



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Laboratorio de Química de Coordinación y Organometálica.

**“Estudios de Reactividad de compuestos de coordinación
frente al ligante *O*-etilditiocarbonato”.**

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN QUÍMICA

PRESENTA:

JOSÉ DE JESÚS CASTILLO ANDRADE

DIRECTORA DE TESIS

DRA. SANDRA LUZ MARIBEL ARROYO CARRANZA

ASESORA INTERNA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

M.C. LIDIA MELÉNDEZ BALBUENA

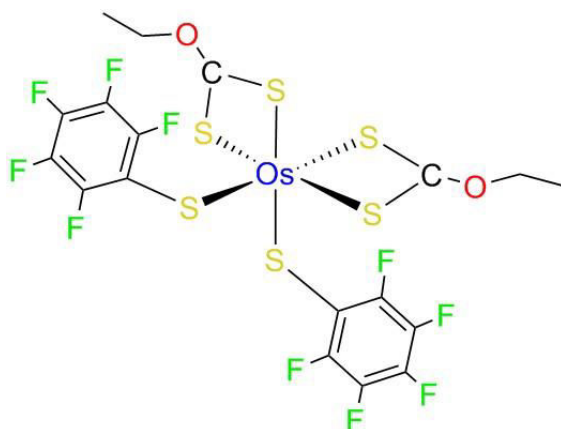
PUEBLA, PUEBLA MAYO 2015

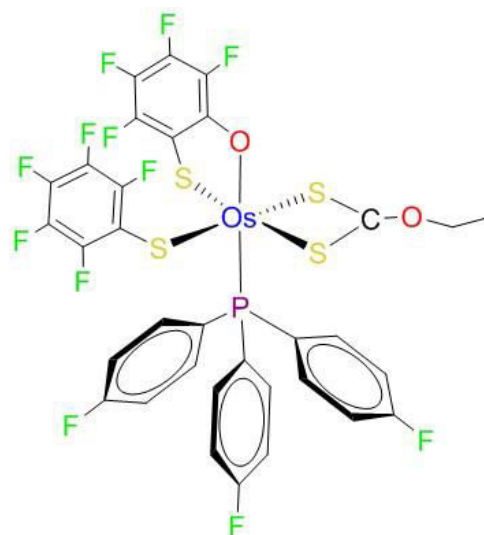
Índice

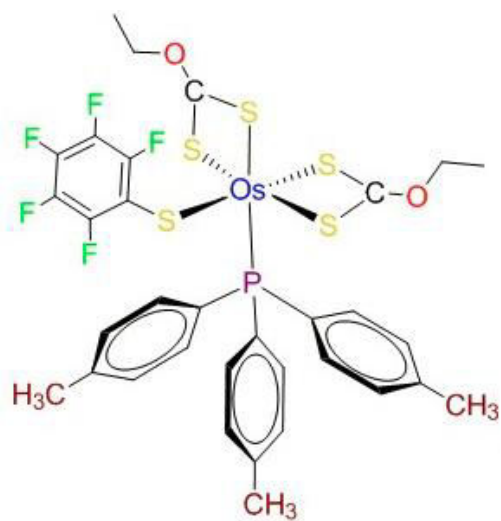
Índice	i
Lista de nuevos compuestos	iv
Introducción	6
Objetivos.....	8
Objetivos particulares	8
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	9
1.1 Ligantes ditioácidos	11
1.2 Ligantes O-alkilditiocarbonatos (ROCS ₂ ⁻)	11
1.3 Ligantes N,N-dialquilditiocarbamatos (R ₂ NCS ₂ ⁻)	16
1.4 Ligantes fosfina (PR ₃)	19
1.5 Ligantes tiolato (RS ⁻)	21
CAPITULO 2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	27
2.1 Reactividad del compuesto [Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ F) ₃)] frente a O-etilditiocarbonato de potasio	28
2.1.1 Reacción	28
2.1.2 Espectroscopía infrarroja	29
2.1.3 Espectrometría de masas	32
2.1.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	37
2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ¹ H	37
2.1.4.2 Espectroscopía de RMN de ¹⁹ F	39
2.1.5 Estudio de difracción de rayos-X de monocristal	42
2.2 Reactividad del compuesto [Os(SC ₆ F ₅) ₄ (P(C ₆ H ₄ CH ₃ -4) ₃)] frente al compuesto O-etilditiocarbonato de potasio	44
2.2.1 Reacción	44
2.2.2 Espectroscopía infrarroja	45
2.2.3 Espectrometría de masas	48
2.2.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	53

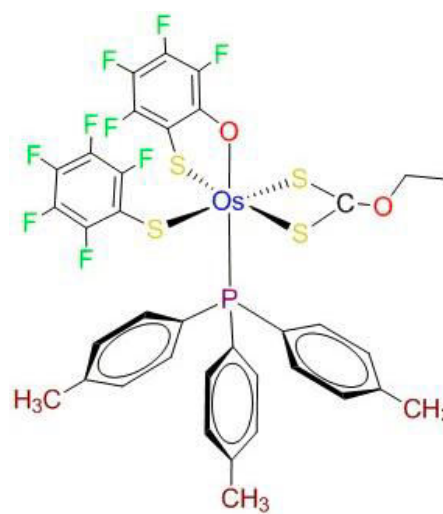
2.2.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H	53
2.2.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$	56
2.2.4.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F	58
2.2.4.4 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable	60
2.3 Reactividad del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ frente al compuesto <i>O</i> -etilditiocarbonato de potasio	62
2.3.1 Reacción	62
2.3.2 Espectroscopía infrarroja	63
2.3.3 Espectrometría de masas	66
2.3.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	71
2.3.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H	71
2.3.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$	74
2.3.4.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F	76
2.3.4.4 Espectroscopía de RMN de ^{19}F a temperatura variable	79
2.3.4.5 Espectroscopía de RMN de ^{19}F en dos dimensiones	81
2.4 Reactividad del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ frente al compuesto <i>O</i> -etilditiocarbonato de potasio	83
2.4.1 Reacción	83
2.4.2 Espectroscopía infrarroja	84
2.4.3 Espectrometría de masas	86
2.4.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	89
2.4.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H	89
2.4.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{19}F	92
2.4.5 Estudios de difracción de rayos-X de monocristal	94
CAPÍTULO 3 CONCLUSIONES	97
CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL	101
4.1 Reactivos	102
4.2 Instrumentación	102

4.3 Síntesis de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (1) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ (2) a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	104
4.4 Síntesis de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (1), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ (3) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ (4) a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	106
4.5 Síntesis de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (1), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (5), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (6) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (7) a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	109
4.6 Síntesis del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (8) a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	112
Bibliografía	114

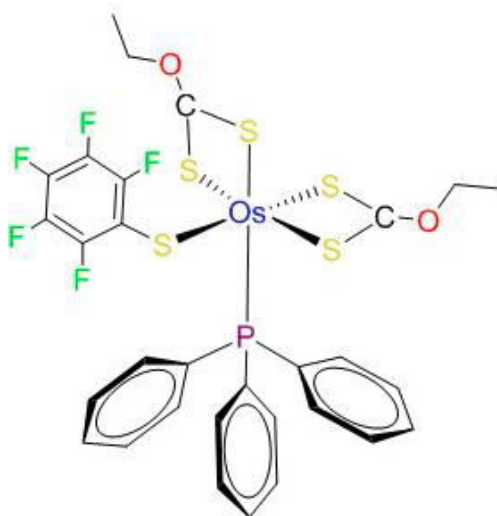


$$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2] \mathbf{1}$$


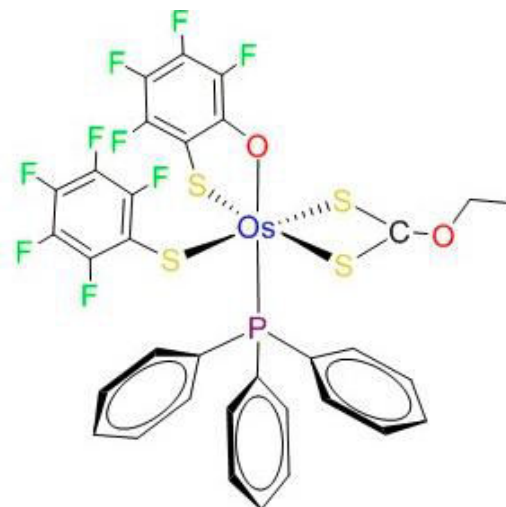
$$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)] \mathbf{2}$$


$$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)] \mathbf{3}$$


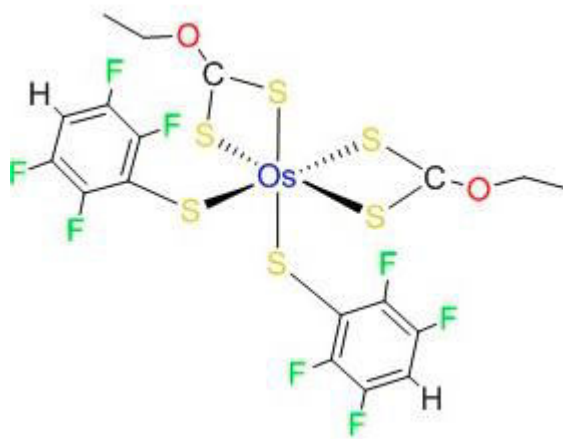
$$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)] \mathbf{4}$$



[Os(SC₆F₅)(S₂COCH₂CH₃)₂(P(C₆H₅)₃)] **6**



[Os(SC₆F₅)(SOC₆F₄)(S₂COCH₂CH₃)(P(C₆H₅)₃)] **7**



[Os(SC₆F₄-H)₂(S₂COCH₂CH₃)₂] **8**

Durante las últimas décadas, el interés en agentes donadores de azufre en complejos con metales de transición se ha desarrollado rápidamente, tal es el caso de los ligantes *O*-alquilditiocarbonatos, S_2COR , debido a la variedad de formas estructurales que puede presentar al coordinarse con centros metálicos de las series de transición: de manera unidentada, bidentada quelato y bidentada puente; es por ello que este trabajo de tesis presenta la reactividad del ligante *O*-etiliditiocarbonato con complejos pentacoordinados de osmio(IV) de formulación $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$, los cuales han sido previamente reportados por nuestro grupo de investigación, así como también han sido estudiadas varias formas de su reactividad.

Varios de los complejos metálicos con ligantes ditioácidos reportados han mostrado tener actividad biológica y catalítica, algunos son utilizados como anticancerígenos, fungicidas y pesticidas, por mencionar algunos usos. En este contexto es interesante estudiar la química de los complejos tiolato de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ ($\text{Z} = \text{F}; \text{X} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}$ y $\text{Z} = \text{H}; \text{X} = \text{F}$) frente al ligante *O*-etiliditiocarbonato.

Por otra parte, los complejos con metales de transición con ligantes tiolato han despertado un gran interés, no sólo por su habilidad de estabilizar geometrías y estados de oxidación inusuales, sino porque juegan un papel importante en procesos catalíticos y biológicos.

De manera general en las reacciones que estudiamos se forman tres tipos de complejos que contienen al ligante *O*-etiliditiocarbonato: $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$, estos últimos resultantes tanto de la sustitución de ligantes tiolato por *O*-etiliditiocarbonato como de la ruptura de un enlace C-F en uno de los ligantes tiolato, probablemente debida a la presencia de trazas de agua en los reactivos.

En el capítulo 1, correspondiente a los antecedentes, se presenta una serie de complejos metálicos con ligantes ditioácidos y tiolato relacionados con este trabajo de tesis.

En el capítulo 2 se presentan los resultados obtenidos durante el trabajo, que incluyen la discusión de las reacciones llevadas a cabo, los resultados de los estudios espectroscópicos y la discusión de estos resultados para la caracterización de cada uno de los compuestos obtenidos.

En el capítulo 3 se presentan las conclusiones de este trabajo, de donde se aprecia que la comparación de las reacciones llevadas a cabo permite establecer un patrón de reactividad general de los complejos de partida frente al ligante *O*-etil-ditiocarbonato.

El capítulo 4 corresponde a la parte experimental, donde se describe con detalle la preparación de los compuestos obtenidos y se especifican las técnicas usadas y los aparatos utilizados para su caracterización.

Objetivo general.

Estudiar la reactividad de complejos metálicos fluoroazufrados de osmio(IV) con el ligante *O*-etilditiocarbonato.

Objetivos Particulares

- Llevar a cabo los estudios de reactividad de compuestos de coordinación fluoroazufrados de osmio(IV), frente al ligante *O*-etilditiocarbonato.
- Sintetizar y purificar los nuevos compuestos de coordinación obtenidos.
- Caracterizar estos compuestos física y estructuralmente, por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

Los compuestos llamados de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos, son aquellos que contienen un átomo o ion central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas llamados ligantes.¹ Así, los iones de metales de transición M pueden unirse a *ligantes* (L) dando lugar a compuestos de coordinación, o complejos MLn.

Los compuestos de coordinación que en sus inicios se conocían como complejos, por la dificultad de identificar su estructura química, fueron estudiados por el químico suizo Alfred Werner en 1893, quien determinó su estructura química a partir del estudio de compuestos de cloruro de cobalto(III) y amoníaco, dando origen al estudio de la Química de Coordinación moderna y su contribución lo hizo acreedor al premio Nobel de Química en 1913.²

La química Organometálica es un subcampo dentro de la química de coordinación en el que los complejos tienen enlaces tipo M-C. Las especies organometálicas tienden a ser más covalentes, y el metal suele estar en un estado de oxidación más bajo que en otros compuestos de coordinación.³

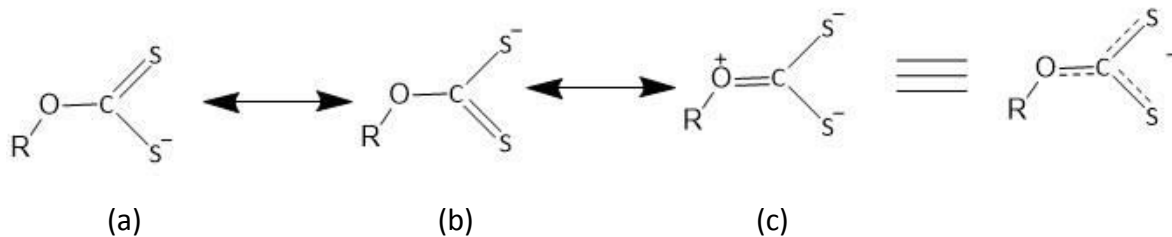
Aunque son bien conocidas las diferencias entre los compuestos de coordinación clásicos y los compuestos organometálicos, éstos también cumplen con algunas características similares como son:

- El enlace metal-ligante se suele considerar como una interacción ácido-base de Lewis ya que el átomo metálico actúa como un aceptor de pares de electrones (ácido Lewis), mientras que los ligantes actúan como donadores de pares de electrones (bases de Lewis).
- Los compuestos iónicos tienen una esfera de coordinación interna donde los ligantes están directamente unidos al metal central y una esfera de coordinación externa donde otros iones se encargan de estabilizar al complejo.²

En el presente trabajo de tesis, los productos obtenidos corresponden a compuestos de coordinación clásicos, ya que ninguno de ellos presenta enlace metal-carbono.

1.1 LIGANTES DITIOÁCIDOS

Los ligantes ditioácidos se obtienen fácilmente por la adición de nucleófilos uninegativos a CS_2 bajo una variedad de condiciones experimentales. Entre este tipo de ligantes se encuentran los ditiocarbonatos, ditiocarbamatos, ditiofosfatos y sus análogos con selenio, los diselenofosfatos.⁴ Estos ligantes ditioácidos son entidades uninegativas y en el caso del *O*-etiliditiocarbonato como en muchos otros, la carga se encuentra deslocalizada sobre los dos átomos de azufre por lo que se consideran varias estructuras de resonancia.⁵



1.2 LIGANTES *O*-ALQUILDITIOCARBONATOS (ROCS_2^-).

La química de coordinación de los complejos metálicos con ligantes azufrados es de gran interés, ya que son importantes para sistemas catalíticos y biológicos, en particular los ligantes donadores de azufre con los metales que forman parte del grupo del hierro.⁶

Los ligantes *O*-alquilditiocarbonatos, (ROCS_2^-), son también conocidos con el nombre de xantatos y son una clase importante de los ligantes llamados 1,1-ditioalatos que han sido estudiados. Los ligantes xantatos forman compuestos insolubles en agua con la mayoría de los metales de transición y por esto son extensamente utilizados en la separación y determinación cuantitativa de cationes metálicos. Además de esto son comúnmente usados como colectores en el proceso de flotación de minerales de sulfuro; así como precursores sintéticos para la generación de nanopartículas de sulfuros metálicos.⁷

Los xantatos fueron descubiertos por Zeise en 1822 y han sido usados ampliamente en la industria como agentes de flotación tiofílica en minerales de metales de transición tales como Zn, Ni, Co y Au.⁸

Este tipo de ligantes son sintetizados saturando el alcohol correspondiente con hidróxido de potasio, seguido de la adición de disulfuro de carbono.⁸

Se ha encontrado en los espectros de infrarrojo de los xantatos que no se encuentra una absorción en la región del doble enlace C=O, en cambio sí se observa una absorción alrededor de 1260 cm^{-1} , la cual corresponde a la región para un éter insaturado. Así se concluye que las estructuras de resonancia (a) y (b) tienen mayor contribución que (c).⁵

Los xantatos como ligantes son muy estudiados debido a sus variadas características estructurales, debido a que pueden coordinarse al centro metálico de forma *unidentada*, *bidentada quelato* o *bidentada puente*.⁸ Gracias a esto, se les han dado un gran número de aplicaciones, por ejemplo al combinarse con un centro metálico de las series de los metales de transición se ha creado una gran variedad de complejos usados en el área clínica como anticancerígenos y antitumorales.⁹

A continuación se describen algunos complejos metálicos con ligantes *O*-alquilditiocarbonatos, mostrando sus diferentes formas de coordinación.

En el año de 1977 M. C. Cornock y colaboradores¹⁰ informan la obtención del complejo $[\text{AsPh}_4][\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{COEt})_3]$, a partir de la reacción en diclorometano del compuesto $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$ y $[\text{AsPh}_4][\text{S}_2\text{COEt}]$ seguida de la adición de éter dietílico. Para la caracterización de este compuesto se utilizó la técnica de RMN ^1H y difracción de rayos-X, arrojando que el anión tris(*O*-etil ditiocarbonato)platinato(II), $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{COEt})_3]^-$ presenta una estructura cuadrada con dos ligantes ditiocarbonatos unidos al platino de forma *unidentada* y un tercer ditiocarbonato unido de forma *bidentada*.

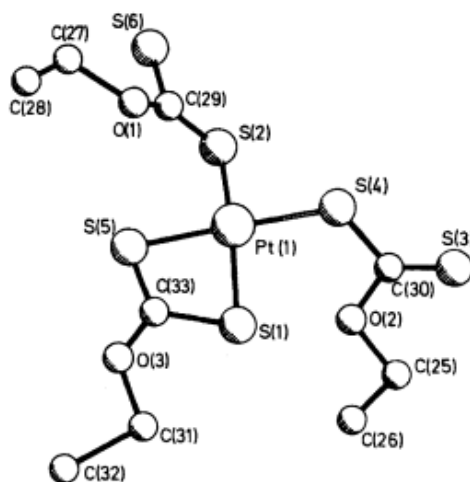


Figura 1.1 Estructura de $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{S}_2\text{COEt})_3]^-$

En 1995 A. Laguna y colaboradores¹¹ mencionan un compuesto dinuclear de oro(I) y otro dinuclear de oro (II), utilizando un ligante xantato. $[\text{Au}_2^{\text{I}}\{\mu\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{PPh}_2\}\{\mu\text{-S}_2\text{COPr}^{\text{I}}\}]$ **A** y $[\text{Au}_2^{\text{II}}\{\mu\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{PPh}_2\}\{\mu\text{-S}_2\text{COMe}\}\text{Br}_2]$ **B**. Estas estructuras moleculares fueron determinadas por difracción de rayos-X, donde se observan los compuestos dinucleares de oro con ligantes xantatos puente. En ambos compuestos los ligantes S_2COR^- y $(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2^-$, forman anillos de ocho miembros incluyendo los dos átomos de oro. En la figura 1.2 se muestra la estructura molecular de **A**. En el caso del compuesto **B** se observa que los átomos de bromo se encuentran enlazados uno a cada átomo de oro, formando una cadena Br-Au-Au-Br casi lineal como se observa en la figura 1.3

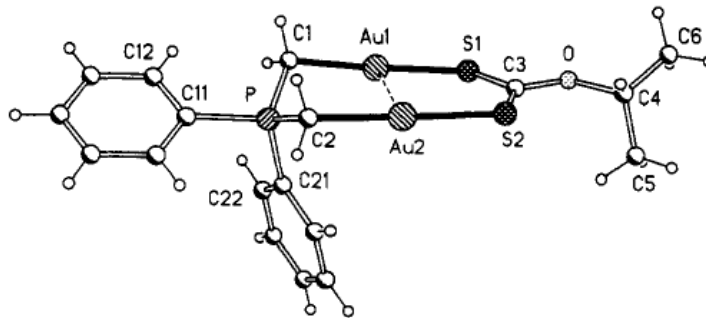


Figura 1.2 Estructura de $[\text{Au}_2^{\text{I}}\{\mu\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{PPh}_2\}\{\mu\text{-S}_2\text{COPr}^{\text{I}}\}]$

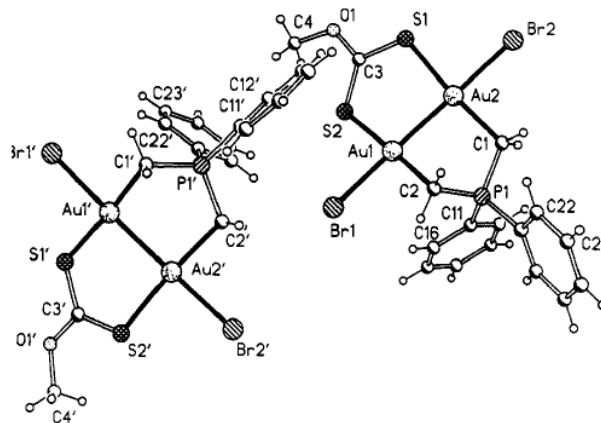


Figura 1.3 Estructura de $[\text{Au}_2^{\text{II}}\{\mu\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{PPh}_2\}\{\mu\text{-S}_2\text{COMe}\}\text{Br}_2]$

En el año 2004 Mohamed, A. y colaboradores⁸ reportan la síntesis de un compuesto dinuclear de oro(I) de fórmula $[\text{Au}_2(\text{}^n\text{Bu-xantato})_2]$, por adición del ${}^n\text{Bu-xantato}$ de potasio, disuelto en acetona usando atmósfera inerte, al complejo de oro(I) $\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}$, donde THT = tetrahidrotiofeno. El resultado de esta reacción fue analizado por espectroscopía de RMN de ${}^1\text{H}$, espectroscopía IR y difracción de rayos-X de monocristal. Se aprecia un compuesto bimetálico, donde los ligantes xantato están enlazados a los centros metálicos de forma *bidentada puente*.

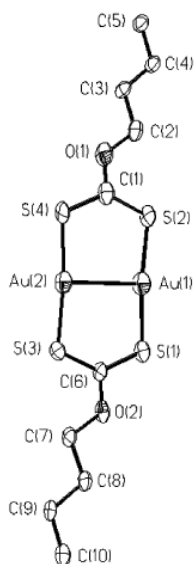


Figura 1.4 Estructura de $[\text{Au}_2(\text{}^n\text{Bu-xantato})_2]$

En el 2010 Ninad, G. y colaboradores¹² informan sobre la síntesis del compuesto de platino(II), $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{ppy})]$ (donde ppy = fenilpiridina *orto* metalada a través del sustituyente fenilo), empleando una disolución metanólica de NaS_2COEt junto con el complejo $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{ppy})_2]$, seguida de una cristalización que arrojó unos cristales amarillos. La estructura de difracción de rayos-X muestra que el ligante *O*-etil ditiocarbonato se coordina de forma *bidentada quelato* al centro metálico de platino(II).

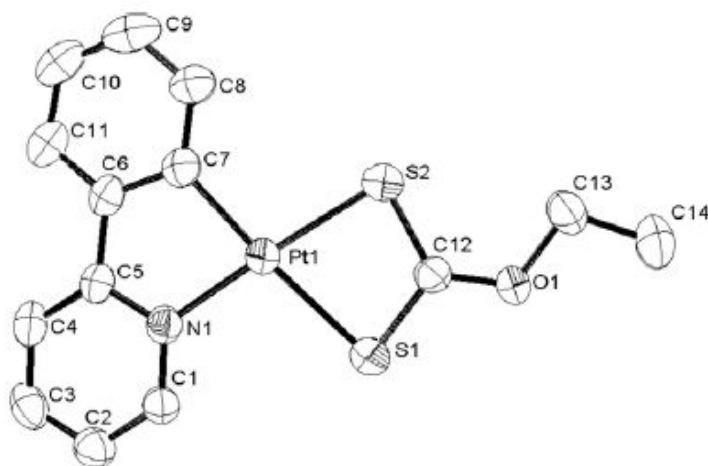


Figura 1.5 Estructura de $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{ppy})]$

En el 2011 Kuang-Hway Y. y colaboradores¹³ se dedicaron a la síntesis de complejos de molibdeno(II), empleando *O*-etilxantato de potasio con el complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-SCNMe}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, usando diclorometano como disolvente y a temperatura ambiente. El resultado fue un desplazamiento del átomo de cloro y una molécula de trifenilfosfina, dando lugar al compuesto de coordinación $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-S}_2\text{COEt})(\eta^2\text{-SCNMe}_2)(\text{PPh}_3)]$, donde se observa una coordinación *bidentada quelato* del ligante xantato. Este compuesto fue caracterizado por RMN de ^1H , en donde se comprobó la incorporación del ligante xantato a la esfera de coordinación del molibdeno, además se utilizó la técnica de caracterización por difracción de rayos-X de monocristal.

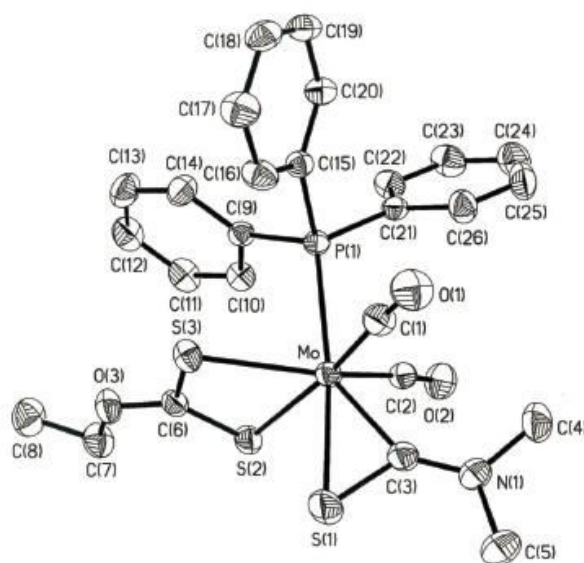


Figura 1.6 Estructura de $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-S}_2\text{COEt})(\eta^2\text{-SCNMe}_2)(\text{PPh}_3)]$

En el 2014 Kaur I. y colaboradores⁷ comunicaron la obtención del compuesto bis(O-butyl-ditiocarbonato)bis(3-etilpiridina)níquel(II) $[\text{Ni}(\eta^2\text{-S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]$, a partir de la reacción de una disolución de $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_2]$ en acetona, adicionando en agitación constante la 3-etilpiridina; obteniéndose así cristales verdes del producto mencionado.

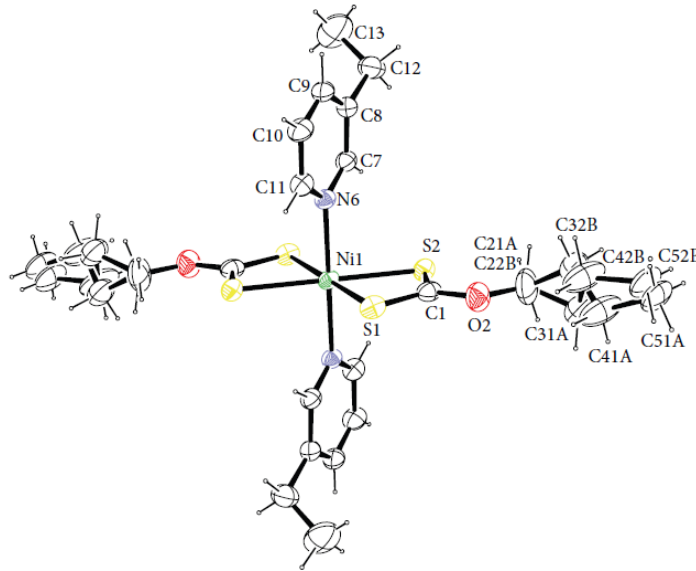
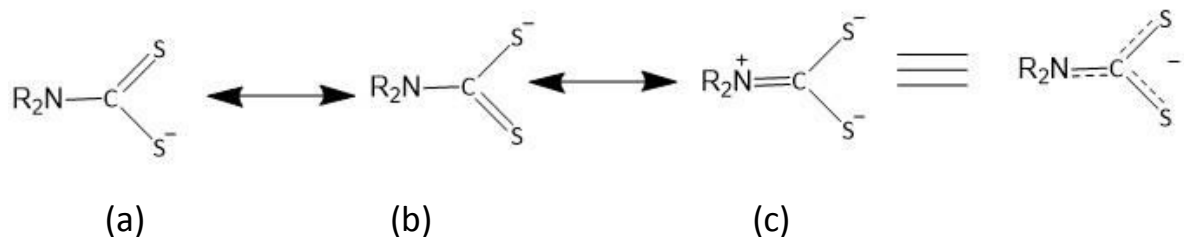


Figura 1.7 Estructura de $[\text{Ni}(\eta^2\text{-S}_2\text{COC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]$

1.3 LIGANTES N,N-DIALQUILDITIOCARBAMATOS (R_2NCS_2^-)

En este trabajo se hablará de los ligantes *N,N*-dialquilditiocarbamatos sólo como un punto de comparación con respecto al *O*-etilditiocarbonato; ya que ambos pertenecen al mismo grupo de los ligantes ditiocarbamatos.

Al igual que los xantatos, los ligantes R_2NCS_2^- presentan estructuras resonantes como se muestra en la figura siguiente.



El estudio detallado de los espectros de infrarrojo de un gran número de complejos metálicos que contiene este tipo de ligante sugiere que la forma resonante (c) contribuye en mayor proporción a la formación de complejos.⁵ Esta conclusión está basada en la aparición de una banda de absorción en el infrarrojo alrededor de 1500 cm^{-1} , que corresponde a la vibración del enlace C=N. Se ha observado que al igual que los xantatos, este tipo de ligantes se coordinan al ion metálico fundamentalmente de forma *unidentada, quelato y puente*.

A continuación se describen algunos complejos metálicos sintetizados por nuestro grupo de investigación a partir de las reacciones de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ donde (X = OCH₃, CH₃ y F) y el compuesto *N,N*-dietilditiocarbamato de sodio.

En 2013 Anzaldo B.¹⁴ presenta en su tesis de maestría la reactividad del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{X-4})_3)]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_3)]$ (1 mmol) frente al compuesto $\text{NaS}_2\text{CNET}_2$ (2 mmol) en acetona, aislando los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4}))]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4}))]$ (**1**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ (**2**). Se obtuvieron cristales de varios compuestos de la serie (**1**) y de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$. Mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal quedó establecido inequívocamente que en estas reacciones ocurrió la sustitución de tres grupos SC_6F_5 por dos ligantes *N,N*-dietilditiocarbamato, con cambio en el estado de oxidación de osmio(IV) a osmio(III) en la formación de los compuestos de la serie (**1**) mientras el estado de oxidación se mantiene en osmio(IV) en la formación de (**2**), para lo que se desplazan dos tiolatos y la fosfina ingresando a la esfera de coordinación dos ligantes ditiocarbamato.

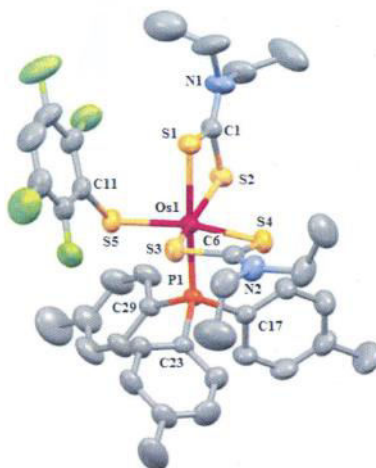


Figura 1.8 Estructura de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})_3)]$

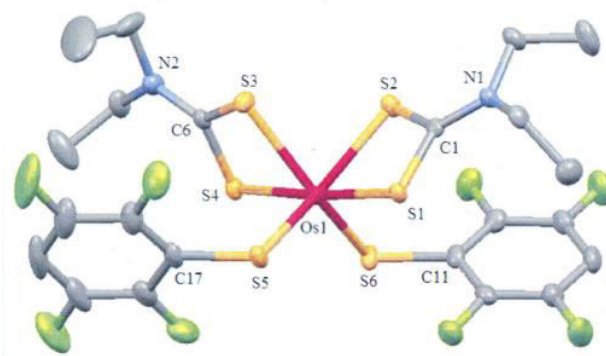


Figura 1.9 Estructura de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$

En el 2001 Arroyo M.⁶ y colaboradores reportan la estructura molecular del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, obtenido haciendo reaccionar $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ disuelto en Me_2CO con $\text{NaS}_2\text{CNET}_2$, dando lugar a cristales azules que fueron difractados por rayos-X. Los estudios cristalográficos muestran una estructura pseudo-octaédrica teniendo los tiolatos en posiciones mutuamente *trans* un ligante ditiocarbamato *bidentado quelato* y las dos fosfinas *cis* entre sí.

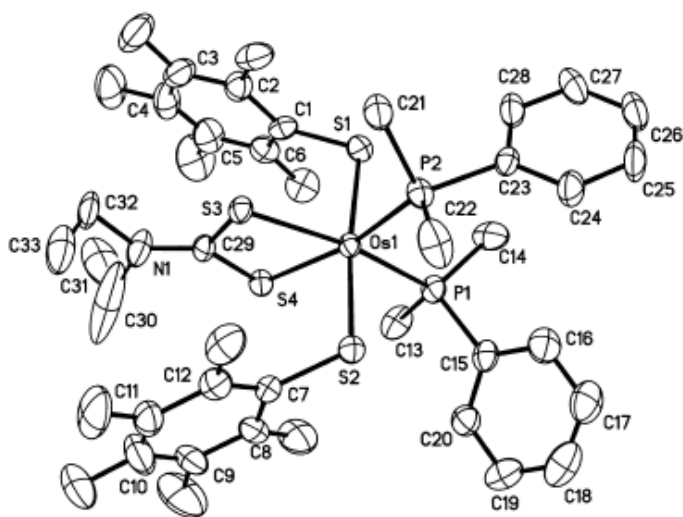


Figura 1.10 Estructura molecular de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

1.4 LIGANTES FOSFINA (PR_3).

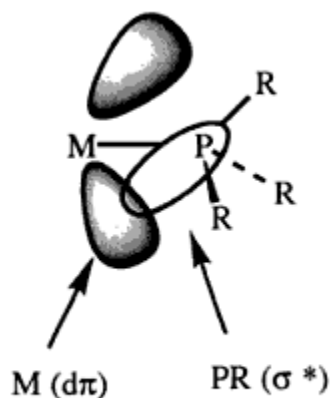
La química del osmio con ligantes fosfinas es extensa, particularmente el caso de las fosfinas PR_3 . Los estados de oxidación más comunes del osmio en los compuestos de fosfinas, arsinas y estibinas son II y III pero existen especies de osmio(IV).¹⁴

Unas de las propiedades más importantes y significativas de las fosfinas es su facilidad de reaccionar con los agentes oxidantes inorgánicos tales como los halógenos, el oxígeno y los iones metálicos.¹⁵

La fosfina (PH_3) es análoga al amoníaco, pero con una baja basicidad, esto se debe al escaso traslape de los voluminosos orbitales de valencia del fósforo y el pequeño orbital de valencia 1s del ion hidrógeno. Es por eso que el ion molecular PH_4^+ es mucho menos estable que NH_4^+ .¹⁶

Las fosfinas terciarias PR_3 constituyen unos de los ligantes más importantes para la química de coordinación ya que poseen propiedades electrónicas y estéricas que pueden ser modificadas de manera sistemática y predecible al cambiar los grupos R.

Las fosfinas son conocidas como ácidos-pi, propiedad que varía en gran medida en función de la naturaleza de los sustituyentes R que posea dicha fosfina (PR_3). Una propiedad importante de este tipo de ligantes es que pueden estabilizar un gran número de compuestos organometálicos del tipo $(\text{R}_3\text{P})_n\text{M-L}$, como se puede apreciar en la siguiente figura.



Las orbitales sigma de antienlace de los enlaces P-R hacen el papel de aceptores en los complejos con ligantes fosfina. Cuanto más electronegativos son los grupos unidos a fósforo, más baja es la energía del orbital sigma de antienlace vacío correspondiente al enlace P-X y más buen aceptor es de la carga del metal.³

Una de las descripciones convencionales de la unión que existe entre un metal y una fosfina es la aceptación- π de los orbitales 3d vacíos del fósforo. Sin embargo, estudios teóricos acerca de los orbitales frontera de las moléculas PX_3 (donde $X = H, CH_3, F$) han hecho hincapié en la importancia de los orbitales P-X sigma de antienlace en la acidez π de estos ligantes cuando tienen una interacción con átomos metálicos. Los orbitales frontera LUMO de la molécula PX_3 muestran un carácter P-X sigma de antienlace substancial (cuando $X = CH_3, H$ y más claramente cuando $X = F$).

La figura 1.11 ilustra cómo la combinación de los orbitales 3d del fósforo y los orbitales P-X sigma de antienlace conduce a una hibridación para dar lugar orbitales π -aceptores.¹⁷

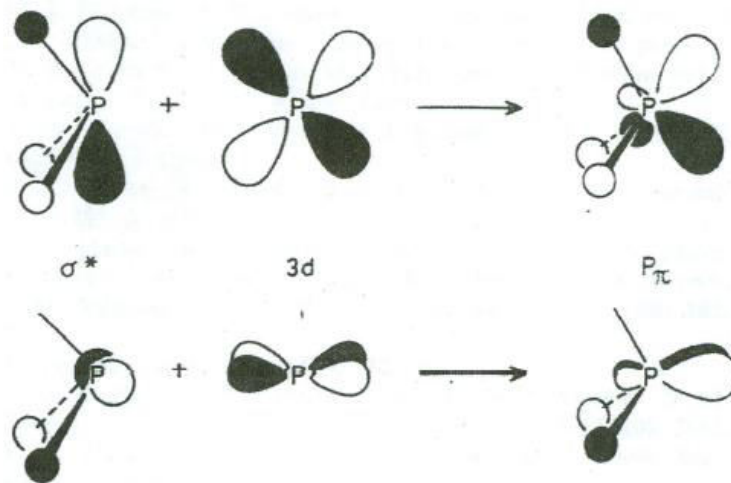


Figura 1.11 Orbitales LUMO de PX_3 doblemente degenerados.

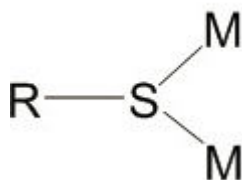
1.5 LIGANTES TIOLATO (RS^-).

La química de los metales del grupo del hierro con los ligantes donadores de azufre es de gran interés. En los últimos años la química de los ligantes tiolato ha recibido una gran atención.

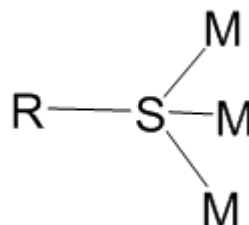
Los ligantes tiolato, comúnmente representados de la forma RS^- , forman una gran variedad de complejos metálicos, gracias a que, al poseer tres pares de electrones de valencia no compartidos, los ligantes tiolato muestran una versatilidad en su manera de coordinarse al centro metálico. Estos ligantes tiolato, además de formar especies mononucleares, también son capaces de enlazarse a diferentes centros metálicos, formando especies dinucleares, trinucleares y polinucleares.¹⁸



Diversos estudios respecto a los compuestos de coordinación con los ligantes tiolato han demostrado que este tipo de ligantes tienen tendencia a formar enlaces puente entre los centros metálicos a través del átomo de azufre, presentándose los modos μ^2 -puente y μ^3 -puente.¹⁹



μ^2 -puente



μ^3 -puente

Un aspecto muy importante de los ligantes SR^- , es la disminución de la tendencia a formar puentes entre varios centros metálicos conforme aumenta la electronegatividad del grupo R, lo cual es consecuencia de la disminución de la basicidad en el átomo de azufre.¹⁸

A continuación se muestran una serie de ejemplos de compuestos de coordinación con ligantes tiolato.

En 1983 se reporta la primera síntesis de los primeros complejos politiolato de rutenio y osmio,²⁰ mediante la reacción de OsCl_3 o $[(\text{Et}_4\text{N})[\text{RuCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]]$ con 4 equivalentes de una sal de litio de 2,3,5,6-tetrametilbenzenotiolato y 0.5 equivalentes de 2,3,5,6-tetrametilfenildisulfuro a reflujo en una mezcla metanol-acetonitrilo en una relación (2:1), durante 6 horas bajo atmósfera de nitrógeno, obteniéndose así: $[\text{Ru}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$. De manera similar se obtuvieron los compuestos $[\text{Ru}(\text{SC}_{15}\text{H}_{23})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_{15}\text{H}_{23})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$. Un estudio cristalográfico de rayos-X del compuesto $[\text{Ru}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$, muestra una estructura de bipirámide trigonal, como se muestra en la figura 1.12, donde se puede apreciar el grupo acetonitrilo en posición axial *trans* a un ligante tiolato, además tres ligantes tiolato en posiciones *ecuatoriales*. También se determinó la estructura de $[\text{Ru}(\text{SC}_{15}\text{H}_{23})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$, que resultó ser análoga a la del complejo con $\text{H}_{13}\text{C}_{10}\text{S}^-$ ya antes mencionada.

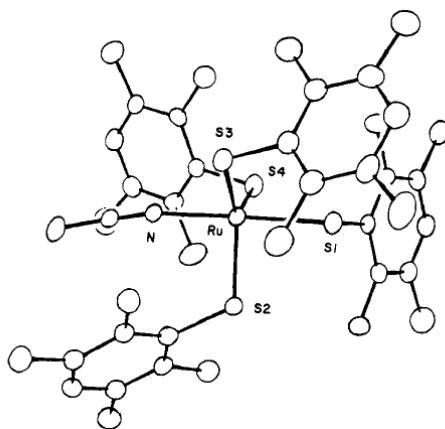


Figura 1.12 Estructura molecular de $[\text{Ru}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$

En 1991²¹ se reportaron los primeros complejos pentacoordinados de osmio(IV) con tiolatos fluorados RS^- , donde $R = C_6F_5$ o C_6F_4H-4 . La reacción se llevó a cabo en una disolución acetona-agua, haciendo reaccionar el complejo de osmio(III) $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ y HCl, la cual condujo a la formación de la especie $[OsCl(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)]$, la cual fue posible caracterizarla por difracción de rayos-X como se muestra en la figura 1.13. En este estudio se puede observar un compuesto pentacoordinado con ligantes Cl^- y PMe_2Ph en las posiciones *axiales* de una bipirámide trigonal y tres tiolatos en posiciones *ecuatoriales*.

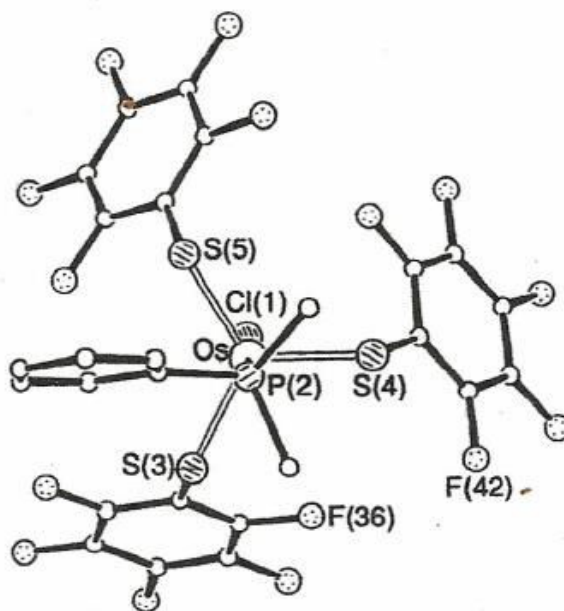
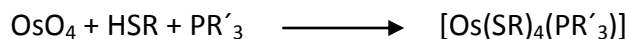


Figura 1.13 Estructura molecular de $[OsCl(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)]$

En el año de 1994 el grupo de Arroyo M.²² dio a conocer una serie de compuestos de osmio(IV) del tipo $[Os^{IV}(SR)_4(PR'_3)]$ (**1**) donde $R = C_6F_5$, C_6F_4H-4 , C_6H_4F-4 ó Ph y $R' = Ph$; $R = C_6F_5$ o C_6F_4H-4 , $R'_3 = Me_2Ph$ y $[OsCl(SC_6F_5)_2(SC_6H_4X-3)(PMe_2Ph)]$ (**2**) donde $X = F$ o CF_3 .

Los compuestos de tipo (**1**) se sintetizaron a partir de OsO_4 con HSR y PR'_3 , siguiendo la reacción siguiente:



En cambio para la obtención de los complejos del tipo **(2)** se procedió mediante la reacción del complejo $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{X}-3)_2$ ($\text{X} = \text{F}$ o CH_3), donde se llevó a cabo una sustitución de un grupo tiolato SC_6F_5^- por otro grupo tiolato $^-\text{SC}_6\text{H}_4\text{X}-3$.

La estructura molecular del compuesto $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_4(\text{PPh}_3)]$ muestra una geometría de bipirámide trigonal, en donde el ligante PPh_3 y un ligante $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4$ se encuentran localizados en posiciones *axiales*. Los ligantes tiolato restantes se encuentran en posiciones *ecuatoriales* con sus sustituyentes orientados hacia la posición *axial* del tiolato.

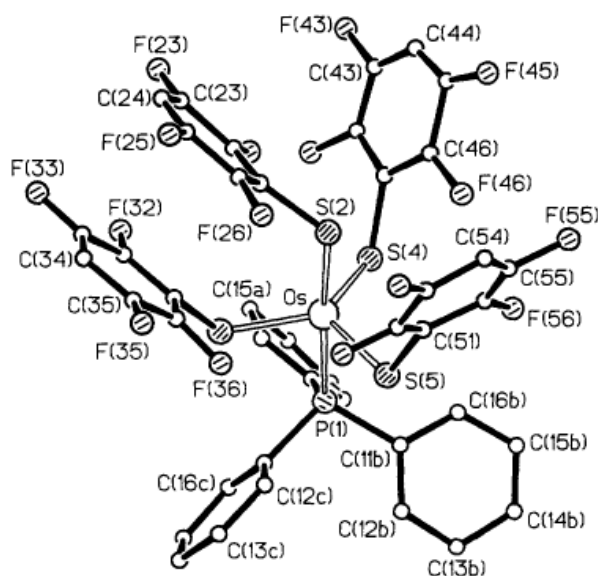


Figura 1.14 Estructura molecular de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_4(\text{PPh}_3)]$

Por otro lado, la estructura molecular del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ que se muestra en la figura 1.15, presenta también una geometría de bipirámide trigonal, donde se observa que el átomo de cloro junto con el ligante fosfina se encuentran en posiciones *axiales*, y los ligantes tiolatos se encuentran en posiciones ecuatoriales, orientados hacia el átomo de cloro.

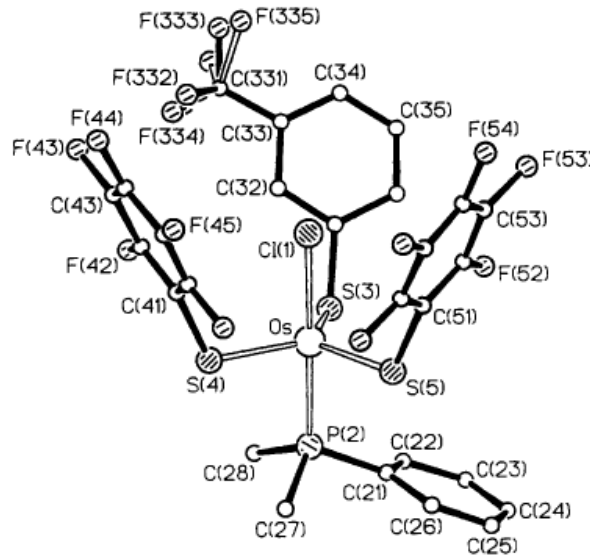


Figura 1.15 Estructura molecular de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

En 1994 Hidai M. y colaboradores²³ dieron a conocer un compuesto bimetalico de fórmula $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-PhN=NH})(\mu\text{-S}^i\text{Pr})_2(\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cp})]$, procedente de la reacción de fenilhidrazina con un complejo bimetalico de rutenio(II) el cual contiene ligantes tiolatos *puentes*, $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-SPr}^i)_2]\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cp}$. La caracterización del resultado de esta reacción se hizo mediante las técnicas de I.R. y RMN de ^1H , la cual permitió determinar la existencia de un nuevo puente fenilhidrazina entre los dos átomos de rutenio, además de los dos puentes formados por dos grupos tiolato unidos a los dos átomos de rutenio.

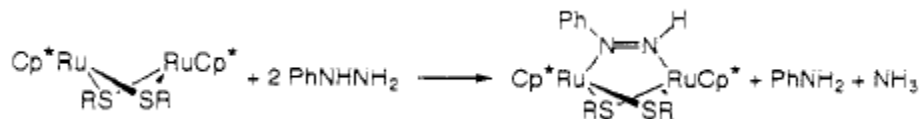


Figura 1.16 Síntesis de $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-PhN=NH})(\mu\text{-S}^i\text{Pr})_2(\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cp})]$

En 1995 John Fackler J. P.²⁴ y colaboradores se dieron a la tarea de estudiar la luminiscencia de complejos tiolatos de oro(I), $[(\text{Ph}_3\text{AuSPh}(\text{O}-\text{Cl}))]$ (**1**) y $[(\text{TPA})\text{Au}(\text{SPh})]$ (**2**) (donde TPA = 1,3,5-triaza,7-fosfaadamantanetrilfosfina). Para la obtención del compuesto (**1**) una disolución de HSPH y KOH en metanol fue adicionada a una disolución de $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ en acetona. En el caso del compuesto (**2**) se adicionó una disolución de HSPH y KOH en metanol a una suspensión de $[(\text{TPA})\text{AuCl}]$ en 10 mL de acetonitrilo. Ambos compuestos fueron determinados estructuralmente por difracción de rayos-X de monocristal, como se muestra en las figuras siguientes.

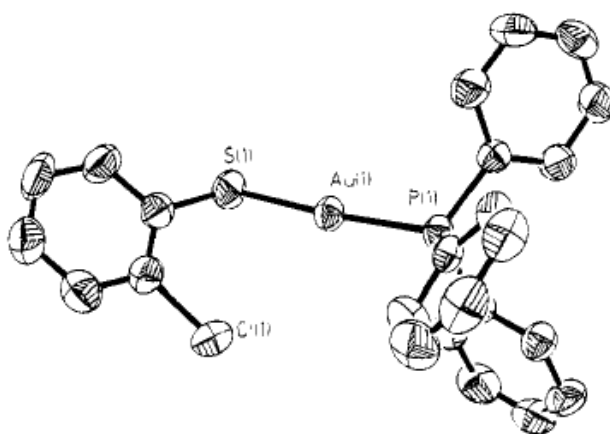


Figura 1.17 Estructura molecular de $[(\text{Ph}_3)\text{AuSPh}(\text{O}-\text{Cl})]$

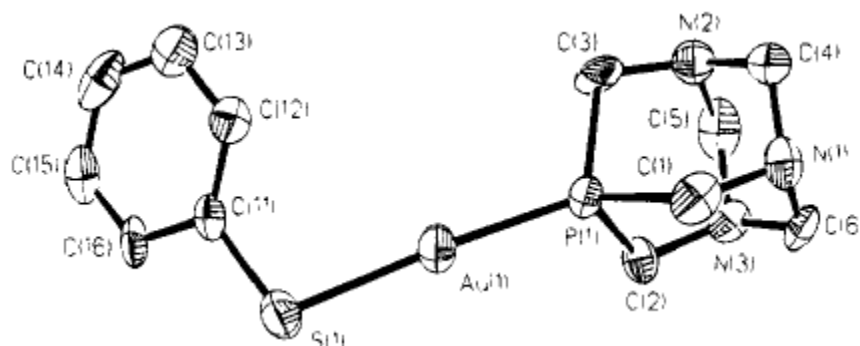


Figura 1.18 Estructura molecular de $[(\text{TPA})\text{Au}(\text{SPh})]$, donde TPA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanetrilfosfina

CAPÍTULO 2

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los estudios de reactividad de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$, $\text{X} = \text{F}$, CH_3 , y H y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_3)]$, $\text{X} = \text{F}$, frente al compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio. También se presentan y discuten los resultados de caracterización de los complejos resultantes.

2.1 Reactividad del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ frente a *O*-etilditiocarbonato de potasio.

2.1.1 Reacción

El compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ se hizo reaccionar con el compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio en una relación molar de 1:2. Esta reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando técnicas Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y en agitación constante. El tiempo de reacción fue de 5 días.

La reacción fue monitoreada periódicamente a través de cromatografía en capa fina, la cual finalmente mostró la formación de cuatro productos más otro retenido en el punto de aplicación. Para el aislamiento de estos productos, se concentró la disolución a vacío y se procedió a la purificación utilizando una columna cromatográfica, utilizando como soporte gel de sílice y como eluyente una mezcla de hexano con diclorometano, cuya relación varía dependiendo de la fracción a separar.

De la columna fueron aislados los cuatro productos, sin embargo, sólo se pudieron caracterizar dos debido a que los otros dos se obtuvieron en cantidades traza sumamente pequeñas. 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⁺, espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear y difracción de rayos-X de monocristal. Con ayuda de estos estudios se pudieron determinar las formulaciones de los compuestos de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1** de color café y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ **2** de color azul intenso. La Figura 2.1, muestra la reacción correspondiente establecida con base en los productos aislados y caracterizados. Evidentemente, para la formación del compuesto **1** fueron sustituidos dos ligandos tiolatos y la fosfina por dos ligandos ditiocarbonato. En cambio, para la formación del compuesto **2**, dos tiolatos fueron sustituidos por un ligando ditiocarbonato y, adicionalmente, es muy probable que trazas de agua activaron un enlace C-F *orto* de uno de los tiolatos restantes en la esfera de coordinación, generando así el nuevo ligando tiolato-fenóxido, ²⁻SOC₆F₄.

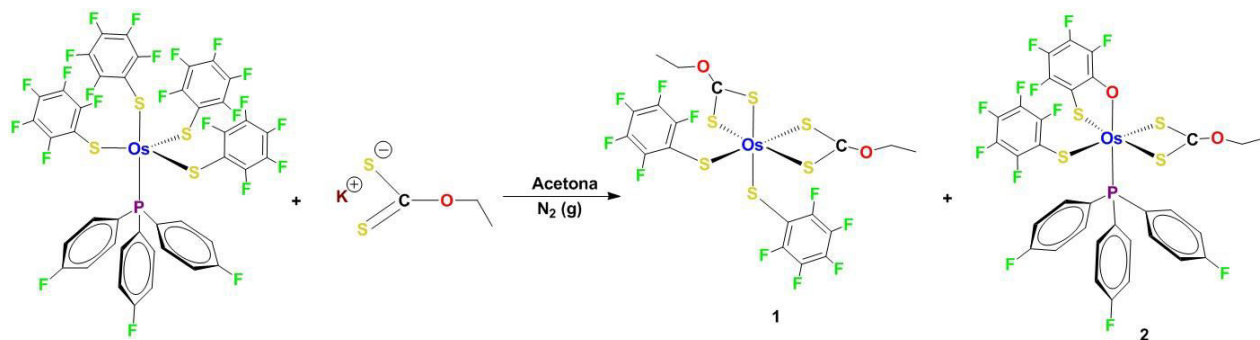


Figura 2.1 Reacción 1, entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

2.1.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **1** y **2** fueron analizados por espectroscopía IR, con el fin de poder determinar la presencia de los ligantes fosfina, tiolato y xantato gracias a las diferentes bandas de absorción que presentan cada uno de ellos, tomando como referencia el espectro de la fosfina libre, del *O*-etil ditiocarbonato de potasio y la sal de plomo $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$.

Los espectros se realizaron en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las Figuras 2.2 y 2.3 muestran los espectros de los compuestos **1** y **2** respectivamente, incluyendo cada una, espectros de otros compuestos como referencias para la identificación de bandas de los distintos ligantes presentes en los productos. De esta comparación de espectros se deduce la presencia de los ligantes propuestos en cada producto.

RESULTADOS

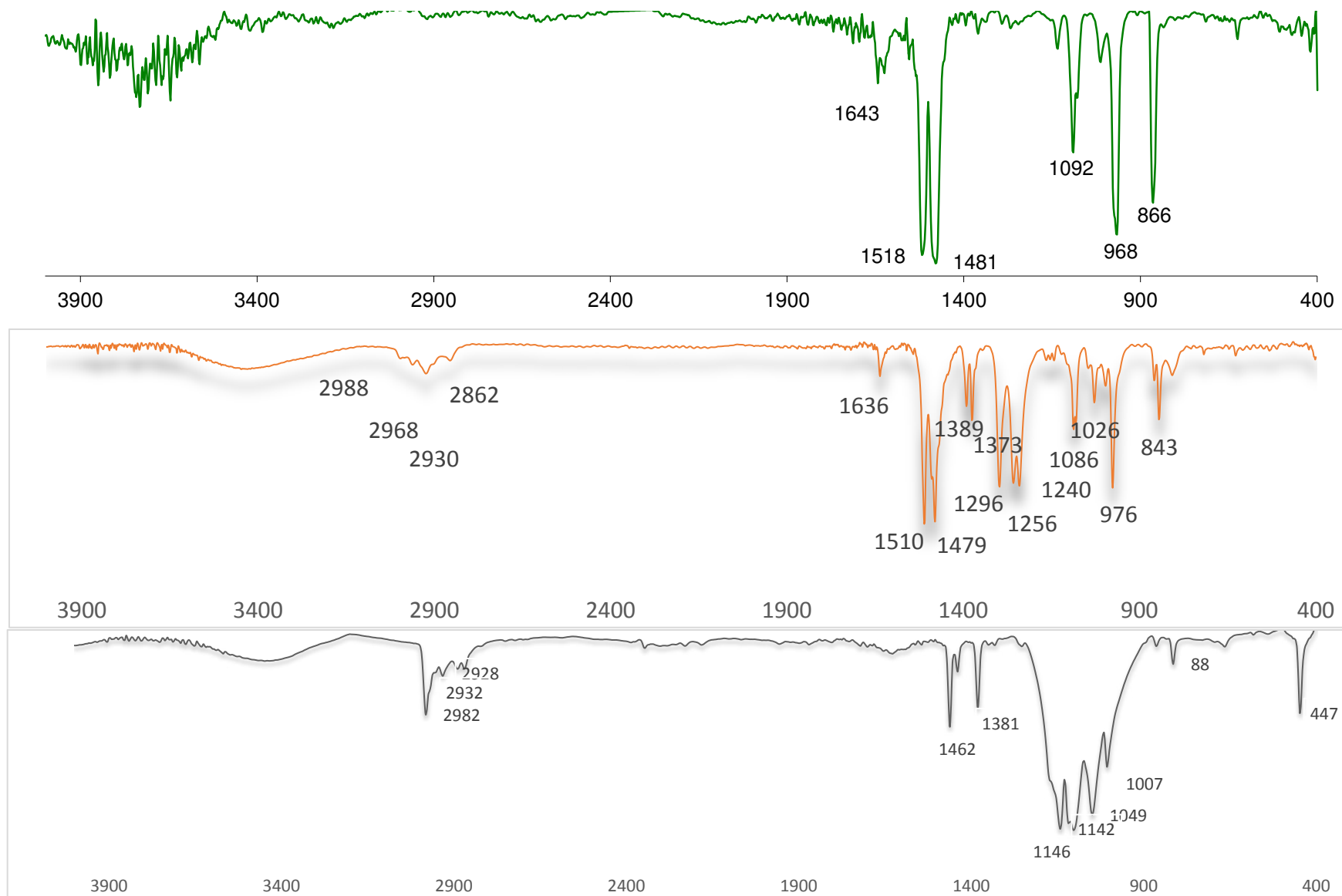


Figura 2.2 Comparación de IR de 4000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (arriba hacia abajo): Pb(SC₆F₅)₂, [Os(SC₆F₅)₂(S₂COCH₂CH₃)₂] **1**, KS₂COCH₂CH₃.

RESULTADOS

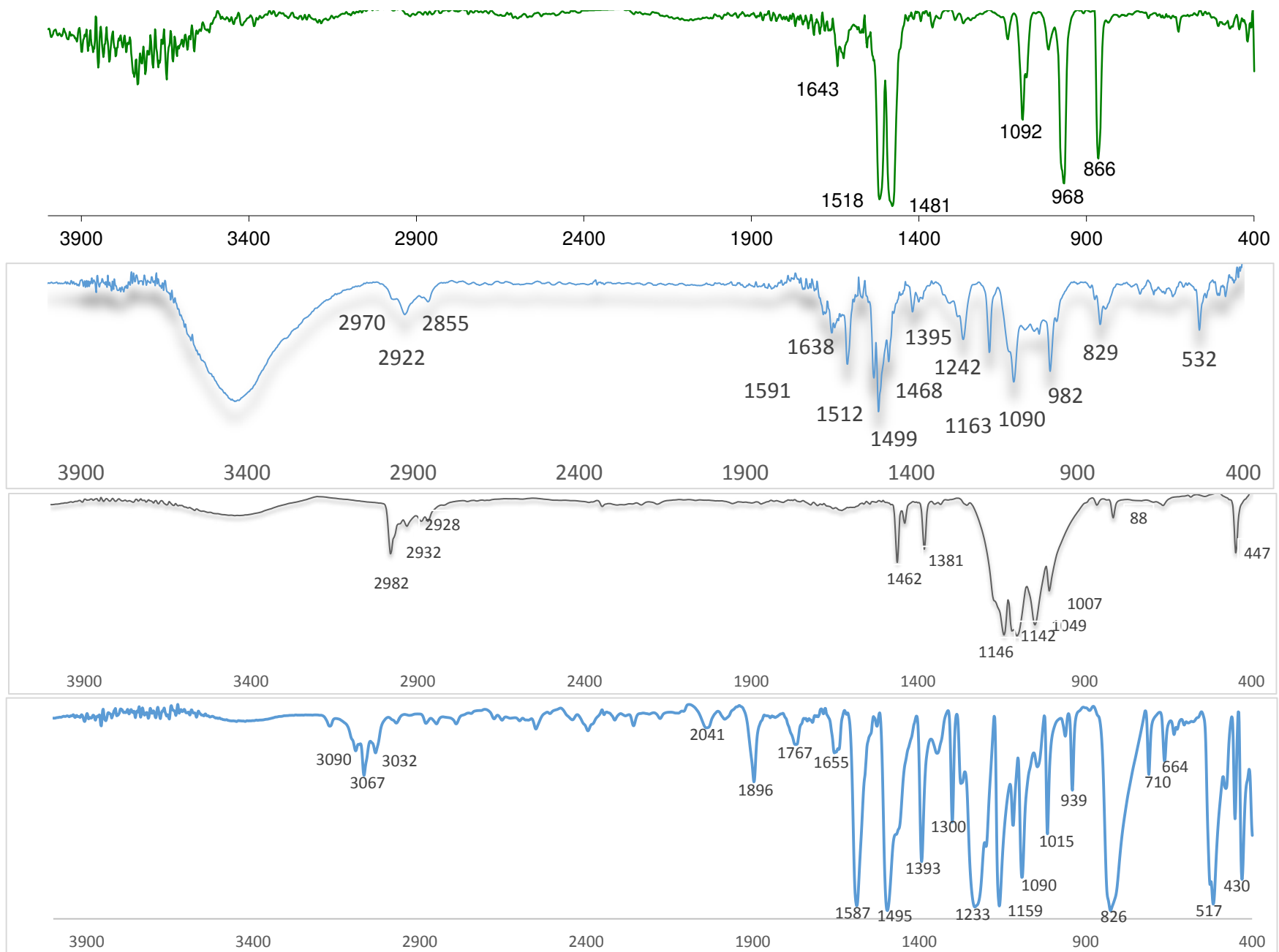


Figura 2.3 Comparación de IR de 4000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (arriba hacia abajo): Pb(SC₆F₅)₂, [Os(SC₆F₅)(SOC₆F₄)(S₂COCH₂CH₃)(P(C₆H₄F-4)₃)] **2**, KS₂COCH₂CH₃, P(C₆H₄F-4)₃

2.1.3 Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas-FAB⁺ es una técnica muy útil en el análisis de muchos compuestos de coordinación, estando especialmente recomendada para moléculas polares de alto peso molecular. Esta técnica permite conocer la masa molecular de un compuesto, además de proporcionar información acerca de la estructura molecular por análisis de los patrones de fragmentación.

Se obtuvieron espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos **1** y **2**, Figuras 2.4 y 2.5, utilizando acetona como disolvente, y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz. Para estos dos compuestos no se observa la señal del ion molecular [M]⁺, aunque sí se pudieron asignar varias señales correspondientes a distintos fragmentos, con lo cual se propusieron las estructuras moleculares. En el espectro del compuesto **1**, además de otros picos, se observa el correspondiente a [M⁺ - SC₆F₅] (60%), el cual contiene al centro de osmio con dos ligantes *O*-etilдитiocarbonato y un tiolato. Por otra parte, se observa el ion [M⁺ - S₂COC₂H₅] (5%), el cual contiene al centro de osmio con dos ligantes tiolato y un *O*-etilдитiocarbonato, lo cual permite formular al compuesto **1** como [Os(SC₆F₅)₂(S₂COCH₂CH₃)₂]. Se observa además [M⁺ - S₂COCH₂CH₃ - CH₂CH₃ + H] (7%) y [M⁺ - SC₆F₅ - OCH₂CH₃] (16%). Por otra parte, para el compuesto **2** fue más difícil encontrar la formulación a partir del espectro de masas, fueron entonces los espectros de RMN de ¹⁹F de los compuestos análogos de las otras reacciones los que brindaron la pauta para asignar el espectro de masas de **2**, tal como aparece asignado en la Figura 2.5. Se observan los iones [M⁺ - SC₆F₅] (3%), [M⁺ - SC₆F₅ - SCOCH₂CH₃ - H] (2%), [M⁺ - SC₆F₅ - SCOCH₂CH₃ - C₆H₄F] (2%) y el ión correspondiente a la fosfina P(C₆H₄F)₃⁺ (13%).

Las principales señales o picos de los espectros de masas de los compuestos **1** y **2** se presentan expandidos en las tablas 2.1 y 2.2, comparando con los calculados mediante el programa MASS_WIN, observándose que la distribución isotópica calculada corresponde con la experimental.

RESULTADOS

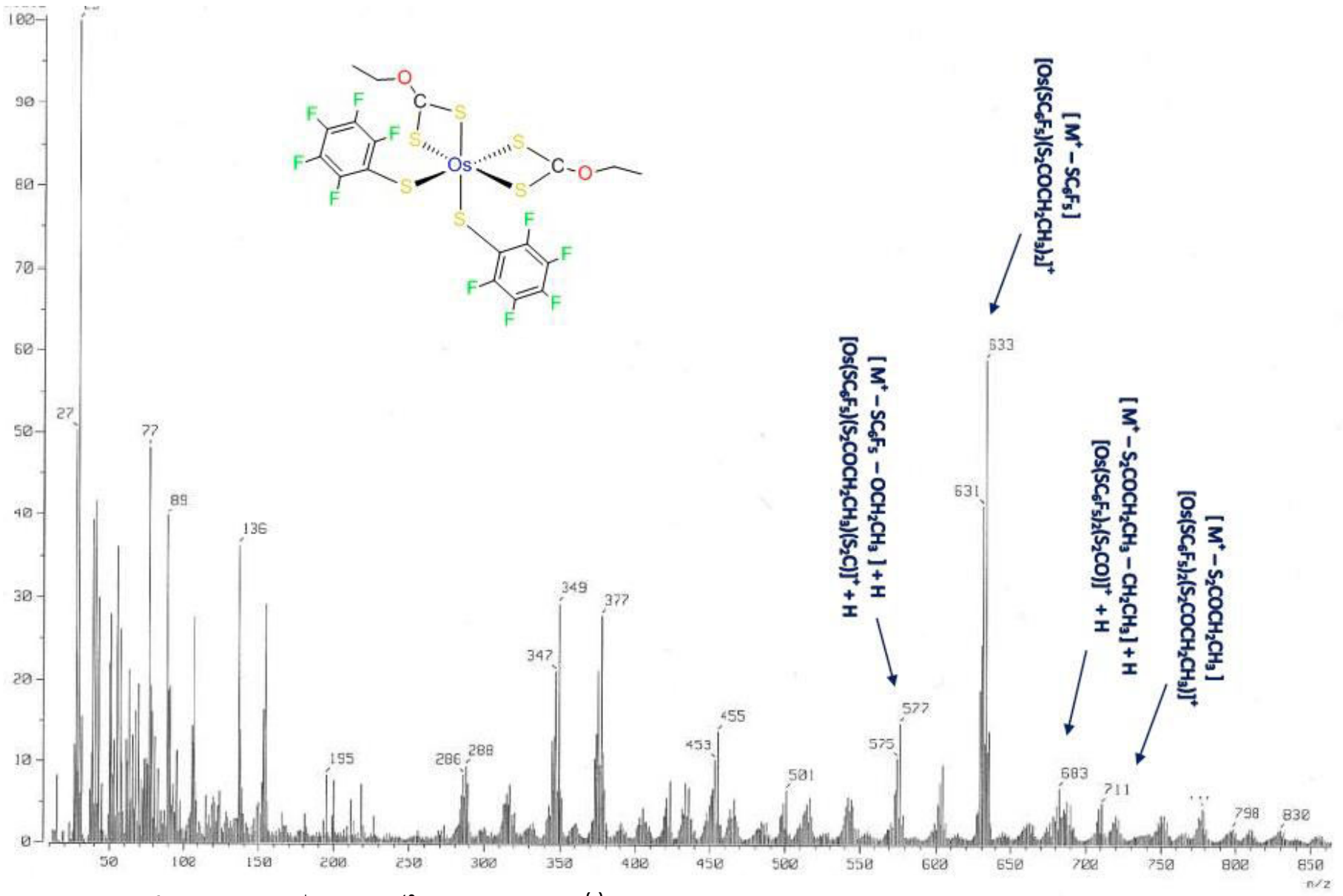


Figura 2.4 Espectro de masas as-FAB⁺ del complejo to [Os(SC₆F₅)₂(S₂COCH₂CH₃)₂]

RESULTADOS

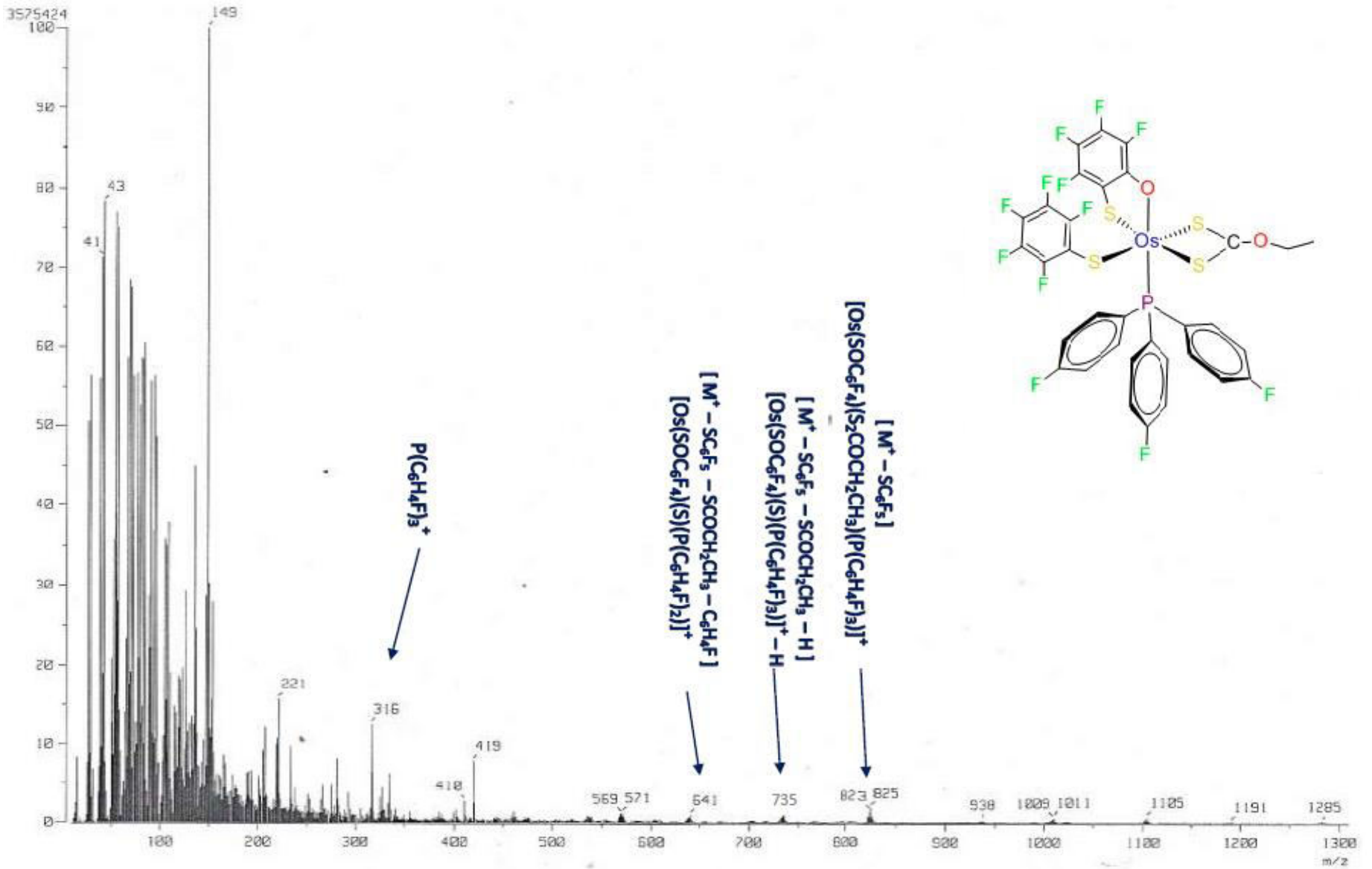
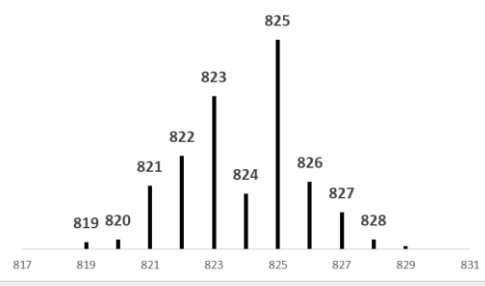
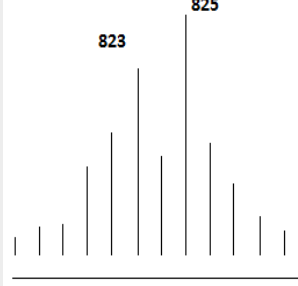
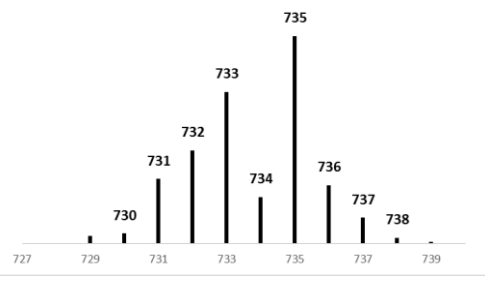
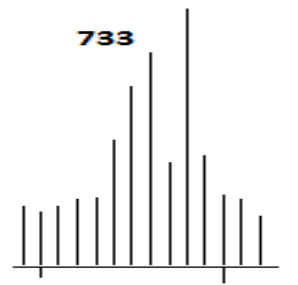
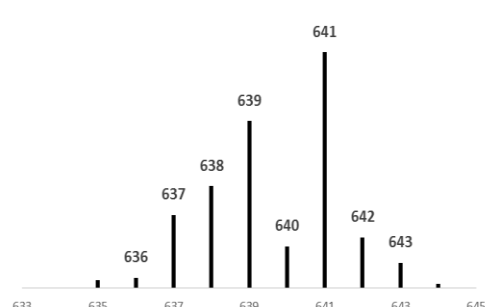
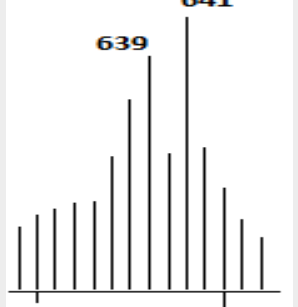


Figura 2.5 Espectro de masas -FAB⁺ del compuesto [Os(SC₆F₅)(S)₂OC₆F₄)(S₂CO)(CH₂CH₃)₃](P(C₆H₄F)₃)₂]⁺

Tabla 2.1 Comparación del patrón de distribución isotópica calculado contra el patrón experimental para señales del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**.

Compuesto 1 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$	Patrón Calculado	Expansión de patrón experimental
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)]^+$ m/z = 711</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3] + \text{H}$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CO})]^+ + \text{H}$ m/z = 683</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5]$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]^+$ m/z = 633</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{OCH}_2\text{CH}_3] + \text{H}$ o $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{S}_2\text{C})]^+ + \text{H}$ m/z = 577</p>		

Tabla 2.2 Comparación del patrón de distribución isotópica calculado contra el patrón experimental para señales del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ **2**.

<p>Compuesto 2 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3))]$</p>	<p>Patrón Calculado</p>	<p>Expansión de patrón experimental</p>
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5]$ O $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ m/z = 825</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3] - \text{H}$ O $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]^+ - \text{H}$ m/z = 735</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{F}]$ O $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_2)]^+$ m/z = 641</p>		

2.1.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

En el compuesto **2** no se llevó a cabo el análisis debido a la descomposición del compuesto.

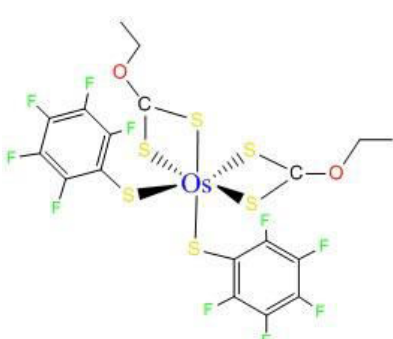
2.1.4.1 Espectroscopía de RMN de ¹H

Para la obtención del espectro de RMN del compuesto [Os(SC₆F₅)₂(S₂COCH₂CH₃)₂] **1**, se utilizó cloroformo deuterado como disolvente, tomando como referencia la señal residual de cloroformo no deuterado (δ 7.26 ppm). El espectro fue llevado a cabo a temperatura ambiente a 500 MHz.

El espectro de RMN de ¹H correspondiente al compuesto [Os(SC₆F₅)₂(S₂COCH₂CH₃)₂] **1**, Figura 2.6, muestra una señal cuádruple a campo bajo perteneciente a los hidrógenos metilénicos del ditiocarbonato que se acoplan a tres enlaces con los tres hidrógenos metílicos, además se puede apreciar una señal triple a campo alto perteneciente a los hidrógenos metílicos del ditiocarbonato que se acoplan con los dos hidrógenos metilénicos. El hecho de observar una sola señal para los hidrógenos metílicos y una sola para los hidrógenos metilénicos indica que los dos ligantes ditiocarbonato son equivalentes.

En la tabla 2.5 se resumen los datos obtenidos del espectro de RMN de ¹H, donde los ligantes se indican los desplazamientos químicos de los hidrógenos metílicos y metilénicos de O-etilditiocarbonato.

Tabla 2.3 Asignación de señales de RMN de ¹H del compuesto **1**

Compuesto [Os(SC ₆ F ₅) ₂ (S ₂ COCH ₂ CH ₃) ₂]	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	4.685	Cuadruplete	Hidrógenos CH ₂ del Xantato	³ J = 7.1	2
	1.47	Triplete	Hidrógenos CH ₃ del Xantato	³ J = 7.1	3

RESULTADOS

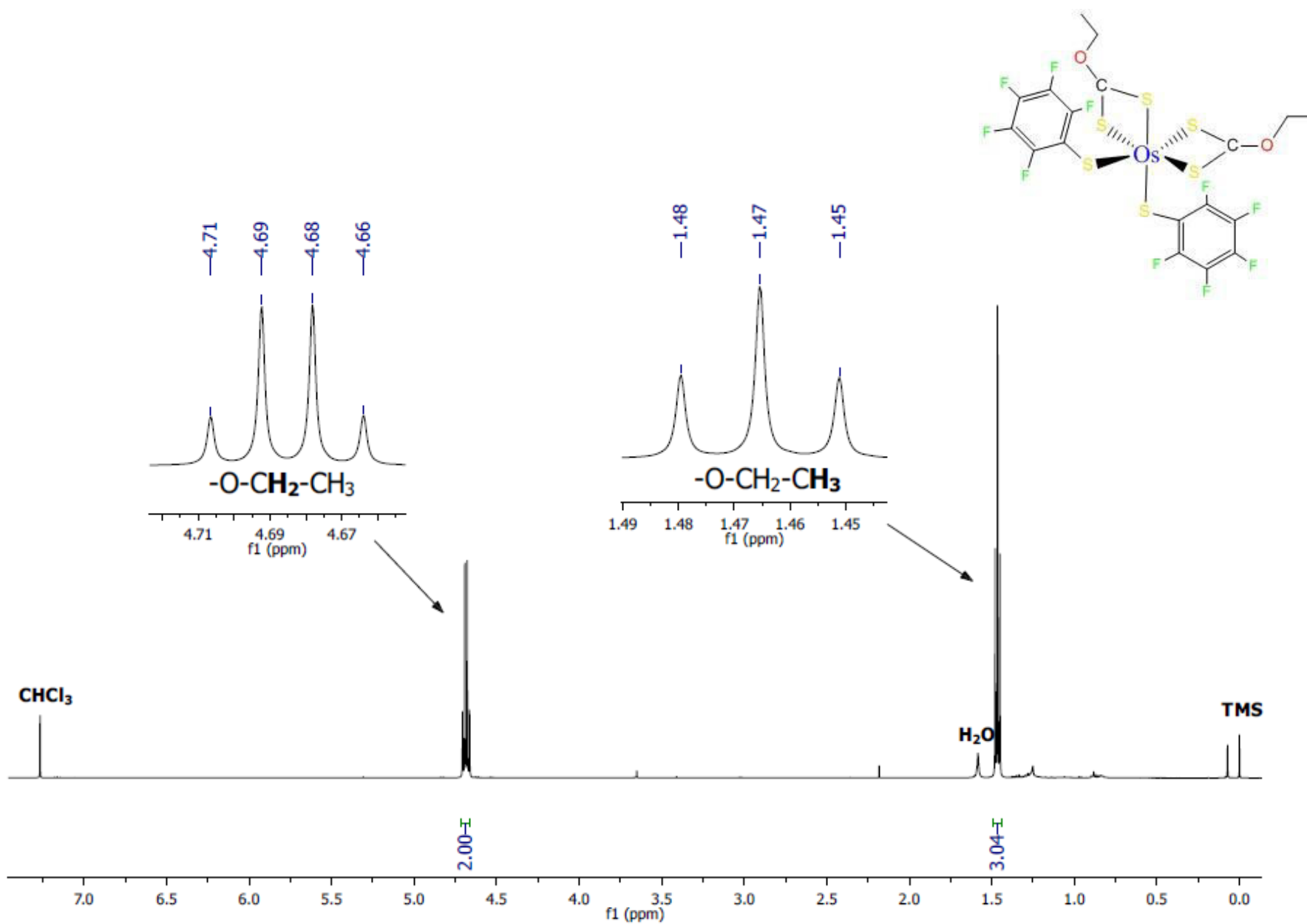
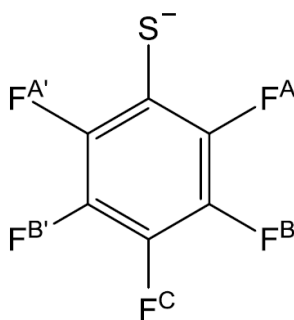


Figura 2.6 Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en CDCl_3 del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**

2.1.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{19}F

Los estudios de resonancia magnética nuclear de ^{19}F fueron realizados con el fin de analizar la presencia de los ligantes tiolato $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ en los productos de reacción, además de investigar la geometría del compuesto **1**.

En principio, los cinco flúores aromáticos correspondientes al grupo $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ forman un sistema de acoplamiento espín-espín del tipo AA'BB'C como se muestra en la siguiente figura.

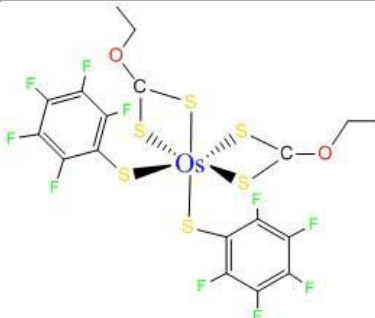


Sistema de acoplamiento espín-espín AA'BB'C del ligante $^-\text{SC}_6\text{F}_5$.

Sin embargo, en la literatura se puede encontrar que este grupo presenta tres señales: una señal a campo bajo asignada a los flúores en posición *orto* (AA'), una señal a campo intermedio asignada al flúor en posición *para* (C), y una señal a campo alto asignada a los flúores en posición *meta* (BB'); con integrales relativas de 2:1:2 respectivamente. Las señales suelen presentarse como: pseudodoble de dobletes (flúores *orto*), triplete (flúor *para*) y multiplete (flúores *meta*). Así, cuando se presentan dos o más grupos de estas señales deben estar presentes dos o más grupos $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ no equivalentes.

El espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**, Figura 2.7, muestra solamente un conjunto de tres señales bien separadas que integran 2:1:2 respectivamente a campos bajo, medio y alto, lo que corresponde a los flúores *orto*, *para* y *meta* de dos tiolatos equivalentes en el compuesto, es decir, este espectro se presenta prácticamente como un sistema de espines A_2MX_2 . Otra información que nos brinda el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **1** es que no se presentan isómeros. La Tabla 2.6 resume los datos obtenidos de este espectro.

Tabla 2.4 Asignación de señales de RMN de ^{19}F del compuesto **1**

Compuesto 1 [Os(SC ₆ F ₅) ₂ (S ₂ COCH ₂ CH ₃) ₂]	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	-130.815	Doblete	Flúores <i>orto</i>	$^3J_{FoFm} = 21.4$	2
	-151.56	Triplete	Flúores <i>para</i>	$^3J_{FpFm} = 20.6$	1
	-160.59 a -160.70	Multiplete	Flúores <i>meta</i>		2

RESULTADOS

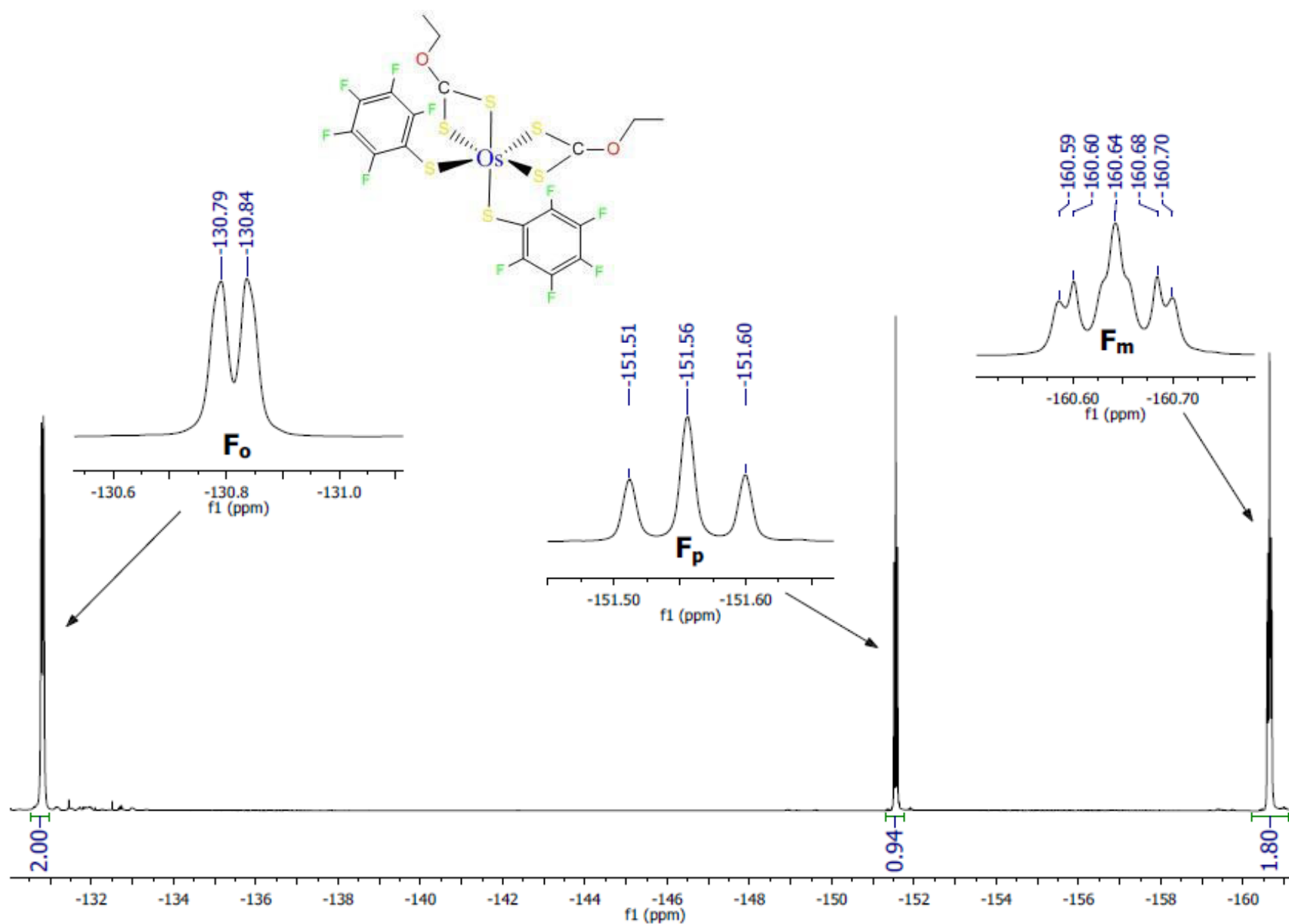


Figura 2.7 Espectro de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz en CDCl_3 del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**

2.1.5 Estudios de Difracción de Rayos-X de Monocristal del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**

La estructura molecular encontrada mediante los estudios de difracción de rayos-X del compuesto **1** corrobora la formulación propuesta con base en los resultados de la espectrometría de masas-FAB⁺ y de las espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear.

La cristalización del compuesto **1** se logró por medio de la evaporación lenta de una disolución del compuesto en diclorometano, lo que permitió obtener monocristales adecuados para estudios de difracción de rayos-X y, subsecuentemente, llevar a cabo la determinación estructural por este método.

La tabla 2.5 indica los parámetros de celda del compuesto. Como se puede observar en la Figura 2.8, el compuesto muestra un arreglo espacial pseudo octaédrico en torno al átomo central de osmio, con dos ligantes tiolato en posiciones relativas *cis*, y dos ligantes ditiocarbonato quelatos ocupando las otras cuatro posiciones del octaedro, de tal modo que cada ligante ditiocarbonato tiene un átomo de azufre *trans* a un tiolato y el otro átomo de azufre *trans* al otro ditiocarbonato. La tabla 2.6 muestra las distancias y ángulos de enlace cercanos a la esfera de coordinación. Se puede observar que las distancias Os-S_{tiolato} son considerablemente más cortas (2.41(2)Å y 2.239(2)Å) que las distancias Os-S_{ditiocarbonato} (2.402(1)Å a 2.429(2)Å). Las cuatro distancias Os-S_{ditiocarbonato} son muy similares entre sí, lo que corresponde a la coordinación quelato. No obstante, la pequeña diferencia en estas distancias Os-S_{ditiocarbonato} sistemáticamente corresponde al tipo de ligante que se encuentra *trans*, así se observa que de las dos distancias Os-S de un ligante ditiocarbonato, las más largas Os-S6 de 2.428(2) Å [o Os-S1 de 2.429(2) Å] es la que tiene *trans* a un ligante tiolato, en cambio la que es *trans* a ditiocarbonato es más corta Os-S5 de 2.402 (1) Å [o Os-S2 de 2.407(2) Å]. Lo anterior sugiere que la *influencia trans* del tiolato es mayor que la del O-etilditiocarbonato.

Tabla 2.5 Parámetros de celda del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**

1 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$	
Sistema cristalino	Monoclínica
Grupo espacial	P - 1
R	4.63
a [Å]	9.5314 (3)
b[Å]	10.2569 (3)
c [Å]	13.7386 (5)
α [°]	80.657 (3)
β [°]	77.967 (3)

γ [°]	85.961 (3)
Volumen de celda	1295.25

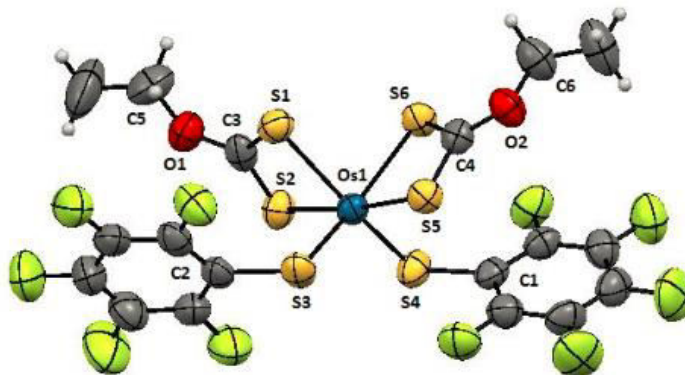


Figura 2.8 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**

Tabla 2.6 Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**

Longitudes de enlace (Å)			
Os1-S1	2.429(2)	S3-C2	1.767(6)
Os1-S2	2.407(2)	S4-C1	1.776(6)
Os1-S3	2.241(2)	S5-C4	1.680(6)
Os1-S4	2.239(2)	S6-C4	1.696(5)
Os1-S5	2.402(1)	C3-O1	1.349(7)
Os1-S6	2.428(2)	C4-O2	1.313(7)
S1-C3	1.693(6)	O1-C5	1.444(9)
S2-C3	1.654(7)	O2-C6	1.459(8)
Ángulos de enlace (°)			
S3-Os1-S1	88.73(6)	Os1-S3-C2	112.6(2)
S3-Os1-S2	98.11(6)	OS1-S1-C3	85.6(2)
S3-Os1-S4	109.31(6)	Os1-S2-C3	87.1(2)
S3-Os1-S5	85.23(6)	Os1-S5-C4	88.0(2)
S6-Os1-S1	81.82(5)	Os1-S6-C4	86.8(2)
S6-Os1-S2	103.78(5)	S2-C3-S1	115.5(3)
S6-Os1-S4	89.47(6)	S5-C4-S6	113.4(3)
S6-Os1-S5	71.51(5)	S2-Os1-S1	71.65(5)
Os1-S4-C1	111.6(2)		

2.2 Reactividad del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ frente al compuesto *O*-etilдитиокарбонато de potasio.

2.2.1 Reacción

El compuesto de osmio(IV) de fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$, se hizo reaccionar con el compuesto *O*-etilдитиокарбонато de potasio en una relación molar de 1:2. Esta reacción se llevó a cabo temperatura ambiente en acetona seca como disolvente, usando técnicas Schlenk en atmósfera de nitrógeno y agitación constante. El tiempo de reacción fue de 48 horas.

La reacción fue monitoreada periódicamente a través de cromatografía en capa fina. Al cabo de las 48 horas la placa mostró la formación de cuatro productos más otro retenido en el punto de aplicación. Para el aislamiento de los productos, se concentró la disolución a vacío y se procedió a la purificación utilizando una columna cromatográfica, utilizando como soporte gel de sílice y como eluyente una mezcla de hexano con diclorometano (la relación varía dependiendo la fracción a separar).

Después de haber aislado los cuatro productos de reacción, se procedió a su respectiva caracterización por determinación de punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺ y espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. Con estos estudios se pudieron determinar las estructuras de los compuestos: otra vez el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1** de color café, más los nuevos compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **3** de color cereza y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **4** de color azul intenso. La Figura 2.9, muestra la reacción correspondiente, observándose que los tres productos contienen al ligante *O*-etilдитиокарбонато.

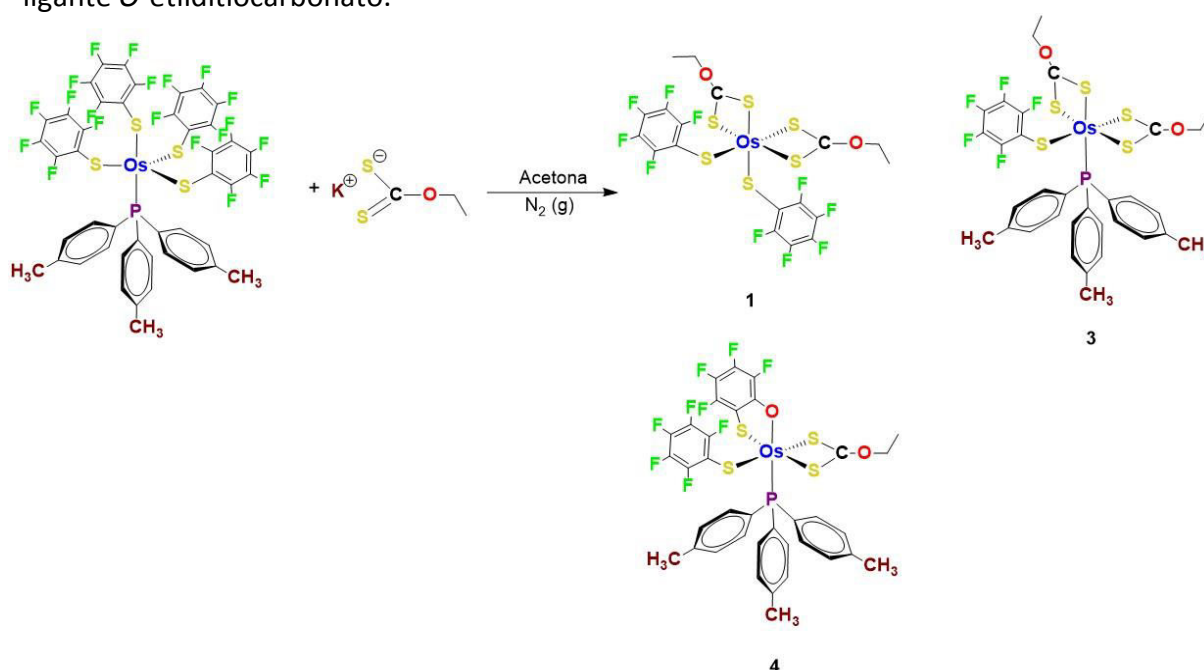


Figura 2.9 Reacción 2, entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ y $\text{K}_2\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

Cabe destacar que en la formación de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **4** no ocurre un cambio en el estado de oxidación del centro metálico, manteniéndose en osmio(IV); ya que tanto los ligantes tiolato como xantato son ligantes uninegativos y el ligante tiolato-fenóxido es un ligante dinegativo. En el caso de la formación del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **3** evidentemente el centro metálico se redujo de osmio(IV) a osmio(III), seguramente a expensas de la oxidación de los ligantes tiolato liberados de la esfera de coordinación, generando el disulfuro $\text{F}_5\text{C}_6\text{SSC}_6\text{F}_5$.

Otra vez, como en el caso de la reacción 1, además del compuesto **1**, se forma el producto donde además de la sustitución de dos tiolatos por un ligante xantato, se presenta una activación de un enlace C-F *orto* de uno de los tiolatos en la esfera de coordinación, generando el ligante tiolato-fenóxido, $^{2-}\text{SOC}_6\text{F}_4$ (compuesto **4**) y adicionalmente se caracteriza un nuevo tipo de producto, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **3**

2.2.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **1**, **3** y **4** de esta reacción 2 fueron analizados por espectroscopía IR, el espectro del compuesto **1** coincide con el espectro del producto de reacción de la Figura 2.2. Las Figuras 2.10 y 2.11 muestran respectivamente los espectros IR de los compuestos **3** y **4**, acompañados de los espectros de, $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, para facilitar la identificación de las bandas de absorción correspondientes a cada ligante. Los espectros se realizaron en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

RESULTADOS

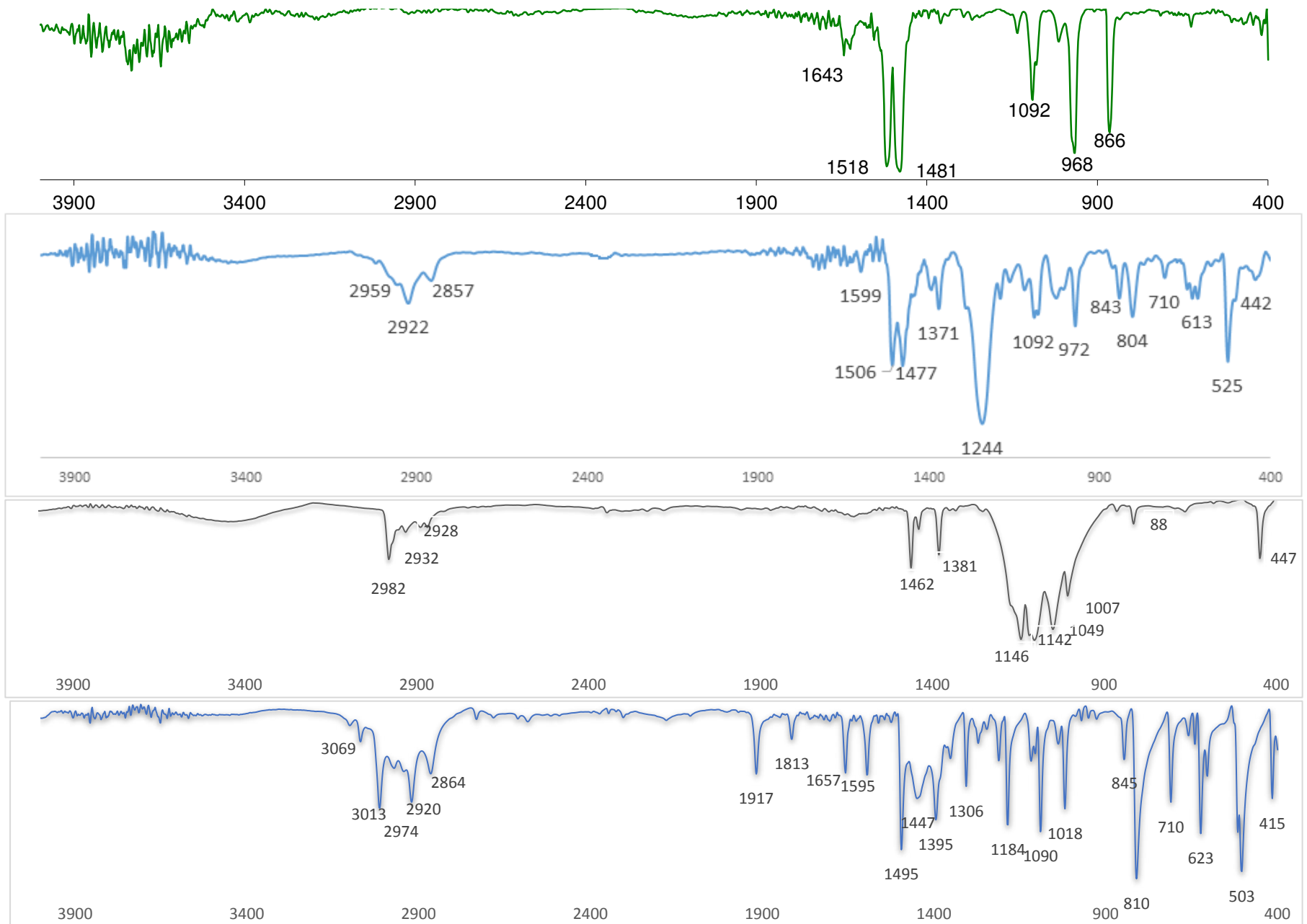


Figura 2.10 Comparación de IR de 4000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (arriba hacia abajo): $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **3**, $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3$.

RESULTADOS

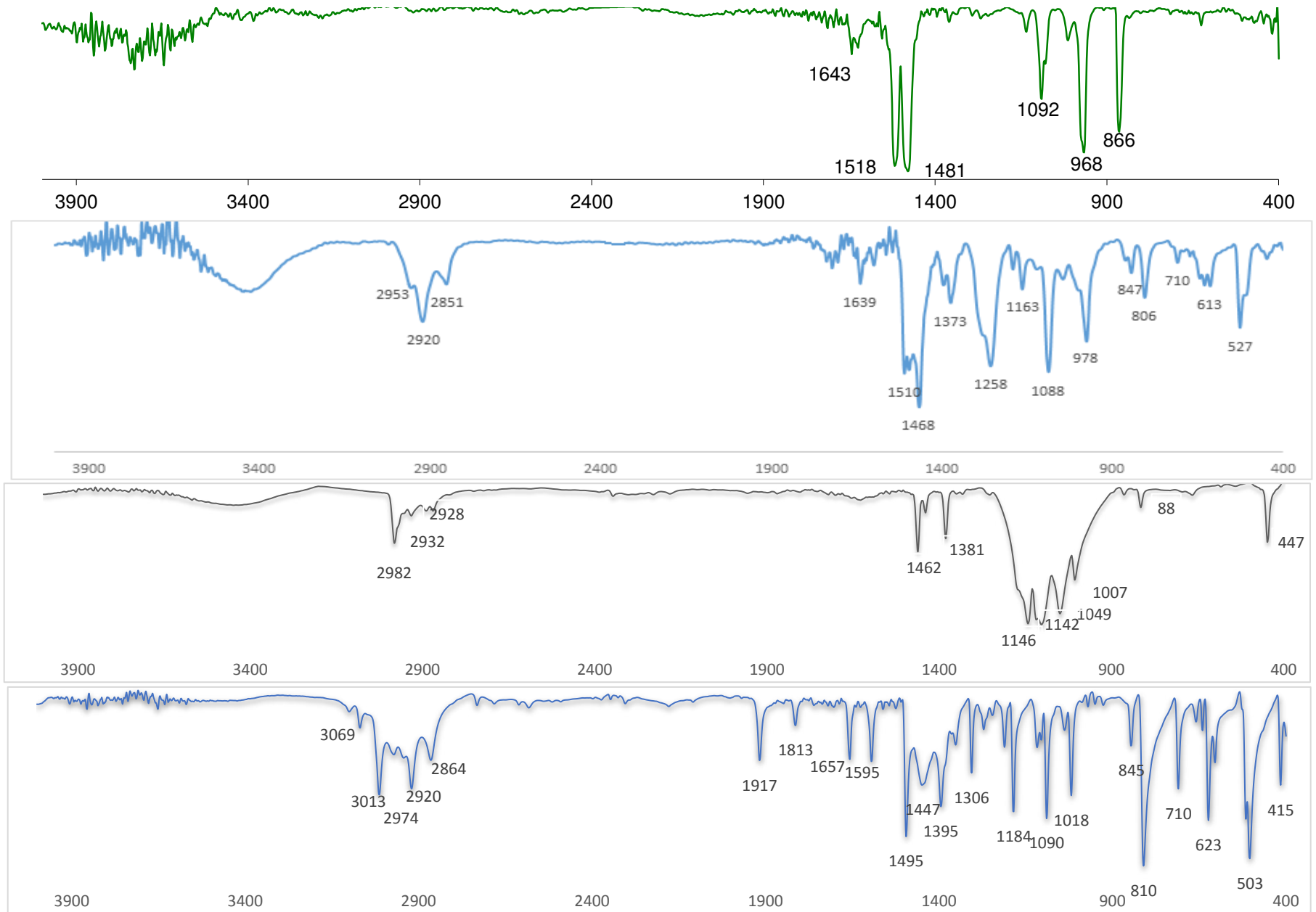


Figura 2.11 Comparación de IR de 4000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (arriba hacia abajo): $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **4**, $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3$.

2.2.3 Espectrometría de masas.

El espectro de masas del compuesto **1**, corroboró que se trata de un producto también obtenido de la reacción 1, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$. Por otra parte, las Figuras 2.12 y 2.13 muestran respectivamente los espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})_3)]$ **3** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})_3)]$ **4**, utilizando acetona como disolvente, y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz. Para el compuesto **3** fue posible observar la señal del ion molecular M⁺ (6%), pero en el caso del compuesto **4** la señal [M⁺] no aparece en el espectro. No obstante, afortunadamente con ayuda de la espectroscopía de RMN de ¹⁹F para el caso del compuesto **4**, en ambos casos sí fue posible la asignación de las señales correspondientes a los distintos fragmentos observados en los espectros, lo cual nos corrobora las estructuras moleculares de los dos compuestos.

En el caso del compuesto **3**, además del ion molecular se observan los iones correspondientes a las pérdidas de un tiolato, de dos xantatos y de una fosfina, M⁺ – SC₆F₅ (18%), M⁺ – 2(S₂COCH₂CH₃) (5%) y M⁺ – P(C₆H₄CH₃)₃ (12%) y el ion correspondiente a la fosfina, P(C₆H₄CH₃)₃⁺ (100%).

En el caso del compuesto **4**, se observan los iones M⁺ – SC₆F₅ (5%), M⁺ – SC₆F₅ – SCOCH₂CH₃ -H (4%), M⁺ – SC₆F₅ – SCOCH₂CH₃ - C₆H₄CH₃ (3%), y el ion correspondiente a la fosfina P(C₆H₄CH₃)₃⁺ (35%).

Estas señales o picos se presentan expandidos en las tablas 2.7 y 2.8, comparando con los cálculos obtenidos en el programa MASS_WIN, donde se observa que la distribución isotópica calculada corresponde con la experimental en todas las especies.

RESULTADOS

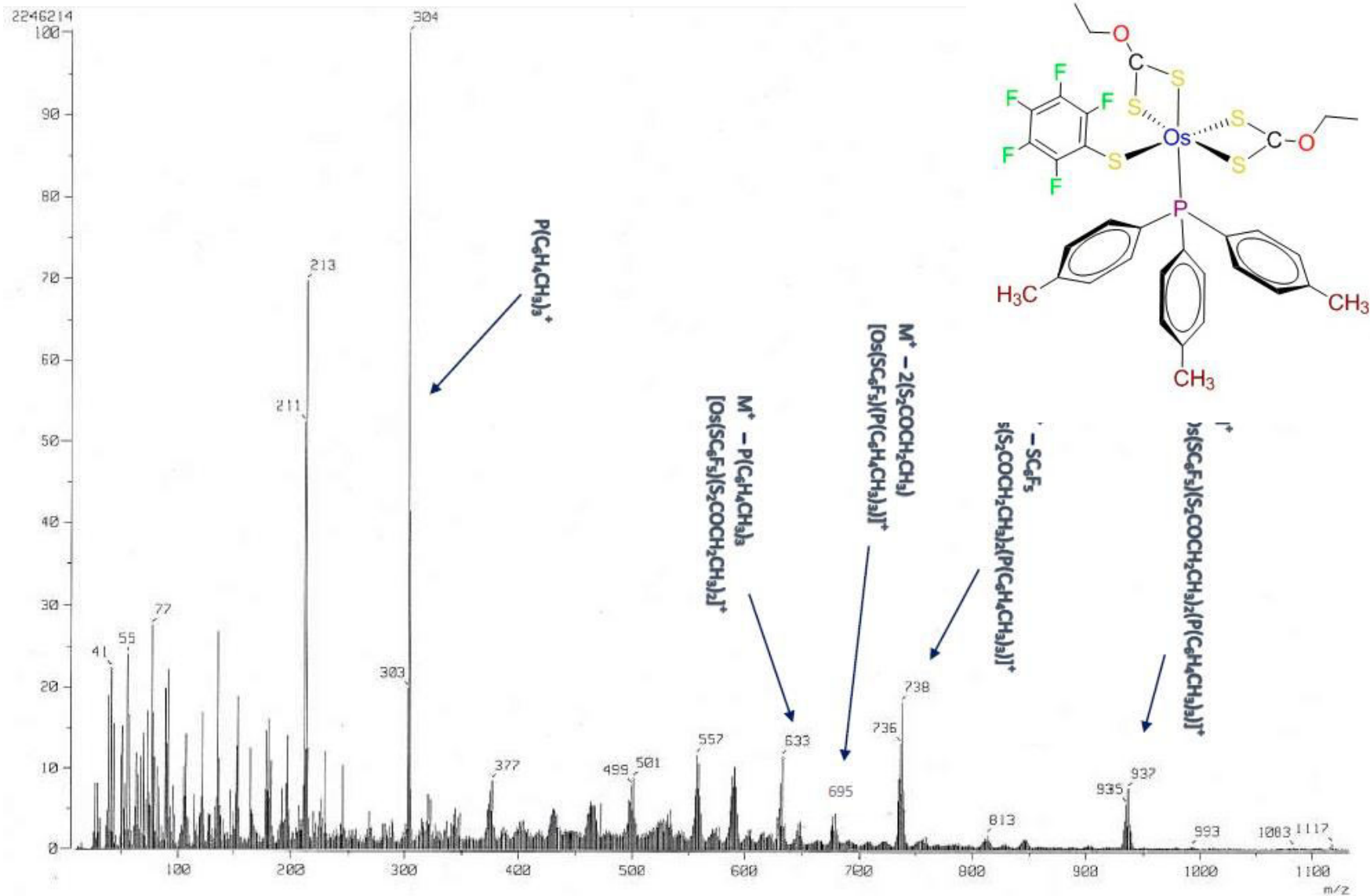


Figura 2.12 Espectro de masas-FAB⁺ de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]^+$ 3

RESULTADOS

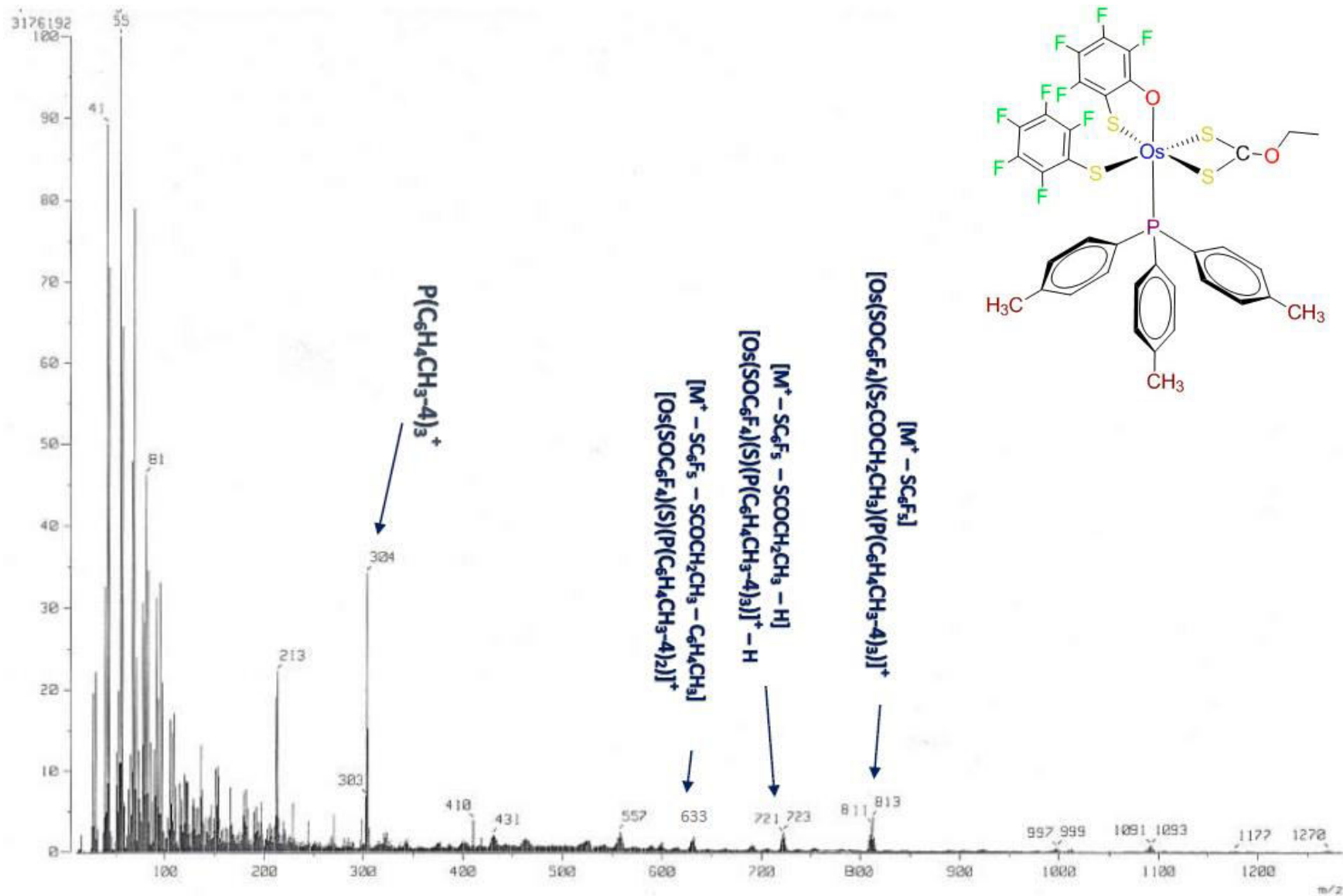


Figura 2.13 Espectro de masas-FAB⁺ de $[Os(SC_6F_5)(SOC_6F_4)(S_2COCH_2CH_3)(P(C_6H_4CH_3-4)_3)]$ 4

Tabla 2.7 Comparación de los patrones de distribución isotópica calculados para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **3** contra los patrones experimentales.

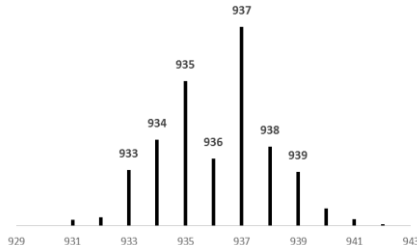
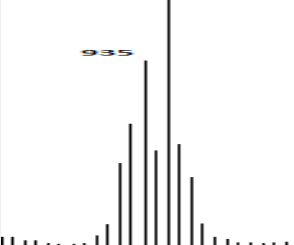
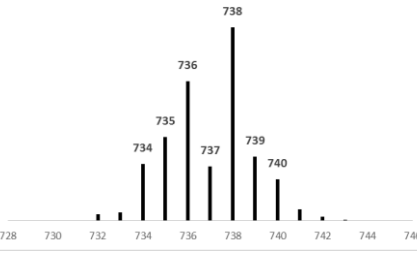
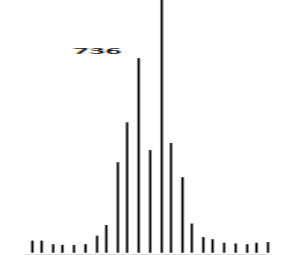
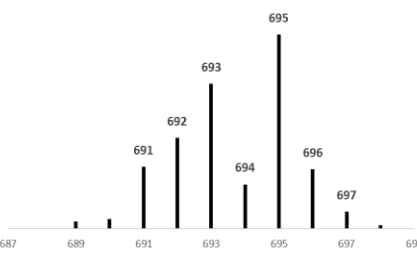
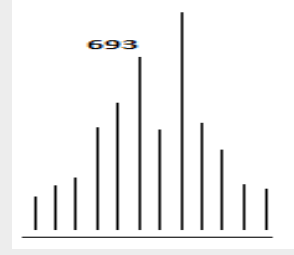
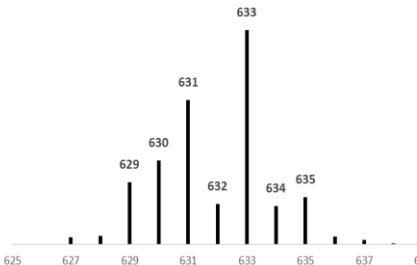
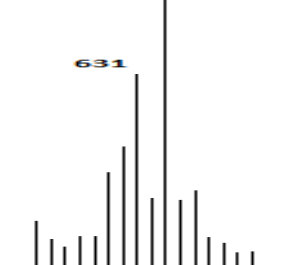
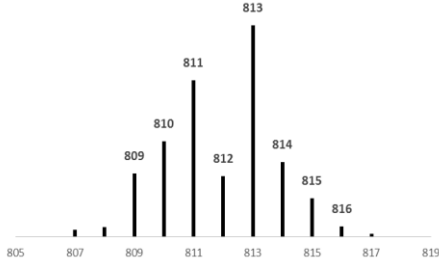
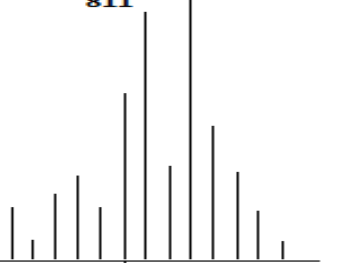
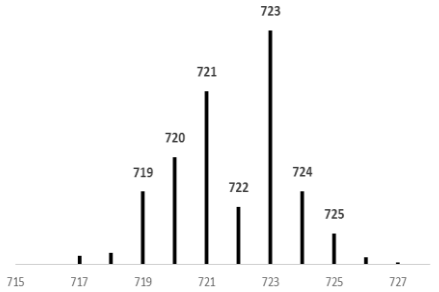
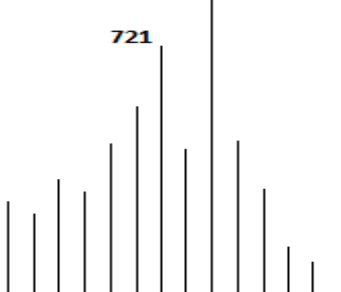
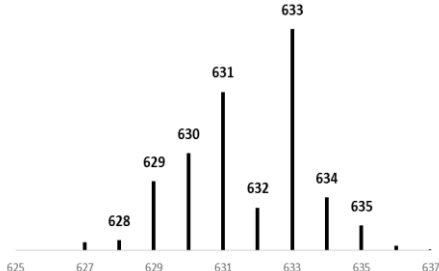
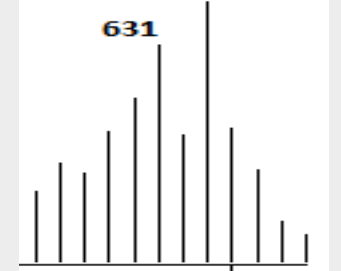
<p>Compuesto 3 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$</p>	<p>Patrón Calculado</p>	<p>Expansión de patrón experimental</p>
<p>Ion $[\text{M}^+]$ $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]^+$ $m/z = 937$</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5]$ $[\text{Os}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]^+$ $m/z = 738$</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - 2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)]$ $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]^+$ $m/z = 695$</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3]$ $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]^+$ $m/z = 633$</p>		

Tabla 2.8 Comparación de los patrones de distribución isotópica calculados para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **4** contra los patrones experimentales.

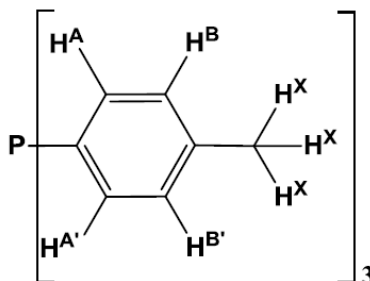
<p>Compuesto 4 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$</p>	<p>Patrón Calculado</p>	<p>Expansión de patrón experimental</p>
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5]$ O $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]^+$ m/z = 813</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3 - \text{H}]$ O $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]^+ - \text{H}$ m/z = 723</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_2)]^+$ m/z = 633</p>		

2.2.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

2.2.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H

Los espectros fueron llevados a cabo a temperatura ambiente a 500 MHz para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4**. Para la obtención de este espectro, se utilizó cloroformo deuterado como disolvente, tomando como referencia la señal residual de cloroformo no deuterado ($\delta 7.26$ ppm).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** muestra las señales correspondientes a la tris(*p*-tolil)fosfina y del ligante xantato. En principio se espera que los hidrógenos correspondientes a la fosfina formen un sistema de acoplamiento espín-espín del tipo $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_3$ como se muestra en la siguiente figura.

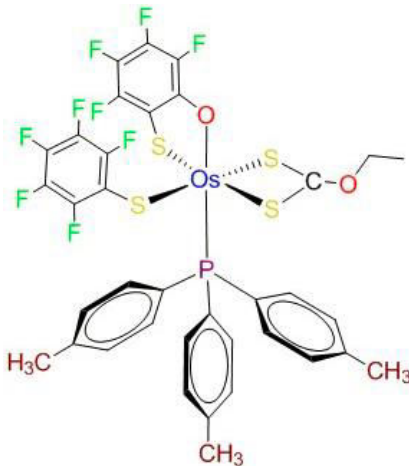


Sistema de acoplamiento espín-espín $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_3$.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4**, Figura 2.14, muestra para la fosfina a campo bajo la señal de los hidrógenos *orto* y a campo más alto la señal de los hidrógenos *meta* parcialmente traslapada con la señal del cloroformo residual no deuterado, ambas en la zona aromática. A campo más alto, en la zona alifática, se encuentra la señal simple de los hidrógenos de los grupos metilo de la fosfina con integral relativa de 9.

En el caso de los hidrógenos del *O*-etilditiocarbonato, en la zona alifática a campo más bajo aparecen dos señales correspondientes a hidrógenos diastereotópicos del grupo $-\text{CH}_2$, las cuales se observan como multipletes originados por el acoplamiento de cada hidrógeno metilénico con el otro hidrógeno metilénico y a los tres hidrógenos del grupo metílico (dobletes de cuádrupletes). Adicionalmente, a campo un poco más alto se observa un triplete correspondiente a los hidrógenos del grupo $-\text{CH}_3$ que se acoplan con los hidrógenos diastereotópicos del grupo metilénico (doblete de dobletes) con constantes de acoplamiento muy semejantes.

Tabla 2.9 Asignación de señales de RMN de ^1H del compuesto
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4**

Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	7.635	Doblete de Doblete	H_{orto} de fosfina	$J_1 = 7.64$ $J_2 = 8.2$	6
	7.29 a 7.27	Traslape de: Doblete de Doblete y Singlete	H_{meta} de fosfina y señal residual de CHCl_3		12
	4.40 a 4.33	Multiplete (doblete de cuartetos)	Señal - $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ -* del ditiocarbonato		1
	4.30 a 4.25	Multiplete (doblete de cuartetos)	Señal - $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$ -* del ditiocarbonato		1
	2.43	Singlete	Hidrógenos metílicos de la fosfina		9
	1.20	Triplete	Señal - CH_3 - del ditiocarbonato	$J = 7.1$	3

* o viceversa

RESULTADOS

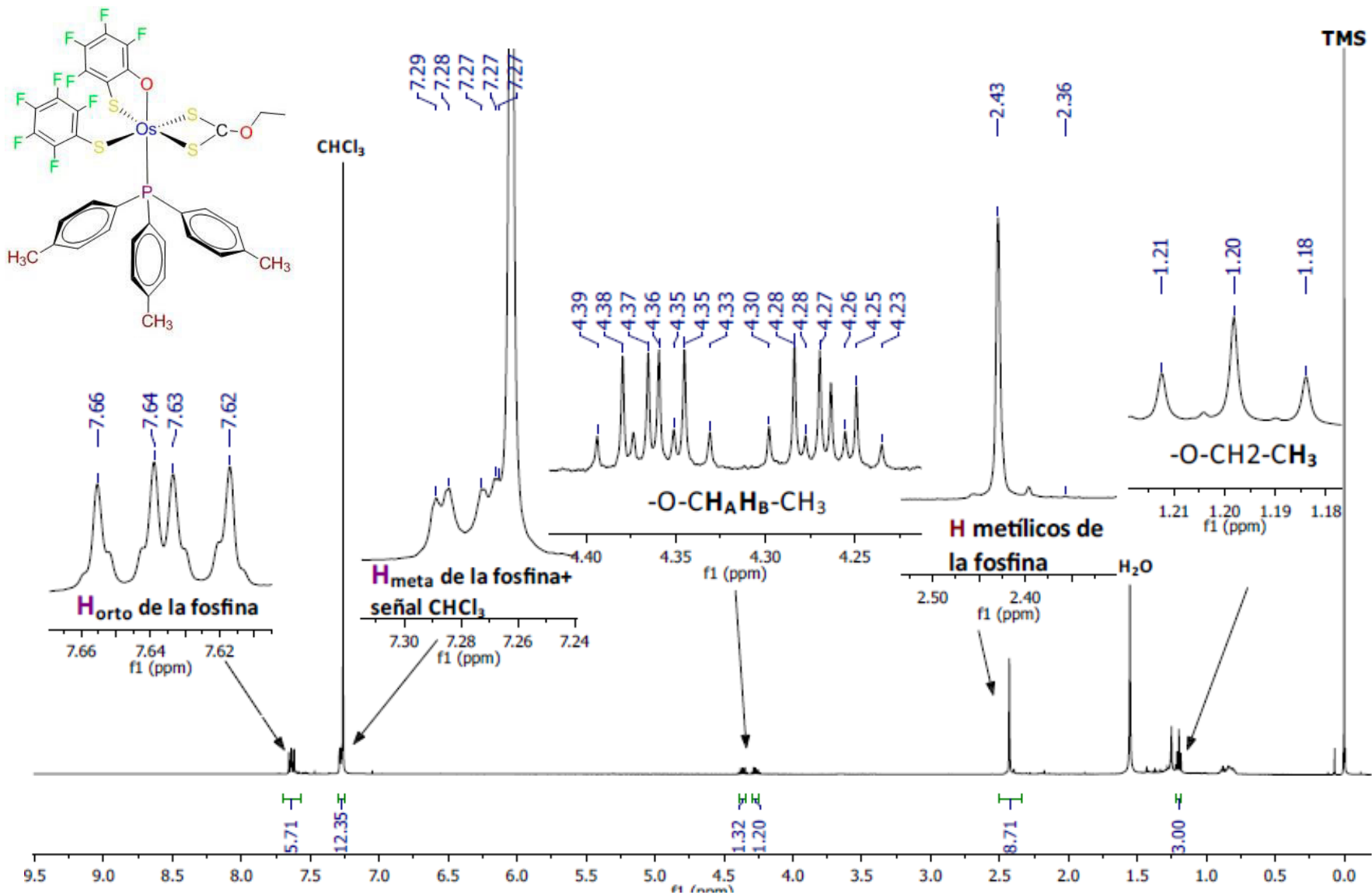


Figura 2.14 Espectro de RMN de ¹H a 500 MHz en CDCl₃ del compuesto [Os(SC₆F₅)(SOC₆F₄)(S₂COCH₂CH₃)₂(P(C₆H₄CH₃-4)₃)] 4

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

La resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** fue realizada a 202.44 MHz, Figura 2.15. Se observa fundamentalmente un singulete, lo que corresponde con la formulación propuesta y otro singulete de intensidad substancialmente más baja. Dado que estos compuestos descomponen incluso en el tiempo de los experimentos de su aislamiento no es sorprendente este hecho.

RESULTADOS

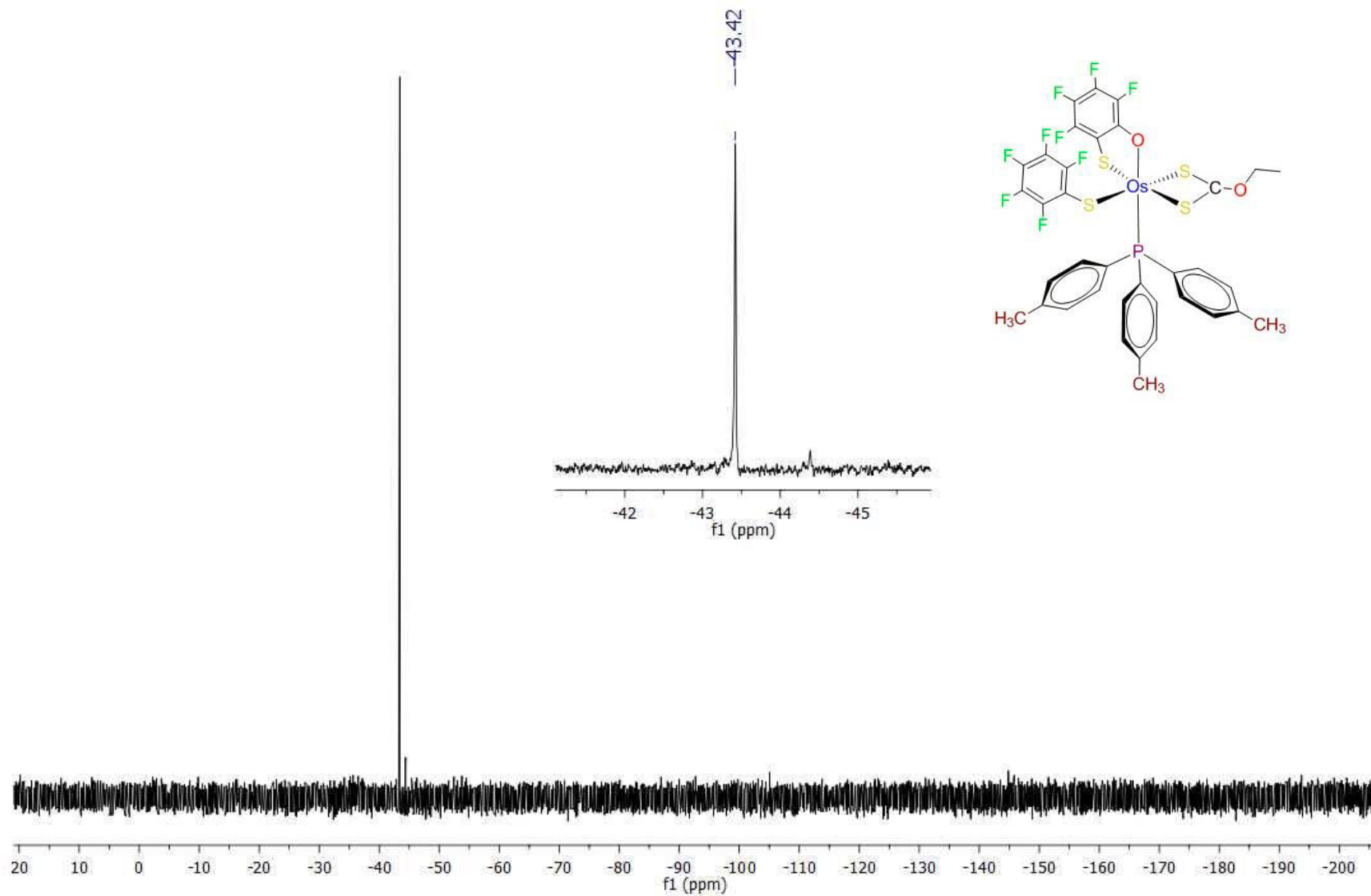


Figura 2.15 Espectro de RMN de ^{31}P a 202.44 MHz en CDCl_3 del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$ **4**

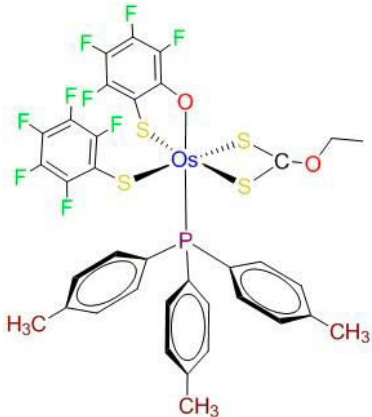
2.2.4.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F

Los estudios de resonancia magnética nuclear de ^{19}F fueron realizados con el fin de analizar la presencia de los ligandos fluorados, además de investigar la geometría del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **4**.

El espectro de RMN de ^{19}F , Figura 2.16, presenta un conjunto de tres señales que integran 2:1:2 respectivamente a campos bajo, medio y alto, correspondientes a los flúores *orto*, *para* y *meta* del grupo SC_6F_5 presente en el compuesto. Adicionalmente se presentan otras cuatro señales con integrales relativas todas de 1, las cuales se atribuyen a los cuatro átomos de flúor inequivalentes del ligante quelato $^{2-}\text{SOC}_6\text{F}_4$.

La Tabla 2.10 resume los datos obtenidos de este espectro. Cabe señalar que la asignación la señal del F_{para} del grupo SC_6F_5 del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **4** se hizo por comparación con la señal análoga asignada al complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**. Es necesario señalar que además de las señales asignadas al compuesto **4**, aparece otro conjunto de señales de menor intensidad de una impureza presente.

Tabla 2.10 Asignación de señales de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ **4**

Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)]$	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	-131.28	Señal ancha	<i>Orto</i> de (SC_6F_5)		2
	-143.73	Doblete de dobletes	Flúor del ligante $^{2-}(\text{SOC}_6\text{F}_4)$	$J_1 = 23$ $J_2 = 11.7$	1
	-156.19	Triplete	F_{para} de (SC_6F_5)	$^3J_{\text{FpFm}} = 21$	1
	-158.12	Triplete	Flúor del ligante $^{2-}(\text{SOC}_6\text{F}_4)$	$J = 20.4$	1
	-164.80 a	Multiplete	F_{meta} de (SC_6F_5)		2
	-164.92				
	-166.07 a	Multiplete	Flúor del ligante $^{2-}(\text{SOC}_6\text{F}_4)$		1
	-166.13				
-178.005	Triplete de dobletes	Flúor del ligante $^{2-}(\text{SOC}_6\text{F}_4)$	$J_1 = 22.2$ $J_2 = 6.2$	1	

RESULTADOS

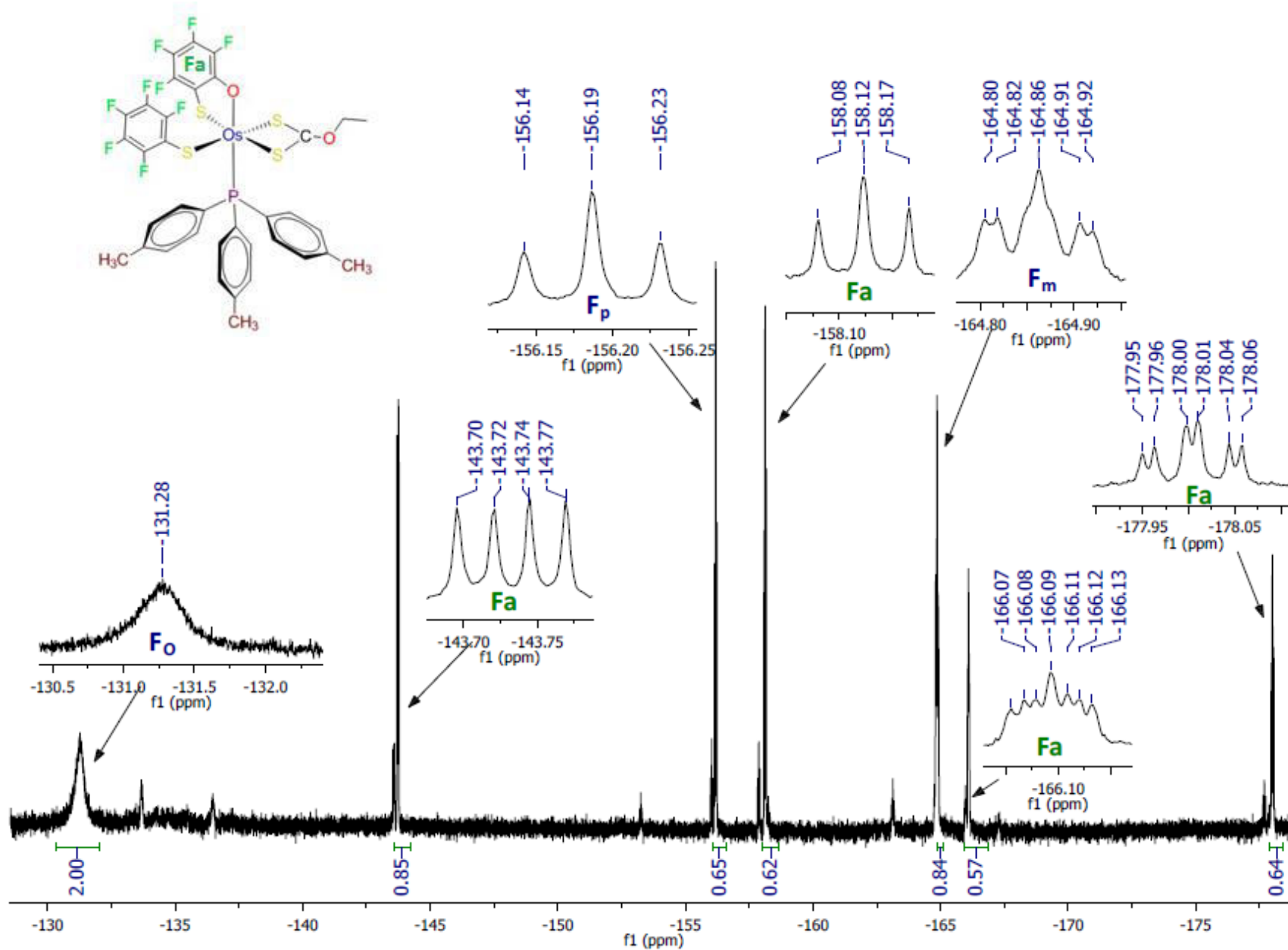


Figura 2.16 Espectro de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz en $CDCl_3$ del compuesto $[Os(SC_6F_5)(SOC_6F_4)(S_2COCH_2CH_3)_2(P(C_6H_4CH_3-4)_3)]$ 4

2.2.4.4 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 disolución a diferentes temperaturas²⁶. En el caso del compuesto **4**, el hecho de observar una señal ancha y de baja intensidad que integra para 2 y que se asigna a los átomos de flúor *orto* del grupo tiolato, sugiere un proceso fluxional, es por eso que se registraron espectros de RMN de ^{19}F en intervalos de 10 °C desde -20 °C hasta 70 °C para el compuesto **4**. 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* del grupo SC_6F_5 son las que se espera que se vean afectadas al variar la temperatura.

A bajas temperaturas, se espera que la molécula tenga menos movilidad, lo que hace que el ligante SC_6F_5 no tenga libre rotación en torno al enlace C-S, diferenciándose las señales de los dos flúores *orto* y de los dos flúores *meta*.

En el caso del compuesto **4**, cuando se eleva la temperatura, el ligante SC_6F_5 gana movilidad del tipo rotacional, girando sobre el enlace C-S. Este movimiento se vuelve lo suficientemente rápido, lo que hace que las dos señales de los flúores *orto* se hagan una sola y las dos señales de los flúores *meta* también, y a temperaturas todavía más altas, cada una de estas señales se va haciendo más fina e intensa.

En la Figura 2.17 se muestra la serie de espectros a temperatura variable en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ del compuesto **4**.

Los estudios realizados, demuestran que a temperatura alrededor de -5 °C las dos señales de los flúores *orto* coalescen. Desafortunadamente, debido a la baja concentración de la muestra es difícil apreciar bien el trapecio del punto de coalescencia y debido a que el equipo no permite bajar más la temperatura tampoco alcanzan a verse bien las dos señales diferenciadas de los dos flúores *orto*. Respecto a la señal de los flúores *meta*, evidentemente la temperatura requerida para observar la formación del trapecio debe ser todavía más baja. Lo que sí se observa claramente es que al elevarse la temperatura la señal ancha de los flúores *orto* aumenta de intensidad y cada vez aumenta también su definición.

RESULTADOS

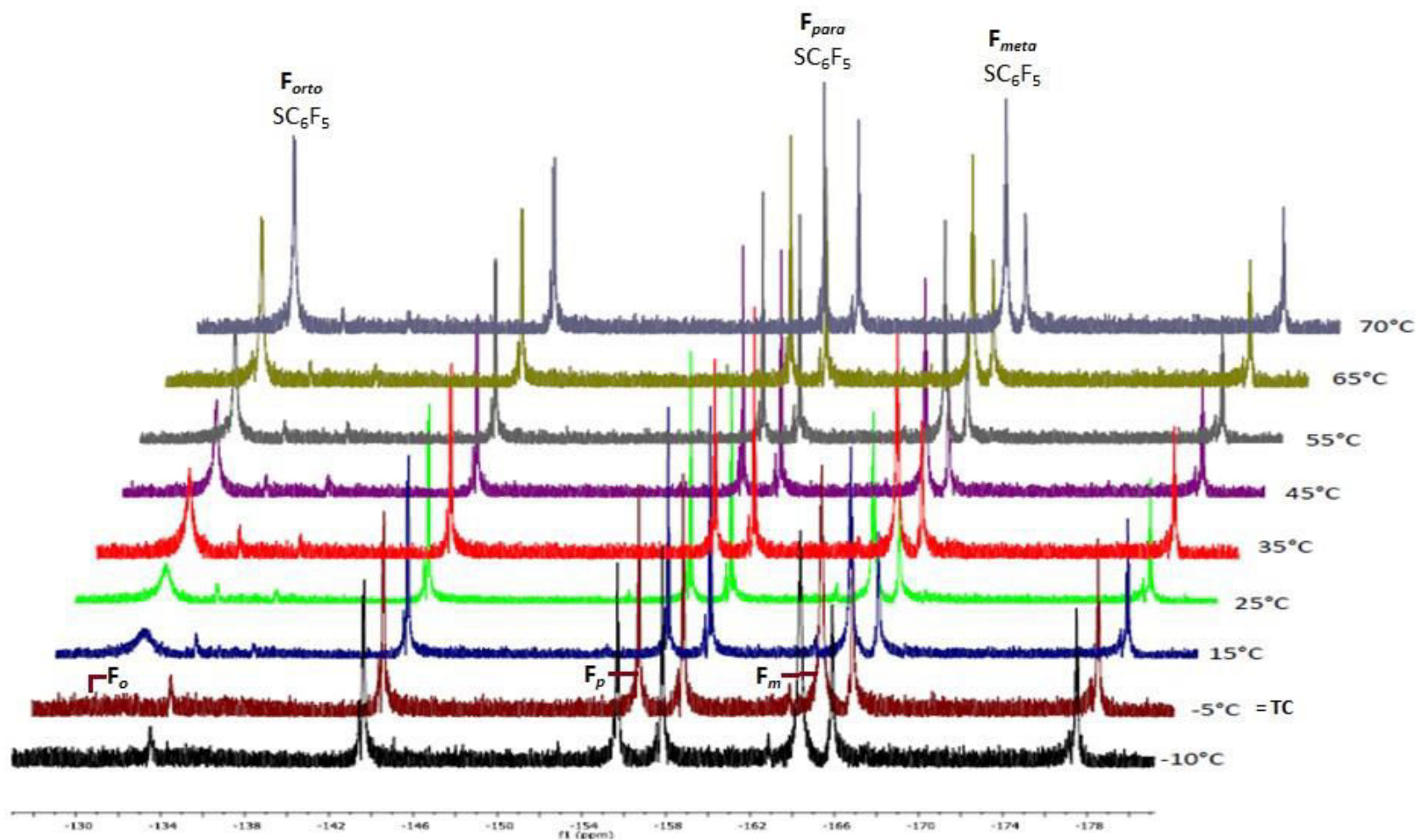


Figura 2.17 Espectros de RMN de ^{19}F a Temperatura Variable de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{-}4)_3)]$ **4** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

2.3 Reactividad del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ frente al compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio.

2.3.1 Reacción

El compuesto de osmio(IV) de fórmula general $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, se hizo reaccionar con el compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio en una relación molar de 1:2. Esta reacción se llevó a cabo temperatura ambiente utilizando acetona seca como disolvente, usando técnicas Schlenk en atmósfera inerte y agitación constante. El tiempo de reacción fue de 48 horas.

La reacción fue monitoreada periódicamente a través de cromatografía en capa fina. Al cabo de las 48 horas la placa mostró la formación de cinco productos más otro retenido en el punto de aplicación. Para el aislamiento de los productos, se concentró la disolución a vacío y se procedió a la purificación utilizando una columna cromatográfica, utilizando como soporte gel de sílice y como eluyente una mezcla de hexano con diclorometano (la relación varía dependiendo la fracción a separar).

De la columna se aislaron cuatro productos y dos más en cantidades muy pequeñas. Después de haber aislado los productos de reacción se procedió a la caracterización de los cuatro más abundantes por determinación de punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺ y espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. Con estos estudios se pudieron determinar las estructuras de los compuestos nuevamente $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1** de color café, más $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5** de color morado y que no contiene xantato, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ **6** de color cereza y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7** de color azul intenso.

La Figura 2.18 muestra la reacción correspondiente. Cabe destacar que en la formación de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **5** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7** no ocurre un cambio en el estado de oxidación del centro metálico, manteniéndose en osmio(IV). En cambio, para el caso de la formación de la formación del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ **6**, el centro metálico se redujo de osmio(IV) a osmio(III), seguramente a expensas de la oxidación de los ligantes tiolato liberados de la esfera de coordinación, generando el disulfuro $\text{F}_5\text{C}_6\text{SSC}_6\text{F}_5$. A excepción del compuesto **5** la formación de todos los demás productos involucra el ingreso del ligante xantato a la esfera de coordinación

Otra vez, como en el caso de las reacciones 1 y 2, se forma como producto mayoritario el compuesto **1**, además se forma el producto de osmio(III) **6** por la sustitución de tres tiolatos por dos tiofenolatos el producto **7** donde además de la sustitución de dos tiolatos por un ligante xantato, se presenta una activación de un enlace C-F *orto* de uno de los tiolatos en la esfera de coordinación, generando el ligante tiolato-fenóxido, $^{2-}\text{SOC}_6\text{F}_4$, además de que la formación del compuesto **5** involucra también la ruptura de un enlace C-F *orto* de uno de los tiolatos en la esfera de coordinación, generando el ligante tiolato-fenóxido, $^{2-}\text{SOC}_6\text{F}_4$, pero sin el ingreso del ligante xantato. Este compuesto ya fue reportado por nuestro grupo de investigación²⁶

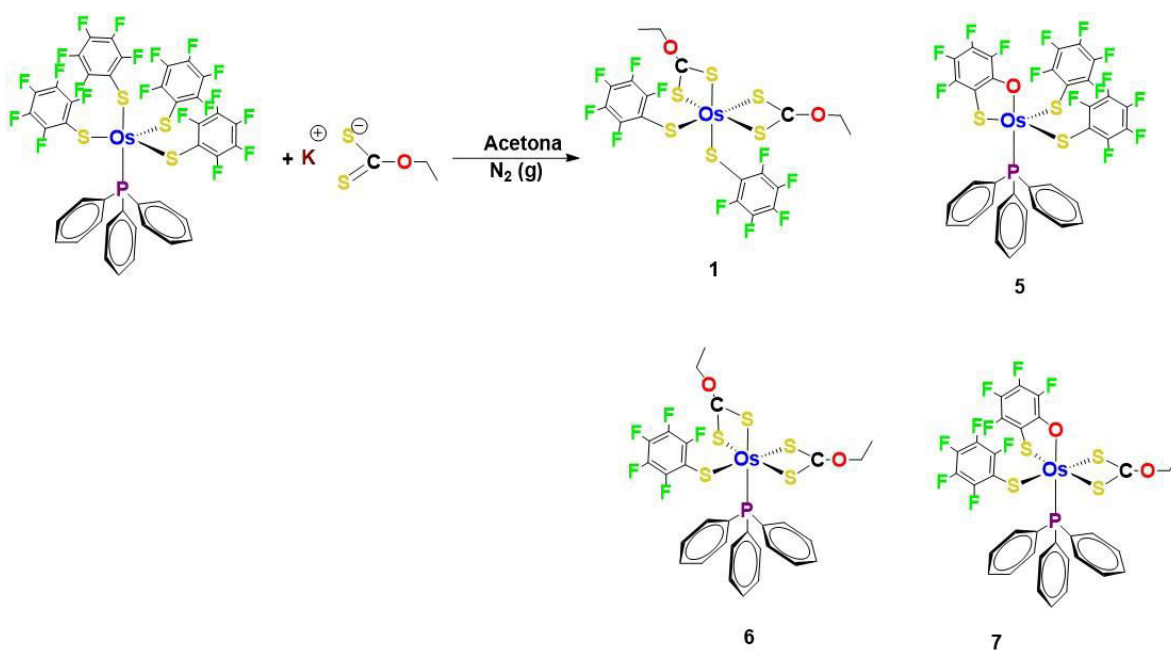


Figura 2.18 Reacción 3, entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ y $\text{K}_2\text{S}_2\text{CO}_3$

2.3.2 Espectroscopía Infrarroja

Los compuestos **1**, **5**, **6** y **7** fueron analizados por espectroscopía IR. Los espectros se realizaron en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las Figuras 2.19 y 2.20 muestran los espectros de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ **6** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**, junto con los espectros de otros compuestos con los ligantes presentes para comparación.

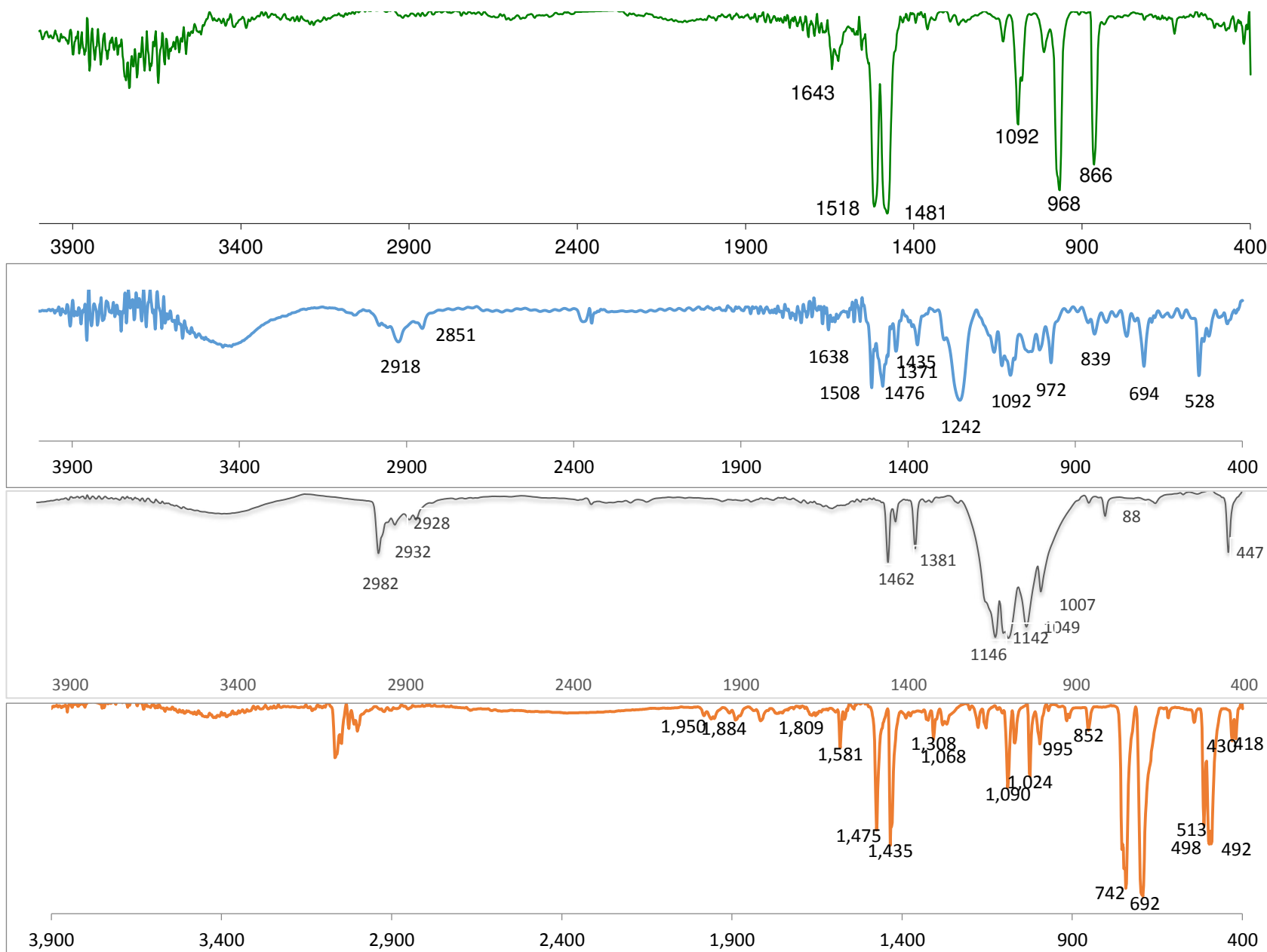


Figura 2.19 Comparación de IR de 4000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (arriba hacia abajo): $Pb(SC_6F_5)_2$, $[Os(SC_6F_5)(S_2COCH_2CH_3)_2(P(C_6H_5)_3)]$ **6**, $KS_2COCH_2CH_3$ y $P(C_6H_5)_3$

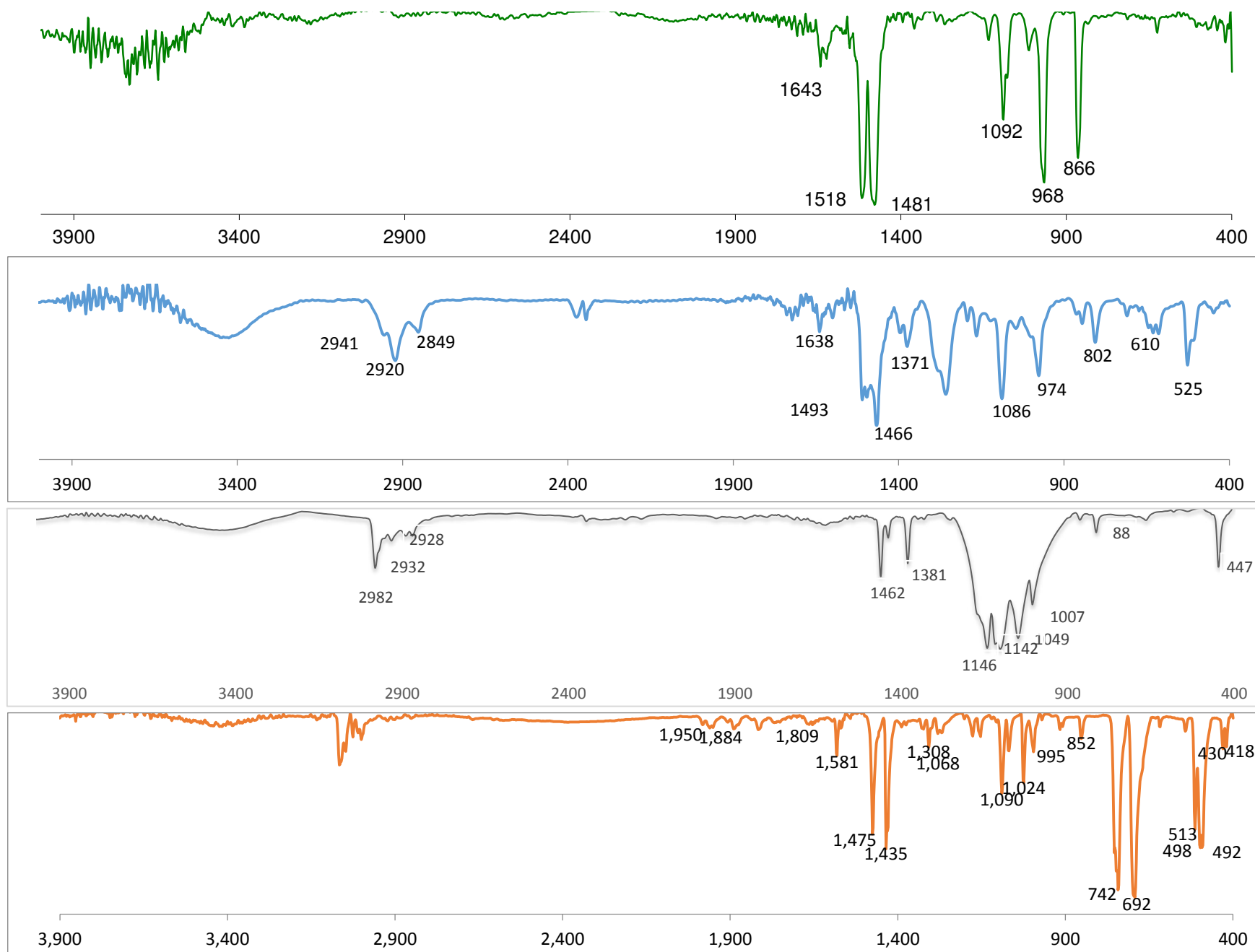


Figura 2.20 Comparación de IR de 4000 a 400 cm^{-1} de los compuestos (arriba hacia abajo): $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**, $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

2.3.3 Espectrometría de masas.

Se obtuvieron espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos **1** y **5**, los cuales corroboraron que se trataba del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)]$ encontrado también en las reacciones 1 y 2 de este trabajo y del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ previamente reportado por nuestro grupo de trabajo²⁶ por otra parte también se obtuvieron los espectros de masas-FAB⁺ de los compuestos **6** y **7**, Figuras 2.21 y 2.22 respectivamente, utilizando acetona como disolvente y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz. En ambos casos fue posible la observación del ion molecular $[\text{M}]^+$, además se asignaron las señales correspondientes a distintas fracciones, lo cual nos corrobora las estructuras moleculares de ambos productos.

Para el compuesto **6**, además del ion molecular $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ (23%), se observan las señales de los iones $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5$ (60%), $\text{M}^+ - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (40%), $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 - \text{COCH}_2\text{CH}_3$ (27%), y el ion correspondiente a la fosfina, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ (100%).

En el caso del compuesto **7**, además del ion molecular $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ (3%), se observan los iones $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5$ (13%), $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3 - \text{H}$ (6%), $\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$ (5%), y el ion correspondiente a la fosfina $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ (95%).

Estas señales o picos se representan expandidos en las tablas 2.11 y 2.12, comparando con los cálculos obtenidos en el programa MASS_WIN, donde se observa que la distribución isotópica calculada corresponde con la experimental.

RESULTADOS

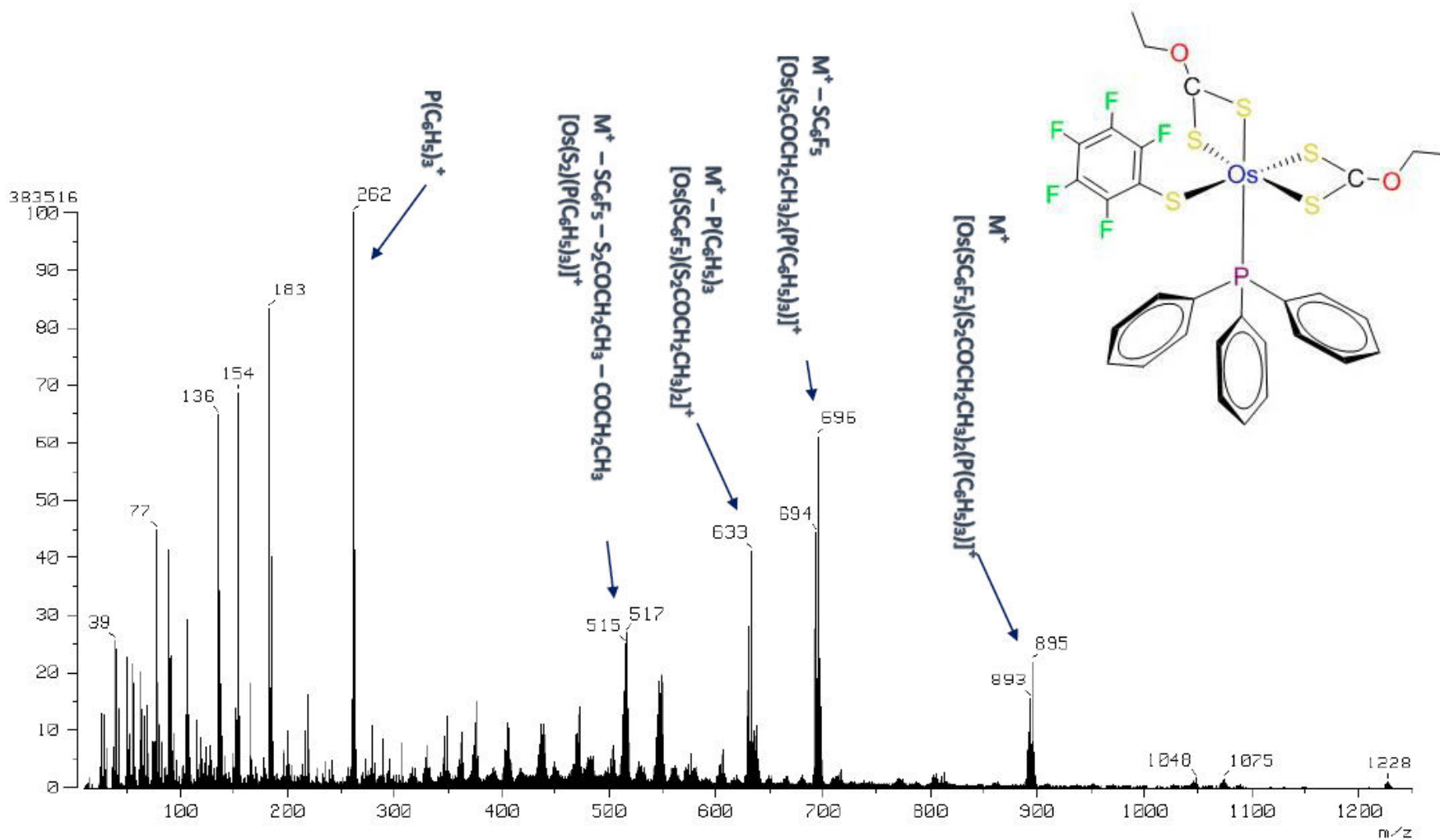


Figura 2.21 Espectro de masas-FAB⁺ de [Os(SC₆F₅)(S₂COCH₂CH₃)₂(P(C₆H₅)₃)]⁺ 6

RESULTADOS

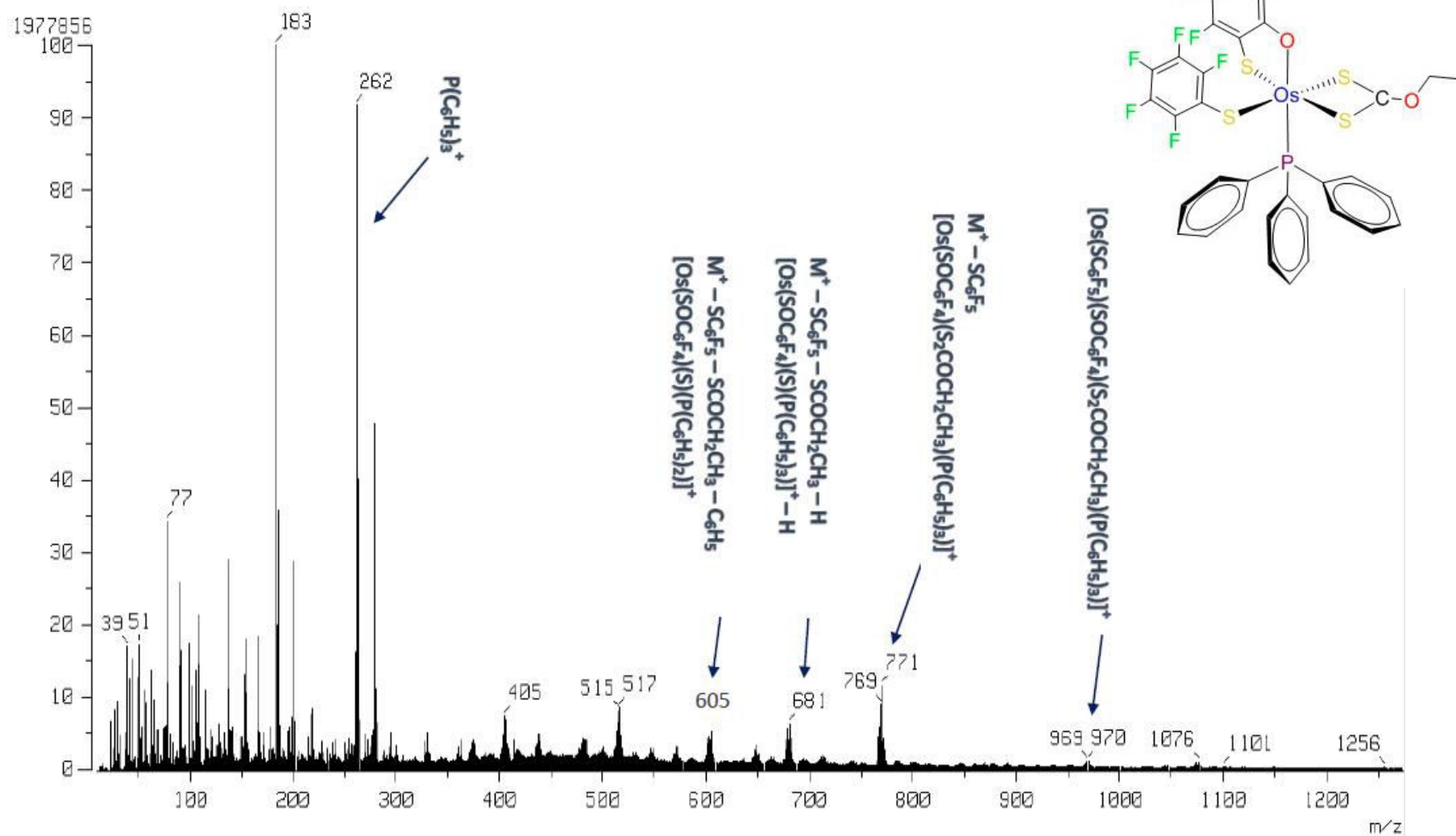
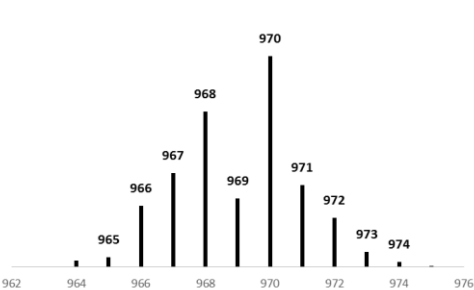
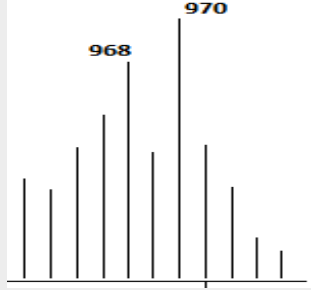
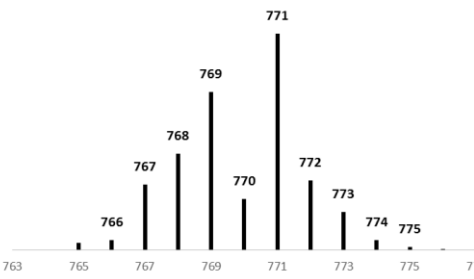
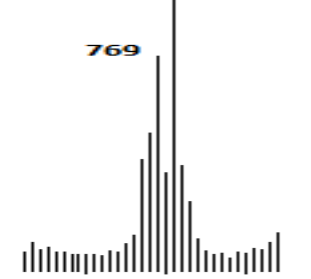
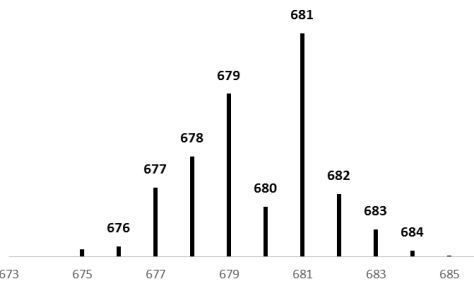
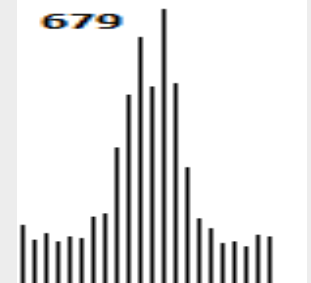
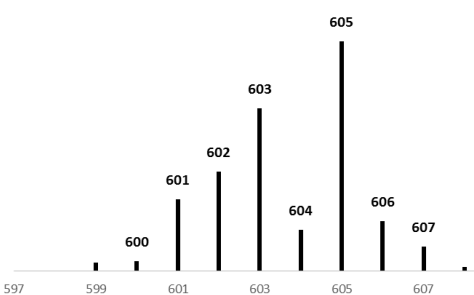
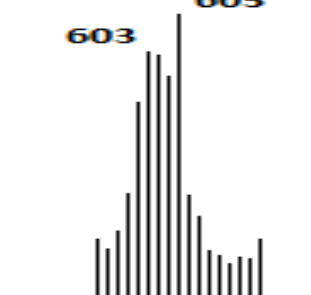


Figura 2.22 Espectro de masas-FAB⁺ de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ 7

Tabla 2.11 Comparación de los patrones de distribución isotópica calculado y experimental para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **6**.

Compuesto 6 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$	Patrón Calculado	Expansión de patrón experimental
<p style="text-align: center;">Ion $[\text{M}^+]$ O $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ $m/z = 895$</p>		
<p style="text-align: center;">Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5]$ O $[\text{Os}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ $m/z = 696$</p>		
<p style="text-align: center;">Ion $[\text{M}^+ - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ O $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]^+$ $m/z = 633$</p>		
<p style="text-align: center;">Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 - \text{COCH}_2\text{CH}_3]$ O $[\text{Os}(\text{S}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ $m/z = 517$</p>		

Tabla 2.12 Comparación de los patrones de distribución isotópica calculado y experimental para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ **7**.

<p>Compuesto 7 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$</p>	<p>Patrón Calculado</p>	<p>Expansión de patrón experimental</p>
<p>Ion $[\text{M}^+]$ $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ m/z = 970</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5]$ $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ m/z = 771</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3 - \text{H}]$ $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+ - \text{H}$ m/z = 681</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_5 - \text{SCOCH}_2\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5]$ $[\text{Os}(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^+$ m/z = 605</p>		

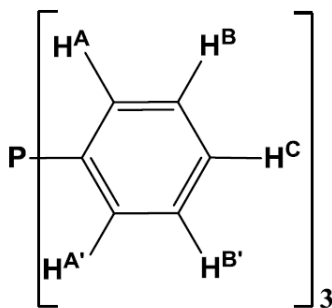
2.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

2.3.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H

Los espectros fueron llevados a cabo a temperatura ambiente a 500 MHz para el compuesto de osmio(IV) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5))] \mathbf{7}$.

Para la obtención de estos espectros, se utilizó cloroformo deuterado como disolvente, tomando como referencia la señal residual de cloroformo no deuterado ($\delta 7.26$ ppm).

Para el espectro de RMN de ^1H de la fosfina presente en este compuesto se espera en principio un sistema de acoplamiento espín-espín del tipo AA'BB'C como se muestra en la siguiente figura.



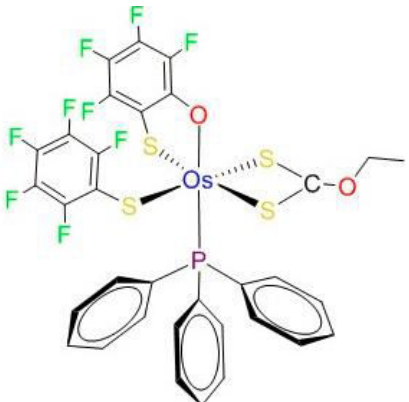
Sistema de acoplamiento espín-espín AA'BB'C formado por los hidrógenos del ligante $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

El carácter electroatractor del átomo de fósforo coordinado al metal hace esperar que las posiciones *orto* y *para* de la fosfina sean la más desprotegidas, por lo que estas señales se deben encontrar a campos más bajos. Las posiciones *meta* están menos desprotegidas por lo que se espera que las señales aparezcan a campos más altos.

En el caso de las señales de los hidrógenos del *O*-etiliditiocarbonato, las correspondientes al grupo $-\text{CH}_2$ se esperan a campo bajo y la del grupo $-\text{CH}_3$ a campo alto, ambas en la zona alifática.

La Figura 2.13 muestra en la zona aromática a campo bajo la señal de los hidrógenos *orto* de la fosfina, a campo más alto, también en la zona aromática, la señal de los hidrógenos *para* y *meta* traslapadas. A campo más alto, en la zona alifática, aparecen dos señales de los hidrógenos metilénicos diastereotópicos del ligante xantato, y finalmente, a campo todavía más alto una señal de los hidrógenos metílicos. La tabla 2.13 resume los detalles de este espectro.

Tabla 2.13 Asignación de señales de RMN de ^1H del compuesto **7**

Compuesto [Os(SC ₆ F ₅)(SOC ₆ F ₄)(S ₂ COCH ₂ CH ₃)(P(C ₆ H ₅))]	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	7.78	Doblete de Doblete	H <i>orto</i> de fosfina	$J_1 = 11.11$ $J_2 = 8$ $J_3 = 1.5$	6
	7.52 a 7.47	Multiplete	H <i>meta</i> y <i>para</i> de la fosfina		9
	4.40 a 4.34	Multiplete (Doblete de Cuadruletes)	CH _A H _B - del ditiocarbonato*		1
	4.28 a 4.22	Multiplete (Doblete de Cuadruletes)	CH _A H _B - del ditiocarbonato*		1
	1.21	Triplete	CH ₃ del ditiocarbonato	$J = 6.9$	3

* o viceversa

RESULTADOS

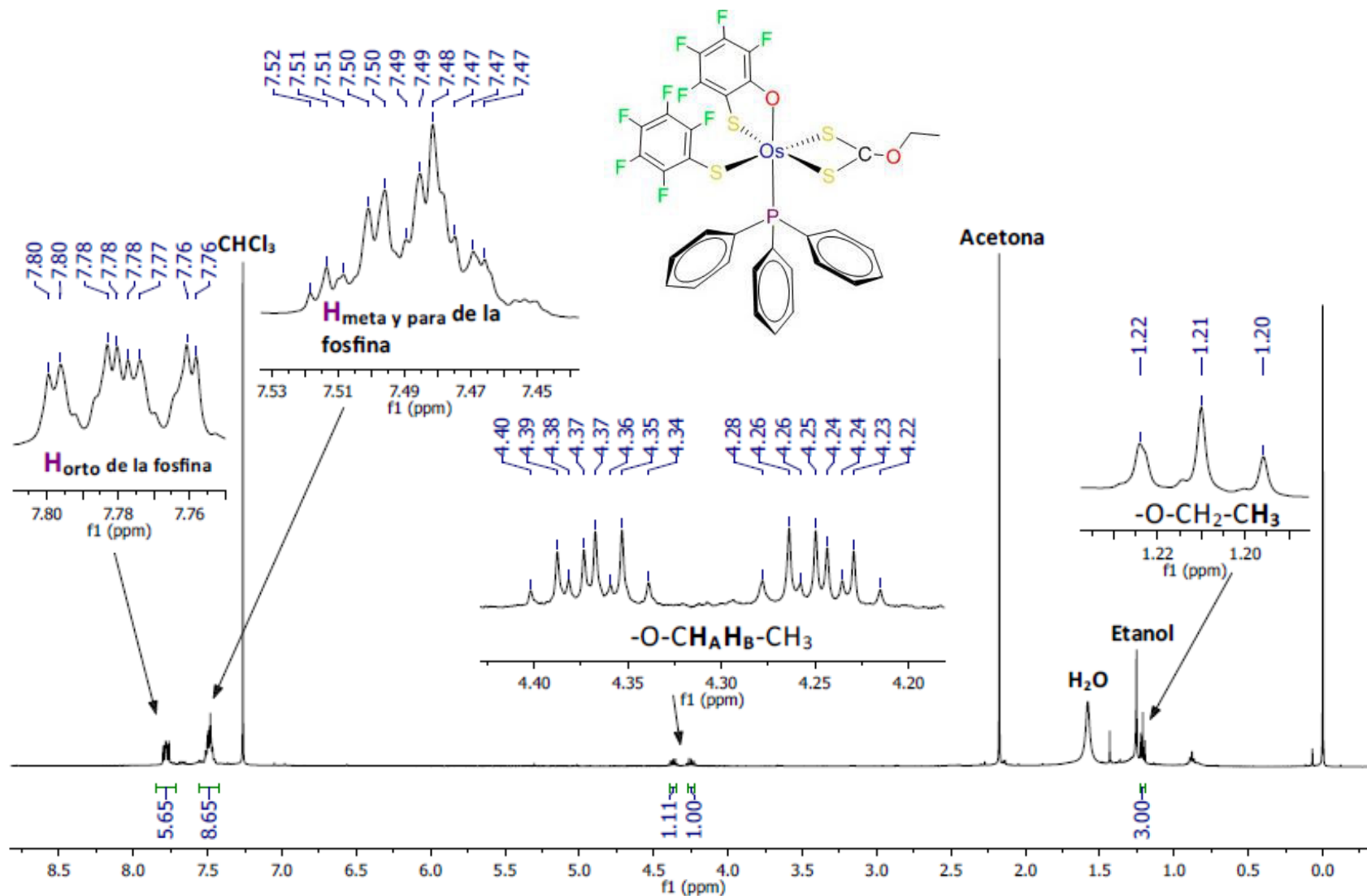


Figura 2.23 Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en CDCl_3 del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**

2.3.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{31}P { ^1H }

La resonancia magnética nuclear de ^{31}P { ^1H } fue realizada a 202.44 MHz.

Para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7** se aprecia básicamente una señal simple. Este resultado concuerda con la formulación acerca de la existencia de un átomo de fósforo según la interpretación que se hizo en la espectrometría de masas FAB⁺. Adicionalmente se presenta otra señal simple de una intensidad considerablemente menor, atribuida a una impureza en el compuesto **7**.

RESULTADOS

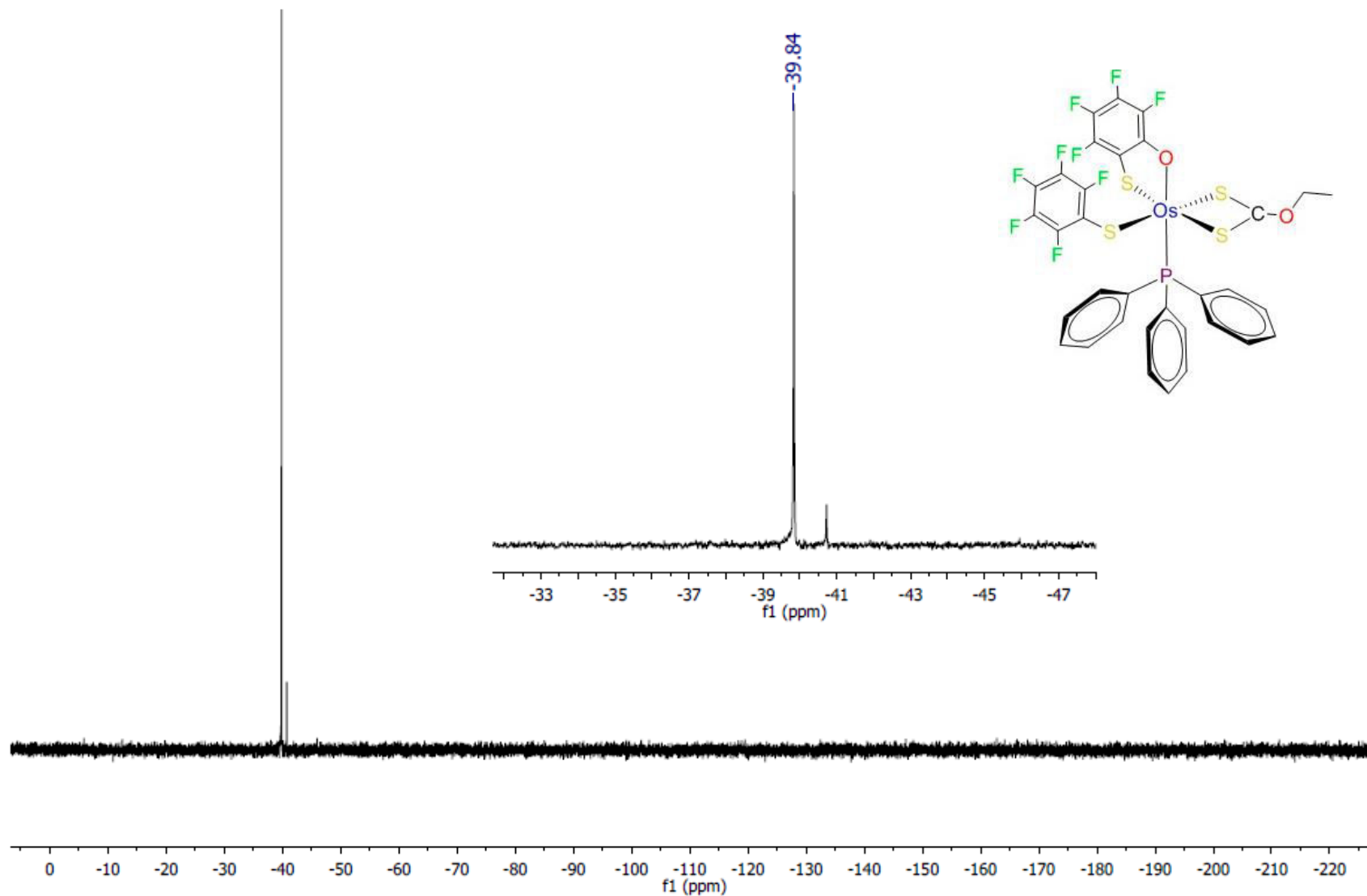


Figura 2.24 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202.44 MHz en CDCl_3 del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**

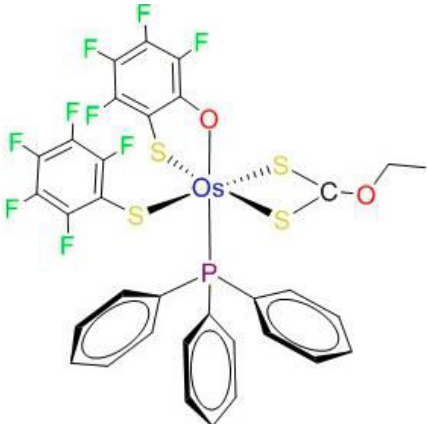
2.3.4.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F

Los estudios de resonancia magnética nuclear de ^{19}F fueron realizados con el fin de analizar la presencia de los ligandos fluorados en el producto de reacción, además de investigar la geometría del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**.

El espectro de RMN de ^{19}F , Figura 2.25, presenta un conjunto de tres señales que integran 2:1:2 respectivamente a campos bajo, medio y alto, correspondientes a los flúores *orto*, *para* y *meta* del grupo $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ presente en el compuesto. Adicionalmente se presentan otras cuatro señales con integrales relativas todas de 1, las cuales se atribuyen a los cuatro átomos de flúor inequivalentes del ligante quelato $^{2-}\text{SOC}_6\text{F}_4$.

La Tabla 2.14 resume los datos obtenidos de este espectro. Es necesario señalar que además de las señales asignadas al compuesto **7**, aparece otro conjunto de señales de menor intensidad de una impureza presente en el compuesto.

Tabla 2.14 Asignación de señales ^{19}F del compuesto **7**

Compuesto [Os(SC ₆ F ₅)(SOC ₆ F ₄)(S ₂ COCH ₂ CH ₃)(P(C ₆ H ₅) ₃)]	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	-131.15	Singlete ancho	F _{orto} de (SC ₆ F ₅)		2
	-143.57	Doblete de Dobletes	Flúor del ligante - ² (SOC ₆ F ₄)	J ₁ = 22.9 J ₂ = 11.7	1
	-156.03	Triplete	F _{para} de (SC ₆ F ₅)	J = 20.9	1
	-157.88	Triplete	Flúor del ligante - ² (SOC ₆ F ₄)	J = 20.3	1
	-164.75 a -164.86	Multiplete	F _{meta} de (SC ₆ F ₅)		2
	-165.94 a -166.01	Multiplete	Flúor del ligante - ² (SOC ₆ F ₄)		1
	-177.69	Triplete de dobletes	Flúor del ligante - ² (SOC ₆ F ₄)	J ₁ = 22.1 J ₂ = 6	1

RESULTADOS

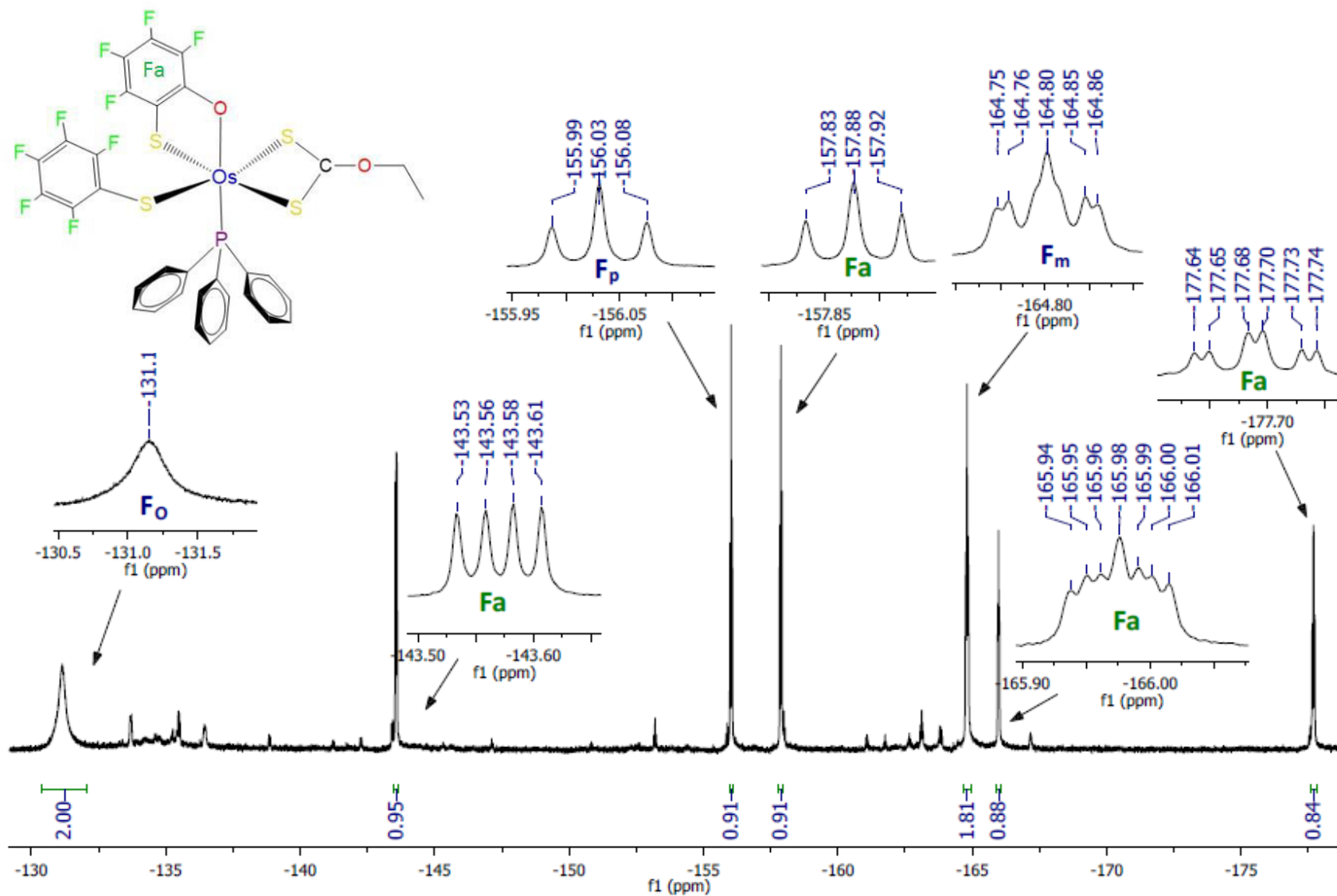


Figura 2.25 Espectro de RMN de ^{19}F a 470.385 MHz en $CDCl_3$ del compuesto $[Os(SC_6F_5)(SOC_6F_4)(S_2COCH_2CH_3)(P(C_6H_5)_3)]$ 7

2.3.4.4 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 disolución a diferentes temperaturas²⁶. En el caso del compuesto **7**, el hecho de observar una señal ancha y de baja intensidad que integra para 2 y que se asigna a los átomos de flúor *orto* del grupo tiolato, sugiere un proceso fluxional, es por eso que se registraron espectros de RMN de ^{19}F en intervalos de 10 °C desde -20 °C hasta 70 °C para el compuesto **7**. 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* del grupo SC_6F_5 son las que se espera que vean afectadas al variar la temperatura.

A bajas temperaturas, se espera que la molécula tenga menos movilidad, lo que hará que el ligante SC_6F_5 no tenga libre rotación en torno a su enlace C-S, diferenciándose las señales de los dos flúores *orto* y de los dos flúores *meta*.

En el caso del compuesto **7**, cuando se eleva la temperatura, el ligante SC_6F_5 gana movilidad del tipo rotacional, girando alrededor del enlace C-S. Este movimiento se vuelve lo suficientemente rápido, lo que hace que las dos señales de los flúores *orto* se hagan una sola y las dos señales de los flúores *meta* también, y a temperaturas todavía más altas, cada una de estas señales se va haciendo más fina e intensa.

En la Figura 2.26 se muestra la serie de espectros a temperatura variable en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ del compuesto **7**.

Los estudios realizados, demuestran que a temperatura de -5 °C las dos señales de los flúores *orto* coalescen. Respecto a la señal de los flúores *meta*, evidentemente la temperatura requerida para observar la formación del trapecio debe ser todavía más baja. Lo que sí se observa claramente es que al elevarse la temperatura la señal ancha de los flúores *orto* aumenta de intensidad y cada vez aumenta también su definición.

RESULTADOS

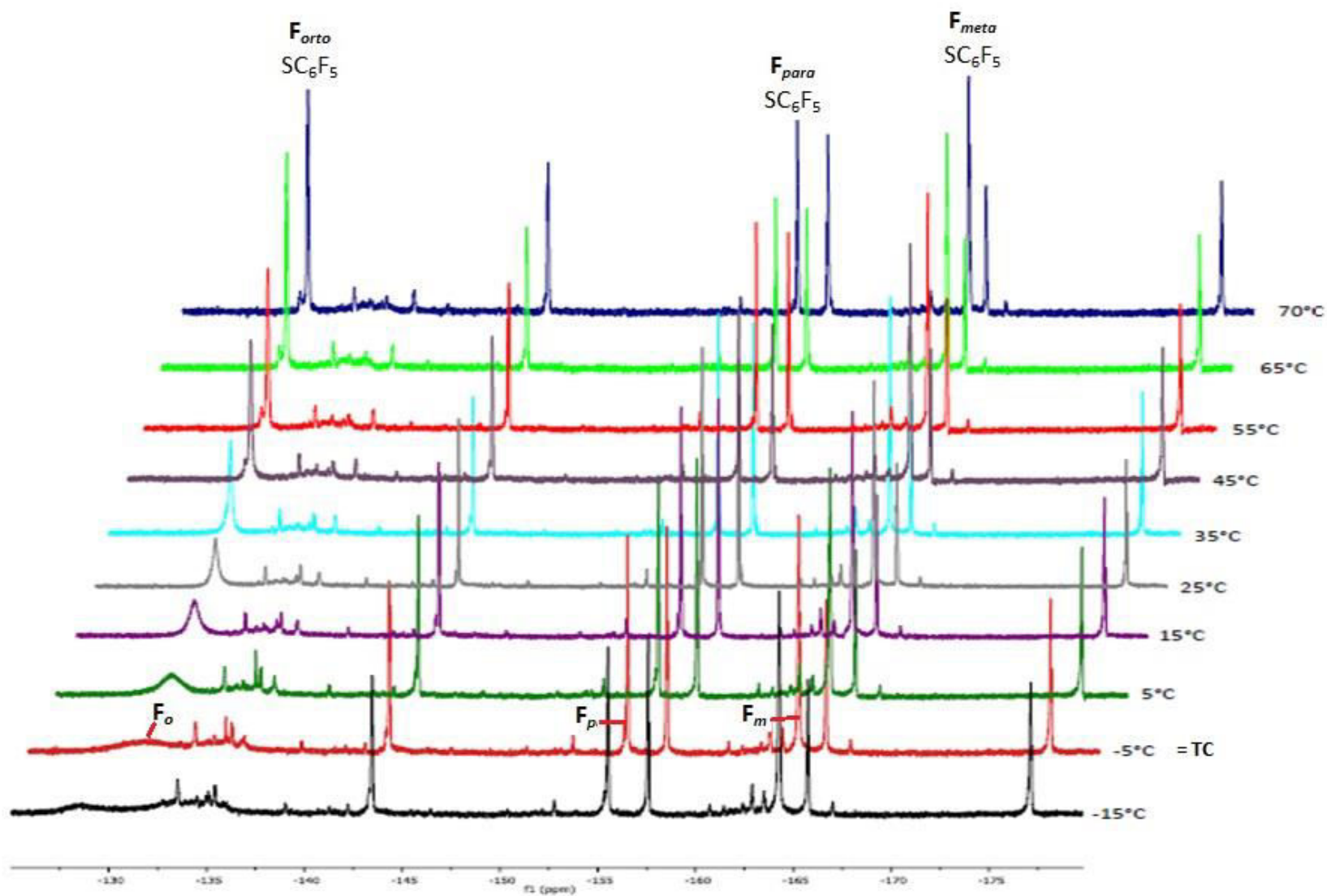


Figura 2.26 Espectro de RMN de ^{19}F a Temperatura Variable, a 470.385 MHz en CDCl_3 del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**

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

Con la intención de corroborar la asignación del espectro de RMN de ^{19}F , se realizó el estudio de un espectro bidimensional de ^{19}F - ^{19}F del compuesto **7** (Figura 2.27). A partir de este tipo de espectro, se pudieron identificar tres señales 2:1:2 que correlacionan entre sí, correspondientes al anillo pentafluorotiofenolato, y por otra parte, cuatro señales correspondientes al anillo tetrafluorado del ligante bidentado que también correlacionan sólo entre ellas.

Cabe mencionar que el experimento se realizó a una temperatura de 70°C ya que a esta temperatura las señales se encuentran mejor definidas y se aprecia mejor la correlación de los flúores *orto* de $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$, caso contrario a -15°C a la que no fue posible encontrar la correlación por el ensanchamiento de la señal de los flúores *orto*.

En conclusión, gracias a este estudio, se pueden apreciar correlaciones entre los cuatro flúores del ligante $^{-2}(\text{OSC}_6\text{F}_4)$ (Fa), mientras que se observa por otro lado el acoplamiento entre F_{orto} , F_{meta} y F_{para} del grupo $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$.

RESULTADOS

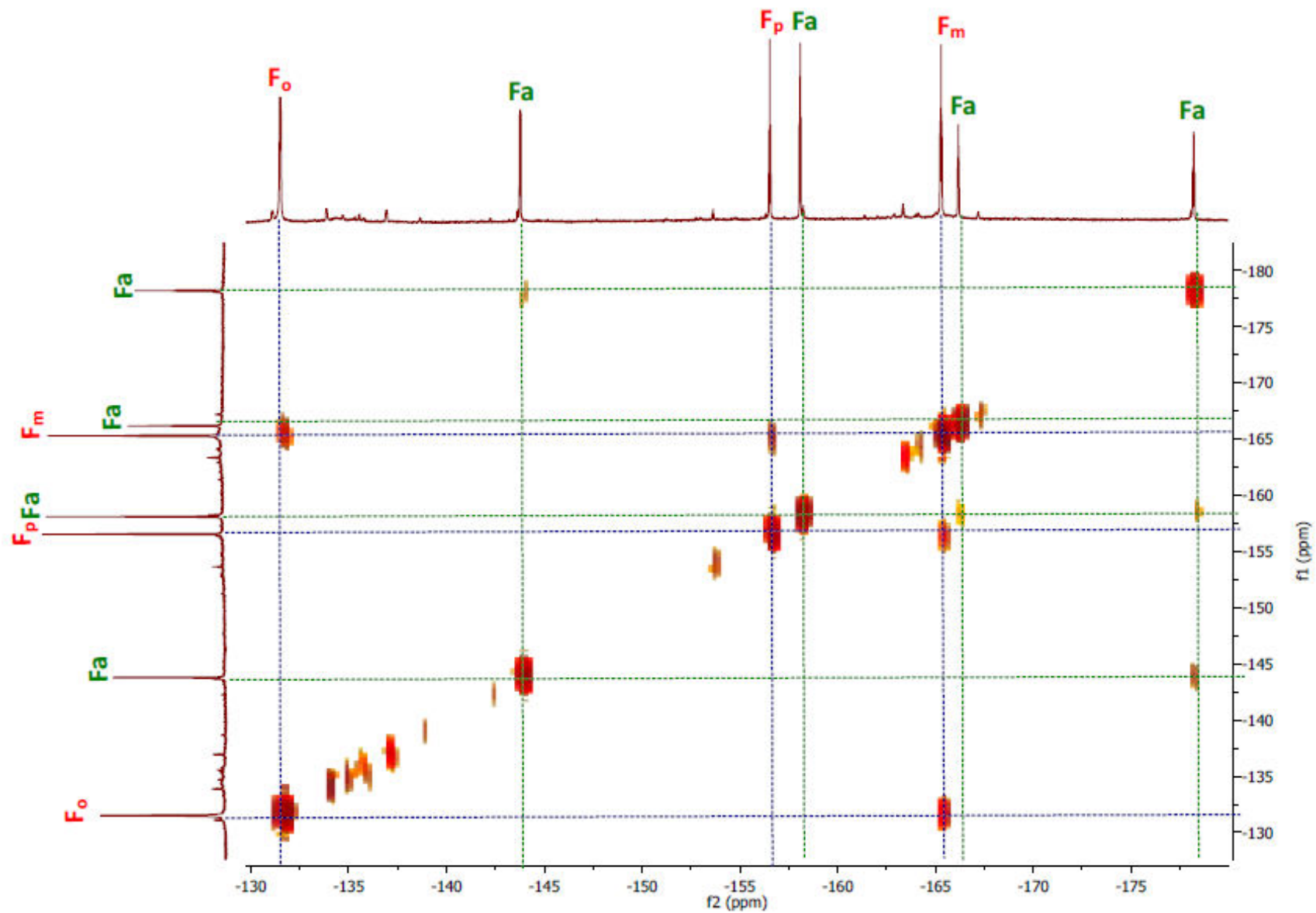


Figura 2.27 Espectro RMN bidimensional ^{19}F - ^{19}F a 74°C de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7** en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

2.4 Reactividad del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$ frente al compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio.

2.4.1 Reacción

El compuesto de osmio(IV) de fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$, se hizo reaccionar con el compuesto *O*-etilditiocarbonato de potasio en una relación molar de 1:2. Esta reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, utilizando técnicas Schlenk en atmósfera inerte y agitación constante. El tiempo de reacción fue de 24 horas.

La reacción fue monitoreada periódicamente a través de cromatografía en capa fina. Al término de la reacción se observaron tres productos, además de otro en el punto de aplicación. Para el aislamiento de los productos, se concentró la disolución a vacío, y se procedió a la purificación utilizando una columna cromatográfica, utilizando como soporte gel de sílice y como eluyente una mezcla de hexano con diclorometano (la relación varía dependiendo la fracción a separar).

Después de haber aislado el producto mayoritario de reacción de color café, se procedió a su respectiva caracterización por determinación de punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas-FAB⁺, espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear y difracción de rayos-X de monocristal. Con estos estudios se pudo determinar la estructura del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**

La Figura 2.28, muestra las reacción correspondiente, dando lugar principalmente al producto de sustitución de dos ligantes tiolato y una fosfina por dos ligantes *O*-etilditiocarbonato (**8**). Además se observaron otros productos en cantidades traza, que no fueron aislados, pero que muy probablemente se trate de las especies análogas a las otras especies observadas en las reacciones a partir de los precursores análogos con ligantes pentafluorotiofenolato.

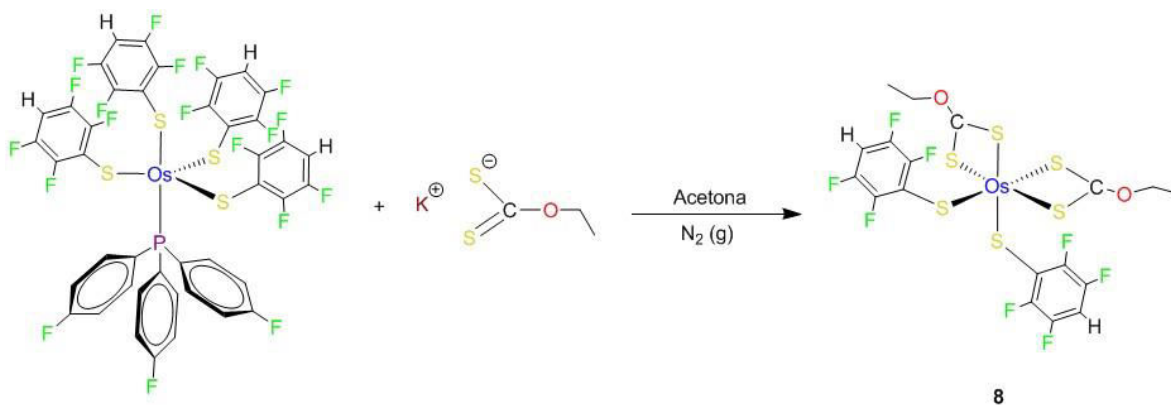


Figura 2.28 Reacción entre $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

2.4.2 Espectroscopía Infrarroja

El compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8** fue analizado por espectroscopía IR, con el fin de poder determinar la presencia de los ligantes tiolato y xantato gracias a las diferentes bandas de absorción que presentan cada uno de estos ligantes; tomando como referencia el espectro del *O*-etilдитiоcarbonato de potasio y la sal de plomo del tiolato correspondiente ($\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$).

El espectro se realizó en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

RESULTADOS

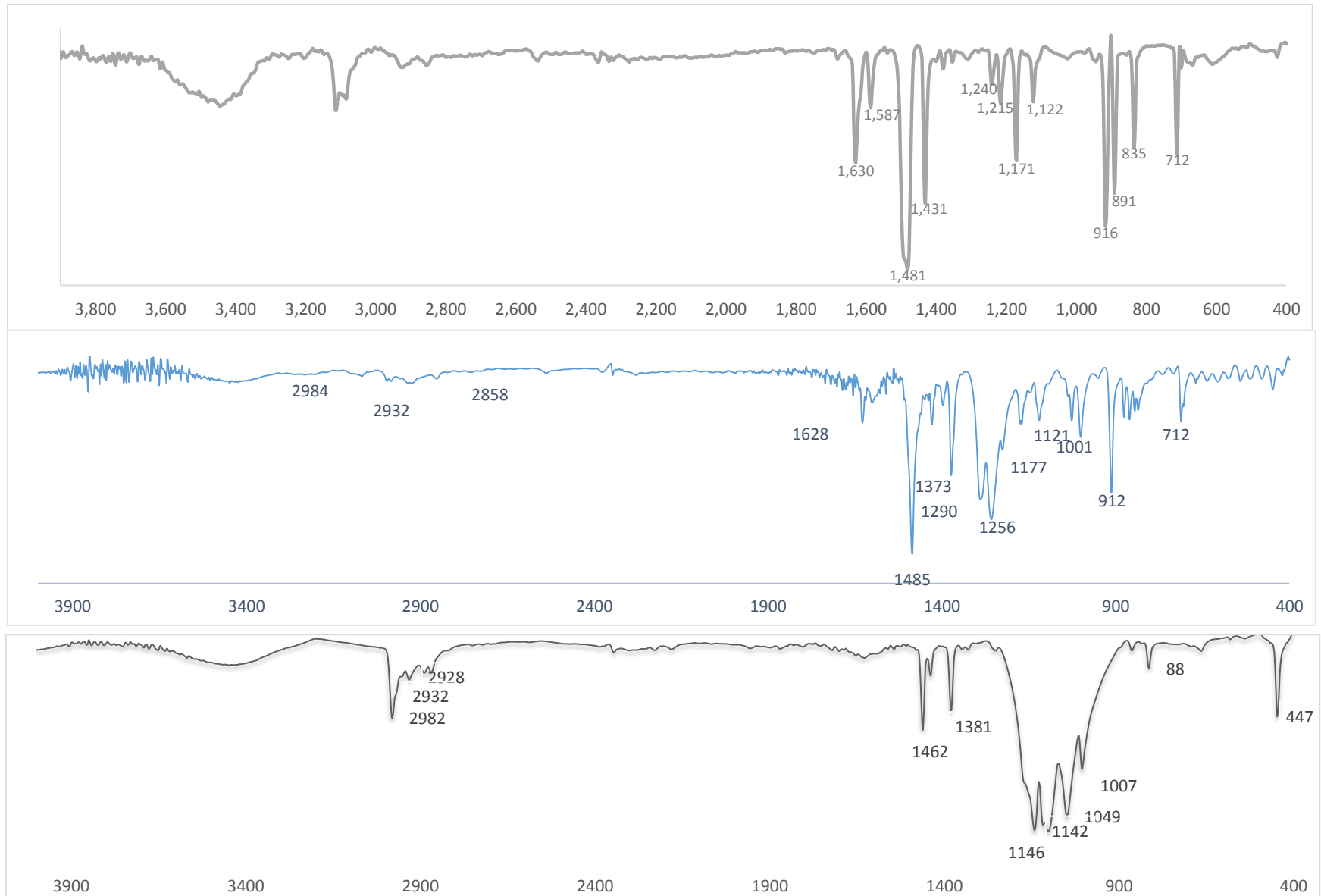


Figura 2.29 Comparación de IR de 4000 a 400 cm⁻¹ de los compuestos (arriba hacia abajo): Pb(SC₆F₄H-4)₂, [Os(SC₆F₄H-4)₂(S₂COCH₂CH₃)₂] **8**, KS₂COCH₂CH₃.

2.4.3 Espectrometría de masas.

Se obtuvo el espectro de masas-FAB⁺ del compuesto [Os(SC₆F₄H-4)₂(S₂COCH₂CH₃)₂] **8**, Figura 2.30, utilizando acetona como disolvente y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz.

No fue posible observar la señal del ion molecular [M]⁺, aunque sí se observan las señales correspondientes a distintas fracciones, tales como [M⁺ - S₂COCH₂CH₃] (7%), [M⁺ - SC₆F₄H] (100%), [M⁺ - SC₆F₄H - COCH₂CH₃] (20%) y [M⁺ - 2SC₆F₄H - COCH₂CH₃] (40%), ayudan a formular el compuesto **8** como [Os(SC₆F₄H-4)₂(S₂COCH₂CH₃)₂].

Estas señales o picos se representan expandidos en la tabla 2.23, comparando con los cálculos obtenidos en el programa MASS_WIN, donde se observa que las distribuciones isotópicas calculadas correspondientes con las experimentales.

RESULTADOS

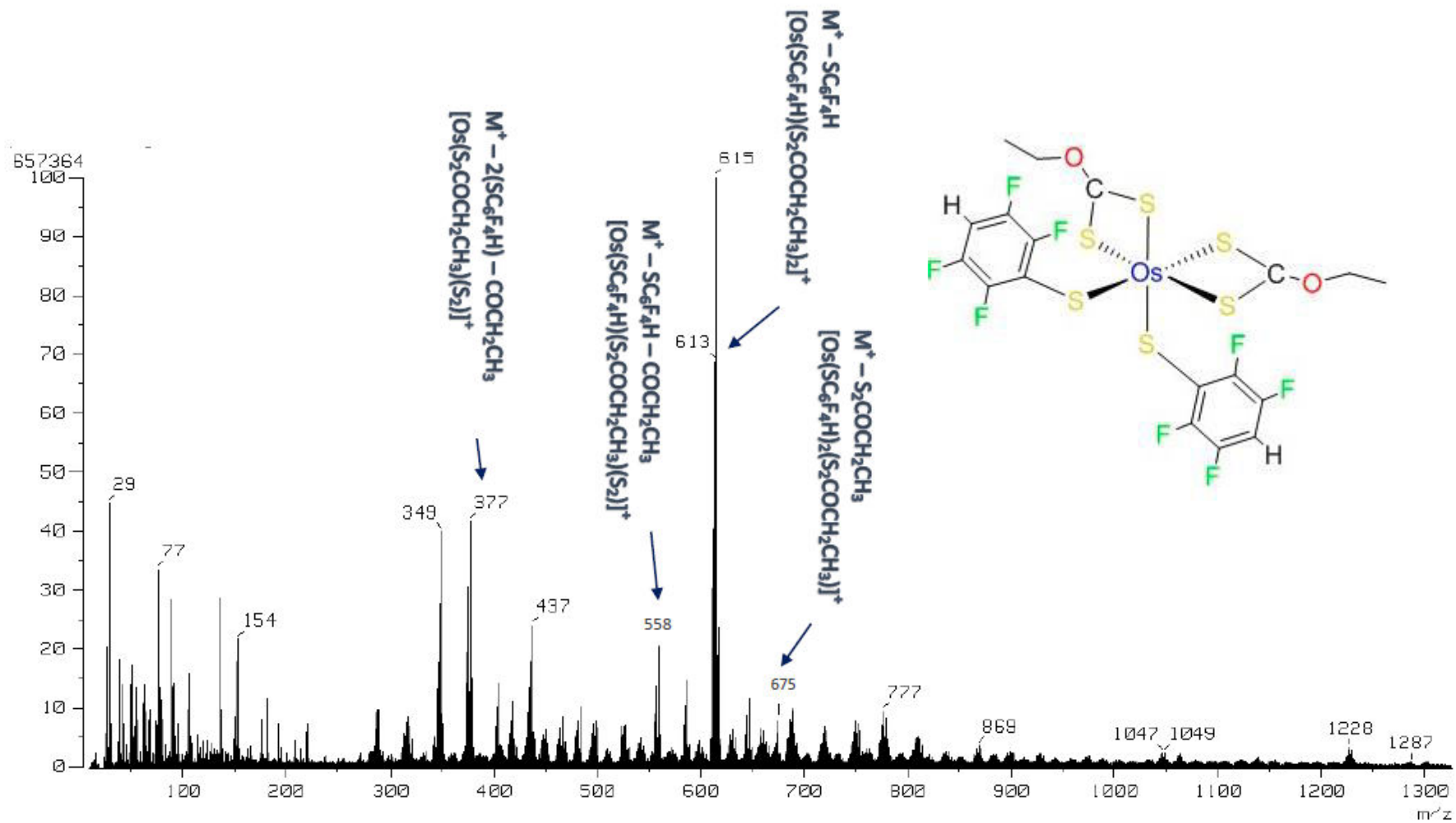


Figura 2.30 Espectro de masas-FAB⁺ de $[Os(SC_6F_4H)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]^+$ 8

Tabla 2.15 Comparación de los patrones de distribución isotópica calculados para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8** contra los patrones experimentales.

<p>Compuesto 8 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$</p>	<p>Patrón Calculado</p>	<p>Expansión de patrón experimental</p>
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3]$ O $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)]^+$ $m/z = 675$</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_4\text{H}]$ O $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]^+$ $m/z = 615$</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{F}_4\text{H} - \text{COCH}_2\text{CH}_3]$ O $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{S}_2)]^+$ $m/z = 558$</p>		
<p>Ion $[\text{M}^+ - 2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H} - \text{COCH}_2\text{CH}_3]$ O $[\text{Os}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{S}_2)]^+$ $m/z = 377$</p>		

2.4.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

2.4.4.1 Espectroscopía de RMN de ^1H

Para la obtención del espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8** realizado a temperatura ambiente a 500 MHz, se utilizó cloroformo deuterado como disolvente, tomando como referencia la señal residual de cloroformo no deuterado ($\delta 7.26$ ppm).

El ligante $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4$ forma un sistema de acoplamiento espín-espín del tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ como se aprecia en la figura siguiente.

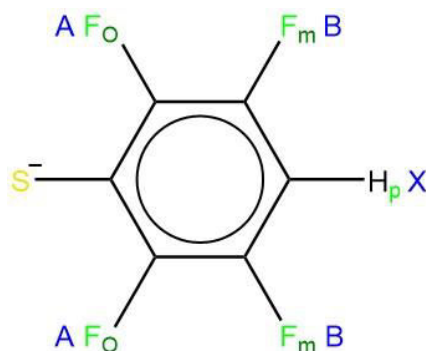


Figura 2.31 Sistema de acoplamiento espín-espín formado por el ligante tiolato $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4$

Por lo que se refiere a la multiplicidad de esta señal, se encuentra documentado que este hidrógeno se acopla con los dos átomos de flúor en posiciones *meta* respecto al azufre (a tres enlaces) formando un triplete y con los dos átomos de flúor en posiciones *orto* respecto al azufre (a cuatro enlaces) desdoblado adicionalmente la señal a otro triplete. El tratamiento teórico del patrón de señales de este protón predice un triplete de tripletes con integrales relativas de 1:2:2:1:4:1:2:2:1 como se muestra en la figura 2.32.

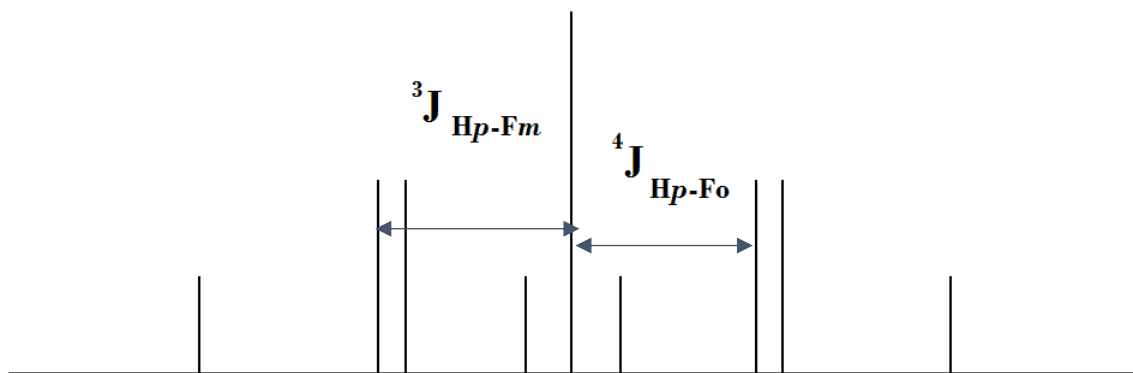


Figura 2.32 Triplete de tripletes del grupo $^-SC_6F_4H-4$ (1:2:2:1:4:1:2:2:1)

La Figura 2.33 muestra el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[Os(SC_6F_4H-4)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$ **8**. Para los ligantes $^-SC_6F_4H-4$ se observa, en la zona aromática, el triplete de tripletes esperado. Para el xantato, en la zona alifática, el espectro muestra un cuarteto a campo bajo perteneciente a los dos hidrógenos equivalentes del metileno que se acoplan con los tres hidrógenos metílicos, además se puede apreciar un triplete a campo alto perteneciente a los hidrógenos metílicos que se acoplan con los dos hidrógenos metilénicos.

En la tabla 2.16 se resumen los datos obtenidos del espectro de RMN de 1H .

Tabla 2.16 Asignación de señales de RMN de 1H del compuesto $[Os(SC_6F_4H-4)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$ **8**

Compuesto 8 $[Os(SC_6F_4H-4)_2(S_2COCH_2CH_3)_2]$	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	1.44	Triplete	Hidrógenos CH ₃ del Xantato	J = 7.1	3
	4.65	Cuadruplete	Hidrógenos del CH ₂ del Xantato	J = 7.1	2
	7.16	Triplete de tripletes	Hidrógenos <i>para</i> de los $^-SC_6F_4H-4$	J ₁ = 9.4 J ₂ = 7	1

RESULTADOS

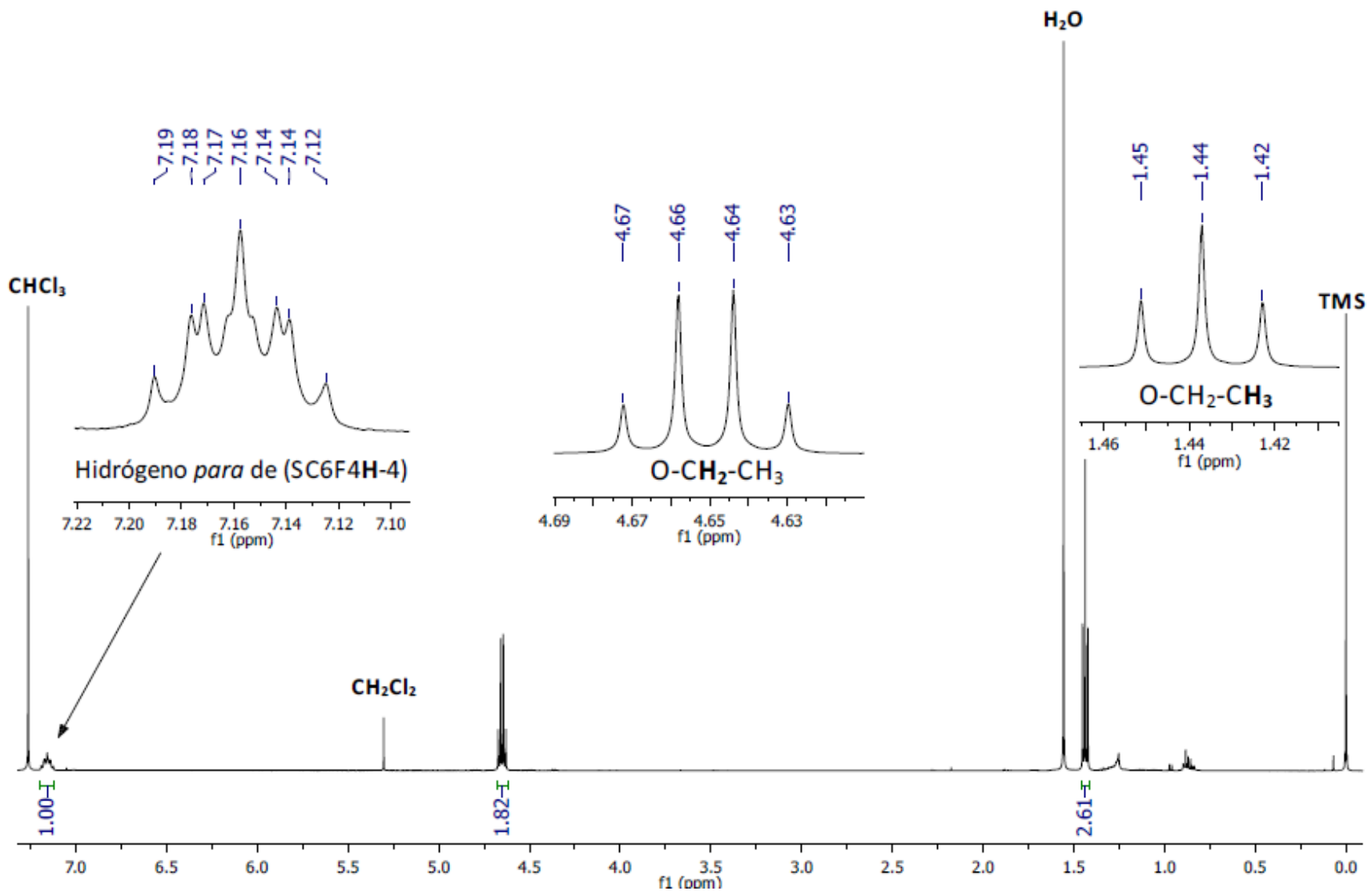


Figura 2.33 Espectro de RMN de ¹H a 500 MHz en CDCl₃ de 1.00

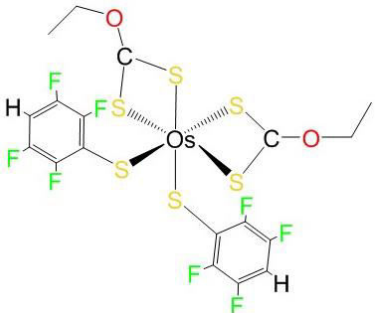
2.4.4.2 Espectroscopía de RMN de ^{19}F

Los estudios de resonancia magnética nuclear de ^{19}F fueron realizados con el fin de analizar la presencia de los ligantes tiolato ($^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$) en el producto de reacción, además de investigar la geometría del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**.

Como se puede observar del espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **8**, Figura 2.34, únicamente aparecen dos señales con integrales relativas de 1:1, correspondientes a los átomos de flúor *orto* (campo bajo) y *meta* (campo alto) de dos grupos tetrafluorotiofenolato simétricos entre sí.

Otra información que nos brindan los espectros de RMN de ^{19}F es que no se observan isómeros. La Tabla 2.25 resume los datos obtenidos de este espectro.

Tabla 2.25 Asignación de señales de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**

Compuesto 1	δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación	Constante de acoplamiento Hz	Integrales relativas
	-137.98 a -138.08	Multiplete	Flúores <i>meta</i>		1
	-131.56 A -131.69	Multiplete	Flúores <i>orto</i>		1

RESULTADOS

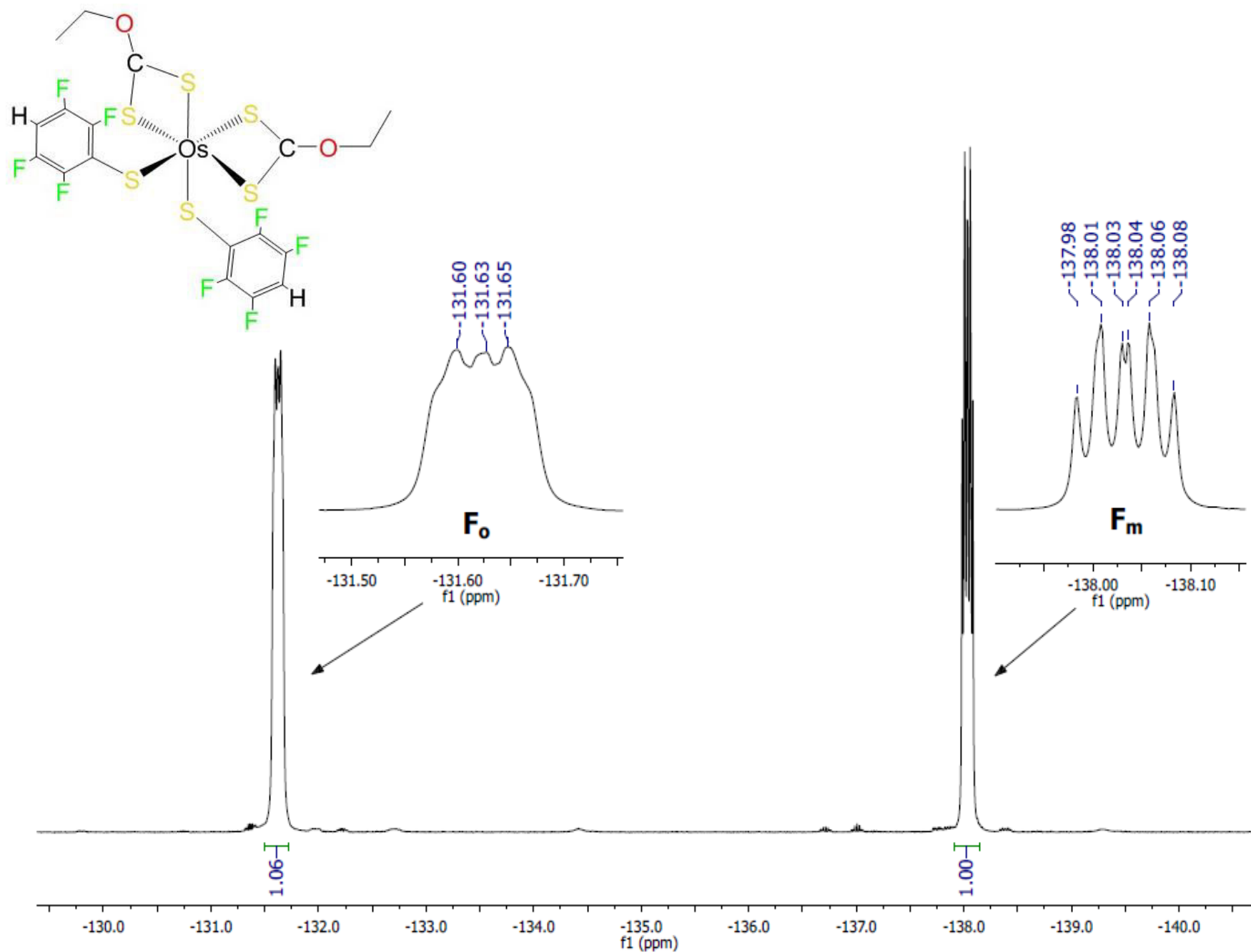


Figura 2.34 Espectro de RMN de ^{13}C a 47.035 MHz en CDCl_3 de

2.4.5 Estudios de Difracción de Rayos-X de Monocristal

La estructura molecular encontrada mediante los estudios de difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8** corrobora la formulación propuesta con base en los resultados de la espectrometría de masas-FAB⁺ y en la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

La cristalización del compuesto **8** se logró por medio de la evaporación lenta de disoluciones del compuesto en hexano-diclorometano, lo que permitió obtener monocristales adecuados para estudios de difracción de rayos-X y, subsecuentemente, llevar a cabo la determinación estructural.

Como se puede observar en la Figura 2.35, el compuesto muestra un arreglo espacial pseudooctaédrico en torno al átomo central de osmio donde, de manera análoga a la estructura del compuesto **1**, se puede observar dos ligantes tiolato en posiciones relativas *cis*, y dos ligantes ditiocarbonato quelatos ocupando las otras cuatro posiciones de, de tal modo que cada ligante ditiocarbonato tiene un átomo de azufre *trans* a un tiolato y el otro átomo de azufre *trans* al otro ditiocarbonato. La tabla 2.27 muestra las distancias y ángulos de enlace cercanos a la esfera de coordinación. Se puede observar que las distancias Os-S_{tiolato} son considerablemente más largas que las distancias Os-S_{ditiocarbonato}. Las cuatro distancias Os-S_{ditiocarbonato} son muy similares entre sí, lo que corresponde a la coordinación quelato. No obstante, la pequeña diferencia en estas distancias Os-S_{ditiocarbonato} sistemáticamente corresponde al tipo de ligante que se encuentra *trans*, así se observa que la distancia más larga Os-S2 de 2.44(1) Å [o Os-S3 de 2.42(1) Å] es la que tiene *trans* a un ligante tiolato, en cambio la que es *trans* a ditiocarbonato es más corta Os-S1 de 2.41(9) Å [o Os-S4 de 2.39(1) Å]. Lo anterior sugiere que la influencia *trans* del tiolato es mayor que la del ditiocarbonato.

Tabla 2.26 Parámetros de celda del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**

8 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$	
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P - 1
R	4.38
a [Å]	9.5718 (4)
b [Å]	10.0248 (4)
c [Å]	13.6728 (5)
α [°]	81.218 (3)
β [°]	76.829 (4)
γ [°]	85.828 (3)
Volumen de celda	1261.51

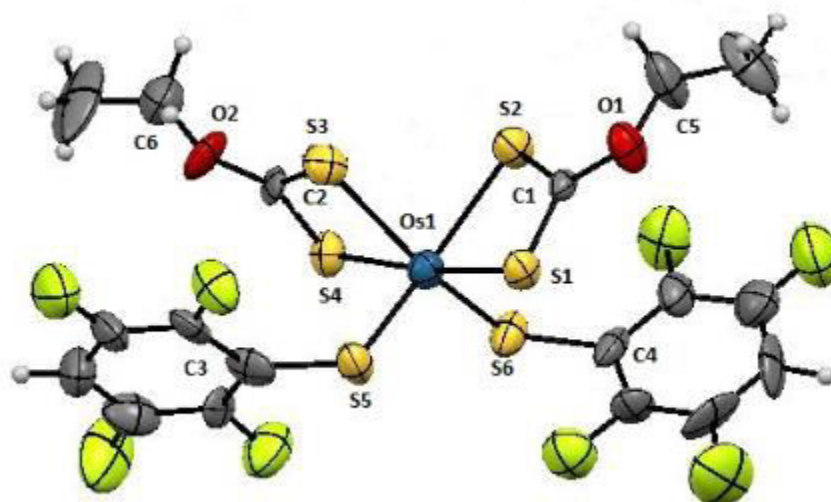


Figura 2.35 Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**

Tabla 2.27 Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SCOCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**

Longitudes de enlace (Å)			
Os1-S1	2.419(9)	S3-C2	1.69(3)
Os1-S2	2.44(1)	S4-C2	1.72(3)
Os1-S3	2.42(1)	S5-C3	1.74(3)
Os1-S4	2.39(1)	S6-C4	1.79(4)
Os1-S5	2.232(9)	C1-O1	1.32(4)
Os1-S6	2.25(1)	C2-O2	1.29(3)
S1-C1	1.66(3)	O1-C5	1.41(4)
S2-C1	1.71(3)	O2-C6	1.39(5)
Ángulos de enlace (°)			
S3-Os1-S1	103.21	Os1-S5-C3	113.33
S3-Os1-S2	81.17	Os1-S6-C4	111.75
S3-Os1-S4	71.22	S3-C2-S4	110.69
S3-Os1-S5	89.15	S2-C1-S1	114.9
S6-Os1-S1	96.78	Os1-S1-C1	87.42
S6-Os1-S2	99.91	Os1-S2-C1	85.72
S6-Os1-S4	87.69	Os1-S3-C2	88.7
S6-Os1-S5	109.79	Os-S4-C2	88.97
S1-Os1-S2	71.73		

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTAL

Todas las manipulaciones para las síntesis de los compuestos presentados en este trabajo se realizaron en línea doble de vacío/ $N_2(g)$. Previo al uso del material de vidrio y agitadores magnéticos, fue requerido secarlos en estufa a $100^\circ C$ durante un lapso de 24 horas, además se usaron disolventes secos como medios de reacción.

En el caso del secado de los disolventes, cuando fue requerido, la acetona se secó refluendo durante 2 horas sobre K_2CO_3 como agente desecante y luego destilando.

Las técnicas que se llevaron a cabo en la purificación de los productos fueron cromatografía en columna y cristalización.

4.1 REACTIVOS

Los reactivos utilizados para la preparación de los complejos sintetizados durante este trabajo son los siguientes:

La serie de complejos $[Os(SR_F)_4(P(C_6H_4X)_3)]$ ($R_F = C_6F_5, C_6F_4H-4$; $X = H, CH_3, F$) fue sintetizada a través de métodos ya reportados previamente por nuestro grupo de trabajo.²⁶

El compuesto *O*-etilдитiocarbonato de potasio, fue sintetizado en el laboratorio de acuerdo al método previamente reportado.²⁷

Los disolventes utilizados fueron: hexano, diclorometano, acetona y etanol de las marcas J. T. Baker, Merck y Fermont.

4.2 INSTRUMENTACIÓN

- 1.- Los puntos de fusión se determinaron en un aparato del tipo Fisher-Johns marca SEV.
- 2.- Los espectros de infrarrojo se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, en un espectrofotómetro Magma-IR 750 Nicolet, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , en disco de KBr.
- 3.- Los espectros de masas-FAB⁺ fueron realizados en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Para la obtención de estos espectros se utilizó acetona como disolvente y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz.

4.- Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500 MHz, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los datos de RMN de ^1H se obtuvieron a 500 MHz usando CDCl_3 ($\delta = 7.26$) como referencia interna. Los datos de RMN ^{19}F se obtuvieron a 470.385 MHz, y los de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202.44 MHz.

5.- Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se colectaron en un difractómetro marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 7.1073$ nm) y de Cu ($\lambda = 15.4184$ nm). El programa utilizado para refinar la celda unitaria fue CrysAlis PRO.

4.3 Síntesis de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (**1**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ (**2**) a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

Se colocaron 130.2 mg (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 Schlenk previamente secado y con atmósfera inerte (N_2), se adicionaron 30 mL de acetona seca seguidos de 32 mg de $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (2 mmol). La mezcla se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 5 días. El color de la disolución cambió gradualmente de verde intenso a vino durante el transcurso de la reacción. La mezcla de reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina observándose cinco compuestos de los cuales sólo fue posible la identificación de dos (**1** y **2**), los otros se obtuvieron en cantidades tan pequeñas que no fue posible llevar a cabo su identificación. Los productos se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-diclorometano 6:1 como eluyente, para obtener **1** (21 %) y **2** (1 %), quedando además un producto de color café retenido en el punto de aplicación.

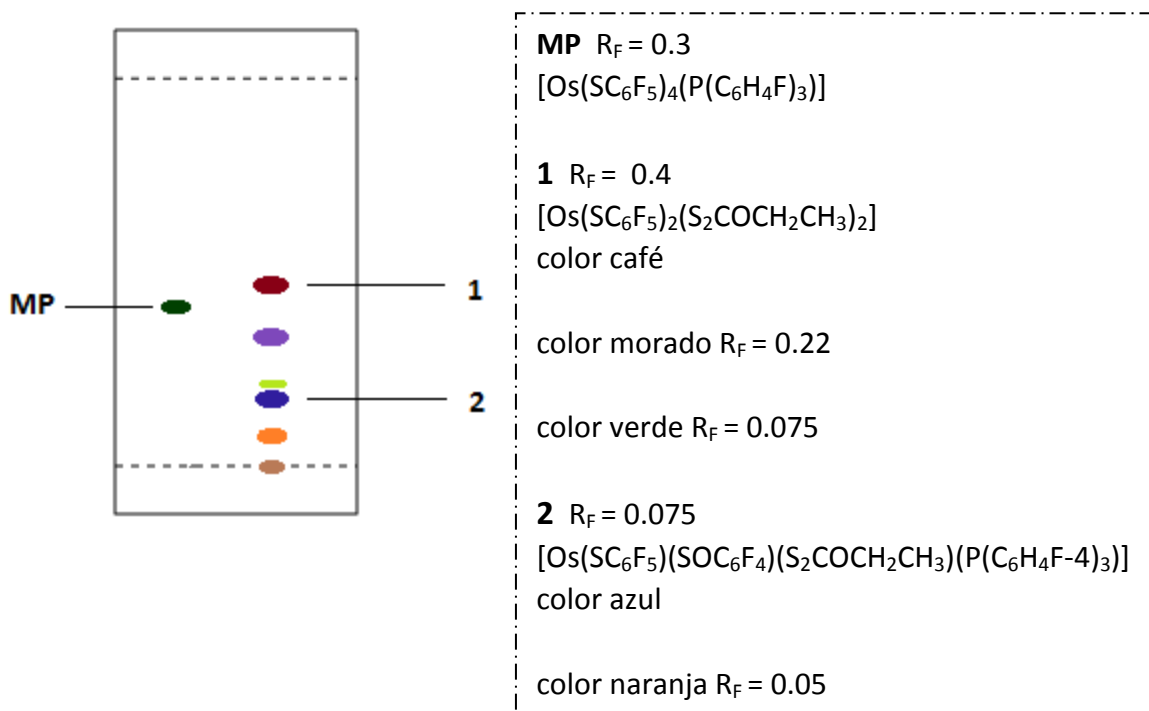


Figura 4.1 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, eluída en hexano-diclorometano 4:1

Tabla 4.1 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (**1**)

1		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$	
Color	Café	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{18}\text{F}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{OsS}_6$	
Rendimiento	20.71 %	
Punto de fusión	115 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	S
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

Tabla 4.2 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)]$ (**2**)

2		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)]$	
Color	azul	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{33}\text{F}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{OsPS}_4$	
Rendimiento	0.75 %	
Punto de fusión	70 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

4.4 Síntesis de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (1**), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ (**3**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ (**4**) a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$**

Se colocaron 129.1 mg (1 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ en un Schlenk previamente secado y con atmósfera inerte (N_2), se adicionaron 30 mL de acetona seca seguidos de 32 mg de $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (2 mmol). La mezcla se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 3 días. El color de la disolución va cambiando de verde intenso a café durante el transcurso de la reacción. La mezcla de reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina observándose la presencia de cinco compuestos de los cuales fue posible la caracterización de tres (**1**, **3** y **4**), los otros se obtuvieron en cantidades tan pequeñas que no fue posible llevar a cabo su identificación. Los productos se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-diclorometano 5:1 como eluyente, para obtener **1** (10.6 %), **3** (1.8 %) y **4** (1.4 %), quedando además un producto de color café retenido en el punto de aplicación.

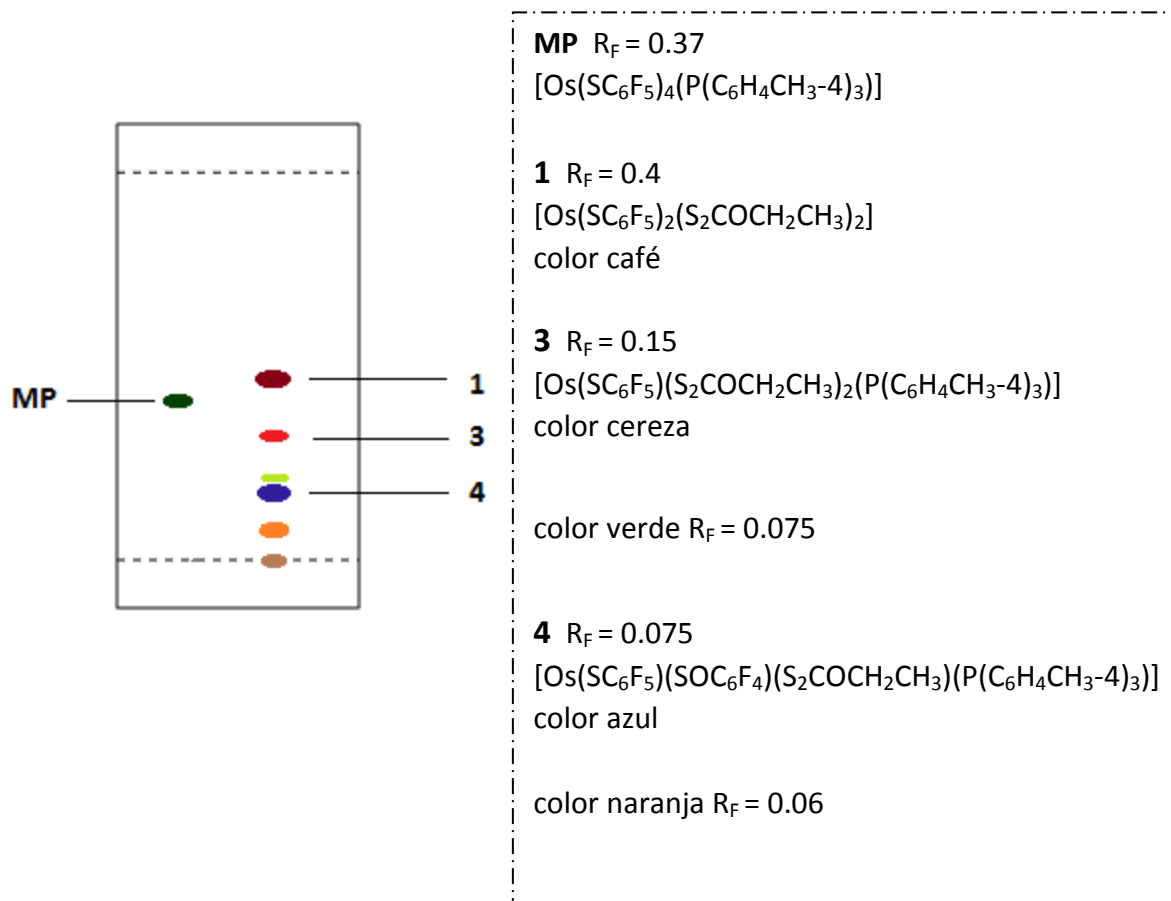


Figura 4.2 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, eluída en hexano-diclorometano 4:1

Tabla 4.3 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (**1**)

1		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$	
Color	Café	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{18}\text{F}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{OsS}_6$	
Rendimiento	10.61 %	
Punto de fusión	115 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	S
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

Tabla 4.4 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$ (**3**)

3		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3)]$	
Color	Cereza	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{33}\text{F}_5\text{H}_{31}\text{O}_2\text{OsPS}_5$	
Rendimiento	1.77 %	
Punto de fusión	75 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

Tabla 4.5 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})_3)]$ (**4**)

4		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})_3)]$	
Color	Azul	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{36}\text{F}_9\text{H}_{26}\text{O}_2\text{OsPS}_4$	
Rendimiento	1.36 %	
Punto de fusión	95 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

4.5 Síntesis de los complejos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (1), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (5), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (6) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (7) a partir de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ y $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

Se colocaron 124.8 mg (1 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ en un Schlenk previamente secado y con atmósfera inerte, se adicionaron 25 mL de acetona seca seguidos de 32 mg de $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (2 mmol). La mezcla se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 3 días. El color de la disolución va cambiando de verde oscuro a café durante el transcurso de la reacción. La mezcla de reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina observándose la presencia de seis compuestos, de los cuales se caracterizaron cuatro. Los productos se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-diclorometano 5:1 como eluyente, para obtener **1** (6.95 %), **5** (2.3 %) (compuesto ya previamente reportado)²⁸, **6** (1 %) y **7** (1.4 %), quedando además un producto de color café retenido en la base de aplicación.

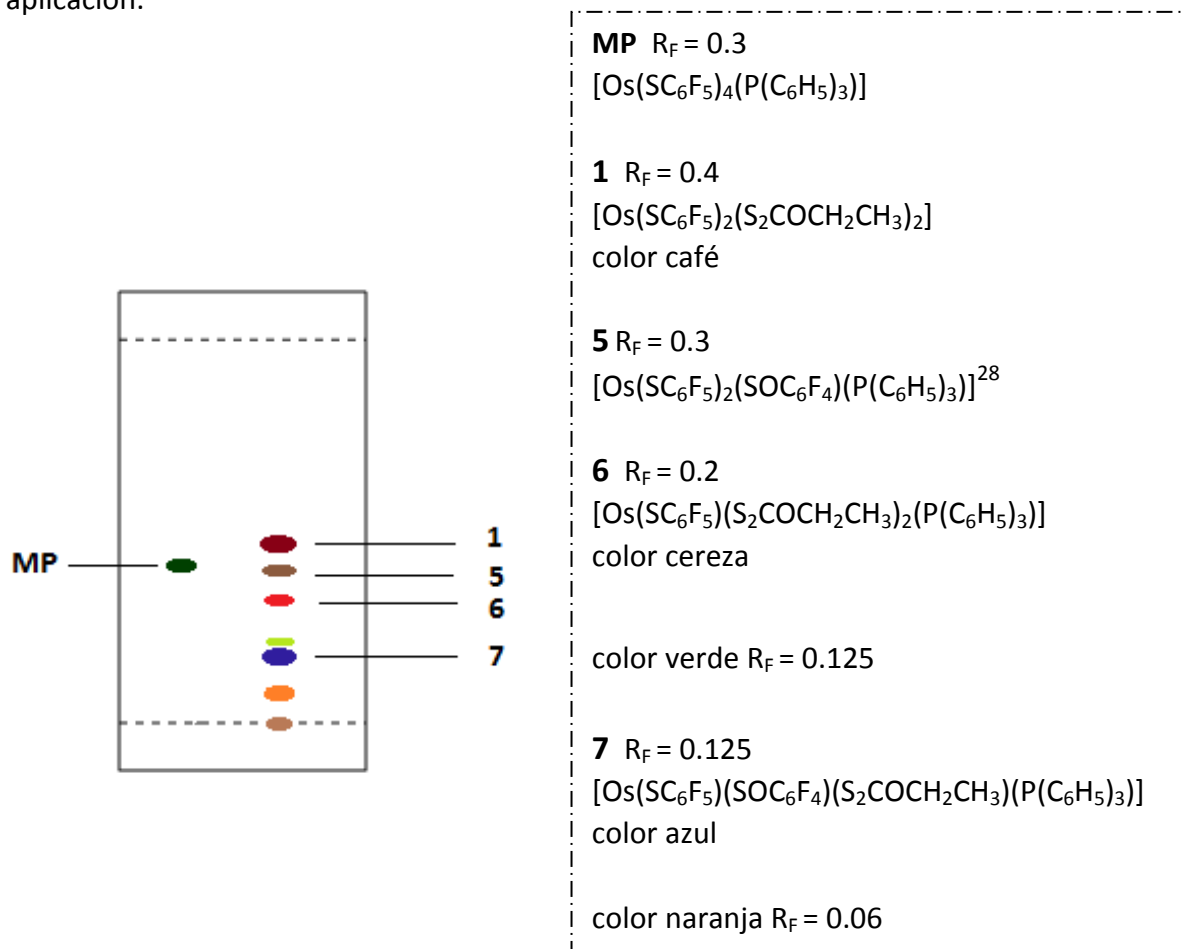


Figura 4.3 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, eluída en hexano-diclorometano 4:1

Tabla 4.6 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (**1**)

1		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$	
Color	Café	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{18}\text{F}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{OsS}_6$	
Rendimiento	6.95 %	
Punto de fusión	115 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	S
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

Tabla 4.7 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (**6**)

6		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$	
Color	Cereza	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{30}\text{F}_5\text{H}_{25}\text{O}_2\text{OsPS}_5$	
Rendimiento	1.06 %	
Punto de fusión	65 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

Tabla 4.8 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ (**7**)

7		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{SOC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$	
Color	Azul	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{33}\text{F}_9\text{H}_{20}\text{O}_2\text{OsPS}_4$	
Rendimiento	1.44 %	
Punto de fusión	89 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	PS
	Tolueno	S

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

4.6 Síntesis del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (**8**)

Se colocaron 124.8 mg (1 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$ en un Schlenk previamente secado y con atmósfera inerte, se adicionaron 25 mL de acetona seca seguidos de 32 mg de $\text{KS}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (2 mmol). La mezcla se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 3 días. El color de la disolución va cambiando de verde oscuro a guinda durante el transcurso de la reacción. La mezcla de reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina observándose la presencia de tres compuestos. Los productos se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-diclorometano 5:1 como eluyente, aislándose **8**. Los otros dos productos observados se formaron en trazas muy bajas.

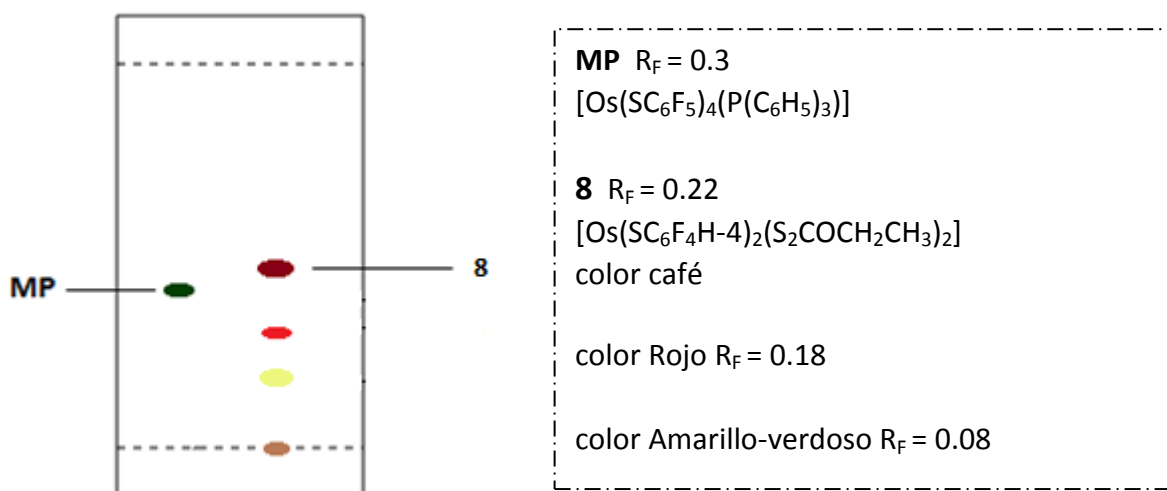


Figura 4.4 Placa cromatográfica comparativa, en gel de sílice, eluída en hexano-diclorometano 4:1

Tabla 4.9 Propiedades físicas y solubilidades del compuesto
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ (**8**)

8		
Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$	
Color	Café	
Fórmula Condensada	$\text{C}_{18}\text{F}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{OsS}_6$	
Rendimiento	10.7 %	
Punto de fusión	122 °C	
Solubilidad	Acetona	MS
	Agua	I
	Cloroformo	S
	Diclorometano	MS
	Etanol	PS
	Hexano	S
	Tolueno	PS

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

CAPITULO 3

CONCLUSIONES

Después de analizar la información recabada en trabajos previos, mostrada en los antecedentes y con base en las evidencias experimentales obtenidas en la síntesis y la caracterización de los nuevos compuestos que se reportan en este trabajo, podemos concluir lo siguiente:

Las reacciones entre los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$, donde $\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{H}$, frente al compuesto *O*-etil-ditiocarbonato de potasio parece ir por tres caminos:

El primer caso ocurre en la formación del producto mayoritario, donde se sustituyen dos tiolatos y una fosfina de la materia prima por dos ditiocarbonatos, manteniéndose el estado de oxidación del osmio(IV), para formar el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1**

El segundo caso consta de la sustitución de tres ligantes tiolato por dos ligantes ditiocarbonato, reduciéndose el estado de oxidación del átomo de osmio de (IV) a (III). Dando lugar a los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ donde $(\text{X} = \text{CH}_3, \text{H})$, así se forman específicamente los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3)]$ **3** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **6**.

El tercer caso es la sustitución de dos ligantes tiolato por un ditiocarbonato, además de la ruptura de un enlace C-F y formación de un enlace Os-O dando lugar a un ligante dinegativo $(\text{OSC}_6\text{F}_4)^{2-}$, manteniéndose así el estado de oxidación del metal en osmio(IV), formándose los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ donde $(\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3, \text{H})$. Así se forman específicamente los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-F})_3)]$ **2**, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3)]$ **4** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$ **7**.

Las reacción del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$ frente al compuesto *O*-etil-ditiocarbonato de potasio, da como producto principal un compuesto similar a **1**, al sustituirse dos ligantes tetrafluorotiofenolatos y la fosfina por dos ligantes ditiocarbonatos, formándose así el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8**.

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 en dos casos

La espectrometría de masas-FAB⁺ de los productos **3**, **6** y **7** mostró el pico correspondiente al ion molecular [M]⁺ y en los casos de los productos **1**, **2**, **4** y **8** no se observa la señal correspondiente al ion molecular pero sí otros picos que muestran la distribución isotópica esperada para los fragmentos resultantes de la pérdida de un grupo tiolato (SC₆F₅) o un grupo ditiocarbonato (S₂COCH₂CH₃) o partes del mismo.

Los estudios de RMN de ¹H de los compuestos **1**, **4**, **7** y **8** presentaron las señales de los hidrógenos de CH₃ y los hidrógenos de CH₂ del ligante xantato. Además los compuestos **4** y **7** presentan señales en la zona aromática pertenecientes a los anillos de las fosfinas y en el compuesto **8** una señal denominada triplete de tripletes que se asigna al hidrógeno del ligante ⁻SC₆F₄H-4.

Los estudios de RMN de ¹⁹F del compuesto **1** presenta señales 2:1:2 correspondientes a los *F*_{orto}, *F*_{para} y *F*_{meta} asignados a los diez flúores de dos tiolatos (⁻SC₆F₅). Para los compuestos **4** y **7** se presentan siete señales de las cuales tres de ellas tienen una relación 2:1:2 pertenecientes a las señales de los cinco flúores del ligante tiolato, además de cuatro señales en relación 1:1:1:1 asignados a los cuatro flúores del ligante bidentado (⁻SOC₆F₄). En el caso del compuesto **8** presenta dos señales 2:2 pertenecientes a *F*_{orto} y *F*_{meta} de dos ligantes (⁻SC₆F₄H-4) equivalentes.

En cuanto a los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de los compuestos **4** y **7**, se presenta fundamentalmente una sola señal en cada caso, la cual corresponde al átomo de fósforo de la fosfina P(C₆H₄X)₃, eliminando la posibilidad de la presencia de isómeros.

Los estudios de difracción de rayos-X de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **1** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ **8** muestran una estructura donde se puede apreciar una geometría pseudooctaédrica con dos tiolatos equivalentes y dos xantatos también equivalentes, y además las distancias de enlace entre el centro metálico y los átomos de azufre de los ditiocarbonatos, permiten afirmar que estos ligantes están coordinados de manera *quelato*.

En resumen se puede concluir que la reacción del ligante *O*-etiltditiocarbonato de potasio frente a la serie de compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ donde (X = F, CH₃, H) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4})_3)]$ da una mayor variedad de productos en comparación con las reacciones de los mismos precursores metálicos frente al ligante *N,N*-dietilditiocarbamato de potasio, ambos ligantes pertenecientes a la familia de los ligantes ditioácidos.

Otra diferencia es que en el caso de las reacciones de los mismos complejos precursores frente a *N,N*-dietilditiocarbamato de potasio, los productos mayoritarios son los compuestos de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ y el minoritario es el compuesto de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{Z})_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2]$ (Z = F, H). En cambio, en las reacciones con *O*-etiltditiocarbonato de potasio los productos mayoritarios son los compuestos de osmio(IV), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2]$, mientras que los compuestos de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$, se obtienen en trazas. Compuestos con el ligante ditiocarbamato, análogos a los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{OSC}_6\text{F}_4)(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3)]$ (**2**, **4** y **7**), no fueron observados en las reacciones *N,N*-dietilditiocarbamato de potasio.

Referencias.

- 1.- Basolo, F., Jhonson, R., *Coordination Chemistry*, Ed. Reverté, **1980**.
- 2.- Carriedo Ule, G.A., Miguel San José, D., *Curso de iniciación a la química organometálica*, Servicio de publicaciones Universidad de Oviedo, **1995**.
- 3.- Fajarnés Peris, E., Crabtree H, R., *Química Organometálica de los metales de transición*, Universidad Jaume I, **1997**.
- 4.- Ping-Kuei, L., Kuan-Guan, L., Ching-Siang, F., C.W., L., Flacker, J. P., Ying-Yang, W., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8410–8417
- 5.- Coucouvanis, D.; *Progres in Inorganic Chemistry*, **1970**, 233.
- 6.- Arroyo, M.; Bernès, S.; Meléndez, L.; *Trans. Met. Chem.*, **2001**, *26*, 608 – 612.
- 7.- Kaur, I.; Singh, K.; Kaur, G.; Sachar, R.; Gupta, V. K.; Kant, R.; *Journal of Crystallography*, **2014**, *2014*, 642839.
- 8.- Mohamed, A.; Kani, I.; Ramirez, A.; Fackler, J.P.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3833-3839.
- 9.- Eberhard, A.; Wolfgang, F.; Gerhard, S.; Margot, Z.; *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 7925-7931.
- 10.- Cornock, M.C.; Gould, R.O.; Jones, C.L.; Owen, J.D.; Steele, D.F.; Stephenson, T.A.; *J. Chem. Soc. Dalton.* **1977**, 496.
- 11.- Laguna, A.; Laguna, M.; Jones, P.G.; Bardají, M.; *Organometallics*, **1995**, *14*, 1310-1315.
- 12.- Ninad, G., Amey, W.; Sandip, D.; Vimal, K. J.; *Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1237–1245.
- 13.- Kuang-Hway, Y.; Hsiao-Fen, W.; Gene-Hsiang, L.; Shou-Ling, H.; *J. Chinese Chem. Soc.* **2011**, *58*, 262-267
- 14.- Anzaldo, B. “Activación de enlaces C-F en compuestos de osmio(IV) con H₂O a temperatura ambiente”. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas BUAP, **2013**.
- 15.- Buckler, A. S.; Doll, L.; Lind, K. F.; Epstein, M.; *The Chemical Research Departament, Central Research Division, American Cyanamid Co.*, **1961**, *27*, 795
- 16.- Weininger, J. S.; Stermitz, F.R.; *Química Orgánica*, reverté, **1988**, 884.
- 17.- Orpen, A. G., Conelly, N. G., *J. Chem. Soc.* **1983**, 1310.
- 18.- Roundhill, M.; *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 557.

19.- Melendez, L., "Complejos pentacoordinados y hexacoordinados de osmio con ligantes fluorotiolato y activación de enlaces carbono-flúor". Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas BUAP, **2007**.

20.- Koch, S. A.; Millar, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3362-3363.

21.- Abasq, M.; Pickett, C.; Richards, R.; *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3623-3629.

22.- Arroyo, M.; Chamizo, J. A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Roman, P.; Sosa, P.; Torrens, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1994**, 1819.

23.-- Hidai, M.; Mizobe, Y.; Kuwata, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *33*, 17.

24.- Fackler, J. P. Jr.; Staples, J. R.; Bohmann, D.; Forward, J. M.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330-6336.

26.- Arroyo, M.; Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Morales-Rojas, H.; *Polyhedron*. **2009**, *28*, 2624-2634.

27.- A. I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, fourth edition, Longman. Group Ltd., London, **1978**, 588.

28.- 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**.