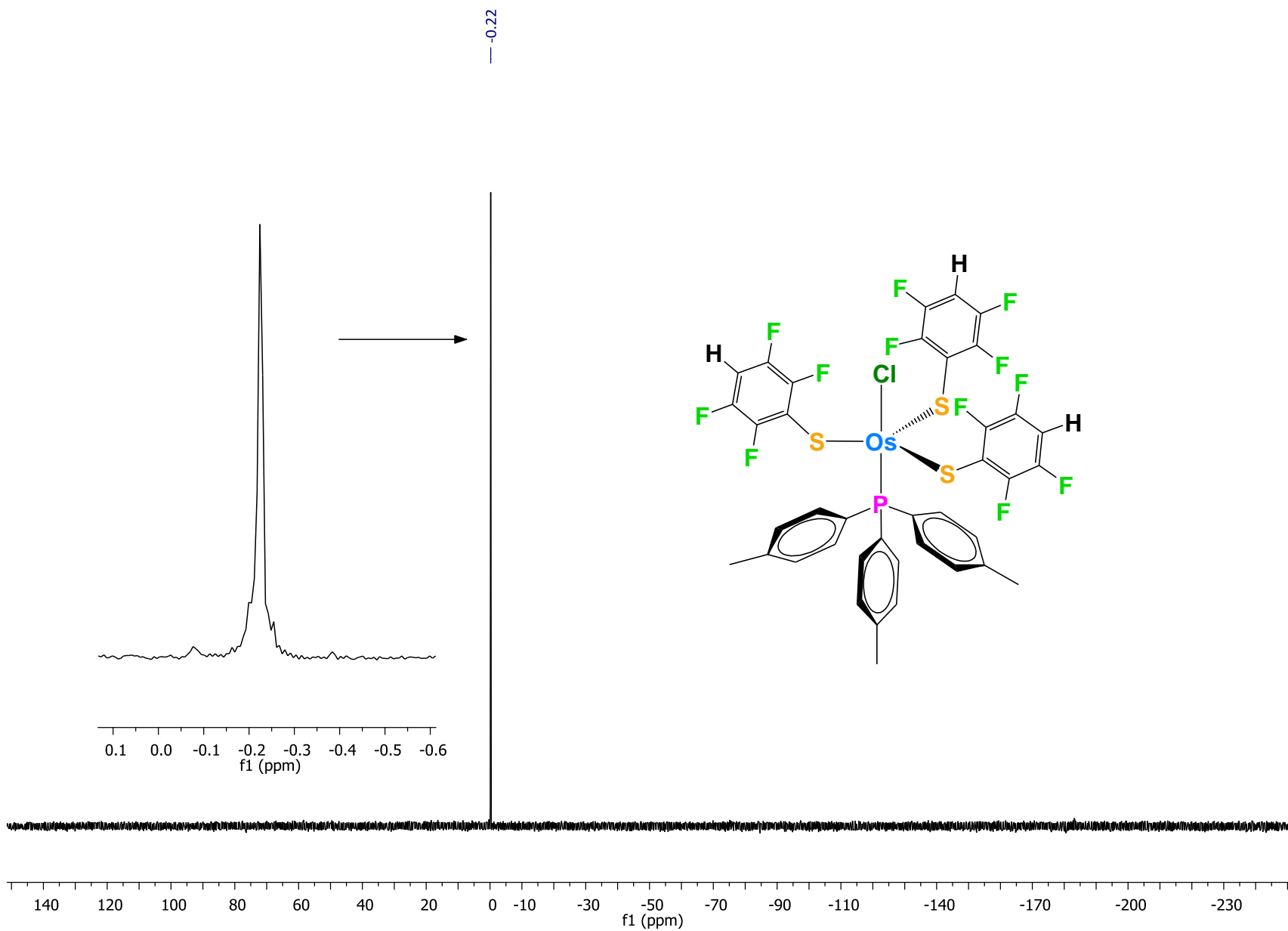


Figura 2.1.16 Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a 202.44 MHz de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **3**, en CDCl_3 .

2.1.5 Estudios de Difracción de Rayos-X de Monocristales

Las estructuras moleculares encontradas mediante los estudios de difracción de rayos-X en todos los casos corroboran la formulación propuesta con base en los resultados de la espectrometría de masas-FAB⁺ y en la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

La cristalización de los tres compuestos se logró por medio de la evaporación lenta de disoluciones del compuesto en cloroformo, lo que permitió obtener monocristales adecuados para estudios de difracción de rayos-X y, subsecuentemente, llevar a cabo la determinación estructural de cada uno de éstos.

Como se puede observar en las Figuras 2.1.17, 2.1.18 y 2.1.19, los tres compuestos muestran un arreglo espacial de bipirámide trigonal en torno al átomo central de osmio. Las posiciones axiales están ocupadas por un cloro coordinado al osmio, y un ligante fosfina *trans* al cloro. Las tres posiciones ecuatoriales están ocupadas por pentafluorotiofenolatos (compuesto **1**) o tetrafluorotiofenolatos (compuestos **2** y **3**) que se encuentran orientadas hacia el cloro, probablemente para reducir el impedimento estérico.

Comparando las distancias de enlace del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ **1** ($\text{X} = \text{OCH}_3$) con los compuestos pertenecientes a la misma familia $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}$) reportados en trabajos previos de nuestro grupo de investigación³⁶, las longitudes de enlace Os-Cl guardan similitud, siendo de 2.405(1) Å para el compuesto **1**, y de 2.393(2) Å y 2.414(2) Å cuando $\text{X} = \text{CH}_3$ y $\text{X} = \text{F}$, respectivamente. En cuanto a los enlaces Os-P, se aprecia una ligera diferencia en las longitudes de enlace dependiendo de la fosfina utilizada, siendo enlaces de 2.364(1) Å en **1**, y 2.353(2) Å y 2.3342(2) Å en los compuestos reportados con $\text{X} = \text{CH}_3$ y $\text{X} = \text{F}$, respectivamente. En cuanto a los enlaces Os-S, toda la familia de compuestos tienen distancias de enlaces cercanas a 2.195 Å.

Comparando las distancias de enlace entre **2** y **3**, que forman parte de la misma familia pero con ligantes tiolatos tetrafluorados, $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4})_3)]$ (**2**, $\text{X} = \text{OCH}_3$; **3**, $\text{X} = \text{CH}_3$), se puede apreciar que, como en los compuestos mencionados anteriormente de la familia $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3$),³⁶ las distancias Os-P cambian dependiendo de la fosfina utilizada, ya que las distancias son 2.359(1) Å y 2.347(1) Å, para **2** ($\text{X} = \text{OCH}_3$) y **3** ($\text{X} = \text{CH}_3$), respectivamente, siendo la variación sistemática al cambiar entre estas dos fosfinas tanto en la

familia con ligantes pentafluorados como con la de tiolatos tetrafluorados. Por otra parte, las distancias Os-Cl son 2.412(3) Å y 2.416(12) Å para **2** y **3**, respectivamente, siendo prácticamente iguales. Las distancias Os-S son también cercanas a 2.195 Å, de manera análoga a las distancias encontradas en la familia de compuestos con ligantes tiolatos pentafluorados.

En cuanto a los ángulos de enlace entre L-M-L, se puede mencionar que se mantienen ángulos ligeramente desviados de aquellos correspondientes con la geometría bipirámide trigonal. Los ángulos Cl-Os-P de los compuestos **1**, **2** y **3** son de 179.03°, 178.04° y 180.00°, respectivamente. El compuesto **3** es el único que coincide con la geometría bipirámide trigonal; sin embargo, los complejos **1** y **2** no se alejan mucho de este valor. Los ángulos S-Os-S guardan una relación muy cercana a 120° en todos los casos, mostrando que los ligantes fluorotiofenolatos están separados uniformemente. Finalmente, se puede observar que en los tres compuestos, los ángulos Cl-Os-S no son de 90° como se esperaría por la geometría bipirámide trigonal perfecta, sino que son de aproximadamente 93°, implicando una muy ligera distorsión. Todos los ligantes fluorotiofenolatos se encuentran direccionados hacia el cloro.

La Tabla 2.1.7 muestra los parámetros generales de la celda de los compuestos **1**, **2** y **3**, mientras que las Tablas 2.1.8, 2.1.9 y 2.1.10 muestran las longitudes de enlace medidas en Å, y los ángulos de enlace en grados, de la esfera de coordinación.

Tabla 2.1.7 Parámetros de celda de los compuestos **1**, **2** y **3**.

	1 [OsCl(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃)]	2 [OsCl(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃)]	3 [OsCl(SC ₆ F ₄ H) ₃ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)]
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Trigonal
Grupo espacial	P-1	P-1	P3
R	6.56	5.75	2.99
a [Å]	12.6673(3)	13.4091(8)	12.9330(3)
b [Å]	13.5129(5)	13.4159(6)	12.9330(3)
c [Å]	12.3484(5)	13.8638(7)	13.6804(4)
α [°]	98.005(3)	74.947(4)	90
β [°]	95.424(2)	62.837(6)	90
γ [°]	97.616(2)	89.310(4)	120
Volumen de celda [Å³]	2394.29	2126.31	1981.67

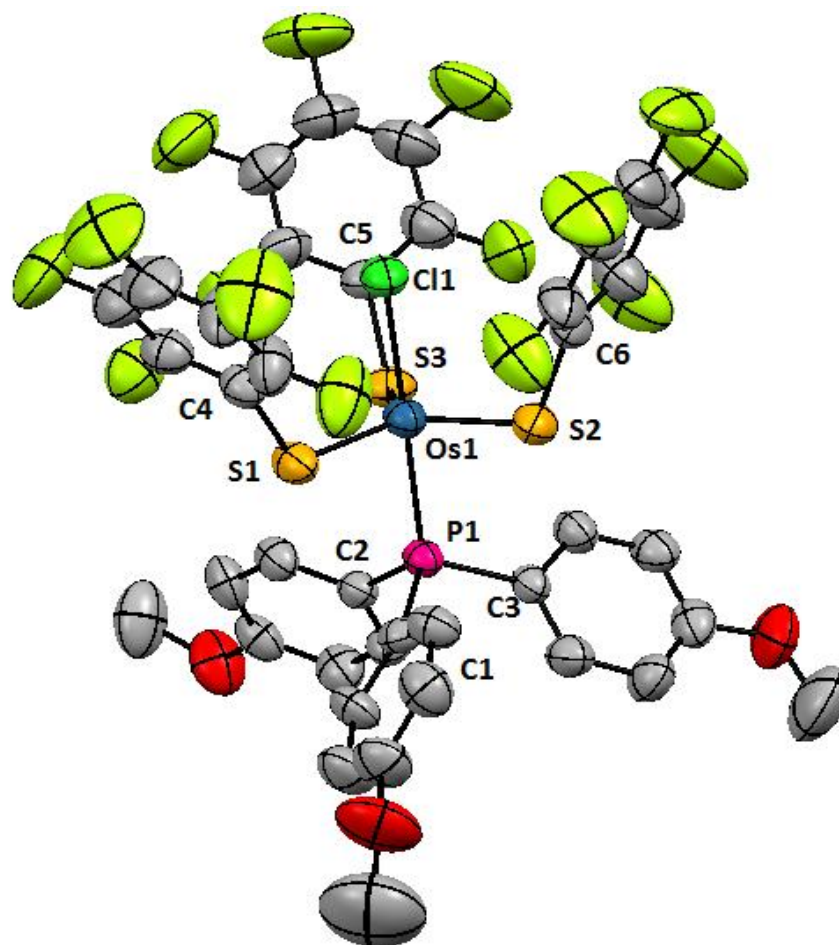


Figura 2.1.17 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**

Tabla 2.1.8 Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**

Longitudes de enlace (Å)					
Os-Cl	2.4045(1)	P-C1	1.8299(1)	S1-C4	1.7749(1)
Os-S1	2.2000(1)	P-C2	1.8168(1)	S2-C5	1.7809(1)
Os-S2	2.1987(1)	P-C3	1.8252(1)	S3-C6	1.7802(1)
Os-S3	2.1984(1)	Os-P	2.3645(1)		
Ángulos de enlace (°)					
Cl-Os-S1	92.79	S1-Os-S2	119.98	S1-Os-P	86.25
Cl-Os-S2	93.32	S2-Os-S3	118.20	S2-Os-P	87.17
Cl-Os-S3	93.31	S3-Os-S1	120.93	S3-Os-P	87.19
Cl-Os-P	179.03	Os-S1-C4	115.06	Os-P-C1	115.06
		Os-S2-C5	112.92	Os-P-C2	112.92
		Os-S3-C6	112.63	Os-P-C3	112.6

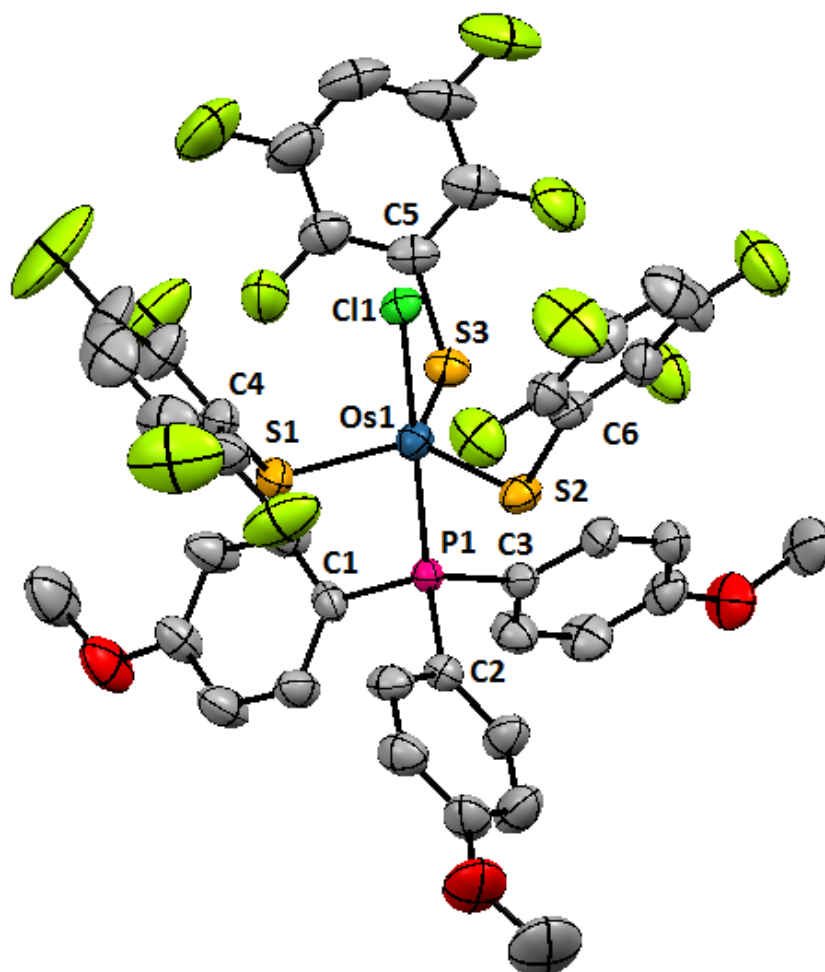


Figura 2.1.18 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)] \mathbf{2}$

Tabla 2.1.9 Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)] \mathbf{2}$

Longitudes de enlace (Å)					
Os-Cl	2.412(3)	P-C1	1.8107(1)	S1-C4	1.7854(1)
Os-S1	2.1985(1)	P-C2	1.8436(2)	S2-C5	1.7798(1)
Os-S2	2.2013(2)	P-C3	1.8160(1)	S3-C6	1.7797(1)
Os-S3	2.2193(2)	Os-P	2.3592(1)		
Ángulos de enlace (°)					
Cl-Os-S1	93.13	S1-Os-S2	120.96	S1-Os-P	86.25
Cl-Os-S2	92.29	S2-Os-S3	121.20	S2-Os-P	86.44
Cl-Os-S3	93.67	S3-Os-S1	117.02	S3-Os-P	88.27
Cl-Os-P	178.04	Os-S1-C4	114.70	Os-P-C1	113.61
		Os-S2-C5	112.54	Os-P-C2	112.26
		Os-S3-C6	108.35	Os-P-C3	115.62

2.2 Estudios de reactividad de los compuestos [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃, H, F) frente a NaSH

2.2.1 Reacción General

El compuesto NaSH fue utilizado para explorar la reactividad de estos compuestos pentafluorotiofenolatos de osmio(IV), buscando la activación de enlaces C-F debido a que el anión hidrosulfuro ⁻SH podría funcionar como un nucleófilo atacando un carbono de un enlace C-F_{orto} de un ligante tiolato, como ha ocurrido al hacer reaccionar estos mismos complejos con NaOH e incluso con H₂O en otros trabajos previamente estudiados por nuestro grupo de investigación³⁹.

Los compuestos de osmio(IV) de fórmula general [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)], donde X = CH₃, H o F, se colocan en un matraz bola disueltos en acetona bajo agitación constante a temperatura ambiente. Se adiciona NaSH, en una relación molar de 3:1 respecto al compuesto de osmio(IV), disuelto en unas cuantas gotas de agua destilada. La adición se lleva a cabo por goteo lento a la disolución del complejo de osmio. La disolución resultante cambia de color inmediatamente de verde a café.

La mezcla de reacción se deja en agitación por una hora, en seguida se procede a la purificación empleando cromatografía en columna empacada con gel de sílice y eluída con una mezcla hexano/acetona 7:1. De esta manera se obtienen tres fracciones principales, la primera de color verde, seguida de una color café y finalmente al cambiar el eluyente a acetona se pudo bajar un producto café casi negro. Si la reacción se deja por mayor tiempo, los primeros compuestos verde y café van desapareciendo, y se ve favorecida la formación del compuesto casi negro.

Después de haber aislado los productos de reacción, se llevan a sequedad inmediatamente para prevenir la descomposición de los mismos. Se procede a su respectiva caracterización por determinación de punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, y difracción de rayos-X de monocristal, este último estudio en los casos donde se logró obtener un monocristal.

De esta forma, se logra determinar la identidad química de los compuestos de color verde esmeralda con formulación $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$, **4a** (X = CH₃), **5a** (X = H) y **6a** (X = F), y de los compuestos con la fórmula $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$, **4b** (X = CH₃), **5b** (X = H) y **6c** (X = F). Respecto a los compuestos **4c** (X = CH₃), **5c** (X = H) y **6c** (X = F), se tiene la hipótesis de que puedan ser especies polinucleares de osmio con puentes sulfuro y/o puentes ditiolato, como los observados en los compuestos de tipo **b**, pero con un mayor grado de asociación. Cabe resaltar que estos productos de tipo **c** se forman después que los otros dos, además de que cuando los productos **a** y **b** permanecen más tiempo en la mezcla de reacción desaparecen y sólo queda el producto **c**, pudiendo esto significar que los compuestos **a** o **b** funcionen como unidades a partir de las cuales crezcan cadenas más largas.

El compuesto **5a** no es suficientemente estable. Este producto se lleva a sequedad después de salir de la columna de separación cromatográfica, y al redisolverlo para llevar a cabo estudios de RMN se observó que descompone dando una cantidad mayoritaria de un precipitado verde, que después de separarse por filtración, resultó insoluble en todos los disolventes disponibles en el laboratorio. No obstante esta descomposición, la parte soluble en el disolvente deuterado fue analizada por RMN y fue posible identificar un conjunto de señales consistentes con un compuesto análogo a **4a** y **6a**, aunque se observaron además otras señales que denotaron su parcial descomposición y adicionalmente al retirar el tubo de RMN del equipo, ya contenía precipitado. Este proceso de descomposición progresa hasta que el disolvente se evapora totalmente.

En la Figura 2.2.1 se observa el esquema de reacción de los complejos de osmio(IV) con NaSH, indicando los productos caracterizados. Se puede proponer que para la formación de los compuestos **4a**, **5a**, y **6a**, la activación de un enlace C-F *orto* respecto al átomo de azufre de un ligante tiolato ecuatorial puede originar que ese átomo de flúor *orto* sea reemplazado por un grupo hidrosulfuro (SH) proveniente del NaSH, posiblemente con liberación de NaF. Como consecuencia, se formaría un tiolato tetrafluorado (coordinado) con un sustituyente SH en una posición *orto* y posteriormente la formación de un metalociclo por la coordinación del azufre del nuevo enlace C-S a través de un par libre del azufre, liberando el ligante perfluorotiofenolato axial (probablemente liberado al medio como tiol HSC₆F₅, por la captura de un hidrógeno proveniente del SH unido al carbono en el lugar que ocupaba el flúor.) La formación de **4b**, **5b** y **6b**, se puede originar a partir de dos moléculas de los complejos de partida, en donde la activación C-F *orto* de

ligantes tiolato originan los ligantes ditiolato, como en los compuestos de tipo **a**. Sin embargo, según los estudios de difracción de rayos-X, *vide infra*, los dos centros metálicos se ven puenteados por un ligante ditiolato y por un ligante sulfuro. El sulfuro puede provenir del NaSH, el cual después de atacar un centro metálico podría liberar su hidrógeno para la salida de tiol HSC_6F_5 y atacar al otro centro metálico. Otra posibilidad puede ser que el ligante sulfuro provenga de un ligante tiolato. Esto por mencionar algunas posibilidades.

Estas moléculas de tipo **b** tienen a sus dos centros metálicos con diferente número de coordinación, donde un centro metálico es pentacoordinado con geometría de bipirámide trigonal, y el otro centro es hexacoordinado con geometría pseudooctaédrica. Además de ello, la formación de estos complejos bimetalicos son consecuencia de la ruptura de dos enlaces C-F, debido a que contienen dos ligantes tetrafluorados ditiolatos.

Cabe señalar que los compuestos **4a**, **5a**, y **6a** no sufren cambio en el estado de oxidación por parte del osmio, debido a que la formación del nuevo ligante perfluoroditiofenolato es dinegativo, lo cual implica que en total existen cuatro cargas negativas por parte de los ligantes, manteniendo un estado de oxidación de +4 en el osmio, y por tanto manteniendo su diamagnetismo. Para los compuestos dinucleares, la deducción del estado de oxidación de los centros metálicos es no es tan simple, sin embargo, es un hecho que la suma de las cargas formales de los ligantes es -8 y como el compuesto es neutro, la suma de estados de oxidación de los dos centros de osmio debe ser +8. Si la distribución de cargas es equitativa, entonces cada centro metálico debe tener estado de oxidación +4.

Finalmente, es importante mencionar que el compuesto **4a** ya había sido reportado por nuestro grupo de investigación como un producto traza de la reacción por termólisis del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$,⁶ en ese trabajo se reportó el espectro de masas-FAB y la estructura cristalina, pero no estudios de RMN en disolución.

La tabla 2.2.1 muestra algunos datos de estas reacciones, así como algunas propiedades físicas de los compuestos obtenidos por estas reacciones, **4a**, **5a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b**.

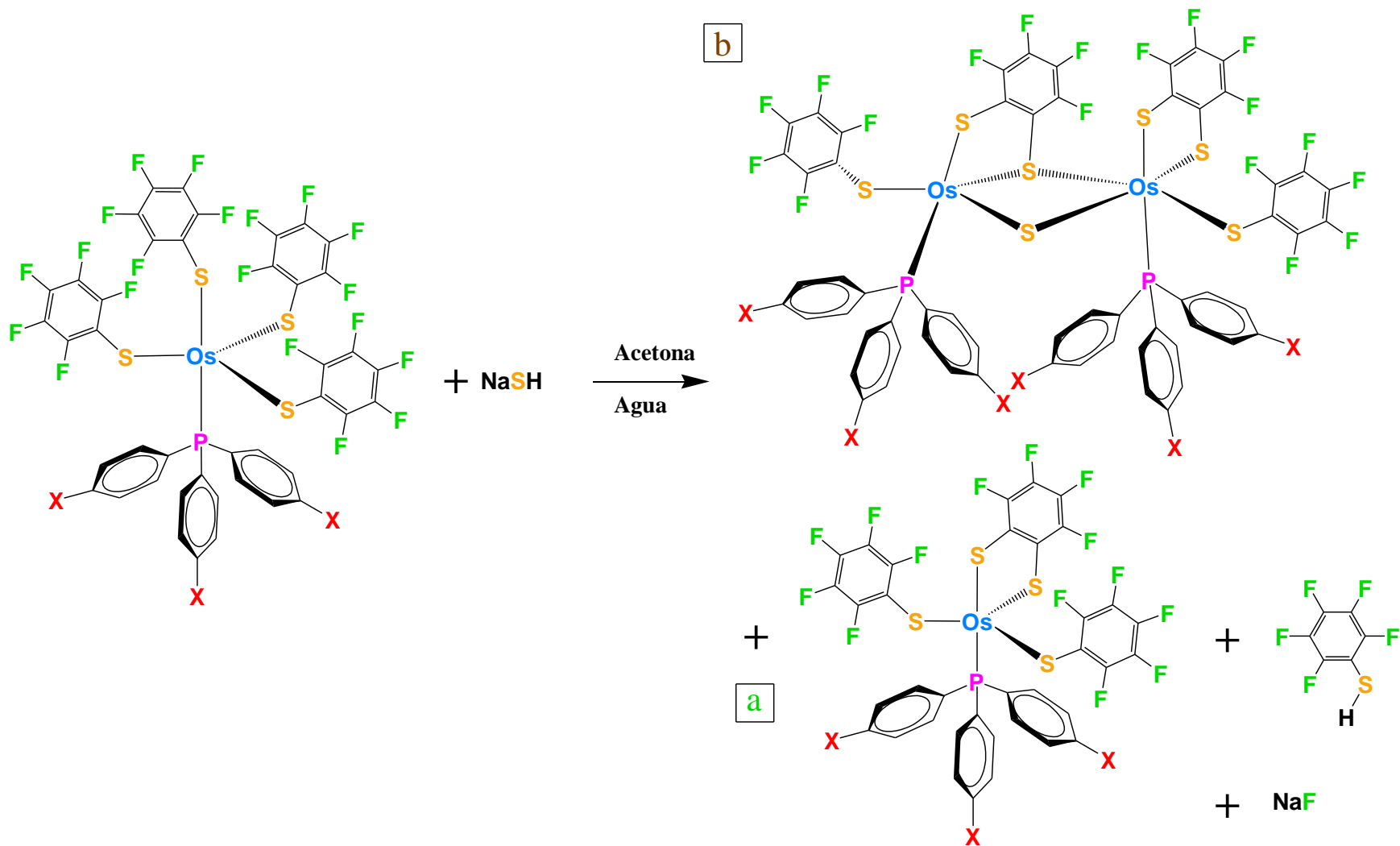


Figura 2.2.1 Reacción general de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ frente a NaSH

Tabla 2.2.1 Propiedades de los productos **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a** y **6b**.

Complejo	Color	Fórmula Condensada	Rendimiento	p.f.	Peso molecular calculado (g/mol)
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 4a	Verde	$\text{C}_{39}\text{F}_{14}\text{H}_{21}\text{OsPS}_4$	12.39%	195-200 ^d	1104.20
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 4b	Café	$\text{C}_{66}\text{F}_{18}\text{H}_{42}\text{Os}_2\text{P}_2\text{S}_7$	10.22%	210-214 ^d	1843.80
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 5a	Verde	$\text{C}_{36}\text{F}_{14}\text{H}_{15}\text{OsPS}_4$	14.64%	-	1064.05
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 5b	Café	$\text{C}_{60}\text{F}_{18}\text{H}_{30}\text{Os}_2\text{P}_2\text{S}_7$	6.03%	178-180 ^d	1759.64
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 6a	Verde	$\text{C}_{36}\text{F}_{17}\text{H}_{12}\text{OsPS}_4$	17.75%	165-169 ^d	1116.20
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 6b	Café	$\text{C}_{60}\text{F}_{24}\text{H}_{24}\text{Os}_2\text{P}_2\text{S}_7$	5.93%	182-186 ^d	1867.58

d = descomponer

2.2.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a** y **6b** fueron analizados por espectroscopía IR. La técnica sirvió para determinar si los ligantes tiolatos y fosfinas seguían presentes tras la reacción. Se usaron los espectros de las fosfinas libres correspondientes y de la sal de plomo del ligante pentafluorotiofenolato como referencia.

La Tabla 2.2.2 enlista las bandas de absorción características de los ligantes de estos complejos. Los espectros fueron realizados en pastilla de KBr seco. Los intervalos experimentales fueron de 4000 a 400 cm^{-1} , mientras que las comparaciones que se ilustran de las Figuras 2.2.2 a 2.2.7 son en la región 2000 a 400 cm^{-1} .

Tabla 2.2.2 Bandas de absorción de **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a** y **6b**.

Complejo	Bandas de absorción de los ligantes SC_6F_5	Bandas de absorción del ligante $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 4a	1636 (pi), 1512 (mi), 1493 (mi), 1088 (i), 976 (i), 648 (pi)	1493 (mi), 1439 (i), 1192 (pi), 1088 (i), 806 (i), 525 (i), 509 (pi)
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 4b	1636 (pi), 1504 (i), 1096 (pi), 1084 (i), 976 (i), 841 (pi)	1597 (pi), 1493 (mi), 1447 (pi), 1393 (pi), 1192 (pi), 1096 (pi), 1084 (i), 841 (pi), 806 (pi), 613 (pi), 521 (i)
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 5a	1497 (mi), 1096 (mi), 988 (i),	1497 (mi), 1435 (i), 1096 (mi), 988 (i), 756 (i), 694 (mi), 509 (i)
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 5b	1636 (pi), 1497 (mi), 1096 (mi), 972 (i),	1497 (mi), 1435 (i), 1096 (mi), 1034 (i), 741 (pi), 694 (pi), 509 (i)
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 6a	1636 (pi), 1497 (mi), 1096 (i), 972 (i)	1589 (i), 1497 (mi), 1389 (i), 1234 (i), 1157 (pi), 1096 (i), 833 (i), 525 (i)
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 6b	1636 (pi), 1497 (mi), 1096 (i), 972 (i)	1589 (pi), 1497 (mi), 1389 (pi), 1250 (i), 1157 (pi), 1096 (i), 833 (i), 525 (pi), 447 (pi)

(pi) = Poco intenso (i) = intenso (mi) = muy intenso

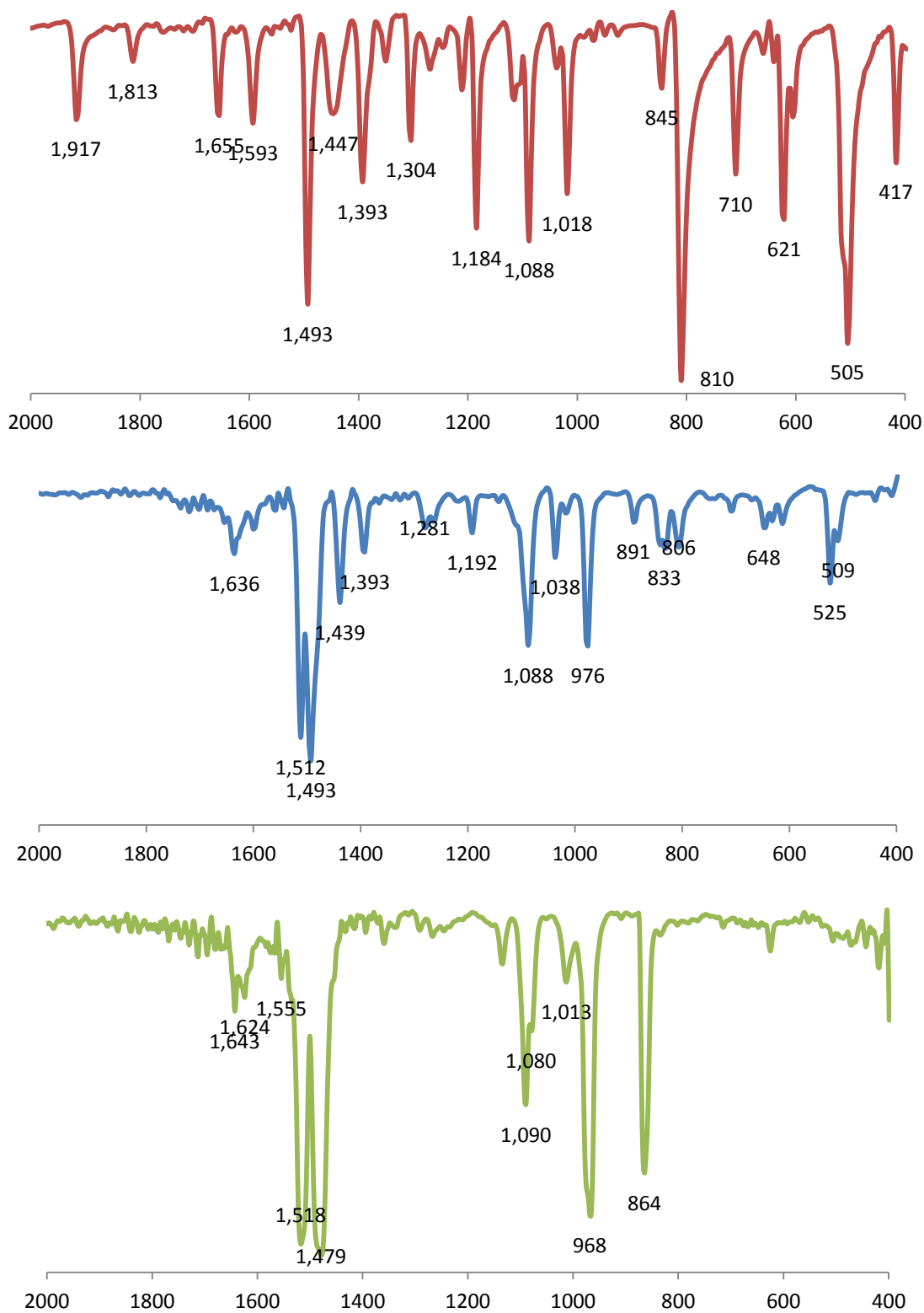


Figura 2.2.2 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (de arriba abajo): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4a** y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

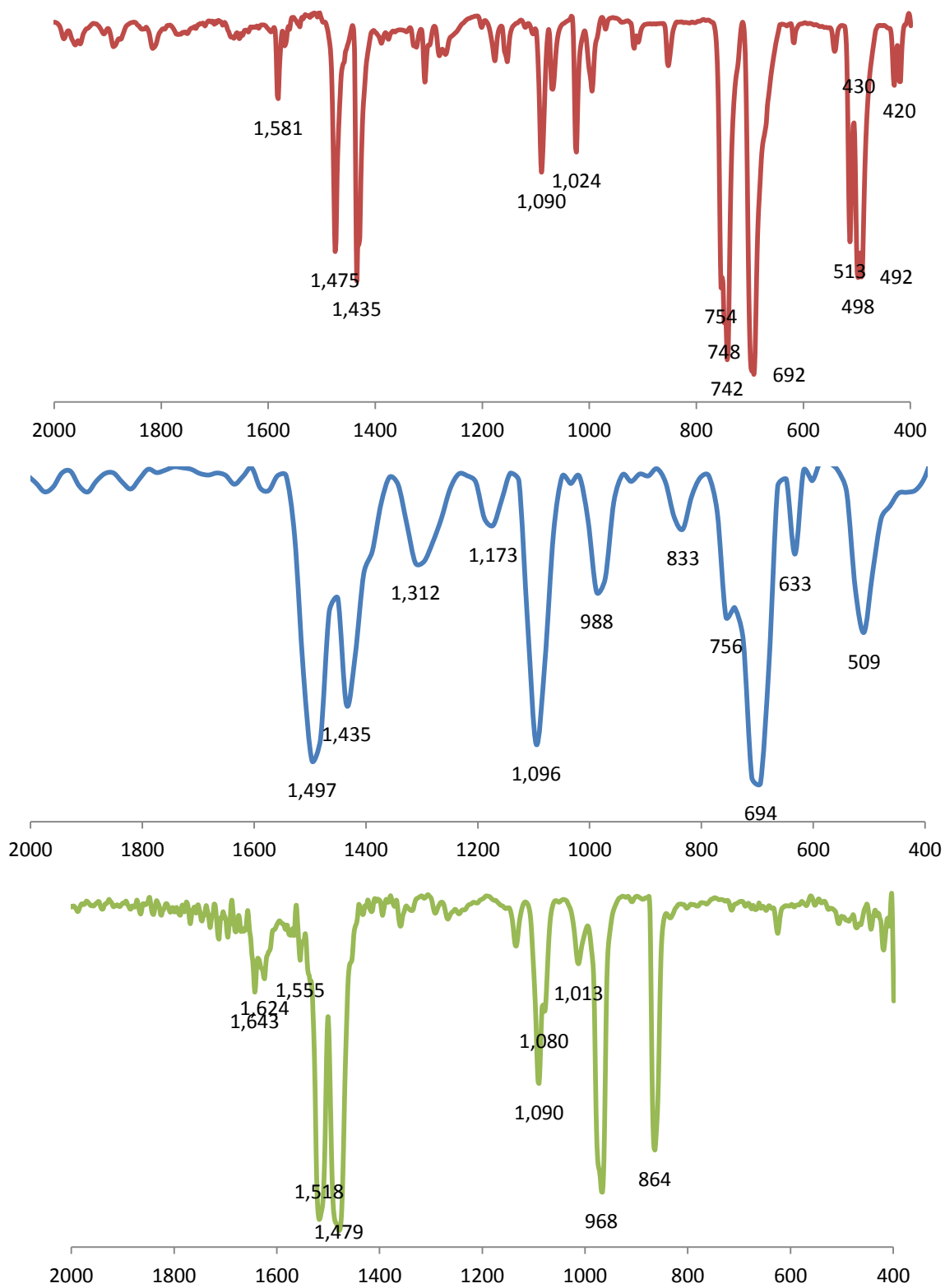


Figura 2.2.3 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (de arriba abajo): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5a** y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

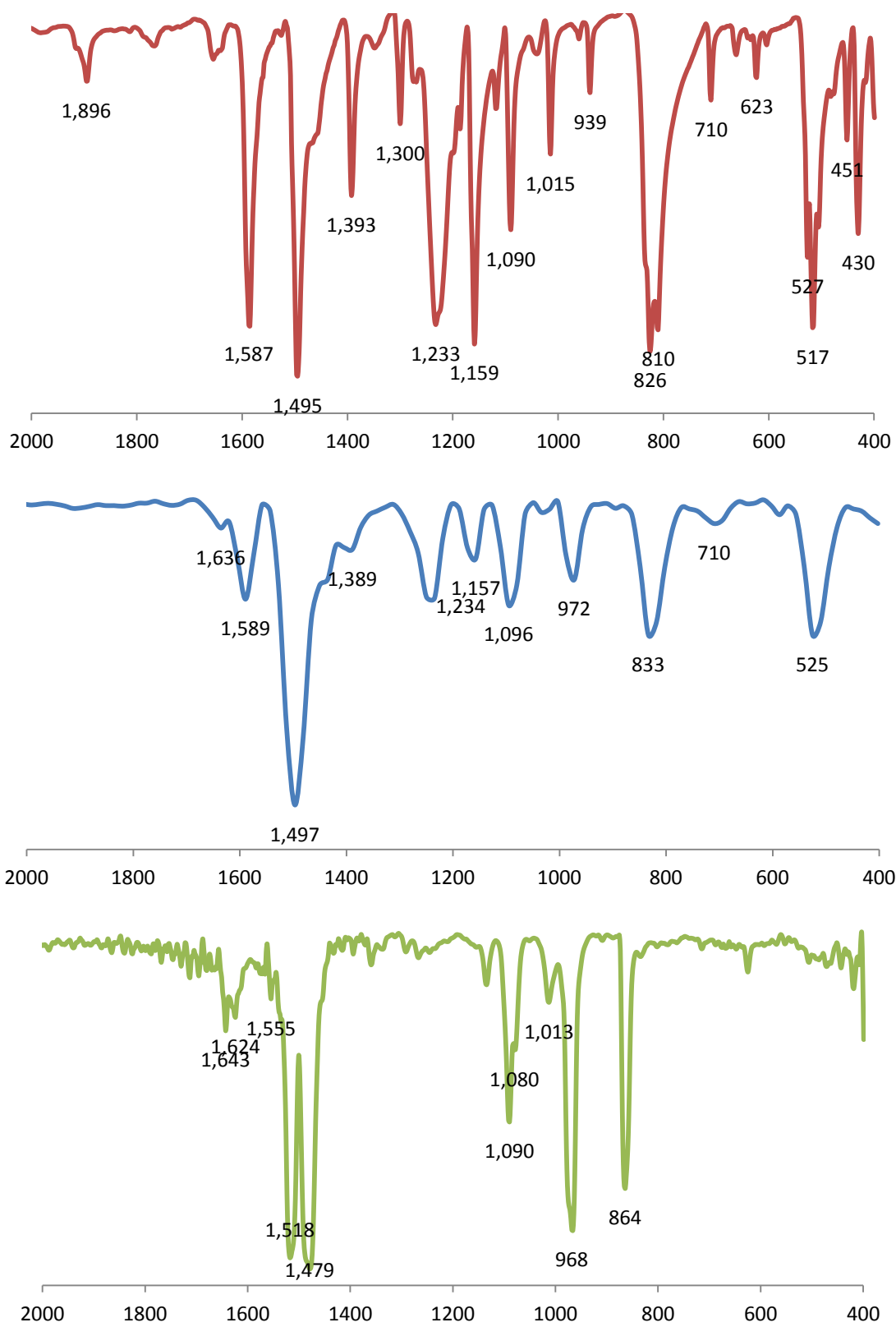


Figura 2.2.4 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba abajo): P(C₆H₄F)₃, [Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄F)₃)] **6a** y Pb(SC₆F₅)₂

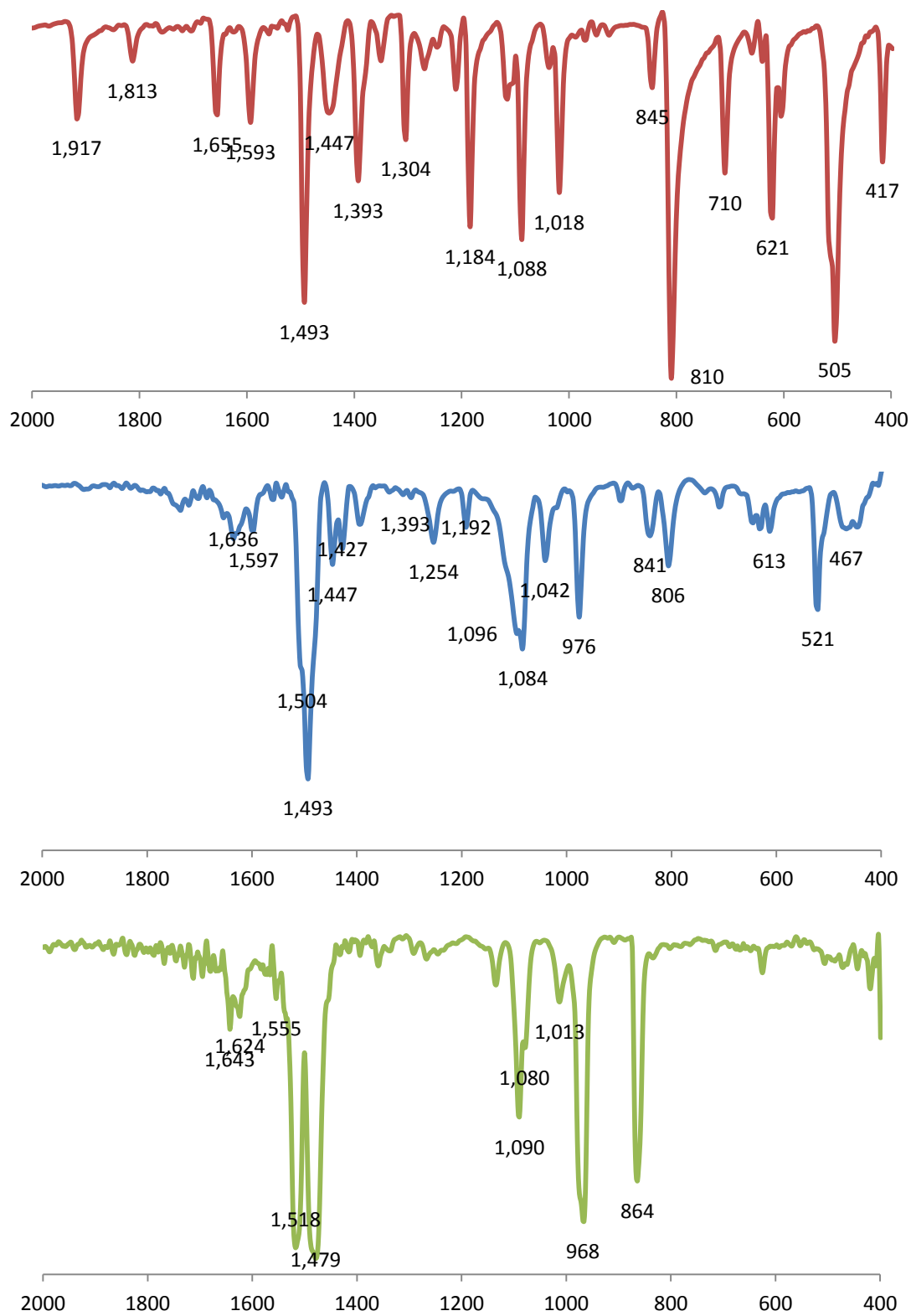


Figura 2.2.5 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (de arriba abajo): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4)\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4b** y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

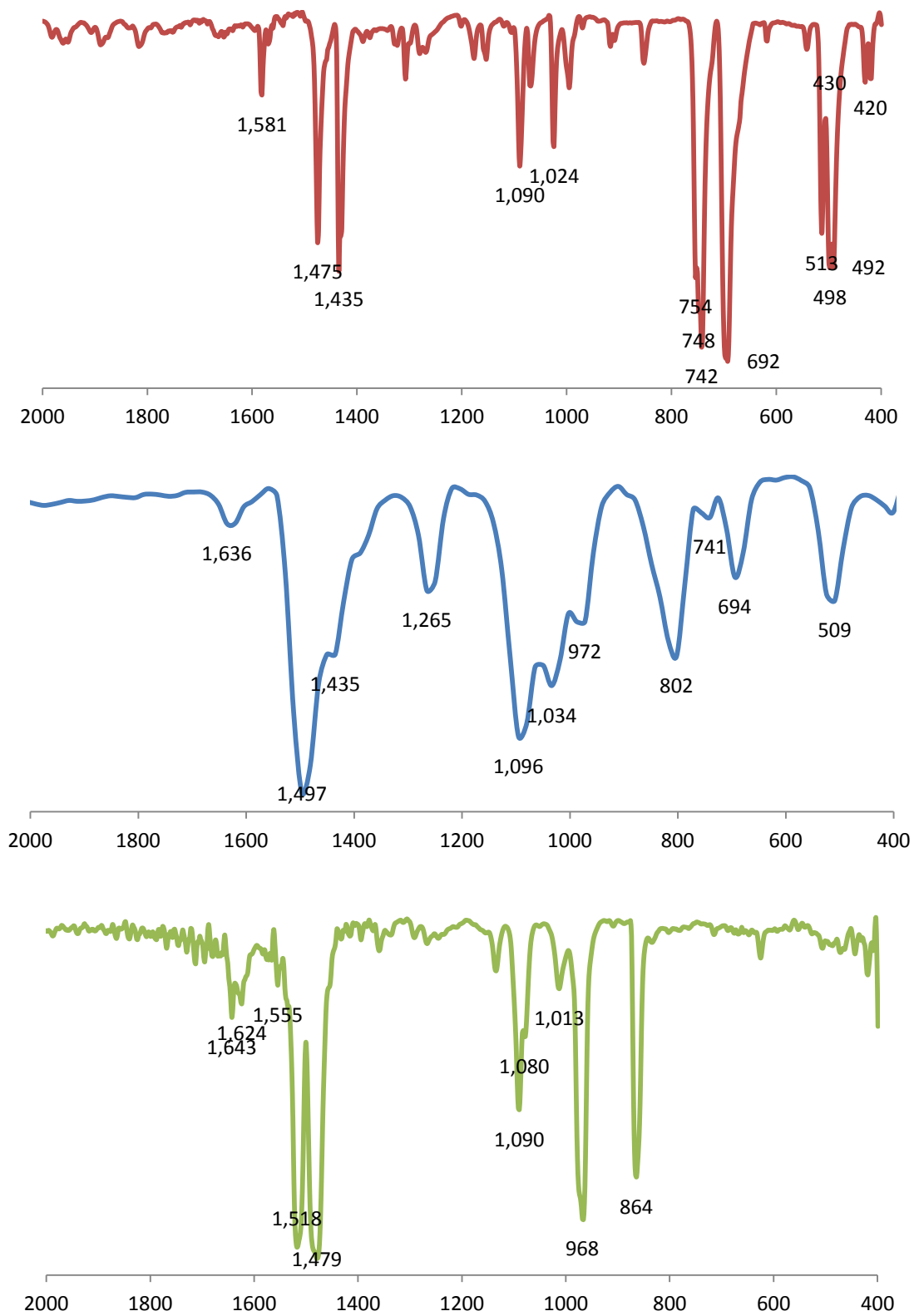


Figura 2.2.6 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (de arriba abajo): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5b** y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

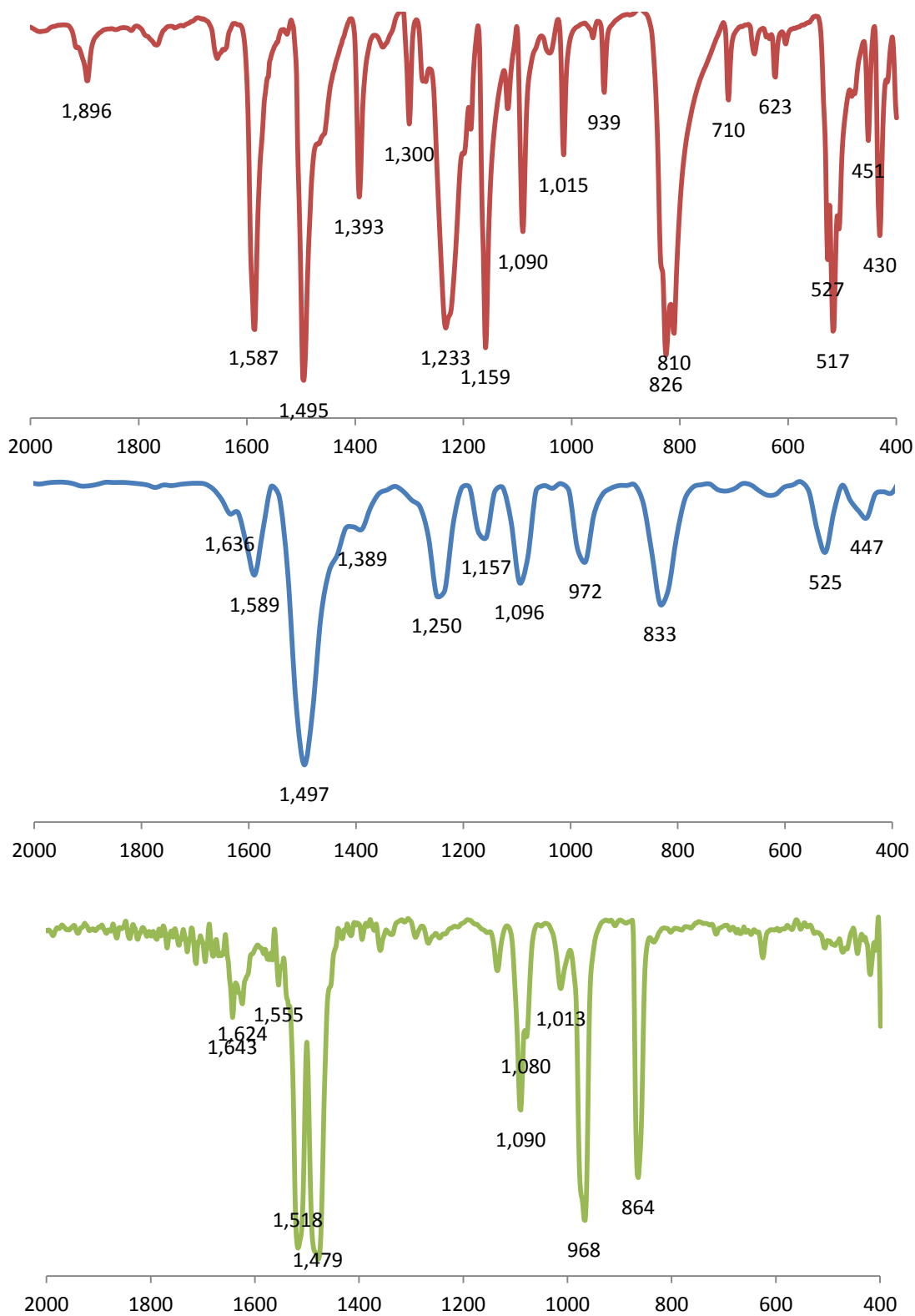


Figura 2.2.7 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (de arriba abajo): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$, $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4)\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **6b** y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

2.2.3 Espectrometría de Masas

Se obtuvieron espectros de masas-FAB⁺ para los compuestos **4a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b**, utilizando acetona como disolvente, y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz.

Los espectros de masas-FAB de los compuestos **4a** y **6a**, Figuras 2.2.8 a 2.2.9, muestran el ion molecular [M]⁺ correspondiente a la formulación [Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄CH₃)₃)] y [Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄F)₃)], respectivamente. Los picos muestran intensidades considerables del 18% para ambos compuestos; el patrón de distribución isotópica es similar al esperado como se puede apreciar al comparar la expansión de la señal experimental con la simulada, Tabla 2.2.3.

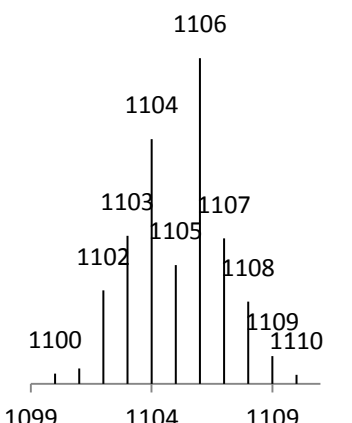
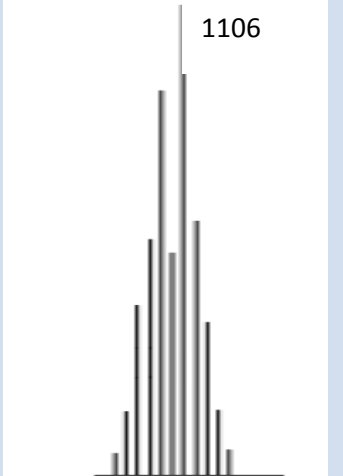
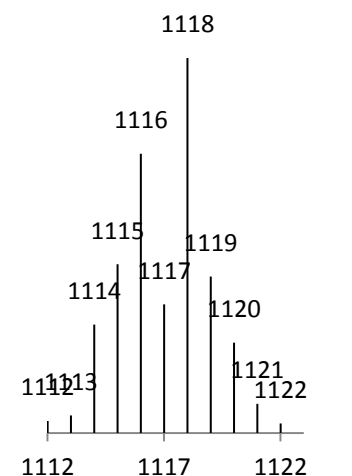
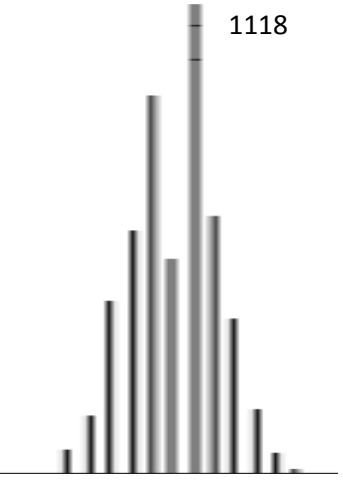
Para los tres complejos de tipo **b**, Figuras 2.2.10 a 2.2.12, el ion molecular [M]⁺ no está presente en los espectros correspondientes, aunque se presenta un pico que corresponde al ion molecular tras perder un ligante perfluorotiofenolato [M—SC₆F₅]⁺, estos picos son identificados debido a que se diferencian en 199 dalton (valor correspondiente a un grupo SC₆F₅) de los valores de [M]⁺ esperados. Aunado a esto, la comparación de las expansiones de estas señales con las simuladas presentan una buena concordancia, como se puede observar en la Tabla 2.2.3. Así, la aparición de estos picos es consistente con especies dinucleares de osmio de fórmula molecular [Os₂(S)(SC₆F₅)₂(S₂C₆F₄)₂(P(C₆H₄X)₃)₂], aunque los iones de mayor relación *m/z* observados son [Os₂(S)(SC₆F₅)(S₂C₆F₄)₂(P(C₆H₄X)₃)₂]⁺. Estos datos obtenidos por espectrometría de masas-FAB⁺ concuerdan con las estructuras de rayos-X encontradas para los compuestos **4b** y **5b** (Sección 2.2.4).

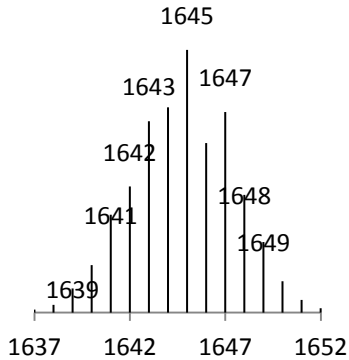
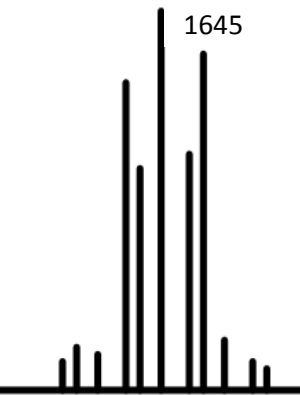
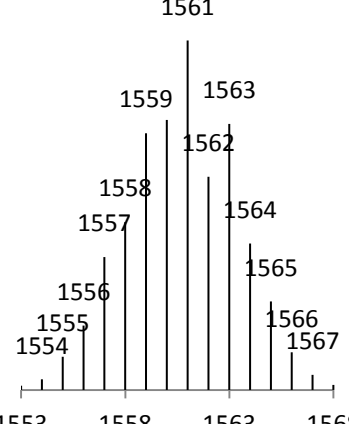

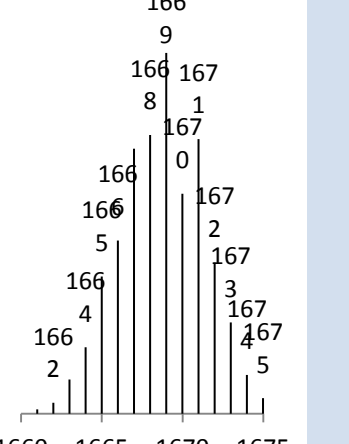
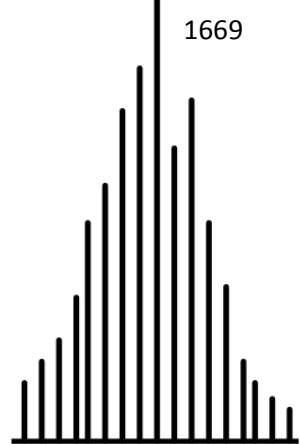
La mayoría de los otros fragmentos metálicos observados para cada compuesto, son fragmentos que conservan dos átomos de osmio, como se puede observar en el registro extraído de los espectros de masas de la Tabla 2.2.4. Se puede apreciar que los complejos tienen algunos picos en común, como en los compuestos **4a** y **4b** que poseen la misma fosfina y por lo tanto comparten los picos *m/z* = 304 y *m/z* = 213, que corresponden a P(C₆H₄CH₃)₃⁺ y a P(C₆H₄CH₃)₃⁺ respectivamente; ocurriendo algo análogo para los compuestos **6a** y **6b** que comparten 316 *m/z* y 221 *m/z*, correspondientes a P(C₆H₄F)₃⁺ y a P(C₆H₄F)₂⁺, respectivamente?.

Es importante señalar que para los compuestos **5b** y **6b**, además de los iones congruentes con la formulación establecida para estos compuestos, se encuentran dos señales en valores *m/z* de 1231 y 1051 para **5b**, y 1285 y 1105 para **6b**, las cuales corresponden al ion molecular de las

materias primas menos un átomo de F y un grupo SC_6F_5 , respectivamente. Esto último en parte fue sorprendente porque de acuerdo con la cromatografía en placa de gel de sílice, todo indicaba un solo compuesto al realizar los análisis por esta técnica de caracterización, sin embargo se debe resaltar que los valores de R_f de los compuestos **5b** y **6b** con sus respectivos compuestos de partida son muy similares, y es posible que no se haya logrado una purificación exhaustiva.

Tabla 2.2.3 Comparación de los patrones de distribución isotópica calculada contra el patrón experimental, para los iones de mayor relación m/z observados en los espectros de los compuestos **4a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b**.

Compuesto	Patrón calculado	Expansión de patrón experimental
<p style="text-align: center;">Compuesto 4a ion $[M^+]$ $[Os(S_2C_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4CH_3)_3)]^+$ $m/z = 1106$</p>		
<p style="text-align: center;">Compuesto 6a ion $[M^+]$ $[Os(S_2C_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4F)_3)]$ $m/z = 1118$</p>		

Compuesto	Patrón calculado	Expansión de patrón experimental
<p>Compuesto 4b ion $[M^+ - SC_6F_5]$ $[(P(C_6H_4CH_3)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4S)Os(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ $m/z = 1645$</p>		
<p>Compuesto 5b ion $[M^+ - SC_6F_5]$ $[(P(C_6H_5)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4S)Os(P(C_6H_5)_3)]$ $m/z = 1561$</p>		
<p>Compuesto 6b ion $[M^+ - SC_6F_5]$ $[(P(C_6H_4F)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4S)Os(P(C_6H_4F)_3)]$ $m/z = 1669$</p>		

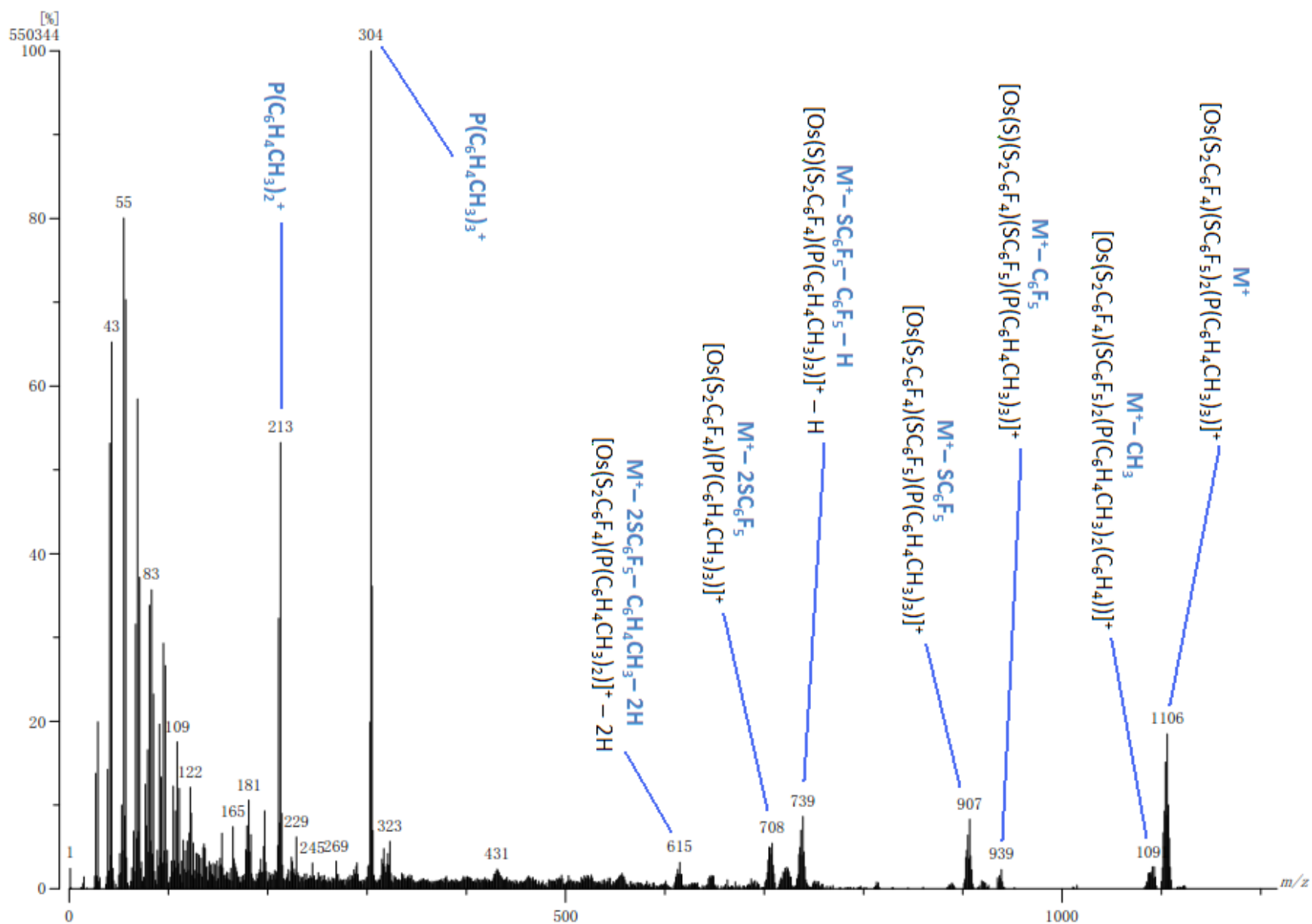


Figura 2.2.8 Espectro de masas-FAB⁺ de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 4a

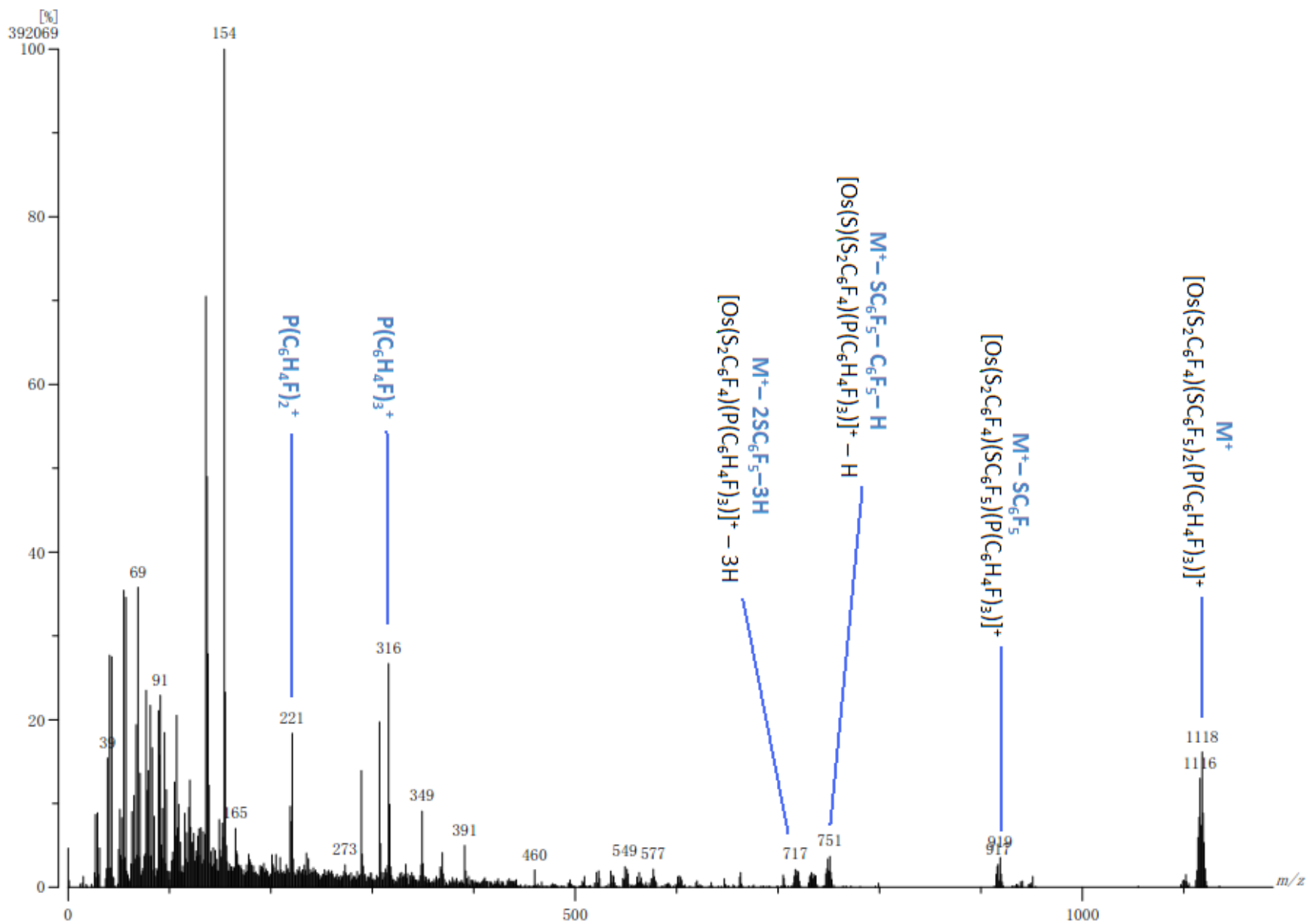


Figura 2.2.9 Espectro de masas-FAB⁺ de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 6a

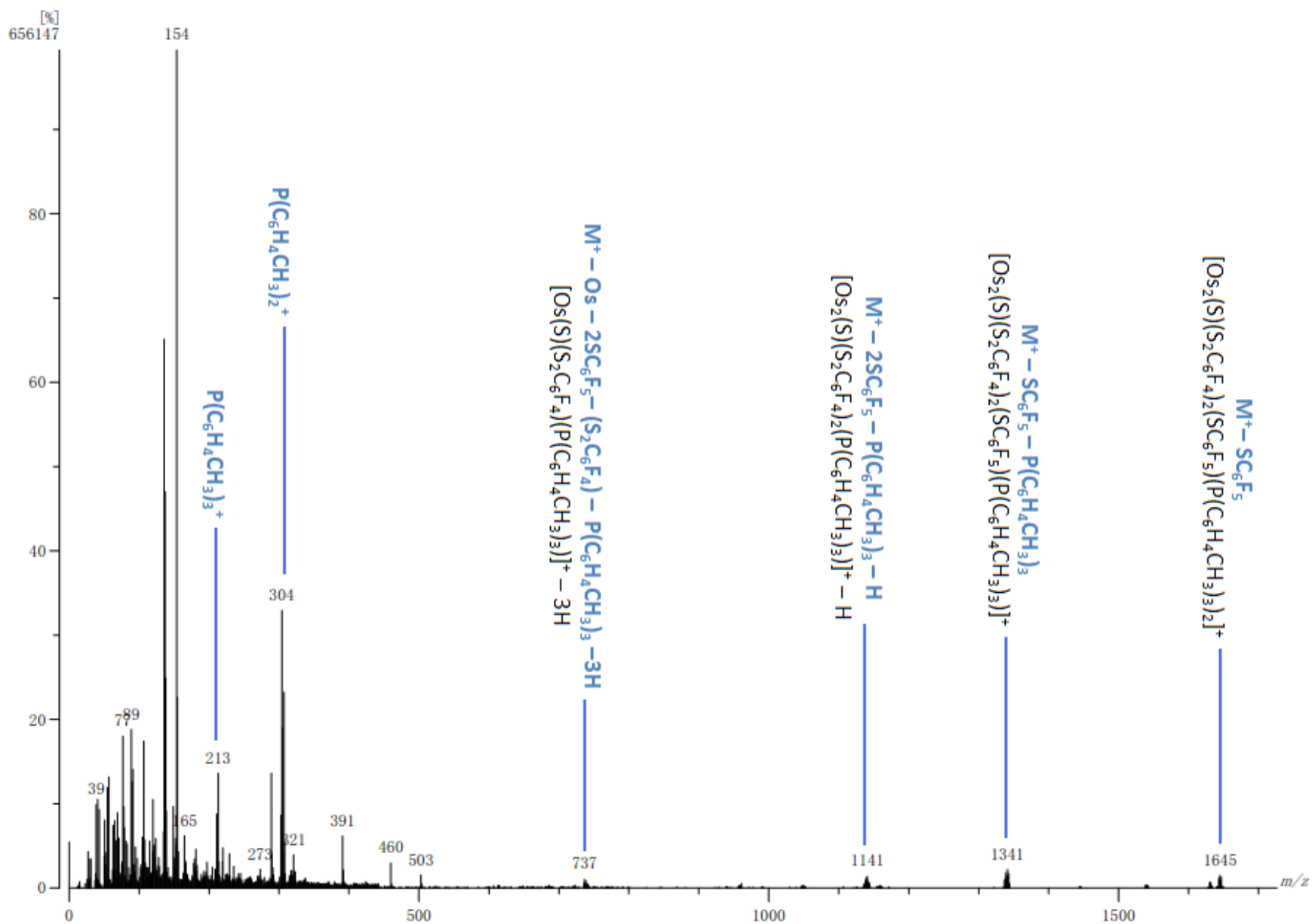


Figura 2.2.10 Espectro de masas-FAB⁺ de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4b**

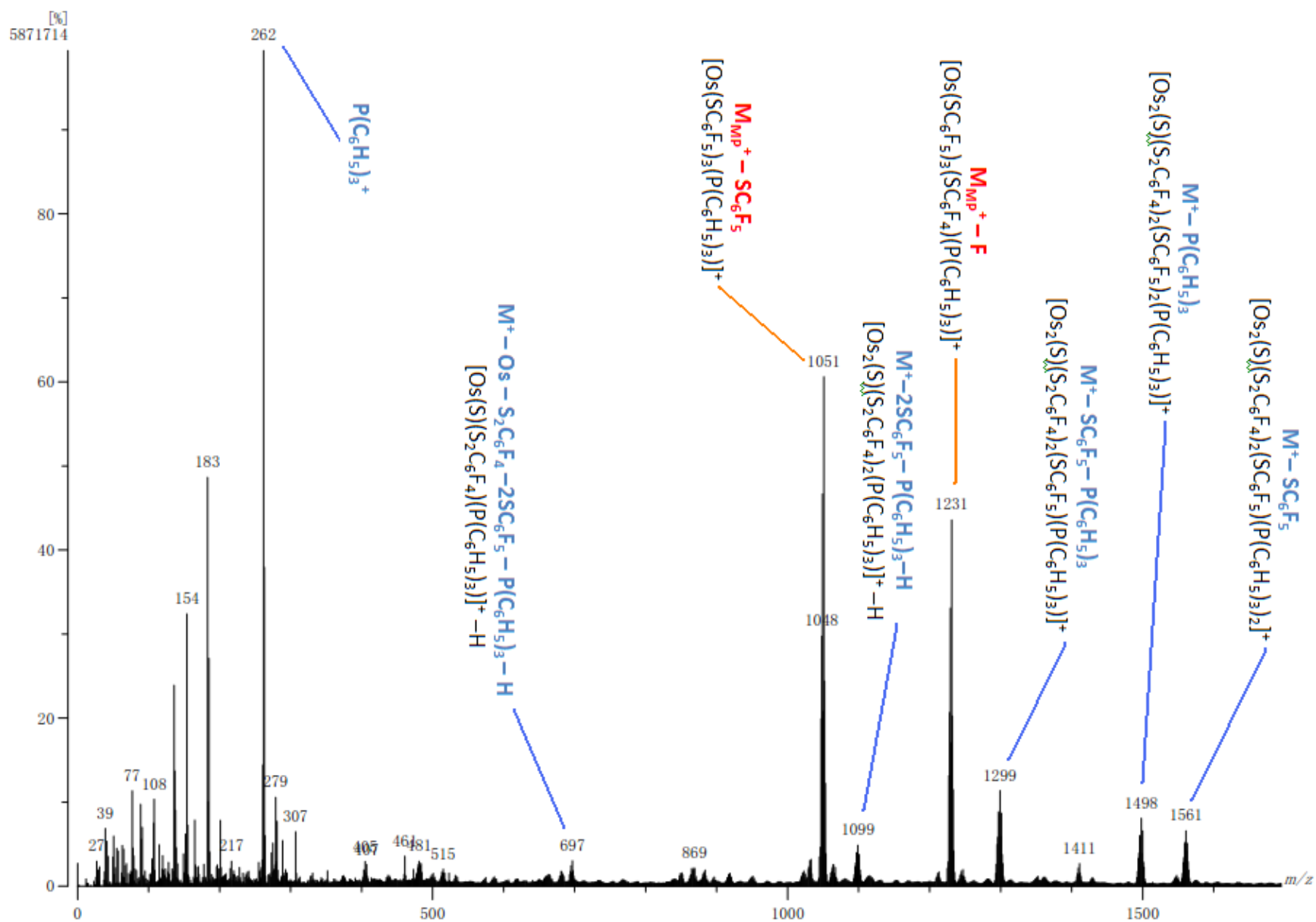


Figura 2.2.11 Espectro de masas-FAB⁺ de $[(P(C_6H_5)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4S)Os(SC_6F_5)(P(C_6H_5)_3)]$ 5b

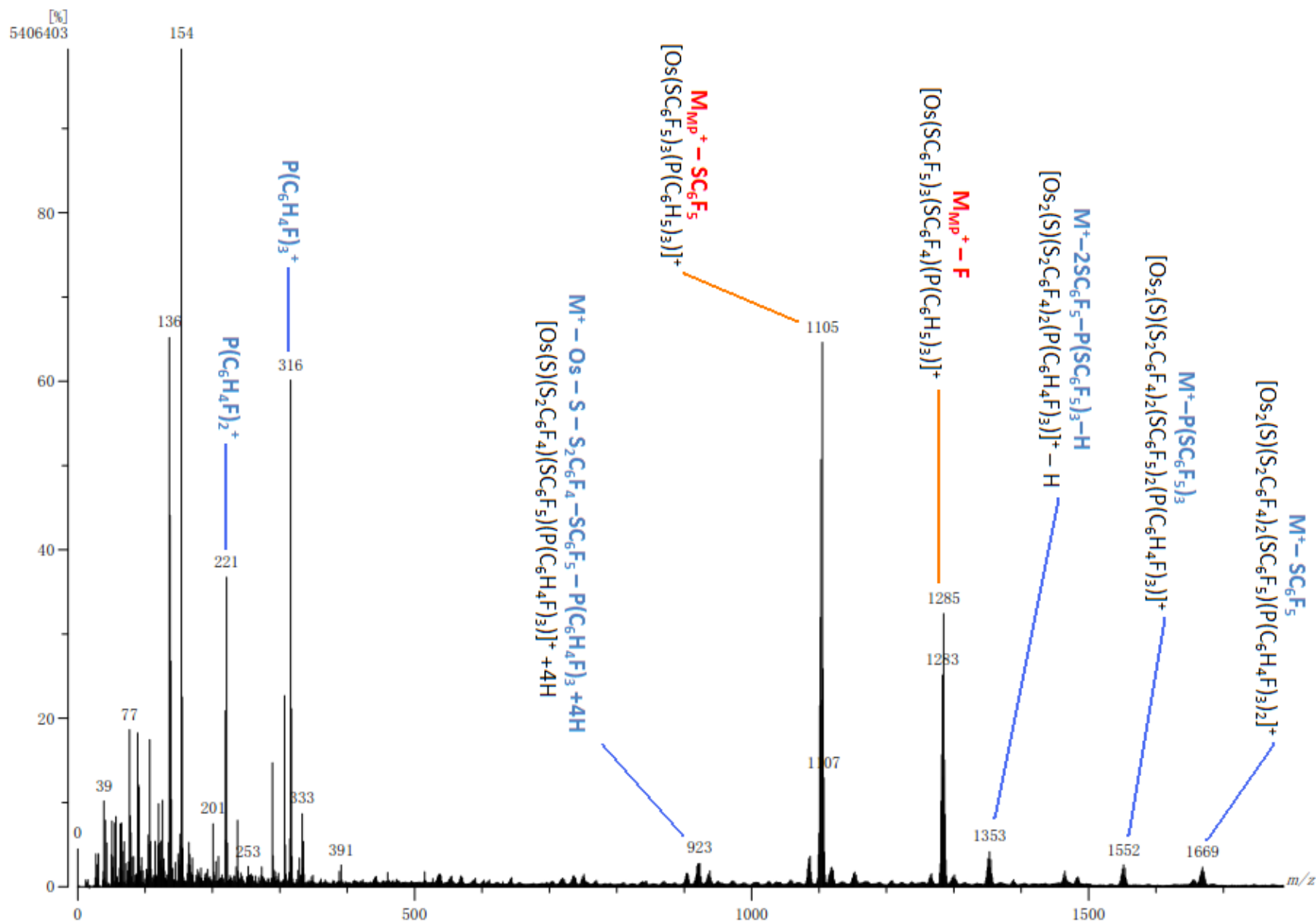


Figura 2.2.12 Espectro de masas-FAB⁺ de $[(P(C_6H_4F)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4S)Os(SC_6F_5)(P(C_6H_4F)_3)]$ **6b**

Tabla 2.2.4 Iones observados por espectrometría de masas-FAB⁺ de los compuestos **4a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z del ion observado	Intensidad (%)
[Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄CH₃)₃)] 4a			
M ⁺	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	1106	18%
M ⁺ - CH ₃	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ (C ₆ H ₄))] ⁺	1091	2%
M ⁺ - C ₆ F ₅	[Os(S)(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	939	2%
M ⁺ - SC ₆ F ₅	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	907	8%
M ⁺ - SC ₆ F ₅ - C ₆ F ₅ - H	[Os(S)(S ₂ C ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺ - H	739	8%
M ⁺ - 2SC ₆ F ₅	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)] ⁺	708	5%
M ⁺ - 2SC ₆ F ₅ - C ₆ H ₄ CH ₃ - 2H	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂)] ⁺ - 2H	615	3%
P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ ⁺	304	100 %
P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ ⁺	P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ ⁺	213	56%
[Os(S₂C₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄F)₃)] 6a			
M ⁺	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺	1118	18%
M ⁺ - SC ₆ F ₅	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺	919	4%
M ⁺ - SC ₆ F ₅ - C ₆ F ₅ - H	[Os(S)(S ₂ C ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺ - H	751	4%
M ⁺ - 2SC ₆ F ₅ - 3H	[Os(S ₂ C ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₄ F) ₃)] ⁺ - 3H	717	2%
P(C ₆ H ₄ F) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₄ F) ₃ ⁺	316	36%
P(C ₆ H ₄ F) ₂ ⁺	P(C ₆ H ₄ F) ₂ ⁺	221	19%

Ion observado	Fórmula	Valor m/z del ion observado	Intensidad (%)
[[P(C₆H₄CH₃)₃](SC₆F₅)(S₂C₆F₄)Os(μ-S)(μ-SC₆F₄S)Os(SC₆F₅)(P(C₆H₄CH₃)₃)] 4b			
M ⁺ (no observado)	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃) ₂] ⁺	1844	0
M ⁺ - SC ₆ F ₅	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃) ₂] ⁺	1645	≈1%
M ⁺ - SC ₆ F ₅ - P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃) ⁺	1341	2%
M ⁺ - 2SC ₆ F ₅ - P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ - H	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃) ⁺ - H	1141	≈1%
M ⁺ - Os - 2SC ₆ F ₅ - (S ₂ C ₆ F ₄) - P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ - 3H	[Os(S)(S ₂ C ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃) ⁺ - 3H	737	≈1%
P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ ⁺	304	32%
P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ ⁺	P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ ⁺	213	13%
[[P(C₆H₅)₃](SC₆F₅)(S₂C₆F₄)Os(μ-S)(μ-SC₆F₄S)Os(SC₆F₅)(P(C₆H₅)₃)] 5b			
M ⁺ (no observado)	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃) ₂] ⁺	1760	0
M ⁺ - SC ₆ F ₅	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂] ⁺	1561	8%
M ⁺ - P(C ₆ H ₅) ₃	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺	1498	9%
M ⁺ - SC ₆ F ₅ - P(C ₆ H ₅) ₃	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺	1299	11%
M ⁺ - 2SC ₆ F ₅ - P(C ₆ H ₅) ₃ - H	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺ - H	1099	5%
M ⁺ - Os - S ₂ C ₆ F ₄ - 2SC ₆ F ₅ - P(C ₆ H ₅) ₃ - H	[Os(S)(S ₂ C ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺ - H	697	3%
P(C ₆ H ₅) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₅) ₃ ⁺	262	100%
M _{MP} ⁺ - F	[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (SC ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺	1231	60%
M _{MP} ⁺ - SC ₆ F ₅	[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺	1051	43%
[[P(C₆H₄F)₃](SC₆F₅)(S₂C₆F₄)Os(μ-S)(μ-SC₆F₄S)Os(SC₆F₅)(P(C₆H₄F)₃)] 6b			
M ⁺ (no observado)	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃) ₂] ⁺	1868	0
M ⁺ - SC ₆ F ₅	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ F) ₃) ₂] ⁺	1669	2%
M ⁺ - P(C ₆ H ₄ F) ₃	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃) ⁺	1552	3%
M ⁺ - 2SC ₆ F ₅ - P(C ₆ H ₄ F) ₃ - H	[Os ₂ (S)(S ₂ C ₆ F ₄) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃) ⁺ - H	1353	4%
M ⁺ - Os - S - S ₂ C ₆ F ₄ - SC ₆ F ₅ - P(C ₆ H ₄ F) ₃ + 4H	[Os(S)(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ F) ₃) ⁺ + 4H	923	2%
P(C ₆ H ₄ F) ₃ ⁺	P(C ₆ H ₄ F) ₃ ⁺	316	46%
P(C ₆ H ₄ F) ₂ ⁺	P(C ₆ H ₄ F) ₂ ⁺	221	60%
M _{MP} ⁺ - F	[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (SC ₆ F ₄)(P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺	1231	63%
M _{MP} ⁺ - SC ₆ F ₅	[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (P(C ₆ H ₅) ₃) ⁺	1051	31%

2.2.4 Estudios de Difracción de Rayos-X

Los estudios en fase sólida se pudieron lograr para los compuestos **4b** y **5b** siendo dos complejos dinucleares de osmio, además del complejo monometálico de osmio **6a**.

La cristalización de estos compuestos se logró por medio de la evaporación lenta del eluyente utilizado para su separación, hexano/acetona en proporción 7:1. Con esta técnica se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos-X y, posteriormente, se llevó a cabo la determinación estructural en fase sólida.

Las Figuras 2.2.13 y 2.2.14 muestran un arreglo espacial asimétrico para cada una de los complejos **4b** y **5b**, que contienen dos átomos de osmio unidos por un puente sulfuro (S1) y por un puente tiolato (S2) de un ligante ditiolato, este último a su vez actúa como ligante bidentado hacia uno de los centros metálicos.

Uno de los dos centros metálicos es hexacoordinado con una geometría pseudooctaédrica, mientras que el otro mantiene la pentacoordinación con una geometría de bipirámide trigonal. En general, el osmio pentacoordinado Os1 posee longitudes de enlace similares a los compuestos de partida, mientras que el osmio hexacoordinado Os2 presenta longitudes de enlace alargadas.

Los enlaces Os1-P1 de los compuestos **4b** y **5b** tienen distancias aproximadas a 2.3561 Å y 2.3537 Å respectivamente, pero estas longitudes se ven alargadas para los enlaces Os2-P2, midiendo 2.3933 Å y 2.3990 Å para **4b** y **5b**, respectivamente. Este estiramiento se debe probablemente por consecuencia en el incremento del número de coordinación y/o por efectos estéricos.

Con respecto a las longitudes de enlace entre el osmio y los ligantes tiolato, los enlaces de los compuestos de partida son de alrededor de 2.20 Å, siendo algo distintos en los compuestos **4b** y **5b**. Los enlaces Os1-S2 son de 2.3897 Å y 2.3917 Å para **4b** y **5b**, respectivamente, siendo un enlace particularmente largo debido a que el S2 posee tres enlaces, fungiendo como puente entre los centros metálicos y puenteando el osmio pentacoordinado y un anillo aromático. Al tener dos centros metálicos y un anillo unidos a él, el S2 deberá alargar sus enlaces para reducir el impedimento estérico, y la tensión anular de los dos anillos que está formando. Esto se puede corroborar por la distancia de enlace S2-C2, que es el enlace S-C más largo en ambos compuestos,

siendo de 1.78 Å aproximadamente. Por otra parte, los enlaces entre el osmio pentacoordinado y el azufre del ligante tiolato son aproximadamente de 2.22 Å.

Los ángulos de enlace de estos compuestos muestran que las geometrías de ambos centros metálicos están distorsionadas. Para el compuesto **4b**, las posiciones axiales en el centro metálico pentacoordinado están ocupadas por los átomos P1 y S2, y teniendo un ángulo de enlace P1-Os1-S2 de 171.05°, lo cual implica una bipirámide trigonal distorsionada, y de manera similar para el compuesto **5b** con un ángulo de enlace de 172.68°. Se puede corroborar la distorsión angular con la medición del ángulo S1-Os1-S2 de 80.41° para **4b** y 80.35° para **5b**. Los ángulos de enlace que guardan las posiciones ecuatoriales (S1, S3 y S4) en ambos compuestos son cercanos a los 120°.

La geometría pseudooctaédrica en torno a los centros metálicos Os2 también está distorsionada. Ninguno de los ligantes guarda un ángulo de enlace de 180° con su respectivo ligante trans: los ángulos S1-Os2-S5 son de 160.94° en **4b** y 163.93° en **5b**, los ángulos de enlace S2-Os2-S7 tienen ángulos de 159.03° y 156.22° en **4b** y **5b** respectivamente, y finalmente en los ángulos S6-Os2-P2 que poseen los ángulos de enlace de 174.99° para **4b** y 177.83° para **5b**.

Se puede apreciar en las estructuras que se forma un metalociclo de 4 miembros entre los dos centros de osmio y dos azufres. Este ciclo tiene ángulos cerrados, siendo de 80.41° y 80.35° de los ángulos S1-Os1-S2 de **4b** y **5b** respectivamente, y de 73.13° y de 74.04° para los ángulos de enlace S1-Os2-S2 de **4b** y **5b** respectivamente.

Puesto que la distancia entre los centros metálicos de 3.369 Å para **4b** y de 3.372 Å para **5b** (calculadas por Ley de cosenos) es mayor a la distancia de enlace Os-Os reportada (aproximadamente 2.80 Å)⁴¹, y que además al superar la suma de los radios de Van der Waals de los átomos de osmio, con un valor de 4.32 Å, es seguro mencionar que el espaciamiento es demasiado grande para que pueda existir una interacción enlazante entre los centros metálicos.

Una diferencia estructural entre el compuesto **4b** y **5b**, es que los tiolatos libres (S4 y S7) no están direccionados de la misma manera. En las Figuras 2.2.13 y 2.2.14 muestra a las estructuras sin las fosfinas para mayor claridad, dejando únicamente a los centros metálicos, los fósforos de las fosfinas y los grupos perfluorotiofenolatos y perfluoroditiofenolatos. Se puede apreciar que sin las fosfinas, estos compuestos deberían ser iguales (debido a que su única

diferencia atómica son los sustituyentes *para* en las fosfinas), pero los grupos perfluorotiofenolatos están invertidos en el **4b** comparados con los **5b**.

Finalmente, la estructura del compuesto **6a** muestra un complejo pentacoordinado con una geometría bipirámide trigonal. Se puede apreciar similitudes con respecto a la estructura análoga previamente reportada por nuestro grupo de investigación, siendo el compuesto **4a**⁶. Las longitudes de enlace Os-P son de 2.386(2) Å y 2.375(4) Å para **4a** y **6a** respectivamente. Los enlaces Os-S_{ax} (que forma parte del ligante bidentado ⁻²S₂C₆F₄) son los más largos en ambos compuestos, midiendo 2.382(2) Å y 2.367(4) Å en **4a** y **6a** respectivamente, mientras que los enlaces Os-S_{eq} del mismo ligante son (para **4a** y **6a** respectivamente) de 2.190(2) Å y 2.204(4) Å, siendo las distancias Os-S más cortas en ambas estructuras. Finalmente, las longitudes de enlace Os-S de los ligantes tiolato miden 2.224(2) Å y 2.225(2) en el compuesto **4a**, y 2.229(4) Å y 2.211(4) Å en el compuesto **6a**. Los ángulos de enlace entre las posiciones axiales (ángulo S_{ax}-Os-P) son de 175.73(8)° en la estructura reportada **4a**, y de 177.35° en el compuesto **6a**. Los ángulos S_{eq}-Os-S_{eq} son cercanos a 120°, sugiriendo un distanciamiento equitativo entre ligantes ecuatoriales.

La tabla 2.2.5 indica los parámetros de celda para estos compuestos **4b**, **5b** y **6a**, mientras que las tablas 2.2.7 a 2.2.9 enlistan las distancias y ángulos de enlaces de cada estructura.

Tabla 2.2.5 Parámetros de celda de los compuestos **4b**, **5b** y **6a**.

	4b [(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)(SC ₆ F ₅)(S ₂ C ₆ F ₄) Os(μ-S)(μ-SC ₆ F ₄ S) Os(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)]	5b [(P(C ₆ H ₅) ₃)(SC ₆ F ₅)(S ₂ C ₆ F ₄) Os(μ-S)(μ-SC ₆ F ₄ S) Os(SC ₆ F ₅)(P(C ₆ H ₅) ₃)]	6a [Os(S ₂ C ₆ F ₄)(SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)]
Sistema cristalino	N/A	N/A	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ /c	P-1
R (%)	--	--	--
a [Å]	15.1056(3)	11.2887(2)	10.49998(5)
b [Å]	15.9307(2)	22.8064(4)	11.6790(5)
c [Å]	16.6807(4)	23.8227(4)	16.2978(9)
α [°]	89.3893(16)	90	80.021(4)
β [°]	63.983(2)	102.9173(18)	71.303(5)
γ [°]	83.8213(15)	90	72.128(4)
Volumen de celda [Å³]	3583.36	5978.06	1795(17)

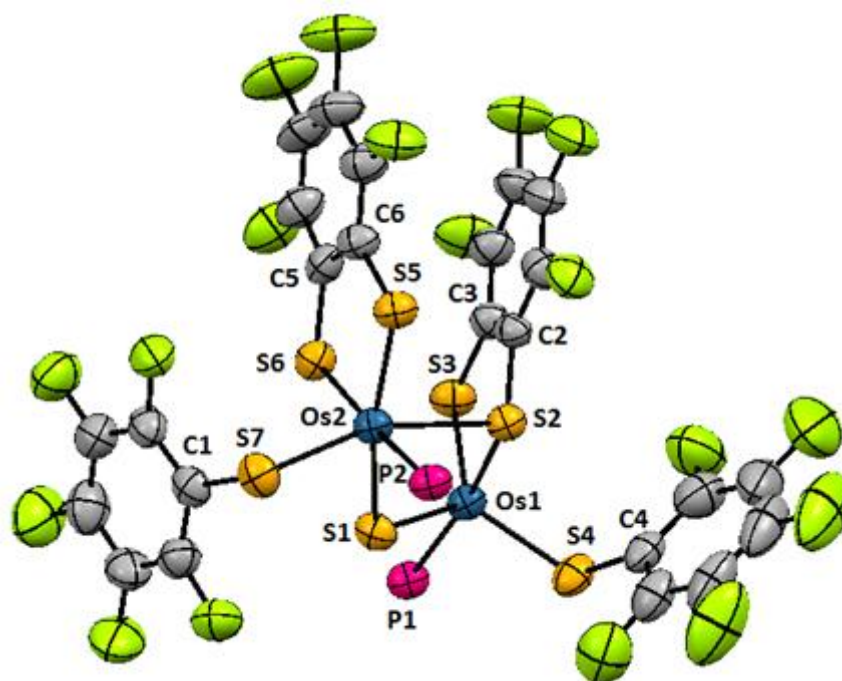
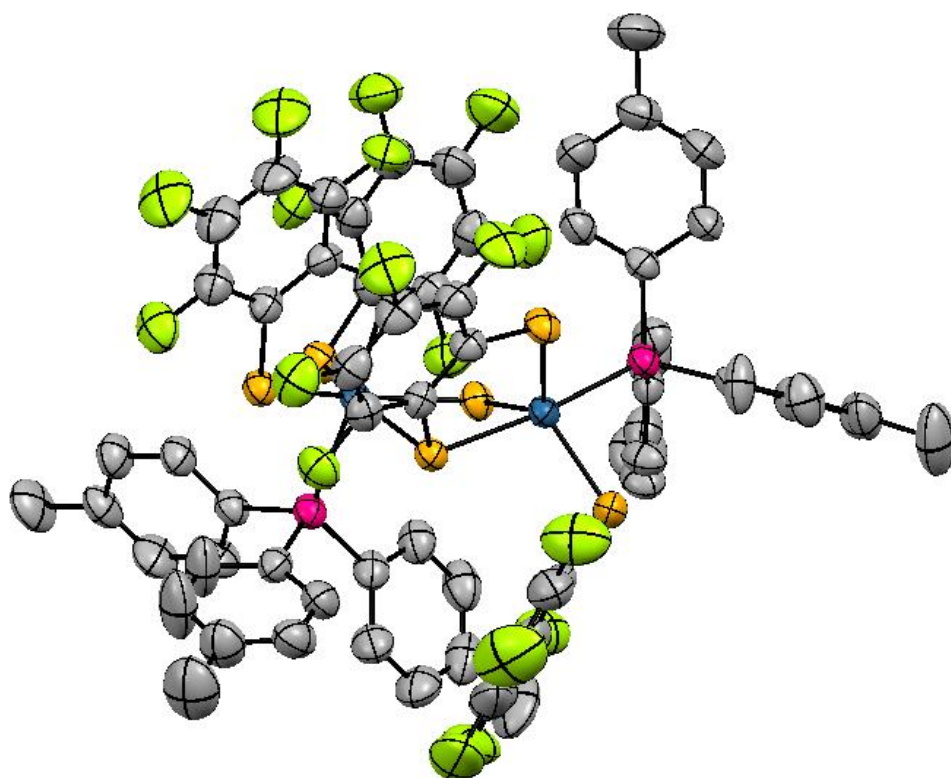


Figura 2.2.13 Estructura de rayos-X del compuesto $[(P(C_6H_4CH_3)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4)Os(SC_6F_5)(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ **4b** (arriba) y estructura de rayos-X de **4b** sin los grupos fosfina (abajo)

Tabla 2.2.6 Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[(P(C_6H_4CH_3)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4S)Os(SC_6F_5)(P(C_6H_4CH_3)_3)]$ **4b**

Longitudes de enlace (Å)					
Os1-S1	2.1842	Os2-S1	2.3948	S2-C2	1.7776
Os1-S2	2.3897	Os2-S2	2.5626	S3-C3	1.7746
Os1-S3	2.2065	Os2-S5	2.2469	S4-C4	1.7706
Os1-S4	2.2270	Os2-S6	2.3560	S5-C5	1.7368
Os1-P1	2.3561	Os2-S7	2.2893	S6-C6	1.7254
		Os2-P2	2.3933	S7-C1	1.7773
P1-C7	1.8318	P1-C8	1.8141	P1-C9	1.8139
P2-C10	1.8259	P2-11	1.8327	P2-C12	1.8175
Ángulos de enlace (°)					
S1-Os1-S2	80.41	S1-Os2-S2	73.14	Os1-S2-C2	101.64
S1-Os1-S3	118.99	S1-Os2-S5	160.94	Os1-S3-C3	105.91
S1-Os1-S4	120.36	S1-Os2-S6	83.21	Os1-S4-C4	112.43
S1-Os1-P1	91.39	S1-Os2-S7	87.89	Os1-P1-C7	112.10
S2-Os1-S3	89.09	S1-Os2-P2	101.80	Os1-P1-C8	115.43
S2-Os1-S4	98.81	S2-Os2-S5	90.58	Os1-P1-C9	113.82
S2-Os1-P1	171.05	S2-Os2-S6	90.86	Os2-S2-C2	106.21
S3-Os1-S4	120.62	S2-Os2-S7	159.03	Os2-S5-C5	106.65
S3-Os1-P1	91.80	S2-Os2-P2	90.58	Os2-S6-C6	104.19
S4-Os1-P1	88.40	S5-Os2-S6	87.28	Os2-S7-C1	108.96
Os1-S1-Os2	105.16	S5-Os2-S7	109.54	Os2-P2-C10	113.93
Os1-S2-Os2	94.51	S5-Os2-P2	87.90	Os2-P2-C11	113.77
S7-Os2-P2	84.51	S6-Os2-S7	95.80	Os2-P2-C12	117.53
		S6-Os2-P2	174.99		

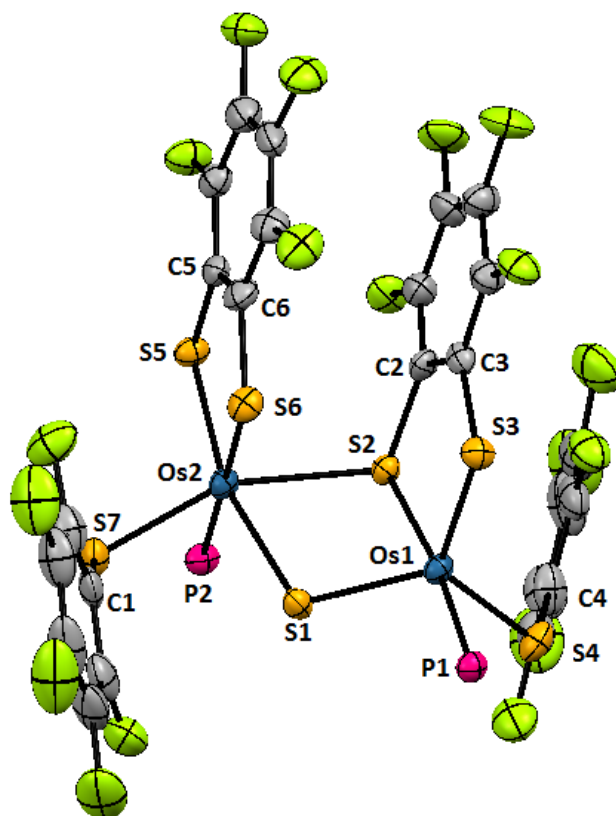
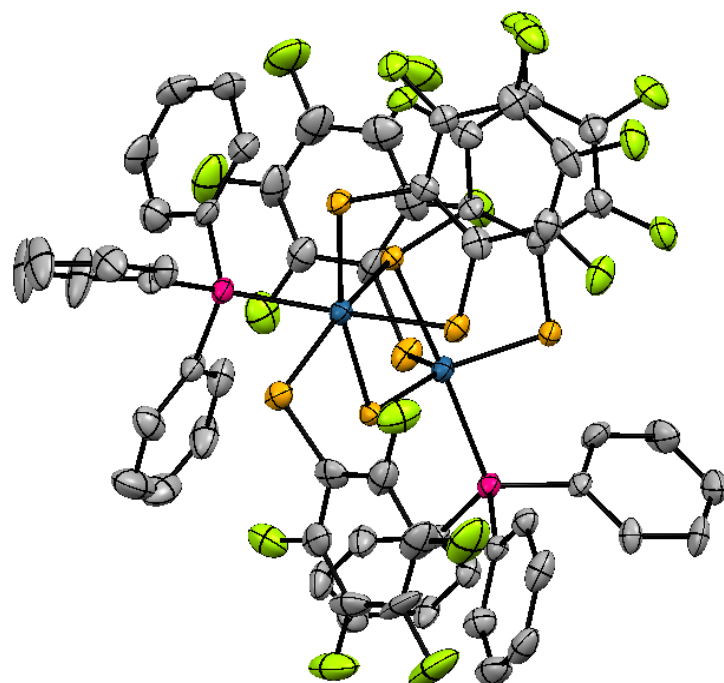


Figura 2.2.14 Estructura de rayos-X del compuesto $[(P(C_6H_5)_3)(SC_6F_5)(S_2C_6F_4)Os(\mu-S)(\mu-SC_6F_4)Os(SC_6F_5)(P(C_6H_5)_3)]$ **5b** (arriba) y Estructura de rayos-X de **5b** sin los grupos fosfina (abajo)

Tabla 2.2.7 Distancias y ángulos de enlace del compuesto [(SC₆F₅)(S₂C₆F₄)(P(C₆H₅)₃)Os(μ-S)(μ-SC₆F₄)Os(SC₆F₅)(P(C₆H₅)₃)] **5b**

Longitudes de enlace (Å)					
Os1-S1	2.1792	Os2-S1	2.3977	S2-C2	1.7820
Os1-S2	2.3917	Os2-S2	2.5054	S3-C3	1.7792
Os1-S3	2.2075	Os2-S5	2.2533	S4-C4	1.7767
Os1-S4	2.2435	Os2-S6	2.3520	S5-C5	1.7265
Os1-P1	2.3537	Os2-S7	2.2928	S6-C6	1.7309
		Os2-P2	2.3990	S7-C1	1.7613
P1-C7	1.8170	P1-C8	1.8187	P1-C9	1.8336
P2-C10	1.8324	P2-11	1.8282	P2-C12	1.8216
Ángulos de enlace (°)					
S1-Os1-S2	80.35	S1-Os2-S2	74.04	Os1-S2-C2	101.69
S1-Os1-S3	116.39	S1-Os2-S5	163.93	Os1-S3-C3	105.69
S1-Os1-S4	121.40	S1-Os2-S6	85.20	Os1-S4-C4	111.86
S1-Os1-P1	92.95	S1-Os2-S7	85.71	Os1-P1-C7	115.18
S2-Os1-S3	89.43	S1-Os2-P2	96.74	Os1-P1-C8	114.25
S2-Os1-S4	96.32	S2-Os2-S5	92.08	Os1-P1-C9	114.61
S2-Os1-P1	172.68	S2-Os2-S6	91.25	Os2-S2-C2	107.77
S3-Os1-S4	122.08	S2-Os2-S7	156.22	Os2-S5-C5	106.71
S3-Os1-P1	90.95	S2-Os2-P2	88.36	Os2-S6-C6	103.47
S4-Os1-P1	89.67	S5-Os2-S6	87.09	Os2-S7-C1	111.58
Os1-S1-Os2	105.31	S5-Os2-S7	109.49	Os2-P2-C10	119.84
Os1-S2-Os2	96.03	S5-Os2-P2	90.80	Os2-P2-C11	115.32
S7-Os2-P2	81.65	S6-Os2-S7	99.50	Os2-P2-C12	111.24
		S6-Os2-P2	177.83		

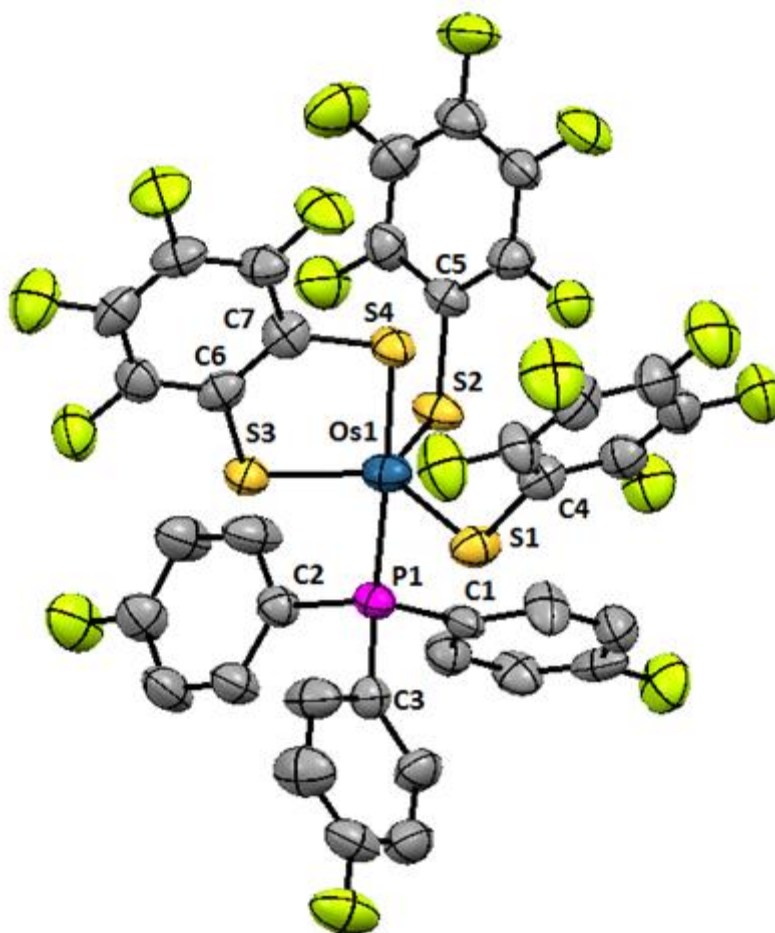


Figura 2.2.15 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **6a**

Tabla 2.2.8 Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **6a**

Longitudes de enlace (Å)					
Os1-S1	2.229(4)	P1-C1	1.836(13)	S1-C4	1.776(15)
Os1-S2	2.211(4)	P1-C2	1.842(14)	S2-C5	1.786(12)
Os1-S3	2.204(4)	P1-C3	1.814(13)	S3-C6	1.746(14)
Os1-S4	2.367(4)	Os1-P1	2.375(4)	S4-C7	1.741(15)
Ángulos de enlace (o)					
S1-Os-S4	93.99	S1-Os-S2	119.67	P1-Os-S1	86.53
S2-Os-S4	95.33	S1-Os-S3	119.95	P1-Os-S2	86.65
S3-Os-S4	87.78	S2-Os-S3	119.87	P1-Os-S3	89.71
P1-Os-S4	177.35	Os1-S1-C4	111.79	Os1-P1-C1	115.91
Os1-S4-C7	103.28	Os1-S2-C5	112.92	Os1-P1-C2	114.83
		Os1-S3-C6	107.77	Os1-P1-C3	113.78

2.2.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Se llevaron a cabo los análisis de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, para los compuestos **4a**, **5a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b**. La discusión de los estudios de RMN de los compuestos **4a**, **5a** y **6a** será analizada, con base en el arreglo espacial observado en la estructura previamente obtenida por cristalización en resultados previos a este trabajo (compuesto **4a**)⁶.

Se debe tener en consideración que debido a la poca estabilidad de los compuestos de la serie **a**, no pudieron permanecer puros en su totalidad durante los experimentos. El compuesto **5a**, siendo el menos estable de la serie **a**, precipita un sólido verde al momento de redissolver para hacer el estudio de RMN. No obstante esta descomposición, la parte soluble en el disolvente deuterado fue analizada por esta técnica espectroscópica y fue posible identificar un conjunto de señales consistentes con los compuestos análogos **4a** y **6a**.

Adicionalmente, el compuesto **4b** fue caracterizado por RMN de ^{19}F y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$. Este es el único compuesto de la serie **b** que pudo ser caracterizado debido a que los compuestos **5b** y **6b** demostraron no estar puros al momento de realizar los análisis por espectrometría de masas-FAB⁺.

Se obtuvieron espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable de los compuestos **4a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b** para analizar procesos dinámicos. Además se hicieron estudios en dos dimensiones ^{19}F - ^{19}F para los compuestos **4a**, **6a**, **4b** a temperatura variable para encontrar las correlaciones de flúores en los diferentes grupos aromáticos dentro los compuestos.

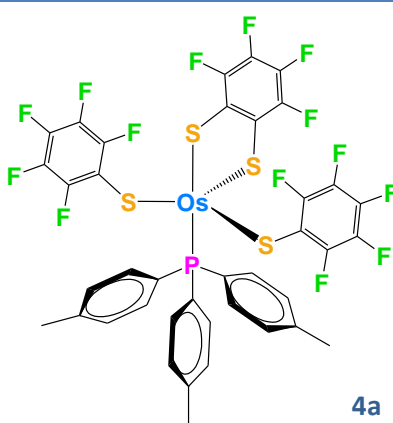
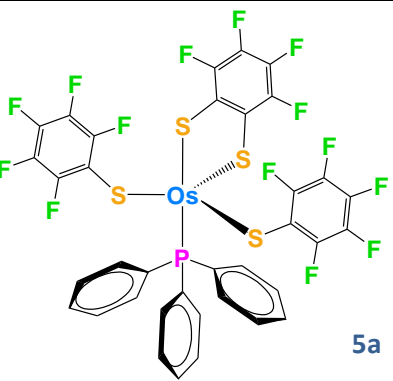
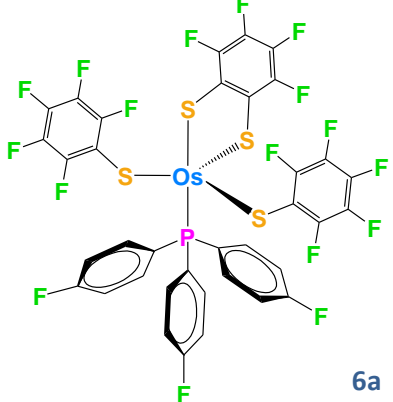
Para la obtención de los espectros, se utilizó tolueno deuterado como disolvente y tomando como referencia la señal residual de TMS, así como las señales residuales de tolueno no deuterado. La elección de tolueno deuterado fue para obtener los espectros a temperatura variable con rango desde -30°C hasta 74°C . Los espectros fueron llevados a cabo a 500 MHz en protón.

2.2.5.1 Espectroscopía de RMN de ^1H

Se llevaron a cabo los análisis de RMN de ^1H , ^{19}F y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, para los compuestos **4a**, **5a** y **6a**. Los espectros correspondientes para los compuestos de esta serie mostraron señales en la zona aromática para los protones *orto*, *meta* y *para* esperados. También se identifican los protones alifáticos provenientes de los grupo CH_3 del compuesto **4a**, que se encuentran desplazados a campo alto.

La Tabla 2.2.9 resume los datos de los espectros de RMN de ^1H (Figuras 2.16 a 2.18), y como puede observarse los valores de los desplazamientos químicos son similares en los tres casos. A campo bajo aparecen los hidrógenos que corresponden a las posiciones *orto* en las fosfinas, mientras que desplazados hacia campo alto se encuentran los protones *meta*. Todas estas señales son multipletes debido a su naturaleza aromática, y que poseen acoplamiento con protones diferentes química y magnéticamente.

Tabla 2.2.6 Asignación de señales de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **4a**, **5a** y **6a**

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Integral Relativa
 <p>4a</p>	7.33	Singulete	H <i>orto</i>	6
	6.62	Singulete	H <i>meta</i>	6 (se traslapa con una señal de disolvente no deuterado)
	1.70 a 1.69	Multiplete	CH ₃ de la fosfina	9
 <p>5a</p>	7.77 a 77.2	Multiplete	H <i>orto</i>	6
	7.10	Multiplete	H <i>para</i>	3
	6.99 a 6.97	Multiplete	H <i>meta</i>	6
	 <p>6a</p>	6.83	Singulete	H <i>orto</i>
6.71		Singulete	H <i>meta</i>	6

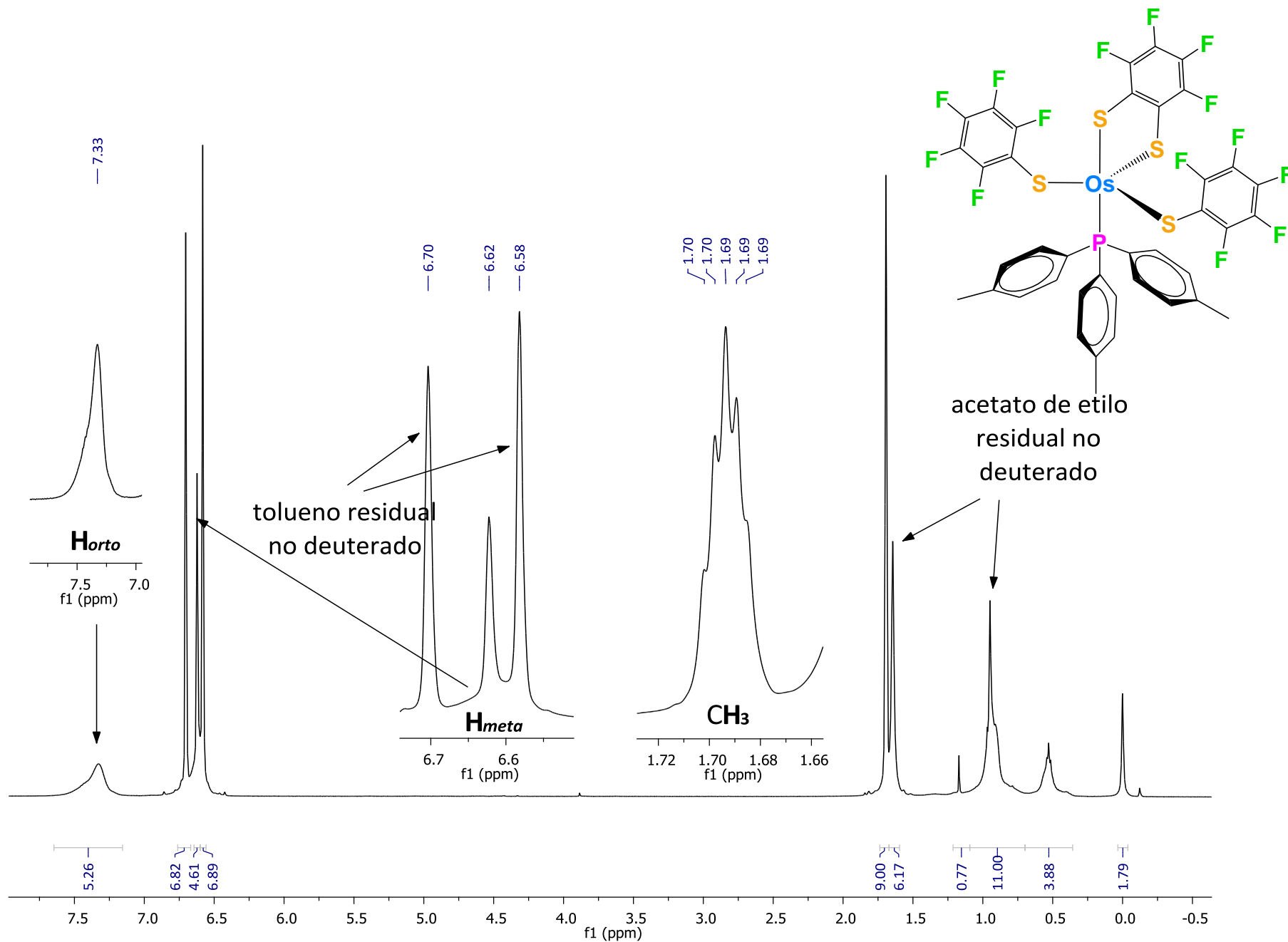


Figura 2.2.16 Espectro de RMN de ^1H a T.A. a 500 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4a**

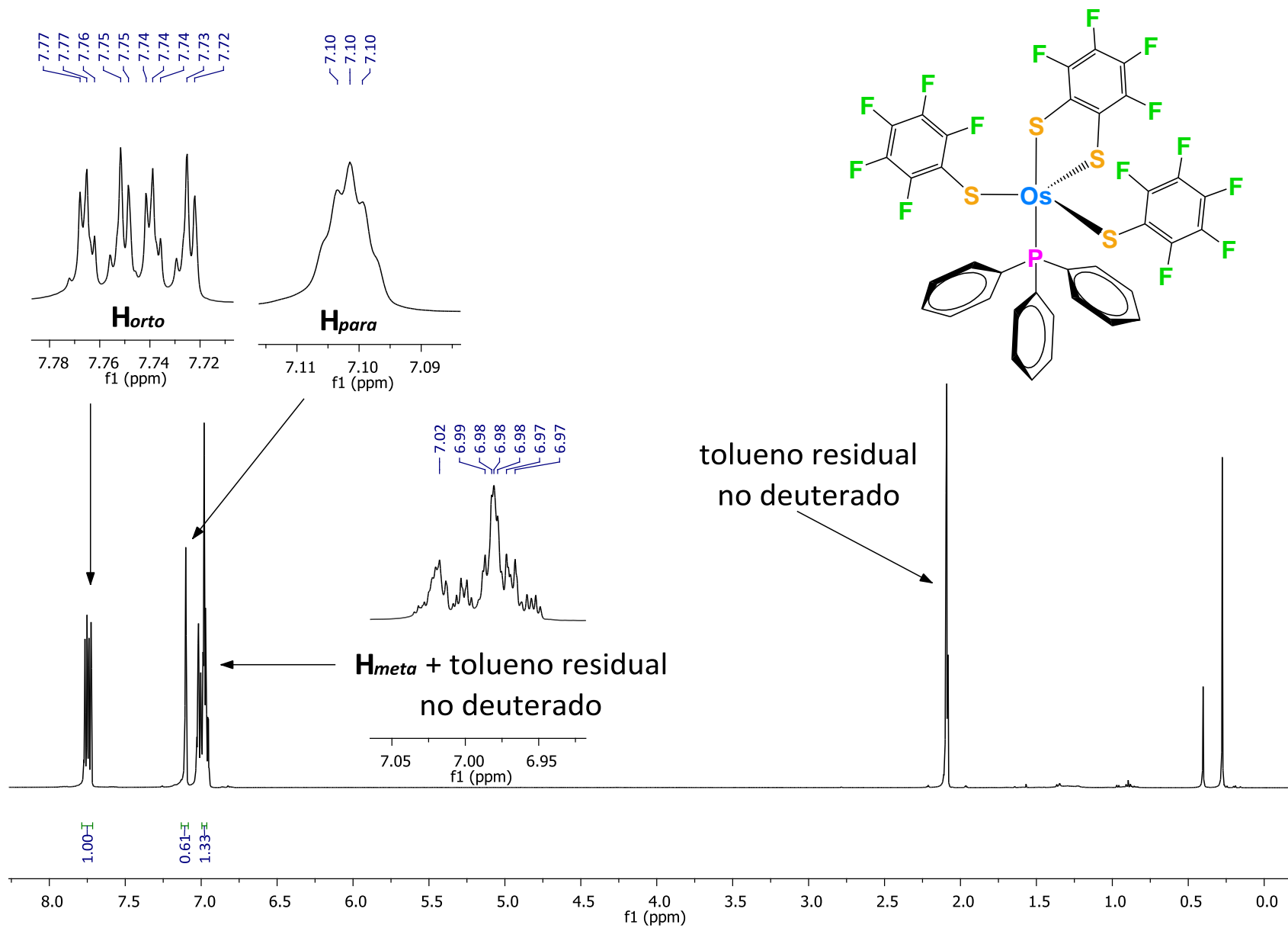


Figura 2.2.17 Espectro de RMN de ^1H a T.A. a 500 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)] \mathbf{5a}$

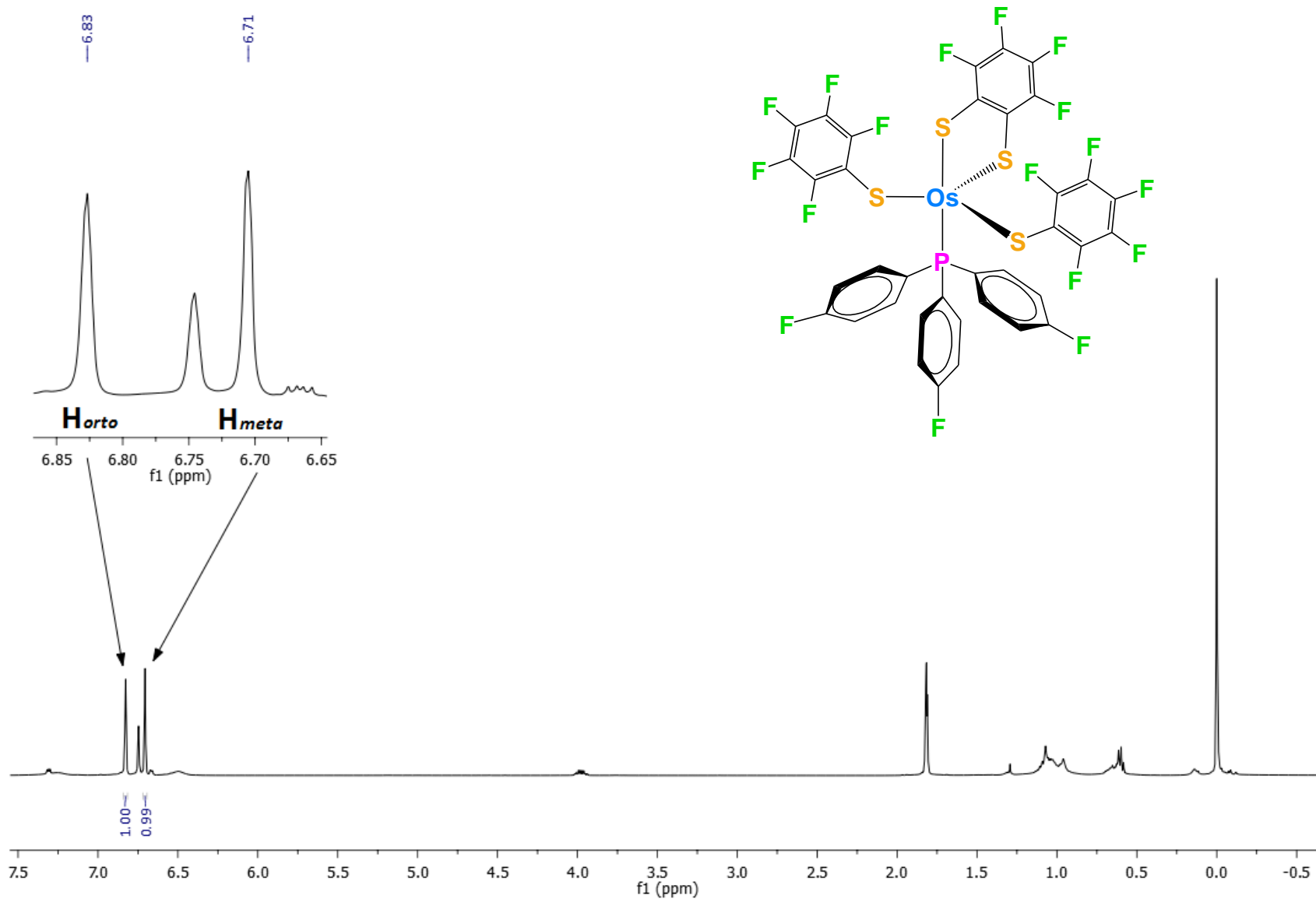


Figura 2.2.18 Espectro de RMN de ^1H a T.A. a 500 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **6a**

2.2.5.2 Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

La resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ fue realizada a 202.44 MHz. Ésta fue de ayuda para comprobar la pureza de los compuestos, y dado a que estos compuestos descomponen incluso en el tiempo de los experimentos, es notable señales ajenas a las de los compuestos esperados. Para todos los compuestos analizados por esta técnica (**4a**, **5a**, **6a** y **4b**), aparece una sola señal.

Otro detalle de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es que las señales para los compuestos **4a** y **6a** son dobletes. Esto indica algún acoplamiento similar a los que se muestran en los estudios de Arroyo *et al.* en 1996⁴⁰. Este acoplamiento poco usual en donde el fósforo se acopla a cinco enlaces con el flúor más cercano unido al azufre axial. Este comportamiento no se observa en el compuesto **5a**.

En el espectro de **4b** se esperaba por lo menos dos señales, pertenecientes a las dos fosfinas que no poseen el mismo entorno químico según la estructura de rayos-X (una fosfina está unida a un centro metálico hexacoordinado, mientras que la otra está ligada a un centro metálico pentacoordinado). Sin embargo, al igual que los compuestos de tipo **a**, la señal única indica que solo existe un tipo de fósforo en el complejo. Este comportamiento se analiza con más detalle en la Sección 2.2.5.3. Por otra parte, esta señal es singulete, lo cual significa que no hay acoplamiento entre el fósforo con algún otro núcleo.

Las Figuras 2.2.19 a 2.2.22 muestran los espectros de los compuestos, amplificando la señal más intensa para comprobar su multiplicidad.

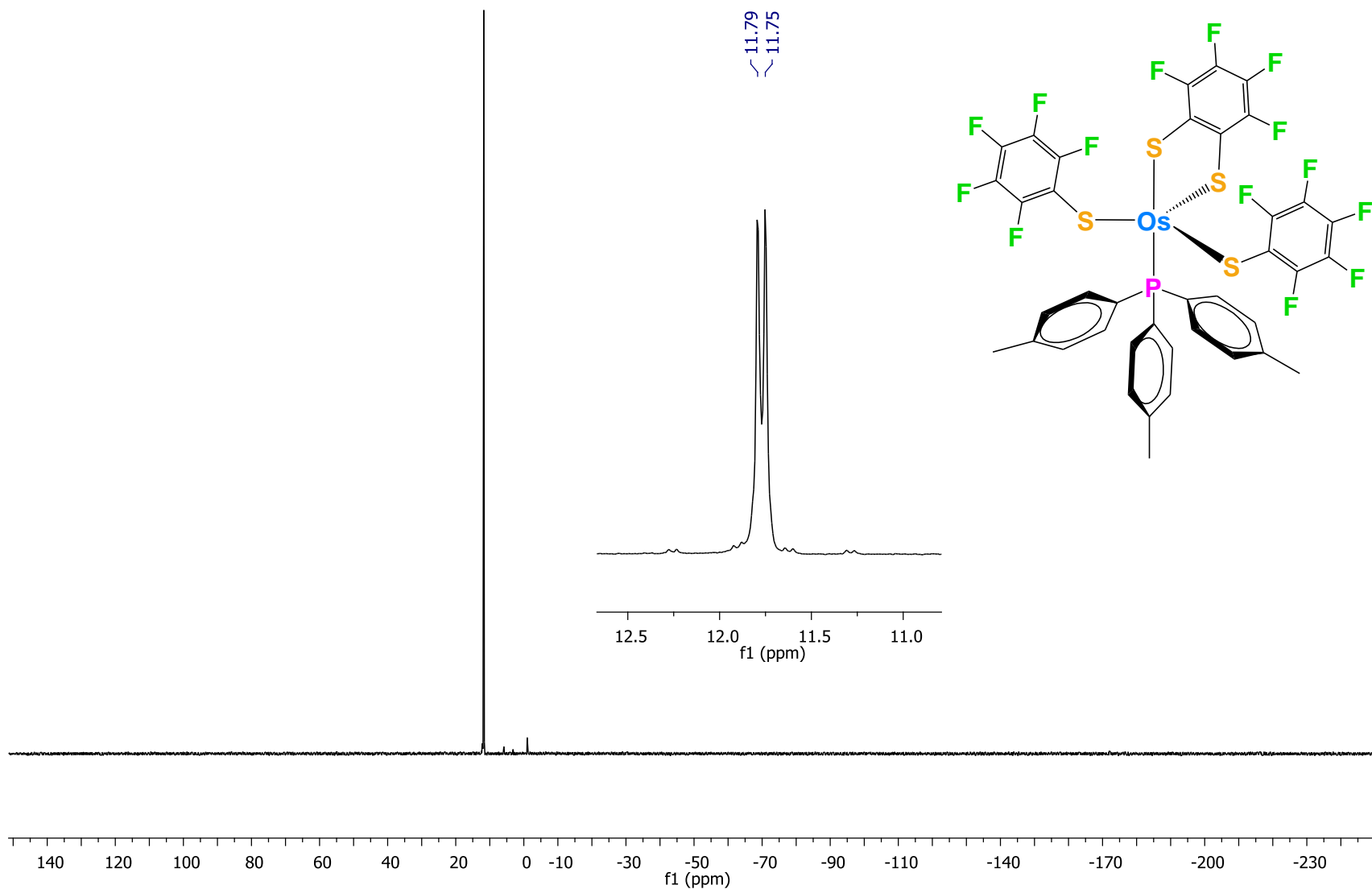


Figura 2.2.19 Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a T.A. a 202.44 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4a**

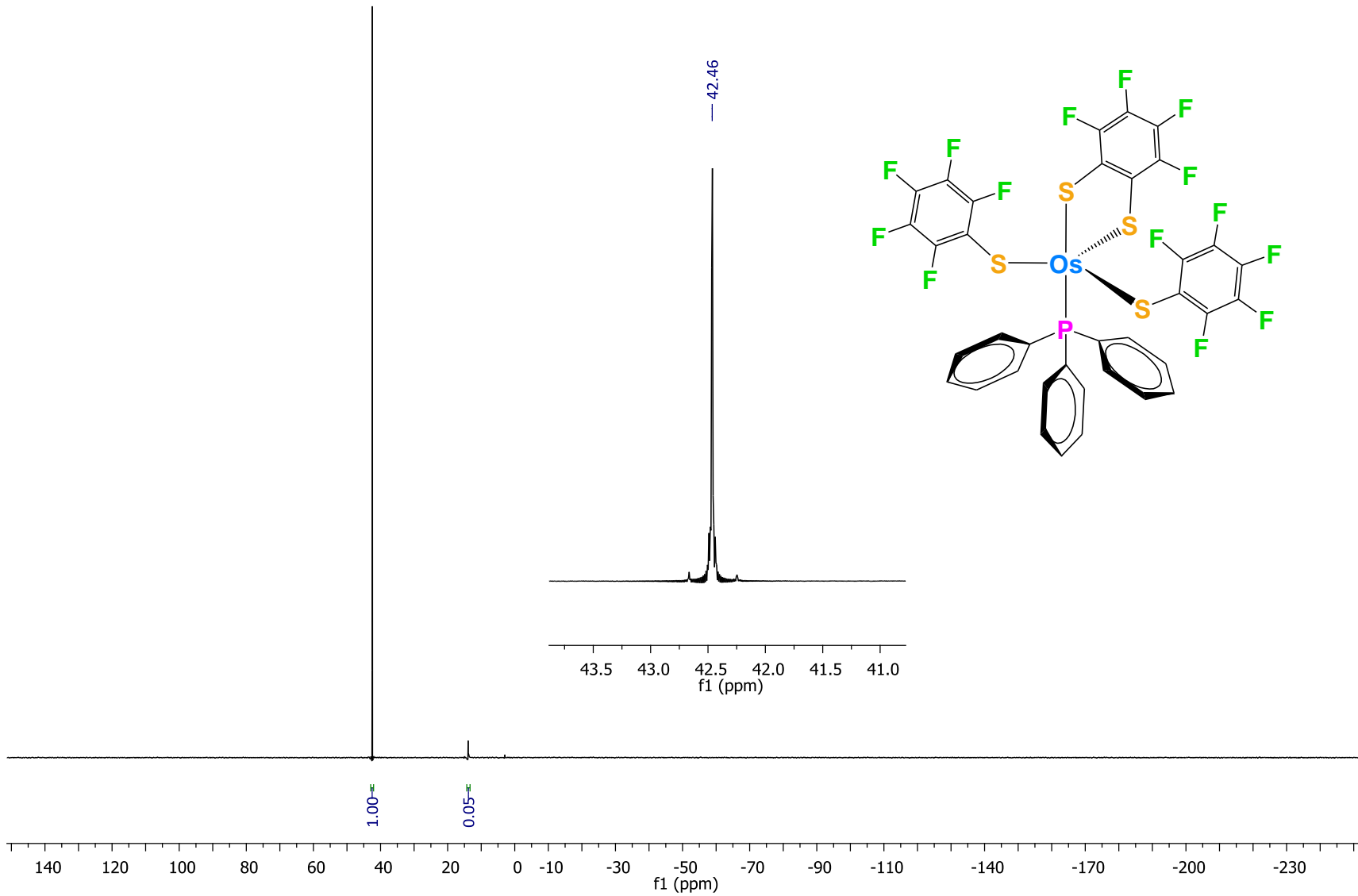


Figura 2.2.20 Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a T.A. a 202.44 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5a**

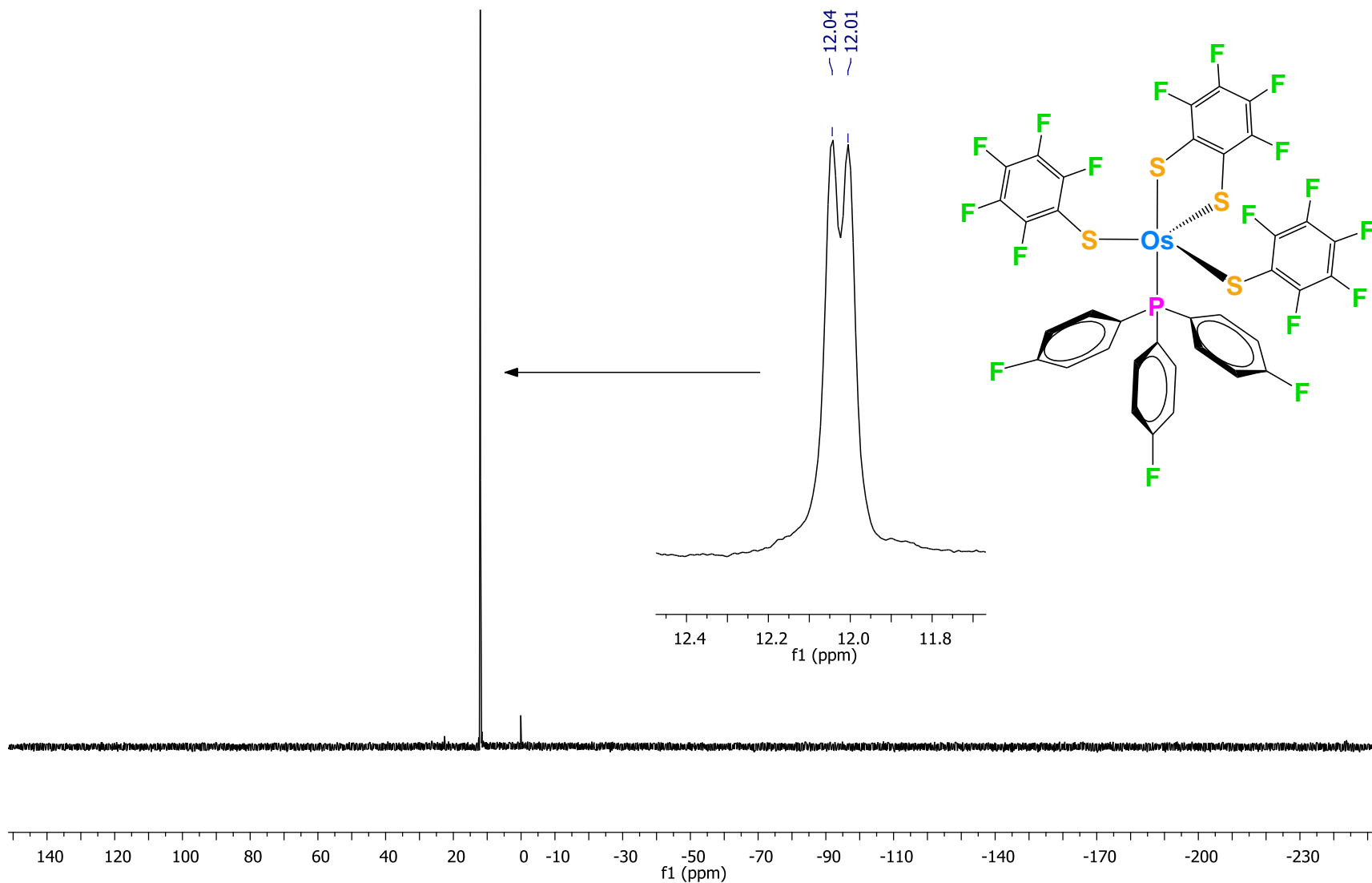


Figura 2.2.21 Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a T.A. a 202.44 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **6a**

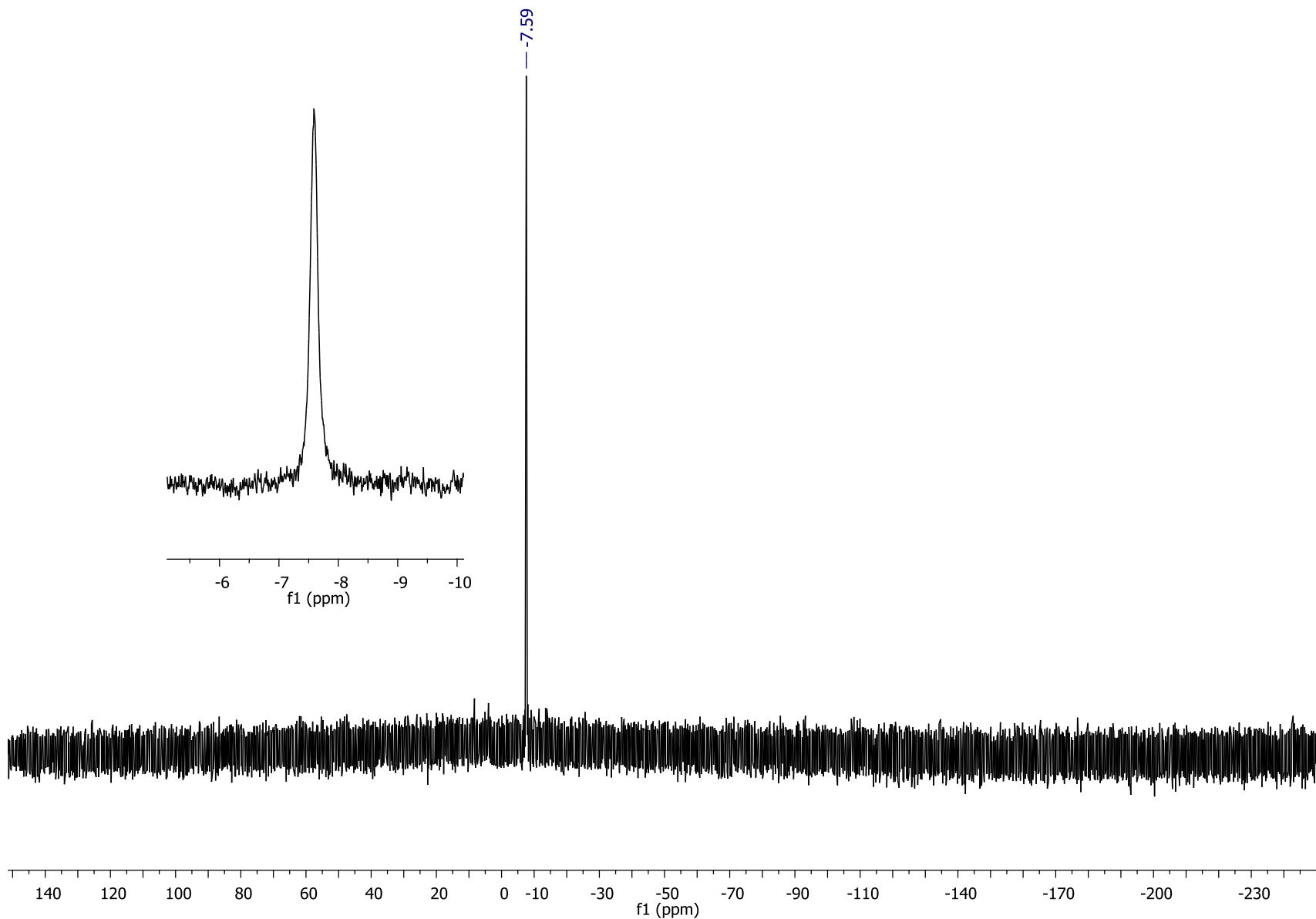


Figura 2.2.22 Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a T.A. a 202.44 MHz de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4b**

2.2.5.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F

Los análisis de resonancia magnética nuclear de ^{19}F se estudiaron para determinar si hubo activación C-F. Los espectros a temperatura ambiente fueron obtenidos originalmente en tolueno deuterado a temperatura ambiente, con la asignación correspondiente en la Tabla 2.2.10.

Los espectros para los compuestos del tipo **a** muestran cuatro señales (dos multipletes y dos tripletes) los cuales corresponden a los cuatro flúores del los anillo ditiolatos, etiquetados como F_a . Es de esperarse que estas cuatro señales no tengan el mismo desplazamiento químico o la misma multiplicidad, debido a que ninguno de los flúores de ligante ditiolato es químicamente equivalente (Figuras 2.2.24 a 2.2.27).

Debido a que los complejos tienen además ligantes perfluorotiofenolatos, es de esperarse que aparezcan las señales de los flúores *orto*, *meta* y *para*. Sin embargo en los tres casos aparecen cinco señales en vez de las tres esperadas. Las integrales relativas nos indican que estas cinco señales se encuentran en una proporción 2:2:2:2:2, integrando para los diez flúores pertenecientes a los dos ligantes perfluorofenolatos. La presencia de cinco señales en vez de tres, nos indican que los tiolatos no tienen libre giro debido al impedimento estérico del compuesto, por lo cual el arreglo espacial en la molécula en disolución diferencia a los flúores *orto* y *meta* de cada anillo. Un par de flúores *orto* (uno por cada ligante) están orientados hacia el ditiolato, mientras que el otro par está orientados en dirección opuesta; ocurriendo de la misma manera para los flúores *meta*.

Un caso particular para los compuestos **4a** y **6a** es un traslape que ocurre en las señales de un flúor *meta* y un F_a . Se puede apreciar que las señales existen debido a una integral sumada de tres unidades, cuando respectivamente tienen valores individuales de 2 y 1. Para reafirmar esta asignación, se toma como base el espectro de **5a** donde este traslape no ocurre como tal.

El compuesto **6a** muestra una señal adicional perteneciente al sustituyente *para* de la fosfina. Esta señal es un multiplete debido al acoplamiento aromático que tiene con los protones del anillo. Esta señal se encuentra desplazado hacia campo bajo al ser los flúores menos protegidos.

De acuerdo a la estructura en fase sólida obtenida por difracción de rayos-X obtenida del compuesto **4b**, se esperaba un espectro que integrara para los 18 flúores del compuesto. Ocho de estos flúores no tendrían equivalencia química con ningún otro núcleo debido a que están repartidos entre los dos ligantes ditiolato, y que además están unidos a centros metálicos distintos (uno hexacoordinado y otro a ambos centros). Dicho esto, los ocho flúores tendrían un ambiente químico distinto, y por tanto se esperarían ocho señales en relación 1:1:1:1:1:1:1:1. Aunado a esto, los dos ligantes pentafluorotiofenolatos, que también están unidos en los dos centros metálicos diferentes, tendrían que mostrar tres señales en relación 2:1:2 (señales correspondientes *orto*, *para* y *meta*) cada uno. Sin embargo, el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **4b** muestra siete señales en relación 4:2:2:2:2:2:4, no coincidiendo con las señales esperadas. La explicación de la aparición de estas siete señales es que el compuesto **4b** en disolución es un compuesto simétrico gracias al rompimiento del enlace puente que une al osmio hexacoordinado con el ligante ditiolato. De esta manera, ambos centros metálicos quedan pentacoordinados, y además cada uno contiene los mismos ligandos: un ditiolato, un tiolato y una fosfina (Figura 2.2.23).

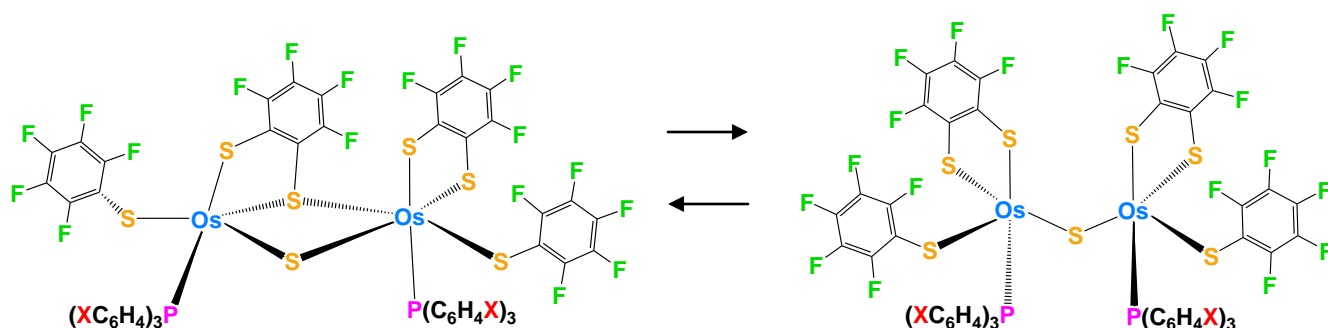
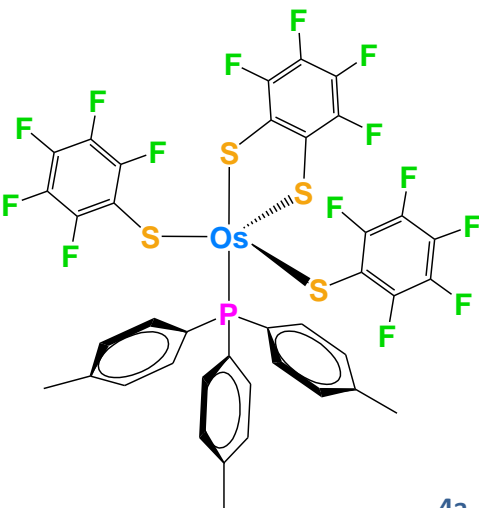
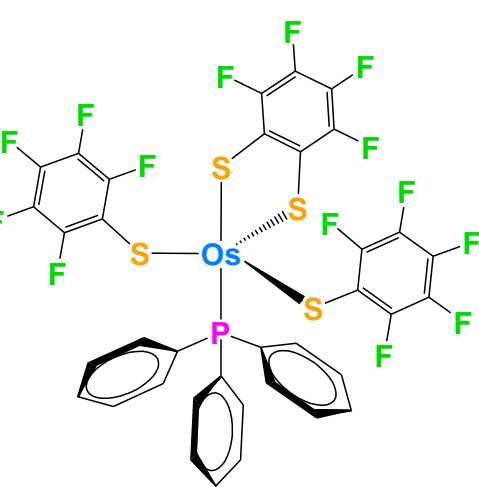
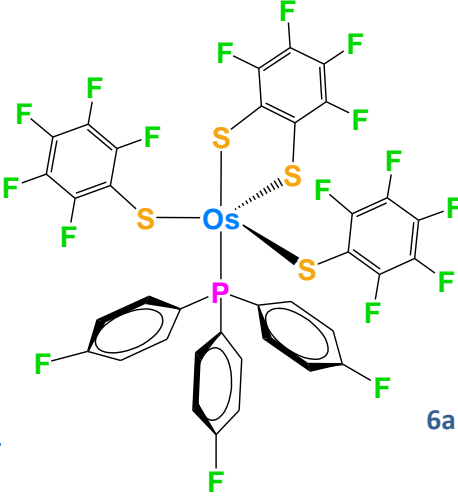
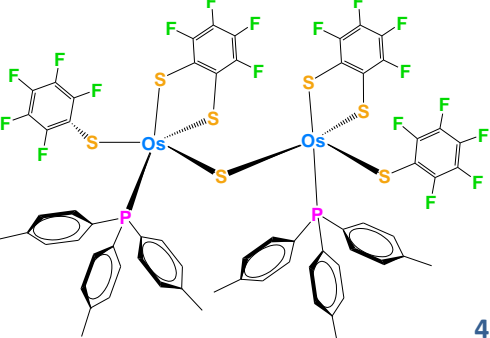


Figura 2.2.23. Propuesta del compuesto **4b** en fase sólida (izquierda) y en disolución (derecha).

Con este enlace S-Os roto, la molécula se vuelve simétrica, y por tanto muchos de los flúores se vuelven químicamente equivalentes. Los ocho flúores pertenecientes a los ligandos ditiolato muestran cuatro señales de flúores diferentes que integran en relación 2:2:2:2, y aparecerán tres señales que integran en relación 4:2:4 pertenecientes a los flúores *orto*, *para* y *meta* de los ligandos tiolato.

Tabla 2.2.10 Asignación de señales de los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **4a**, **5a** y **6a**

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Integral Relativa
 <p>4a</p>	-132.23 a -132.27	Doblete	F <i>orto</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-134.43	Singlete	F' <i>orto</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-136.65 a -136.74	Multiplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-138.07 a -138.14	Multiplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-152.05a -152.14	Triplete	F <i>para</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-157.12 a -157.21	Triplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-161.56		F <i>meta</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-162.52	Singlete ancho	F' <i>meta</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2 (se traslapa con un F _a)
	-162.62 a -162.71	Triplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1 (se traslapa con F' <i>meta</i>)
 <p>5a</p>	-132.18	Singlete	F <i>orto</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-134.29	Singlete	F' <i>orto</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-136.69 a -136.78	Multiplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-138.08 a -138.11	Multiplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-151.86 a -151.95	Triplete	F <i>para</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-156.91 a -157.00	Triplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-161.47	Singlete ancho	F <i>meta</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-162.36 a -162.45	Triplete	F _a de $^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1 (se traslapa con F' <i>meta</i>)
		Singlete ancho	F' <i>meta</i> de $^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2 (se traslapa con un F _a)

Compuesto	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Integral Relativa
 <p>6a</p>	-105.73 a -105.75	Multiplete	F <i>para</i> de la fosfina	3
	-132.35	Singlete	F <i>orto</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-134.58	Singlete	F' <i>orto</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-136.39 a -136.48	Multiplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-138.04 a -138.11	Multiplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-150.99 a -151.08	Triplete	F <i>para</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-155.98 a -156.07	Triplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-161.026	Singlete ancho	F <i>meta</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-161.68 a -161.77	Triplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	1
	-161.98	Singlete ancho	F' <i>meta</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
 <p>4b</p>	-133.15	Singlete ancho	F <i>orto</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	4
	-133.68 a -133.72	Multiplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	2
	-137.47 a -137.54	Multiplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	2
	-156.26 a -156.35	Triplete	F <i>para</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	2
	-160.02 a -160.10	Triplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	2
	-160.90 a -160.99	Triplete	F _a de ${}^-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$	2
	-163.62	Singlete ancho	F <i>meta</i> de ${}^-\text{SC}_6\text{F}_5$	4

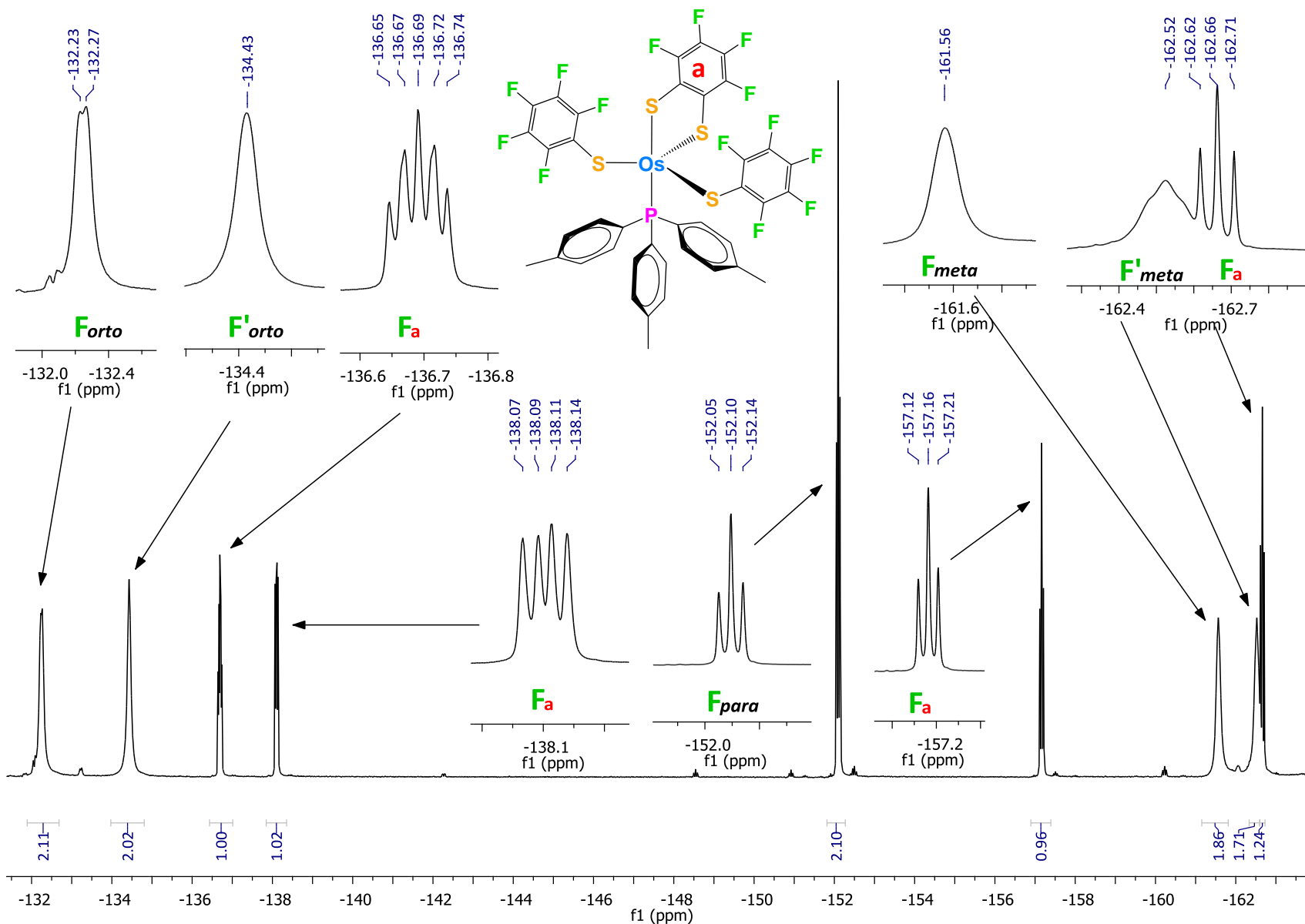


Figura 2.2.24 Espectro de RMN de ^{19}F a T.A. a 470.385 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4a**

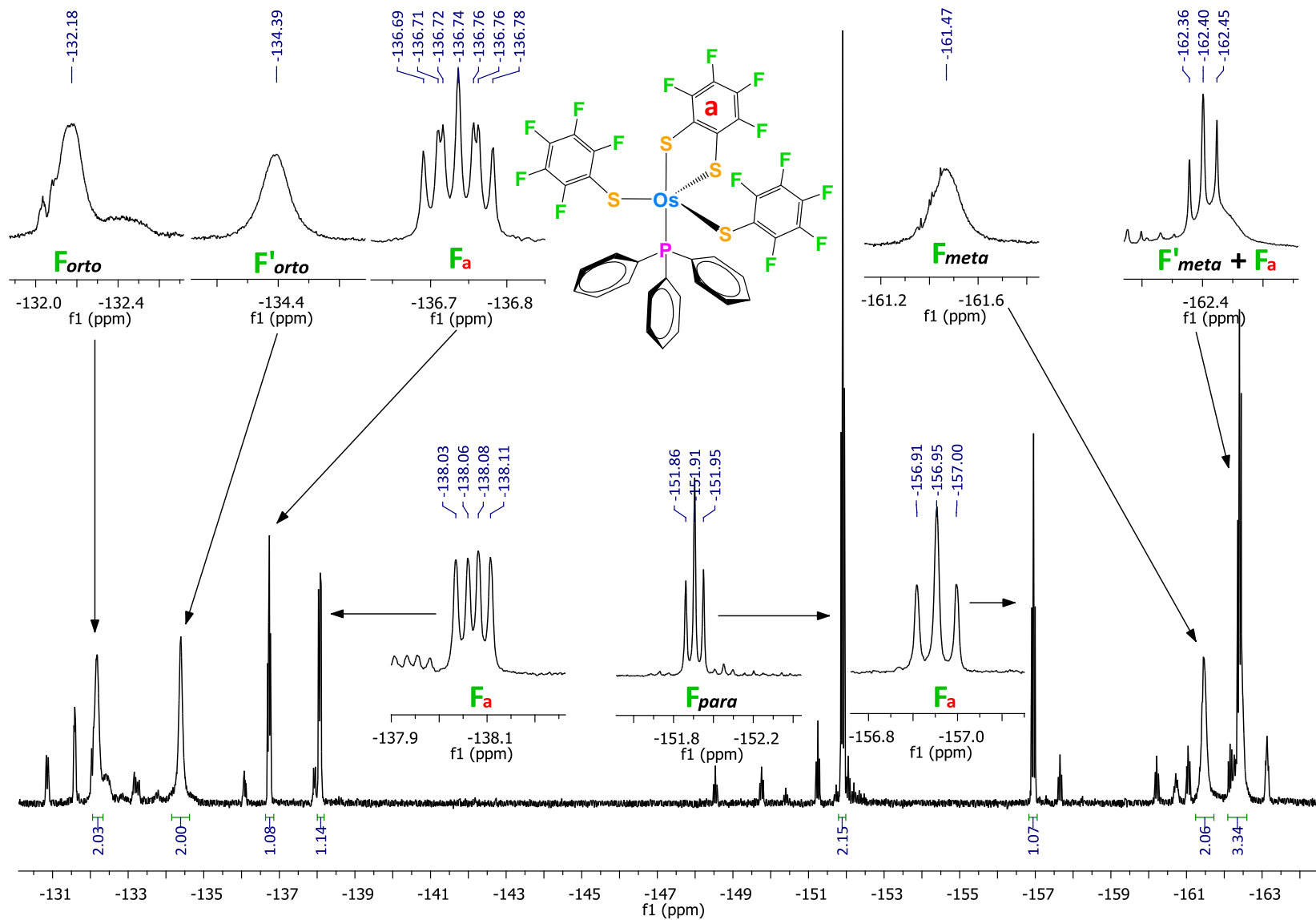


Figura 2.2.25 Espectro de RMN de ^{19}F a T.A. a 470.385 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5a**

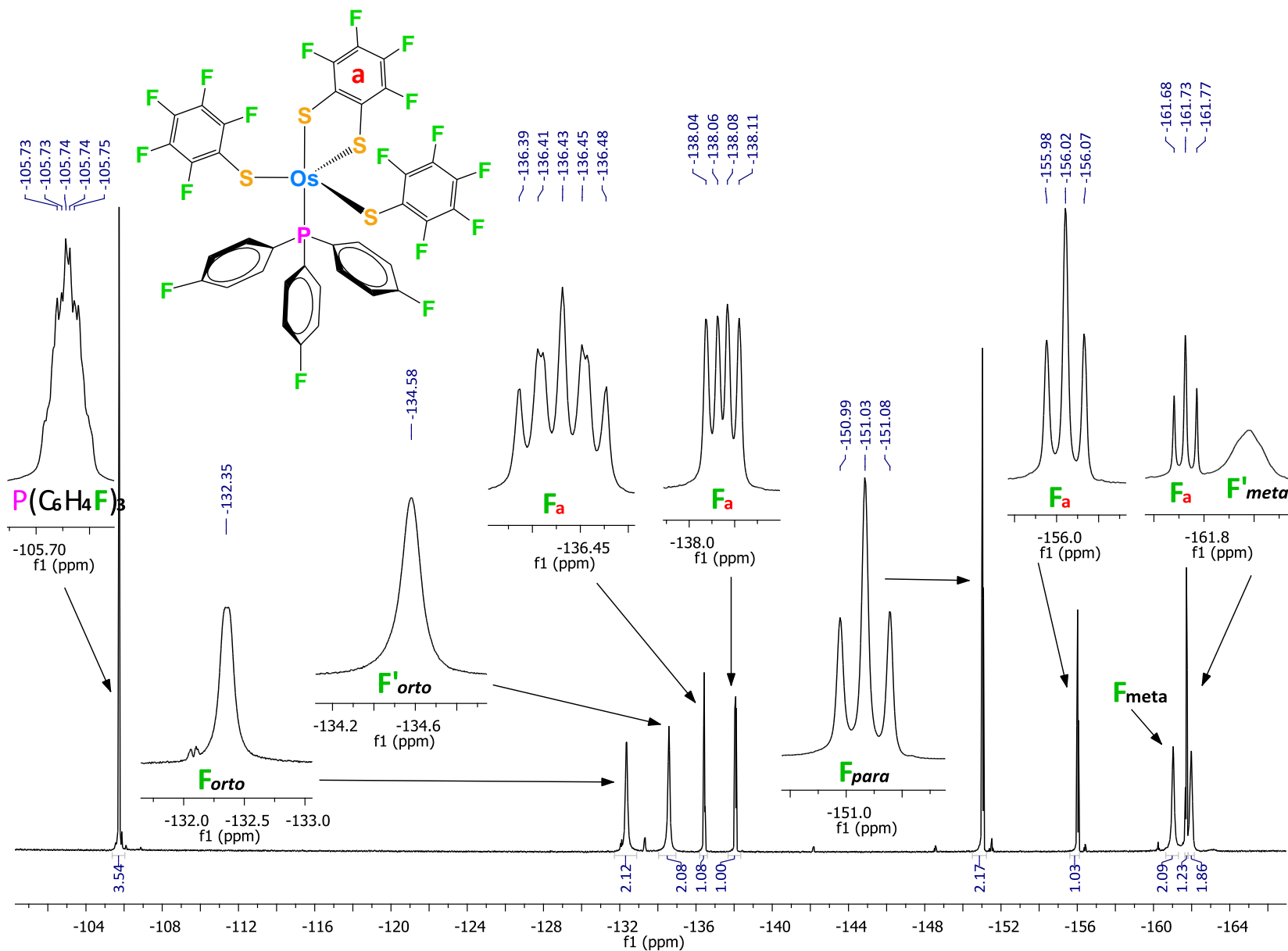


Figura 2.2.26 Espectro de RMN de ^{19}F a T.A. a 470.385 MHz de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **6a**

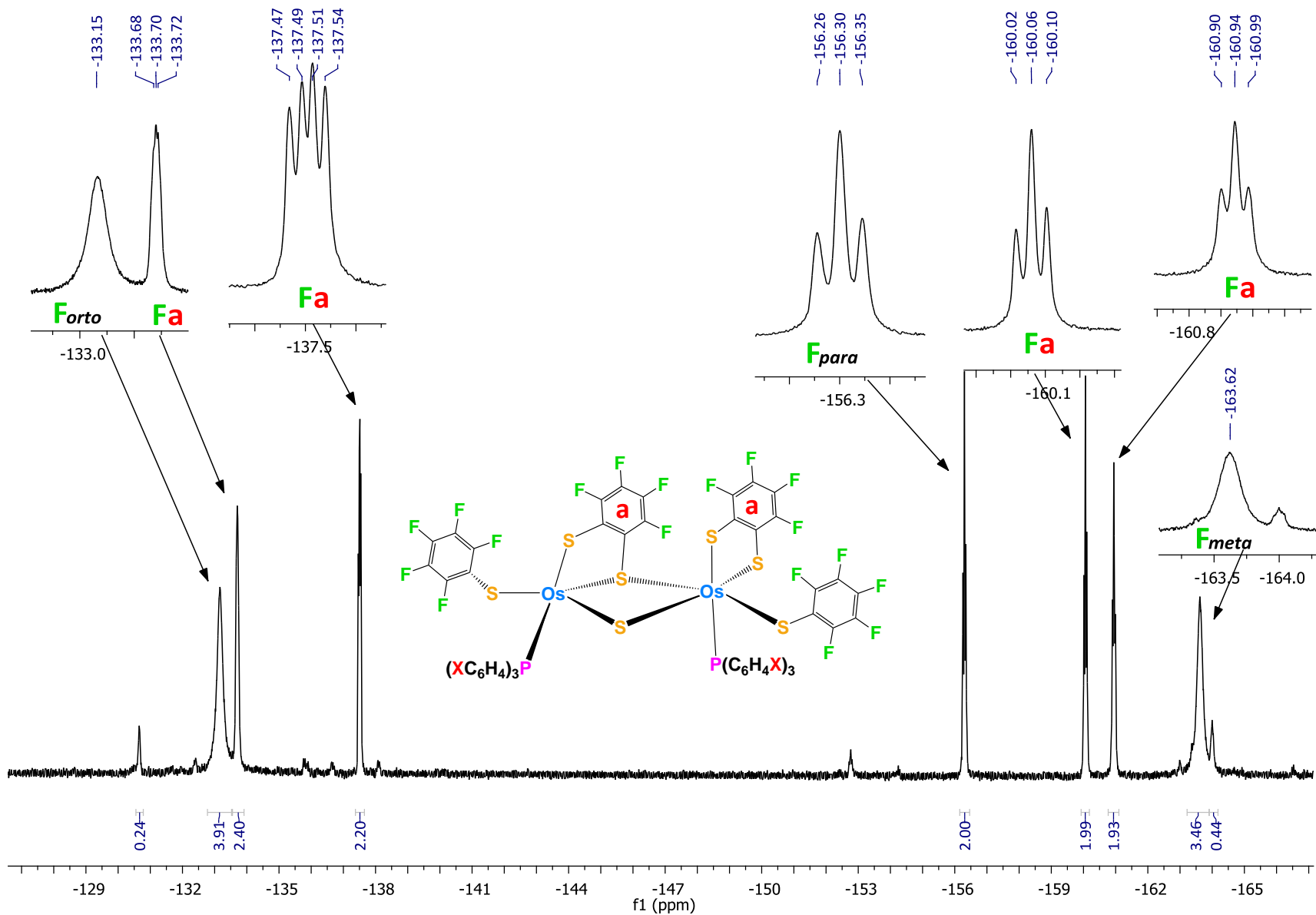


Figura 2.2.27 Espectro de RMN de ^{19}F a T.A. a 470.385 MHz de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4b**

2.2.5.4 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable

La naturaleza de los compuestos de partida $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) ha demostrado que poseen fluxionalidad en solución a diferentes temperaturas¹³. Es por eso que se registraron espectros de RMN de ^{19}F en intervalos desde -30°C hasta 74°C para los compuestos **4a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b**, para estudiar si tienen un comportamiento similar. El disolvente utilizado fue tolueno deuterado, debido a que su punto de ebullición es mayor a las temperaturas de experimentación.

En general, aquellas señales que fueron identificadas como *orto* y *meta* se ven afectadas. A bajas temperaturas, las moléculas tienen menos movilidad, lo cual hace que los ligantes SC_6F_5 no tengan rotación, diferenciando los flúores *orto* y *meta* que están orientados hacia el ligante bidentado $^2\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$ a los que están direccionados en sentido opuesto. Esto se traduce como dos claras señales separadas en los espectros de ^{19}F . Las señales *For*to y *F'*orto tendrán integrales relativas de 2:2, ocurriendo de la misma manera para las señales *F*meta y *F'*meta.

Cuando se eleva la temperatura, los ligantes SC_6F_5 ganan movilidad del tipo rotacional, girando sobre el enlace C-S. Este movimiento se vuelve lo suficientemente rápido para no diferenciar químicamente los flúores *For*to con *F'*orto o *F*meta con *F'*meta. Esto hace que las señales de estos flúores se vuelvan menos intensas y se ensanchen hasta llegar a un punto de coalescencia y volverse una sola señal fina e intensa para los *For*to y otra para los *F*meta. En otras palabras, a altas temperaturas, los espectros de RMN de ^{19}F se simplifican, considerando todos los flúores *orto* equivalentes químicamente, y de la misma forma a los flúores *meta*.

Las Figuras 2.2.28 a 2.2.32 muestran la serie de espectros a temperatura variable en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ de los compuestos **4a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b** (a diferentes colores para diferenciar). La Tabla 2.2.11 muestra las temperaturas en donde las señales *meta* coalescen para cada compuesto, los cuales son muy semejantes entre sí, siendo este punto donde se rompe la barrera de activación rotacional. Este punto puede apreciarse para los compuestos **4a** y **6a**, en donde las dos señales tienen forma de trapecio, mientras que en el compuesto **4b**, se observa que la coalescencia se da por debajo de los -20°C , probablemente por la libertad que tienen los ligantes tiolato a girar en torno a los enlace S-C al no tener tanto impedimento estérico. Es difícil apreciar la temperatura de

coalescencia con exactitud en el compuesto **6a** debido a que hay un traslape con una señal por parte de un flúor del ligante ditiolato.

Para los compuestos **5b** y **6b**, el punto de coalescencia es más complicado de apreciar debido a la complejidad de los espectros.

Tabla 2.2.11 Temperaturas de coalescencia en espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable.

Compuesto	Temperatura de coalescencia de la señal F de los ligantes SC_6F_5	
	<i>Foro</i>	<i>Fmeta</i>
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 4a	68°C	60°C
$[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 6a	65°C	Entre 50°C y 60°C (Se traslapa con otra señal)
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 4b	<20°C	<20°C
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 5b	No apreciable	
$[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 6b	No apreciable	

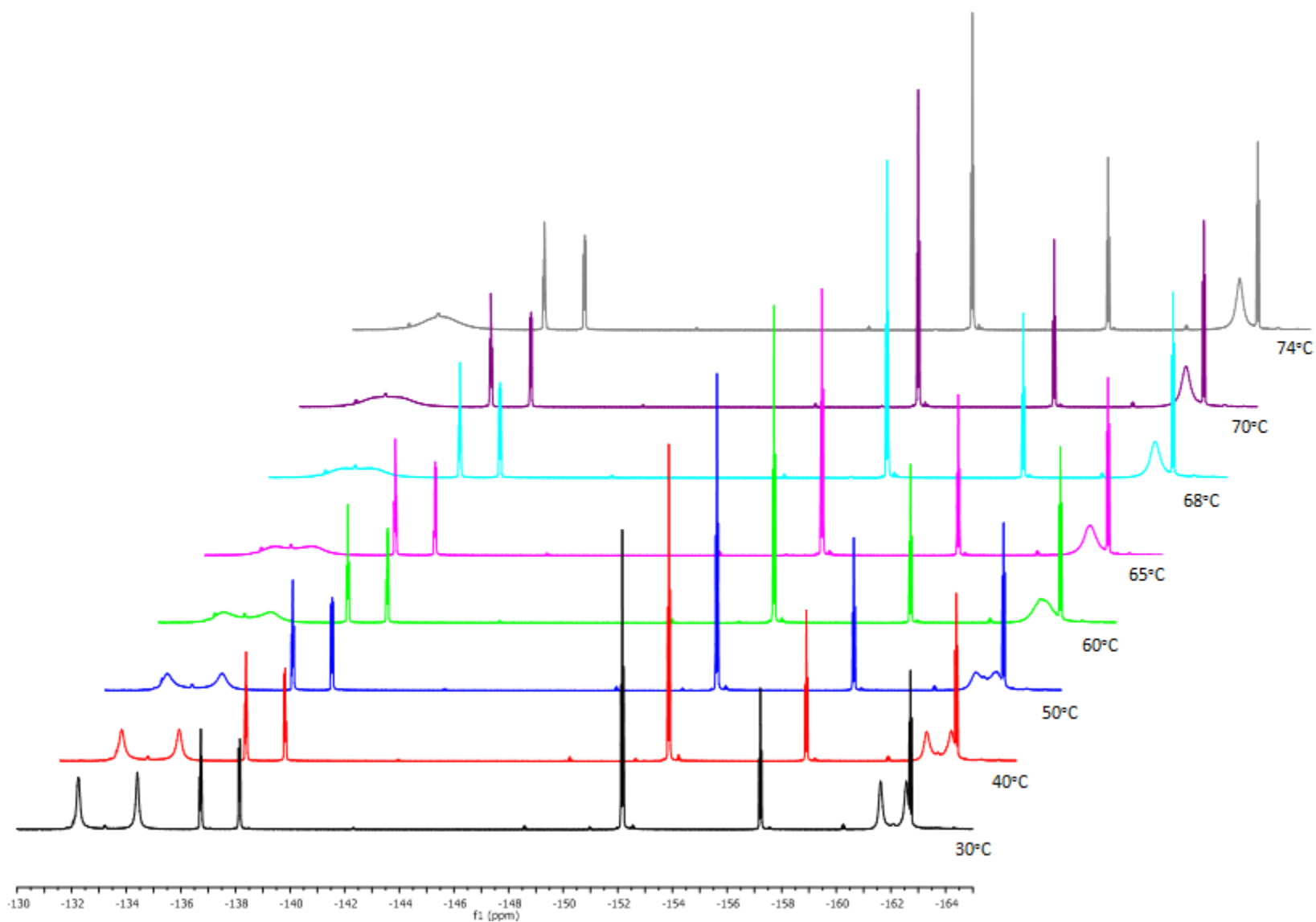


Figura 2.2.28 Espectros de RMN de ^{19}F Temperatura Variable de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4a** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

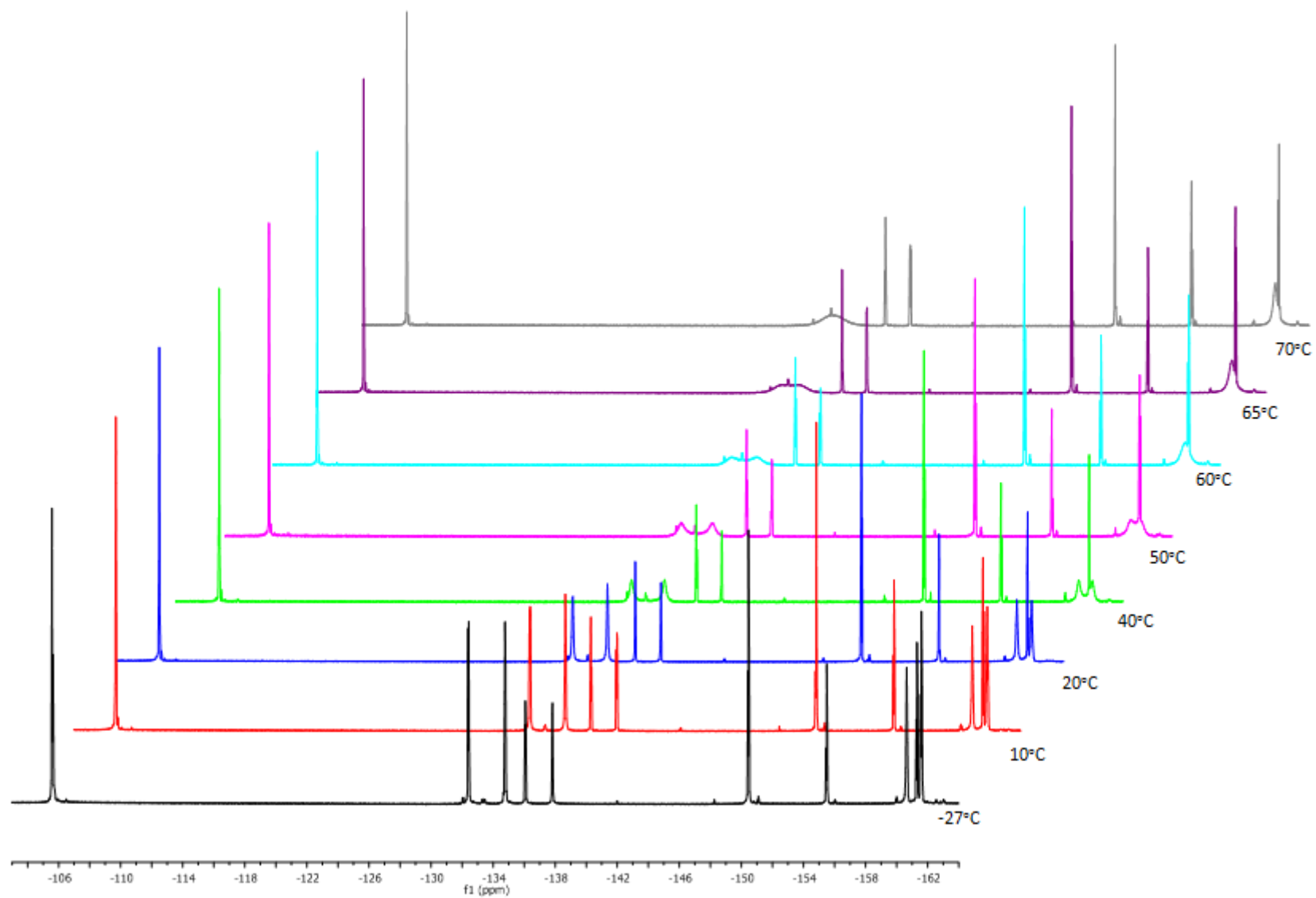


Figura 2.2.29 Espectros de RMN de ^{19}F a Temperatura Variable de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3))] \mathbf{6a}$ en CD_5CD_3

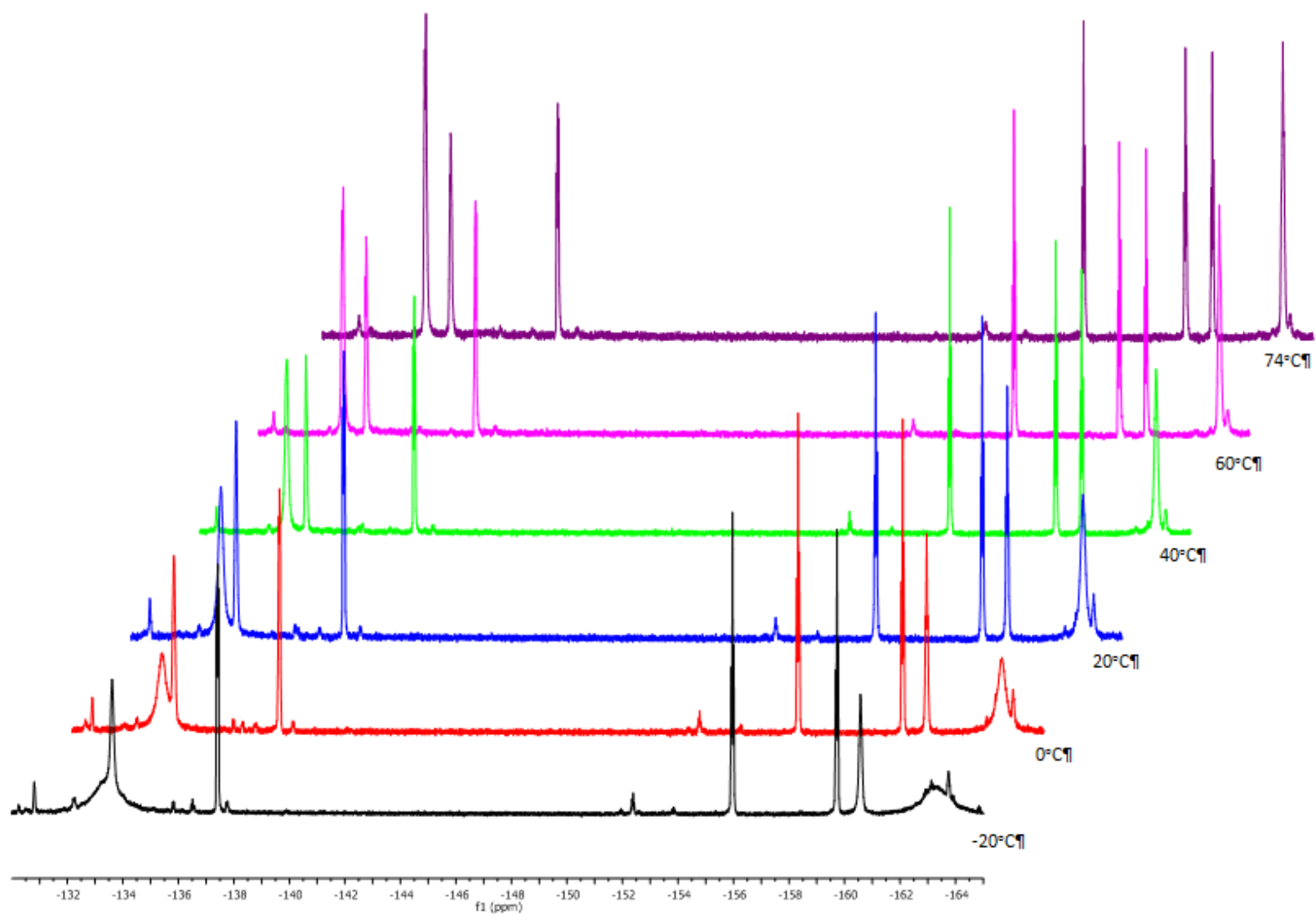


Figura 2.2.30 Espectros de RMN de ^{19}F a Temperatura Variable de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4b** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

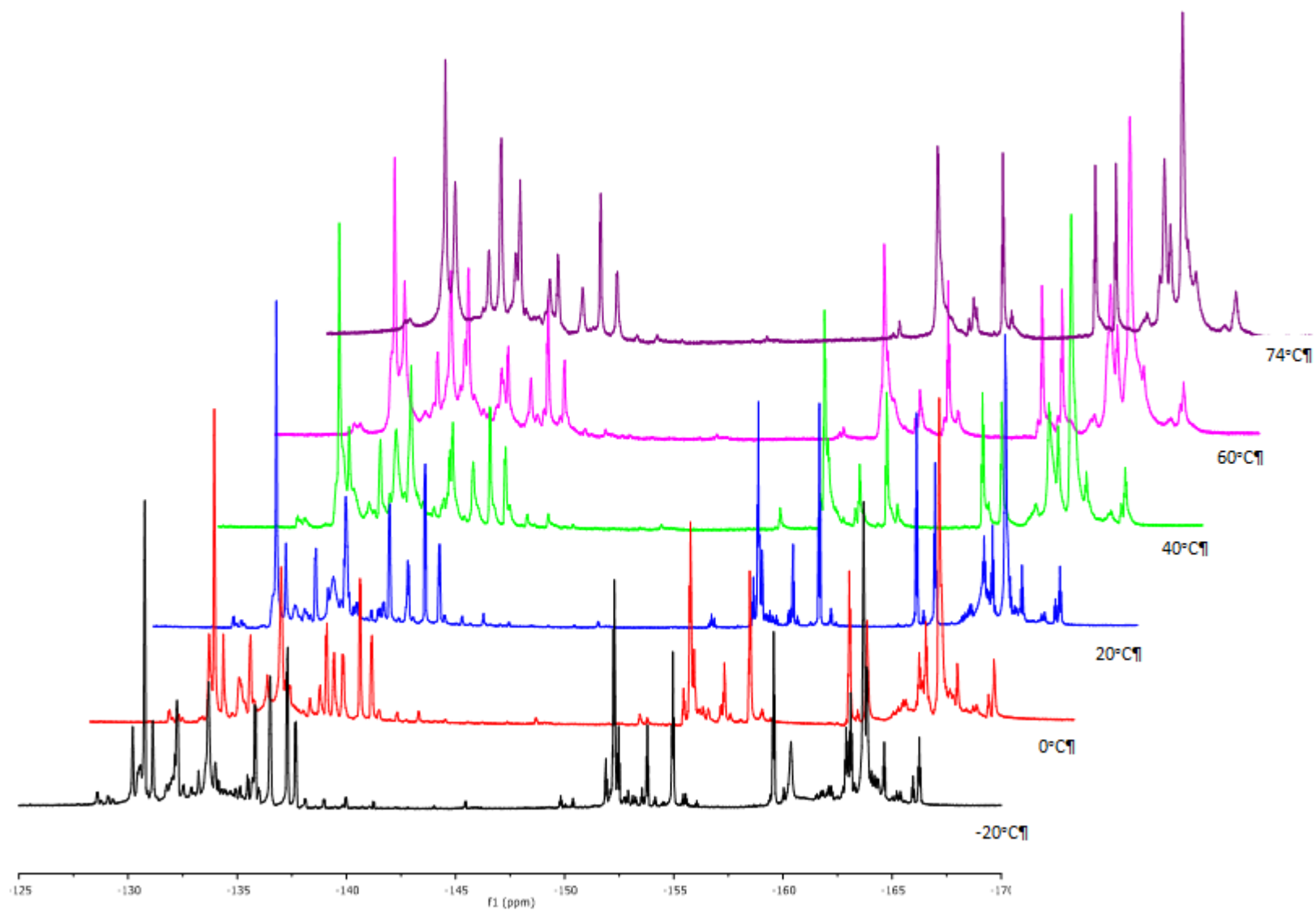


Figura 2.2.31 Espectros de RMN de ^{19}F a Temperatura Variable de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5b** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

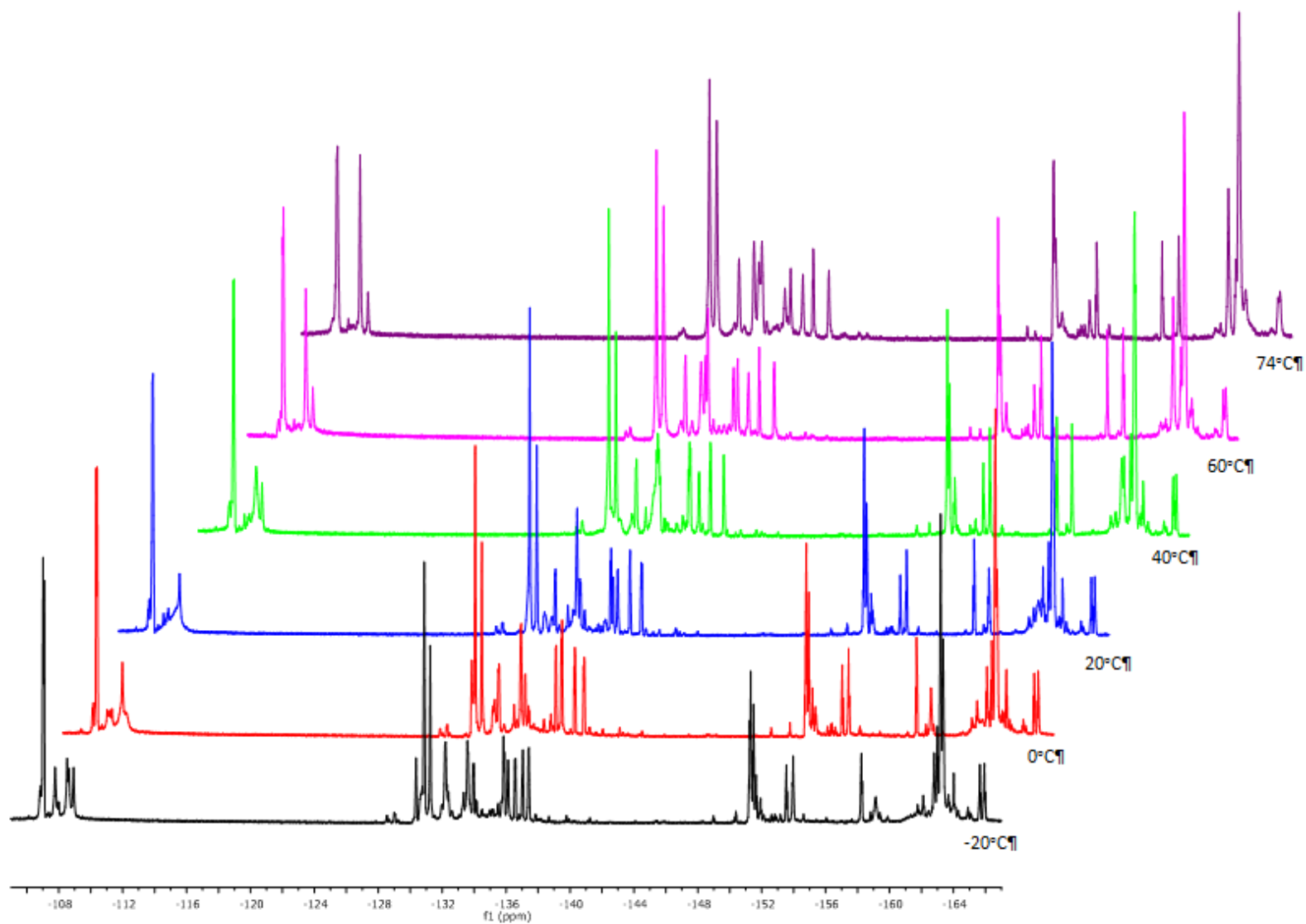


Figura 2.2.32 Espectros de RMN de ^{19}F a Temperatura Variable de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **6b** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

2.2.5.5 Espectroscopía de RMN de ^{19}F en dos dimensiones

Con la intención de corroborar la asignación de los espectros de ^{19}F , se obtuvieron espectros bidimensionales ^{19}F - ^{19}F de los compuestos **4a**, **6a** y **4b** a -20°C y 74°C (Figuras 2.2.33 a 2.2.38). A partir de este tipo de espectros, se identifican las cuatro señales que corresponden al anillo tetrafluorado del ligante bidentado, y por otra parte los flúores pertenecientes a los ligantes pentafluorotiofenolatos.

En los espectros bidimensionales ^{19}F - ^{19}F del compuesto **4a** es difícil apreciar el acoplamiento a -20°C debido a que las señales *F'meta* y un flúor del ligante ditiofenolato están muy cerca. Sin embargo, se pueden apreciar correlaciones entre los cuatro flúores del ligante ditiofenolato (*Fa*), mientras que se observa por otro lado el acoplamiento entre *Forto* y *Fmeta*, además de *F'orto* y *F'meta*. Finalmente, el *Fpara* se acopla a ambos *F'meta*, consistente con la asignación de señales. Al elevar la temperatura 74°C , las señales *Forto* y *Fmeta* se simplifican en una sola señal ancha y además se pierden acoplamientos *Forto* y *Fmeta*. El acoplamiento *Fpara* con los *Fmeta* permanece, además de los acoplamientos en los flúores del anillo bidentado $^{-2}\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (*Fa*), siendo que estos flúores no se ven afectados por el aumento de temperatura.

Un comportamiento similar se observa en los espectros bidimensionales del compuesto **6a**, donde a altas temperaturas se observa la correlación entre los *Fpara* y los *Fmeta*. En cuanto se baja la temperatura a -20°C , se aprecian las correlaciones entre *Forto*-*Fmeta* y *F'orto*-*F'meta*, además de la correlación entre *Fpara* y ambas señales *Fmeta*. En ambas temperatura, se aprecian las correlaciones de los flúores del anillo bidentado $^{-2}\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (*Fa*).

Se puede apreciar en los espectros para el compuesto **4b**, que a -20°C solo existe correlación por parte de los flúores del ligante $^{-2}\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$ (*Fa*), mientras que a 74°C se suman las correlaciones entre los *Fmeta* con los *Forto* y los *Fpara* de los anillos perfluorotiofenolatos.

Sumando los resultados de los espectros de RMN de ^{19}F , se puede precisar la asignación de las señales de los *Fmeta* de los anillos perfluorotiofenolatos, siendo aquellos que se correlacionan con las señales de los *Forto* y *Fpara*, y que además estas dos últimas no correlacionan entre sí.

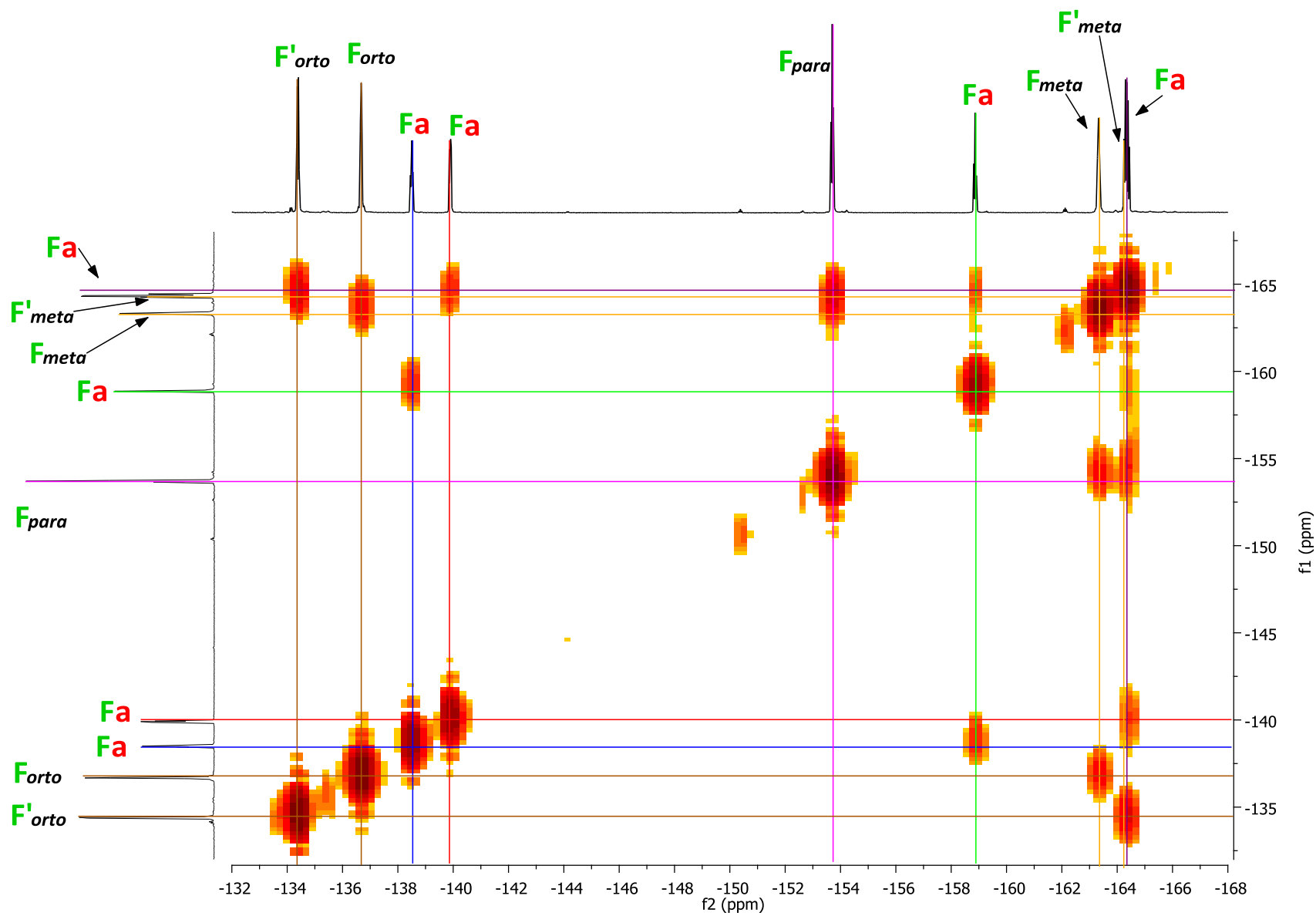


Figura 2.2.33 Espectro RMN bidimensional de ^{19}F - ^{19}F a -20°C de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4a** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

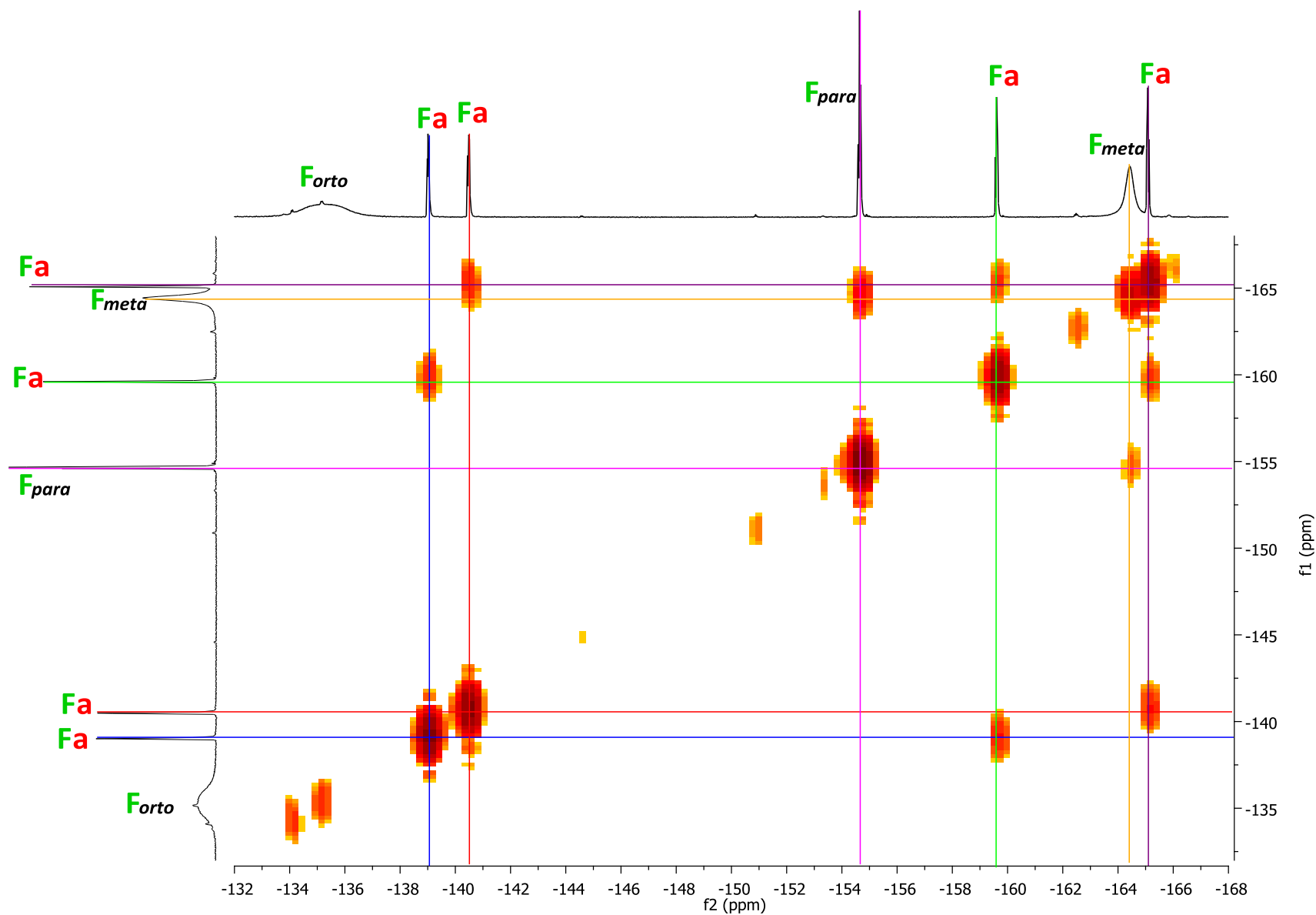


Figura 2.2.34 Espectro RMN bidimensional de ^{19}F - ^{19}F a 74°C de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4a** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

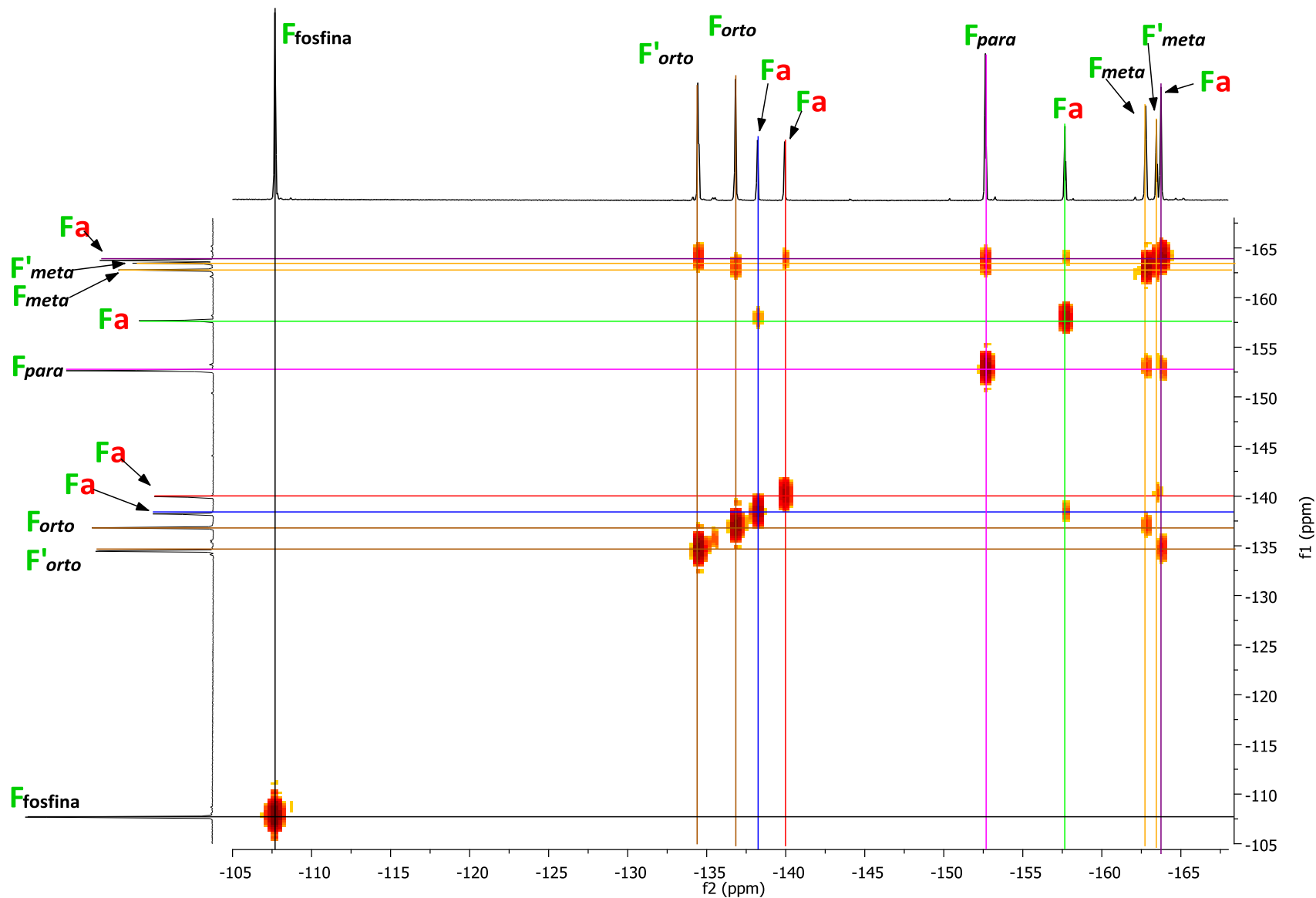


Figura 2.2.35 Espectro RMN bidimensional de ^{19}F - ^{19}F a -20°C de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3)_3)]$ **6a** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

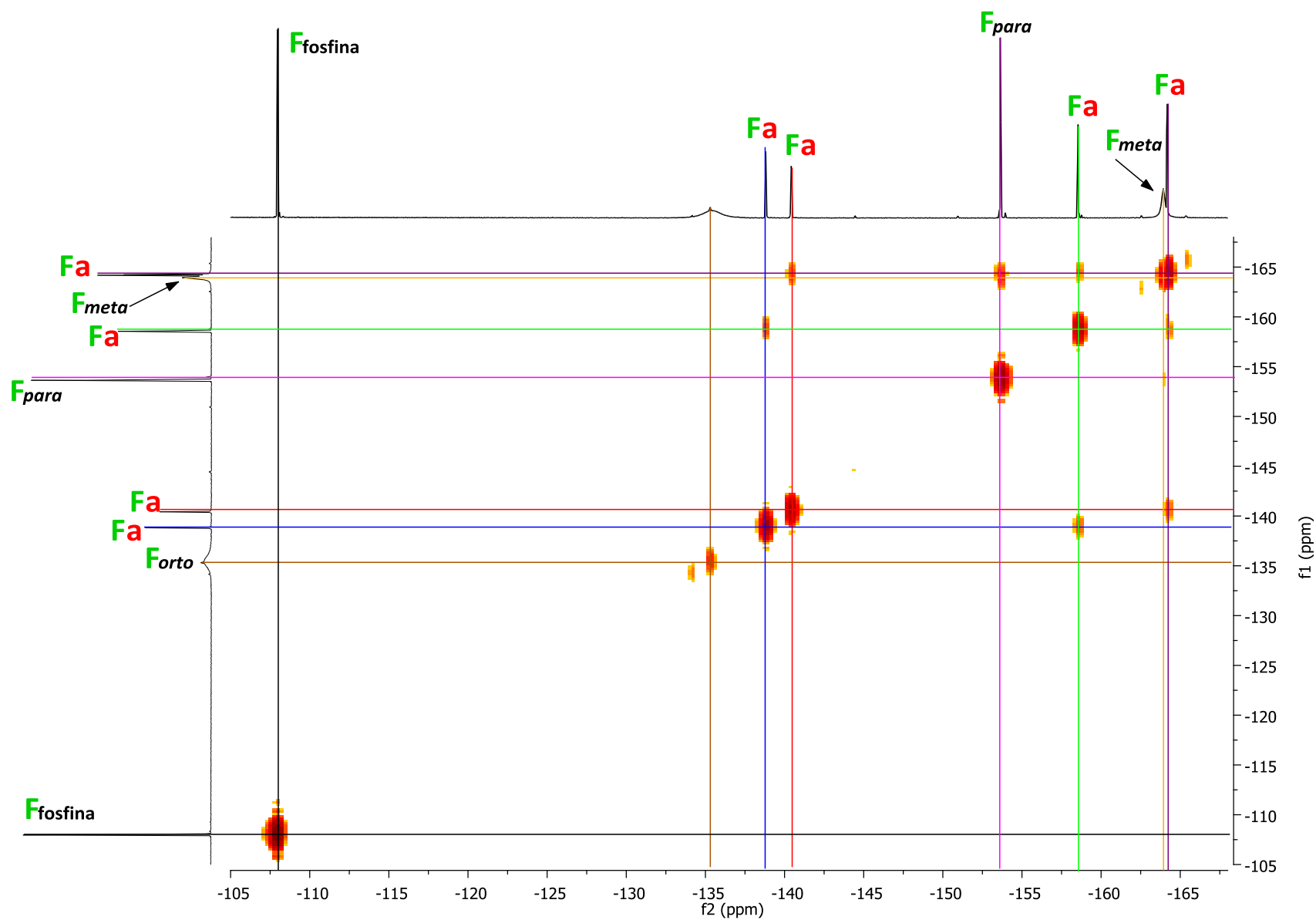


Figura 2.2.36 Espectro RMN bidimensional de ^{19}F - ^{19}F a 74°C de $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3))] \mathbf{6a}$ en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

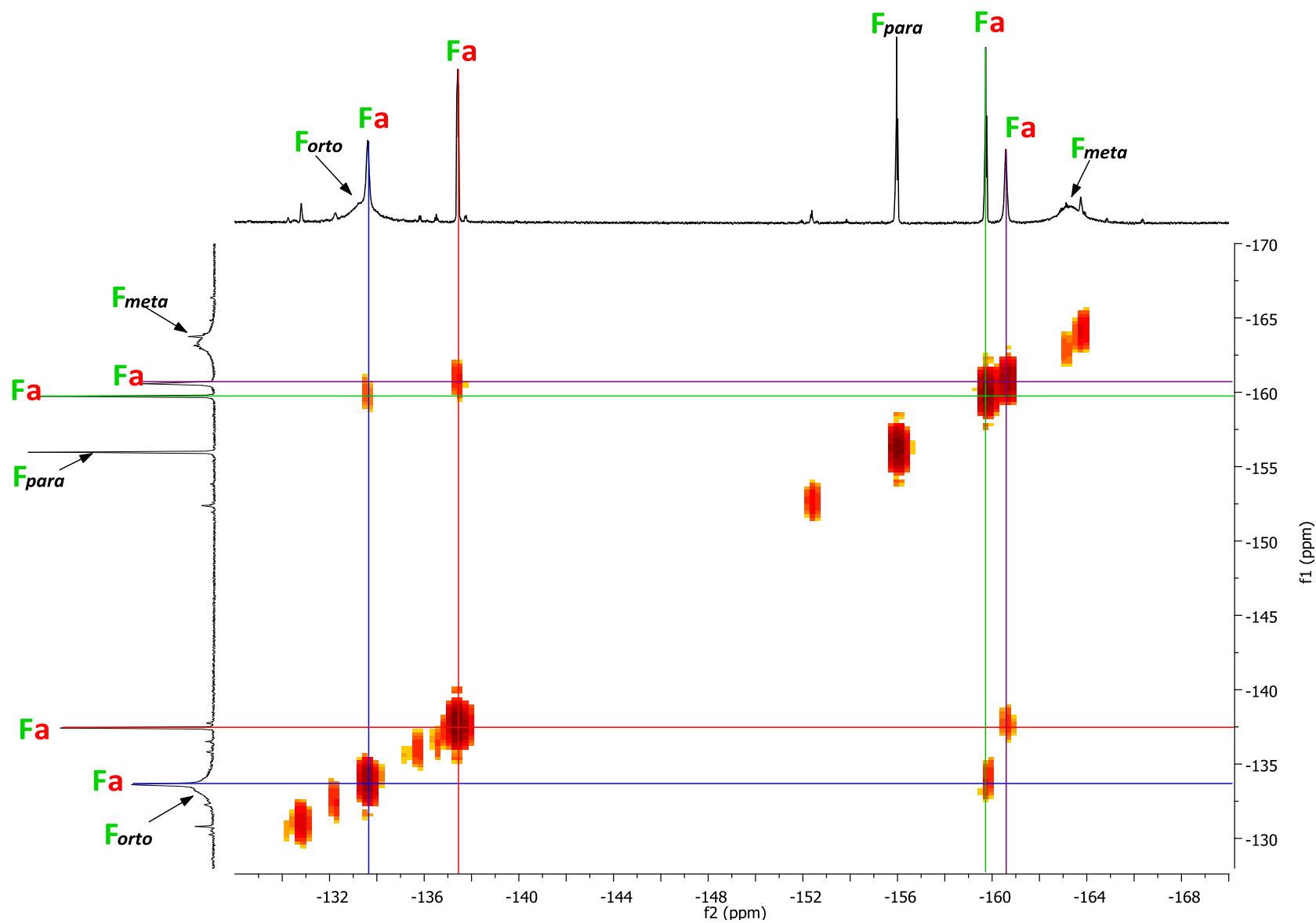


Figura 2.2.37 Espectro RMN bidimensional de ^{19}F - ^{19}F a -20°C
 de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4b** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

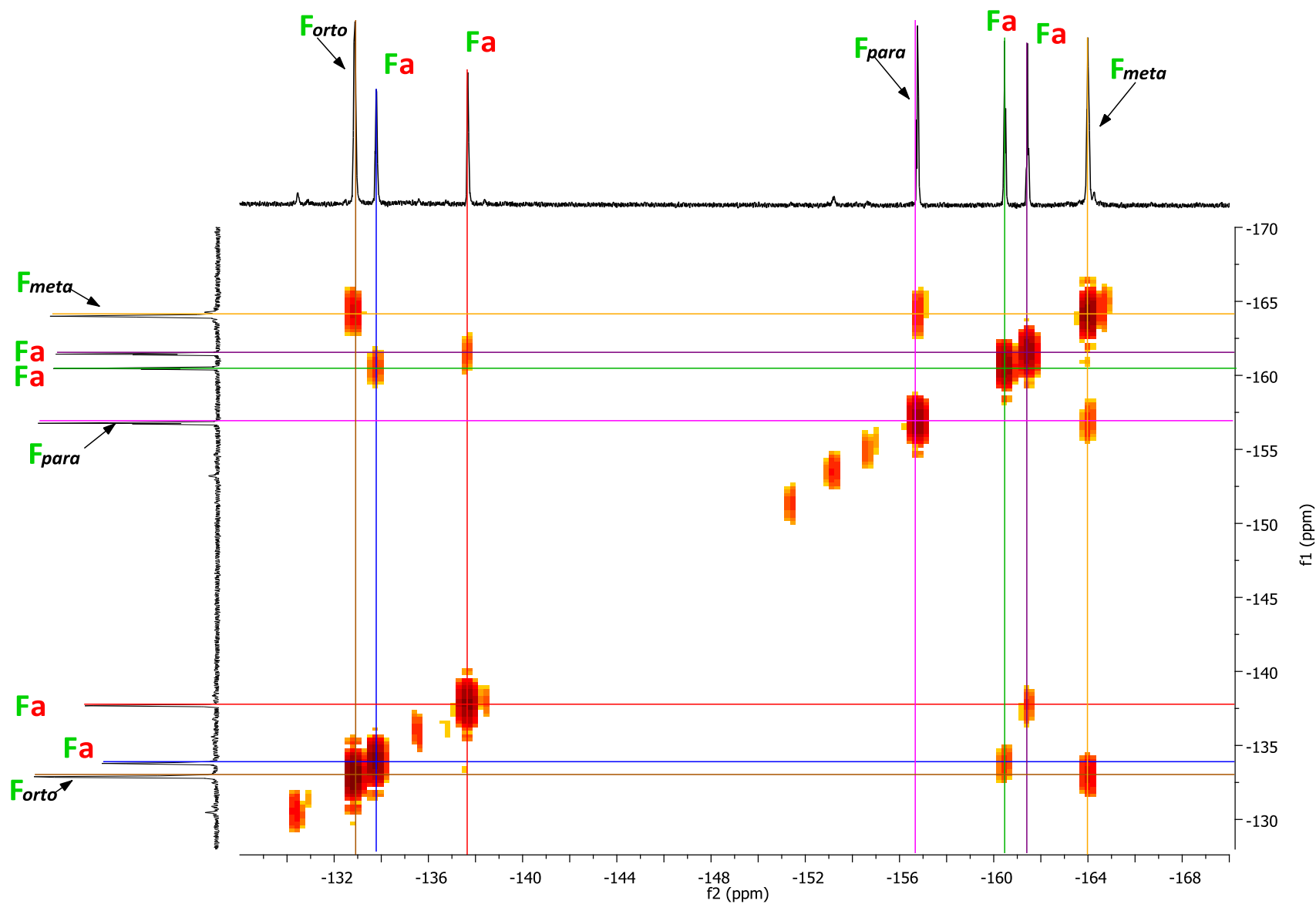


Figura 2.2.38 Espectro RMN bidimensional de ^{19}F - ^{19}F a -20°C
 de $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4b** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

2.3 Estudios de reactividad de los compuestos

[OsCl(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)] **1 y [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃, H, F) frente a CH₂=CH-CH=CH-OLi**

2.3.1 Reacción General

Esta sección abarca las reacciones que se propusieron utilizando un nucleófilo del tipo RO⁻. La reacción con el nucleófilo CH₂=CH-CH=CH-O⁻ fue realizada para el complejo [OsCl(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)] **1** y para la serie [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X)₃)] (X = CH₃, H, F).

La reacción fue llevada a cabo empleando el reactivo CH₂=CH-CH=CH-OSi(CH₃)₃ activado con ⁿBuLi. Esta reacción se hizo bajo atmósfera inerte de N₂ y en THF seco como disolvente. En un matraz tipo Schlenk equipado con un agitador magnético se prepara el anión utilizando una disolución de 1-trimetilsililoxi-1,3-butadieno en THF seco y se agrega ⁿBuLi 1.6 M con una jeringa seca y cargada con gas nitrógeno, se observa que la mezcla cambia de incolora a amarillo tenue. Después de dejar bajo agitación durante 15 minutos, la mezcla de reacción se lleva a -70°C y se agrega lentamente el complejo metálico precursor previamente disuelto en THF seco. La disolución pasa de color verde a color morado en unos minutos. Se agrega una pequeña cantidad agua y éter etílico a los 10 minutos de reacción para formar fases separables, en donde la fase acuosa e incolora se retira. La fase de color morado se somete a una separación utilizando una columna cromatográfica empacada con gel de sílice eluída con una mezcla hexano/acetona 4:1. De esta manera se obtienen 2 fracciones, la primera es de color morado, seguida de materia prima sin reaccionar. De esta forma, se aíslan los productos **7**, **8**, **9** y **10**. La Figura 2.3.1 muestra el esquema de reacción para los complejos **8**, **9** y **10**, siendo una reacción análoga para formar el compuesto **7**.

El objetivo de la reacción era lograr la ruptura del enlace C-F y formar el enlace C-O mientras se mantenía la posibilidad de que el grupo R quedara enlazado al oxígeno sin que el oxígeno se enlazara al centro metálico, o bien que el oxígeno se enlazara al centro metálico formando un metalociclo. Como se puede observar por las diferentes técnicas de caracterización de los productos, la segunda posibilidad fue la que ocurrió.

Los complejos **7**, **8**, **9** y **10** fueron identificados como $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$), compuestos reportados previamente por nuestro grupo de investigación utilizando una metodología diferente³⁹. Se pudo comparar el punto de fusión y la relación de frentes (R_f) de la cromatografía en capa fina, así como los espectros IR, coincidiendo con los de los complejos reportados. Con el fin de caracterizar más exhaustivamente los compuestos, se llevaron a cabo estudios por espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable, ya que los compuestos previamente caracterizados no contaban con este tipo de estudios. Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X de dos de ellos, para los que no se contaba con estos estudios.

En suma, sí se logró la activación C-F *orto* como era el objetivo y adicionalmente, aunque estas reacciones no arrojaron compuestos de coordinación nuevos, los productos ya reportados $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) **7-10** obtenidos fueron formados en tiempos muchísimo más cortos (10 minutos) que por la ruta reportada (12 semanas), con rendimientos aproximados de de 1:2 respectivamente para los compuestos **8-10**, y 1:1 para el compuesto **7**.

La Tabla 2.3.1 muestra algunos datos de estas reacciones, así como las propiedades físicas de los productos **7**, **8**, **9** y **10**.

Tabla 2.3.1 Propiedades de los productos **7**, **8**, **9** y **10**

Complejo	Color	Fórmula Condensada	Rendimiento	p. f. (°C)	Peso molecular calculado (g/mol)
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 7	Morado	$\text{C}_{39}\text{F}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{OsPS}_3$	36.51%	195 ^d	1136.92
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 8	Morado	$\text{C}_{39}\text{F}_{14}\text{H}_{21}\text{OOSPS}_3$	26.88%	220 ^d	1088.93
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 9	Morado	$\text{C}_{36}\text{F}_{14}\text{H}_{15}\text{OOSPS}_3$	26.17%	206 ^d	1046.85
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 10	Morado	$\text{C}_{36}\text{F}_{17}\text{H}_{12}\text{OOSPS}_3$	26.61%	230 ^d	1100.82

d = descompone

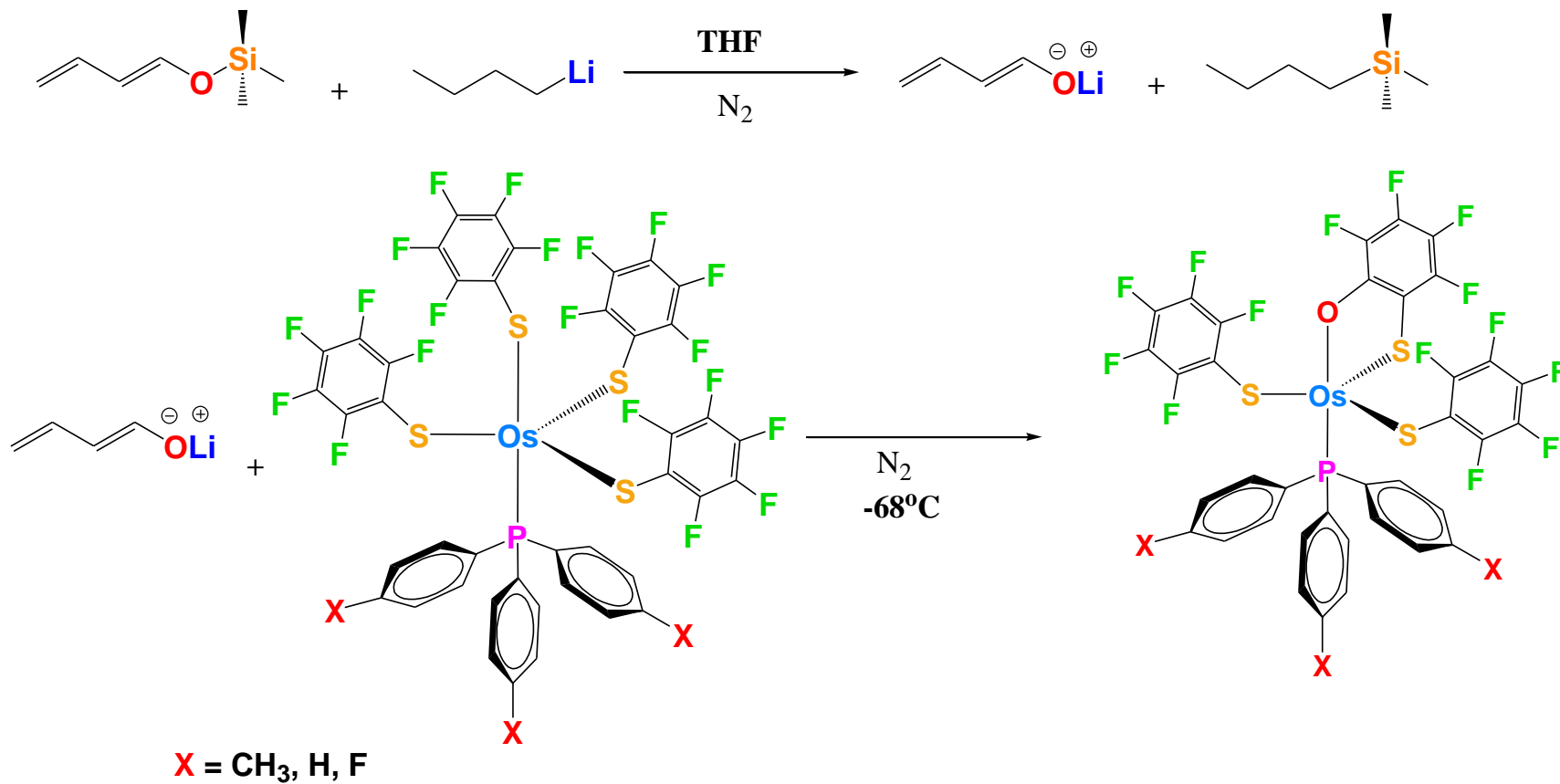


Figura 2.3.1 Reacción general de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) frente a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OLi}$.

2.3.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **7**, **8**, **9** y **10** fueron analizados por espectroscopía IR. Se pudieron identificar las bandas correspondientes a los ligantes tiolatos y fosfinas de los compuestos, además de cotejar con los espectros reportados, lo cual indica que los compuestos **7**, **8**, **9** y **10** son los mismos que los aislados en trabajos previos por nuestro grupo de investigación.

Las bandas de absorción características de los ligantes en los complejos están enlistadas en la tabla 2.3.2. Los espectros se obtuvieron en pastilla de KBr seco, obteniendo los datos experimentales en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las Figuras 2.3.2 a 2.3.5 muestran las comparaciones de los espectros en la región 2000 a 400 cm^{-1} , y la Tabla 2.3.2 muestra las bandas de absorción correspondiente a cada ligante.

Tabla 2.3.2 Bandas de absorción de **7**, **8**, **9** y **10**

Complejo	Bandas de absorción de los ligantes SC_6F_5	Bandas de absorción del ligante $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 7	1497 (mi), 1096 (i), 988 (i)	1589 (pi), 1497 (mi), 1404 (pi), 1265 (i), 1173 (pi), 1096 (i), 833 (pi), 532 (pi)
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 8	1636 (pi), 1497 (mi), 1096 (i); 849 (pi)	1636 (pi), 1497 (mi), 1389 (pi), 1157 (pi), 1096 (i) 988 (i), 849 (pi), 802 (pi), 633 (pi), 525 (pi), 417 (i)
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 9	1636 (pi), 1481 (mi) 1080 (i) 972 (i), 849 (pi)	1481 (mi), 1080 (i), 756 (pi), 525 (i)
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 10	1643 (pi), 1512 (mi), 1479 (mi), 1092 (i), 1015 (pi), 980 (mi), 855 (i)	1593 (i), 1497 (mi), 1396 (i), 1246 (i), 1165 (i), 1092 (mi), 1015 (pi), 833 (i), 617 (pi), 532 (i), 459 (pi)

(pi) = Poco intenso (i) = intenso (mi) = muy intenso

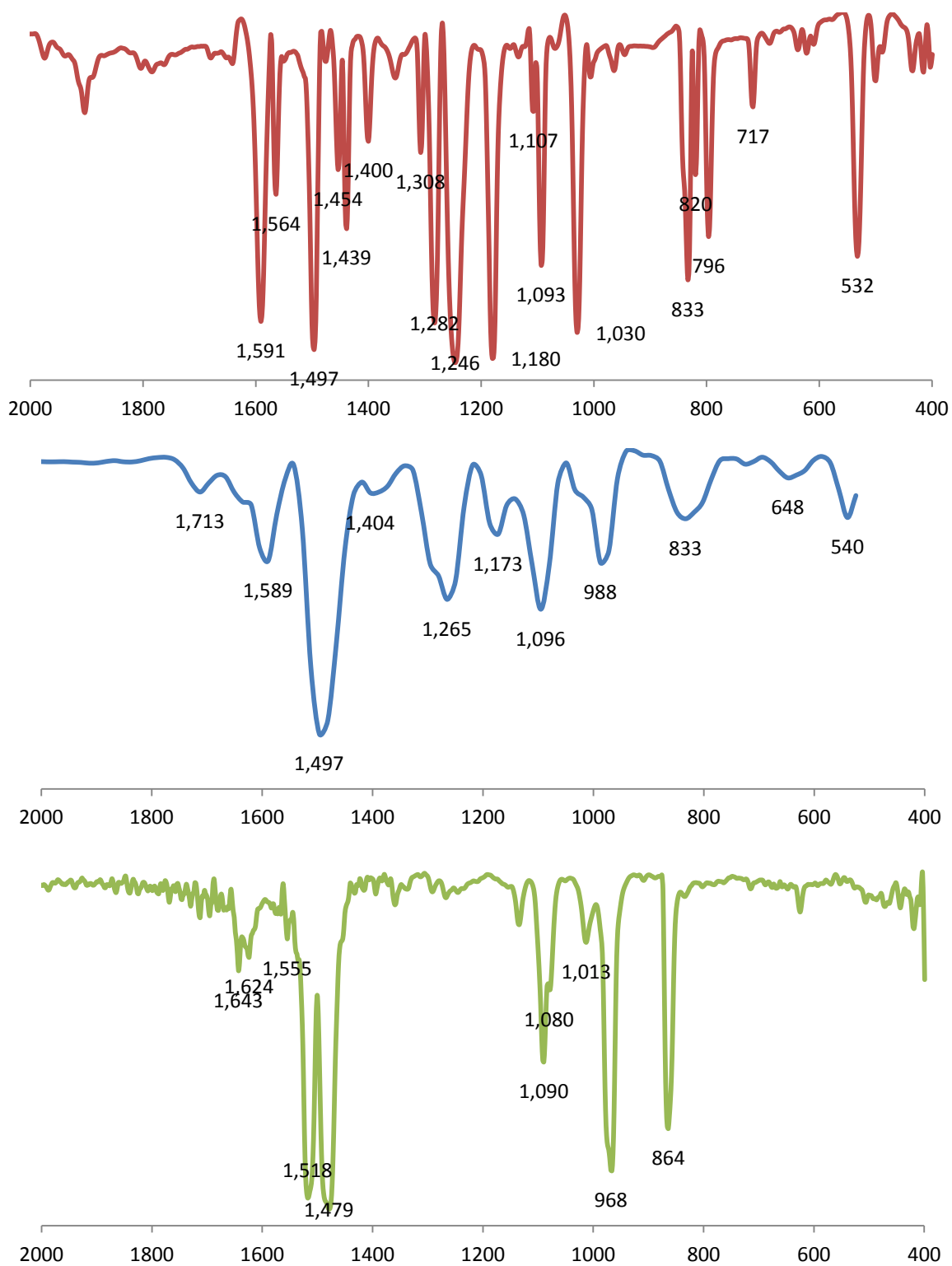


Figura 2.3.2 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba hacia abajo): $P(C_6H_4OCH_3)_3$, $[Os(OSC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4OCH_3)_3)]$ **7** y $Pb(SC_6F_5)_2$

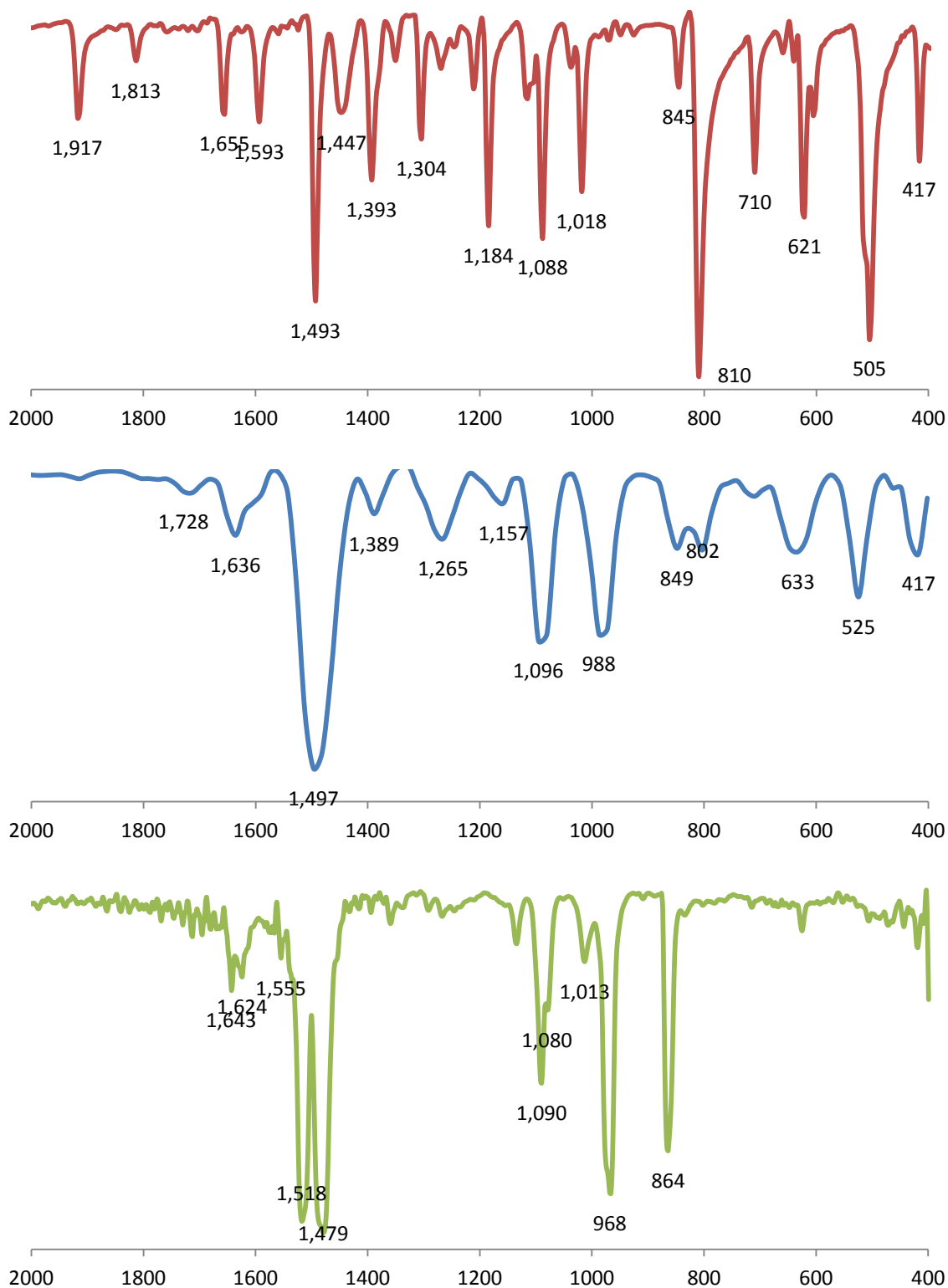


Figura 2.3.3 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba hacia abajo): P(C₆H₄CH₃)₃, [Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄CH₃)₃)] **8** y Pb(SC₆F₅)₂

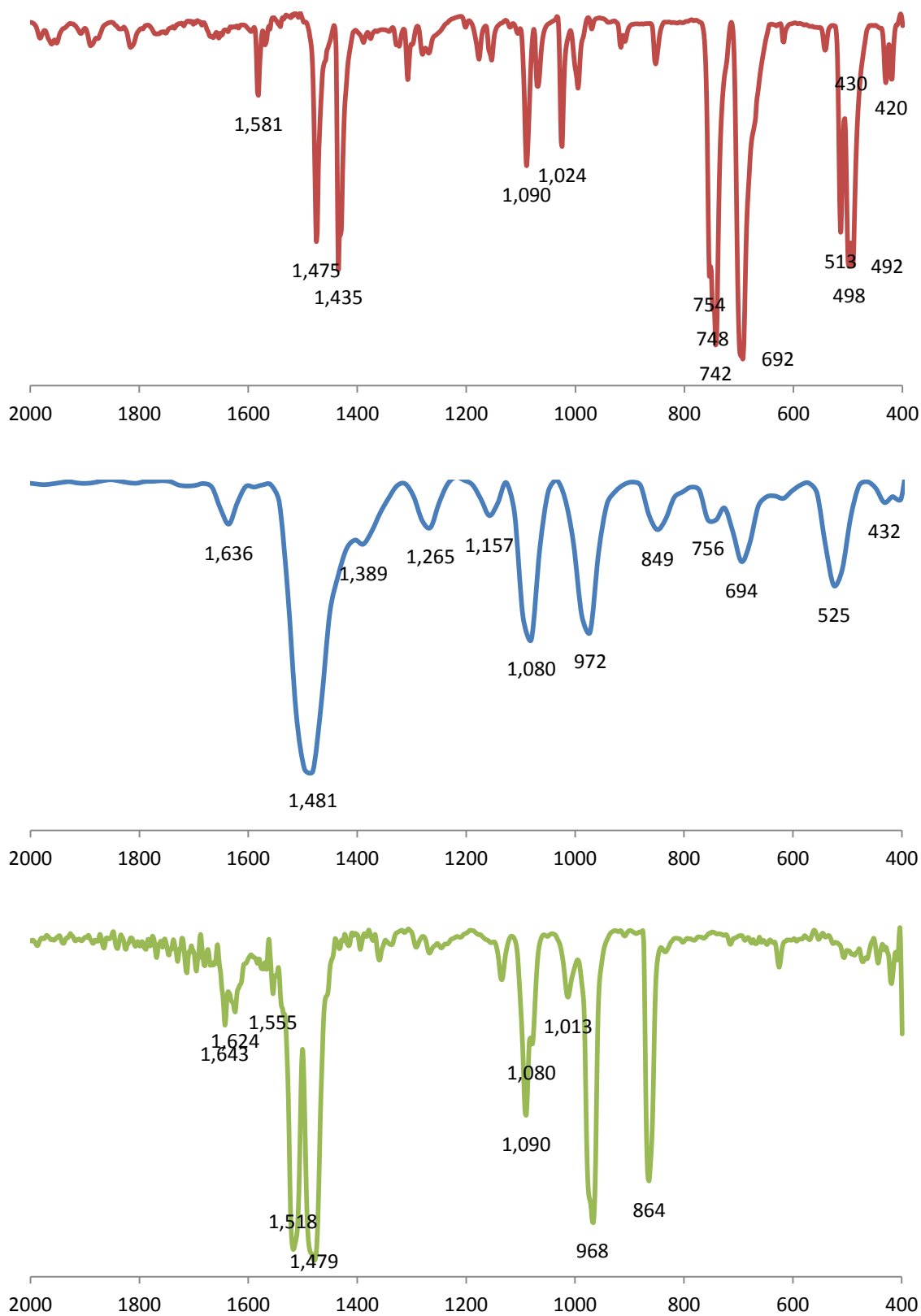


Figura 2.3.4 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba hacia abajo): $P(C_6H_5)_3$, $[Os(OSC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_5)_3)]$ **9** y $Pb(SC_6F_5)_2$

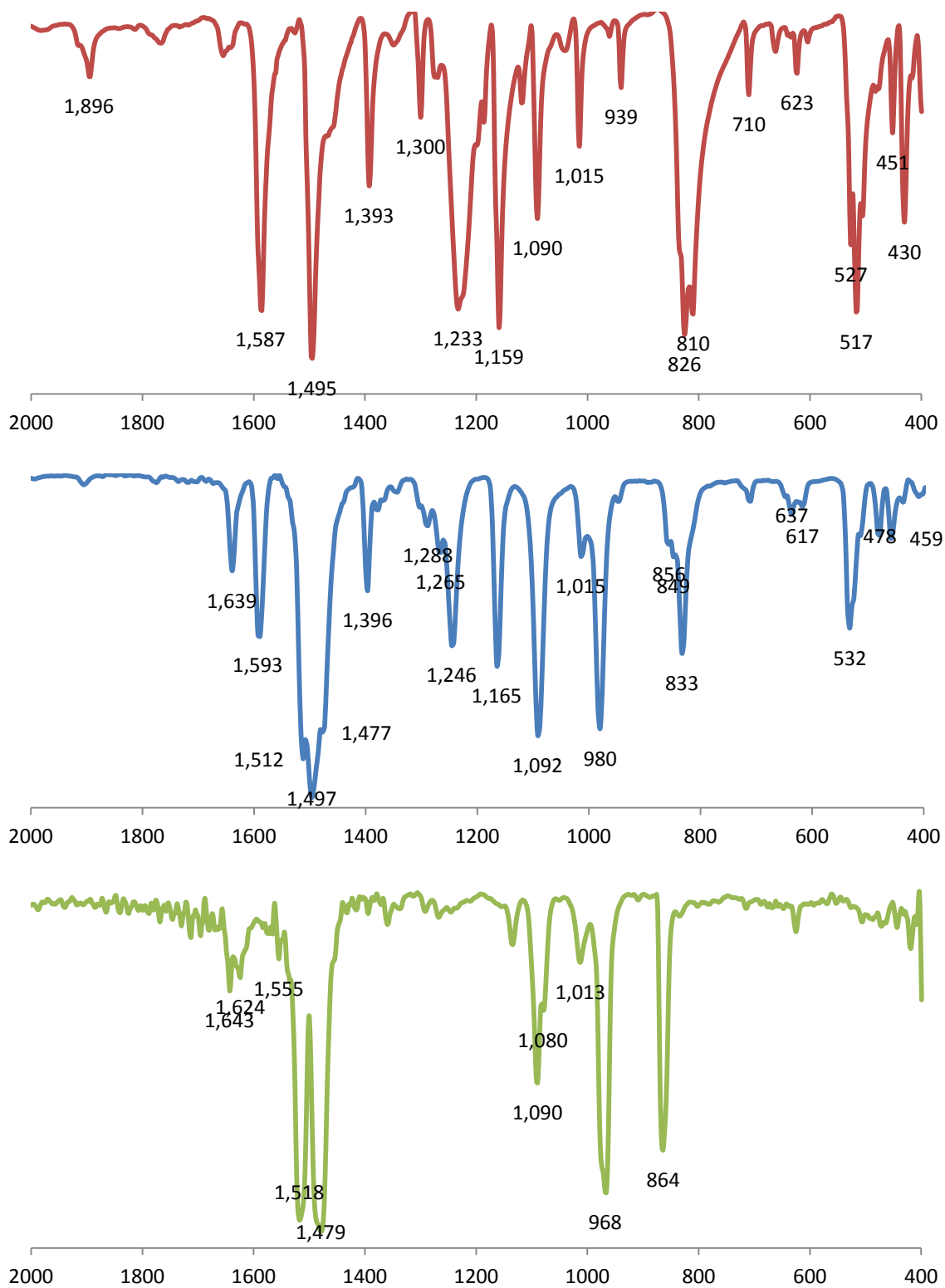


Figura 2.3.5 Comparación de los espectros IR de 2000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (de arriba hacia abajo): $P(C_6H_4F_3)_3$, $[Os(OSC_6F_4)(SC_6F_5)_2(P(C_6H_4F_3)_3)]$ **10** y $Pb(SC_6F_5)_2$

2.3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de los compuestos de esta serie no serán analizados de manera detallada, debido a que los cuatro compuestos ya se encuentran reportados³⁹. Se presentarán detalles únicamente de los espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **7** a 30°C (Figuras 2.3.6 y 2.3.7) y posteriormente se presentarán sólo los espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable para todos los compuestos de esta serie. Los espectros fueron realizados en tolueno deuterado.

En el espectro de RMN de ^{19}F aparecen cuatro señales que integran en relación 1:1:1:1 asignados a los cuatro átomos de flúor inequivalentes correspondientes al ligante bidentado $^{-2}\text{OSC}_6\text{F}_4$. Además aparecen otras señales correspondientes a los flúores *orto*, *para* y *meta* provenientes de los ligantes pentafluorotiofenolato que integran en relación 4:2:4, respectivamente.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta un solo singulete, consistente con el único fósforo del complejo, sin la presencia de isómeros.

En la Tabla 2.3.3 se enlistan las señales del espectro de RMN de ^{19}F para este compuesto, con sus respectivas asignaciones y multiplicidades.

Tabla 2.3.3 Asignación de señales de los espectros de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **7** a 470.385 MHz en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Integral Relativa
-133.17 y -133.21	Doblete	F <i>orto</i> de los tiolatos	4
-142.29 a -142.36	Doblete de dobletes	Fa del ditiolato	1
-152.49 a -152.57	Triplete	F <i>para</i> de los tiolatos	2
-157.49 a -157.57	Triplete	Fa del ditiolato	1
-163.59	Singulete ancho	F <i>meta</i> de los tiolatos	4
-168.74 a -168.82	Multiplete	Fa del ditiolato	1
-173.13 a -173.24	Triplete de dobletes	Fa del ditiolato	1

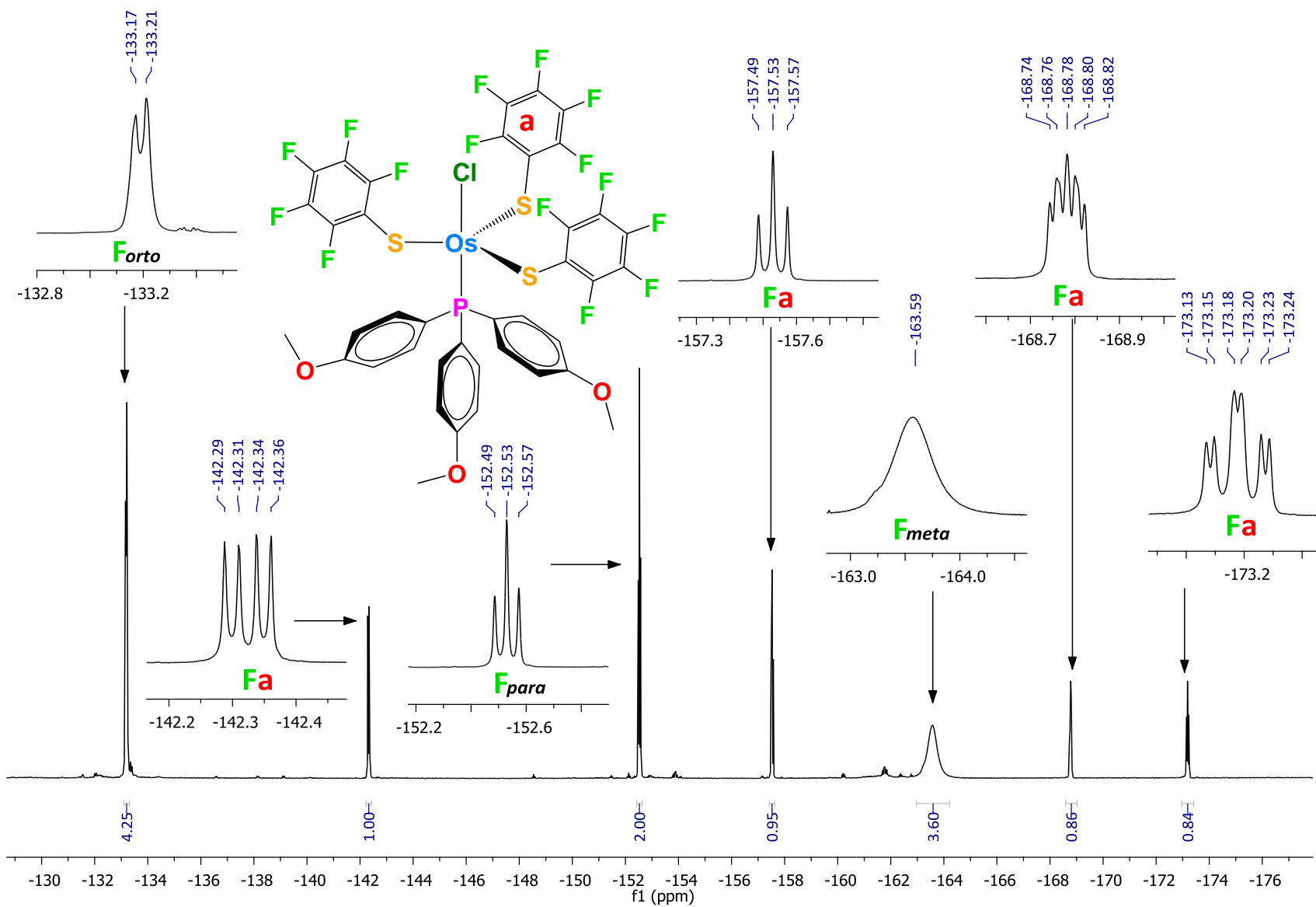


Figura 2.3.6 Espectro de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz a 30°C con expansiones de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **7** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

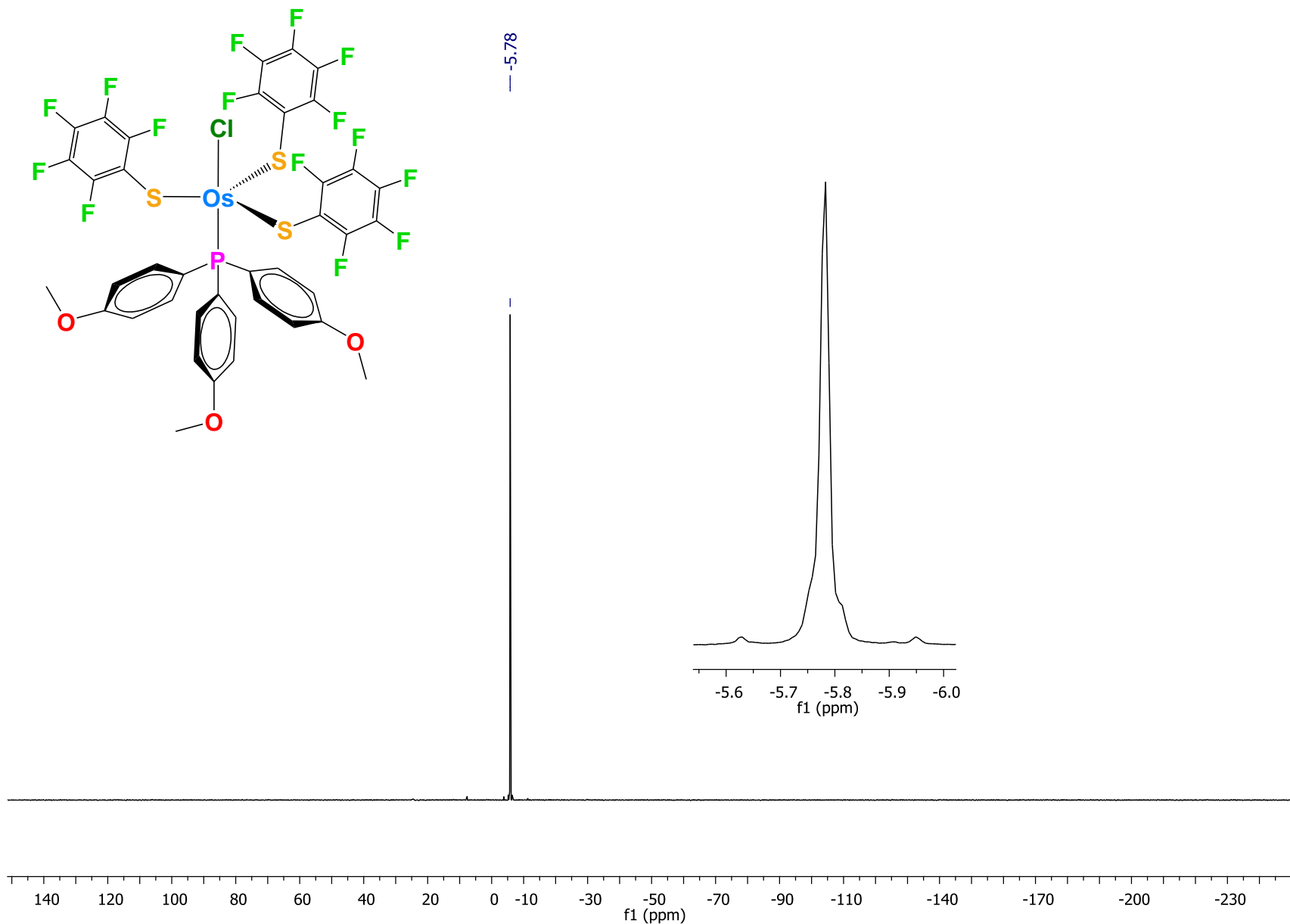


Figura 2.3.7 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202.44 MHz a 30°C con expansión de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **7** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

2.3.3.1 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable

Los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **7**, **8**, **9** y **10**³⁹, a temperatura ambiente mostraron una señal ancha de baja intensidad para los átomos de flúor *meta* de los dos ligantes tiolatos, lo que sugiere que estos átomos se encuentran en un proceso fluxional. Por esta razón, se obtuvieron los espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable en intervalos desde $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $74\text{ }^{\circ}\text{C}$, con la finalidad de estudiar el comportamiento fluxional de estas estructuras. El disolvente utilizado nuevamente fue tolueno deuterado por su característica de ebullición a más alta temperatura que otros disolventes de uso común. Los espectros a temperatura variable, Figuras 2.3.8 a 2.3.11 de los compuestos **7**, **8**, **9** y **10**, muestran efectivamente que a bajas temperaturas la señal de los flúores *meta* de los tiolatos se define como dos señales separadas, y que la temperatura de coalescencia de las señales de los átomos de flúor *meta* de estos tiolatos se encuentra por debajo de la temperatura ambiente para la serie de compuestos $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$). Debido a que sólo se presenta una señal para los átomos de flúor *para* de ambos tiolatos en todo el intervalo de temperatura explorado, se deduce que ambos grupos tiolato SC_6F_5 son equivalentes, y el desdoblamiento de la señal *meta* al descender la temperatura es atribuido a que se restringe la rotación en torno a los enlaces C-S de estos dos ligantes tiolatos en cada estructura. La clara distinción de dos tipos de flúores *meta*, muy probablemente corresponde a los dos más cercanos al grupo bidentado "tiolato-fenoxi" y por otra parte los dos más alejados de él, como se podrá apreciar en la estructura de rayos-X en la sección siguiente. Cuando se eleva la temperatura, las señales coalescentes, se afinan e intensifican como una sola señal, mostrando equivalencia química de los átomos de flúor *meta*.

La Tabla 2.3.4 muestra las temperaturas en donde las señales *meta* coalescen para cada compuesto, las cuales son muy semejantes entre sí, siendo este punto donde se rompe la barrera de activación rotacional.

Cabe señalar que con base en esta idea de dos grupos tiolatos equivalentes con diferenciación de sus dos átomos de flúor *meta* en cada uno de ellos, lo esperado sería encontrar que, al descender la temperatura, la señal *orto* de estos dos tiolatos también se dividiera en dos señales, lo cual, según los espectros, no es contundente. Esto debe atribuirse a que ambos tipos de flúores *orto* de cada tiolato casualmente tienen desplazamientos químicos muy semejantes.

Comparando los compuestos **7**, **8**, **9** y **10** con los compuestos **4a** y **6a**, la temperatura de coalescencia es mucho menor. Una explicación podría ser que en el caso de los compuestos **4a** y **6a**, el ligante es más voluminoso al contener dos átomos de azufre unidos al centro metálico, incrementando el impedimento estérico e inhabilitando la rotación de los ligantes SC_6F_5 . En cambio, los compuestos **7**, **8**, **9** y **10** poseen un ligante bidentado OSC_6F_4 menos voluminoso debido al tamaño compacto del oxígeno (en comparación del azufre en $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$), pudiendo permitir el libre giro en torno al enlace C-S de los ligantes SC_6F_5 . No se requiere tanta energía para hacer rotar a los SC_6F_5 en los complejos **7**, **8**, **9** y **10**, mientras que en los análogos compuestos **4a** y **6a** se requiere brincar una barrera energética mayor, mostrando que **7**, **8**, **9** y **10** tienen mayor libertad de movimiento en solución.

Tabla 2.3.4 Temperaturas de coalescencia en espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable.

Compuesto	Temperatura de coalescencia de la señal <i>Fmeta</i> de los ligantes SC_6F_5
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ 7	25°C
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ 8	25°C
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ 9	23°C
$[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ 10	23°C

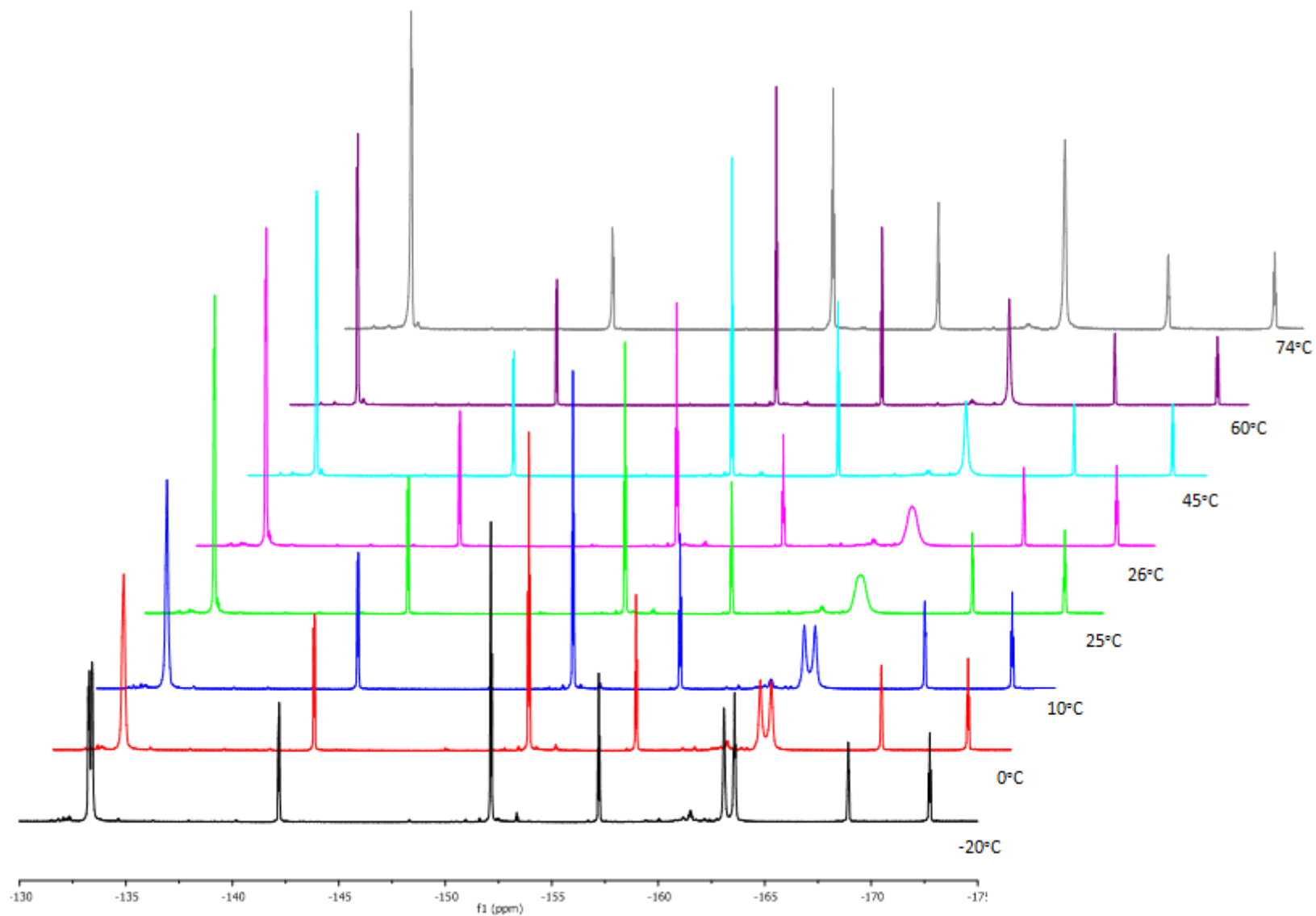


Figura 2.3.8 Espectros de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz a Temperatura Variable de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **7** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

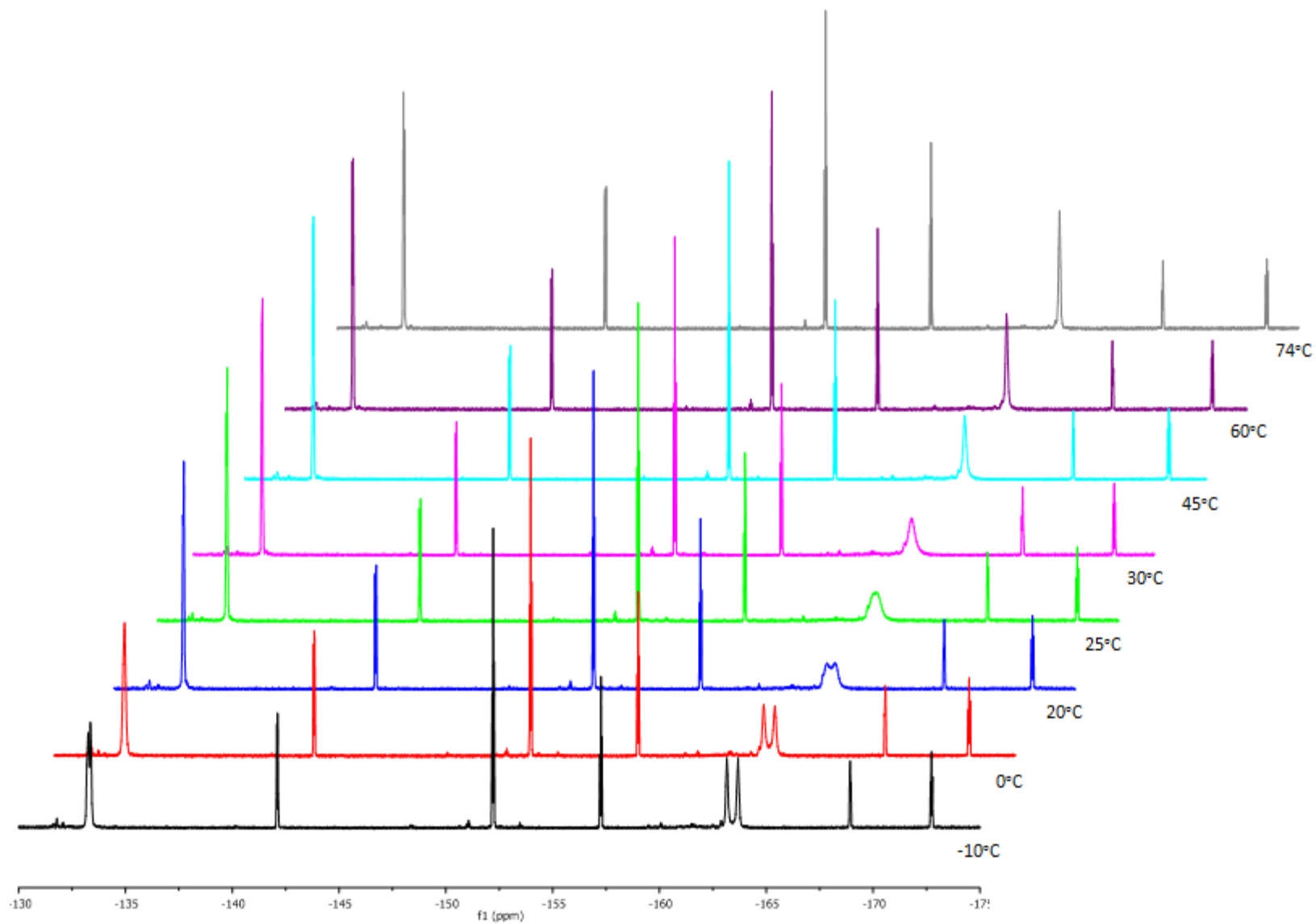


Figura 2.3.9 Espectros de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz a Temperatura Variable de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **8** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

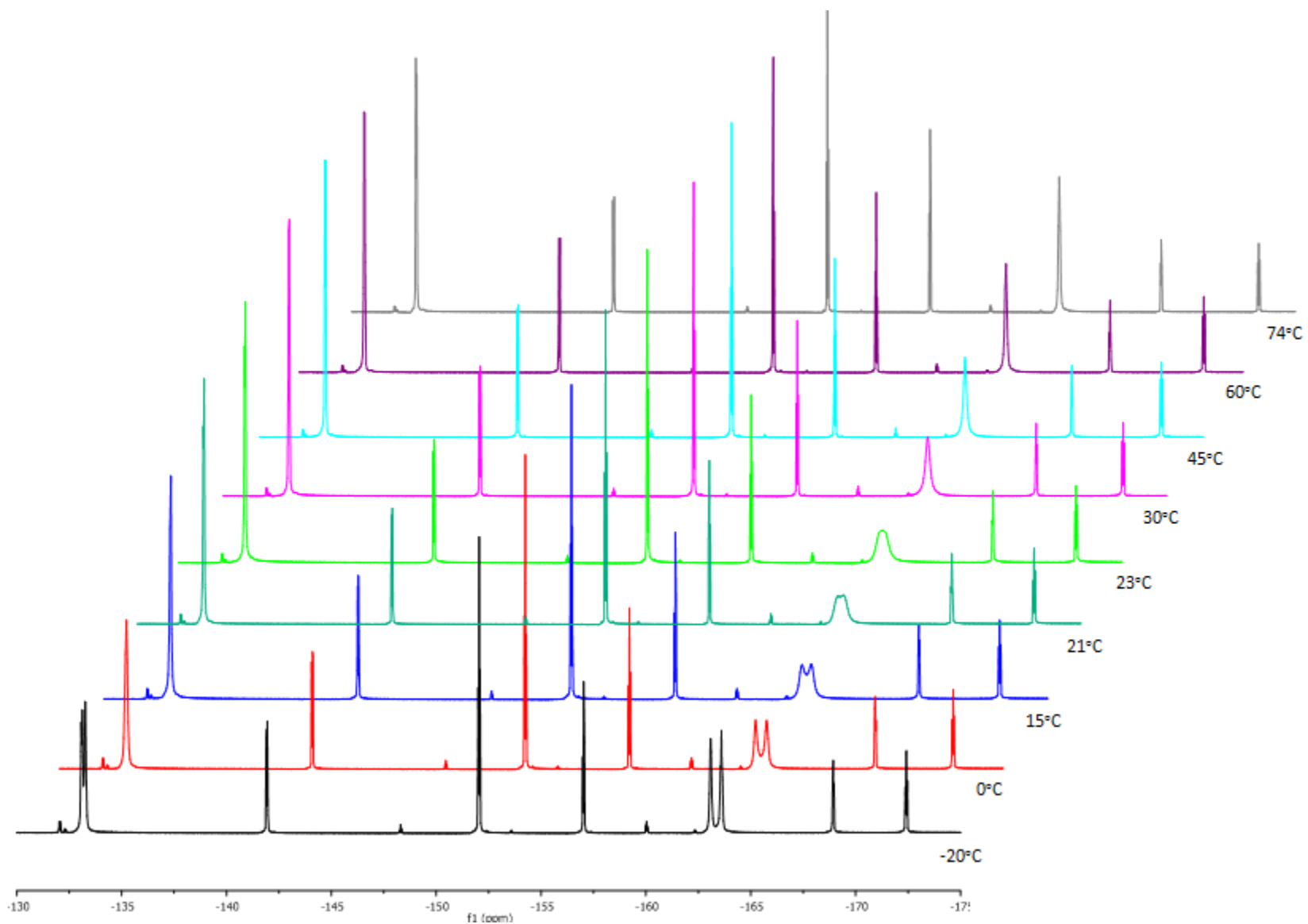


Figura 2.3.10 Espectros de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz a Temperatura Variable de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

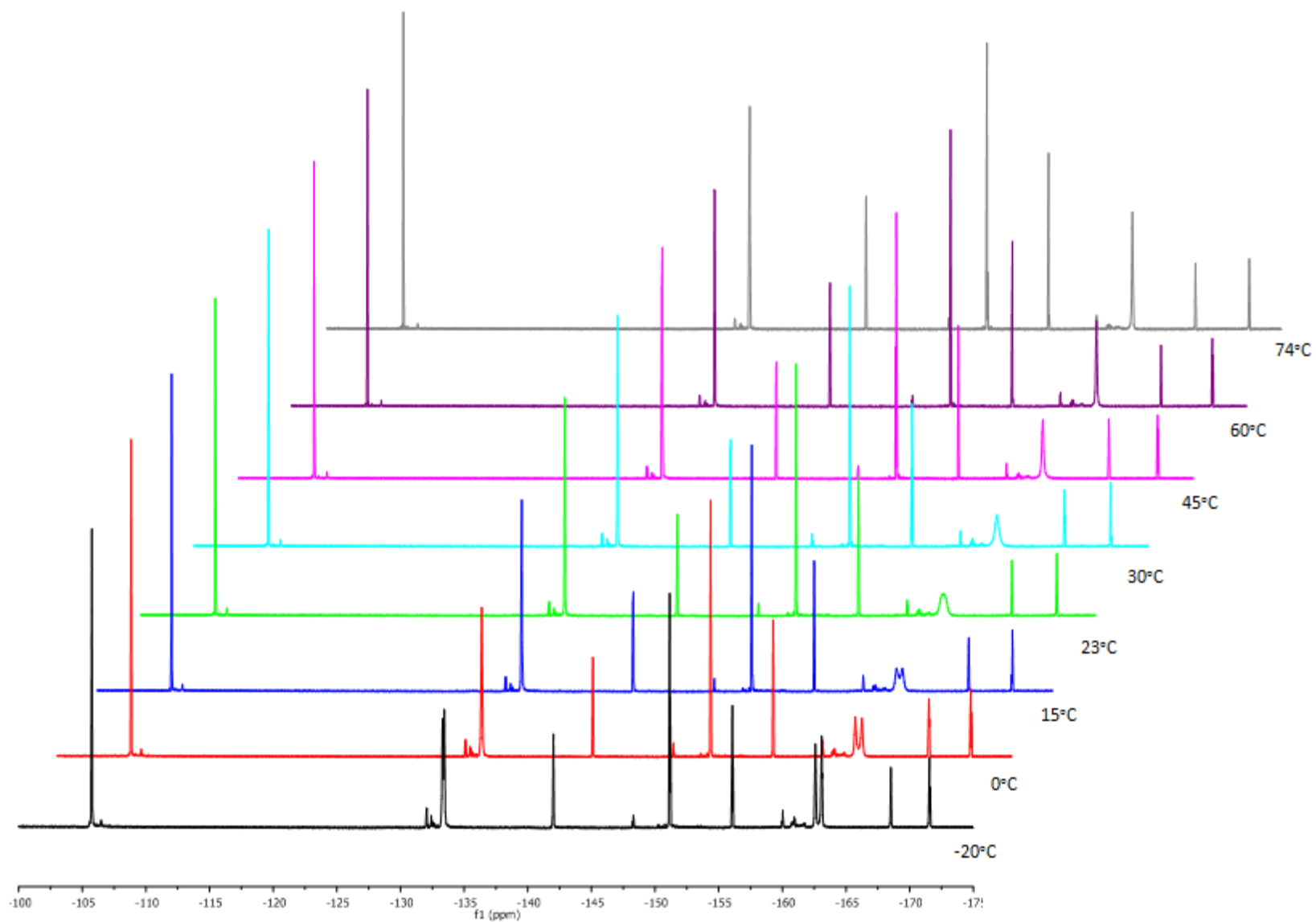


Figura 2.3.11 Espectros de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz a Temperatura Variable de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3))] \mathbf{10}$ en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

2.3.4 Difracción de Rayos-X

De esta serie de compuestos, los complejos $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **8** y $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9** pudieron cristalizar de manera adecuada para estudios de difracción de rayos-X de monocristal, lo cual ayudó a la determinación de la estructura de estos compuestos. La estructura en fase sólida por difracción de rayos-X no había sido reportada para estos dos complejos, lo cual es una aportación para los estudios que se hicieron por nuestro grupo de investigación.³⁹

La cristalización de estos compuestos se logró por medio de la evaporación lenta de acetona en ambos casos.

Las Figuras 2.3.12 y 2.3.13 muestran el arreglo espacial encontrado, en cada estructura muestra al átomo de osmio unido a dos ligantes tiolato en dos posiciones ecuatoriales de una geometría central de bipirámide trigonal, mientras la fosfina $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3$ ($\text{X} = \text{CH}_3$ en **8** y $\text{X} = \text{H}$ en **9**) se encuentra en posición axial, el átomo de oxígeno del ligante bidentado $^{-2}\text{OSC}_6\text{F}_4$ queda unido al osmio de forma *trans* al fósforo de la fosfina, y el azufre del ditiolato queda coordinado en la tercera posición ecuatorial.

Se puede observar que las estructuras son coherentes con los estudios de espectrometría de masas-FAB⁺, obtenidos previamente en otro trabajo³⁹.

Los compuestos $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **8** y $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9** tienen un arreglo espacial análogo a la estructura de rayos-X reportada del compuesto $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **10**³⁹. La geometría de bipirámide trigonal es ligeramente distorsionada, como lo indican los ángulos de enlace O-Os-P que no son de 180° , sino de 177.33° y 175.46° , respectivamente para los compuestos **8** y **9**, y 178.5° para el compuesto **10**. Por otra parte, se observa que el ángulo de enlace O-Os-S_{tíolato-quelato}, de 84.62° y 84.55° para los compuestos **8** y **9**, y de 85.1° para la estructura reportada del complejo **10**, son menores que los ángulos de enlace O-Os-S_{tíolato simple}, los cuales son mayores a los 91° en todos los casos. Esta ligera diferencia se atribuye a una ligera tensión causada por el metalociclo involucrado en los primeros ángulos mencionados.

Las longitudes de enlace Os-P son similares en todos los casos, alrededor de 2.32 Å. Los enlaces Os-O son de 2.0504(1) Å y 2.0966(1) Å para los compuestos **8** y **9**, mientras que la distancia Os-O del compuesto **10** es de 2.083 Å. En cuanto a los enlaces Os-S_{tiolato}, las longitudes de enlace son alrededor de 2.20 Å para los ligantes tiolato en **8**, **9** y **10**, y se ven ligeramente acortados cuando el S es parte del ligante tiolato-fenóxido para **8**, **9** y **10**. Una razón por la cual el enlace Os-S del ligante bidentado es menor que la Os-S de los ligantes tiolato, es debido a que el ligante quelato debe estar más fuertemente coordinado al centro metálico y por tanto reduciendo su longitud.

La Tabla 2.3.5 indica los parámetros de celda para estos compuestos, y las Tablas 2.3.6 y 2.3.7 enlistan las distancias y ángulos de enlaces de cada estructura.

Tabla 2.3.5 Parámetros de celda de los compuestos **8** y **9**

	8 [Os(OSC ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₄ CH ₃) ₃)]	9 [Os(OSC ₆ F ₄) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (P(C ₆ H ₅) ₃)]
Sistema cristalino	Monoclínico	-
Grupo espacial	P2/C	P-1
R [%]	12.37	4.30
a [Å]	18.9790(6)	10.3216(4)
b [Å]	10.3875(3)	11.6869(5)
c [Å]	20.9935(8)	15.9338(7)
α [°]	90	85.960(3)
β [°]	105.710(3)	73.430(4)
γ [°]	90	71.573(4)
Volumen de celda [Å ³]	3984.2(2)	1747.37

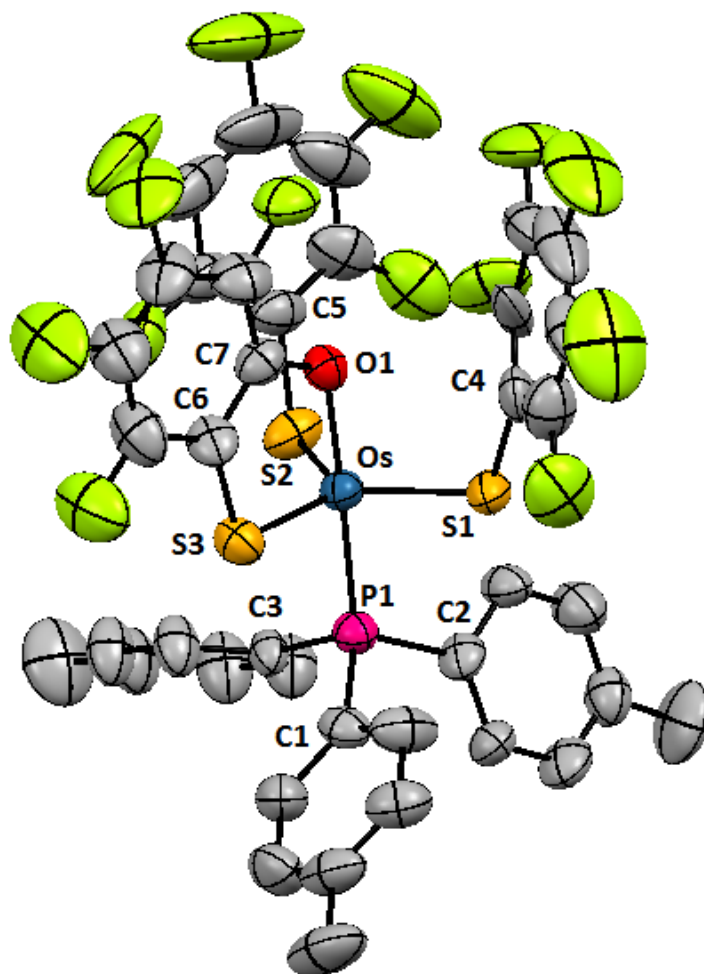


Figura 2.3.12 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **8**

Tabla 2.3.6 Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **8**

Longitudes de enlace (Å)					
Os1-O1	2.0504(1)	P1-C1	1.8256(1)	S1-C4	1.7894(1)
Os1-S1	2.2090(1)	P1-C2	1.8008(1)	S2-C5	1.7742(1)
Os1-S2	2.2004(1)	P1-C3	1.8320(1)	S3-C6	1.7562(1)
Os1-S3	2.1917(1)	Os1-P1	2.3264(1)	O1-C7	1.3341(1)
Ángulos de enlace (°)					
O1-Os1-S1	93.02	S1-Os1-S2	120.26	S1-Os1-P1	88.42
O1-Os1-S2	91.26	S2-Os1-S3	121.64	S2-Os1-P1	89.94
O1-Os1-S3	84.62	S3-Os1-S1	118.09	S3-Os1-P1	92.72
O1-Os1-P1	177.33	Os1-S1-C4	107.37	Os1-P1-C1	117.62
Os1-O1-C7	118.11	Os1-S2-C5	109.44	Os1-P1-C2	113.16
		Os1-S3-C6	101.45	Os1-P1-C3	113.60

CAPÍTULO 3

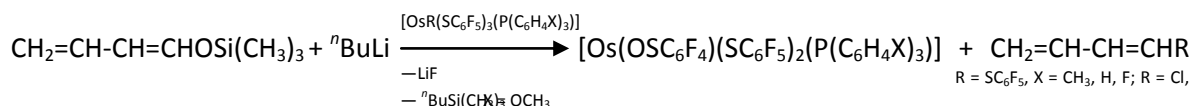
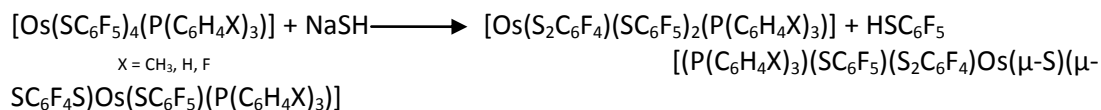
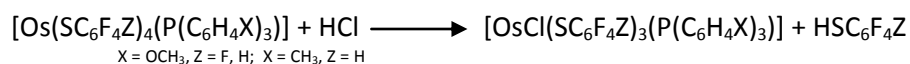
CONCLUSIONES

Se puede concluir con los experimentos realizados y los resultados obtenidos, que los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$, donde $\text{X} = \text{CH}_3$, H y F , reaccionan frente a NaSH en acetona proporcionando complejos resultantes de la activación C-F. Estos compuestos se identificaron como $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (**4a** : $\text{X} = \text{CH}_3$, **5a** : $\text{X} = \text{H}$ y **6a** : $\text{X} = \text{F}$) y $[(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)\text{Os}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{S})\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (**4b** : $\text{X} = \text{CH}_3$, **5b** : $\text{X} = \text{H}$, y **6b** : $\text{X} = \text{F}$). Los complejos **5a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b** no están reportados en la literatura, y además se mejoró el rendimiento de **4a** utilizando esta ruta sintética, y que además se continuó con su estudio por medio de diversas técnicas de caracterización. La formación de los compuestos de la serie **b** requiere de dos activaciones C-F, siendo una atractiva reactividad para esta línea de investigación.






También se logró obtener compuestos resultantes de activación C-F utilizando el complejo **1** y la serie de compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3$, H , F) frente a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{OLi}$ en THF seco. Los productos obtenidos fueron compuestos reportados por nuestro grupo de investigación, resultando ser la serie de compuestos $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (**7** : $\text{X} = \text{OCH}_3$, **8** : $\text{X} = \text{CH}_3$, **9** : $\text{X} = \text{H}$, **10** : $\text{X} = \text{F}$). Se mejoró el tiempo de reacción de estos compuestos, además de que se aportaron dos estructuras cristalográficas nuevas y estudios de resonancia magnética nuclear de ^{19}F a temperatura variable.

Por otra parte, los estudios de la reacción entre los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ donde $\text{Z} = \text{F}$, $\text{X} = \text{OCH}_3$; $\text{Z} = \text{H}$, $\text{X} = \text{OCH}_3$, CH_3 frente a HCl . A pesar de no lograr la activación C-F, se lograron caracterizar 3 nuevos compuestos, identificados como $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**, $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **2** y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **3**, por medio de la sustitución de el ligante axial $\text{SC}_6\text{F}_4\text{R}$ ($\text{R} = \text{F}$; H) por el ligante Cl .

Las reacciones se pueden representar de la siguiente forma:



Los complejos obtenidos fueron caracterizados por:

-  Determinación de punto de fusión
-  Espectroscopía IR
-  Espectrometría de masas-FAB⁺
-  Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, ¹⁹F, ³¹P{¹H}, y en algunos casos RMN en dos dimensiones ¹⁹F-¹⁹F y RMN de ¹⁹F a temperatura variable
-  Difracción de rayos-X

La reacción de los complejos pentacoordinados de osmio(IV) frente a NaSH dio la serie de productos del tipo **a**, tras la activación de un enlace C-F. Además se dio inesperadamente la serie de compuestos del tipo **b**, siendo compuestos dinucleares de osmio que se forman tras el rompimiento de dos enlaces C-F. Los compuestos **5a** y **6a** no están reportados, y cuya estructura es análoga a la previamente reportada por nuestro grupo de investigación, **4a**.

La espectrometría de masas-FAB⁺ de los productos **4a**, **6a**, **4b**, **5b** y **6b** mostró el pico correspondiente al ion molecular [M]⁺ para la serie de productos **a**, y la fracción [M]⁺ - SC₆F₅ para la serie de compuestos **b**. Aunado a esto, los picos muestran la distribución isotópica esperada para las fracciones que contienen osmio. Se pueden apreciar varios iones correspondientes a la pérdida de ligantes tiolato y/o fosfina en varios casos.

Los estudios de RMN de ¹⁹F de los compuestos de la serie **a** presentan señales correspondientes para los *Forto*, *Fmeta* y *Fpara* en relación 4:2:4 en todos los casos, además de cuatro señales en relación 1:1:1:1 asignados a los cuatro flúores del ligante bidentado ⁻²S₂C₆F₄; mientras que el espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **4b** presenta siete señales, no consistentes con la estructura obtenida por difracción de rayos-X. En cuanto a los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de los compuestos **4a**, **5a**, **6a** y **4b**, se presenta una sola señal en cada caso, la cual corresponde al átomo de fósforo de la fosfina P(C₆H₄X)₃, eliminando la posibilidad de isómeros. Nuevamente este resultado era de esperarse para la serie de compuestos del tipo **a**, pero no para **4b** por la estructura cristalina asimétrica estudiada por difracción de rayos-X.

Los estudios de difracción de rayos-X para los compuestos **4b** y **5b** indican una estructura asimétrica en fase sólida, donde un centro metálico es hexacoordinado con geometría pseudo-octaédrica, mientras que el otro mantiene la pentacoordinación con geometría bipirámide trigonal. En disolución, como lo indican los estudios por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F a temperatura variable y RMN bidimensional ^{19}F - ^{19}F de **4b**, indican que existe simetría. Esto puede justificar la aparición de las siete señales en RMN de ^{19}F y la señal única en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. La propuesta de este cambio de estructura en fase sólida y en disolución es consistente con los datos obtenidos por espectrometría de masas-FAB⁺, debido a que el cambio estructural no involucra pérdida de algún ligante. En cuanto a la estructura de rayos-X obtenida para el compuesto **6a**, se observa que es análoga a la previamente reportada **4a**.

En la reacción utilizando el compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$ activado con $^n\text{BuLi}$, se logró obtener la serie $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$), serie previamente reportada por nuestro grupo de investigación. Se esperaba que después de la activación C-F por parte del anión $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHO}^-$, el oxígeno permaneciera unido al carbono *orto* del tiolato, y conservar su enlace con el grupo R ($\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$). Sin embargo, como se ve en la caracterización de esta serie de compuestos, no hay duda de que también se rompe el enlace O-R, probablemente debido a que el oxígeno ataca por medio de uno de sus pares de electrones libres al centro de osmio, liberando el grupo R. Se cree que la pérdida del grupo R a través de estas metodologías es efectuada para disminuir la tensión estérica.

Tanto el punto de fusión como la referencia de frentes de los productos obtenidos cotejan con los reportados, además de la similitud entre los espectros de RMN (obtenidos a diferentes frecuencias en MHz). Este trabajo aportó además dos estructuras cristalográficas no obtenidas hasta el momento, y los estudios a temperatura variable de RMN de ^{19}F con la finalidad de analizar el comportamiento dinámico en disolución.

Por último, se mejoró el tiempo de reacción notablemente, pasando de semanas a cuestión de minutos. El rendimiento de la reacción obtenida por esta ruta sintética fue menor a la reportada, sin embargo, tras hacer la reacción con los productos obtenidos por la reacción de los complejos pentacoordinados de osmio(IV) frente a HCl (compuesto **1** específicamente), se observó una mejora en el rendimiento, prácticamente igualando a la reportada. Esto puede deberse a que el ligante axial ^-Cl es mejor grupo saliente que el ligante $^-\text{SC}_6\text{F}_5$, lo cual favorece a la formación de productos.

Los resultados obtenidos satisfacen en gran medida los objetivos propuestos, ya que se encontró la forma de romper fuertes enlaces C-F de manera selectiva, obteniendo varios nuevos productos en el proceso. Esto conlleva la posibilidad de desarrollar catalizadores de metales de transición para la funcionalización de compuestos fluorados.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL


4.1 Reactivos

- Los reactivos utilizados, NaSH, ⁿBuLi, 1-trimetilsililoxi-1,3-butadieno y OsO₄, fueron adquiridos de Aldrich Chemical Company.
- Los disolventes fueron adquiridos de Merck, Fermont y J. T. Baker, grado analítico (ACS).
- La serie de complejos [Os(SR_F)₄(P(C₆H₄X)₃)] (R_F = C₆F₄H, C₆F₅; X = OCH₃, CH₃, H y F) fue sintetizada utilizando la ruta sintética establecida previamente por nuestro grupo de investigación³⁵.

4.2 Instrumentación

- Los puntos de fusión se determinaron en un aparato del tipo Fisher-Johns marca SEV.
- Los espectros IR se hicieron en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP, en un espectrofotómetro Magna-FTIR 750 Nicolet, en la región de 4000 a 400 cm⁻¹, en pastilla de KBr.
- Los espectros de masas-FAB⁺ para los compuestos **1**, **2** y **3** fueron realizados en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los espectros de masas-FAB⁺ para los compuestos **4a**, **5a**, **6a**, **4b** y **5b**, **6b**, fueron realizados en el Laboratorio de Espectrometría de Masas en el Instituto de Química UNAM. Para la obtención de estos espectros, se utilizó acetona como disolvente y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz. Las simulaciones de las señales presentadas para comparación con las señales experimentales se llevaron a cabo con el programa Mass Spectrometry Calculator (MSC).
- Los espectros de RMN de los compuestos **1** y **2** se realizaron en un equipo Varian Mercury-VX de 400 MHz en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. Los espectros de RMN para los compuestos **3**, **4a**, **5a**, **6a**, **4b**, **5b**, **6b**, **7**, **8**, **9** y **10** fueron realizados en un equipo de 500 MHz, Bruker Avance III 500, registrando los espectros a temperatura ambiente y a temperatura variable según el caso.
- Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se obtuvieron en un difractómetro marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática de Mo K α (λ = 7.1073 nm) para los compuestos **1**, **2**, **3**, **4b**, **8** y **9**, y de Cu (λ = 15.4184 nm) para los compuestos **6a** y **5b**. El programa utilizado para coleccionar y

refinar la celda unitaria fue CrysAlis PRO. CrisAlis RED se utilizó para reducir los datos. SHELXL-2013 se utilizó para resolver y refinar la estructura.

 Las reacciones, en algunos casos se llevaron a cabo en sistemas sin exclusión de aire y en otros se utilizaron técnicas bajo atmósfera de nitrógeno del tipo Schlenk. El soporte empleado para las cromatografías en columna fue gel de sílice 60 con tamaño de partícula de 0.063 a 0.2 mm.

4.3 Reacciones de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{R})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}, \text{X} = \text{OCH}_3; \text{Z} = \text{H}, \text{X} = \text{OCH}_3; \text{Z} = \text{H}, \text{X} = \text{CH}_3$) frente a HCl

4.3.1 Síntesis de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**

En un matraz bola se colocan 0.200 g (0.149 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$, disueltos en 50 mL de acetona, seguido de una adición de 5 mL de HCl acuoso 1.5 M, se mantiene en agitación constante durante 18 días a temperatura ambiente. La coloración de la mezcla de reacción cambia de verde a café intenso. La mezcla se lleva a evaporación parcial utilizando una línea de vacío en frío, finalmente se filtra, se lava con agua y etanol frío. Se obtuvieron 0.1198 g (0.1019 mmol) de un sólido verde olivo.

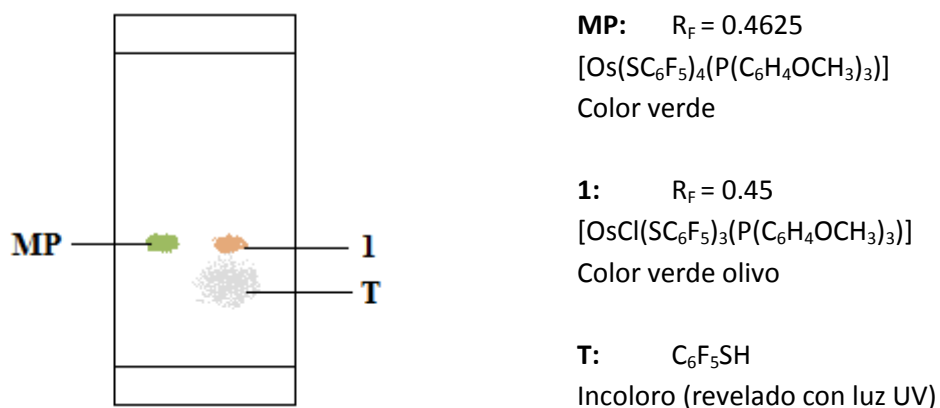


Figura 4.1 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/diclorometano 3:2

Tabla 4.1 Propiedades Físicas y Solubilidades del compuesto [OsCl(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)] **1**.

1		
Fórmula Condensada	C ₃₉ F ₁₅ H ₂₁ O ₃ ClOsPS ₃	
Peso molecular	1175.38 g/mol	
Color	Verde Olivo	
Punto de Fusión	245-252°C (d)	
Rendimiento	68.23%	
solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	MS
	Diclorometano	S
	Etanol	S
	Hexano	PS
	Tolueno	S

MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone

4.3.2 Síntesis de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]_2$

En un matraz bola se colocan 0.200 g (0.157 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$, disueltos en 50 mL de acetona y se adicionan 5 mL de HCl acuoso 1.5 M, se mantiene en agitación constante durante 18 días a temperatura ambiente. La mezcla de reacción cambia de un color verde a un café intenso. La mezcla se somete a un proceso de purificación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y se eluye con mezclas hexano/diclorometano 4:1, 3:2 y 1:1, que cambian conforme avanza el proceso de elución. Finalmente, se seca en rotavapor y se filtra el producto resultante, lavando con agua y etanol fríos. Se obtienen 0.02823 g (0.0252 mmol) de un sólido color café oscuro.

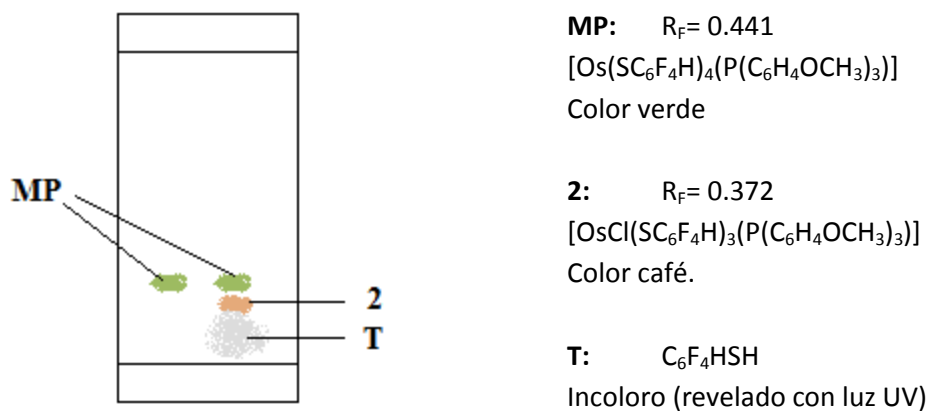


Figura 4.2 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/diclorometano 3:2

Tabla 4.2 Propiedades Físicas y Solubilidades del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **2**.

2		
Fórmula Condensada	$\text{C}_{39}\text{F}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{ClOsPS}_3$	
Peso molecular	1121.438 g/mol	
Color	Café claro	
Punto de Fusión	240°C (d)	
Rendimiento	15.95%	
solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	MS
	Diclorometano	S
	Etanol	S
	Hexano	PS
	Tolueno	S

MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone

4.3.2 Síntesis de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]_3$

En un matraz bola se colocan 0.3654 g (0.3 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$, disueltos en 50 mL de acetona y se adiciona 1 mL de HCl concentrado, manteniendo en agitación constante durante 4 días. Se hace una segunda adición de 2 mL de HCl concentrado y se deja reaccionar durante 2 semanas más. La reacción cambia de un color verde a un café intenso. La mezcla se somete a un proceso de purificación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y se eluye con mezclas hexano/diclorometano 4:1, 3:2 y 1:1 que van cambiándose conforme avanza el proceso de elución. Finalmente, se concentra en rotavapor, y el producto se filtra con lavados de agua y hexano frío, obteniéndose un sólido color café oscuro. Se obtuvieron 0.22767 g (0.2121 mmol) de producto.

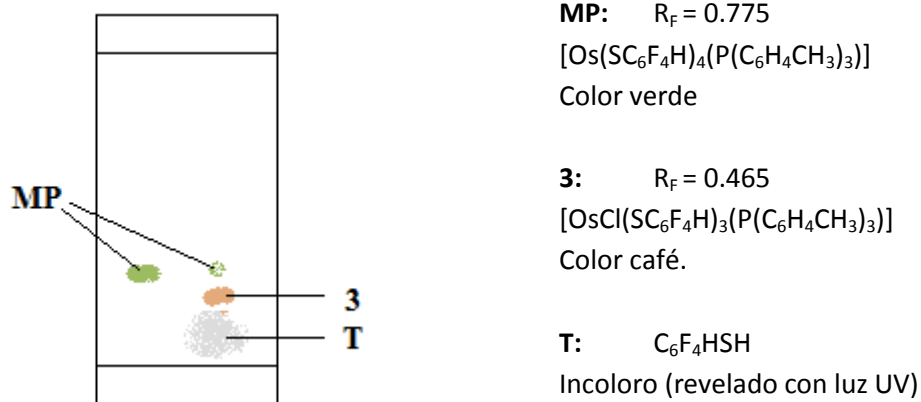


Figura 4.3 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/diclorometano 3:2

Tabla 4.3 Propiedades físicas y Solubilidades del compuesto [OsCl(SC₆F₄H)₃(P(C₆H₄CH₃)₃)] **3**.

3		
Fórmula Condensada	C ₃₉ F ₁₂ H ₂₄ ClOsPS ₃	
Peso molecular	1073.28 g/mol	
Color	Café claro	
Punto de Fusión	235-241 °C (d)	
Rendimiento	70.69%	
solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	MS
	Diclorometano	S
	Etanol	S
	Hexano	I
	Tolueno	S

MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone

4.4 Reacciones de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) frente a NaSH

4.4.1 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ frente a NaSH

En un matraz bola se colocan 0.150 g (0.116 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$, disueltos en 150 mL de acetona, seguido de una adición lenta de 19.5 mg (0.348 mmol) de NaSH disueltos en 0.3 mL de agua. Esta mezcla se mantiene bajo agitación constante durante una hora a temperatura ambiente. El color de la mezcla de reacción cambia de un color verde a café casi instantáneamente al llevarse a cabo la adición de reactivos. La mezcla resultante se lleva a sequedad en rotavapor y se somete a una separación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (45 cm de alto y 2 cm de diámetro) eluída con una mezcla hexano/acetona 7:1. De esta manera se obtuvieron 4 fracciones, la primera de color verde, seguida de materia prima que no reaccionó, la tercera fracción de color café y finalmente, al cambiar el eluyente a acetona, bajó un producto café casi negro. Los productos se evaporan utilizando una línea de vacío. Se lograron aislar 0.0159 g (0.0144 mmol) de un sólido verde **4a**, 0.0219 g (0.01188 mmol) de un sólido café **4b** y finalmente 0.0788 g de un sólido **4c** color café oscuro.

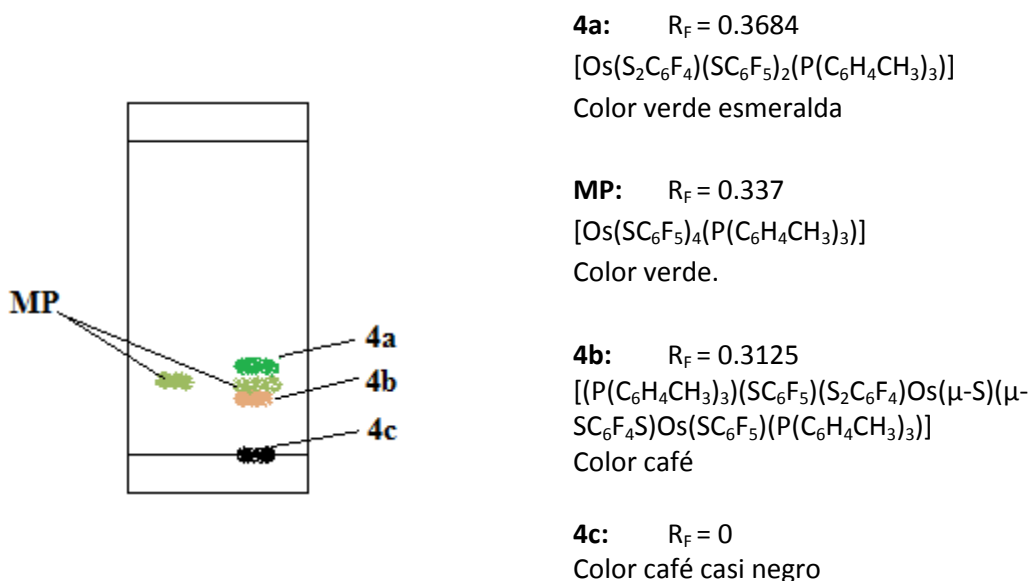


Figura 4.4 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/acetona 7:1

Tabla 4.4 Propiedades Físicas y Solubilidades de los compuestos **4a**, **4b** y **4c**.

Compuesto	4a	4b	4c	
Fórmula Condensada	C ₃₉ F ₁₄ H ₂₁ OSPS ₄	C ₆₆ F ₁₈ H ₄₂ OS ₂ P ₂ S ₇	--	
Color	Verde esmeralda	Café	Café muy oscuro	
Punto de Fusión	195-200 °C (d)	210-214 °C (d)	--	
Rendimiento	12.39%	10.22%	--	
solubilidad	Acetona	MS	MS	MS
	Agua	I	I	I
	Cloroformo	S	S	S
	Diclorometano	S	S	S
	Etanol	S	S	S
	Hexano	PS	PS	I
	Tolueno	S	S	S
MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone				

4.4.2 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ frente a NaSH

En un matraz bola se colocan 0.150 g (0.120 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, disueltos en 150 mL de acetona, seguido de una adición lenta de 20.2 mg (0.360 mmol) de NaSH disueltos en 0.3 mL de agua. Esta mezcla se mantiene bajo agitación constante durante una hora a temperatura ambiente. El color de la mezcla de reacción cambia de verde a café casi instantáneamente al llevarse a cabo la adición de reactivos. La mezcla resultante se somete a una separación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (45 cm de alto y 2 cm de diámetro) eluída con una mezcla hexano/acetona 7:1. De esta manera se obtienen 4 fracciones, la primera de color verde, seguida de materia prima sin reaccionar, la tercera fracción es de un color café y finalmente al cambiar el eluyente a acetona bajó un producto café casi negro. Los productos se evaporan utilizando una línea de vacío. Se lograron aislar 0.01871 g (0.0176 mmol) de un sólido verde **5a**, 0.0128 g (0.0072 mmol) de un sólido color café **5b**, y finalmente 0.0623 g de un sólido **5c** de color casi negro.

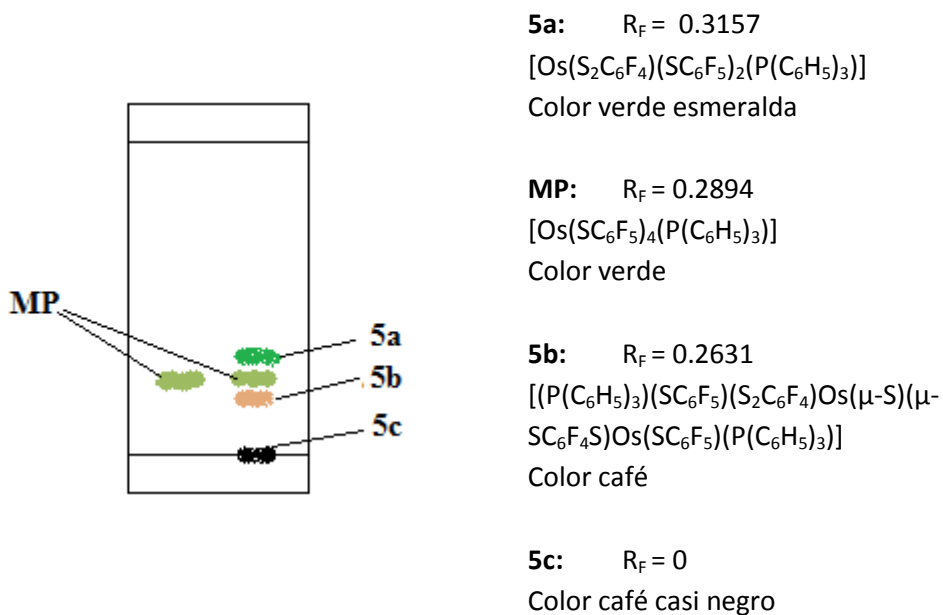


Figura 4.5 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/acetona 7:1

Tabla 4.5 Propiedades Físicas y Solubilidades de los compuestos **5a**, **5b** y **5c**.

Compuesto	5a	5b	5c	
Fórmula Condensada	C ₃₆ F ₁₄ H ₁₅ OsPS ₄	C ₆₀ F ₁₈ H ₃₀ Os ₂ P ₂ S ₇	--	
Color	Verde esmeralda	Café	Café muy oscuro	
Punto de Fusión	159-163 °C (d)	180-182 °C (d)	--	
Rendimiento	14.64%	6.03%	--	
solubilidad	Acetona	MS	MS	MS
	Agua	I	I	I
	Cloroformo	S	S	S
	Diclorometano	S	S	S
	Etanol	S	S	S
	Hexano	PS	PS	I
	Tolueno	S	S	S
MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone				

4.4.3 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ frente a NaSH

En un matraz bola se colocan 0.150 g (0.115 mmol) del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$, disueltos en 150 mL de acetona, seguido de una adición lenta de 19.4 mg (0.345 mmol) de NaSH disueltos en 0.3 mL de agua. Esta mezcla se mantiene bajo agitación constante durante una hora a temperatura ambiente. El color de la mezcla de reacción cambia de un color verde a café casi instantáneamente al llevarse a cabo la adición de reactivos. La mezcla resultante se somete a una separación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (45 cm de alto y 2 cm de diámetro) eluída con una mezcla hexano/acetona 7:1. De esta manera se obtienen 4 fracciones, la primera de color verde, seguida de materia prima sin reaccionar, la tercera fracción de un color café y finalmente al cambiar el eluyente a acetona bajó un producto café casi negro. Se lograron aislar 0.02281 g (0.0204 mmol) de un sólido verde **6a**, 0.01275 g (0.00683 mmol) de un sólido color café **6b** y finalmente 0.04466 g de un sólido **6c** de color café oscuro.

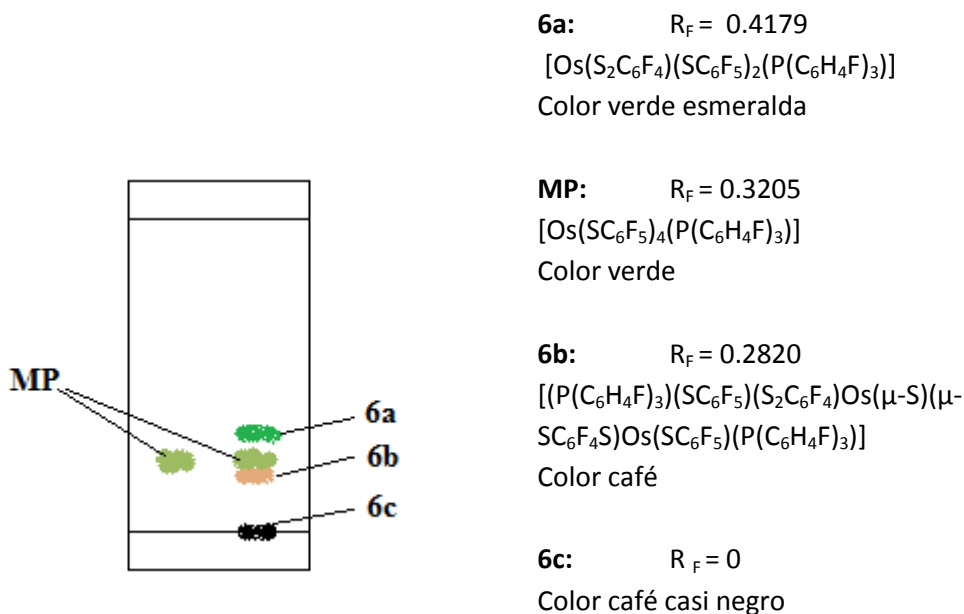


Figura 4.6 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/acetona 7:1

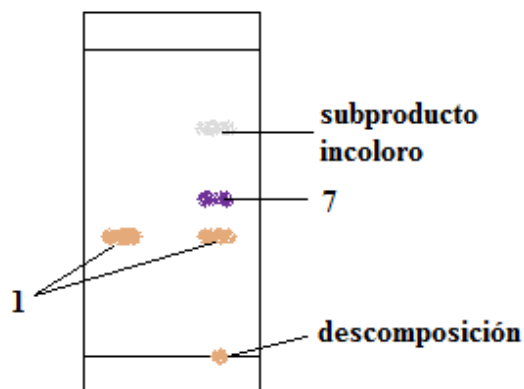
Tabla 4.6 Propiedades Físicas y Solubilidades de los compuestos **6a**, **6b** y **6c**.

Compuesto	6a	6b	6c	
Fórmula Condensada	C ₃₆ F ₁₇ H ₁₂ OsPS ₄	C ₆₀ F ₂₄ H ₂₄ Os ₂ P ₂ S ₇	--	
Color	Verde esmeralda	Café	Café muy oscuro	
Punto de Fusión	165-169 °C (d)	176-178 °C (d)	--	
Rendimiento	17.75%	5.93%	--	
solubilidad	Acetona	MS	MS	MS
	Agua	I	I	I
	Cloroformo	S	S	S
	Diclorometano	S	S	S
	Etanol	S	S	S
	Hexano	PS	PS	I
	Tolueno	S	S	S
MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone				

4.5 Reacciones de los complejos $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (X = CH₃, H, F) frente a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$

4.5.1 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **7**

Se comienza dejando previamente en un Schlenk bajo vacío por 12 h una cantidad de 0.05138 g (0.0499 mmol) de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**. En un segundo Schlenk equipado con un agitador magnético se prepara el compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ utilizando una disolución de 21.92 μL (0.125 mmol) de 1-trimetilsililoxi-1,3-butadieno disueltos en 5 mL de THF seco y se agregan 0.7812 mL de ⁿBuLi 1.6 M (0.125 mmol). La mezcla incolora se torna amarilla a los pocos minutos y se mantiene en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla conteniendo el compuesto formado $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ se lleva a una temperatura de -70 °C y a ésta se agrega lentamente el complejo $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)]$ **1**, disuelto en 10 mL de THF seco, a través de una cánula. A los 3 minutos de reacción, la disolución pasa de color verde a guinda. A los 10 minutos de reacción y sin retirar el baño frío se agregan 5 mL de agua destilada y 5 mL de éter etílico, y se suspende la agitación 2 minutos después, se deja reposar hasta la formación de las dos fases. La mezcla se transfiere a un embudo de separación, se retira la fase transparente acuosa de abajo, y la fase guinda se lleva a evaporación utilizando una línea de vacío. Se procede a una separación del residuo sólido por cromatografía en una columna empacada con gel de sílice (30 cm de alto y 2 cm de diámetro) eluída con una mezcla hexano/diclorometano 4:1. De esta manera se obtienen 2 fracciones, la primera de color morado, seguida de materia prima sin reaccionar. Se logra aislar 0.02073 g (0.01823 mmol) de **7** en forma de un sólido morado.



Subproducto incoloro: $R_f = 0.75$
(Revelado con luz UV)

7: $R_f = 0.40$
[Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄OCH₃)₃)]
Color morado

1 (MP): $R_f = 0.24$
[OsCl(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄OCH₃)₃)]
Color verde-café

Figura 4.7 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima (**1**) y la mezcla de reacción, eluida en hexano/diclorometano 4:1

Tabla 4.7 Propiedades Físicas y Solubilidades del compuesto [Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄OCH₃)₃)] **7**.

7		
Fórmula Condensada	C ₃₉ F ₁₄ H ₂₁ O ₄ OsPS ₃	
Peso molecular	1136.94 g/mol	
Color	morado	
Punto de Fusión	195 °C (d)	
Rendimiento	36.51%	
solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	MS

MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone

4.5.2 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **8**

Se comienza dejando previamente en un Schlenk bajo vacío por 12 h una cantidad de 0.1291 g (0.1 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$. En un segundo Schlenk equipado con un agitador magnético se prepara el compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ utilizando una disolución de 43.8 μL (0.25 mmol) de 1-trimetilsililoxi-1,3-butadieno disueltos en 5 mL de THF seco y se agregan 0.156 mL de ${}^n\text{BuLi}$ 1.6 M (0.25 mmol). La mezcla incolora se torna amarilla a los pocos minutos y se mantiene en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla conteniendo el compuesto formado $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ se lleva a una temperatura de $-70\text{ }^\circ\text{C}$ y a ésta se agrega lentamente el complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$, disuelto en 10 mL de THF seco, a través de una cánula. A los 3 minutos de reacción, la disolución pasa de color verde a guinda. A los 10 minutos de reacción y sin retirar el baño frío se agregan 5 mL de agua destilada y 5 mL de éter etílico, y se suspende la agitación 2 minutos después, se deja reposar hasta la formación de las dos fases. La mezcla se transfiere a un embudo de separación, se retira la fase transparente acuosa de abajo, y la fase guinda se lleva a evaporación utilizando una línea de vacío. Se procede a una separación del residuo sólido por cromatografía en una columna empacada con gel de sílice (30 cm de alto y 2 cm de diámetro) eluída con una mezcla hexano/diclorometano 4:1. De esta manera se obtienen 2 fracciones, la primera de color morado, seguida de materia prima sin reaccionar. Se logran aislar 0.02928 g (0.0269 mmol) de **8** en forma de un sólido morado.

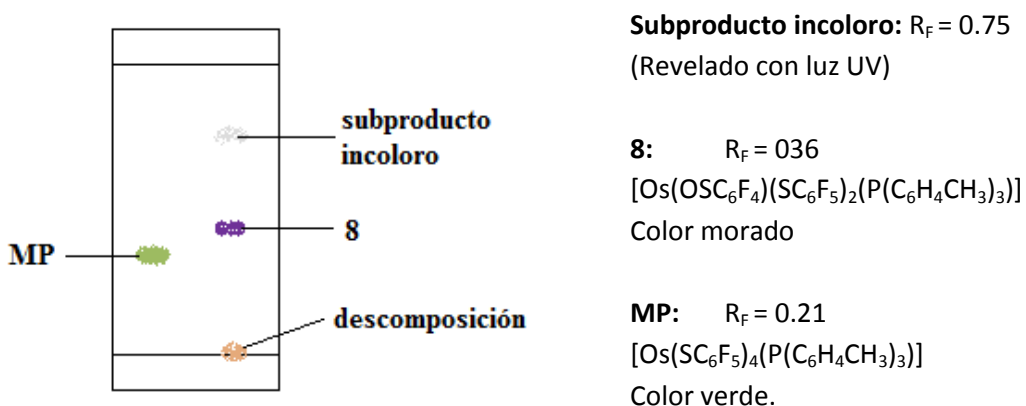


Figura 4.8 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/diclorometano 4:1

Tabla 4.8 Propiedades Físicas y Solubilidades del compuesto [Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₄CH₃)₃)] **8**.

8		
Fórmula Condensada	C ₃₉ F ₁₄ H ₂₁ OOSPS ₃	
Peso molecular	1088.94 g/mol	
Color	morado	
Punto de Fusión	220 °C (d)	
Rendimiento	26.00 %	
solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	MS

MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone

4.5.3 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **9**

Se comienza dejando previamente en un Schlenk bajo vacío por 12 h una cantidad de 0.1249 g (0.1 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$. En un segundo Schlenk equipado con un agitador magnético se prepara el compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ utilizando una disolución de 43.8 μL (0.25 mmol) de 1-trimetilsililoxi-1,3-butadieno disueltos en 5 mL de THF seco y se agregan 0.156 mL de ${}^n\text{BuLi}$ 1.6 M (0.25 mmol). La mezcla incolora se torna amarilla a los pocos minutos y se mantiene en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla conteniendo el compuesto formado $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ se lleva a una temperatura de $-70\text{ }^\circ\text{C}$ y a ésta se agrega lentamente el complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, disuelto en 10 mL de THF seco, a través de una cánula. A los 3 minutos de reacción, la disolución pasa de color verde a guinda. A los 10 minutos de reacción y sin retirar el baño frío se agregan 5 mL de agua destilada y 5 mL de éter etílico, y se suspende la agitación 2 minutos después, se deja reposar hasta la formación de las dos fases. La mezcla se transfiere a un embudo de separación, se retira la fase transparente acuosa de abajo, y la fase guinda se lleva a evaporación utilizando una línea de vacío. Se procede a una separación del residuo sólido por cromatografía en una columna empacada con gel de sílice (30 cm de alto y 2 cm de diámetro) eluída con una mezcla hexano/diclorometano 4:1. De esta manera se obtienen 2 fracciones, la primera de color morado, seguida de materia prima sin reaccionar. Se logran aislar 0.0274 g (0.0262 mmol) de **9** en forma de un sólido morado.

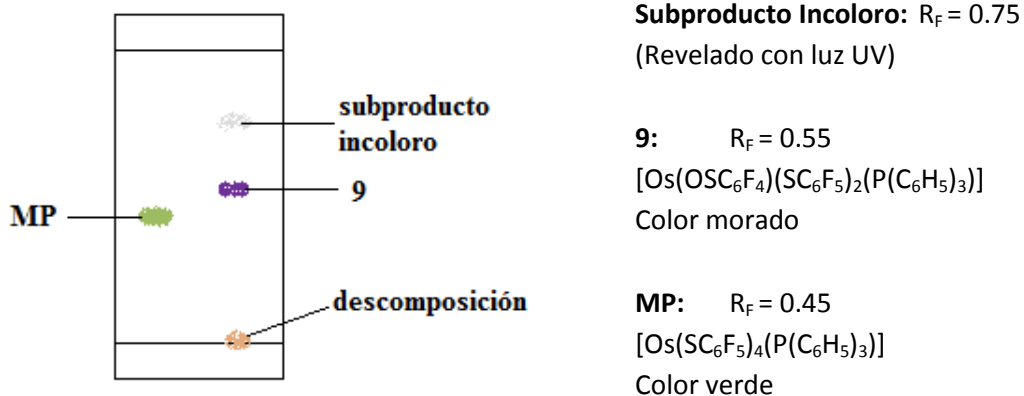


Figura 4.9 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/diclorometano 4:1

Tabla 4.9 Propiedades Físicas y Solubilidades del compuesto [Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₂(P(C₆H₅)₃)] **9**.

		9
Fórmula Condensada		C ₃₆ F ₁₄ H ₁₅ PO ₃ Os
Peso molecular		1046.86 g/mol
Color		morado
Punto de Fusión		204 °C (d)
Rendimiento		26.17 %
solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	MS
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone

4.5.4 Síntesis de $[\text{Os}(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ **10**

Se comienza dejando previamente en un Schlenk bajo vacío por 12 h una cantidad de 0.130 g (0.1 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$. En un segundo Schlenk equipado con un agitador magnético se prepara el compuesto $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ utilizando una disolución de 43.8 μL (0.25 mmol) de 1-trimetilsiloxi-1,3-butadieno disueltos en 5 mL de THF seco y se agregan 0.156 mL (0.25 mmol) de ${}^n\text{BuLi}$ 1.6 M. La mezcla incolora se torna amarilla a los pocos minutos y se mantiene en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la mezcla conteniendo el compuesto formado $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOLi}$ se lleva a una temperatura de -70°C y a ésta se agrega lentamente el complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$, disuelto en 10 mL de THF seco, a través de una cánula. A los 3 minutos de reacción, la disolución pasa de color verde a guinda. A los 10 minutos de reacción y sin retirar el baño frío se agregan 5 mL de agua destilada y 5 mL de éter etílico, y se suspende la agitación 2 minutos después, se deja reposar hasta la formación de las dos fases. La mezcla se transfiere a un embudo de separación, se retira la fase transparente acuosa de abajo, y la fase guinda se lleva a evaporación utilizando una línea de vacío. Se procede a una separación del residuo sólido por cromatografía en una columna empacada con gel de sílice (30 cm de alto y 2 cm de diámetro) eluída con una mezcla hexano/diclorometano 4:1. De esta manera se obtienen 2 fracciones, la primera de color morado, seguida de materia prima sin reaccionar. Se logra aislar 0.0293 g (0.0266 mmol) de **10** en forma de un sólido morado.

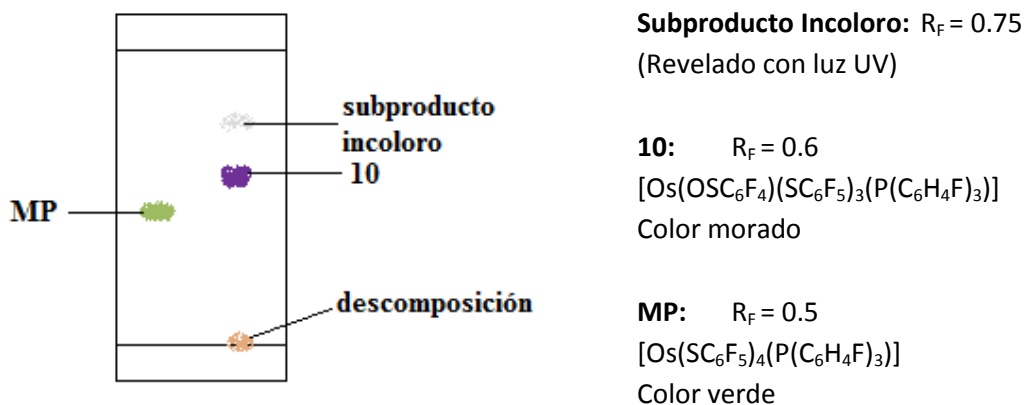


Figura 4.10 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, de la materia prima y la mezcla de reacción, eluída en hexano/diclorometano 4:1

Tabla 4.10 Propiedades Físicas y Solubilidades del compuesto Os(OSC₆F₄)(SC₆F₅)₃(P(C₆H₄F)₃) **10**.

10		
Fórmula Condensada	C ₃₆ F ₁₇ H ₁₂ OO ₅ PS ₃	
Peso molecular	1100.84	
Color	Morado	
Punto de Fusión	232 °C (d)	
Rendimiento	26.61%	
solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	MS
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

MS = muy soluble S = soluble PS = poco soluble I = insoluble d = descompone

Bibliografía

1. Amii, H.; Uneyama, K.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119-2183.
2. Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431.
3. Lemal, D. M.; *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 1-11
4. Müller, K.; Faeh, C.; Diederich, F.; *Science*. **2007**, *317*, 1881-1886.
5. Nova, A.; Mas-Ballesté, R.; Lledós, A.; *Organometallics*, **2012**, *31*, 1245-1256.
6. Mendoza, C.; Bernes, S.; Torrens, H.; Arroyo, M.; *Organometallics*, **2010**, *29*, 2646-2659.
7. Arroyo, M.; Bernès, S.; Cerón, M.; Cortina, V.; Mendoza, C.; Torrens, H.; *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4857-4867.
8. Aizenberg, M.; Milstein, D.; *Science*, **1994**, *265*, 359-361
9. Aizenberg, M.; Milstein, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674-8675
10. Vela, J.; Smith, J. M.; Yu, Y.; Ketterer, N.; Flaschenriem, C. J.; Lachicotte, R. J.; Holland, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857-7870.
11. Buckley, H.; Wang, T.; Tran, O.; Love, J.; *Organometallics*, **2009**, *28*, 2356-2359.
12. Arroyo, M.; Chamizo, J. A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Román, P.; Sosa, P.; Torrens, H. J *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1819-1824
13. Arroyo, M.; Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Morales-Rojas, H.; *Polyhedron*. **2009**, *28*, 2624-2634.
14. Nova, A.; Reinhold, M.; Perutz, R.; Macgregor, S.; McGrady, J.; *Organometallics*, **2010**, *29*, 1824-1831.
15. Hewitt C.D.; Silverster M. J.; *Aldrichim., Acta*, **1988**, *21*, 1-15
16. Burdenuic, J.; Jedlicka, B.; Crabtree, R. H.; *Chem. Ber. /Recueil*, **1997**, *130*, 145
17. Richmond, T. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 18, 3241
18. Richmond, T. G.; Osterberg, C. E.; Arif, A. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 8091-8092
19. Andino, J. G.; Fan, H.; Fout, A. R.; Bailey, B. C.; Baik, M.; Mindiola, D. J.; *J. Organometallic Chem.*, **2011**, *696*, 4138-4146.
20. Zámotná, L.; Ahrens, M.; Braun, T.; *J. of Fluorine Chem.*, **2013**, *155*, 132-142
21. Ohashi, M.; Shibata, M.; Saijo, H.; Kambara, T.; Ogoshi, S.; *Organometallics*, **2013**, *32*, 3631-3639.
22. Xu, W.; Sun, H.; Xiong, Z.; Li, X.; *Organometallics*, **2013**, *32*, 7122-7132
23. Saijo, H.; Sakaguchi, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S.; *Organometallics*, **2014**, *33*, 3669-3672

24. Hiyama, T. *Organomet. Chem.* **2002**, 653, 58.
25. Zhang, H.; Lin, J-H.; Xiao, J-C.; Gu, Y-C.; *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, 12, 581-588
26. Cooper, O. J.; Mills, D. P.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T., *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 14275-14283
27. Groom, L. R.; Russell, A. F.; Schwarz, A. D.; Mountford, P.; *Organometallics*, **2014**, 33, 1002-1019
28. Clot, E.; Eisenstein, O.; Jasim, N.; Macgregor, S. A.; McGrady, J. E.; Perutz, R. N.; *A. Chem. Research.*; **2011**, 44(5), 333-348
29. Amsharov, K. Y.; Merz, P.; *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 5445-5448
30. Harrison, D.J.; Lee, G. M.; Leclerc, M. C.; Korobkov, I.; Baker, R. T.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2013**, 135, 18296-18299
31. Griffith W.P.; *Platinum Metal Rev.*, **2004**, 48, 182-189.
32. Tolman, C. A.; *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 3, 313
33. Cortina, V., "Complejos pentacoordinados y hexacoordinados de osmio con ligantes fluorotiolato y activación de enlaces carbono-flúor". Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas BUAP, **2007**.
34. Vivic, D. A.; Jones, W. D.; *Organometallics*, **1999**, 18, 134
35. Hills, A.; Hughes D. L.; Richards R. L.; Arroyo, M.; Cruz-Garriz, D.; Torrens, H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1281-1824
36. Arias, A; Tesis de Licenciatura, **2010**, Facultad de Ciencias Químicas BUAP.
37. Arroyo, M.; Bernès, S.; Cerón, J.; Rius, J.; Torrens, H.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 986-992
38. Arroyo, M.; Mendoza, C-; Mayoral, E.; Torrens, H., Richards, R. L., *Rev. Mex. Fis.*, **2000**, 46, Supl. 2, 120
39. Ramirez, 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. Hughes, A. K.; Peat, K. L.; Wade, K.; *Dalton Trans.* **1996**, 4639-4647.
41. Arroyo, M. "Reacciones de Compuestos FLUOROTIOLATOS Insaturados de Osmio(III)". Tesis Doctoral, Facultad de Química UNAM, **1996**.
42. Cahoez, G.; Lepifre, F.; Ramiandrasoa, P. *Synthesis* **1999**, 2138.