



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE HIDALGO**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**  
**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**  
**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

---

**REACTIVIDAD DE MERCAPTOPIRIDINAS E HIDRÓGENO  
CON EL CÚMULO  $[Os_3(CO)_{10}(dppe)]$ . ACTIVACIÓN DE  
ENLACES P-C, C-H y S-H**

**TESIS**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**LICENCIADA EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**  
**Mariana Carpio Granillo**

**ASEORES: Dra. Gloria Sánchez Cabrera**  
**Dr. Francisco J. Zuno Cruz**



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

## INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Licenciatura en Química

**M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DE LA U.A.E.H.,  
Presente:**

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química, **Mariana Carpio Granillo** quien presenta el trabajo de titulación **“Reactividad de mercaptoperidinas e hidrógeno con el cátodo  $[Os_3(CO)_{10}(dppe)]$  : Activación de enlaces P-C, C-H y S-H”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López

PRIMER VOCAL: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

SEGUNDO VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda

TERCER VOCAL: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

SECRETARIO: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

PRIMER SUPLENTE: Dr. Julián Cruz Borbolla

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE HIDALGO

ATENTAMENTE

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 30 de Julio de 2013

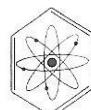
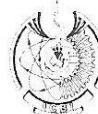


M. en C. Araceli Sierra Zenteno.  
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



CENTRO DE INVESTIGACIONES

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.  
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,  
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218  
asierra@uach.edu.mx



El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio número 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y el Dr. Francisco Javier Zuno Cruz con apoyo financiero de los:

Proyectos CONACyT–Ciencia Básica/ CB- 2008-01-106849 y CB-2011-01-169067.

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en los siguientes eventos académicos de química:

“Encuentro de Química Inorgánica 2011” con el trabajo titulado: Hidrogenación del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppee})]$ : activación de enlaces P–C(Ph) y C(Ph)–H. *Mariana Carpio Granillo, Berenice Aydée Ordoñez Flores, Francisco Javier Zuno Cruz, María de Jesús Rosales Hoz, Gloria Sánchez Cabrera.* CUCEI–Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jal., del 29 de junio al 2 de julio del 2011.

Cátedra Nacional de Química CUMex “Dr. Mario Molina 2012” con el trabajo titulado: Estudio de la reactividad del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppee})]$  con mercaptoperidinas. *Mariana Carpio Granillo, Francisco J. Zuno-Cruz, Gloria Sánchez-Cabrera.* CEVIDE Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hgo., del 9 al 11 de mayo de 2012.

“Encuentro de Química Inorgánica 2013” con el trabajo titulado: Estudio teórico y experimental de la coordinación de S vs N del ligante 6-metil-2-mercaptopiridina en cúmulos trinucleares de osmio. *Carpio Granillo, Mariana, Zuno Cruz, Francisco J., Alvarado Rodríguez, José G., Sánchez Cabrera, Gloria, Cruz Borbolla, Julián.* Complejo Cultural Universitario de la BUAP. Puebla, Pue., del 25 al 28 de junio de 2013.

## *Agradecimientos*

A mis padres a quienes les debo la vida, gracias por permitirme tomar mis propias decisiones, gracias por darme todo su apoyo para poder cumplir mis metas, por estar ahí incondicionalmente; a mis hermanas por sus consejos y cariño; gracias familia les debo mucho.

A mis asesores Dra. Gloria y Dr. Francisco, quienes fueron de los primeros profesores en darme la bienvenida a esta carrera y de los cuales aún sigo aprendiendo, gracias por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, por su tiempo, paciencia y compromiso para poder llegar al término de este trabajo.

A mis amigos Jorge, Yaqui e Ilse, por todas sus muestras de cariño y por todos esos momentos que hemos pasado juntos durante todos estos años, los quiero. Arturo gracias por todo tu apoyo, paciencia y cariño.

A mis compañeros de laboratorio: Bere gracias por ser mi guía y por haberme dejado todas tus enseñanzas; Erik, Ale, Dani, Meli, Angel, Abril, Mayra, Viri, gracias por todos los momentos divertidos que pasamos, por compartir parte de su vida conmigo, por su apoyo y por hacer divertidas las horas de trabajo en el laboratorio 4.

*“La gente más fuerte no es la gente que siempre gana  
si no la gente que nunca se rinde cuando pierde”*

*Ashley Hodgeson*

## Resumen

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**1**). Asimismo, se propone la formación del compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3P_2C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)[\text{C}(\text{=CH}_2)](\text{PPh}_2)\}]$  (**2**), como un subproducto de reacción.

Se estudió la reactividad de **1** con los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, lo que permitió sintetizar a los cúmulos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**3**) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**4**) respectivamente. Los cuales presentan la coordinación de la correspondiente mercaptopiridina a través del átomo de azufre exclusivamente y la formación del hidruro metálico.

Se discute además, la reacción de hidrogenación térmica de **1**, en donde se propone la formación de los compuestos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3P_2,C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)[\text{C}(\text{CH}_3)]\text{P}(\text{Ph})\}]$  (**5**) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**6**). El compuesto **5** presenta además la activación de la difosfina coordinada mediante una reacción de ortometalación de un anillo aromático y del carbono cuaternario puente a los dos átomos de fósforo, mientras que **6** no presenta activación de la difosfina.

# Índice

	Pág.
Índice	i
Índice de compuestos	iii
Abreviaturas y símbolos	iv

## Generalidades

1.1 Tipos de cúmulos metálicos	4
1.2 Tipos de Ligantes	6
1.3 El ligante CO	8
1.3.1 Forma de coordinarse	9
1.3.2 Espectroscopía de IR para carbonilos metálicos	10
1.3.3 Disociación del ligante CO	11
1.4 Ligantes hidruro	12
1.5 Ligantes que contiene átomos de azufre	13
1.6 Regla de los 18 electrones	14

## Antecedentes y Objetivos

2.1 Reactividad de cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas	16
2.2 Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y mercaptopiridinas	21
2.3 Objetivos	24

## Síntesis del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$

3.1 Síntesis del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$ ( <b>1</b> )	25
3.1.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto <b>1</b>	26
3.1.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <b>1</b>	27
3.1.3 Análisis estructural del compuesto <b>1</b>	32
3.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3P_2\text{C}-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)[\text{C}(\text{=CH}_2)](\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>2</b> )	34
3.2.1 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <b>2</b>	34



## Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$ con mercaptopiridinas e $\text{H}_2$

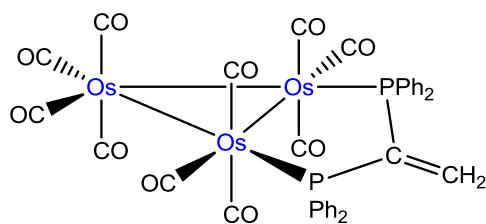
4.1 Reactividad de <b>1</b> con mercaptopiridinas	39
4.1.1 Síntesis de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$ ( <b>3</b> ) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$ ( <b>4</b> )	39
4.1.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto <b>3</b> .	40
4.1.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <b>3</b>	40
4.1.4 Análisis estructural del compuesto <b>3</b>	48
4.1.5 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto <b>4</b>	49
4.1.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <b>4</b>	50
4.1.7 Análisis estructural del compuesto <b>4</b>	57
4.2 Hidrogenación térmica del compuesto <b>1</b> .	58
4.2.1 Síntesis de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3P_2, C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)$ $[\text{C}(\text{CH}_3)]\text{P}(\text{Ph})\}]$ ( <b>5</b> ) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$ ( <b>6</b> )	59
4.2.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <b>5</b>	60
4.2.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <b>6</b>	67

## Parte Experimental

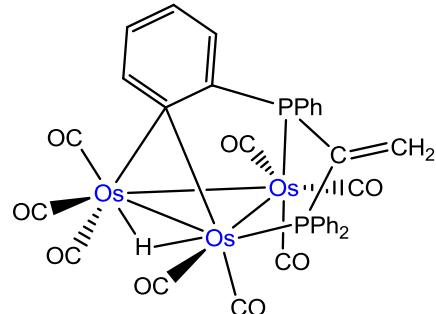
5.1 Instrumentación y reactivos	69
5.2 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$ ( <b>1</b> ) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^2P_2, C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)[\text{C}(\text{=CH}_2)](\text{PPh}_2)\}]$ ( <b>2</b> )	70
5.3 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3))(\text{CO})_{10}]$ ( <b>3</b> ) y $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3))(\text{CO})_{10}]$ ( <b>4</b> )	71
5.4 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3P_2, C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)$ $[\text{C}(\text{CH}_3)]\text{P}(\text{Ph})\}]$ ( <b>5</b> ) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$ ( <b>6</b> )	72
Conclusiones	74
Bibliografía	75
Apéndice	78



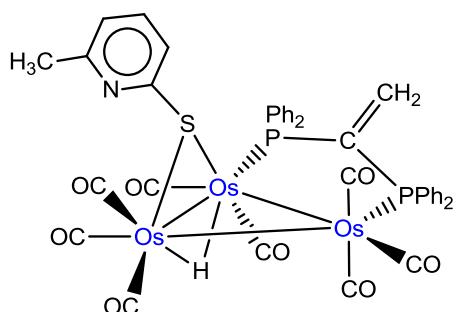
# Índice de compuestos



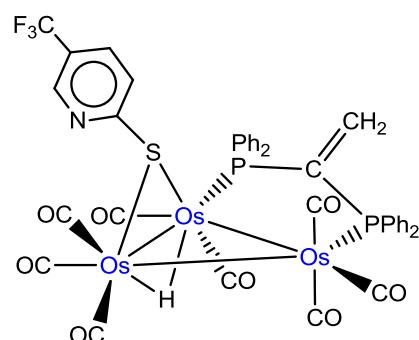
(1)



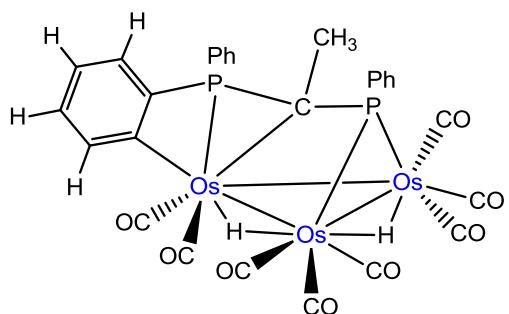
(2)



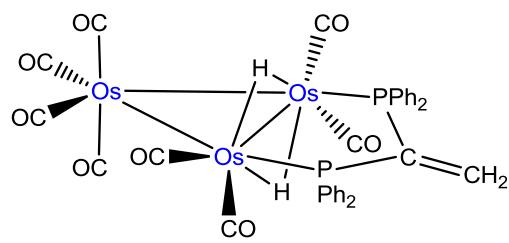
(3)



(4)



(5)



(6)

# Abreviaturas y símbolos

Å	Angstrom
Δ	Calor
δ	Desplazamiento químico
UV	Luz ultravioleta
${}^n\Delta^{13/12C}$	Desplazamiento isotopomérico
a	Señal ancha
Agit.	Agitación
CCF	Cromatografía de capa fina
$C_i$	Carbono <i>ipso</i>
$C_m$	Carbono <i>meta</i>
$C_o$	Carbono <i>ortho</i>
$C_p$	Carbono <i>para</i>
$C_q$	Carbono cuaternario
d	Señal doble (RMN) o banda débil (IR)
dd	Señal doble de dobles (RMN)
ddd	Señal doble de doble de dobles (RMN)
DMF	Dimetilformamida
dmpe	1,2-bis(dimetilfosfino)etano
dppb	1,2-bis(difenilfosfino)butano
dppe	1,1-bis(difenilfosfino)etano
dppee	1,1-bis(difenilfosfino)etileno
dppm	1,2-bis(difenilfosfino)metano
dppp	1,1-bis(difenilfosfino)pentano
EV	Electrones de valencia
f	Banda fuerte
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy por sus siglas en inglés
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (por sus siglas en inglés)
gHMQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (por sus siglas en inglés)
GM	Geometría molecular
h	Hombro (IR)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (por sus siglas en inglés)
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
L	Ligante
m	Banda media (IR) o señal múltiple (RMN)

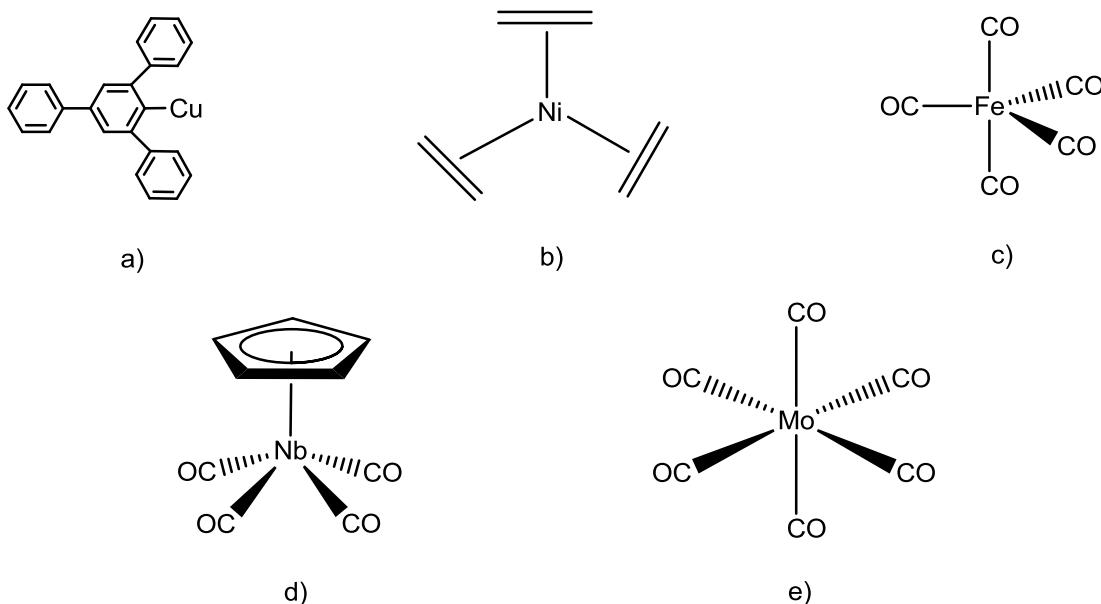


M	Metal
mf	Banda muy fuerte (IR)
min.	Minutos
ML <sub>n</sub>	Complejo metal ligante
NAE	Número Atómico Efectivo
N.C.	Número de coordinación
NEV	Número de electrones de valencia
Ph	Grupo fenilo
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
2-pyS	2-mercaptopiridina
q	Señal cuádruple
R	Sustituyente alquilo o arilo
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C desacoplado de protón
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H
RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P desacoplado de protón
s	Señal simple (RMN)
t	Señal triple (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
PSEPT	Polyhedron skeletal electron pair theory (por sus siglas en inglés)

# Generalidades

## 1 Generalidades

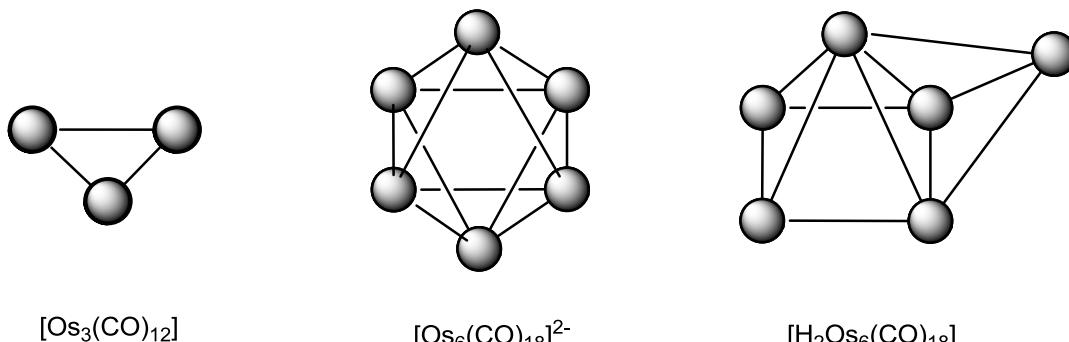
La química organometálica es un área que estudia a los compuestos con centros metálicos que contienen ligantes orgánicos unidos con enlaces covalentes metal–carbono de tipo  $\sigma$  o  $\pi$ . [1] Los metales de transición son importantes en este tipo de química, ya que, además de tener orbitales  $s$  y  $p$ , también poseen orbitales  $d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_z^2$ ), que pueden traslaparse con los orbitales  $\sigma$  y/o  $\pi$  de moléculas orgánicas e inorgánicas. [2] Lo anterior ocasiona que se obtengan compuestos con diferentes números de coordinación y geometrías, como resultado de las diferentes hibridaciones que pueden adoptar los orbitales involucrados en los enlaces, algunos ejemplos de compuestos organometálicos se muestran en la figura 1.1.



**Figura 1.1.** Complejos organometálicos: a) N.C.= 1, G.M. = lineal; b) N.C.= 3, G.M. = trigonal; N.C.= 5 c) G.M. = bipirámide trigonal, d) G.M. = pirámide de base cuadrada y e) N.C.= 6, G.M. = octaédrica.

De esta forma, la química organometálica puede considerarse como un puente de unión entre la química orgánica y la química inorgánica, ya que ha llevado a la obtención de nuevas sustancias a través de reacciones novedosas y métodos de síntesis muy efectivos que han impactado en el campo de la química orgánica y en procesos industriales. Una de sus aplicaciones se encuentra dentro de la catálisis homogénea, en donde el uso de complejos organometálicos como catalizadores ha permitido el incremento de la selectividad de los productos y el uso de condiciones de reacción suaves. [3] Un ejemplo, lo podemos encontrar en las reacciones de sustitución alílica, las cuales son catalizadas por compuestos de Pd(II), en donde el intermediario de reacción involucra la coordinación del ligante orgánico insaturado de manera alílica al átomo metálico. [4]

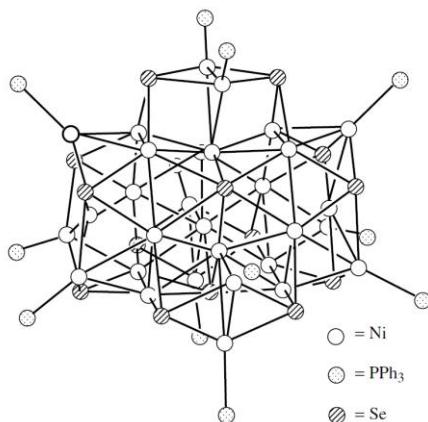
En un compuesto organometálico, cuando tres o más átomos de metales de transición se unen, forman un compuesto polinuclear que ha sido llamado cúmulo, [1,4] el cual tiene propiedades y características diferentes a los complejos mononucleares. La palabra cúmulo se utiliza para designar a un grupo finito de átomos metálicos, los cuales se mantienen unidos principalmente por enlaces M–M. [5] Las estructuras que se generan van desde un triángulo hasta poliedros como octaedros, antíprismas cuadrados o icosaedros, como se muestra en la figura 1.2. [6]



**Figura 1.2.** Estructuras de algunos cúmulos metálicos, en las que se omiten los ligantes CO por claridad.

Existen ejemplos de cúmulos metálicos con nuclearidades que van de 3 a 40 átomos metálicos, como el mostrado en la figura 1.3, los cuales se pueden encontrar en estado neutro y mono-, di- o trianiónicos, que pueden protonarse para formar mono-, di- o trihidruros. [7]

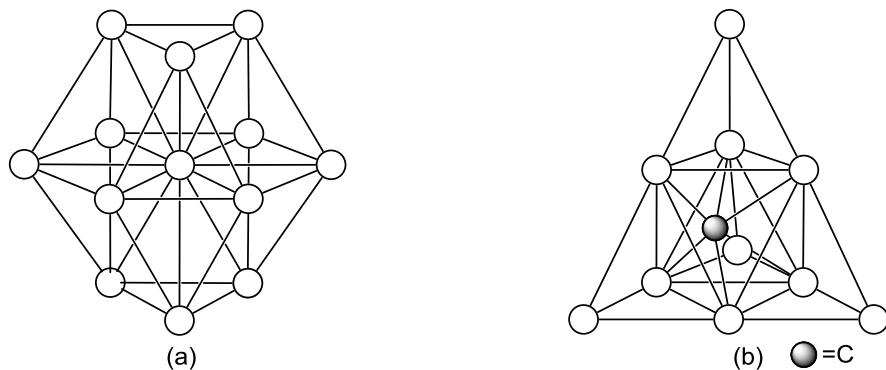




**Figura 1.3.** Estructura molecular del cúmulo  $[Ni_{34}Se_{22}(PPh_3)_{10}]$ . [7]

Los cúmulos de metales de transición se encuentran considerados entre la química organometálica convencional de compuestos mononucleares y la química de superficies metálicas, ya que comparten características de ambos sistemas; por ejemplo, su solubilidad en disolventes orgánicos permite utilizar diversas técnicas de caracterización que no pueden emplearse en química de superficies metálicas, mientras que debido a sus características electrónicas y estructurales, los cúmulos pueden modelar una pequeña parte de la superficie metálica.

Existen diferentes tipos de átomos que pueden estar involucrados en un cúmulo, los cuales van por supuesto, desde átomos metálicos del bloque  $d$ ; como Os, Ru, Cu, Au, Ag, etc. hasta átomos metálicos del bloque  $p$ ; como Te y átomos no metálicos como Br, P, S, etc. que pueden presentar diferentes formas geométricas, como se observa en la figura 1.4. [6]



**Figura 1.4.** (a)  $[H_3Rh_{13}(CO)_{24}]^{2-}$  y (b)  $[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ . Los ligantes CO y H se omiten por claridad.

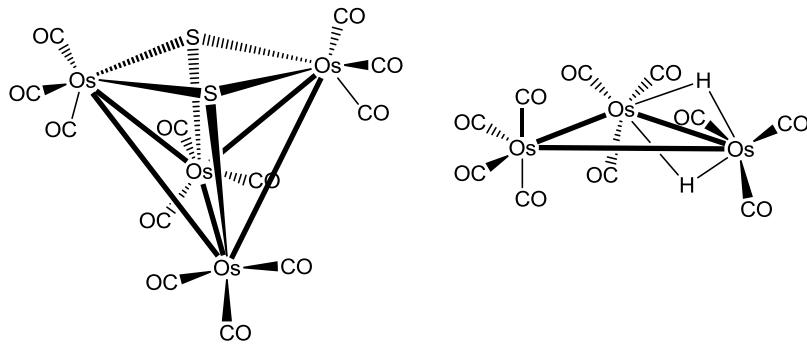


Los cúmulos metálicos se pueden considerar que están formados por fragmentos  $ML_n$  insaturados; por ejemplo, el cúmulo trinuclear  $[Os_3(CO)_{12}]$  puede considerarse como un trímero estable del fragmento insaturado  $[Os(CO)_4]$ . El fragmento  $[Rh(CO)_3]$  presenta una mayor deficiencia electrónica y forma el cúmulo tetraédrico  $[Rh_4(CO)_{12}]$ . Las estructuras formadas por la condensación de estos fragmentos insaturados hacen que los electrones disponibles se deslocalicen alrededor de los átomos metálicos y como consecuencia habrá un nuevo tipo de enlace y diferente reactividad con fragmentos orgánicos. [1]

### 1.1 *Tipos de cúmulos metálicos*

Existen diversas formas por las que se puede clasificar un cúmulo metálico. Los cúmulos que están formados por metales de transición se dividen en dos tipos:

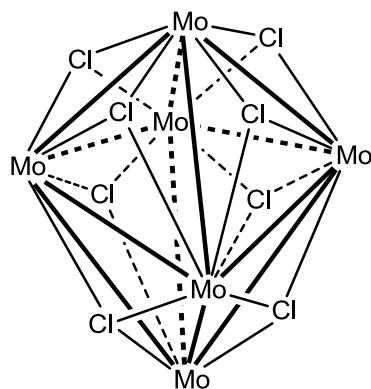
- Los cúmulos metálicos **carbonílicos**; los cuales poseen moléculas de monóxido de carbono (CO) unidas a los átomos metálicos; pero también pueden tener coordinados otros ligantes como fosfinas, aminas, sulfuros, hidruros, etc. En la figura 1.5 se muestran ejemplos de este tipo de cúmulos. [7,8]



**Figura 1.5.** Estructura de los cúmulos  $[Os_4(\mu^2-S)(CO)_{12}]$  y  $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ .

- Los cúmulos metálicos **halogenados**, los cuales poseen principalmente en su estructura átomos de halógeno ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), unidos a los átomos metálicos y que también pueden tener asociados ligantes como  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  y  $OR^-$ . [9] En la figura 1.6 se observa un ejemplo de este tipo de cúmulos. [7]



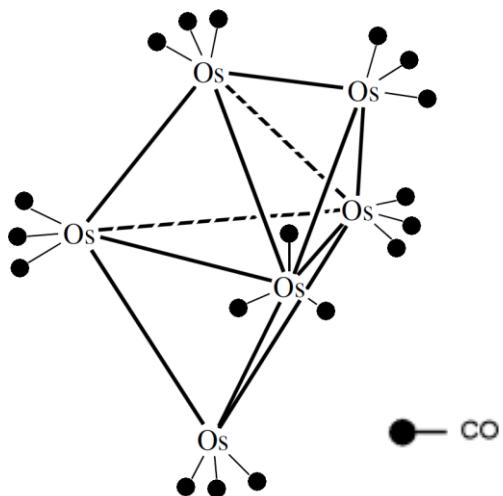


**Figura 1.6.** Estructura del cúmulo  $[\text{Mo}_6(\mu^3\text{-Cl})_8]^{4-}$ .

Por otro lado, con base en la capacidad donadora y/o aceptora de los ligantes coordinados a los átomos metálicos; los cúmulos se pueden clasificar como: [10]

- *Cúmulos aceptores  $\pi$*

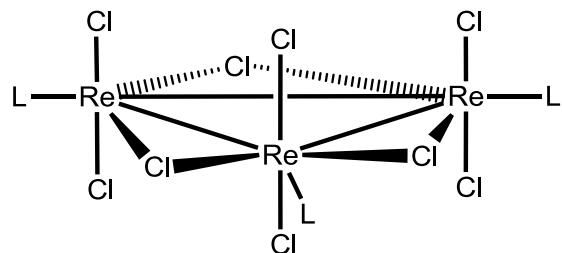
Son aquellos que contienen ligantes aceptores  $\pi$  (fig. 1.7), la mayoría de estos son ligantes carbonilo (CO) coordinados a los átomos metálicos, aunque también pueden ser ligantes NO, CNR,  $\text{PR}_3$  e H. El ligante carbonilo es importante debido a que estabiliza cúmulos de metales de transición con alta nuclearidad. [9]



**Figura 1.7.** Estructura del cúmulo  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ .

- *Cúmulos donadores  $\pi$ .*

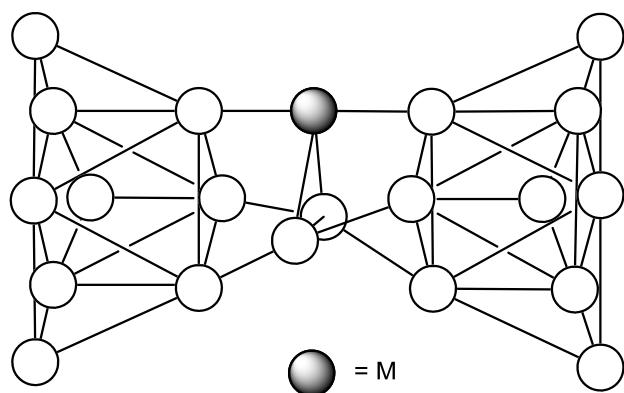
Son aquellos que contienen ligantes donadores del tipo  $\pi$  como  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  y  $RO^-$ , como se observa en la figura 1.8; en este caso los metales usualmente tienen estados de oxidación de +2 y +3. Este tipo de ligante donador  $\pi$  contribuye con electrones extra al metal de transición. [9]



**Figura 1.8.** Estructura del cúmulo  $[Re_3Cl_9L_3]$  ( $L = O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  y  $OR^-$ ).

- *Cúmulos desnudos.*

Son aquellos que no tienen ligantes enlazados alrededor del cúmulo. [9] Estos cúmulos se forman en su gran mayoría por elementos del grupo principal como Ge, Sn, Pb y Bi. También hay algunas excepciones para los metales de transición como es el caso de los cúmulos de  $[Os_{20}Hg]$ ,  $[Rh_{22}]$  o  $[Pd_{23}]$ , figura 1.9. [8]



**Figura 1.9.** Estructura del cúmulo  $[Os_{20}M]$  ( $M = Au, Hg$ ).



## 1.2 Tipos de ligantes. [10]

Los ligantes se clasifican de acuerdo a su capacidad donadora y aceptora  $\sigma$  y/o  $\pi$ , y se clasifican como:

- *Ligantes donadores  $\sigma$*

Son aquellos que sólo usan sus orbitales  $\sigma$  para enlazarse a los átomos metálicos y no poseen la simetría apropiada ni la energía lo suficientemente baja para participar en un enlace  $\pi$ .

Algunos ejemplos de este tipo de ligantes son:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{R}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{NR}_3$  etc.

- *Ligantes donadores  $\sigma$ –donadores  $\pi$*

Se les considera a aquellos ligantes que poseen orbitales  $p$  ocupados, estos tienden a donar esos electrones hacia el metal a través de un orbital  $p$  lleno con simetría  $\pi$ . Algunos ejemplos más comunes son los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{F}^-$ .

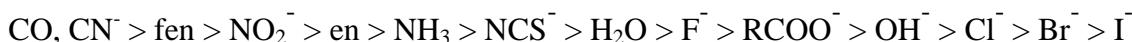
- *Ligantes donadores  $\sigma$ –aceptores  $\pi$*

Son aquellos que tienen orbitales  $\pi^*$  o  $d$  vacíos, por lo que se puede formar un enlace de retrodonación  $\pi$  con el metal por lo que se les conoce como ligantes aceptores  $\pi$ . Los ligantes que son eficientes aceptores  $\pi$ , incluyen al  $\text{CN}^-$  y  $\text{CO}$ , y en menor grado la 1,10–fenantrolina,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NCS}^-$ .

- *Ligantes donadores  $\pi$ –aceptores  $\pi$*

Son aquellos que tienen orbitales  $\pi$  llenos a través de los cuales se pueden coordinar al centro metálico, pero que a su vez tienen orbitales  $\pi^*$  de la energía adecuada para formar un enlace de retrodonación  $\pi$ , recibiendo la densidad electrónica de los orbitales  $d$  llenos del metal, ejemplos de estos ligantes son alquenos y alquinos.

Cuando la lista de ligantes se combina, se obtiene la serie espectroquímica que describe la capacidad donadora y aceptora de los ligantes.



Aceptores  $\pi$

Donadores  $\sigma$

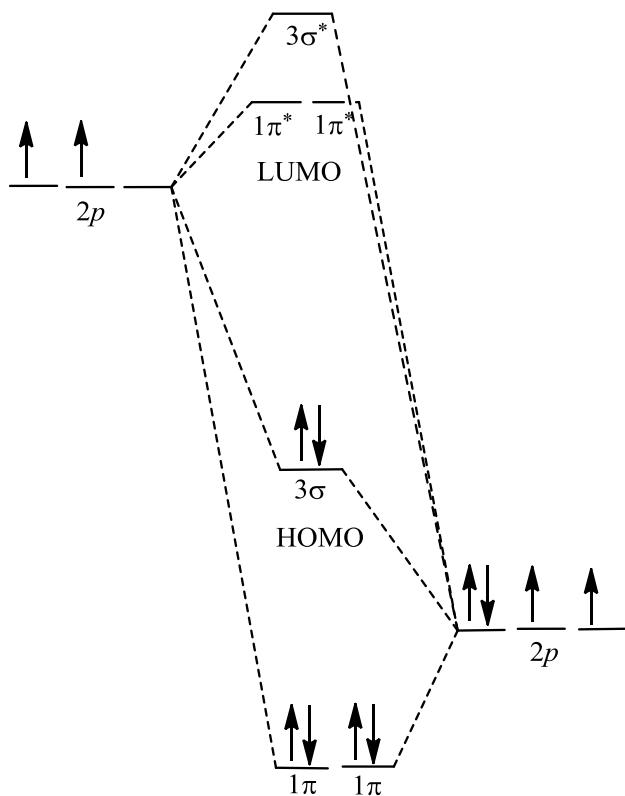
Donadores  $\pi$



### 1.3 El ligan<sup>te</sup> CO.

El CO es uno de los ligantes más comúnmente encontrado dentro de la química organometálica, ya que forma complejos con los metales que son conocidos como carbonilos metálicos. [11] Además de mostrar una gama amplia en modos de unión, tiene la propiedad de estabilizar metales con bajos estados de oxidación; debido su tamaño pequeño pueden rodear a un cúmulo metálico en un número significativo. [6]

El monóxido de carbono tiene un par de electrones de no enlace el cual se encuentra en el orbital *sp* (HOMO) del átomo de carbono, este par de electrones del CO puede ser donado al átomo metálico, mediante la combinación del HOMO del grupo carbonilo y un orbital atómico *d* vacante del metal, formando un enlace  $\sigma$ . Este enlace es reforzado por un componente de retrodonación  $\pi$ , donde el orbital *d* lleno del metal puede traslaparse con el orbital vacío de antienlace ( $\pi^*$ ) del ligante CO. [10] En la figura 1.10 se muestra el diagrama de orbitales moleculares del ligante CO.

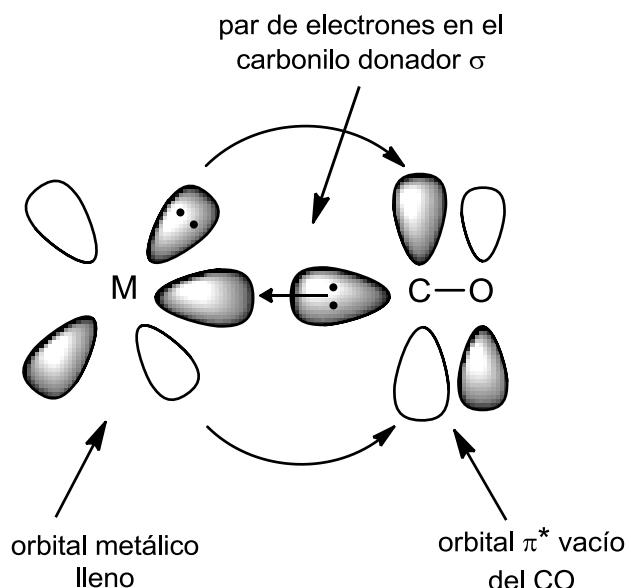


**Figura 1.10.** Diagrama de orbitales moleculares del ligante CO. [12]



Como se mencionó, la donación de electrones del metal al ligante es conocida como retrodonación, dado que la transferencia de electrones ( $M \rightarrow L$ ) es la opuesta a la normalmente vista ( $L \rightarrow M$ ) en compuestos de coordinación, la simetría del traslape es tipo  $\pi$ , de ahí el nombre de retrodonación  $\pi$ . [13]

La retrodonación compensa parcialmente el enlace  $\sigma$  y hace que parte del proceso de densidad electrónica que soporta el metal regrese hacia los ligantes, permitiendo que se puedan formar complejos con metales en bajo estado de oxidación o en estado de oxidación (0). El modelo de Dewar-Chatt-Duncanson explica el enlace de retrodonación  $\pi$  con el ligante CO, como se muestra en la figura 1.11. [14]

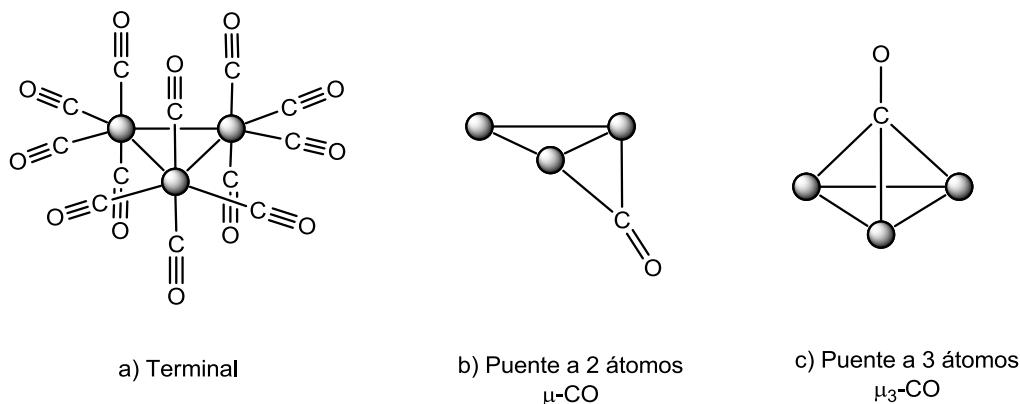


**Figura 1.11.** Representación del esquema de retrodonación.

### 1.3.1 Forma de coordinarse.

Existen tres tipos de enlace del CO con el metal que comúnmente observamos en los cúmulos; los compuestos metálicos tienen ligantes CO que pueden coordinarse de manera terminal, en forma de puente a dos átomos metálicos y puente a tres átomos metálicos, como se muestra en la figura 1.12. [6]





**Figura 1.12.** Formas de coordinación del ligante CO con átomos metálicos.

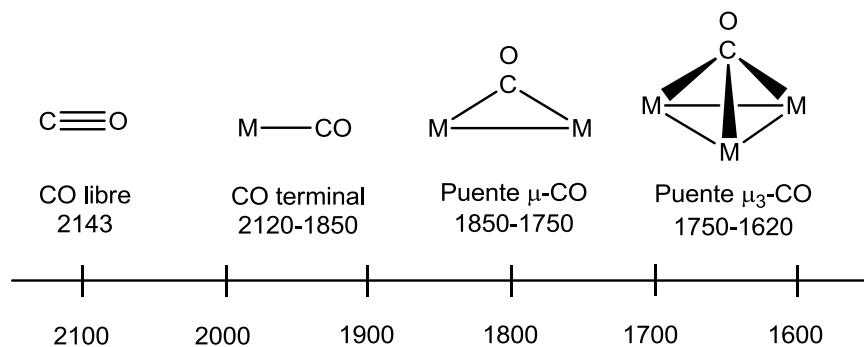
### 1.3.2 Espectroscopía de IR para carbonilos metálicos

La espectroscopía infrarroja (IR) es sensible y adecuada para el estudio de compuestos carbonilo en metales de transición. Esta técnica es importante en los derivados organometálicos que contengan un grupo carbonilo, ya que el número de bandas activas de frecuencia del CO y sus intensidades relativas dependen de la simetría local de la esfera de coordinación.

Debido a que el enlace de retrodonación depende crucialmente de la densidad electrónica sobre el metal, aparte de fortalecer el enlace M-CO, también proporciona una prueba muy sensible de las características del metal. Las vibraciones de estiramiento del enlace CO están acompañadas de cambios sustanciales en el momento dipolar y dan lugar a bandas intensas en el espectro de infrarrojo. Se ha visto que una retrodonación importante en un complejo rico en electrones disminuye el orden de enlace C-O y por lo tanto la frecuencia de estiramiento del CO. [2]

La banda de estiramiento del CO libre, aparece en  $2143\text{ cm}^{-1}$ , los carbonilos terminales presentan bandas de absorción en la región de  $2120$  a  $1850\text{ cm}^{-1}$ , en complejos multinucleares este ligante puede adoptar modos de coordinación puente a dos átomos metálicos ( $\mu\text{-CO}$ ) o puente a tres átomos metálicos ( $\mu_3\text{-CO}$ ); generando que se comporte como un carbonilo cetónico, absorbiendo hacia frecuencias de  $1750$ - $1620\text{ cm}^{-1}$ . [6] En la figura 1.13 se muestran intervalos aproximados de frecuencias de tensión para el ligante CO.





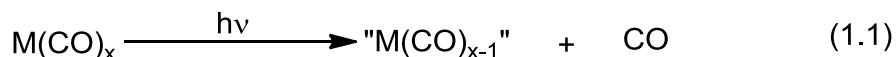
**Figura 1.13.** Intervalo aproximado para las frecuencias de tensión del ligante CO.

### 1.3.3 Disociación del ligante CO. [8]

La eliminación del ligante CO en los compuestos organometálicos es uno de los métodos más utilizados para la preparación de cúmulos carbonílicos; existen tres métodos para llevar a cabo el proceso de disociación del ligante CO:

- *Fotólisis*

En presencia de irradiación UV, los compuestos metal-carbonilo experimentan una fácil expulsión de los ligantes CO, y generan especies deficientes de electrones que son muy reactivas. Estas especies pueden coordinar otros ligantes para producir especies estables que contengan 18 electrones para formar complejos donador-aceptor. El proceso se muestra en la ecuación (1.1).

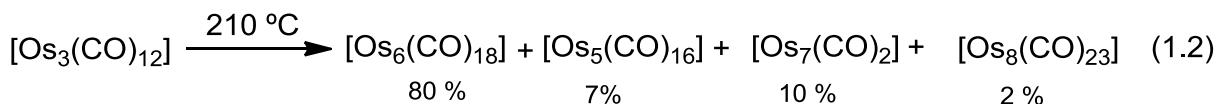


- *Pirólisis*

Es una eliminación de ligantes CO inducida térmicamente; es el método más conveniente para llevar a cabo en el laboratorio, pero carece de la capacidad para controlar la cantidad de eliminación del ligante. Hay casos en el que todos los ligantes se pierden; esta dificultad es más comúnmente encontrada entre los elementos de la primera serie de transición que con los

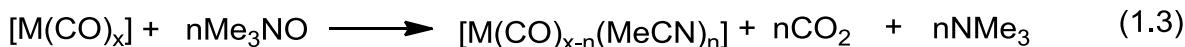


de la segunda o tercera serie. Mediante esta metodología se llevan a cabo procesos muy poco selectivos, como en el caso del osmio, ecuación (1.2).



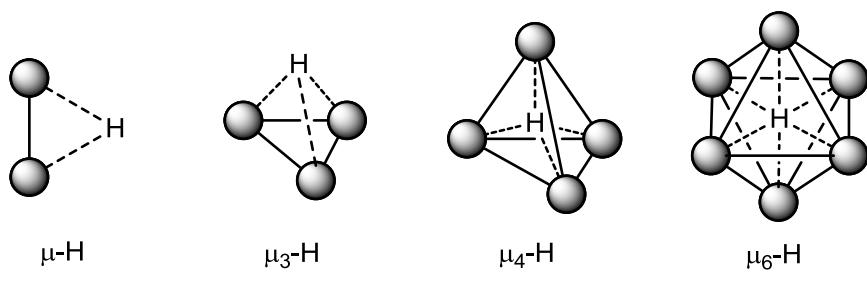
- *Eliminación química inducida del ligante*

La reacción de óxido de trimetilamina ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) con un compuesto metal carbonilo, es un método muy eficaz para la eliminación de un número selecto de ligantes carbonilo; la reacción tiene lugar bajo condiciones muy suaves de reacción y es estequiométrica, ecuación (1.3). Los mejores resultados se obtienen cuando la reacción se realiza en disolventes que pueden funcionar como ligantes donadores débiles y pueden estabilizar los intermediarios descarbonilados. Las reacciones posteriores de estos complejos pueden proceder por el desplazamiento de los ligantes donadores débilmente coordinados.



#### 1.4 Ligantes hidruro.

Los átomos de hidrógeno son ligantes muy comunes en la química de los cúmulos, ya que pueden unirse a un cúmulo de diferentes formas. El átomo de hidrógeno puede enlazarse de forma terminal ( $\text{H}$ ), o de manera puente ( $\mu\text{-H}$ ); este es el tipo comúnmente encontrado en cúmulos de metales de transición. [6] En la figura 1.14 se observan algunos ejemplos.



$\bullet = \text{M}$



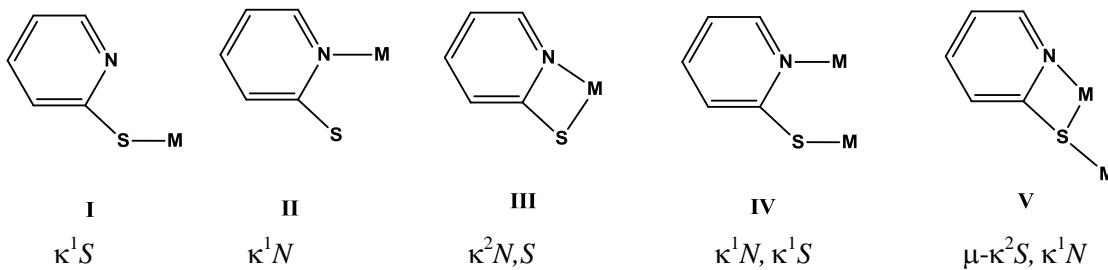
**Figura 1.14.** Algunas formas de interacción entre el átomo de hidrógeno y metales de transición.

Un hidruro puente a dos átomos metálicos  $M-H-M$  ( $M$  = metal de transición) se puede definir como un enlace de tres centros y dos electrones, en donde el par de electrones del enlace  $M-H$  se deslocaliza con el átomo metálico adyacente al que se forma dicho enlace.

### 1.5 Ligantes que contienen átomos de azufre

Los tioles ( $R-SH$ ) son ligantes ampliamente estudiados en la química de cúmulos metálicos, ya que éstos pueden enlazarse de diversas formas a los átomos metálicos y presentar la ruptura de enlaces  $S-H$  o  $S-R$ . Éstos pueden coordinarse de manera puente a través del átomo de azufre a los centros metálicos. La coordinación de un tiol en un cúmulo metálico trinuclear da como resultado un ligante tiolato e hidruro. [8]

Algunos de los ligantes azufrados que se han estudiado dentro de la química organometálica son las mercaptopiridinas, las cuales presentan una gran versatilidad en las formas de coordinación hacia centros metálicos; por ejemplo el ligante 2-mercaptopiridina ha mostrado la capacidad de enlazarse a metales de transición de forma mono o bidentada, descritas como  $\kappa^1$  o  $\kappa^2$ , [15] las cuales se observan en la figura 1.15.



**Figura 1.15.** Ligante 2-mercaptopiridina y sus formas de coordinación hacia metales de transición.

Para las estructuras I y II se puede observar al ligante como una especie monodentada, coordinada al centro metálico a través del átomo de azufre o de nitrógeno. En la estructura III, el ligante es una especie bidentada coordinada al centro metálico a través de los átomos de azufre y nitrógeno; para la estructura IV el átomo de azufre se encuentra unido a un átomo



metálico distinto al que está unido el átomo de nitrógeno, el átomo de azufre y de nitrógeno pueden estar unidos de manera puente a un solo metal como es el caso de la estructura V. [16]

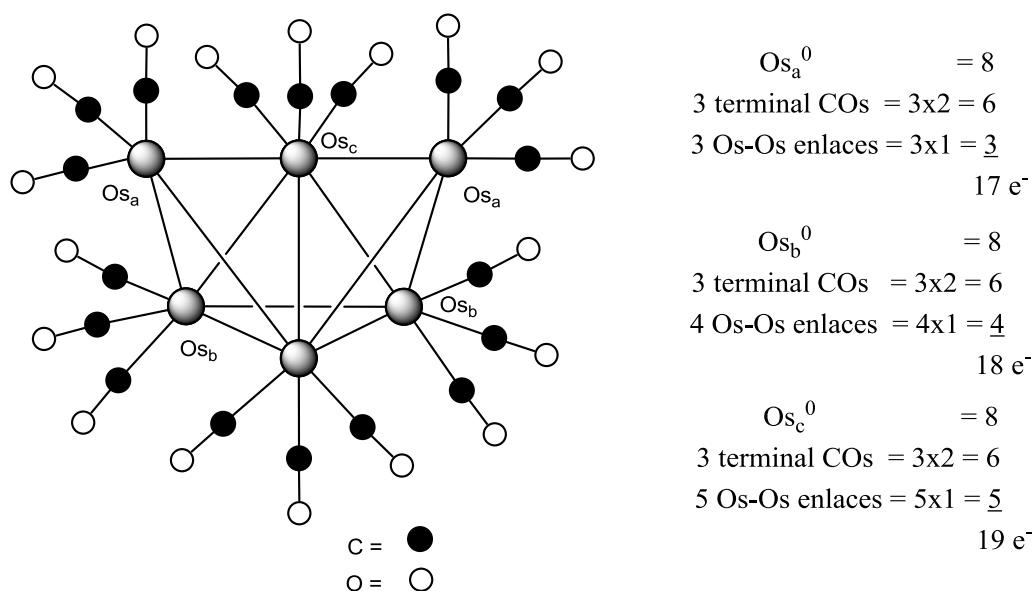
### 1.6 Regla de los 18 electrones

El número de electrones de valencia para compuestos organometálicos mononucleares debe ser igual a 18, aunque no en todos los casos se cumple; mediante esta regla se puede justificar la estabilidad del complejo; el conteo de electrones se puede realizar por dos métodos: [2]

**Método iónico:** El cual, considera los pares de electrones que son donados por los ligantes al metal, por lo que, para determinar el conteo total de electrones, se debe tomar en cuenta la carga de cada ligante y así determinar el estado de oxidación del metal.

**Método covalente:** En este caso se usa el número de electrones que podrían ser donados por los ligantes si estos fueran neutros o se consideran a los ligantes como radicales sin carga.

En cúmulos metálicos el conteo de electrones puede realizarse, como una primera aproximación y por analogía con los compuestos mononucleares, si se considera cada centro metálico como unidades independientes, como se muestra en la figura 1.16 para los 3 fragmentos  $\text{Os}(\text{CO})_3$  distintos en el compuesto  $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ ; se toman en cuenta 8 electrones de valencia de cada átomo metálico, 6 electrones donados por los 3 ligantes CO y 1 electrón donado por cada metal unido al átomo metálico de prueba.



**Figura 1.16.** En el cúmulo  $[Os_6(CO)_{18}]$  sólo el  $Os_b$  cumple la regla de los 18 electrones.

De tal forma que, en promedio, cada fragmento poseen 18 electrones de valencia, por lo que aunque esta regla permite explicar la estabilidad del compuesto, para cúmulos de nuclearidad alta, se tiene cada vez más un incremento de la deslocalización electrónica a lo largo del esqueleto metálico, por lo que la regla de los 18 electrones ya no es la más adecuada para explicar la estabilidad de estos complejos.

Sin embargo existen otras reglas que se pueden utilizar para el conteo de electrones en cúmulos y para la predicción de estructuras, principalmente para cúmulos de alta nuclearidad, las cuales son:

La regla del Número Atómico Efectivo (NAE): [9] la cual describe que el número de electrones de valencia (EV) en un cúmulo esta dado por:

$$EV = 18n - 2E$$

Donde:

$n$  = número de átomos metálicos (vértices)

$E$  = número de enlaces en el cúmulo

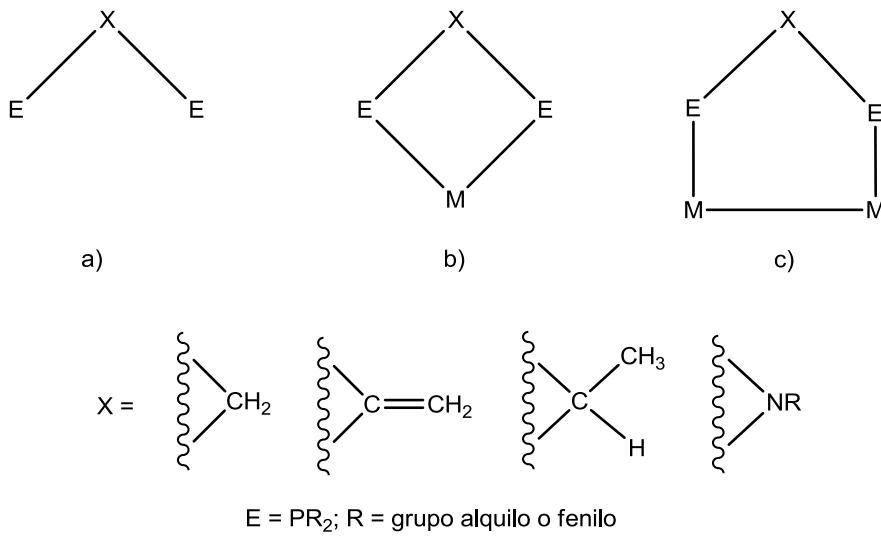
Y la Teoría de los Pares Electrónicos del Esqueleto Poliédrico (PSEPT): [6] la cual predice el arreglo estructural de un cúmulo de acuerdo al NEV en el compuesto, considerando el número de vértices metálicos ( $n$ ) en el poliedro. En esta teoría **clos**o, es la estructura más “cerrada” de acuerdo al número de vértices que tenga el compuesto, el cual debe ser  $14n+2EV$ ; al reducir el número de vértices del cúmulo clos o de partida, se generan geometrías más abiertas, las cuales son llamadas: **nido** ( $14n + 4EV$ ), **aracno** ( $14n + 6EV$ ), **hifo** ( $14n + 8EV$ ) y **klado** ( $14n + 10EV$ ).



# Antecedentes

## 2.1 Reactividad de cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas

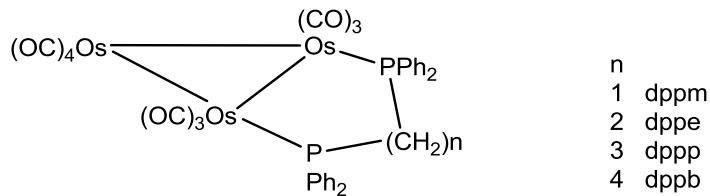
Durante los últimos 40 años, ha existido un interés considerable en la síntesis y la química de complejos metálicos con ligantes di- y polidentados que contienen átomos donadores del grupo 15, ( $E = P$  o  $N$ ), en donde los grupos donadores  $E$  están separados por un grupo  $X$ , el cual solo tiene un átomo espaciador y pueden ser del tipo:  $CH_2$ ,  $C=CH_2$ ,  $C(CH_3)H$ ,  $NR$ , etc. ( $R =$  alquilo), como se muestra en la figura 2.1. Estos ligantes pueden coordinarse de forma puente a dos átomos metálicos (anillos de 5 o más miembros) o formar un anillo quelato. Sin embargo, cuando los átomos donadores  $E$  están muy juntos ("ligantes de mordida pequeña"), la formación de un anillo quelato por parte del ligante, (si es que se produce), genera tensión en el anillo de cuatro miembros que se forma, por lo tanto estos ligantes muestran una tendencia distinta en su modo de coordinación en presencia de dímeros o cúmulos metálicos, la cual se realiza a través de los dos átomos donadores  $E$  de forma puente a dos átomos metálicos, en donde la tensión en el anillo de cinco miembros que se forma es casi nula. [17]



**Figura 2.1.** a) Ligante bidentado; b) formación de un anillo de 4 miembros con el centro metálico y c) formación de un anillo de 5 miembros con dos centros metálicos.

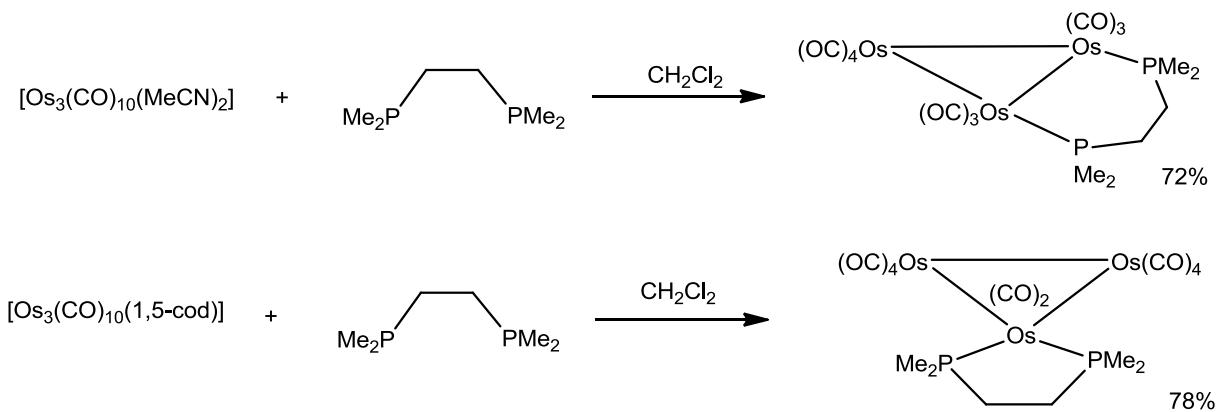


Es así que la química de cúmulos trinucleares de osmio con fosfinas bidentadas se ha estudiado frecuentemente, en donde los grupos separadores entre los átomos donadores pueden variar. En la literatura [18] se ha descrito la síntesis de cúmulos trinucleares de osmio derivados del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  con ligantes difosfina, las cuales se coordinan de manera puente, como las fosfinas de fórmula general  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ , en donde si  $n = 1$ , dppm; [19] 2, dppe; 3, dppp o 4, dppb, como se muestra en el figura 2.2.



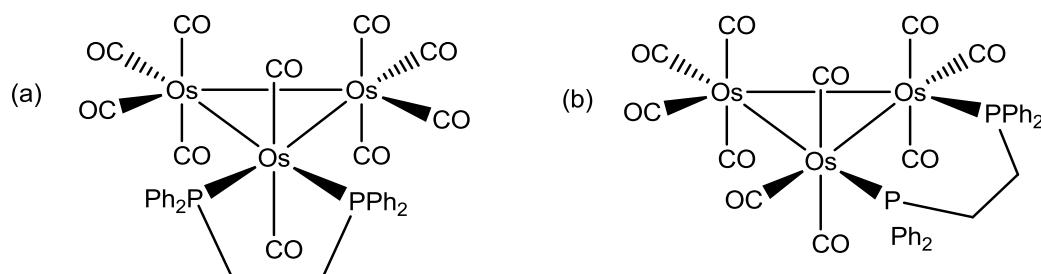
**Figura 2.2.** Estructura del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{difosfinas})]$ .

También se encuentra descrito el trabajo realizado por Watson y colaboradores [20] quienes llevaron a cabo la reacción de los cúmulos activados de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$  y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(1,5\text{-cod})]$ , con el ligante bidentado 1,2-bis(dimetilfosfino)etano (dmpe), a temperatura ambiente y con agitación de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 12 h, para obtener el cúmulo  $[1,2\text{-Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{dmpe})]$  y  $[1,1\text{-Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{dmpe})]$ ; mediante este experimento pudieron observar que el producto mayoritario de la reacción depende de la composición del cúmulo de partida; como se puede observar en el esquema 2.1. Ambos compuestos fueron caracterizados por difracción de rayos X.



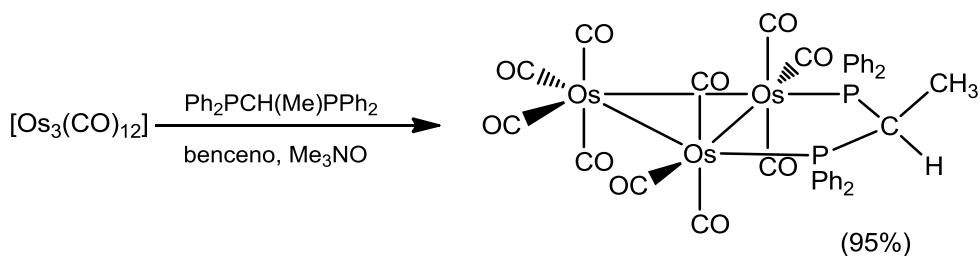
**Esquema 2.1.** Reacción de los cúmulos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$  y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(1,5\text{-cod})]$  con la fosfina dmpe.

Deeming y colaboradores [21] han descrito que para poder obtener los isómeros puente o quelato de los cúmulos con este tipo de fosfinas solo debe cambiarse el material de partida, a partir del desplazamiento de butadieno para formar el 1,1-isómero (quelato) o partir del acetonitrilo, para formar el 1,2-isómero (puente) del tipo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{difosfina})]$ ; en la figura 2.3 se muestran ejemplos de este tipo de compuestos.



**Figura 2.3.** (a) Isómero quelato y (b) isómero puente del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{dppe}]$   
(dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano).

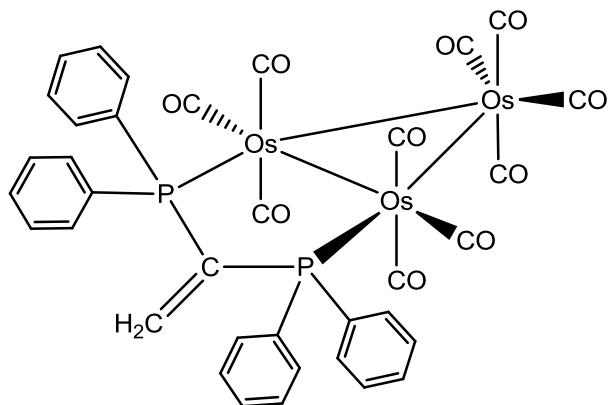
Ghosh y colaboradores [22] han descrito la reacción entre el cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Me}_3\text{NO})_2]$  y la fosfina 1,1-bis(difenilfosfino)etano ( $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{H})(\text{Me})\text{PPh}_2$ ) en benceno a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  en agitación durante 1h, obteniendo como resultado el compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-Ph}_2\text{PC}(\text{H})(\text{Me})\text{PPh}_2\}]$ , con un rendimiento de 95%, como se muestra en el esquema 2.2.



**Esquema 2.2.** Síntesis del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PPh}_2\}]$ .



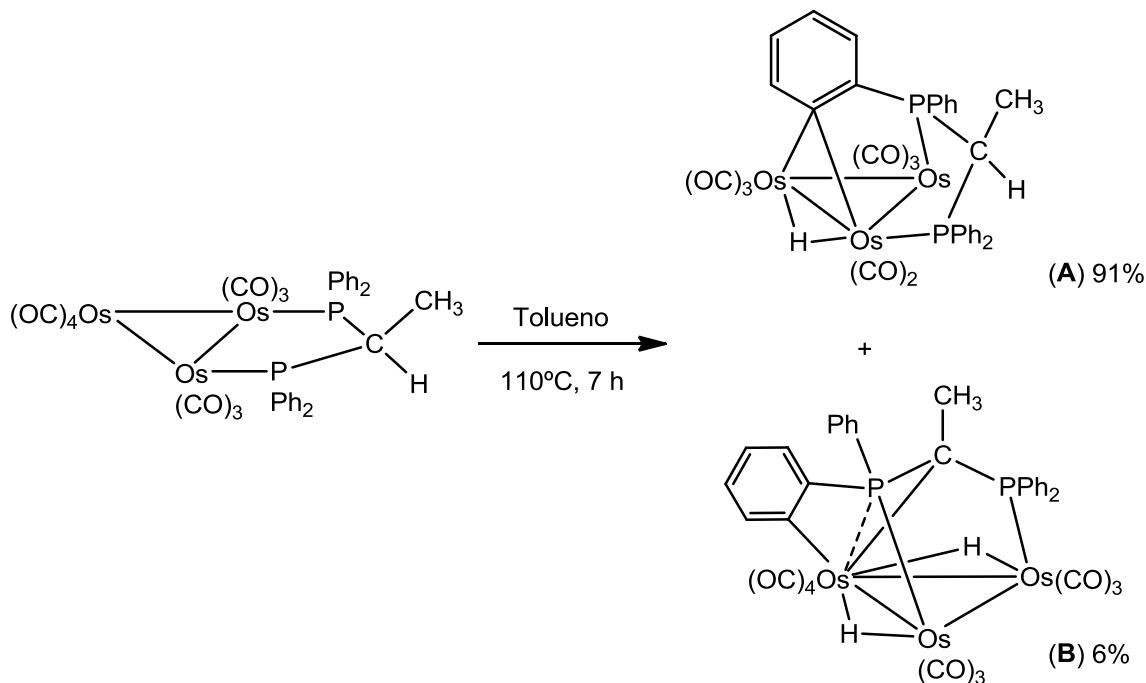
Clucas y colaboradores [23] llevaron a cabo la reacción entre el cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$  y el ligante 1,1-bis(difenilfosfino)etileno (dppee) en benceno a reflujo durante 1h, a una temperatura mayor de 60 °C, obteniendo así el cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$  con un rendimiento del 95%, el cual se muestra en la figura 2.4; la estructura del cúmulo también fue caracterizada por difracción de rayos X.



**Figura 2.4.** Estructura del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$ .

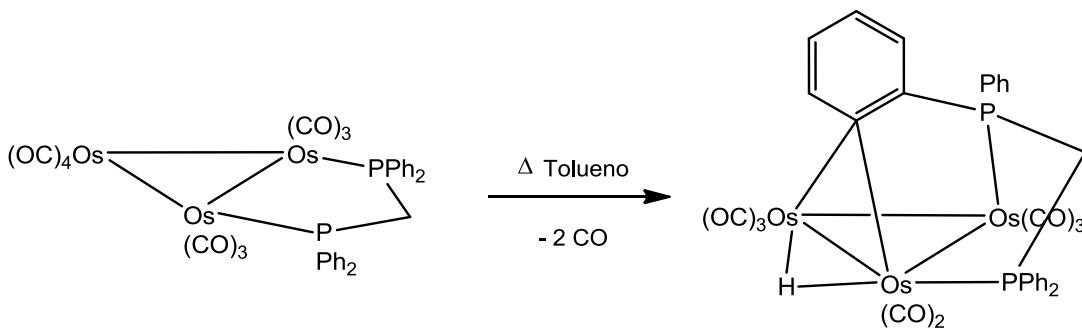
También se han descrito casos de activación térmica de los cúmulos de osmio que contiene a fosfinas bidentadas coordinadas, como en el trabajo descrito por Ghosh y colaboradores [22], quienes llevaron a cabo la termólisis del compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-Ph}_2\text{PC(H)(Me)PPh}_2\}]$  en tolueno a reflujo durante 7h, obteniendo dos compuestos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-Ph}_2\text{PCH(Me)P(Ph)C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-H})]$  (**A**, 91%) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-Ph}_2\text{PC(Me)P(Ph)C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-H})_2]$  (**B**, 6%). Cuyas estructuras se muestran en el esquema 2.3.

En el compuesto **A** se puede observar que se lleva a cabo una ortometalación del anillo aromático hacia dos átomos de osmio, mismos en los que se encuentra unido un hidruro metálico, formado por la ruptura del enlace C–H del anillo. Mientras que en el compuesto **B** se observa que un átomo de fósforo se une de manera puente a dos átomos de osmio, e igualmente presenta la ortometalación de un anillo aromático hacia un átomo de osmio; también se puede observar la formación de dos hidruros puente a diferentes átomos de osmio.



**Esquema 2.3.** Termólisis del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PPh}_2\}]$ .

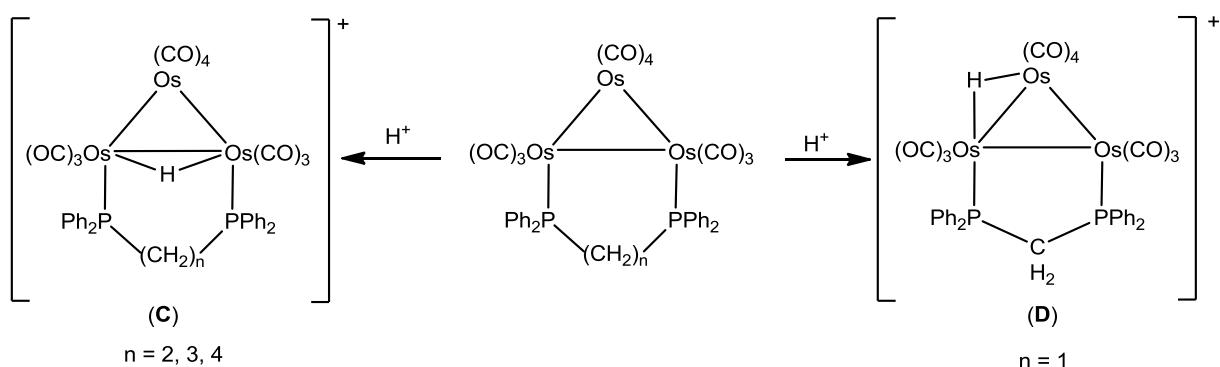
Otro ejemplo de reacciones térmicas es el trabajo realizado por Kabir y colaboradores, [24] quienes mediante el calentamiento del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$  en tolueno se obtuvo el cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$ , resultante de la pérdida de dos carbonilos y la ortometalación de la fosfina, como se observa en el esquema 2.4.



**Esquema 2.4.** Reacción térmica del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ .



La reacción de protonación de los cúmulos del tipo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-difosfina})]$  da la formación de especies catiónicas del tipo  $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\mu\text{-difosfina})]^+$ , en donde se tiene la formación de una especie hidruro en el cúmulo, la cual puede unirse en dos sitios diferentes, dependiendo del valor de n. Como se puede observar en el esquema 2.5, para los complejos con difosfinas del tipo dppe( $n = 2$ ), dppp( $n = 3$ ) y dppb( $n = 4$ ), el isómero más estable es el que contiene al hidruro posicionado en el mismo enlace Os–Os en el que se encuentra unida la fosfina de manera puente (C), mientras que para el caso de dppm ( $n=1$ ) el ligante hidruro se une a uno de los enlaces adyacentes Os–Os donde no se encuentra la fosfina (D). [18]

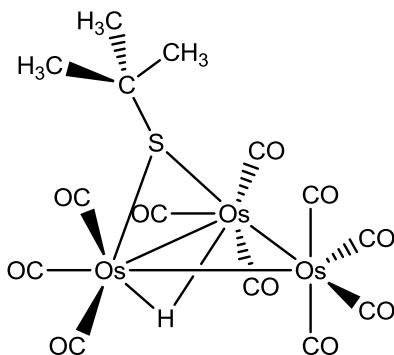


**Esquema 2.5.** Reacción de protonación de cúmulos del tipo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-difosfina})]$ ; difosfina = dppm ( $n = 1$ ), dppe( $n = 2$ ), dppp( $n = 3$ ) y dppb( $n = 4$ ).

## 2.2 Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y mercaptoperíridinas

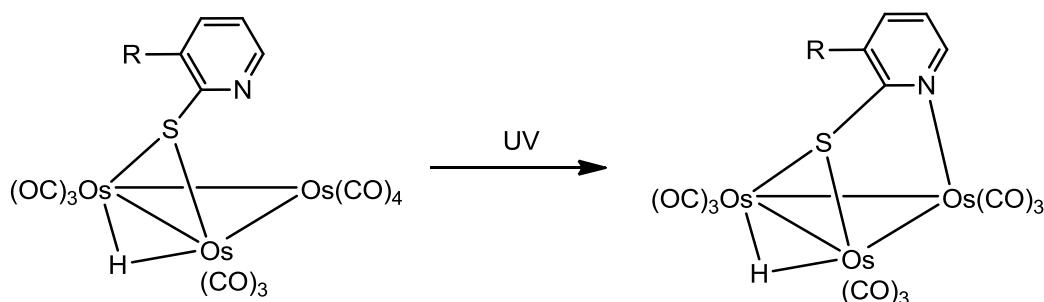
En la literatura hay pocos ejemplos de la reactividad de cúmulos trinucleares de osmio que contienen coordinada una fosfina bidentada con ligantes tiolatos o mercaptoperíridinas; un ejemplo es el trabajo realizado por Monari y colaboradores, [25] quienes sintetizaron los cúmulos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-SC}(\text{CH}_3)_3\}]$  y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11}\}]$ ; adicionando el tiol respectivo HSR ( $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) al cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$  o  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ , en diclorometano a temperatura ambiente. Ambos compuestos fueron caracterizados mediante IR, RMN y, en el caso del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-SC}(\text{CH}_3)_3\}]$  (figura 2.5), se determinó su estructura por rayos X.





**Figura 2.5.** Estructura del compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-SC}(\text{CH}_3)_3\}]$ .

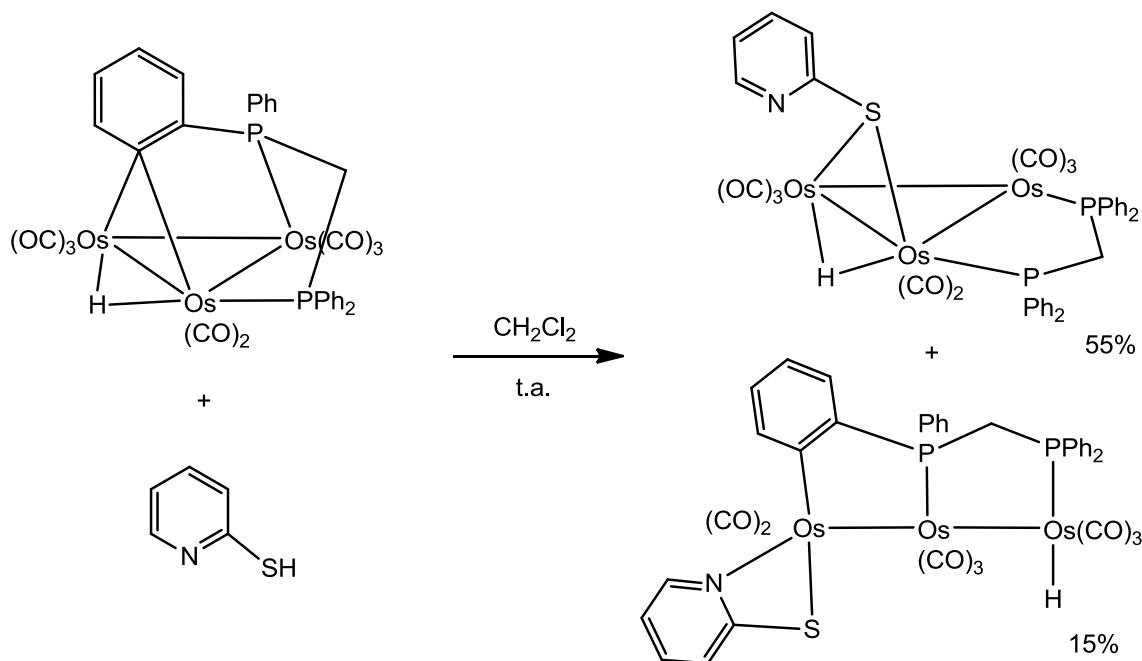
Ainscough y colaboradores [26] descubrieron que al irradiar con luz UV el cúmulo  $\{[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}]\}_2(\mu\text{-SC}_5\text{H}_3\text{NCO}_2)$  se lleva a cabo una reacción de descarbonilación fotoquímica, para formar al compuesto  $[\{[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_9\}(\mu\text{-SC}_5\text{H}_3\text{NCO}_2)\}\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}]$  ( $\text{R} = \{\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}\}\text{O}_2\text{C}$ , OH, H), en donde el átomo de nitrógeno del ligante se coordina al tercer átomo de osmio con la consecuente pérdida de un ligante CO, resultando la coordinación del ligante de forma  $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-S},\text{N}$  como se observa en el esquema 2.6.



**Esquema 2.6.** Descarbonilación fotoquímica del cúmulo  $[\{[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}]\}_2(\mu\text{-SC}_5\text{H}_3\text{NCO}_2)]$ .

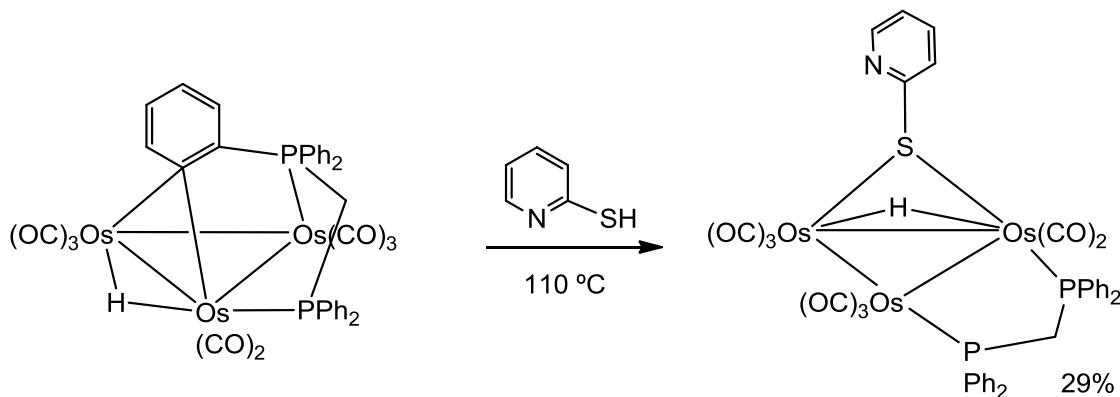
Por otra parte se ha descrito la reacción entre el cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$  y la 2-mercaptopiridina (pySH,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NSH}$ ) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, donde se obtuvieron los compuestos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-pys})(\mu\text{-dppm})]$  y  $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\eta^2\text{-pys})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$ , como se describe en el esquema 2.7. [24,27]





**Esquema 2.7.** Reacción del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$  con la 2-mercaptopiridina.

Raha y colaboradores, [28] lograron llevar a cabo la reacción del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-H})]$  con el ligante 2-mercaptopiridina ( $2\text{-pyS}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NSH}$ ) a una temperatura de  $110\text{ }^\circ\text{C}$  en tolueno a refluxo, dando como resultado el compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNC}_5\text{H}_4)]$  como se observa en el esquema 2.8.



**Esquema 2.8.** Síntesis del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNC}_5\text{H}_4)]$ .

Con base a los antecedentes descritos, en este trabajo de tesis se proponen los siguientes objetivos.



# Objetivos

## *Objetivo general*

Estudiar la reactividad del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppee})]$  con los ligantes 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina,  $\text{HSNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)$  y 2-mercato-6-metilpiridina  $\text{HSNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ , así como su reacción de hidrogenación térmica para analizar la activación de enlaces P–C, C–H, S–H y/o S–C.

## *Objetivos específicos*

1. Sintetizar al  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppee})]$  a partir del cúmulo activado  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$  con la fosfina bidentada 1,1-bis(difenilfosfino)etileno (dppee) bajo condiciones suaves de reacción.
2. Estudiar la reactividad del cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppee})]$  con los ligantes 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina y 2-mercato-6-metilpiridina.
3. Realizar la reacción de hidrogenación térmica con el cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppee})]$ .
4. Caracterizar a los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales como espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ , además de difracción de Rayos X de monocrystal cuando sea posible.

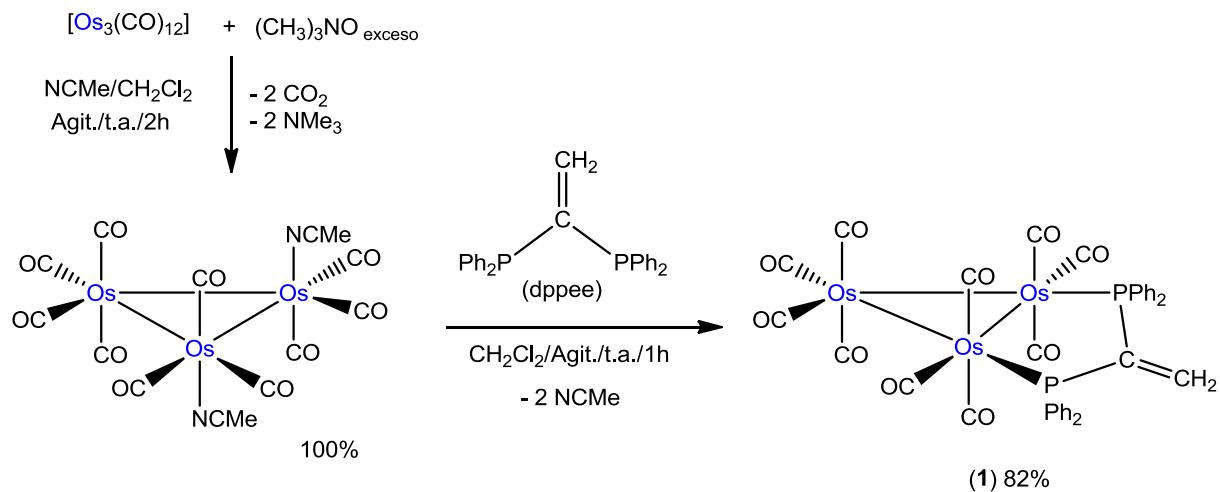


# Resultados y Discusión

## Síntesis del cúmulo $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$ (1)

### 3.1 Síntesis del cúmulo $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$ (1)

El cúmulo activado  $[Os_3(CO)_{10}(NCCH_3)_2]$  se preparó a partir del cúmulo trinuclear  $[Os_3(CO)_{12}]$ , de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura. [29,30] A la mezcla de reacción de formación del cúmulo activado se le adicionó de manera “*in situ*” el ligante difosfina, 1,1-bis(difenilfosfino)etileno (dppee), en una relación estequiométrica 1:1 y se agitó a temperatura ambiente durante 1h. Al finalizar el tiempo de reacción y después de purificar por CCF, se obtuvo como producto mayoritario el compuesto  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$  (1) en un 82% de rendimiento, como se muestra en el esquema 3.1. El resto corresponde a materia prima que no reaccionó. Cabe mencionar que este compuesto ya había sido sintetizado previamente utilizando benceno como disolvente; [23] sin embargo, debido a la toxicidad de este último, se empleó tolueno como disolvente.

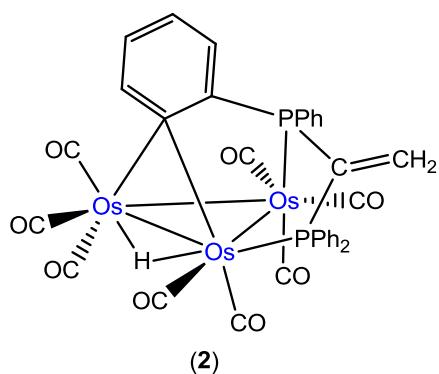


**Esquema 3.1.** Reacción para sintetizar al compuesto  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$  (1).

En el compuesto  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$  (1) la difosfina se coordina de manera puente a un enlace Os–Os, esta estructura fue propuesta de acuerdo a su caracterización

espectroscópica, la cual será discutida más adelante. La separación y purificación del producto obtenido se hizo mediante cromatografía en capa fina, empleando como eluyente una mezcla de hexano/cloroformo 7:3.

Por otro lado, cuando se incrementa el tiempo de reacción a 17 hrs y el resto de las condiciones se mantienen igual, además de obtener el compuesto **1** (30%) se obtiene el compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3P_2, C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2)\}]$  (**2**, 6%). Para este cúmulo se propone que se ha llevado a cabo una reacción de ortometalación de un grupo fenilo de uno de los átomos de fósforo y se encuentra coordinado de forma puente a uno de los enlace Os–Os; lo que implica además la formación de un hidruro puente, como se muestra en el esquema 3.2. La propuesta estructural se realizó con base a su caracterización espectroscópica, la cual se describe más adelante y por comparación con compuestos similares descritos en la literatura [22].



### **Esquema 3.2. Estructura del compuesto**

[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>{μ<sub>3</sub>-κ<sup>3</sup>P<sub>2</sub>C-P(Ph)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)C(=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>2</sub>)}] (2).

### 3.1.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto 1

Los datos del espectro de IR para el compuesto **1** se muestran en la tabla 3.1; en donde se pueden observar las bandas de vibración características de los carbonilos terminales, las cuales se describen entre  $2187-1944\text{ cm}^{-1}$ . También de la tabla se observa que los datos obtenidos son similares a los descritos previamente.



**Tabla 3.1.** Bandas de vibración para la zona de carbonilos para el compuesto **1**.

Compuesto	IR $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})] (\mathbf{1})^*$	2087(m), 2064(d), 2044(h, d), 2025(h, f), 2002(mf, a), 1970(m), 1951(h, m), 1944(m)
$\mathbf{1}^\circ$	2090(m), 2052(f), 2025(h), 2006(mf), 2000(mf), 1970(m), 1950(m), 1940(m)

(m) mediana, (d) débil, (h) hombro, (f) fuerte, (mf) muy fuerte, (a) ancha. \*En celdas de NaCl y solución de

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  $^\circ$ Tomado de la referencia [23], en celdas de NaCl y solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.1.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1**

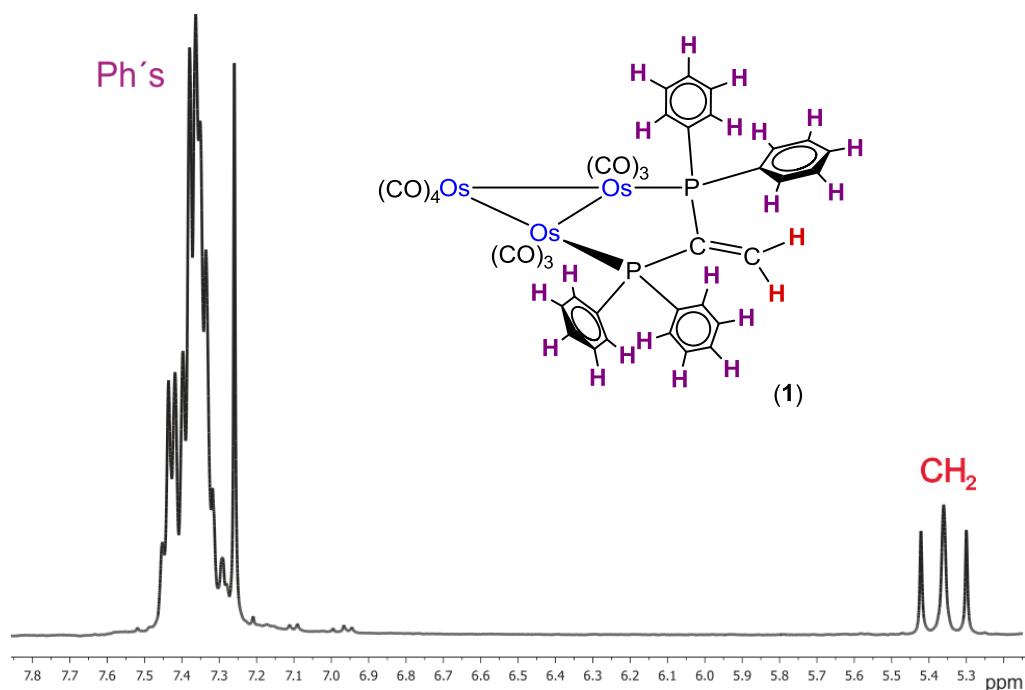
Cabe mencionar que la caracterización de RMN reportada previamente solo describe el  $\delta$  de  $^{31}\text{P}$ , por lo que se decidió caracterizar completamente al compuesto **1** por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en una y dos dimensiones. Los datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  fueron obtenidos a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$  y se resumen en la tabla 3.2. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **1**, figura 3.1, se observa una señal múltiple en 7.37 ppm correspondiente a los protones de los anillos aromáticos de la difenilfosfina; en 5.36 ppm se observa otra señal triple, la cual corresponde a los dos hidrógenos del grupo  $\text{CH}_2$ .

**Tabla 3.2.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **1**.

Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)
 $^1\text{H}$ δ (ppm), $J$ (Hz): 7.37 (m, 20H, Ph), 5.36 (t, 2H, $\text{CH}_2$ ) $^3\text{J}_{^1\text{H}-^{31}\text{P}} = 23.0$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), $J$ (Hz): 189.5 (s, 4C, $\text{C}^1\text{O}$ ), 182.7 (s, 2C, $\text{C}^2\text{O}$ ), 177.0 (s, 2C, $\text{C}^3\text{O}$ ), 169.7 (s, 2C, $\text{C}^4\text{O}$ ), 142.3 (s, 1C, $\text{CH}_2$ ), 132.5 (t, 4C, $\text{C}_i$ ), 132.4 (t, 1C, $\text{C}_q$ ), 131.1 (t, 8C, $\text{C}_o$ ), 129.4 (s, 4C, $\text{C}_p$ ), 127.1 (t, 8C, $\text{C}_m$ ), 3 $\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 5.4$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), $J$ (Hz): -6.6 (s), $^1\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = 24.0$ , $^1\Delta^{12/13}\text{C} = -3.9$ ppb, $^1\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = 27.0$ , $^1\Delta^{12/13}\text{C} = -7.8$ ppb, $^1\text{J}^{31}\text{P}-^{187}\text{Os} = 158.7$ , $^2\text{J}^{31}\text{P}-^{187}\text{Os} = 58.7$			

s, simple; m, múltiple; t, triple; q, cuaternario;  $i$ , ipso;  $o$ , orto;  $m$ , meta;  $p$ , para.

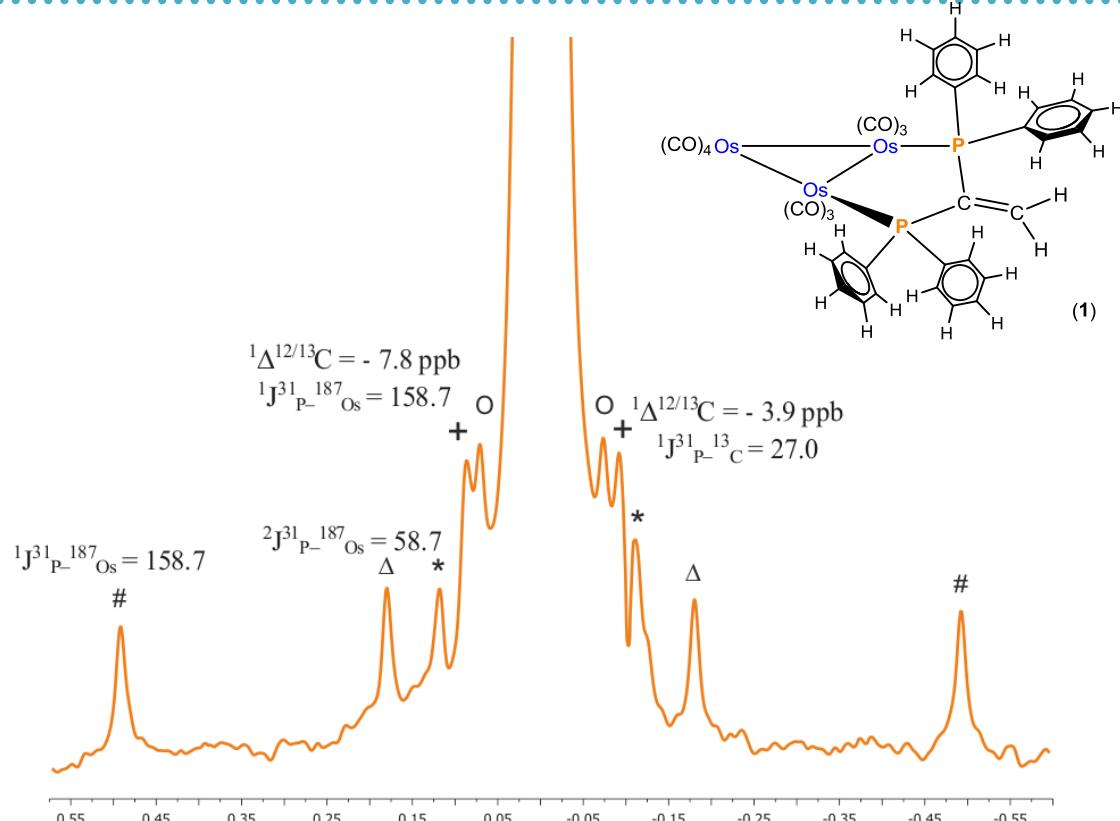




**Figura 3.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (**1**).

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se observó una señal simple en  $-6.6$  ppm, la cual corresponde a los dos átomos de fósforo equivalentes presentes en el compuesto **1**. En la señal de fósforo se observan señales satélites externas, como se muestran en la figura 3.2, y corresponden al acoplamiento de los átomos de fósforo a 1 y 2 enlaces con los núcleos activos de  $^{187}\text{Os}$ , con magnitudes de 158.7 y 58.7 Hz, respectivamente. [31] Además se observan otros dos pares de satélites con un acoplamiento de 27.0 y 24.0 Hz que de acuerdo a sus magnitudes, corresponden a los acoplamientos a un enlace con los  $\text{C}_i$  y  $\text{C}_q$  de la fosfina respectivamente; estas señales se encuentran distribuidas de forma no simétrica alrededor de la señal de fósforo debido al efecto isotopomérico  $^{12/13}\text{C}$  [31], lo cual confirma que éstas son debidas al acoplamiento con núcleos de carbono y los efectos isotopoméricos encontrados desplazados a frecuencias bajas son de  $-7.8$  y  $-3.9$  ppb para cada una de las satélites mencionadas.



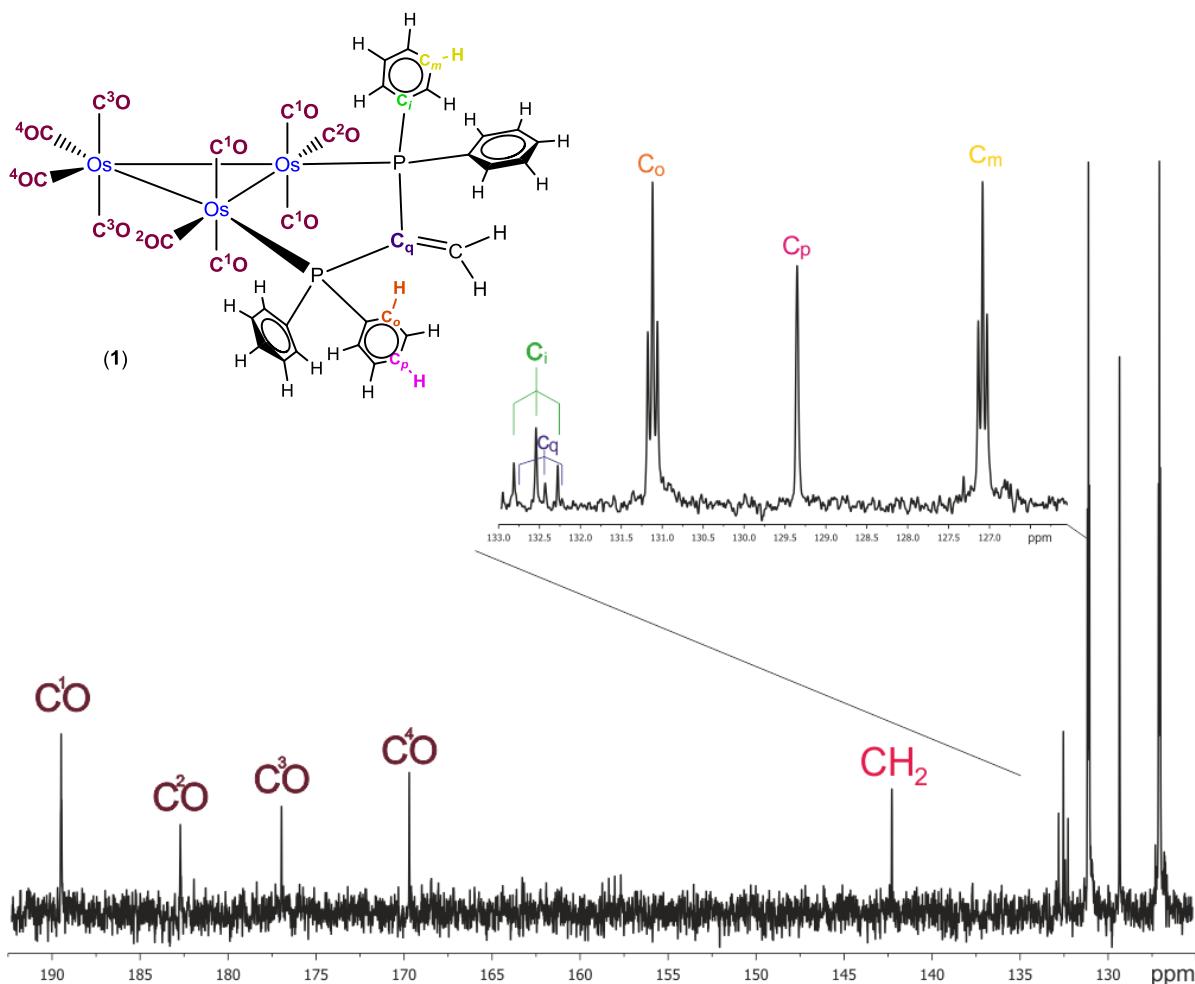


**Figura 3.2.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (1).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , figura 3.3, en la zona de los carbonilos metálicos se pueden observar cuatro señales correspondientes a los CO no equivalentes; dependiendo de su intensidad y la orientación espacial en la molécula se asignan de la siguiente forma, en 189.5 ppm  $\text{C}^1\text{O}$ , en 182.7 ppm  $\text{C}^2\text{O}$ , en 177.0 ppm  $\text{C}^3\text{O}$  y en 169.7 ppm  $\text{C}^4\text{O}$ . También se puede observar una señal simple en 142.3 ppm, la cual corresponde al carbono del grupo  $\text{CH}_2$ . En la zona de los aromáticos se observan una señal triple en 132.5 ppm la cual corresponde a los cuatro carbonos *ipso*, en 132.4 ppm hay una señal triple con menor intensidad la cual corresponde a un carbono cuaternario, en 131.1 ppm aparece la señal triple que corresponde a los ocho carbonos *ortho*, en 129.4 ppm hay una señal simple la cual corresponde a los cuatro carbonos *para* y la última señal triple que aparece en 127.1 ppm corresponde a los ocho carbonos *meta*.

Para corroborar la asignación correcta de las señales se llevaron a cabo experimentos en dos dimensiones HSQC (figura 3.4) y HMBC (figura 3.5). El experimento HSQC permitió llevar a

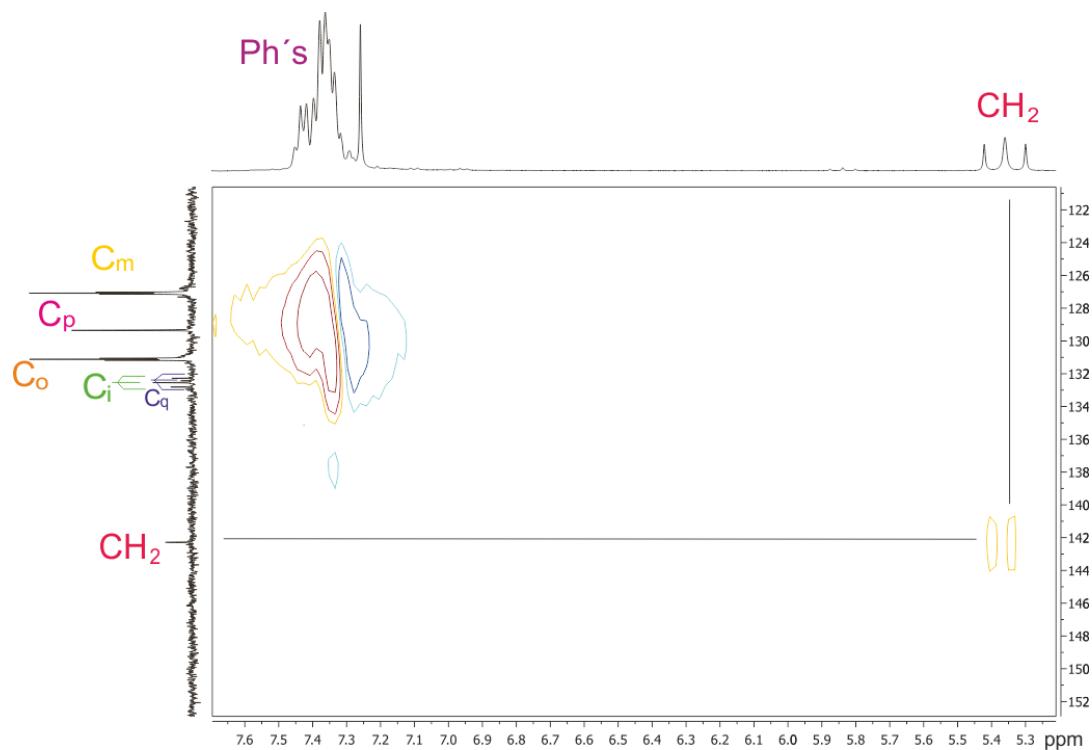
cabo la asignación del carbono del grupo  $=\text{CH}_2$ , debido a que en el espectro se observa una correlación entre la señal en 5.36 ppm de RMN de  $^1\text{H}$  y la señal en 142.3 ppm de RMN de  $^{13}\text{C}$ .



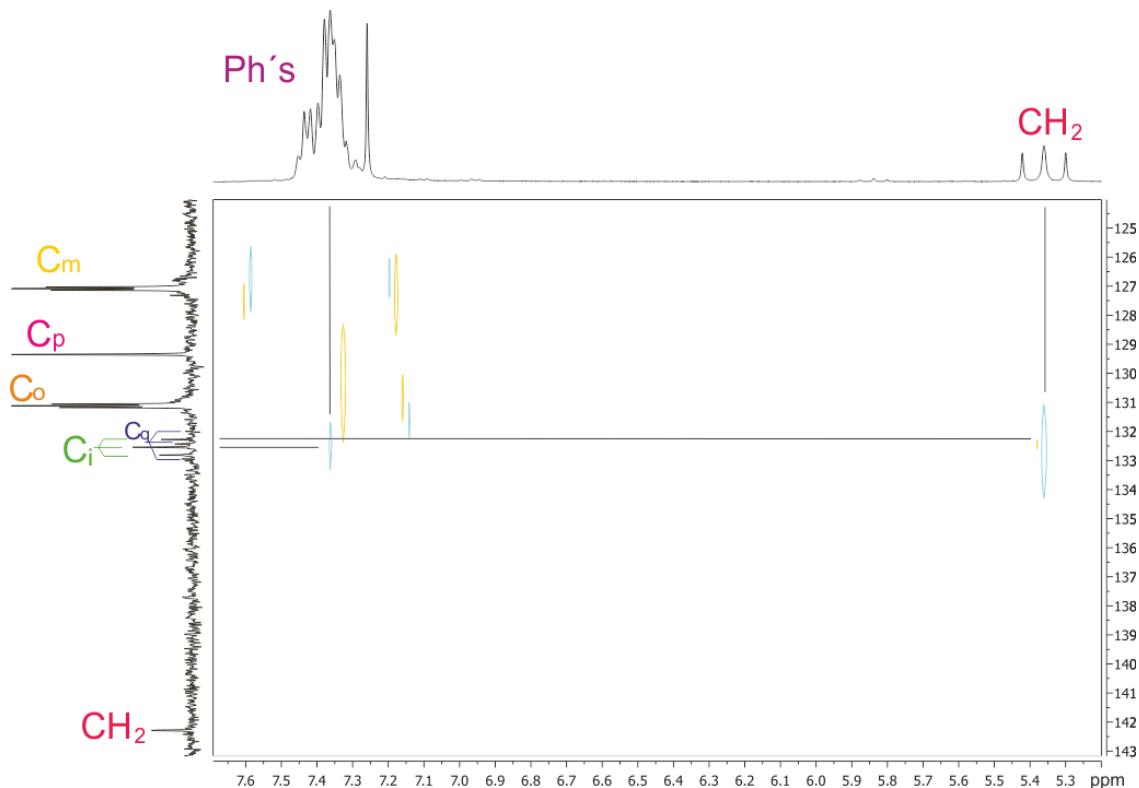
**Figura 3.3.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (1).

Con el experimento HMBC se pudo realizar la asignación del carbono cuaternario del enlace doble; debido a que en el espectro se observa una correlación entre la señal en 5.36 ppm de RMN de  $^1\text{H}$  y la señal en 132.4 ppm en RMN de  $^{13}\text{C}$ ; además de poder llevar a cabo la asignación de los carbonos *ipso* del grupo fenilo, en donde se observa una correlación entre la señal en 7.37 ppm de RMN de  $^1\text{H}$  y la señal en 132.5 ppm de RMN de  $^{13}\text{C}$ .





**Figura 3.4.** Espectro HSQC de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (1).



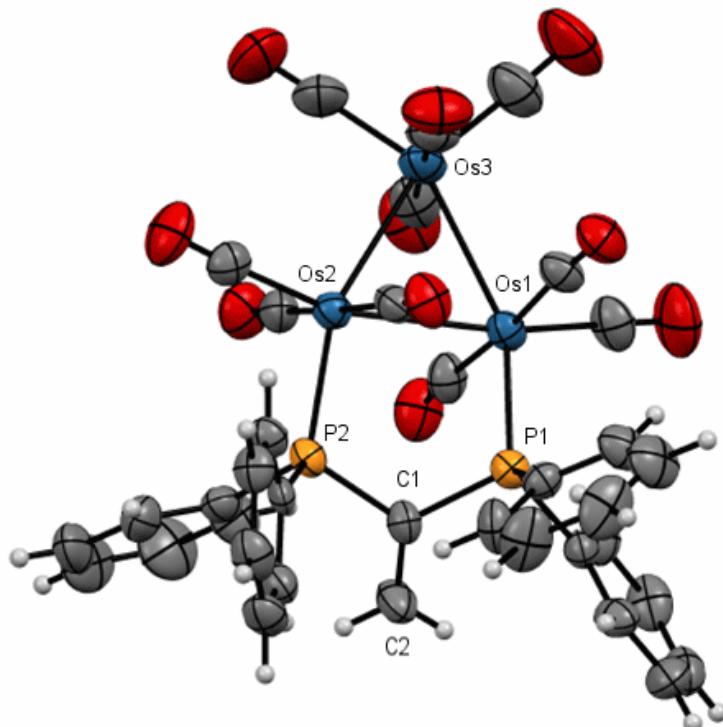
**Figura 3.5.** Espectro HMBC de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (1).



### 3.1.3 Análisis estructural del compuesto $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (1)

Los cristales apropiados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocrystal del compuesto **1**, se obtuvieron mediante evaporación lenta a baja temperatura de una solución de cloroformo. Se confirmó la estructura del compuesto  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**1**), en el estado sólido. Nuevamente cabe resaltar que la estructura molecular de **1** ya había sido descrita [23], sin embargo el  $R$  descrito es de 8.5%, la estructura que aquí se muestra tiene un  $R = 4.86\%$ , lo que permite tener una mayor precisión de los datos estructurales obtenidos.

En la figura 3.6 se muestra la estructura molecular de **1**, en donde se puede observar que la difosfina se encuentra coordinada de manera puente a dos átomos metálicos en el cúmulo y orientada en el mismo plano en el que se encuentran los tres átomos de osmio; se determinó que por arriba del plano de los tres átomos de osmio se encuentra un átomo de fosforo (P1), con un distancia de  $0.364\text{\AA}$  y el otro átomo de fosforo (P2) se encuentra por debajo del plano de átomos metálicos con una distancia de  $0.391\text{\AA}$ .



**Figura 3.6.** Estructura molecular de rayos X del compuesto **1**.



Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **1** se muestran en la tabla 3.3, en donde se puede observar que las distancias de enlace Os–Os tienen una mayor precisión y confiabilidad en relación con las distancias ya descritas. De los datos obtenidos se puede observar que la distancia de enlace Os<sub>2</sub>–Os<sub>3</sub> es más larga que la otras dos, con una distancia de 2.8806(5) Å; este alargamiento pudiera ser debido a la presencia de un efecto de tensión por la formación de un anillo de 5 miembros al coordinarse la difosfina; mientras que la distancia intermedia es de 2.8689(4) Å y corresponde al enlace Os<sub>1</sub>–Os<sub>2</sub>; en el cual se encuentra unida la difosfina, y la distancia de enlace entre Os<sub>1</sub>–Os<sub>3</sub> es la más corta con 2.8616(5) Å. Este mismo comportamiento lo presenta el compuesto análogo [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>{μ–Ph<sub>2</sub>PCH(Me)PPh<sub>2</sub>}]. [22]

**Tabla 3.3.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura del compuesto **1**.

Distancias de enlace (Å)	<b>1</b>	<b>1</b> [23]	Ángulos de enlace (°)	<b>1</b>	<b>1</b> [23]
Os(1)-Os(2)	2.8689(4)	2.863(1)	Os(1)-Os(2)-Os(3)	59.697(12)	59.9(1)
Os(1)-Os(3)	2.8616(5)	2.864(1)	Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.949(11)	60.2(1)
Os(2)-Os(3)	2.8806(5)	2.874(1)	Os(3)-Os(1)-Os(2)	60.354(12)	59.9(1)
Os(1)-P(1)	2.318(2)	2.329(5)	P(2)-C(1)-P(1)	118.0(4)	115.0(9)
Os(2)-P(2)	2.327(2)	2.334(5)	C(2)-C(1)-P(1)	120.8(6)	122.0(16)
P(1)-C(1)	1.839(8)	1.810(21)	C(2)-C(1)-P(2)	120.8(6)	117.1(16)
P(2)-C(1)	1.835(7)	1.917(18)	P(1)-Os(1)-Os(2)	94.98(5)	95.2(1)
C(1)-C(2)	1.322(11)	1.486(32)	P(1)-Os(1)-Os(3)	153.89(5)	89.5(1)
Os(1)-C(11)	1.950(10)	1.867(24)	P(2)-Os(2)-Os(1)	89.69(5)	154.1(1)
Os(1)-C(12)	1.913(9)	1.905(21)	P(2)-Os(2)-Os(3)	148.03(5)	148.0(1)
Os(1)-C(13)	1.930(9)	1.896(19)			
Os(2)-C(21)	1.937(9)	1.875(23)			
Os(2)-C(22)	1.891(9)	1.910(19)			
Os(2)-C(23)	1.932(9)	1.911(19)			
Os(3)-C(31)	1.939(11)	1.876(21)			
Os(3)-C(32)	1.893(11)	1.910(26)			
Os(3)-C(33)	1.941(11)	1.939(28)			
Os(3)-C(34)	1.905(11)	1.985(32)			
P(1)-C(51)	1.820(8)	1.859(16)			
P(1)-C(41)	1.836(8)	1.855(13)			
P(2)-C(71)	1.816(7)	1.829(16)			
P(2)-C(61)	1.840(7)	1.813(14)			



### 3.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3\mathcal{P}_2\text{C-P(Ph)}(\text{C}_6\mathcal{H}_4)\text{C}(\text{=CH}_2)(\text{PPh}_2)\}]$ (2)

Los datos del espectro de IR para el compuesto 2 se muestran en la tabla 3.4; en donde se pueden observar las bandas de vibración características de los carbonilos terminales, las cuales se describen entre 2088-1940  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla 3.4.** Bandas de vibración para la zona de carbonilos para el compuesto 2.

Compuesto	IR $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$
2	2088(s), 2057(h), 2043(m), 2034(h), 1993(f), 1975(m,f), 1940(h,m)

(m) mediana, (d) débil, (h) hombro, (f) fuerte, (mf) muy fuerte, (a) ancha,

#### 3.2.1 Caracterización por RMN de $^1\mathcal{H}$ y $^{31}\mathcal{P}\{^1\mathcal{H}\}$ del compuesto 2

El compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3\mathcal{P}_2\text{C-P(Ph)}(\text{C}_6\mathcal{H}_4)\text{C}(\text{=CH}_2)(\text{PPh}_2)\}]$  (2) se obtuvo en una cantidad muy pequeña y no fue posible aislarlo puro, ya que al intentar separarlo éste empieza a descomponer en la placa cromatográfica, por lo que su propuesta estructural fue hecha solamente a través del análisis de la mezcla de reacción por IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , los datos que se observan en la tabla 3.5, fueron comparados con compuestos similares descritos en la literatura. [22]

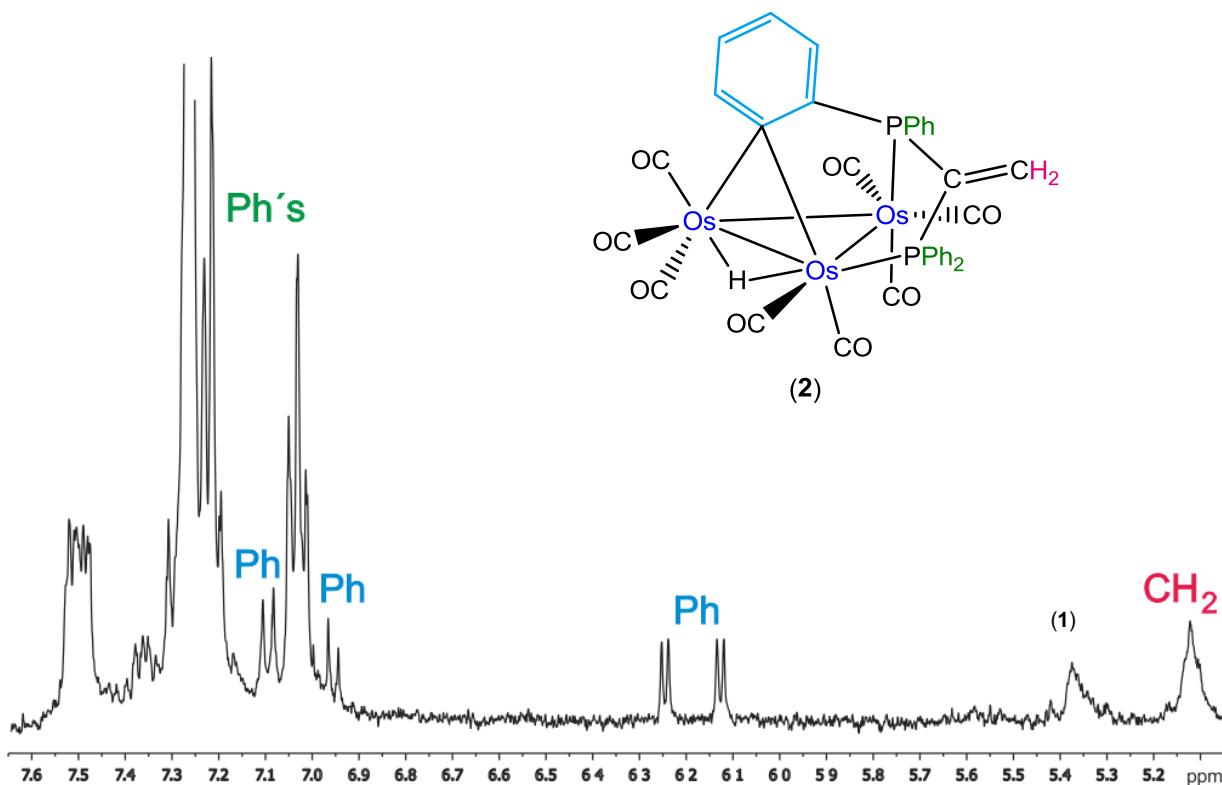
**Tabla 3.5.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$ , y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 2.

Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm)
	7.50 (m, 2H, Ph) 7.29 (m, 5H, Ph) 7.21 (m, 4H, Ph) 7.09 (d, 1H, Ph) $^3J_{^1\text{H}-^1\text{H}} = 8.9$ 7.03 (m, 4H, Ph) 6.95 (d, 1H, Ph) $^3J_{^1\text{H}-^1\text{H}} = 8.9$ 6.24 (d, 1H, Ph) $^3J_{^1\text{H}-^1\text{H}} = 6.0$	6.12 (d, 1H, Ph) $^3J_{^1\text{H}-^1\text{H}} = 6.0$ 5.12 (t, 2H, $\text{CH}_2$ ) $^3J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}} = 17.8$ -11.14 (d, 1H, Os-H-Os) $^2J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}_A} = 34.6$ $^3J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}_B} = 1.6$

d, doble; m, múltiple

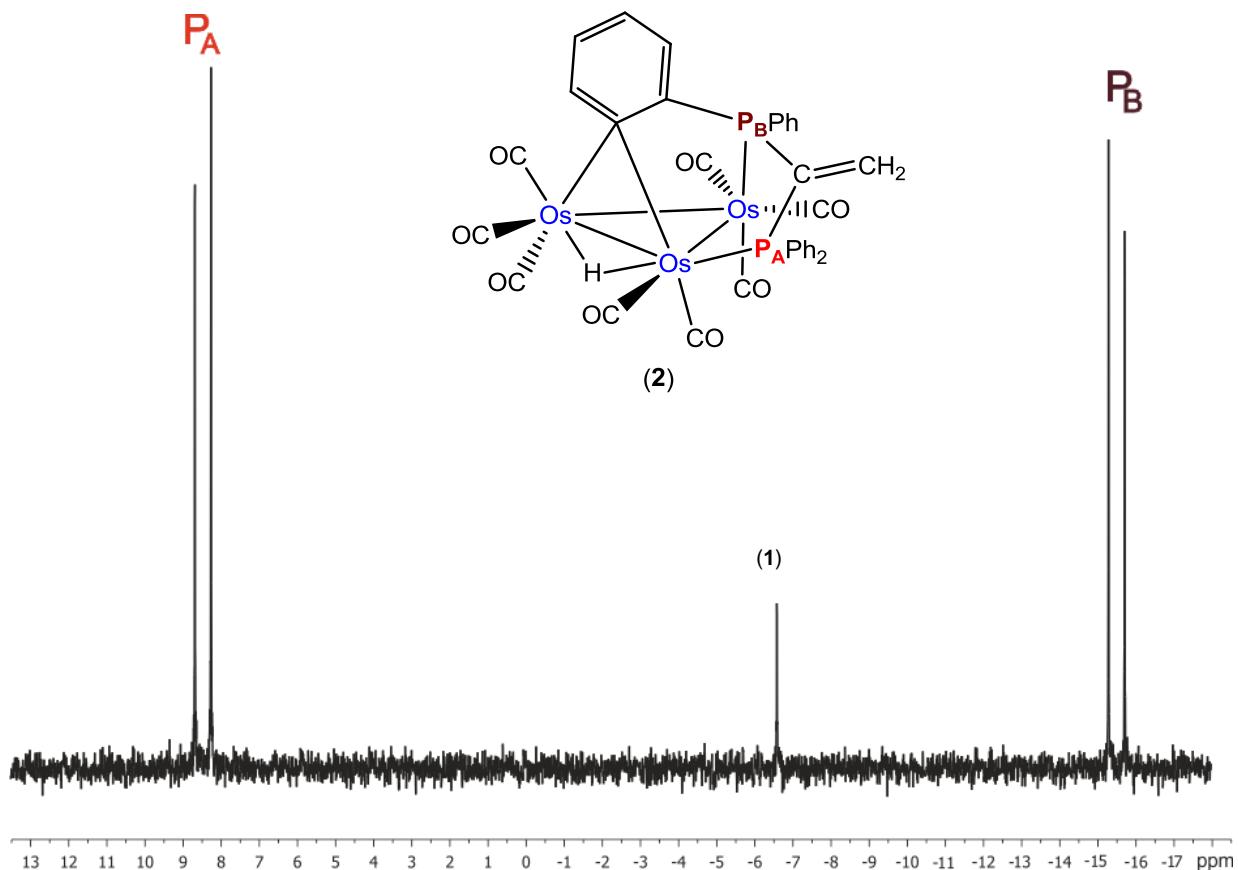


En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **2** se observaron varias señales múltiples en la región de aromáticos entre 7.50 y 7.03 ppm que corresponden a los 15H de los anillos aromáticos unidos a los átomos de fósforo, mientras que se tienen 2 señales dobles en 7.09 y 6.95 ppm ambas con constantes de acoplamiento de 8.9 Hz y dos señales dobles en 6.24 y 6.12 ppm con constantes de acoplamiento de 6.0 Hz, estas 4 señales desplazadas a frecuencias bajas integran cada una para 1H, lo que permite asignarlas al anillo ortometalado; sin embargo no pueden ser asignadas inequívocamente. En 5.12 ppm se observó una señal triple con una constante de acoplamiento de 17.8 Hz que se asigna al grupo  $=\text{CH}_2$  exocíclico, el desplazamiento químico de esta señal permite proponer que el fragmento de la olefina permanece sin cambio. También se observó una señal doble de dobles en -11.14 ppm que corresponde al hidruro metálico que está unido de manera puente a un enlace Os–Os, el cual se propone se generó por la ortometalación de un anillo aromático, y presenta una constante de acoplamiento de 34.6 Hz, característica de un acoplamiento *trans* a 2 enlaces  $^1\text{H}$ – $^{31}\text{P}$  y un acoplamiento muy pequeño de 1.6 Hz el cual debe ser a un acoplamiento a más larga distancia.



**Figura 3.7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de aromáticos y metileno del compuesto **2**

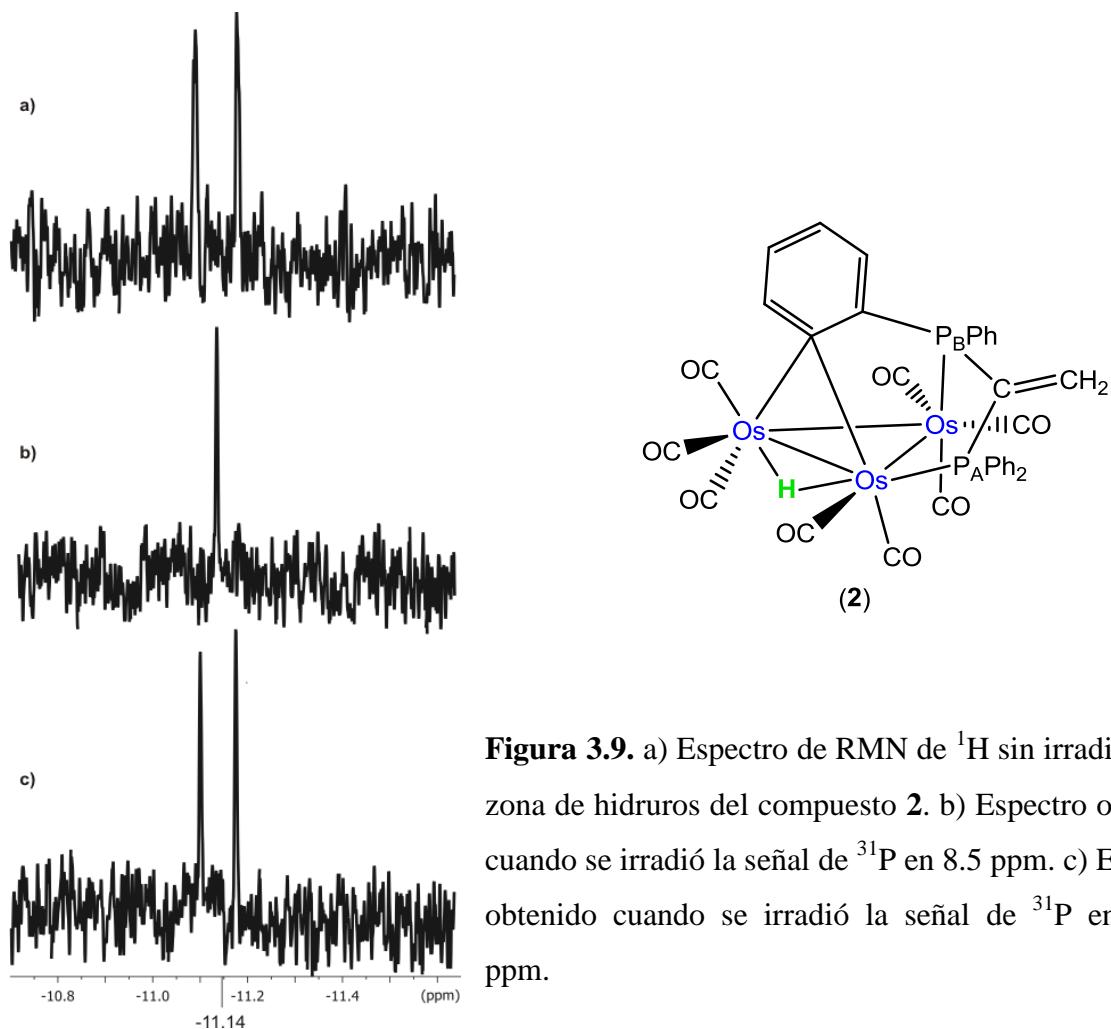
En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2**, figura 3.8, se observa el sistema AB para los fósforos no equivalentes del compuesto, la señal en 8.5 ppm la cual corresponde al átomo de fósforo (A) y la señal en  $-15.51$  ppm corresponde al átomo de fósforo (B). La señal intermedia que aparece en  $-6.5$  ppm corresponde al compuesto **1**.



**Figura 3.8.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3\text{P}_2, \text{C}-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2)\}]$  **(2)**.

La asignación de los átomos de fósforo así como de las constantes de acoplamiento de la señal del hidruro se realizó mediante experimentos de irradiación selectiva de  $^{31}\text{P}$ . En la figura 3.9 (a) se muestra el espectro sin irradiar en la zona de hidruros metálicos, en donde se observa la señal doble de dobles en  $-11.14$  ppm. En el espectro (b) se muestra la señal en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  cuando se irradió la señal simple en 8.5 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , en

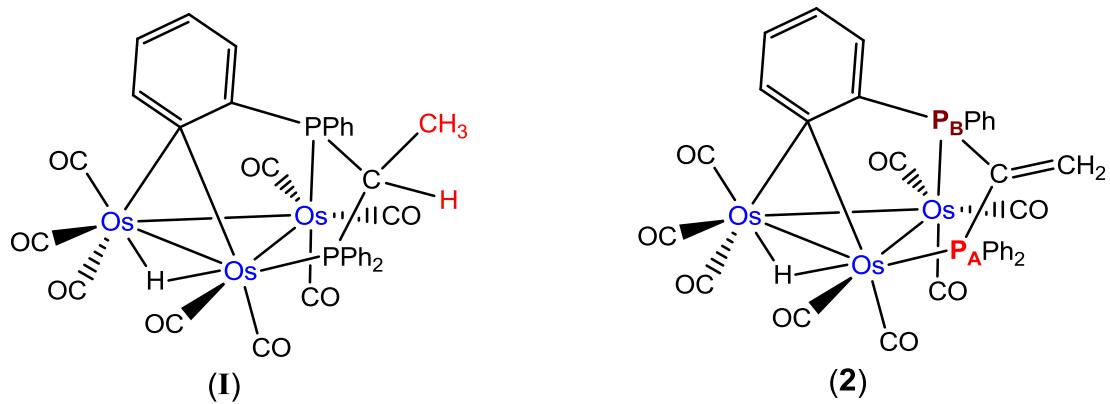
donde se observa que la señal se vuelve una señal simple, ya que ha perdido el acoplamiento con el átomo de fósforo asignado como (A); y en (c) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido cuando se irradió la señal en  $-15.5$  ppm de  $^{31}\text{P}$ , la cual pierde el acoplamiento pequeño y mantiene el acoplamiento de mayor magnitud y por lo tanto corresponde al átomo de fósforo (B).



**Figura 3.9.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **2**. b) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $8.5$  ppm. c) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $-15.5$  ppm.

La estructura del compuesto **2**, ha sido propuesta por comparación con algunos ejemplos reportados en la literatura [33]; así los datos obtenidos se han podido comparar con la especie  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3\text{P}_2, \text{C}-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu-\text{H})]$  (**I**) (figura 3.10) en la que se observa que en su estructura en lugar del grupo  $=\text{CH}_2$  se encuentra un hidrógeno y un grupo  $\text{CH}_3$ , de acuerdo al espectro de RMN de  $^1\text{H}$  descrito [4.77 ppm (m, CH) y 0.51 ppm (dt,  $\text{CH}_3$ )] [22],

cabe mencionar que en el espectro de  $^1\text{H}$  de **2**, no existe ninguna señal en la zona alrededor de 4.77 ppm, por lo que esto permite proponer que el doble enlace exocíclico se mantiene.



**Figura 3.10.** Compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3P_2, C-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}(\mu-\text{H})]$  (1) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3P_2, C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2)\}]$  (2).



# Reactividad del cúmulo [ $Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)$ ] con mercaptopiridinas y dihidrógeno

## 4.1 Reactividad de 1 con mercaptopiridinas

La reactividad de los cúmulos metálicos con diferentes ligantes que contienen heteroátomos ha permitido realizar estudios comparativos entre diferentes especies metálicas, establecer patrones de reactividad y formas de coordinación. Debido a que los ligantes 2-mercaptopiridina tiene una fuerte tendencia a enlazarse a metales de transición con diferentes modos de coordinación se estudió la reactividad de los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina con el cúmulo  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (1).

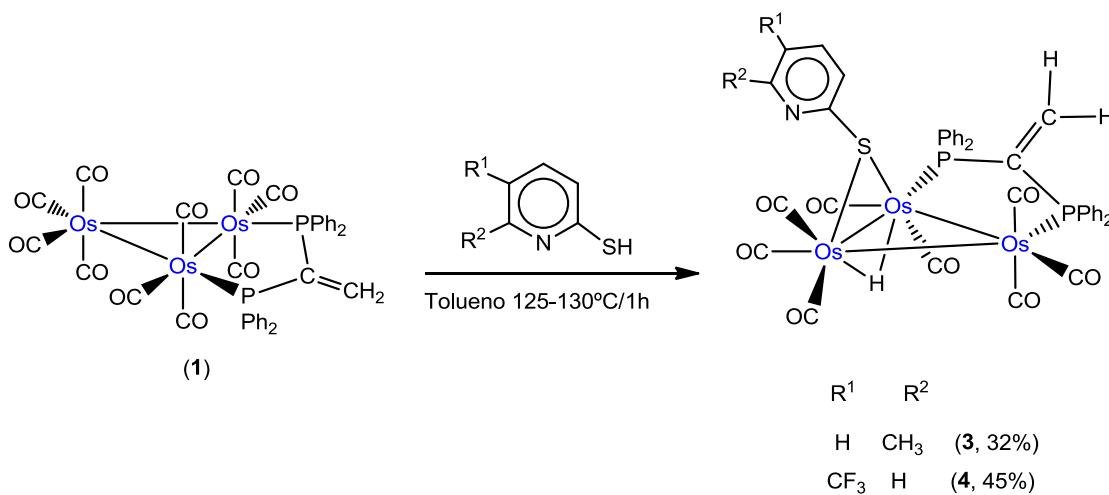
### 4.1.1 Síntesis de los cúmulos $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CH_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (3) y $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CF_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (4)

La síntesis de los compuestos  $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CH_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (3) y  $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CF_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (4) se llevó a cabo empleando el cúmulo  $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (1) y a los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina o 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina respectivamente; como se muestra en el esquema 4.1.

En ambos compuestos se observa que solamente se da la coordinación del fragmento ( $\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CH_3)$  o  $CF_3$ ), a través del átomo de azufre de manera puente a un enlace Os–Os, generado por la ruptura del enlace S–H, mismo enlace en el que se da la formación del hidruro puente. Bajo las condiciones empleadas no se observó la coordinación del átomo de nitrógeno del anillo piridínico al tercer átomo de osmio, lo cual se ha observado en reacciones ya estudiadas con cúmulos de osmio y estos mismos ligantes [34]. Para cada caso la separación y purificación de la mezcla de reacción se hizo mediante cromatografía en capa



fina, empleando como eluyente una mezcla de hexano/diclorometano 7:3.



**Esquema 4.1.** Reacción para sintetizar los compuestos **3** y**4**.

#### 4.1.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto **3**

Los datos de IR para el compuesto **3** se muestran en la tabla 4.1; donde se pueden observar las bandas de vibración características de los carbonilos terminales.

**Tabla 4.1.** Bandas de vibración para la zona de carbonilos del compuesto **3**.

Compuesto	IR $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$
<b>3</b>	2087 (m), 2024 (h, m), 2202 (mf, a), 1970 (h), 1951 (f, a)

(f) fuerte, (m) mediana, (mf) muy fuerte, (a) ancha, (h) hombro.

En celdas de NaCl y en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### 4.1.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  fueron obtenidos a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ , para el compuesto **3**, se muestran en la tabla 4.2.



**Tabla 4.2.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **3**.

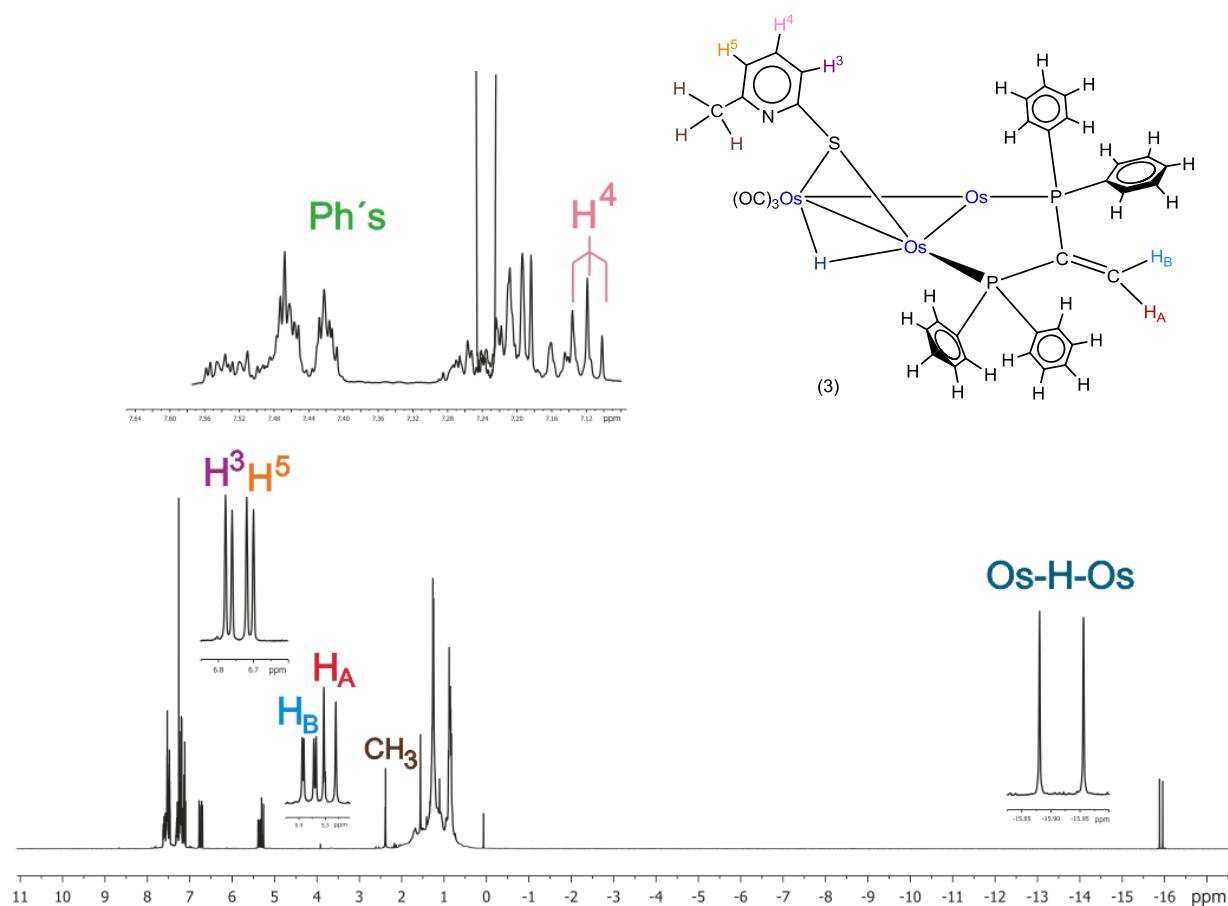
Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz) $(^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ [ $^4\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ ] [ $^5\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ ]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)
 $^1\text{H}$ peaks: 7.61 (m, 2H, Ph), 7.50 (m, 8H, Ph), 7.29 (m, 2H, Ph), 7.20 (m, 8H, Ph), 7.12 (t, 1H, $\text{H}^4$ ), $^3\text{J}_{\text{H}^1-\text{H}^4}=7.60$ ; 6.77 (d, 1H, $\text{H}^3$ ), $^3\text{J}_{\text{H}^1-\text{H}^3}=7.51$ ; 6.71 (d, 1H, $\text{H}^5$ ), $^3\text{J}_{\text{H}^1-\text{H}^5}=7.74$ ; 5.36 (dd, 1H, $\text{H}_\text{B}$ ), $^3\text{J}_{\text{H}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{B}}=18.1$ , $^3\text{J}_{\text{H}_\text{B}-^{31}\text{P}_\text{B}}=3.0$ ; 5.28 (d, 1H, $\text{H}_\text{A}$ ), $^3\text{J}_{\text{H}_\text{B}-^{31}\text{P}_\text{B}}=18.0$ ; 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), -15.92 (d, 1H, Os-H-Os), $^2\text{J}_{\text{H}^1-\text{H}^{31}\text{P}}=30.2$ .	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ peaks: 193.4 (d, 1C, $\text{C}^3\text{O}$ ), $^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}=7.0$ ; 189.6 (d, 1C, $\text{C}^3\text{O}$ ), $^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}=5.9$ ; 186.7 (d, 1C, $\text{C}^1\text{O}$ ), $^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}=8.1$ ; 184.2 (s, 1C, $\text{C}^5\text{O}$ ); 179.8 (s, 1C, $\text{C}^6\text{O}$ ); 178.6 (d, 1C, $\text{C}^2\text{O}$ ), $^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}=4.59$ ; 174.0 (s, 1C, $\text{C}^4\text{O}$ ); 172.6 (d, 1C, $\text{C}^2\text{O}$ ), $^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}=2.8$ ; 134.2 (d, 2C, $\text{C}_o$ ) (12.01); 134.0 (d, 2C, $\text{C}_o$ ) (10.65); 132.9 (d, 2C, $\text{C}_o$ ) (10.63); 131.6 (d, 2C, $\text{C}_o$ ) (11.65); 131.3 (d, 1C, $\text{C}_p$ ) [1.96]; 131.2 (d, 1C, $\text{C}_p$ ) [2.07]; 130.6 (d, 1C, $\text{C}_p$ ) [2.15]; 130.2 (d, 1C, $\text{C}_p$ ) [1.66]; 129.0 (d, 2C, $\text{C}_m$ ) {10.34}; 129.0 (d, 2C, $\text{C}_m$ ) {10.17}; 128.2 (d, 2C, $\text{C}_m$ ) {10.69}; 127.5 (d, 2C, $\text{C}_m$ ) {10.53}; 23.4 (s, 1C, $\text{CH}_3$ )	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ peaks: -2.0 (d, 1P, $\text{P}_A$ ); -3.8 (d, 1P, $\text{P}_B$ ), $^2\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{B}}=90.8$	

d, doble; dd, doble de dobles; m, múltiple; t, triple; s, simple; *o*, orto; *m*, meta; *p*, para.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3**, figura 4.1, se observa una señal múltiple en 7.44 ppm la cual corresponde a los protones de los anillos aromáticos de los grupos difenilfosfina; también se observan los hidrógenos de la mercaptopyridina que se asignan de acuerdo a su multiplicidad; una señal triple en 7.12 ppm se asigna al  $\text{H}^4$ , una señal doble en 6.77 ppm para el  $\text{H}^3$  y otra señal doble en 6.71 ppm para el  $\text{H}^5$ ; los hidrógenos del grupo  $\text{CH}_2$ , químicamente no equivalentes, se observan como una señal doble de dobles en 5.36 ppm para  $\text{H}_\text{B}$  y una señal doble en 5.28 ppm para  $\text{H}_\text{A}$ ; en 2.38 ppm se observa una señal simple la cual



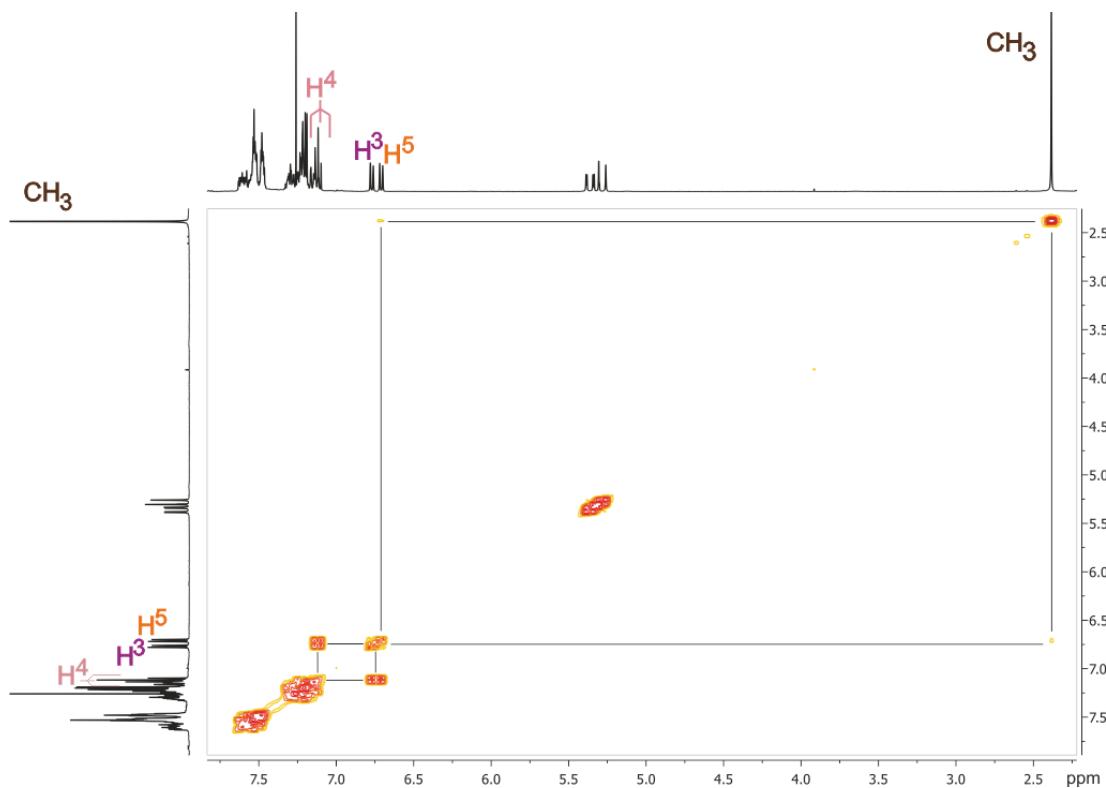
corresponde a los tres hidrógenos del grupo  $\text{CH}_3$ ; y a frecuencias bajas en  $-15.92$  ppm se observa una señal doble la cual corresponde al hidruro metálico en el compuesto.



**Figura 4.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1\text{S}-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (3).

En el espectro de dos dimensiones de RMN gCOSY  $^1\text{H}-^1\text{H}$  del compuesto 3, figura 4.2, se muestra la correlación entre las señales en 6.77 ppm, 6.71 ppm y 7.12 ppm, con lo que se pudo observar que estas tres señales pertenecen al mismo ligante, por lo que confirma la asignación a los tres átomos de hidrógeno del grupo mercaptopyridina; también se observa una correlación entre las señales en 2.38 y 6.71 ppm con lo cual se ha podido asignar a los átomos de hidrógeno del grupo  $\text{CH}_3$  y confirmar la asignación para  $\text{H}^5$ .





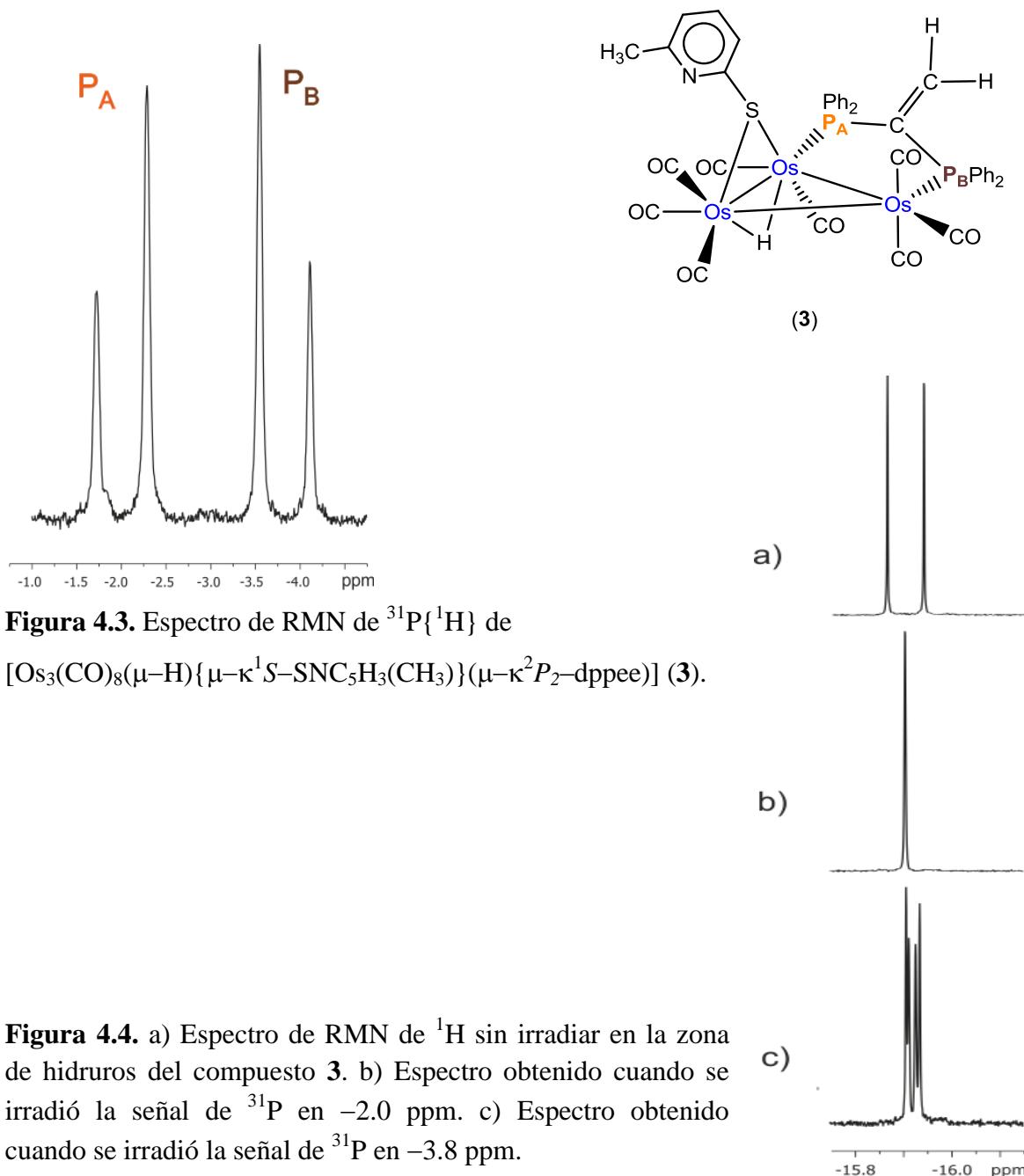
**Figura 4.2.** Espectro de RMN gCOSY de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^1\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (3).

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , figura 4.3, se observa el sistema AB para los átomos de fósforo no equivalentes del compuesto, se tiene una señal en  $-2.0$  ppm la cual corresponde al átomo de fósforo (A) y una señal en  $-3.8$  ppm correspondiente al átomo de fósforo (B).

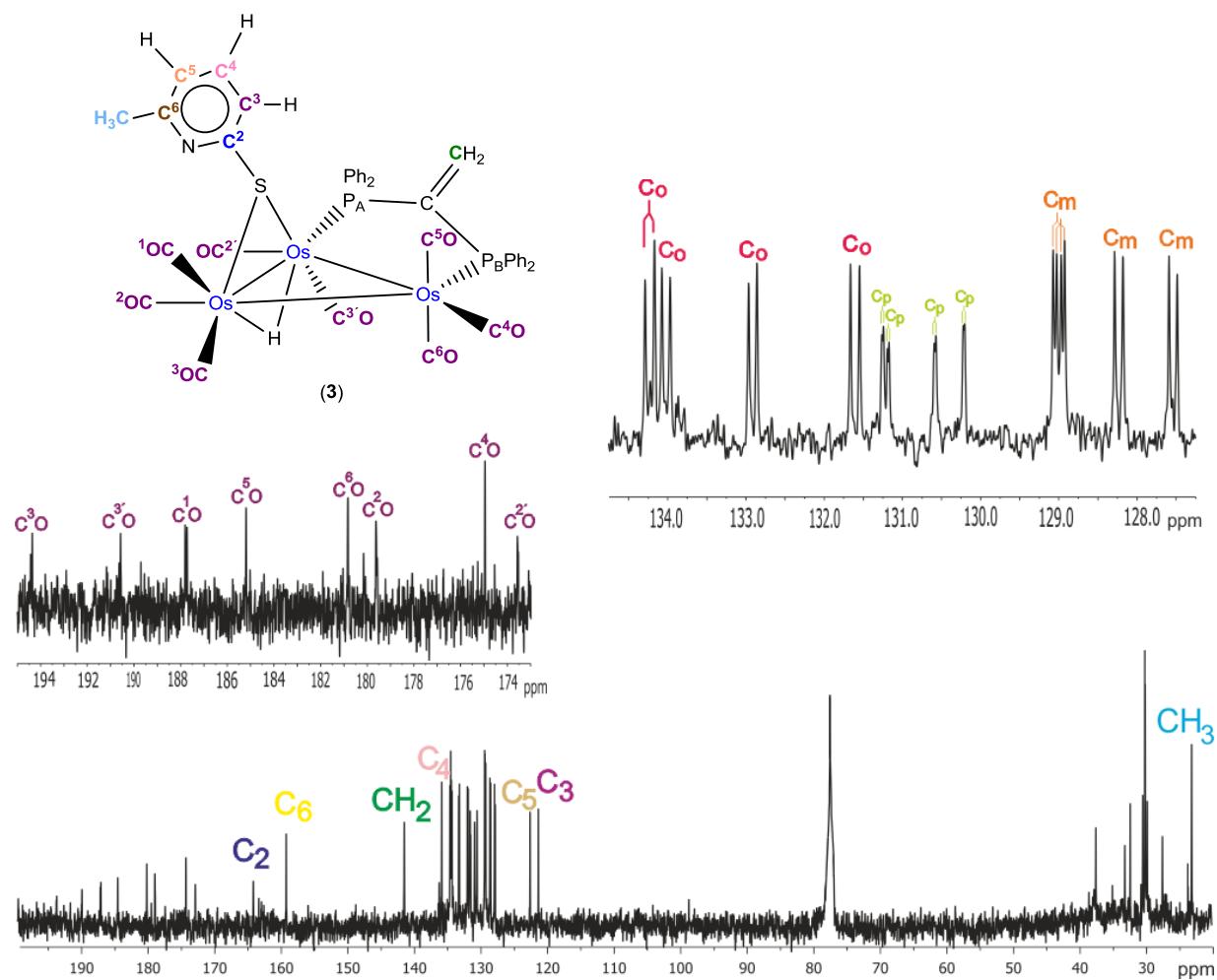
Para la asignación inequívoca de las señales de fósforo se llevaron a cabo experimentos de irradiación selectiva heteronuclear de  $^{31}\text{P}$ , como se muestra en la figura 4.4, en (a) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de hidruros sin irradiar, en donde se observa una señal doble en  $-15.92$  ppm, la cual corresponde al hidruro que se encuentra unido de manera puente a un enlace metálico del círculo; en (b) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , la señal en  $-2.0$  ppm, en donde se observa que la señal doble ha perdido la multiplicidad y se observa ahora como señal simple, lo que significa que la señal en  $-2.0$  ppm corresponde al átomo de fósforo ( $\text{P}_A$ ) que es el que se encuentra más cerca del hidruro metálico, ya que se ha perdido el acoplamiento  $^2J_{1\text{H},31\text{P}_A} = 30.2$  Hz y en (c) se



muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , la señal en  $-3.8$  ppm, en donde se observa que la señal doble ha cambiado su multiplicidad, sin llegar a ser señal simple, y se asigna por lo tanto al átomo de  $\text{P}_\text{B}$ . El cambio en la señal al realizar la irradiación ocurre por la cercanía de las señales de  $^{31}\text{P}$ , lo que afecta de forma colateral la señal del  $\text{P}_\text{A}$  y por lo tanto su multiplicidad, ya que existe una supresión de la señal de  $-2.0$  ppm pero no en la frecuencia adecuada.



En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , figura 4.5, en la zona de los carbonilos metálicos se pueden observar ocho señales correspondientes a los CO no equivalentes; dependiendo de la multiplicidad y la orientación espacial en la molécula se asignan de la siguiente forma: con una señal doble en 193.4 ppm  $\text{C}^3\text{O}$ , una señal doble en 189.6 ppm  $\text{C}^{3'}\text{O}$ , una señal doble en 186.7 ppm  $\text{C}^1\text{O}$ , una señal simple en 184.2 ppm  $\text{C}^5\text{O}$ , una señal simple en 179.8 ppm  $\text{C}^6\text{O}$ , una señal doble en 178.6 ppm  $\text{C}^2\text{O}$ , una señal simple en 174.0 ppm  $\text{C}^4\text{O}$ , una señal doble en 172.6 ppm  $\text{C}^2'\text{O}$ . Se puede observar una señal simple en 141.2 ppm la cual corresponde al carbono del grupo  $\text{CH}_2$ .



**Figura 4.5.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1\text{S}-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (3).

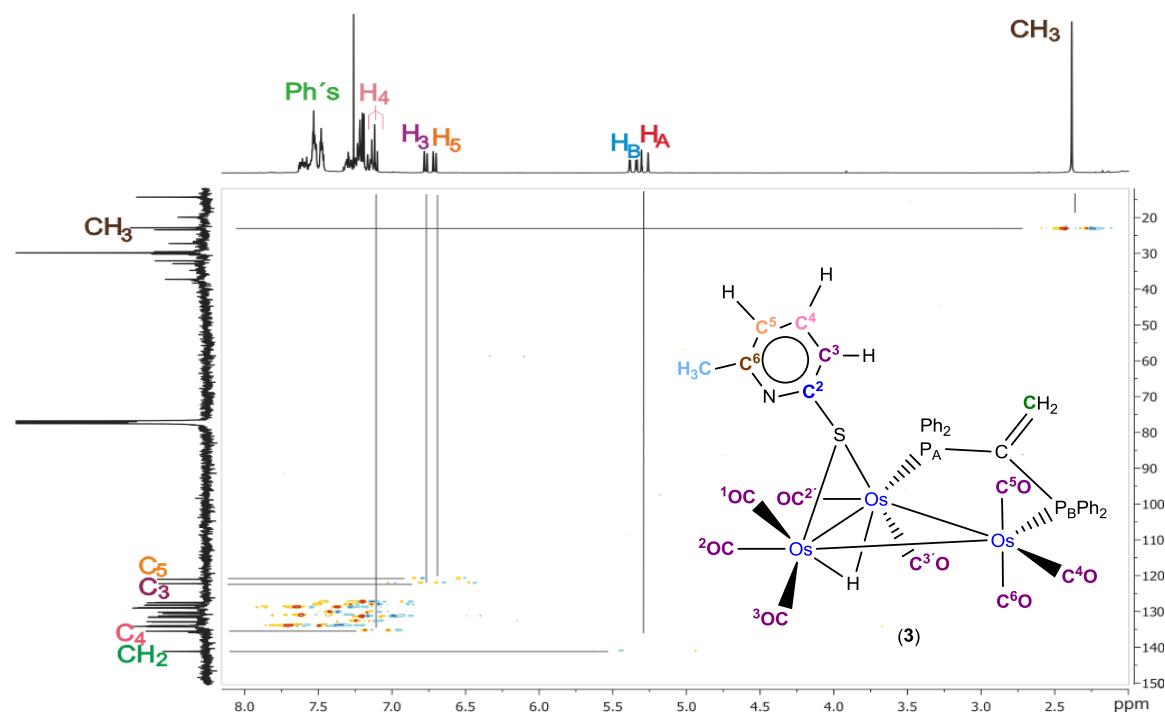
Las señales de carbono correspondientes al grupo mercaptopiridina se observan de la siguiente forma: en 163.8 ppm C<sub>2</sub>, en 159.0 ppm C<sub>6</sub>, en 135.9 ppm C<sub>4</sub>, en 122.3 ppm C<sub>5</sub>, en 121.0 ppm C<sub>3</sub>. También se puede observar una señal simple en 23.4 ppm, la cual corresponde al carbono del grupo CH<sub>3</sub>.

En la zona de los aromáticos podemos observar cuatro señales dobles en 134.2 ppm, 134.0 ppm, 132.9 ppm y 131.6 ppm, las cuales corresponden a los ocho carbonos *ortho*; se observan otras cuatro señales dobles en 131.3 ppm, 131.2 ppm, 130.6 ppm y 130.2 ppm, correspondientes a los cuatro carbonos *para* y las últimas cuatro señales en 129.0 ppm, 129.0 ppm, 128.2 ppm y 127.5 ppm corresponden a los ocho carbonos *meta*. Los carbonos *ipso* no pudieron ser asignados debido al traslape de las señales.

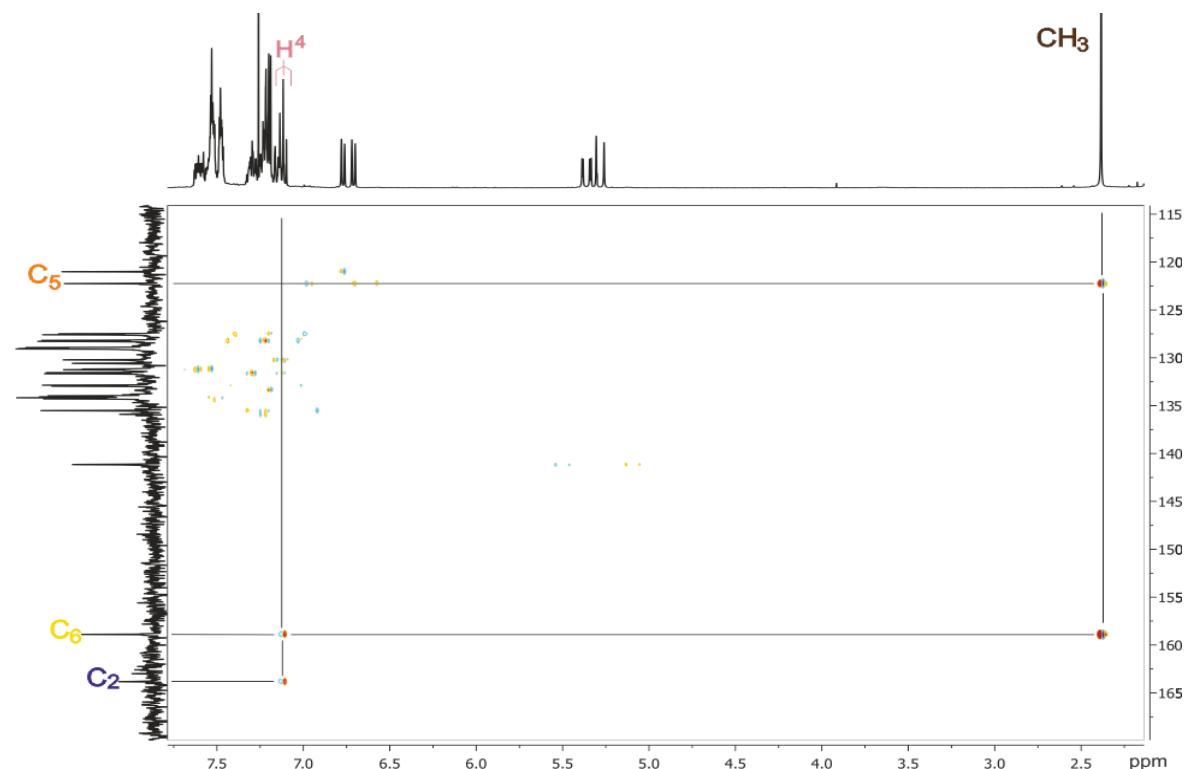
Para corroborar la correcta asignación se las señales se llevaron a cabo experimentos en dos dimensiones como el gHSQCAD (figura 4.6) y gHMBCAD (figura 4.7). El experimento gHSQCAD permitió llevar a cabo la asignación del carbono del grupo CH<sub>3</sub>, debido a que en el espectro se observa una correlación entre la señal en 2.38 ppm de RMN de <sup>1</sup>H y una señal en 23.4 ppm de RMN de <sup>13</sup>C; también pudieron asignarse los carbonos del grupo mercaptopiridina debido a la correlación entre las siguientes señales: C4, una señal triple en 7.12 ppm de RMN de <sup>1</sup>H con la señal en 135.7 ppm de RMN de <sup>13</sup>C; C3, una señal doble en 6.77 ppm de RMN de <sup>1</sup>H con la señal en 121.7 ppm de RMN de <sup>13</sup>C; C5, una señal doble en 6.71 ppm de RMN de <sup>1</sup>H con la señal en 121.3 ppm de RMN de <sup>13</sup>C. El carbono del grupo CH<sub>2</sub>, se asignó debido a la relación entre las señales en 5.32 ppm de RMN <sup>1</sup>H y la señal en 141.2 ppm de RMN de <sup>13</sup>C.

Con el experimento gHMBCAD se pudo corroborar la correcta asignación del grupo CH<sub>3</sub>, debido a que en el espectro se observan una correlación entre la señal de <sup>1</sup>H en 2.38 ppm y las señales en 122.3 ppm y 158.9 ppm de <sup>13</sup>C.





**Figura 4.6.** Espectro gHSQCAD de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^1\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (3).

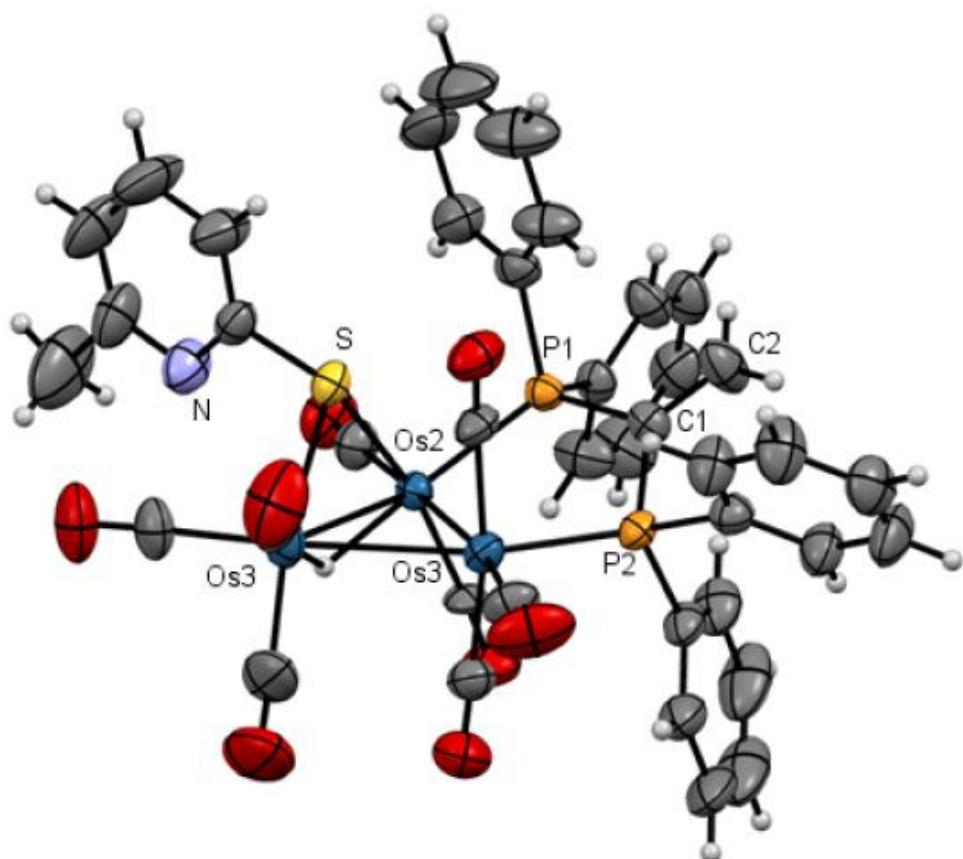


**Figura 4.7.** Espectro gHMBCAD de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^1\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (3).

**4.1.4 Análisis estructural del compuesto  $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CH_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)\}$  (3)**

Los cristales apropiados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **3**, se obtuvieron mediante evaporación lenta a baja temperatura de una solución de éter/diclorometano. Con este experimento se confirmó la estructura molecular del compuesto  $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CF_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**4**), en el estado sólido.

En la figura 4.8 se muestra la estructura molecular de **3**, en donde se puede observar que el fragmento del ligante mercaptotipiridina se encuentra coordinado a través del átomo de azufre de manera puente a dos átomos metálicos en el cúmulo, los cuales son diferentes a los que está unida la fosfina. El átomo de nitrógeno no se coordina a los centros metálicos y apunta hacia afuera del triángulo metálico.



**Figura 4.8.** Estructura molecular de rayos X del compuesto **3**.



Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **3** se muestran en la tabla 4.3, en donde se puede observar que todas las distancias de enlace Os–Os son diferentes, la distancia más larga es Os1-Os3, que contiene a la difosfina coordinada, y la menor distancia corresponde a Os2-Os3 que no contiene ningún ligante puente, de hecho esta distancia es más corta que la distancia de enlace más corta (con un valor de 2.8616 Å) encontrada en el compuesto **1**; lo cual se puede atribuir al efecto de la coordinación puente de los ligantes difosfina y tiolato en los otros dos enlaces diferentes. Además se observa que el átomo de fósforo P1 forma un ángulo de 137.99(3) respecto de los átomos de Os1y Os2, y el átomo de fósforo P2 forma un ángulo P2-Os3-Os2 de 149.31(4); sin embargo el átomo de P1 se encuentra a una distancia de 1.203Å por encima del plano que forman los tres átomos de osmio, del mismo lado que el tiolato coordinado, mientras que la átomo de P2 se encuentra en el mismo plano de los átomos de osmio. Las distancias y ángulos de enlace restantes se encuentran en el intervalo de valores descritos para este tipo de compuestos. [32]

**Tabla 4.3.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura del compuesto **3**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (º)	
Os1-Os2	2.8608(3)	Os2-Os1-Os3	59.745(8)
Os1-Os3	2.8657(3)	Os3-Os2-Os1	60.213(8)
Os2-Os3	2.8522(4)	Os2-Os3-Os1	60.041(8)
Os1-S1	2.4126(14)	P1-Os1-Os2	137.99(3)
Os2-S1	2.4163(16)	P1-Os1-Os3	90.58(3)
Os1-P1	2.3142(13)	P2-Os3-Os1	89.27(4)
Os3-P2	2.3195(14)	P2-Os3-Os2	149.31(4)
C3-C9	1.329(8)	S1-Os1-Os2	53.73(4)
		S1-Os1-Os3	79.42(3)
		S1-Os2-Os1	53.61(3)
		S1-Os2-Os3	79.64(3)
		P1-Os1-S1	94.71(5)
		Os1-S1-Os2	72.66(4)

#### *4.1.5 Caracterización por espectroscopía infrarroja del compuesto **4***

Los datos del espectro de IR para el compuesto **4** se muestran en la tabla 4.4; donde se pueden observar las bandas de vibración características de los carbonilos terminales. Las bandas se



observan más desplazadas a números de onda menores, lo que sería debido a una mayor retrodonación de los átomos metálicos hacia los ligantes CO.

**Tabla 4.4.** Bandas de vibración para la zona de carbonilos del compuesto 4.

Compuesto	IR $\nu$ (CO), $\text{cm}^{-1}$
<b>4</b>	2068 (f), 2023 (m), 1993 (mf, a), 1955(h), 1937 (f, a)

(f) fuerte, (m) mediana, (mf) muy fuerte, (a) ancha, (h) hombro.

En celdas de NaCl y en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### *4.1.6 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4*

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  los cuales fueron obtenidos a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ , para el compuesto 3, se observan en la tabla 4.5.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 4, figura 4.9, se observan señales múltiples en 7.54 ppm, en 7.31 ppm, en 7.22 ppm y en 7.12 ppm, las cuales corresponden a los protones de los anillos aromáticos de la difenilfosfina; los hidrógenos del grupo  $\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)$  se pueden observar, como una señal múltiple en 8.67 ppm  $\text{H}^6$ , una señal doble de dobles en 7.44 ppm  $\text{H}^4$  y una señal doble en 6.80 ppm  $\text{H}^3$ ; los hidrógenos del grupo  $\text{CH}_2$  se observan como dos señal doble de dobles, una en 5.38 ppm  $\text{H}_A$  y la segunda en 5.28 ppm  $\text{H}_B$ ; se observa una señal doble en -15.98 ppm la cual corresponde al hidruro metálico del compuesto

En el espectro de dos dimensiones de RMN gCOSY $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del compuesto 4, figura 4.10, se muestra la correlación entre las señales en 8.67 ppm, 7.44 ppm y 6.80 ppm, con lo que se pudo observar que estas tres señales pertenecen al mismo ligante, por lo tanto son asignadas a los tres átomos de hidrógeno del grupo mercaptoperidina.

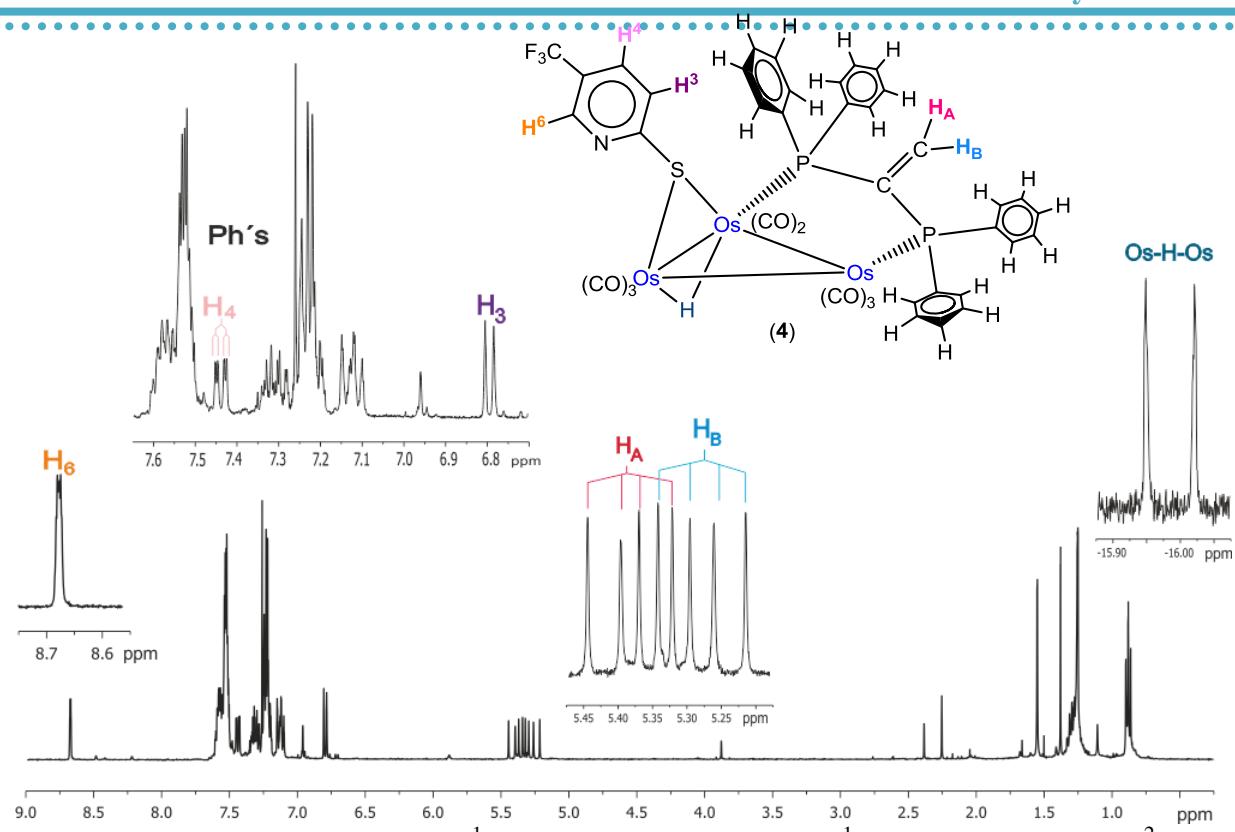


**Tabla 4.5.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 4.

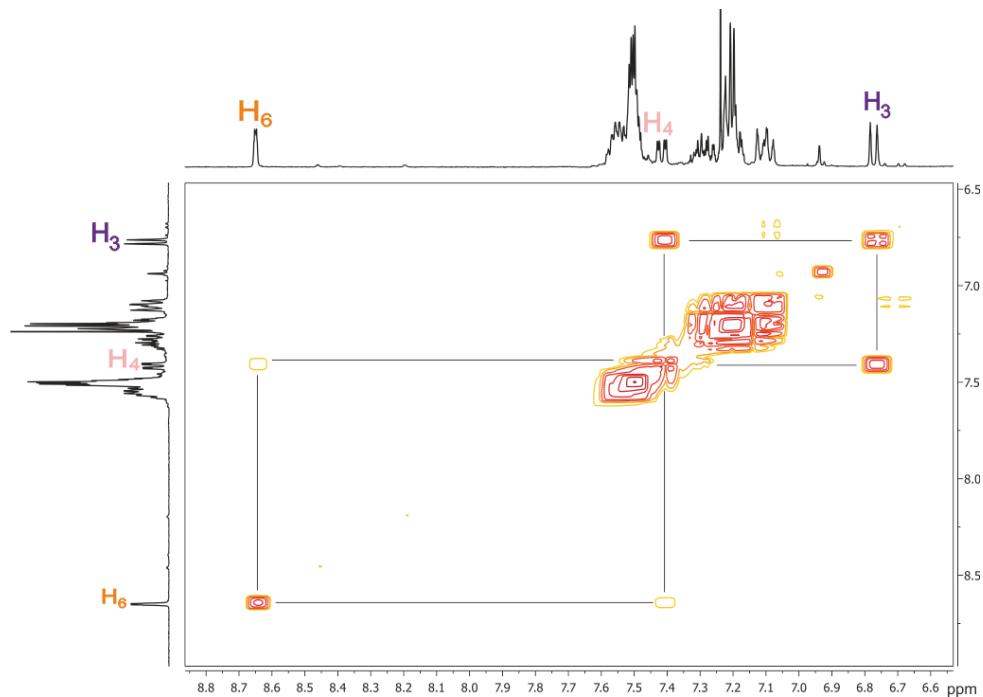
<sup>1</sup> H $\delta$ (ppm), J (Hz)	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} $\delta$ (ppm), J (Hz) ( <sup>3</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P) [ <sup>4</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P] { <sup>5</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P}	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} $\delta$ (ppm)
8.67 (m,1H,H <sup>6</sup> )	193.5 (dd,1C,C <sup>3</sup> O)	134.2 (d,2C,C <sub>o</sub> )(12.4)
7.54 (m,10H,Ph)	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H = 6.3	134.1 (d,2C,C <sub>o</sub> )(11.2)
7.44 (dd,1H,H <sup>4</sup> )	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P = 1.9	132.8 (d,2C,C <sub>o</sub> )(10.2)
<sup>3</sup> J <sub>H</sub> <sup>4</sup> -H <sup>3</sup> = 8.5	189.2 (d,1C,C <sup>3</sup> O)	132.2 (q,1C,C4)(4.0)
<sup>4</sup> J <sub>H</sub> <sup>4</sup> -H <sup>6</sup> = 2.4	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H = 5.3	131.7 (d,2C,C <sub>o</sub> )(11.0)
7.31 (m,2H,Ph)	186.1 (d,1C,C <sup>1</sup> O)	131.4 (d,1C,C <sub>p</sub> )[1.9]
7.22 (m,6H,Ph)	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H = 7.4	131.4 (d,1C,C <sub>p</sub> )[1.7]
7.12 (m,2H,Ph)	183.8 (s,1C,C <sup>5</sup> O)	130.7 (d,1C,C <sub>p</sub> )[1.9]
6.80 (d,1H,H <sup>3</sup> )	179.4 (s,1C,C <sup>6</sup> O)	130.4 (d,1C,C <sub>p</sub> )[1.9]
<sup>3</sup> J <sub>H</sub> <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> = 8.5	178.4 (d,1C,C <sup>2</sup> O)	129.2 (d,2C,C <sub>m</sub> ){2.8}
5.38 (dd,1H,H <sub>A</sub> )	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H = 4.7	129.1 (d,2C,C <sub>m</sub> ){3.1}
<sup>3</sup> J <sub>H</sub> <sup>1</sup> - <sup>31</sup> P = 29.8	173.8 (s,1C,C <sup>4</sup> O)	128.3 (d,2C,C <sub>m</sub> ){10.3}
<sup>3</sup> J <sub>H</sub> <sup>1</sup> - <sup>31</sup> P = 19.2	172.2 (dd,1C,C <sup>2</sup> O)	127.8 (d,2C,C <sub>m</sub> ){10.1}
5.28 (dd,1H,H <sub>B</sub> )	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>1</sup> H = 11.3	125.4(q,1C,C5)
<sup>3</sup> J <sub>H</sub> <sup>1</sup> - <sup>31</sup> P = 32.4	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P 3.3	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F = 33.0
<sup>3</sup> J <sub>H</sub> <sup>1</sup> - <sup>31</sup> P = 18.5	170.7 (q,1C,C2)	124.1 (s,1C,C3)
-15.98	<sup>5</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F = 2.3	123.2 (q,1C,CF <sub>3</sub> )
(d,1H,H-Os-H)	145.8 (q,1C,C6)	<sup>1</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F = 221.0
<sup>2</sup> J <sub>H</sub> <sup>1</sup> - <sup>31</sup> P = 29.0	<sup>4</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F = 3.8	
	141.0 (s,1C,CH <sub>2</sub> )	
	135.0 (d,1C,C <sub>i</sub> )	
	<sup>1</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P = 49.7	
	135.0 (d,1C,C <sub>i</sub> )	
	<sup>1</sup> J <sub>1</sub> <sup>3</sup> C- <sup>31</sup> P = 49.15	
	134.5 (d,1C,C <sub>i</sub> )	
	<sup>1</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P = 41.39	
	134.4 (t,1C,C <sub>q</sub> )	
	<sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P = 24.2	
	134.3 (d,1C,C <sub>i</sub> )	
	<sup>1</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P = 43.43	

d, doble; dd, doble de dobles; m, múltiple; t, triple; s, simple; q, cuádruple; o, orto; m, meta; p, para.



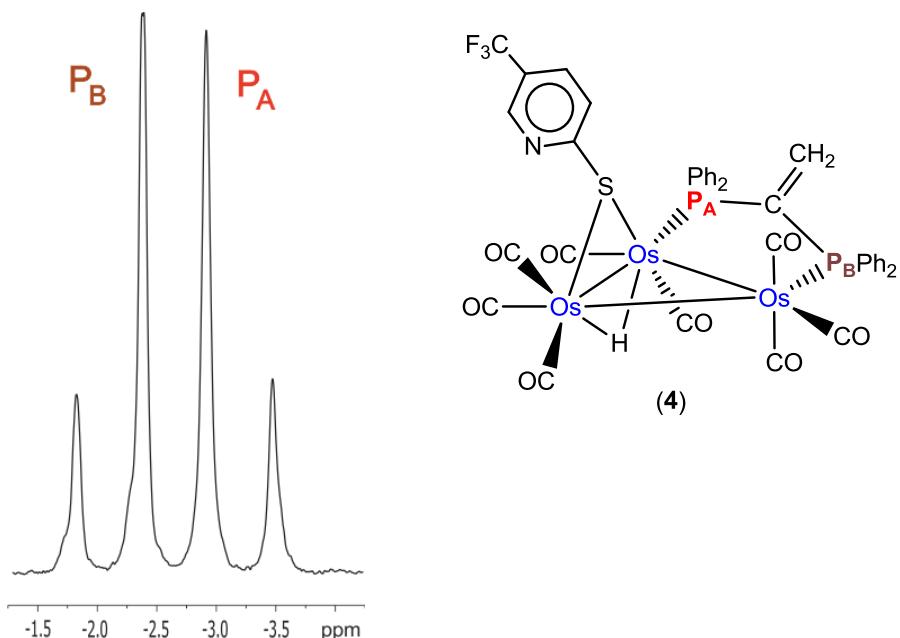


**Figura 4.9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1\text{S}-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (4).



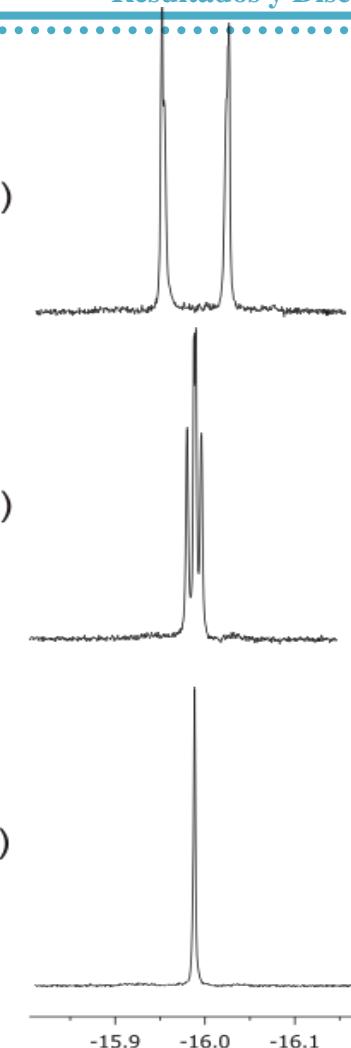
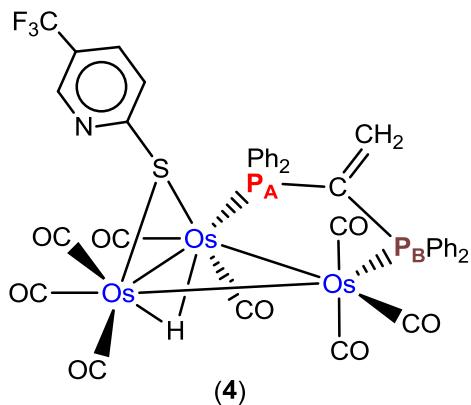
**Figura 4.10.** Espectro de RMN gCOSY de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1\text{S}-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (4).

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , figura 4.11, se observa el sistema AB para los átomos de fósforo no equivalentes del compuesto, la señal en  $-2.1$  ppm la cual corresponde al átomo de fosforo (B) y la señal en  $-3.2$  ppm correspondiente al átomo de fósforo (A).



**Figura 4.11.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1\text{S}-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (4)

Para la asignación inequívoca de las señales de fósforo se llevaron a cabo experimentos de irradiación selectiva heteronuclear de  $^{31}\text{P}$ , como se muestra en la figura 4.12, (a) muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de hidruros metálicos sin irradiar, en donde se observa una señal doble en  $-15.98$  ppm, la cual corresponde al hidruro que se encuentra unido de manera puente a un enlace metálico del cúmulo; (b) muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , la señal en  $-2.1$  ppm, se observa como señal doble, por lo que se asigna al átomo de  $\text{P}_B$ . (c) muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , la señal en  $-3.2$  ppm, se observa como una señal simple, lo que significa que la señal en  $-3.2$  ppm corresponde átomo de fósforo ( $\text{P}_A$ ), debido a la perdida el acoplamiento  $^2\text{J}_{^1\text{H}-^{31}\text{P}_A} = 29.0$  Hz.



**Figura 4.12.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto 4. b) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $-2.1$  ppm. c) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $-3.2$  ppm.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , figura 4.13, en la zona de los carbonilos metálicos se pueden observar las ocho señales correspondientes a los CO no equivalentes; dependiendo de la multiplicidad y la orientación espacial en la molécula se asignan de la siguiente forma: como señal doble de dobles en 193.5 ppm asignado a  $\text{C}^3\text{O}$ , una señal doble en 189.2 ppm para  $\text{C}^3\text{O}$ , una señal doble en 186.1 ppm a  $\text{C}^1\text{O}$ , la señal simple en 183.8 ppm corresponde a  $\text{C}^5\text{O}$ , una señal simple en 179.4 ppm a  $\text{C}^6\text{O}$ , una señal doble en 178.4 ppm a  $\text{C}^2\text{O}$ , una señal simple en 173.8 ppm a  $\text{C}^4\text{O}$ , y por ultimo una señal doble de dobles en 172.2 ppm  $\text{C}^2\text{O}$ . Se puede observar una señal simple en 141.0 ppm la cual se asigna al carbono del grupo  $\text{CH}_2$ .

Las señales de carbono correspondientes al grupo  $\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)$  se observan de la siguiente manera: una señal cuádruple en 170.7 ppm  $\text{C}2$ , una señal cuádruple en 145.8 ppm  $\text{C}6$ , una señal cuádruple en 132.2 ppm  $\text{C}4$ , una señal cuádruple en 125.4 ppm  $\text{C}5$ , una señal simple en



124.1 ppm C3; también se observa una señal cuádruple en 123.2 ppm la cual corresponde al carbono del grupo CF<sub>3</sub>.

En la zona de los aromáticos se observan cuatro señales dobles en 135.0 ppm, 135.0 ppm, 134.6 ppm y 134.3 ppm correspondientes a los carbonos *ipso*, se observa además una señal triple en 134.4 ppm la cual corresponde el carbono cuaternario. Se observan cuatro señales dobles en 134.2 ppm, 134.06 ppm, 132.8 ppm y 131.7 ppm las cuales corresponden a los 8 carbonos *ortho*; se observan otras cuatro señales dobles en 131.4 ppm, 131.4 ppm, 130.7 ppm y 130.4 ppm correspondientes a los carbonos *para* y las últimas cuatro señales en 129.2 ppm, 129.1 ppm 128.3 ppm y 127.8 ppm correspondientes a los ocho carbonos *meta*.

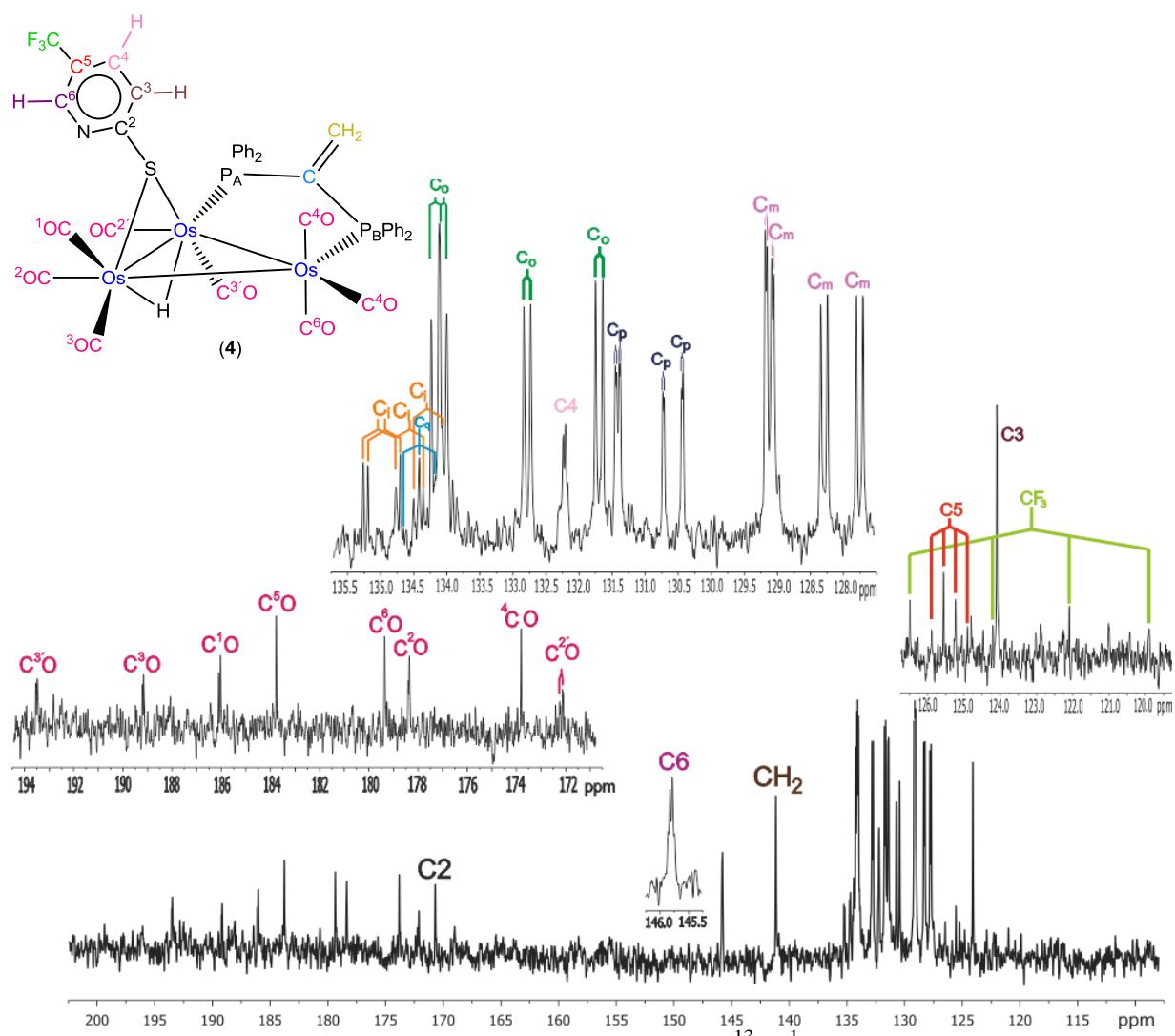
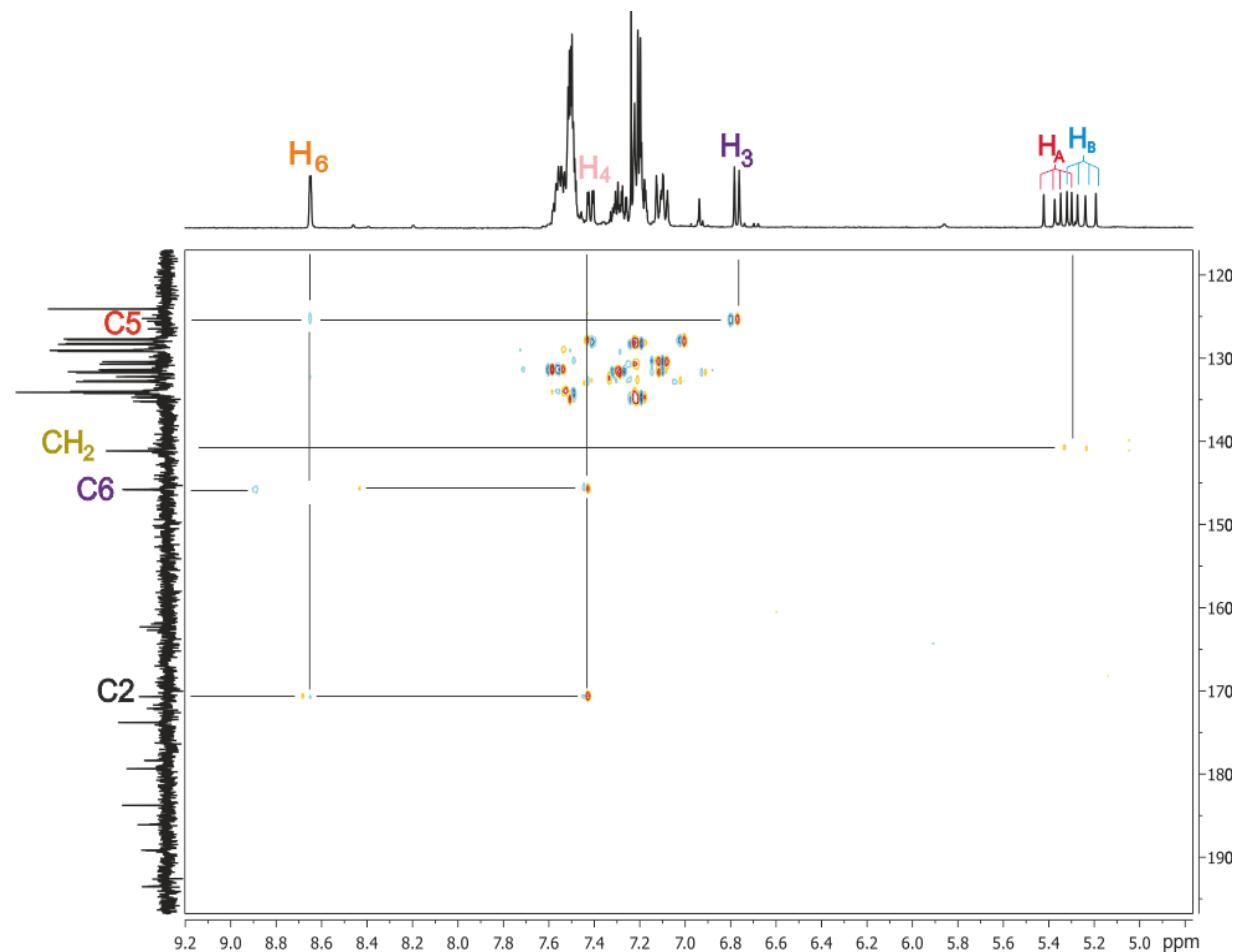


Figura 4.13. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de

[Os<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ-H){μ-κ<sup>1</sup>S-SNC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)}(μ-κ<sup>2</sup>P<sub>2</sub>-dppee)] (4).

Se llevó a cabo el experimento en dos dimensiones gHMBCAD (figura 4.14), con el que se pudo corroborar la correcta asignación de los carbonos del grupo  $\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)$ , ya que como se puede observar en el espectro, existe una correlación entre las señales en 8.67 ppm de RMN de  $^1\text{H}$  y las señales en 125.4 ppm, 145.8 ppm y 170.7 ppm de RMN de  $^{13}\text{C}$ ; las señales en 7.44 ppm de RMN de  $^1\text{H}$  y las señales en 145.8 ppm y 170.7 ppm de RMN de  $^{13}\text{C}$ ; las señales en 6.80 ppm de RMN de  $^1\text{H}$  y la señal en 125.4 ppm de RMN de  $^{13}\text{C}$ . También fue posible corroborar la asignación del carbono del grupo  $\text{CH}_2$ , debido a la correlación entre las señales en 5.38 ppm y 5.28 ppm de RMN de  $^1\text{H}$  y la señal en 141.0 ppm de RMN de  $^{13}\text{C}$ .



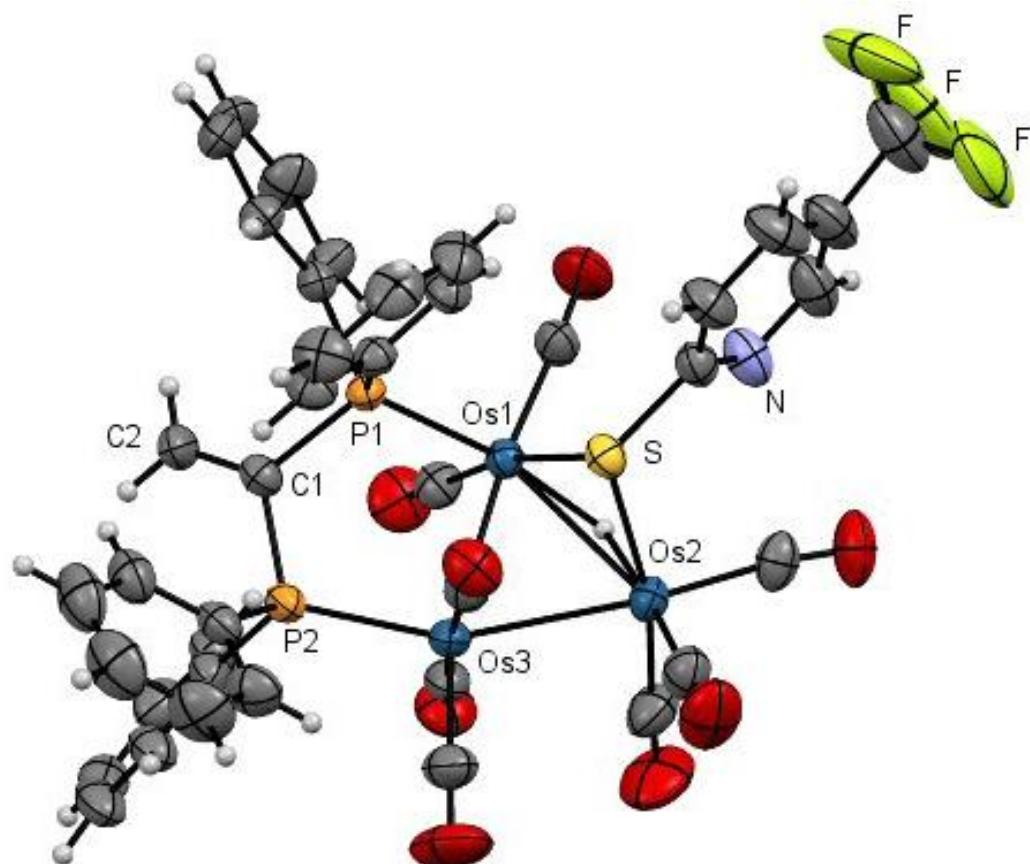
**Figura 4.14.** Espectro gHMBCAD de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1\text{S}-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (4).



4.1.7 *Análisis estructural del compuesto  $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CF_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)\}$  (4)*

Los cristales apropiados para llevar a cabo el estudio por difracción de rayos X de monocrystal del compuesto **4** se obtuvieron mediante evaporación lenta a baja temperatura de una solución de éter. Con este experimento se confirmó la estructura molecular del compuesto  $[Os_3(CO)_8(\mu-H)\{\mu-\kappa^1S-SNC_5H_3(CF_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)\}$  (**4**) en el estado sólido.

En la figura 4.15 se muestra la estructura molecular de **4**, en donde se puede observar que el fragmento del ligante mercaptotipiridina se encuentra coordinado a través del átomo de azufre de manera puente a dos átomos metálicos en el cúmulo, los cuales son diferentes a los que está unida la fosfina. El átomo de nitrógeno no se coordina a los centros metálicos y apunta hacia afuera del triángulo metálico.



**Figura 4.15.** Estructura molecular de rayos X del compuesto **4**.



Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **4** se muestran en la tabla 4.6, en donde se puede observar que todas las distancias de enlace Os-Os son diferentes; la distancia más larga es la de Os1-Os3, el cual contiene a la fosfina coordinada de manera puente y la distancia más corta es entre Os2-Os3, la cual se ve afectada por el efecto de la coordinación puente de los ligantes difosfina y tiolato. También se puede observar que el átomo de fósforo (P1) forma un ángulo de 137.99(3) con respecto de los átomos de Os1 y Os2; y el átomo de fósforo (P2) forma un ángulo de 149.31(4) con respecto de los átomos de Os2 y Os3; mismo comportamiento que se observa en el compuesto **3**; sin embargo se puede observar que el átomo de P1 se encuentra a una distancia de 1.072 Å por encima del plano que forma los tres átomos de osmio, del mismo lado que se encuentra el tiolato coordinado; mientras que el átomo de P2 se encuentra en el mismo plano que los átomos de osmio.

**Tabla 4.6.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura del compuesto **4**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Os1-Os2	2.87030(15)	Os3-Os1-Os2	59.418(4)
Os1-Os3	2.86385(14)	Os3-Os2-Os1	60.178(4)
Os2-Os3	2.84183(15)	Os2-Os3-Os1	60.404(4)
Os1-S1	2.4306(7)	P1-Os1-Os2	137.651(16)
Os2-S1	2.4147(7)	P1-Os1-Os3	87.417(16)
Os1-P1	2.3149(6)	P2-Os3-Os1	94.812(17)
Os3-P2	2.3220(7)	P2-Os3-Os2	155.175(17)
C1-C2	1.328(4)	S1-Os1-Os2	53.417(16)
		S1-Os1-Os3	79.305(16)
		S1-Os2-Os1	53.930(16)
		S1-Os2-Os3	80.010(17)
		P1-Os1-S1	98.02(2)
		Os2-S1-Os1	72.653(18)

#### 4.2 Hidrogenación térmica del compuesto **1**

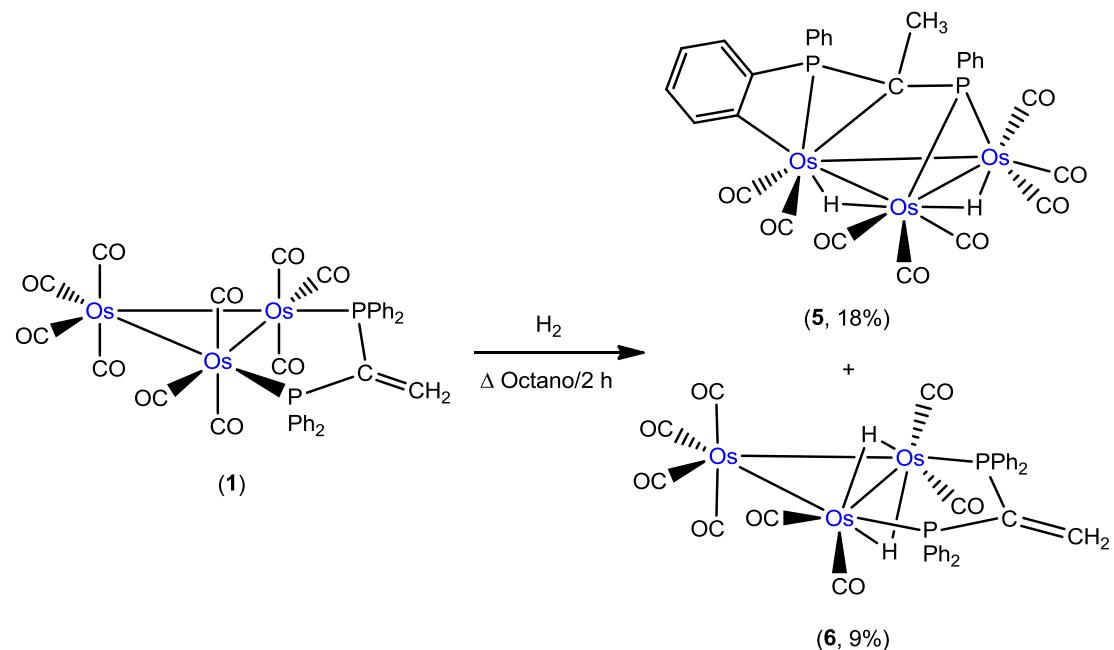
Son muchos los ejemplos de cúmulos que contienen hidruros, en su mayoría los ligantes hidruro ocupan posiciones puente, por lo que el enlace en estos compuestos es multicéntrico y se puede describir como una protonación del enlace metal–metal, es así que uno de los métodos usados para la formación de hidruros metálicos en cúmulos, es llevar a cabo la



hidrogenación térmica de un cúmulo padre pero en ligantes coordinados con insaturaciones también se pueden llevar a cabo las reducciones de los enlaces múltiples presentes [9]. Por lo que para evaluar la adición de la molécula de hidrógeno al fragmento metálico o al enlace doble exocíclico de **1**, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación térmica de este compuesto como se describe a continuación.

#### 4.2.1 Síntesis de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3\mathcal{P}_2, C-\mathcal{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{C}(\text{CH}_3)\mathcal{P}(\text{Ph})]$ (5) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2\mathcal{P}_2-\text{dppee})]$ (6)

La hidrogenación térmica del compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\mathcal{P}_2-\text{dppee})]$  (**1**) en reflujo de octano durante 2 hr llevó a la formación de los cúmulos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3\mathcal{P}_2, C-\mathcal{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{C}(\text{CH}_3)\mathcal{P}(\text{Ph})]$  (**5**) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2\mathcal{P}_2-\text{dppee})]$  (**6**) como se muestra en el esquema 4.2. Para el compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3\mathcal{P}_2, C-\mathcal{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{C}(\text{CH}_3)\mathcal{P}(\text{Ph})]$  (**5**), se propone que se lleva a cabo la ortometalación de un grupo fenilo de uno de los átomos de fósforo que a su vez se encuentra coordinado de forma terminal a uno de los átomos de osmio;

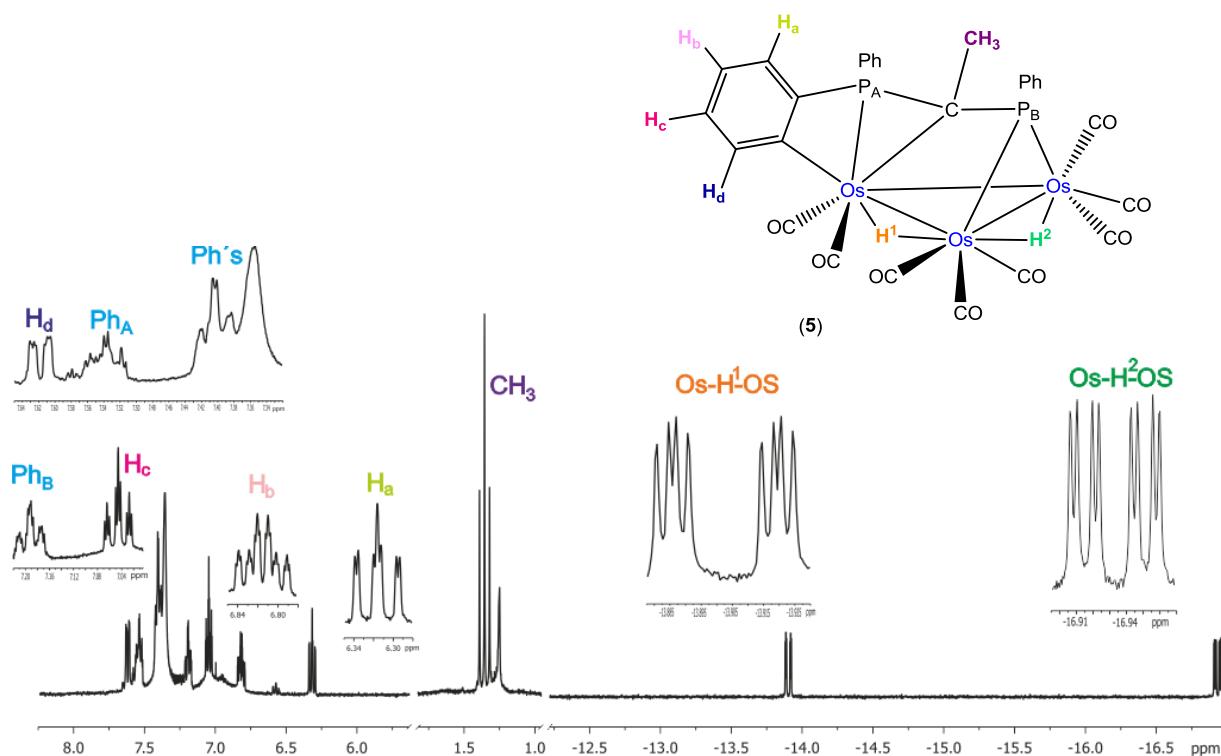


**Esquema 4.2.** Reacción para sintetizar los compuestos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3\mathcal{P}_2, C-\mathcal{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\}\text{C}(\text{CH}_3)\mathcal{P}(\text{Ph})]$  (**5**) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2\mathcal{P}_2-\text{dppee})]$  (**6**).

también se observa la pérdida del enlace doble y la formación de un grupo  $\text{CH}_3$  y la coordinación del átomo de carbono cuaternario al mismo átomo de osmio, además en el compuesto se propone la perdida de un grupo fenilo y la formación de un grupo fosfuro de forma puente a uno de los enlaces Os–Os; la ortometalación y la coordinación del fosfuro dan como resultado la formación de dos hidruros puente. Para el compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**6**) se propone la coordinación de dos ligantes hidruro de manera puente al mismo enlace en el que se encuentra unida la fosfina. La separación y purificación de los productos obtenidos se hizo mediante cromatografía en capa fina, empleando como eluyente una mezcla de hexano/cloroformo 7:3.

#### 4.2.2 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 5

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$ , y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto **5**, que fueron obtenidos a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$  se muestran en la tabla 4.7 y en la figura 4.16 se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .



**Figura 4.16.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^2\text{P}_2, \text{C}-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{Ph})\}]$  (**5**).

**Tabla 4.7.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **5**.

Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)
	7.62 (ddd, 1H, H <sub>d</sub> ) $^3J_{\text{Hd}-^1\text{Hc}}=8.3$ $^4J_{\text{Hd}-^{31}\text{PA}}=1.8$ $^4J_{\text{Hd}-^1\text{Hb}}=0.8$ 7.54 (td, 1H, H <sub>o</sub> [Ph <sub>A</sub> ]) $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}=8.8$ $^3J_{\text{H}-^{31}\text{PA}}=2.2$ 7.40 (td, 4H, Ph) $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}=7.2$ $^3J_{\text{H}-^{31}\text{PA}}=2.0$ 7.35 (a, 4H, Ph) 7.19 (td, 1H, H <sub>o</sub> [Ph <sub>B</sub> ]) $^3J_{\text{H}-^1\text{H}}=7.4$ $^3J_{\text{H}-^{31}\text{PB}}=1.9$ 7.05 (tdd, 1H, H <sub>c</sub> ) $^3J_{\text{Hc}-^1\text{Hd,b}}=7.4$ $^5J_{\text{Hc}-^{31}\text{PA}}=1.5$ $^4J_{\text{Hc}-^1\text{Ha}}=1.5$ 6.81 (tddd, 1H, H <sub>b</sub> ) $^3J_{\text{Hb}-^1\text{Hc,a}}=6.8$	$^3J_{\text{Hb}-^{31}\text{PA}}=1.8$ $^4J_{\text{Hb}-^1\text{Hd}}=0.8$ $^6J_{\text{Hb}-^{31}\text{PB}}=0.8$ 6.32 (ddd, 1H, H <sub>a</sub> ) $^3J_{\text{Ha}-^{31}\text{PA}}=9.1$ $^3J_{\text{Ha}-^1\text{Hb}}=7.6$ $^4J_{\text{Ha}-^1\text{Hc}}=1.5$ 1.36 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ) $^2J_{\text{H}-^{31}\text{PA,B}}=14.2$ -13.90 (ddd, 1H, Os-H <sup>1</sup> -Os) $^2J_{\text{H}-^{31}\text{PA}}=13.4$ $^2J_{\text{H}-^{31}\text{PB}}=2.5$ $^2J_{\text{H}-^1\text{H}}=1.6$ -16.93 (ddd, 1H, Os-H <sup>2</sup> -Os) $^2J_{\text{H}-^{31}\text{PB}}=14.5$ $^3J_{\text{H}-^{31}\text{PA}}=5.2$ $^2J_{\text{H}-^1\text{H}}=1.6$

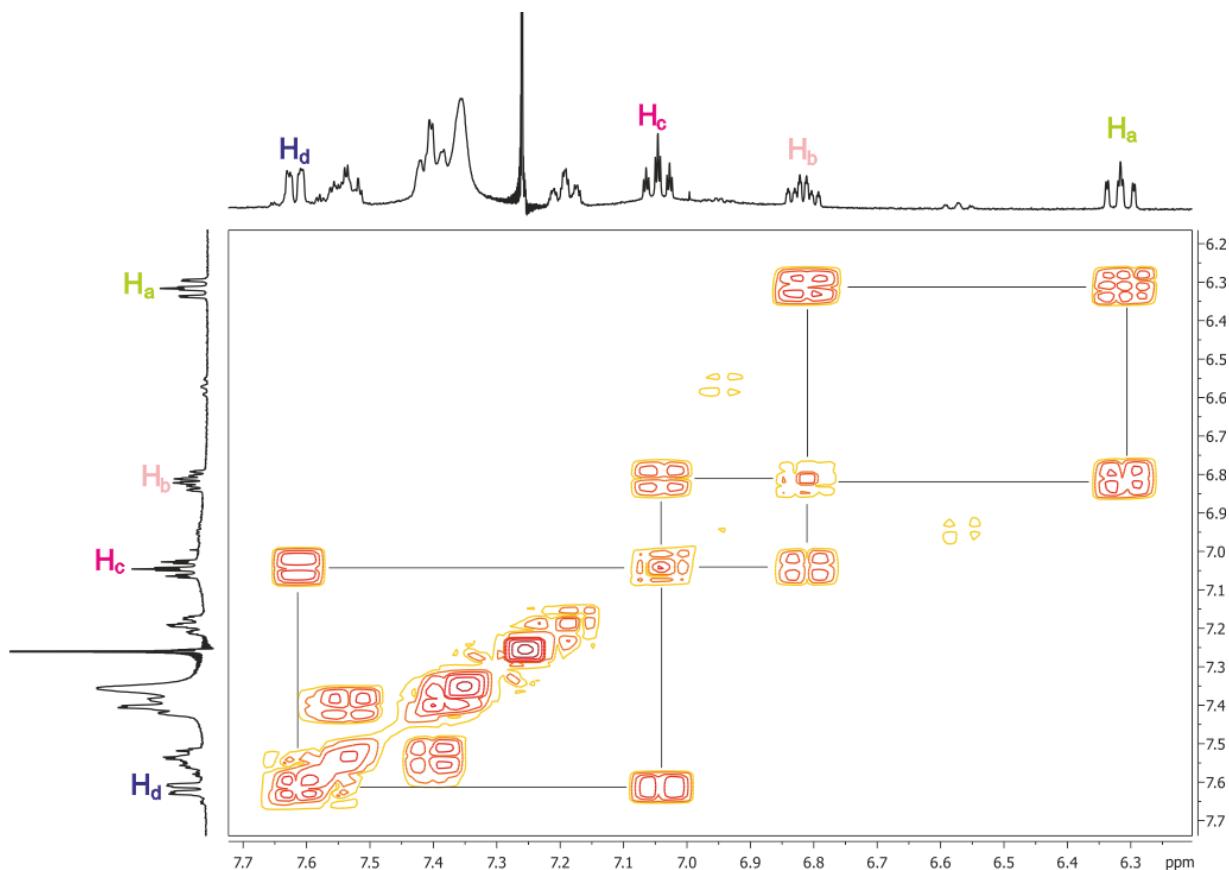
a, ancha; d, doble; ddd, doble de doble de dobles; td, triple de dobles; tdd, triple de doble de dobles.

En el espectro de  $^1\text{H}$  de **5** se observaron varias señales con diferentes multiplicidades en la zona de aromáticos. Las señales triples de dobles en 7.54, 7.40 y 7.19 ppm, así como la señal ancha en 7.35 ppm que corresponden a los 10H de los anillos aromáticos unidos a los dos átomos de fósforo diferentes etiquetados como P<sub>A</sub> y P<sub>B</sub>; las señales para los 4H del anillo ortometalado se encuentran en 7.62, 7.05, 6.81 y 6.32 ppm, la asignación de la señales se hizo mediante un experimento gCOSY y por experimentos de irradiación selectiva de  $^{31}\text{P}$ . Además se observan dos señales a frecuencias bajas en -13.90 ppm y en -16.93 ppm correspondientes a los dos hidruros en el compuesto.

En el espectro de dos dimensiones de RMN gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  de **5**, figura 4.17, se observa una correlación entre las señales en 7.62 ppm y la señal en 7.05 ppm, otra correlación la presentan



la señal en 7.05 ppm con la señal 6.81 ppm y la última correlación observada se presenta entre la señal en 6.81 ppm y la 6.32 ppm; con lo que se determinó que estas señales pertenecen al anillo ortometalado.

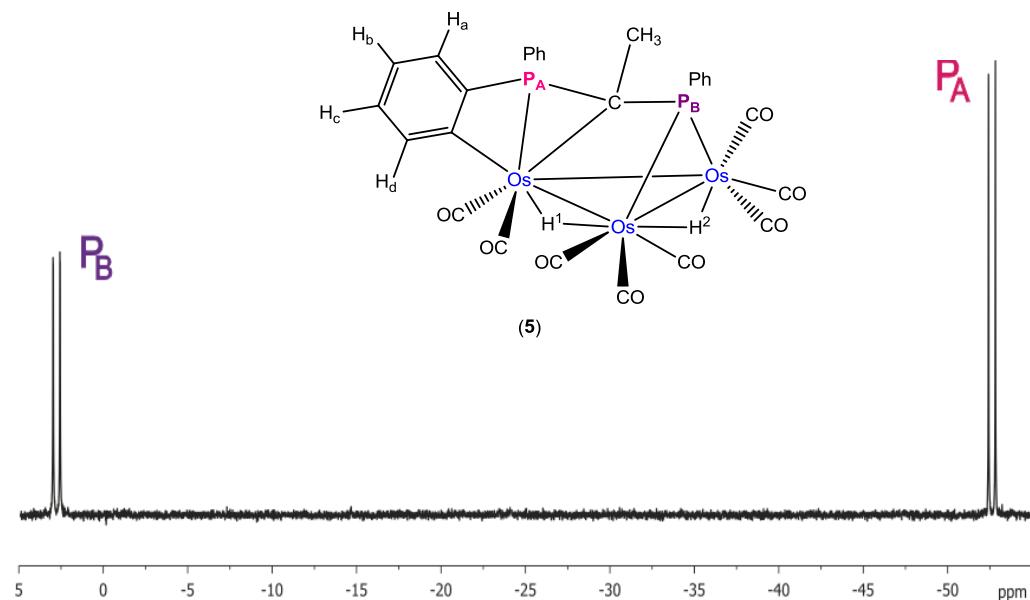


**Figura 4.17.** Espectro de RMN gCOSY de  $\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{P}_2,\text{C-P(Ph)(C}_6\text{H}_4\text{)C(CH}_3\text{)P(Ph)}\}$  (5).

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , figura 4.18, se observaron dos señales dobles en 2.8 ppm y -52.6 ppm asignándosele la etiqueta  $\text{P}_B$  al fosfuro y la de  $\text{P}_A$  al átomo de fósforo terminal respectivamente, ya que de acuerdo a la literatura [36] las señales de especies fosfinideno aparecen a frecuencias mayores que las de las fosfinas terminales.

Experimentos de irradiación selectiva de  $^{31}\text{P}$  se llevaron a cabo para poder asignar las diferentes señales de hidrógeno observadas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , lo cual también permitió asignar las especies hidruro en el compuesto.



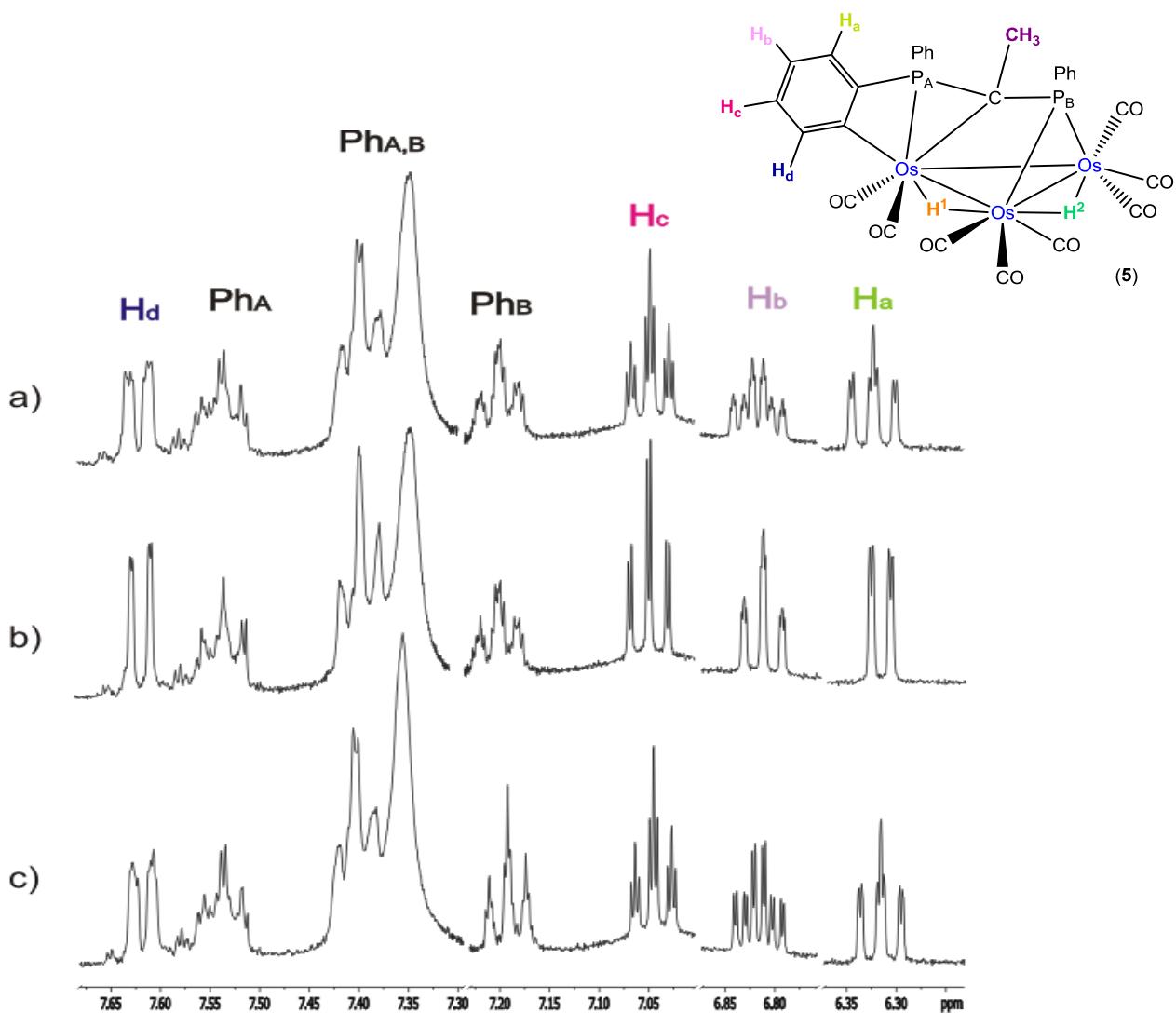


**Figura 4.18.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2\{\mu_3-\kappa^3P_2,C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{=CH}_2)(\text{PPh}_2)\}](5)$ .

En la figura 4.19 a) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de los aromáticos sin irradiar, en donde se observan las señales en 7.62 (H<sub>d</sub>), 7.05 (H<sub>c</sub>), 6.81 (H<sub>b</sub>) y 6.32 ppm (H<sub>a</sub>), (las etiquetas a – d se asignaron arbitrariamente). También se observan las señales en 7.54 ppm, 7.40 ppm y 7.35 ppm 7.19 ppm, que corresponde a hidrógenos de los grupos fenilo unidos a los átomos de P<sub>A</sub> y P<sub>B</sub>. En b) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en -52.6 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , en donde se puede observar que las señales del anillo ortometalado en 7.62, 7.05, 6.81 y 6.32 ppm cambian su multiplicidad, la señal en 7.62 ppm se convierte en una señal doble de dobles, por la pérdida de la constante de acoplamiento de 1.8 Hz, por lo que se asignó como el H<sub>d</sub>, lo cual también concuerda con el desplazamiento a mayores frecuencias por la cercanía del átomo de osmio; la señal en 7.05 ppm se convierte en una señal triple de dobles por la pérdida del acoplamiento de 1.5 Hz correspondiente a un acoplamiento a 5 enlaces con el P<sub>A</sub> y fue asignada como el H<sub>c</sub>; la señal en 6.81 ppm se convierte en una señal triple de doble de dobles, por la pérdida del acoplamiento de 1.8 Hz a 3 enlaces con átomo de P<sub>A</sub> por lo que se asigna como el H<sub>b</sub>; la señal 6.32 ppm se convierte en una señal doble de dobles por la pérdida del acoplamiento  $^3J_{\text{H}_a-\text{P}_A}=$



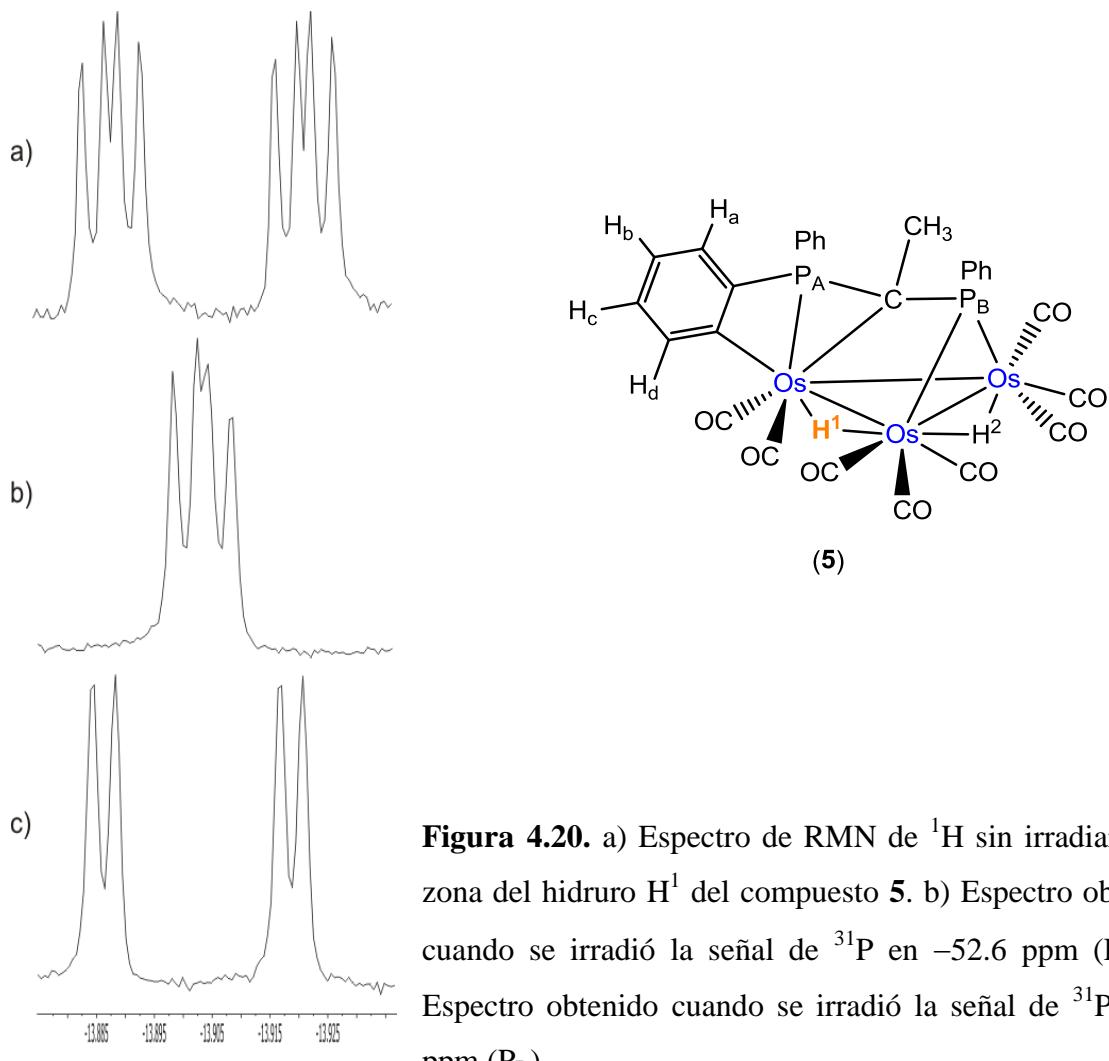
9.1 Hz por lo que se asignó al  $H_a$ . Además de que las señales en 7.35 y 7.19 ppm también se ven afectadas cuando se irradió esta señal, por lo que corresponde al fenilo unido al átomo de  $P_A$ . En c) se muestra el espectro de RMN de  $^1H$ , obtenido al irradiar la señal en 2.8 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}P$ , en donde se puede observar que las señales en 7.19 ppm y 6.81 ppm cambian su multiplicidad, por lo que la señal en 7.19 ppm corresponde al grupo fenilo unido al átomo de  $P_B$ , mientras que la señal en 6.81 ppm presenta un acoplamiento con este átomo de fósforo de 0.8 y corresponde a una  $^6J_{Hb-^{31}PB}$  que es un acoplamiento a seis enlaces en zig-zag a través del átomo de carbono cuaternario que une ambos átomos de fósforo.



**Figura 4.19.** a) Espectro de RMN de  $^1H$  sin irradiar en la zona de los aromáticos **5**. b) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}P$  en  $-52.6$  ppm ( $P_A$ ). c) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}P$  en  $2.8$  ppm ( $P_B$ ).

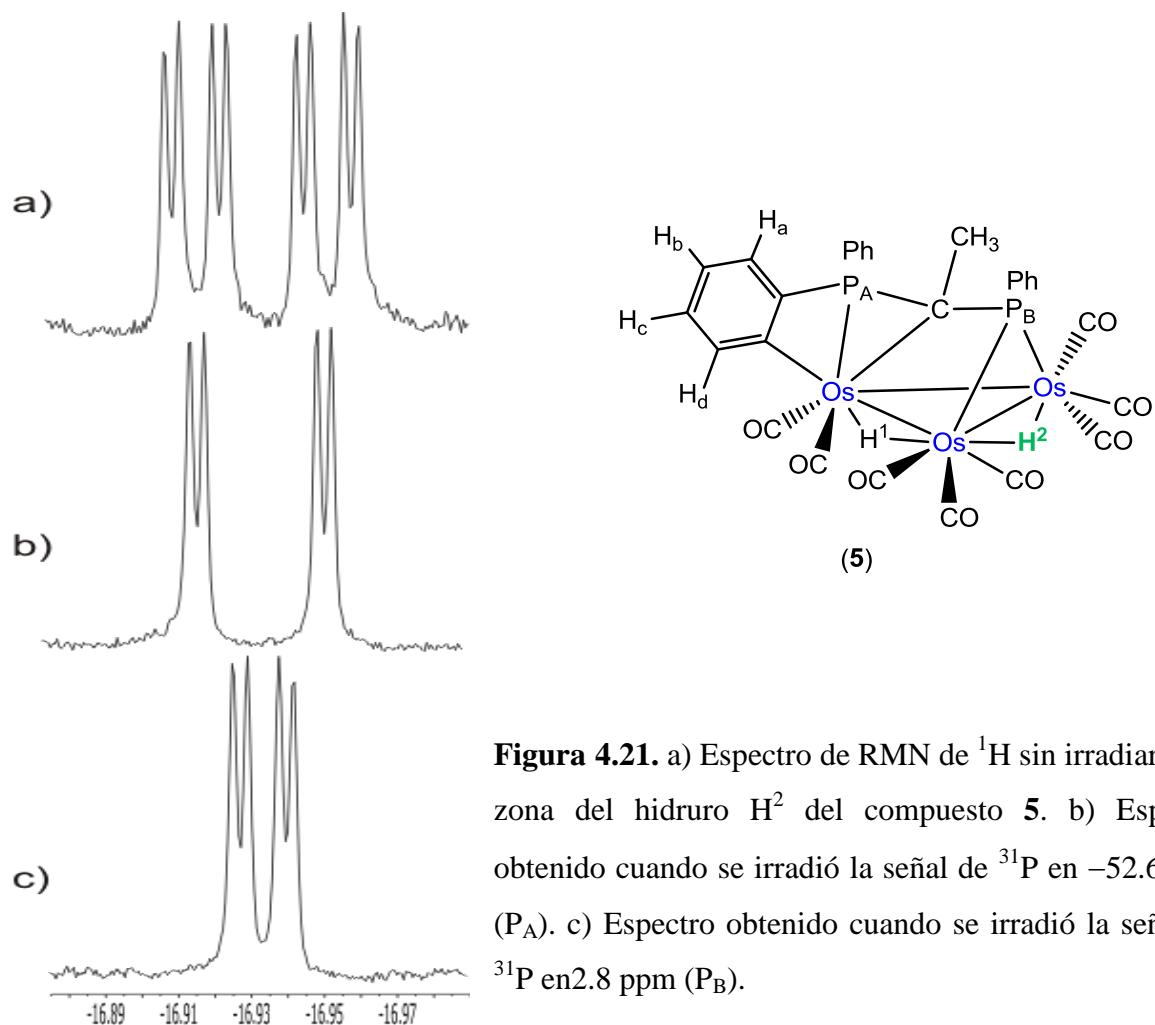


Por otra parte también se analizó la zona de hidruros metálicos para poder proponer en donde se encuentran coordinadas estas especies en el compuesto. En la figura 4.20 a) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona del hidruro metálico sin irradiar, en donde se observa la señal doble de doble de dobles en  $-13.90$  ppm, la cual corresponde al hidruro etiquetado como  $\text{H}^1$ ; en b) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en  $-52.6$  ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , en donde se observa que la señal ha cambiado su multiplicidad, y se muestra como señal doble de dobles, perdiendo el acoplamiento a dos enlaces  $^2\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}_A}$  de  $13.4$  Hz. En c) se observa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  al irradiar la señal de RMN de  $^{31}\text{P}$  en  $2.8$  ppm, en donde se observa que la señal nuevamente se convierte en una doble de dobles pero aquí ha perdido el acoplamiento a dos enlaces  $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}_B}$  con una magnitud de  $2.5$  Hz



**Figura 4.20.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona del hidruro  $\text{H}^1$  del compuesto 5. b) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $-52.6$  ppm ( $\text{P}_A$ ). c) Espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $2.8$  ppm ( $\text{P}_B$ ).

En la figura 4.21 a) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona del hidruro metálico sin irradiar, en donde se observa la señal doble de doble de dobles en  $-16.93$  ppm, la cual corresponde al hidruro etiquetado como  $\text{H}^2$ ; en b) se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en  $-52.6$  ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , en donde se observa que la señal ha cambiado su multiplicidad, y se muestra como señal doble de dobles, perdiendo el acoplamiento a tres enlaces  $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}_A}$  de  $5.2$  Hz. En c) se observa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  al irradiar la señal de RMN de  $^{31}\text{P}$  en  $2.8$  ppm, en donde se observa que la señal nuevamente se convierte en una doble de dobles pero aquí ha perdido el acoplamiento a dos enlaces  $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}_B}$  con una magnitud de  $14.5$  Hz. Estos experimentos permitieron proponer la estructura del compuesto así como asignar las diferentes señales observadas en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .



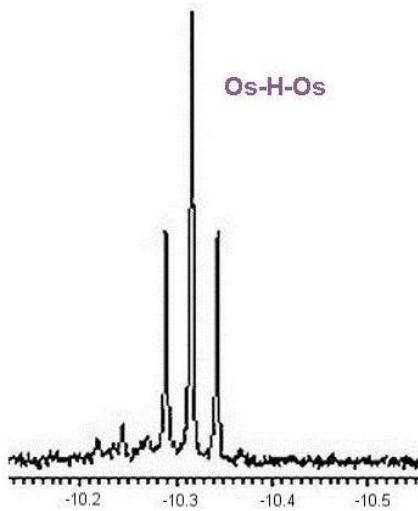
### 4.2.3 Caracterización por RMN de $^1\text{H}$ , y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 6

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$ , y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto **6**, que fueron obtenidos a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ , se resumen en la tabla 4.8.

**Tabla 4.8.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **6**.

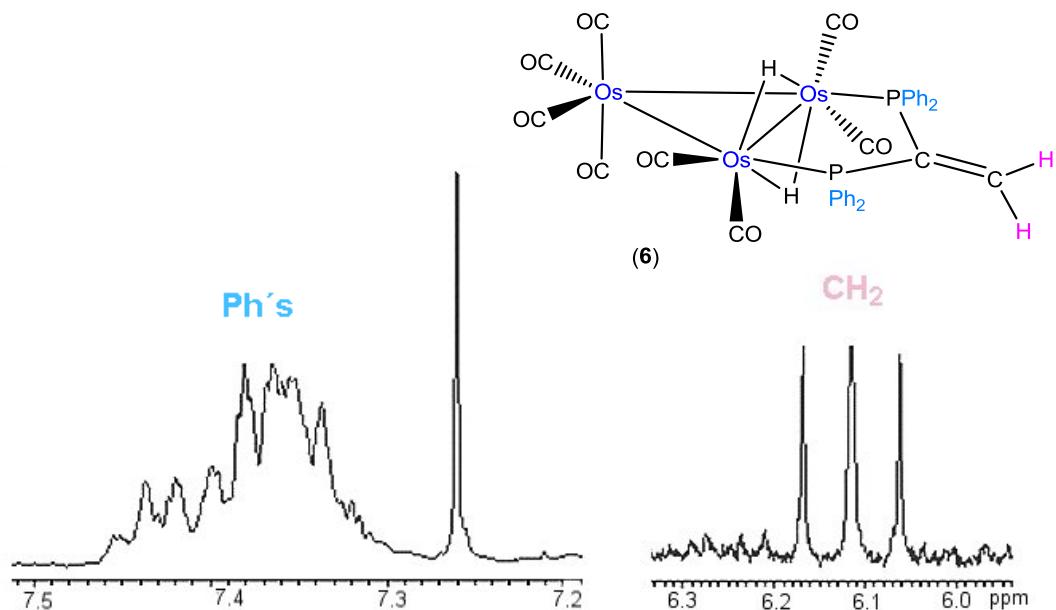
Compuesto	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm)
	7.35 (m, 20H, Ph) 6.11 (t, 1H, $\text{CH}_2$ ) $^2J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}} = 21.2$ -10.39 (t, 2H, Os-H-Os) $^3J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}} = 10.6$	3.05(s)

En la figura 4.22 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de hidruros del compuesto **6**, en donde se observa una señal triple en  $-10.39$  ppm con un acoplamiento a tres enlaces  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  de  $10.6$  Hz. Esta señal se encuentra en la misma zona que la observada para el compuesto análogo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppm})]$  (**6**) [ $\delta = -10.22$  ppm (t,  $J_{(\text{PH})} = 10.3$  Hz)]. [35]



**Figura 4.22.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona del hidruros metálicos del compuesto **6**.

En el mismo espectro, figura 4.23, a frecuencias altas se observan una señal múltiple centrada en 7.35 ppm para los hidrógenos de los anillos aromáticos de la fosfina y en 6.11 una señal triple para los hidrógenos del grupo  $\text{CH}_2$  exocíclico, este desplazamiento químico se encuentra a frecuencias más altas que el encontrado para el compuesto **1** [ $\delta = 5.36$  ppm], mientras que la constante de acoplamiento es similar a la observada para el compuesto **1** [ $J_{(\text{HP})} = 23$  Hz]



**Figura 4.23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de alifáticos y aromáticos del compuesto **6**.

Para este compuesto los átomos de fósforo son equivalentes ya que en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  sólo se observó una señal simple en 3.05 ppm.

No fue posible obtener la caracterización espectroscópica de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **5** y **6** debido a la poca cantidad que se logró obtener de ambos. En el caso del compuesto **5** sí se realizaron algunos experimentos pero los datos obtenidos no fueron concluyentes, en el caso de **6** no se pudieron realizar, ya que además este compuesto descompone fácilmente.



# Parte Experimental

## 5.1. Instrumentación y reactivos.

Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando la técnica de Schlenk bajo atmósfera inerte. Todo el material de vidrio y cánulas empleadas se utilizaron en condiciones anhidras; llevados a sequedad previamente en una estufa a una temperatura de 100 °C durante 12 hrs. La evaporación de disolvente se hizo a presión reducida en una línea doble de vacío con nitrógeno.

Los disolventes utilizados  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , hexano,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{NCCH}_3$ , tolueno y DMF fueron secados y purificados previamente mediante la técnica descrita por Perrin y Armarego [37].  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y hexano se secaron con  $\text{CaH}_2$ ;  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{NCCH}_3$  se secaron con  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El tolueno fue secado con sodio y la dimetilformamida (DMF) fue secada mediante destilación azeotrópica con benceno seco, 10% v/v a presión atmosférica.

Los reactivos empleados fueron grado reactivo de la casa Aldrich y se utilizaron sin previa purificación, con excepción del  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  el cual fue purificado y secado como se describe a continuación: Se disuelven 4.9 g (0.065 mmol) en 100 mL de DMF seca, la mezcla se destila a presión atmosférica hasta que se concentra aproximadamente 15-20 mL; se dejó enfriar y el producto se lavó 3 veces con DMF seca. Las agujas blancas obtenidas se filtraron y colocaron en un Schlenk y se sublimaron a presión reducida, usando un baño de aceite mineral a 100 °C.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales como espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM) y difracción de rayos X de mono cristal.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película en una ventana de  $\text{NaCl}$ .

Los espectros de RMN para los núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se obtuvieron en un equipo Varian 400 MHz el disolvente empleado a temperatura ambiente en todos los casos fue



CDCl<sub>3</sub>. Todas las irradiaciones heteronucleares se realizaron con un poder de irradiación de 35 dB.

Los espectros de masas de alta resolución HR-MS (ESI-TOF) fueron determinados en un espectrómetro HR-LC 1100/MSD TOF Agilent Technology equipment.

El análisis de la estructura de los compuestos **1**, **3** y **4** se realizó mediante difracción de rayos X de monocrystal, para **1** y **4** el estudio se realizó en un difractómetro Enraf-Nonius Cappa CCD de detección de área y los datos de **3** se colectaron en un equipo Xcalibur, Atlas, Gemini.

## 5.2 Preparación de los compuestos [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-κ<sup>2</sup>P<sub>2</sub>-dppee)] (1) y [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>{μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>P<sub>2</sub>,C-P(Ph)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)[C(=CH<sub>2</sub>)](PPPh<sub>2</sub>)}] (2)

La síntesis del compuesto [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] se realizó de acuerdo a lo descrito en la literatura [31]. En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvieron 30 mg, (0.033 mmol) de [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se dejó agitar en atmósfera de nitrógeno hasta formar una suspensión fina. Al matraz redondo se le colocó un embudo de adición y se agregaron 7 mg, (0.093 mmol) de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO anhidro disueltos en 5 mL de CH<sub>3</sub>CN seco; la mezcla se adicionó gota a gota durante aproximadamente 15 min. Se observó un cambio de coloración iniciando en amarillo pálido hasta llegar a amarillo intenso, se dejó agitar bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 hr para asegurar que la mayor parte de [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] se convirtiera al compuesto [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

A la solución resultante se adicionó *in situ* 13 mg (0.033 mmol) de compuesto (Ph<sub>2</sub>PCCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) y se dejó agitar bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hr, el color de la reacción no mostró ningún cambio. La mezcla de reacciono se evaporó hasta sequedad a presión reducida, el residuo se separó mediante CCF, utilizando como eluyente una mezcla de hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3.

Se obtuvieron tres fracciones de las cuales la primera se identificó como [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] y se obtuvo en un 17% (0.004 mg) de rendimiento; la segunda fracción de color amarillo se identificó como el compuesto [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ-κ<sup>2</sup>P<sub>2</sub>-dppee)] (**1**) y se obtuvo en un 82% (27 mg)



de rendimiento; este compuesto ya había sido descrito anteriormente [23], se cristalizó por evaporación lenta de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 5 °C. La última fracción se descartó debido a que no contiene la fosfina coordinada, de acuerdo a su espectro de  $^1\text{H}$ .

Cuando la reacción se llevó a cabo durante 17 hrs, las demás condiciones permanecieron igual, se obtuvo además del compuesto **1** 30% (9.8 mg), al compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^2\text{P}_2, \text{C-P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2)\}]$  (**2**) en un 6.0% (2.3 mg) de rendimiento, además se recuperó  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  en un 12% (2.7 mg), las demás fracciones obtenidas se descartaron porque descomponen durante el proceso de separación.

### *5.3 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\mu-\mathcal{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\mathcal{H}_3(\text{CH}_3))(\text{CO})_{10}]$ (3) y $[\text{Os}_3(\mu-\mathcal{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\mathcal{H}_3(\text{CF}_3))(\text{CO})_{10}]$ (4)*

#### *Metodología general:*

En un matraz redondo provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron 28 mg (0.022 mmol) de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{P}_2-\text{dppee})]$  (**1**) en 15 mL de tolueno y se adicionaron las cantidades de las mercaptoperidinas respectivas en una relación estequiométrica de 1:1.5. El matraz de reacción se colocó bajo atmósfera de nitrógeno y se dejó a reflujo en un baño de aceite a una temperatura de 125-130°C durante 1hr, la reacción permaneció de color amarillo. La mezcla de reacción obtenida fue llevada a sequedad bajo presión reducida, la separación y purificación se realizó en CCF, empleando como eluyente una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7:3, de donde se observaron 5 fracciones para ambos casos.

#### *Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\mu-\mathcal{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\mathcal{H}_3(\text{CH}_3))(\text{CO})_{10}]$ (3)*

Se adicionaron 5.8 mg (0.032 mmol) de  $\text{HSNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)$ . La primer fracción de color amarillo claro se identificó como  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  y se obtuvo en un 7.0% (1.6 mg); las fracciones minoritarias dos a cuatro se descartaron porque descomponen durante el proceso de separación, pero no contenían al ligante de acuerdo a la espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de reacción. La quinta fracción de color amarillo intenso se identificó como el



compuesto  $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3))(\text{CO})_{10}]$  (**3**) y se obtuvo en un 32% (9.6 mg) de rendimiento.

Fracción 5:  $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3))(\text{CO})_{10}]$  (**3**).

HR-MS (ESI-TOF); [M+H]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{NO}_8\text{F}_3\text{P}_2\text{SOs}_3$	1375.9723	+1375.9728	0.2994

### *Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\mu-\mathcal{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\mathcal{H}_3(\mathcal{CF}_3))(\text{CO})_{10}]$ (**4**)*

Se adicionaron 4.0 mg (0.032 mmol) de  $\text{HSNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)$ . La primer fracción de color amarillo claro se identificó como  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  y se obtuvo en un 5.6% (0.020 mmol) de rendimiento, nuevamente las fracciones dos a cuatro corresponden a subproductos que no pudieron ser identificados pero que no contenían al ligante de acuerdo a la espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de reacción. La quinta fracción de color amarillo intenso se identificó como el compuesto  $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3))(\text{CO})_{10}]$  (**4**) y se obtuvo en un 45% (22 mg) de rendimiento

Fracción 5:  $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})(\mu-\kappa^1-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3))(\text{CO})_{10}]$  (**4**).

HR-MS (ESI-TOF); [M+H]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
$\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{NO}_8\text{P}_2\text{SOs}_3$	1322.0006	+1322.0010	0.2622

### *5.4 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\mathcal{H})_2\{\mu_3-\kappa^3\mathcal{P}_2, C-\mathcal{P}(\mathcal{P}\mathcal{H})(C_6\mathcal{H}_4)$ $[\mathcal{C}(\mathcal{CH}_3)]\mathcal{P}(\mathcal{P}\mathcal{H})\}]$ (**5**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\mathcal{H})_2(\mu-\kappa^2\mathcal{P}_2-\text{dppee})]$ (**6**)*

En un matraz redondo provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron 30 mg. (0.024 mmol) de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\mathcal{P}_2-\text{dppee})]$  (**1**) en 10 mL de octano y se puso a reflugio en un baño de aceite a una temperatura de 110-113°C durante 2hrs, tiempo durante el cual se le burbujeó hidrógeno. No se observó ningún cambio de color durante y al término de la



reacción. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente bajo presión reducida, la separación y purificación del residuo se realizó mediante CCF, empleando como eluyente una mezcla de hexano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7:3, de donde se obtuvieron 4 fracciones.

La primer fracción de color amarillo claro se identificó como  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ , 11% (3.4 mg) de rendimiento. La segunda fracción de color amarillo se identificó como el compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3P_2, C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{Ph})\}]$  (**5**) y se obtuvo con un 18% (3.2 mg) de rendimiento, y la cuarta fracción de color amarillo se identificó como  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**6**) y se obtuvo como un 9.0% (1.8 mg) de rendimiento. Cabe mencionar que no fue posible recuperar la tercera fracción durante el proceso de purificación, ya que se queda impregnada en la placa cromatográfica.



## Conclusiones

Se determinó que el compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**1**) es posible obtenerlo en buenos rendimientos bajo las condiciones empleadas; además de observar la formación del compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\kappa^3P_2C-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)[\text{C}=\text{CH}_2]\}(\text{PPh}_2)\}]$  (**2**) al incrementar el tiempo de reacción, lo cual podría sugerir que **2** se forma a partir de **1**.

Se estudió la reactividad de los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina con el cúmulo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**1**); mediante lo cual fue posible la obtención de los compuestos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**3**) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu-\kappa^1S-\text{SNC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**4**), en donde se observa la coordinación de la correspondiente mercaptopiridina a través del átomo de azufre el cual sirve como puente entre dos átomos de osmio y la formación del hidruro metálico.

Del estudio de hidrogenación térmica del compuesto  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**1**), se obtuvieron los compuestos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2\{\mu_3-\kappa^3P_2,\text{C}-\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)[\text{C}(\text{CH}_3)]\text{P}(\text{Ph})\}]$  (**5**) y  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2P_2-\text{dppee})]$  (**6**), en donde se tiene la activación de una molécula de  $\text{H}_2$ , para formar hidruros metálicos con la activación de la difosfina coordinada como se mostró en el compuesto **5** o sin la activación de la difosfina, compuesto **6**.

Se realizaron estudios de IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  que permitieron caracterizar y proponer la estructura de cada compuesto obtenido en solución. También fue posible llevar a cabo el estudio de difracción de rayo X de monocrystal de los compuestos **1**, **3** y **4**; con lo que se pudo confirmar sus estructuras moleculares en estado sólido.



# Bibliografía

[1] R. H. Cabtree, E. P. Fajarnes; *Química Organometálica de los Metales de Transición*; Universidad Jaume 1, **1997**, pp. 19, 20, 433, 434.

[2] M. Bochmann; *Organometallics 1: Complexes with Transition Metal–Carbon σ–Bonds*; Oxford University Press Inc., **1994**, pp. 1, 2.

[3] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science books, E.U.A., **1987**, pp 1,2.

[4] P. Kocovsky, S. Vyskocil, M. Smrcina; *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3213.

[5] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby; *Metal Cluster in Chemistry*; Wiley-VCH: Alemania, **1999**, 1, pp 3, 4, 6.

[6] P. J. Dyson, J. S. McIndoe; *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*; University of Cambridge, UK, **2000**, pp. 1, 2, 19-22, 43-51, 53.

[7] R. H. Crabtree; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; **2005**; 4<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. EUA; pp. 340-380, 391.

[8] D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Ed. VCH Publisher, New York, EUA, 1990, pp. 15-28, 123-129, 252-258.

[9] D. M. P. Mingos, D. J. Wales; *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice Hall, Inc, New Jersey, EUA, 1990, pp. 13-46, 87-91, 261.

[10] G. L. Miessler, D. A. Tarr; *Inorganic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed. Prentice Hall, Inc., 1999, pp. 127, 343, 344.

[11] D. Austruc; *Organometallic Chemistry and Catalysis*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg; 2007; pp. 41-42.



[12] Miessler G. L., Tarr D. A.; *Inorganic chemistry*; 2011, 4 Ed. Pearson pp. 146.

[13] M. J. Winter; *d-Block Chemistry*, Oxford Chemistry Press, New York, U.S.A., 1994, pp. 61-63.

[14] D. Austruc; *Química Organometálica*; Reverté, S.A., 2003, España, pp. 72, 81-84, 173-175.

[15] A. P. Sadimeko; *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 98, Ed. Elsevier Inc., 2009, pp. 132.

[16] A. J. Deeming, K. Hardcastle, M. Karim, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4792.

[17] J. T. Mague; *J. Cluster Sci.*, **1995**, *6*, 217.

[18] K. A. Azam, S. E. Kabir, A. Miah; *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *435*, 157.

[19] K. A. Azam, M. B. Hursthouse, Md. R. Islam, S. E. Kabir, K. M. A. Malik, R. Miah, C. Sudbrake, H. Vahrenkamp; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1097.

[20] W. H. Watson, B. Poola, M. Richmond; *J. Chem. Cryst.*, **2006**, *36*, 123.

[21] A. J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi, S. E. Kabir; *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *276*, C65.

[22] S. Ghosh, G. Hogarth, S. E. Kabir, A. K. Raha, M. G. Richmond, J. C. Sarker; *J. Clust. Sci.*, **2012**, *23*, 781.

[23] J. A. Clucas, R. H. Dawson, P. A. Dolby, M. M. Harding, K. Pearson, A. K. Smith; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *311*, 153.

[24] S. E. Kabir, G. Hogarth; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 1285.

[25] M. Monari, R. Pfeiffer, U. Rudsander, E. Nordlander; *Inorg. Chem.*, **1996**, *247*, 131.

[26] E. W. Ainscough, A. M. Brodie, R. K. Coil, T. G. Kotch, A. J. Lees, A. J. Mair, J. M. Waters; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *517*, 173.

[27] E. S. Kabir, C. A. Johns, K. M. A. Malik, M. A. Mottalib, E. Rosenberg; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *625*, 112.



[28] A. K. Raha, S. Ghosh, I. Hossain, S. E. Kabir, B. K. Nicholson, G. Hogarth, L. Salassa; *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 696, 2157.

[29] J. N. Nicholls, M. D. Vargas; *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 289.

[30] J. A. Cabeza, M. A. Martinez-Garcia, V. Riera, S. Garcia-Granada, D. Ardura; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 525, 133-138.

[31] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson y J. Lewis; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1831.

[32] G. Sánchez-Cabrera, F. J. Zuno-Cruz, B. A. Ordóñez-Flores, M. J. Rosales-Hoz, M. A. Leyva; *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2138.

[33] S. H. Huang, J. M. Keith, M. B. Hall, M. G. Richmond; *Organometallics*, **2010**, 29, 4041.

[34] K. Silva-Arteaga; Tesis de Licenciatura; “Estudios de la reactividad de ligantes que contienen azufre y nitrógeno con cúmulos trinucleares de osmio”, UAEH, México, 2012.

[35] J. A. Clucas, M. M. Harding, A. K. Smith; *J. Chem. Soc. Commun.*, **1985**, 1280.

[36] F. J. Zuno-Cruz; Tesis de Doctorado; “Derivados de acetilenos funcionalizados con cúmulos metálicos de rutenio y osmio. Síntesis, caracterización y reactividad.”; CINVESTAV; México; 2002.

[37] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego; *Purification of Laboratory Chemicals*; 3 ed.; Pergamon; 1988.



# Apéndice

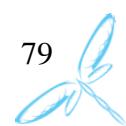
**Tabla A.1** Datos del cristal y parámetros de colección del compuesto 1

Compuesto	1
Fórmula química	C <sub>36</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> Os <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
Peso molecular	1247.08
Tamaño del cristal [mm]	0.12x0.18x0.24
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
a, [Å]	13.0133(2)
b, [Å]	12.2910(2)
c, [Å]	23.7239(4)
β, [°]	103.3080(1)
V, [Å <sup>3</sup> ]	3692.66(10)
Z	4
ρ(calcd.), [Mg/m <sup>3</sup> ]	2.243
μ [mm <sup>-1</sup> ]	10.439
F(000)	2304
Intervalo de índices	-16≤h≤16, -14≤k≤15, -30≤l≤27
2 θ [°]	54.94
Temp, [K]	293(2)
Radiación MoK $\alpha$	(λ=0.71073 Å)
Refl. colectadas	20403
Refl. independientes	7939 (R <sub>int</sub> = 0.0512)
Refl. observadas (4σ)	5634
No. variables	461
GOOF	0.999
Final R (4σ)	0.0486
Final wR2	0.0781
Pico residual más largo[e/Å <sup>3</sup> ]	1.106



*Tabla A.2 Datos del cristal y parámetros de colección del compuesto 3*

Compuesto	<b>3</b>
Fórmula química	C <sub>40</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>8</sub> Os <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S
Peso molecular	1316.24
Tamaño del cristal [mm]	0.5x0.4x0.2
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
a, [Å]	12.33989(12)
b, [Å]	20.76521(15)
c, [Å]	16.11753(15)
β, [°]	95.6169(9)
V, [Å <sup>3</sup> ]	4110.13(6)
Z	4
ρ(calcd.), [Mg/m <sup>3</sup> ]	2.127
μ [mm <sup>-1</sup> ]	18.778
F(000)	2456.0
Intervalo de índices	-15≤h≤15, -25≤k≤25, -20≤l≤19
2 θ [°]	55.02
Temp, [K]	295
Radiación MoKα	(λ=0.71073 Å)
Refl. colectadas	79116
Refl. independientes	8222 (R <sub>int</sub> = 0.0877)
No. variables	501
GOOF	1.064
Final R	0.0389
Final wR2	0.0979
Pico residual más largo[e/Å <sup>3</sup> ]	1.94



**Tabla A.3** Datos del cristal y parámetros de colección del compuesto 4

Compuesto	4
Fórmula química	C <sub>44</sub> H <sub>36</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>9</sub> Os <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S
Peso molecular	1444.34
Tamaño del cristal [mm]	0.15x0.21x0.29
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a, [Å]	11.37360(10)
b, [Å]	12.37590(10)
c, [Å]	17.3336(2)
α, [°]	81.4780(10)
β, [°]	88.5810(10)
γ, [°]	75.3640(10)
V, [Å <sup>3</sup> ]	2334.41(4)
Z	2
ρ(calcd.), [Mg/m <sup>3</sup> ]	2.055
μ [mm <sup>-1</sup> ]	8.323
F(000)	1360
Intervalo de índices	-14≤h≤13-16≤k≤15-22≤l≤22
2 θ [°]	147.3784
Temp, [K]	293(2)
Radiación MoKα	(λ=0.71073 Å)
Refl. colectadas	50578
Refl. independientes	10638 (R <sub>int</sub> = 0.0304)
Refl. observadas (4σ)	9490
No. variables	616
GOOF	1.131
Final R (4σ)	0.0235
Final wR2	0.0506
Pico residual más largo[e/Å <sup>3</sup> ]	1.316

