

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



“Síntesis y Caracterización de Agregados Metálicos de los Grupos 7 y 8 con Terbutildialilfosfina y Dialilfenilfosfina”.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Jennifer Rojas Trejo, para
optar al título de Licenciado en
Química.

Caracas, Diciembre de 2009

Yo Profesor. Dr. Rubén Machado, Investigador del Laboratorio de Metales en Transición del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC).

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Síntesis y Caracterización de Agregados Metálicos de los Grupos 7 y 8 con Terbutildialilfosfina y Dialilfenilfosfina”.

Que presenta la Br. Jennifer Rojas Trejo, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Metales en Transición del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC), bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Diciembre de 2009

Dr. Rubén Machado
(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: *“Síntesis y Caracterización de Agregados Metálicos de los Grupos 7 y 8 con Terbutildialilfosfina y Dialilfenilfosfina”*. Presentado por la Br. Jennifer Rojas Trejo, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Rubén Machado

(Director)

Dra. Mary Lorena Araujo

(Jurado)

Dr. Alexander Briceño

(Jurado)

RESUMEN

El interés generado por el desarrollo de complejos de agregados metálicos en química organometálica ha sido especialmente por lo que respecta a su potencial como catalizadores homogéneos, así como también, se ha especulado que el estudio de estos complejos polinucleares que contiene enlaces metal-metal pueden servir como modelos de superficies catalíticas ayudando a encontrar la conexión entre la catálisis homogénea y la heterogénea,^[1] además, se basa en sus aplicaciones en varios campos de investigación, tales como, la electrónica, la óptica no lineal, incluso en el área de la biología.^[2,3]

Los agregados metálicos han sido utilizados como modelos de la interacción que existe entre los sustratos orgánicos y las superficies metálicas de catalizadores, debido a la similitud de los agregados polinucleares con dichas superficie. Así, el entendimiento de los modos de coordinación de los ligandos podría conllevar a la creación de nuevos catalizadores o al mejoramiento de los ya existentes.^[4]

En este proyecto se estudió la reactividad química de las fosfinas hemilábiles dialilfenilfosfina y terbutildialilfosfina con los agregados metálicos bis(acetonitrilo) dodecacarbonilo de triosmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y bis(acetonitrilo) octacarbonilo de direnio $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, respectivamente.

La reacción de la dialilfenilfosfina con el $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, conduce a la formación de 3 complejos, el primero $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.1) donde la dialilfenilfosfina se encuentra monocoordinada a un centro metálico del triángulo de osmio a través del par de electrones libres del átomo de fósforo; el segundo complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2) donde la dialilfenilfosfina se encuentra coordinada

en puente al triángulo de osmio a través del par de electrones libres del átomo de fósforo, vía σ a un centro metálico y a través de un grupo alilo vía π , al centro metálico adyacente y el tercer complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$ (I.3), donde el triángulo de osmio se encuentra 1,2-disustituido por 2 moléculas de dialilfenilfosfina a través del par de electrones libres del átomo de fósforo, presentándose un equilibrio fluxional. Observándose que el complejo mayoritario es (I.2).

También se obtuvo 2 complejos productos de la reacción de la terbutildialilfosfina con el $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, el primero $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.1) donde la terbutildialilfosfina se encuentra monocoordinada a un centro metálico del dinuclear de renio a través del par de electrones libres del átomo de fósforo y el segundo complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.2), donde la terbutildialilfosfina se encuentra coordinada en puente al dinuclear de renio a través del par de electrones libres del átomo de fósforo, vía σ a un centro metálico y a través de un grupo alilo vía π , al centro metálico adyacente. Encontrándose que el compuesto mayoritario es el (II.2).

*Con toda satisfacción dedico este trabajo
a mi tutora por siempre, Dra. Lindora de O'rnelas,
que con su ayuda moral, espiritual y material,
me condujo a finalizar este sueño.*

GRACIAS donde quiera que este Q.D.E.P.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a ti mi querido DIOS, tú que me provees todo, tú que eres inagotable fuente, te doy las GRACIAS por guiarme de la mejor manera para cumplir este maravilloso sueño, hoy hecho realidad.

A mis padres: MARISELA TREJO FUENTES y MANUEL ENRIQUE ROJAS:

Por apoyarme siempre en todo, por confiar en mí y compartir todos mis sueños, metas y logros. LOS AMO, son el milagro más grande que me ha concedido la vida, estoy muy orgullosa de tener los mejores padres del mundo.

A mi novio: JUAN ANTONIO ANDRADE MORILLO:

Por siempre estar a mi lado, ayudándome y apoyándome en todo momento, por brindarme los mejores años de mi vida y por acompañarme siempre a cumplir todos mis sueños. TE AMO con toda mi alma príncipe.

A mis abuelos:

FRANCISCO MIGUEL TREJO: Por siempre estar ahí apoyándome y compartiendo todos mis logros TE AMO, por siempre mi pica pica.

FLOR DE MARÍA FUENTES: Por siempre de la manera más sutil brindarme todo tu amor y dedicación TE AMO mi tatica bella.

CARMEN ROJAS: Porque siempre has estado ahí para mí, TE AMO abuelita.

A mi tutor: Dr. RUBEN MACHADO:

Por darme la oportunidad, apoyarme y guiarme en todo momento para culminar este sueño. Gracias Profe.

A mis tíos: FRANCISCO MIGUEL TREJO (tío, padrino y comadre), ZOLANGUE TREJO, ADOLFO VERA LEÓN, BETTY TREJO, CESAR ROJAS, CAROLINA ROJAS; GUSTAVO ROJAS, VICTOR GUTIERREZ:

Por estar pendiente de mí en todo momento y por ser parte de la mejor familia del mundo los adoro.

A mi madrina GRACIELA GUTIERREZ:

Por brindarme todo tú cariño y hacerme saber que siempre cuento contigo TE ADORO madrina.

A mis primos: ANGIE VERA, JOSHUA VERA, ORIANA BIELIUKAS, GENESIS BIELIUKAS, MIGUEL DUVAN TREJO, FRANCISCO MOISES TREJO, LARISSA CIGUELA, GRACE GUTIERREZ, JORGE LUIS GUTIERREZ y VINCENT ROJAS.

A mí ahijada y prima preciosa MARÍA GABRIELA TREJO: Por venir al mundo en el momento preciso que Dios te bendiga, TE ADORO.

A mi comadre PENÉLOPE GUEDEZ:

Por estar siempre pendiente de mí, por alegrarte con todos mis logros, TE QUIERO MUCHÍSIMO comadrita.

A mis suegros: JUAN ANTONIO ANDRADE y YANET MUÑOZ:

Por siempre estar pendiente de mí y brindarme tanto cariño, son como unos padres para mí, los quiero muchísimo.

A mi Magna Casa de Estudio UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA:

Por abrirme las puertas al mundo del conocimiento y del saber, nunca olvidaré tus aulas de clases, ni pasillos, por siempre UCVISTA.

A mi amiga: SACHA OROPEZA

Por aguantarme todo y estar dispuesta siempre a apoyarme, ayudarme y acompañarme en toda esta trayectoria te quiero muchísimo mí sachita.

A mi gran amigo: DANIEL ALEJANDRO MANAURE SALINAS:

Que te puedo decir mi negrito, gracias por TODOOO!!!!, siempre has estado aquí desde mi primer día de clases, indudablemente formas parte de este sueño hecho realidad, un millón de gracias, te adoro.

A mis compañeras: Dra. MARÍA CRISTINA GOITE y Lic. YOMAIRA OTERO:

Mejor dicho mis casi tutoras, mil gracias por tener siempre la mejor disposición para guiarme y ayudarme en todo, por todo su apoyo, las quiero mucho.

A mis amigos Lic. YOKOY LEÓN y Lic. DEISY PEÑA:

Por apoyarme, aguantarme, ayudarme y acompañarme en toda esta trayectoria los quiero muchísimo.

Al Sr. JULIAN ASCANIO:

Por apoyarme, enseñarme, guiarme y acompañarme en toda esta trayectoria, muchísimas gracias Sr. Julian.

A mis mejores amigos: ANA CAROLINA RÍOS y SANTIAGO CARMONA:

Por siempre estar para mí en cualquier momento o circunstancia, por su apoyo, por aguantarme, por comprenderme, TE AMO mi Tayolita. Mí Santi gracias por siempre hacerme reír, y hacer que muchas cosas sean más fáciles, TE ADORO.

A mis futuros colegas: Lic. SEILA RODRIGUEZ, ARACELIS PANPHILE, LUIS CASTILLO, ANDREINA RONG, MANUEL MATOS, ANGIE BRICEÑO, GABRIELLA DÍAZ, Lic. VIRGINIA VALBUENA y Lic. EVENCIO MEDINA:

Por brindarme tanto apoyo en toda mi carrera, luchando y sufriendo junto a mí para todos lograr esta meta, los quiero muchísimo.

A mis profesores magnos formadores e inspiradores de grandes profesionales de esta patria; en especial a la Dra. MARY LORENA ARAUJO, Lic. NANCY PRIETO, Dra. MARÍA LÚPE MARQUEZ, al Dr. RUBÉN MACHADO y Dr. HECTOR FRANCO.

Al Jurado: Dra. MARY LORENA ARAUJO y Dr. ALEXANDER BRICEÑO:

Por el interés que mostraron en todo momento a este trabajo.

Al Laboratorio de RMN en especial a ALBERTO FUENTES y LIZ CUBILLÁN:

Por su disposición continua y desinteresada a ayudarme a culminar con éxito este proyecto.

Al Laboratorio de Fisicoquímica orgánica, en especial al Dr. EDGAR OCANDO y Lic. JAMES POSADA:

Por su disposición y colaboración en todo momento.

Al Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC):

Por brindarme la confianza y el apoyo para concluir este proyecto.

Al Fondo Nacional de Ciencia Tecnología (FONACIT):

Por el aporte financiero brindado a través del proyecto de investigación N° 32380.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I.- INTRODUCCIÓN.....	1
I.1- Agregados de los Metales de Transición.....	2
I.2- Grupo Carbonilo como Ligando.....	8
I.3- Agregados Carbonílicos de los Grupos 7 y 8.....	13
I.4- Fosfinas como ligandos.....	16
I.5- Ligandos Hemilábiles.....	18
I.5.1- Tipos de Hemilabilidad.....	20
I.6- Síntesis y Caracterización de los Complejos Formados por la Interacción de Alilfosfinas Hemilábiles con Agregados Metálicos de Osmio.....	24
II.- OBJETIVOS.....	27
II.1- Objetivos Generales.....	27
II.2- Objetivos Específicos.....	27
III- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	29
III.1- Instrumentación y Condiciones Experimentales Generales.	29

III.2.- Síntesis de los agregados metálicos de partida.....	29
III.2.1.-Síntesis del agregado lábil bis(acetonitrilo)decacarbonilo de triosmio, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$	30
III.2.2.-Síntesis del agregado lábil bis(acetonitrilo)octacarbonilo de direnio, $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCCH}_3)_2]$	30
III.3.- Síntesis general del derivado de dialilfosfina $[\text{RP}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ (R = t-Bu, Ph).....	31
III.4.- Síntesis de los Complejos.....	32
III.4.1.- Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y <i>dialilfenilfosfina</i> $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})]$	32
III.4.2.- Reacción de $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y <i>terbutildialilfosfina</i> $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})]$	32
IV- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	34
IV.1.- Caracterización de las Fosfinas Hemilabiles.....	34
IV.1.1.- Caracterización del ligando dialilfenilfosfina.....	34
IV.1.2.- Caracterización del ligando terbutildialilfosfina.....	37
IV.2.- Estudio de la reactividad del ligando dialilfenilfosfina con el agregado lábil $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	41

IV.3.- Estudio de la reactividad del ligando terbutildialilfosfina con el agregado lábil $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	56
V.- CONCLUSIONES.....	67
VI.-BIBLIOGRAFÍA	69
VII- ANEXOS	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1.- Geometrías adoptadas por los agregados metálicos.....	4
Figura I.2.- Ejemplos de las estructuras geométricas de los agregados metálicos.....	5
Figura I.3.- Geometría para los agregados $[Re_3Cl_{11}]$ y $[Mo_6Cl_{14}]$	7
Figura I.4.- Modelo de enlace metal-carbonilo descrito en términos de híbridos de resonancia.....	9
Figura I.5.- Modelo del enlace de retrodonación metal-carbonilo para la coordinación terminal.....	9
Figura I.6.- Modos de coordinación del carbonilo.....	10
Figura I.7.- Modelo del enlace de retrodonación metal-carbonilo para la coordinación en puente.....	11
Figura I.8.- Enlace dihapto del carbonilo.....	11
Figura I.9.- Estructuras de los agregados carbonílicos de los grupos 7 y 8.....	13
Figura I.10.- Mecanismo propuesto para la sustitución de los grupos carbonilos por el óxido de trialquilamina.....	15
Figura I.11.- Obtención fotoquímico del $(\mu\text{-hitruto})(\mu\text{-alquenil})\text{direnio}$	15

Figura I.12.- Enlace de retrodonación Metal – Fósforo.....	16
Figura I.13.- Ángulo de Tolman o ángulo de cono de las fosfinas terciarias.....	18
Figura I.14- Ligandos homofuncionales e híbrido.....	19
Figura I.15- Tipos de hemilabilidad.....	20
Figura I.16- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 1.....	21
Figura I.17- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 2a.....	22
Figura I.18.- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 2b.....	23
Figura I.19.- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 2c.....	23
Figura I.20.- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 3.....	24
Figura I.21.- complejos obtenidos de la reacción de $[Os_3(CO)_{12-x}(CH_3CN)_x]$ ($x=1,2$) con <i>terbutildialilfosfina</i> $[P(Bu^t)(C_3H_5)_2]$	25
Figura III.1.- Esquema de la síntesis General de $[M_n(CO)_y(NCCH_3)_2]$ ($M=Os$, $x=12$, $n=3$, $y=10$); ($M=Re$, $x=10$, $n=2$, $y=8$).....	29
Figura III.2.- Montaje para realizar la síntesis de los Agregados Lábil, $[Os_3(CO)_{10}(NCCH_3)_2]$ y $[Re_2(CO)_8(NCCH_3)_2]$	31
Figura IV.1.- Espectro de RMN ^{31}P de dialilfenilfosfina.....	34
Figura IV.2.- Espectro de RMN 1H de dialilfenilfosfina.....	35
Figura IV.3.- Espectro de RMN ^{13}C de dialilfenilfosfina.....	36

Figura IV.4.- Espectro de RMN ^{31}P de terbutildialilfosfina.....	37
Figura IV.5.- Espectro de RMN ^1H de terbutildialilfosfina.....	49
Figura IV.6.- Espectro de RMN ^{13}C de terbutildialilfosfina.....	40
Figura IV.7.- Espectro de infrarrojo del compuesto (I.1) [Os ₃ (CO) ₁₁ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	42
Figura IV.8.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (I.1) [Os ₃ (CO) ₁₁ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	43
Figura IV.9.- Espectro de RMN ^1H del complejo (I.1) [Os ₃ (CO) ₁₁ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	44
Figura IV.10.- Estructura propuesta para el complejo (I.1) [Os ₃ (CO) ₁₁ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	45
Figura IV.11.- Espectro de infrarrojo del compuesto (I.2) [Os ₃ (CO) ₁₀ { σ ; π -CH ₂ =CHCH ₂ P(CH ₂ CH=CH ₂)(Ph)}].....	46
Figura IV.12.- Complejo con coordinación σ ; π [Os ₃ (CO) ₁₀ { μ -(η^2 -CH ₂ =CH-C ₆ H ₄)PPh ₂ }].....	46
Figura IV.13.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (I.2) [Os ₃ (CO) ₁₀ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	47
Figura IV.14.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 4,98-7,72 ppm del compuesto (I.2) [Os ₃ (CO) ₁₀ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	49
Figura IV.15.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 1,93-2,97 ppm del compuesto (I.2) [Os ₃ (CO) ₁₀ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	49

Figura IV.16.- Estructura y Espectro de RMN ^1H del complejo [Ru ₃ (CO) ₁₀ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₃ }].....	50
Figura IV.17.- Estructura propuesta para el complejo (I.2) [Os ₃ (CO) ₁₀ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	51
Figura IV.18.- Espectro de infrarrojo del compuesto (I.3) [Os ₃ (CO) ₁₀ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)} ₂].....	51
Figura IV.19.- Espectro de RMN ^{31}P , a temperatura variable del compuesto (I.3) [Os ₃ (CO) ₁₀ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)} ₂].....	52
Figura IV.20.- Estructura Cristalina de los isómeros 1,2[Os ₃ (CO) ₁₀ (PPh ₃) ₂].....	53
Figura IV.21.- Espectro de RMN ^1H del compuesto (I.3) [Os ₃ (CO) ₁₀ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)} ₂].....	54
Figura IV.22.- Estructura propuesta de los isómeros del compuesto (I.3) [Os ₃ (CO) ₁₀ {P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)} ₂].....	55
Figura IV.23.- Espectro de infrarrojo del compuesto (II.1) [Re ₂ (CO) ₉ {P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	57
Figura IV.24.- Estructura cristalina del compuesto [Re ₂ (CO) ₉ (dppene)].....	58
Figura IV.25.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (II.1) [Re ₂ (CO) ₉ {P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	59

Figura IV.26.- Espectro de RMN ^1H del compuesto (II.1) [Re ₂ (CO) ₉ {P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	60
Figura IV.27.- Estructura propuesta para el complejo (II.1) [Re ₂ (CO) ₉ {P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	61
Figura IV.28.- Espectro de infrarrojo del compuesto (II.2) [Re ₂ (CO) ₈ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	62
Figura IV.29.- Estructura cristalina del compuesto [Mn ₂ (μ -PPh ₂ CH=CH ₂)(CO) ₈].....	62
Figura IV.30.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (II.2) [Re ₂ (CO) ₈ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	63
Figura IV.31.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 3,13-6,09 ppm del compuesto (II.2) [Re ₂ (CO) ₈ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	65
Figura IV.32.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 1,10-2,86 ppm del compuesto (II.2) [Re ₂ (CO) ₈ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	65
Figura IV.33.- Estructura propuesta para el complejo (II.2) [Re ₂ (CO) ₈ { μ : η^3 -P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	66

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema IV.1.- Complejos producto de la reacción entre la dialilfenilfosfina y el bis(acetonitrilo)dodecacarbonilo de triosmio.....	41
Esquema IV.2.- Complejos producto de la reacción entre la terbutildialilfosfina y el bis(acetonitrilo)octacarbonilo de direnio.....	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla VII.1.- Datos espectroscópicos de la dialilfenilfosfina [P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)]..	73
Tabla VII.2.- Datos espectroscópicos de la terbutildialilfosfina [P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)].....	74
Tabla VII.3.- Datos espectroscópicos del Complejo (I.1) [Os ₃ (CO) ₁₁ {(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	75
Tabla VII.4.- Datos espectroscópicos del Complejo (I.2) [Os ₃ (CO) ₁₀ {μ:η ³ -P(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)}].....	76
Tabla VII.5.- Datos espectroscópicos del Complejo (I.3) [Os ₃ (CO) ₁₀ {(C ₃ H ₅) ₂ (Ph)} ₂].....	77
Tabla VII.6.- Datos espectroscópicos del Complejo (II.1) [Re ₂ (CO) ₉ {P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	78
Tabla VII.7.- Datos espectroscópicos del Complejo (II.2) [Re ₂ (CO) ₈ { μ:η ³ -P(C ₃ H ₅) ₂ (t-Bu)}].....	79

I- INTRODUCCIÓN

Una de las grandes ventajas del uso de agregados metálicos como catalizadores, es precisamente, la interacción que existe entre los centros metálicos adyacentes, los cuales ofrecen la oportunidad de cooperar en nuevas reacciones catalíticas, más activas y más selectivas.^[4] Sin embargo, una de las desventajas en su uso, es su tendencia intrínseca a degradarse bajo condiciones apropiadas para una catálisis efectiva, como por ejemplo, bajo presión de CO o en presencia de bases de Lewis,^[6] mientras que en presencia de hidrógeno se ha observado gran variedad de comportamientos.^[7]

Con la finalidad de aprovechar las ventajas del uso de agregados metálicos como catalizadores y evitar su fragmentación bajo condiciones catalíticas, investigadores han estudiado la interacción de los complejos de los metales de transición con fosfinas terciarias como ligandos, los cuales han demostrado ser reactivos en procesos catalíticos de hidrogenación, carbonilación, epoxidación, alilación, hidroformilación, codimerización y polimerización de olefinas. Las fosfinas son capaces de estabilizar los enlaces M-H, M-C y M-olefina, además de ser extremadamente versátiles debido al potencial que tienen para estabilizar una gran variedad de metales en diferentes estados de oxidación.^[8]

La química de los ligandos hemilábiles ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. El término “ligando hemilábil” se refiere a ligandos polidentados que contienen por lo menos dos tipos de grupos dadores (uno lábil y otro inerte) con propiedades diferentes en reacciones de sustitución frente a un centro metálico en concreto. Los ligandos hemilábiles están ganando gran importancia en la química de coordinación y la organometálica, puesto que pueden crear y/o ocupar un sitio vacante

de coordinación en un centro metálico de forma reversible, estabilizando así intermediarios reactivos que pueden mejorar reacciones catalíticas.^[9]

Las alilfosfinas son ligandos hemilábiles que poseen un átomo de fósforo (grupo inerte) que se coordina al centro metálico vía σ mientras que el fragmento olefínico (grupo lábil) se puede coordinar débilmente al mismo centro metálico o a uno adyacente vía π . Aunado a esto, la basicidad de las fosfinas juega un papel muy importante en catálisis, ya que, según los sustituyentes que posea el átomo de fósforo, es posible controlar la estabilidad y la reactividad de los complejos metálicos formados. Además, la demanda estérica es una propiedad importante que puede ser usada para crear sitios vacantes de coordinación en los complejos metal-fosfina, lo cual es trascendental para el desarrollo de complejos con actividad catalítica.^[10]

I.1- Agregados de los Metales de Transición

Uno de los conceptos más importantes en química y quizá el que reviste mayor importancia en la química inorgánica, es el del complejo de coordinación, desarrollado por Alfred Werner alrededor de la década de 1900. Este concepto permitió a Werner darle sentido a una enorme cantidad de datos experimentales que no tenían explicación según las teorías estructurales y de enlace que habían sido elaboradas para los compuestos de carbono y otros elementos representativos.^[11a]

La idea fundamental de la teoría de la coordinación de Werner señala que un ión metálico se rodea de ligandos y, que la naturaleza de los mismos, el carácter de los enlaces metal-ligandos, y la distribución geométrica de estos últimos alrededor del átomo de metal, determinan las propiedades físicas y químicas del compuesto. El enlace directo entre átomos metálicos no es tratado en la teoría de Werner.^[11a]

Por supuesto Werner reconocía la existencia de complejos polinucleares y de muchísimos artículos a la elucidación de sus propiedades. Sin embargo estos complejos eran considerados como una conjunción de dos o más compuestos mononucleares que compartían algunos átomos ligandos. Las propiedades de estos compuestos aún se atribuían a las interacciones metal-ligando (M-L) y no se tenía en cuenta las interacciones metal-metal (M-M). Este enfoque estaba enteramente justificado porque en los compuestos en estudio no existía ningún tipo de interacción M-M que tuviera importancia química.^[11a]

Sin embargo, con el tiempo se descubrieron sustancias cuyo comportamiento no era comprensible según la teoría de Werner. Así, ya para 1907 se había publicado la existencia de algunos complejos polinucleares, pero no fue sino hasta el descubrimiento de los estudios de difracción con rayos X y su desarrollo que se pudieron reconocer de una manera apropiada los compuestos que no correspondían a los de Werner, los cuales tenían uno o más enlaces directos M-M. Realmente cuando se empezó a pensar en la generalidad de estas combinaciones químicas fue en 1960 con el descubrimiento del ión $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$, donde se condujo a la primera discusión general de la existencia de toda una clase de compuestos “de agregados metálicos”.^[11a]

Así un agregado de metal de transición puede ser definido como un grupo de dos o más átomos metálicos unidos entre sí por un enlace directo, pudiendo formar parte de una estructura cíclica, ya sean poliedros ó fragmentos de poliedros. Las caras del poliedro son polígonos de tres o más lados, donde cada vértice representa un átomo metálico y las aristas los enlaces metal-metal (Fig. I.1).^[12]

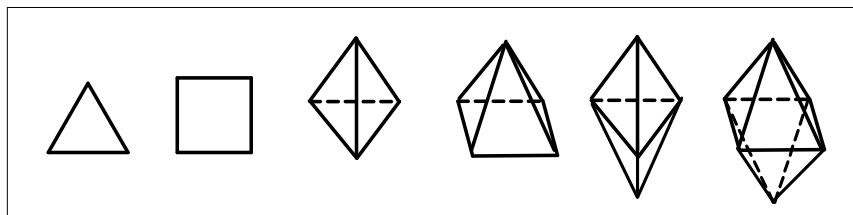


Figura I.1.- Geometrías adoptadas por los agregados metálicos.

Algunos agregados metálicos pueden adoptar el tipo de conformaciones geométricas mostradas en la (Fig. I.2). Por ejemplo: el agregado carbonílico trinuclear de osmio ó rutenio posee una estructura triangular (Fig. I.2.1); el complejo tetranuclear de iridio pirámide de base triangular (Fig. I.2.2); el agregado pentanuclear de hierro pirámide de base cuadrada (Fig. I.2.3); el compuesto pentanuclear de osmio bipirámide trigonal (Fig. I.2.4); y el complejo hexanuclear de osmio bipirámide de base cuadrada (Fig. I.2.5).^[12]

La estructura de un agregado metálico viene determinada por su nuclearidad y en todos los casos la participación de los orbitales “d” dirige su estabilización.^[12] Así, al formarse estas estructuras cerradas, el metal alcanza un número máximo de electrones enlazantes por átomo y a su vez logra minimizar la distancia internuclear, obteniéndose una máxima deslocalización entre los enlaces.

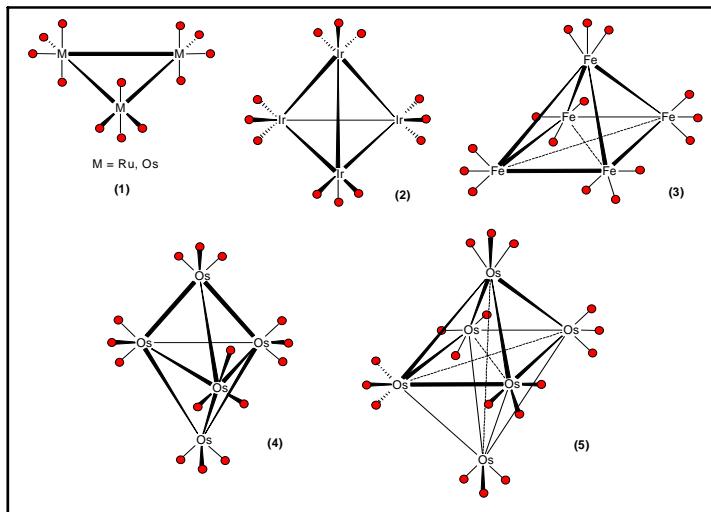


Figura I.2.- Ejemplos de las estructuras geométricas de los agregados metálicos. ● = carbonilo.

El primer intento de explicar los enlaces en los complejos de metales de transición fue efectuado por Sidwick,^[13] quien amplió la teoría del octeto de Lewis a los compuestos de coordinación. En principio se estableció que los ligandos eran bases de Lewis que donaban pares de electrones al ión metálico, que a su vez actuaba como ácido Lewis. Así, cuando el metal alcanza una configuración en la capa externa de $ns^2(n - 1)d^{10}np^6$, hay 18 electrones en los orbitales de valencia, lo que da lugar a una configuración cerrada y estable. Esta regla se conoce como la regla de los 18 electrones, y se cumple especialmente para los complejos que poseen al grupo carbonilo o nitrosilo como ligando.

La regla puede ser usada en algunos casos como criterio de estabilidad en los complejos organometálicos, usualmente en los complejos que adoptan geometría octaédrica. En general, las condiciones que favorecen a que se cumpla la regla de los 18 electrones son: que el centro metálico sea rico en electrones (es decir, que el metal se encuentre en bajo estado de oxidación) y que los ligandos sean buenos aceptores

$\pi^{[14]}$. Sin embargo, en los agregados metálicos su aplicación está restringida a sistemas que presentan un número no mayor de 5 centros metálicos^[12], basado en las siguientes consideraciones:

- a.- Los enlaces metal-metal corresponden a las aristas del poliedro.
- b.- La naturaleza del enlace es del tipo 2 centros-2 electrones.
- c.- Los ligandos aportan 2 electrones, de tal forma que el agregado mantiene su estructura electrónica, por lo que no es afectado por la naturaleza del ligando.

Existen dos generalizaciones dentro de la química de los enlaces M-M. La primera indica que es más probable que ocurra la formación de enlace M-M cuando los átomos metálicos se encuentran en su estado de oxidación más bajo. Por esta razón los más extensos grupos de compuestos son los agregados de carbonilo, en los que el número de oxidación del metal son cero y hasta negativos (en los aniones de carbonilos) y además, los agregados metálicos halogenados en los cuales el número de oxidación son generalmente +2 hasta +3. Se conocen pocos casos de formación de enlaces M-M, donde el metal presenta estados de oxidación tan altos como +4 o mayores; en estos casos, la elevada carga origina una contracción de los orbitales de valencia hasta un grado tal que el traslape con otro conjunto de orbitales de átomos metálicos con una contracción similar, es demasiado pequeña para permitir una formación efectiva del enlace. La segunda generalización establece que, para cualquier grupo de la tabla periódica, la tendencia de formar enlaces M-M es generalmente mayor en los elementos más pesados. Sin embargo, hay suficientes excepciones para estas reglas.^[11b]

En general, los agregados de los metales de transición tienden a estabilizarse cuando las capas **s** y **d** están semillenas, por lo que los agregados de los grupos 3 al 7

(donde usualmente el metal se encuentra en alto estado de oxidación) están asociados a ligandos dadores π . Dichos metales poseen menos electrones en su capa más externa, por lo tanto requerirán más ligandos de lo que es estéricamente posible. La geometría que preferiblemente adoptan estos ligandos es la triangular y la octaédrica (Fig. I.3).^[15]

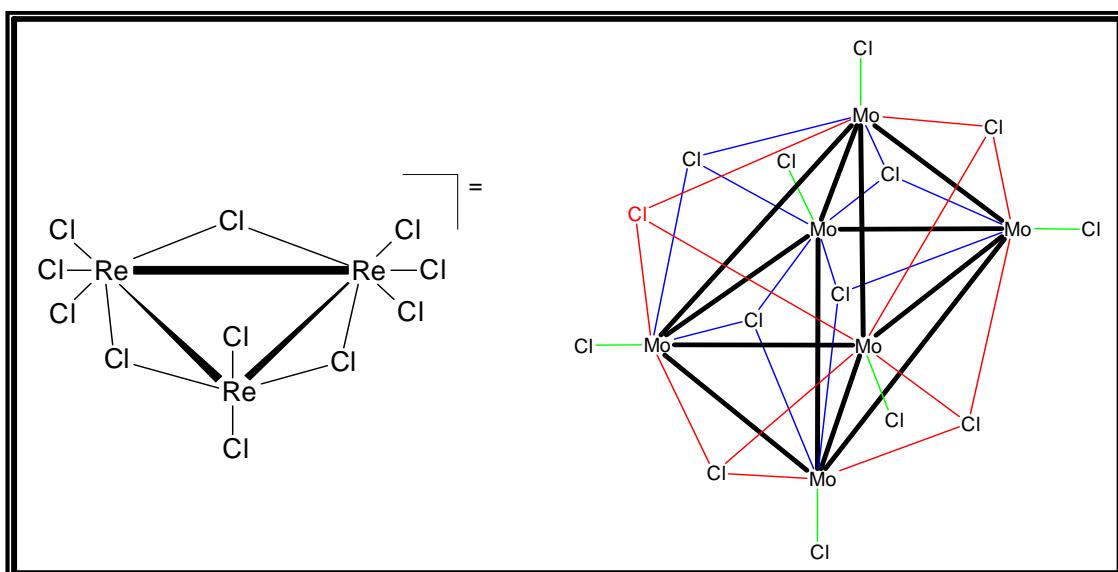


Figura I.3.- Geometría para los agregados $[Re_3Cl_{11}]$ y $[Mo_6Cl_{14}]$.

En contraste, los agregados de los grupos del 8 al 12 se asocian a ligandos aceptores π , que son capaces de atraer densidad electrónica del agregado despoblando los orbitales moleculares esqueletantes. Estos agregados pueden ser neutros, catiónicos o aniónicos.

I.2- Grupo Carbonilo como Ligando

El monóxido de carbono es un ligando que por excelencia confiere estabilidad a los complejos metálicos que se encuentran en bajo estado de oxidación. Dicha

estabilidad depende de la capacidad del C=O para aceptar densidad electrónica del metal en sus órbitas π de antienlace.^[14]

Como se conoce el monóxido de carbono es una base Lewis débil, por lo que en principio su capacidad para aportar electrones es despreciable, sin embargo forma enlaces fuertes con metales de transición que generalmente se encuentran en bajo estado de oxidación formal, obedeciendo en la mayoría de los casos con la regla de los 18 electrones.^[14]

Este modelo de enlace metal-carbonilo puede ser descrito de dos formas: la primera, menos precisa y elegante, es la propuesta en términos de híbridos de resonancia (Fig. I.4), donde se puede apreciar un aumento en el orden de enlace M-C, y a su vez una disminución del orden de enlace C-O.^[14]

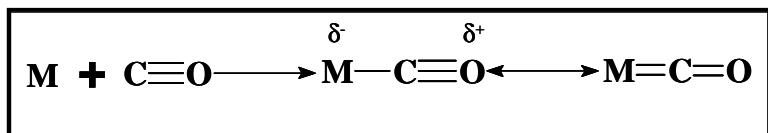


Figura I.4.- Modelo de enlace metal-carbonilo descrito en términos de híbridos de resonancia.

La teoría de órbitas moleculares aporta un modelo más formal que establece un mecanismo de enlace sinérgico (Fig. I.5). En primer lugar existe una superposición dativa del orbital σ ocupado del carbono carbonílico con un orbital σ vacante del metal, drenándose los electrones del ligando hacia el metal. Con el fin de disminuir la densidad electrónica generada por la interacción σ , el metal la devuelve por una superposición dativa de un orbital lleno $d\pi$ o híbrido $d\pi\pi$ del átomo metálico con un orbital $p\pi^*$ del CO.^[14]

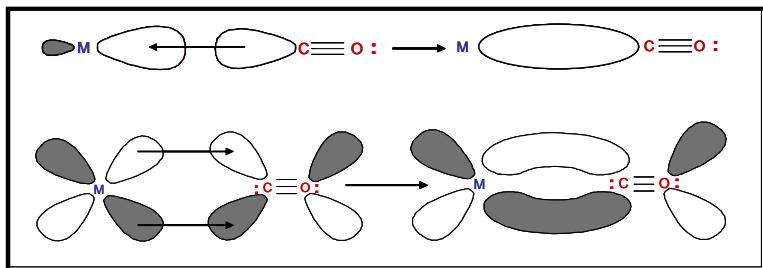


Figura I.5.- Modelo del enlace de retrodonación metal-carbonilo para la coordinación terminal.

El ligando carbonilo posee varios modos de coordinación (Fig. I.6), y generalmente es un ligando dador de dos electrones en los casos que no interactúe a través del oxígeno. En el caso que exista esta última interacción aportará 4 electrones a la estructura del complejo.^[12]

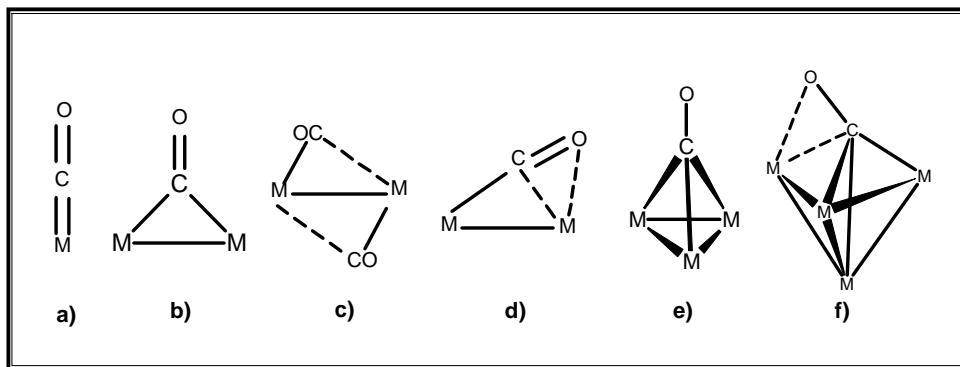


Figura I.6.- Modos de coordinación del carbonilo.

La (Fig. I.6.a) describe al grupo carbonilo en posición terminal donde el ligando se encuentra coordinado al metal de manera lineal o casi lineal. Los grupos carbonílicos enlazados a dos centros metálicos pueden estar coordinados en puente, ya sea simétrico (Fig. I.6.b) o asimétrico (Fig. I.6.c), a través del átomo de carbono

(monohapto). El modelo de orbitales moleculares que describe este enlace es el mostrado en la (Fig. I.7).^[12]

En la (Fig. I.6.d) se observa un carbonilo doblemente enlazado (dihapto), donde el carbonilo se encuentra coordinado de manera terminal a uno de los átomos metálicos, mientras que interactúa con el otro centro a través del doble enlace del carbonilo, aportando en esta conformación 4 electrones. El modelo de orbitales moleculares para esta interacción se describe en la (Fig. I.8).^[12]

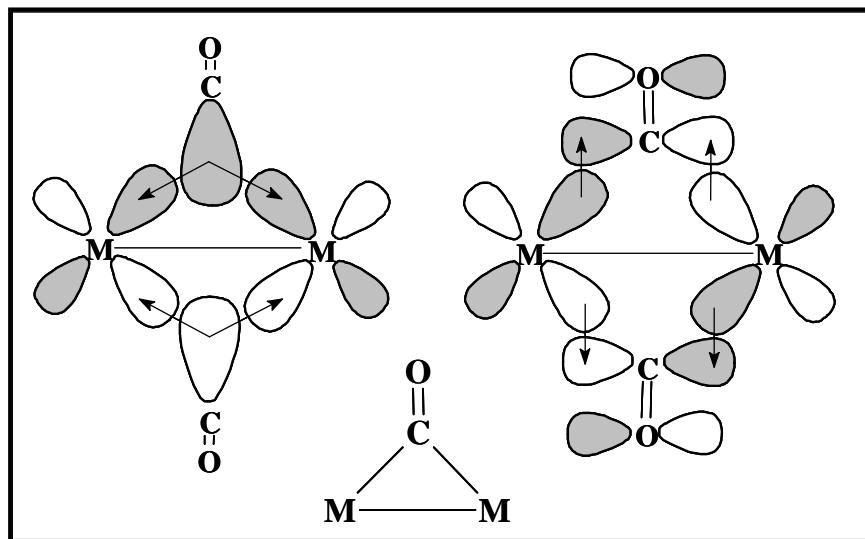


Figura I.7.- Modelo del enlace de retrodonación metal-carbonilo para la coordinación en puente.

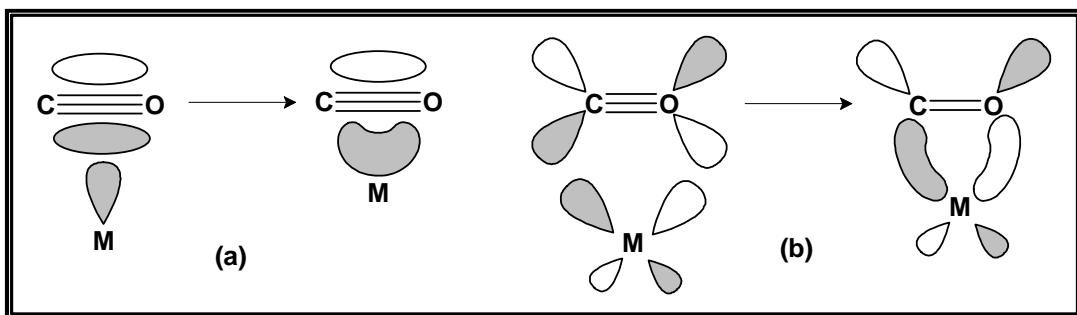


Figura. I.8.- Enlace dihapto del carbonilo. (a) Interacción π , (b) Interacción π^* .

Un carbonilo triplemente enlazado es el que se observa en la (Fig. I.6.e). En esta coordinación el orbital que contiene al par solitario del carbono se superpone a un orbital enlazante de los tres centros metálicos mientras que el orbital antienlazante dona densidad electrónica a un orbital π^* del grupo CO.^[12]

Por último, podemos apreciar un grupo carbonilo enlazado a tres átomos metálicos a la vez que interactúa con un cuarto átomo de metal a través de los orbitales **p** del oxígeno (Fig. 1.6.f), aportando 4 electrones a la estructura del agregado.^[12]

Aún no se comprenden bien los factores que ocasionan que los ligandos carbonílicos formen o no puente. A partir de hechos experimentales se conoce que esta tendencia disminuye al descender en un mismo grupo de la tabla periódica, debido a que la distancia metal-metal se hace más grande, debilitando así la superposición del carbonilo. En otros casos probablemente la formación o no de grupos en puente se deba a efectos estéricos.^[16]

Los complejos carbonílicos poseen una característica muy interesante como lo es la absorción en la región del infrarrojo, por lo que se emplea dicha propiedad para

analizar estos compuestos. Esta propiedad se encuentra conectada directamente con su estructura molecular que determina a su vez el número de modos activos del ligando CO coordinado. Una de las ventajas de este método es que existen pocas absorciones en el intervalo de frecuencia donde se ven reflejadas las elongaciones del enlace C-O unido al metal, el cual va de 1700 a 2200 cm^{-1} . Generalmente, este intervalo de frecuencias varía según el modo de coordinación del carbonilo,^[8] ya sea terminal de 2125 a 1850 cm^{-1} o en puente de 1850 a 1700 cm^{-1} .

I.3- Agregados Carbonílicos de los Grupos 7 y 8.

Los agregados carbonílicos de la forma $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) del grupo 7 son complejos estables que poseen 34 electrones en su capa de valencia, donde cada uno de los átomos cumple con la regla de los 18 electrones, considerando que las unidades mononucleares de 17 electrones deben formar un enlace metal-metal para completar la configuración electrónica de cada átomo metálico.^[12] Estos dinucleares poseen una estructura lineal donde cada átomo metálico posee 3 grupos carbonilos en posición ecuatorial y 2 grupos carbonilos en posición axial. (Fig. I.9.1)

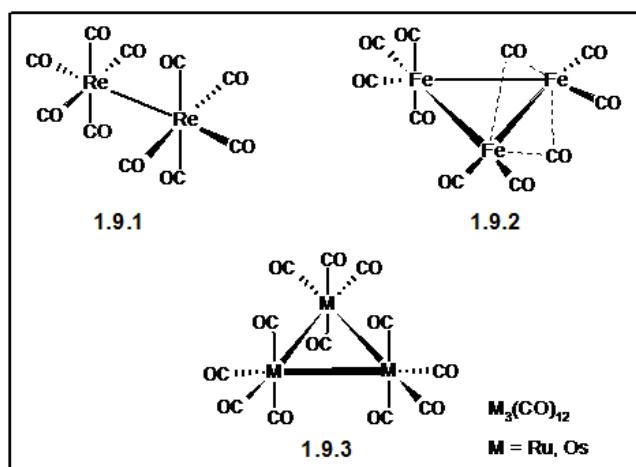


Figura I.9.- Estructuras de los agregados carbonílicos de los grupos 7 y 8.

Los compuestos carbonílicos del grupo 8 poseen estructuras trinucleares de fórmula $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Fe, Ru, Os$), donde el conteo total da 48 electrones, pudiéndose colocar 16 electrones alrededor de cada metal y con la formación de tres enlaces netos metal – metal que aportan 2 electrones a cada centro se completan los 18 electrones, siendo la estructura triangular la más estable.

Los agregados metálicos del grupo 8 presentan diferencias estructurales notables entre los análogos de hierro y rutenio, así como variaciones en la coordinación de los carbonilos a los centros metálicos (Fig. 1.9.2). En el complejo de hierro el triángulo es isósceles con 2 carbonilos en puente en la arista más corta.^[12]

Los otros dos agregados carbonílicos del grupo 8, $[Ru_3(CO)_{12}]$ y $[Os_3(CO)_{12}]$, poseen una estructura triangular aproximadamente equilátero (Fig. I.9.3). Los enlaces metal-metal no son exactamente iguales, encontrándose un enlace ligeramente más largo que los otros dos.

El desarrollo de la química de los agregados carbonílicos como el $[Re_2(CO)_{10}]$ y $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Ru, Os$) está estrechamente relacionado con la disponibilidad de sustitución que poseen los derivados que contienen únicamente al grupo CO como ligando. La falta de reactividad de estos complejos carbonílicos de partida (o la alta energía de activación para la sustitución del grupo CO) ha sido atribuida a la alta simetría de estos compuestos, lo cual no permite un rápido ataque de los reactivos a los sitios accesibles. Sin embargo, un método muy usado para remplazar uno o dos ligandos carbonilos por un ligando lábil como el acetonitrilo, es la adición nucleofílica mediante el uso de óxidos de trialquilaminas en condiciones suaves de reacción. Así, se propone un mecanismo concertado (Fig. I.10), donde el oxígeno del óxido de trialquilamina ataca al carbono carbonílico debilitándose así el enlace metal-carbono y el enlace oxígeno-nitrógeno, coordinándose al metal la amina liberada, al mismo tiempo

que se produce la pérdida de CO_2 . Dado que el grupo NR_3 está débilmente enlazado, este puede ser sustituido por un ligando como el acetonitrilo u otro solvente presente en el medio de reacción.^[17]

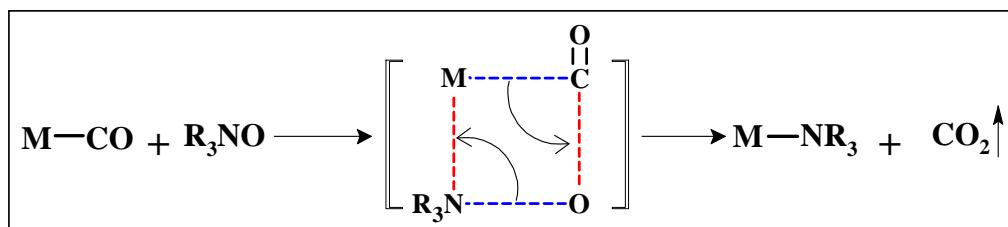


Figura I.10.- Mecanismo propuesto para la sustitución de los grupos carbonilos por el óxido de trialquilamina.

También es posible la sustitución de uno o varios grupos carbonílicos mediante el tratamiento fotoquímico en presencia de olefinas (Fig. I.11), lo que conlleva a una adición oxidativa del ligando empleado.^[17]

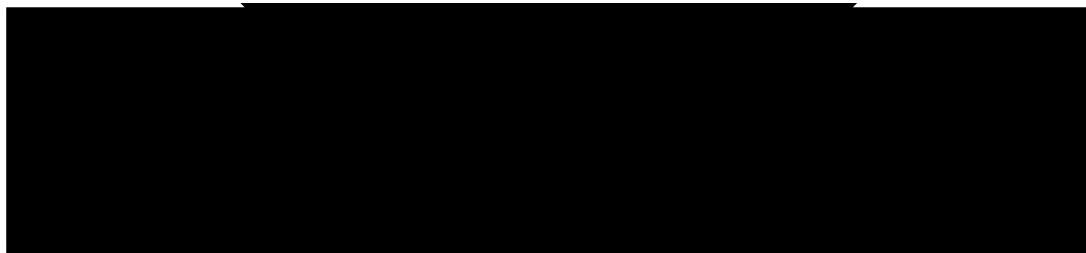


Figura I.11.- Obtención fotoquímica de $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{H})(\mu-\text{C}_2\text{H}_3)]$

I.4- Fosfinas como ligandos

Se conocen complejos que contienen ligandos fosfinas en los metales de baja valencia o valencia cero, en combinación con el grupo CO. En casi cualquier complejo que posea CO, se pueden sustituir uno o más grupos CO por un ligando PR_3 , AsR_3 , SR_2 , etc. Mientras mayor sea la electronegatividad del grupo R (o la electronegatividad promedio de un conjunto mixto de grupos R) más podrá el ligando PR_3 imitar el comportamiento de aceptor π del CO; siendo el PF_3 es el que más se asemeja al CO.^[11c]

El enlace π se muestra en la (Fig. I.12); difiere del carbonilo en que los orbitales aceptores π son los orbitales $3d$ del fósforo. Por lo tanto el enlace se puede designar como $d\pi-d\pi$, mientras que el del CO es $d\pi-p\pi$.^[11c]

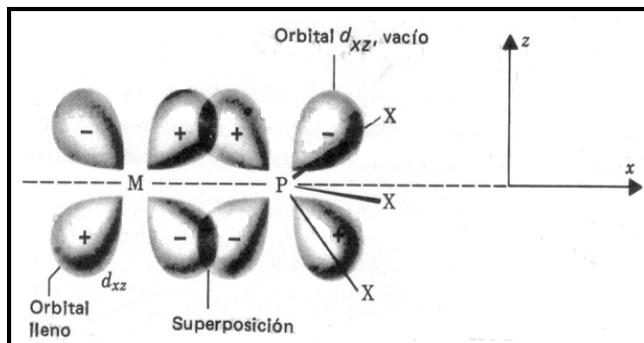


Figura I.12.- Enlace de retrodonación de un orbital metálico d lleno a un orbital de fósforo $3d$ vacío en el ligando PX_3 , tomando como eje internuclear el eje z.

La magnitud tanto de la donación del par aislado del átomo de P como la retrodonación depende de la naturaleza de los grupos fijos al átomo de fósforo. Para PH_3 , P(alquilo)_3 , la capacidad de aceptores π es muy baja, pero resulta importante con la presencia de grupos más electronegativos.^[18]

En el caso de fluor como sustituyente en el PF_3 se reduce el carácter de donador σ , de manera que habrá menor transferencia de 2 electrones $\text{P} \longrightarrow \text{M}$, y ayudará a la transferencia $\text{M} \text{d}\pi \longrightarrow \text{Pd}\pi$. De esta manera PF_3 y CO son muy semejantes en su capacidad de enlace π .^[18]

Las fosfinas son capaces de controlar las reacciones de adición oxidativa que sufren este tipo de complejos. La estereoquímica de los ligandos de fosfinas constituyen el factor primordial de muchas reacciones catalíticas altamente selectivas, como hidrogenación asimétrica.^[11c]

Los efectos estéricos se pueden correlacionar con un parámetro fácil de medir; el ángulo θ del cono definido por una superficie cónica como la de la (Fig. I.13) que envuelva apenas la superficie de Van der Waals de todos los átomos del ligando de todas las orientaciones de rotación con respecto al enlace M-P^* , suponiendo una longitud de enlace de fósforo a metal de 2,28 Å. El aumento del ángulo de cono en las fosfinas por medio de grupos voluminosos tiende a dar:

- Números de coordinación más bajos.
- La formación de isómeros menos estéricamente impedidos.
- Aumento de velocidades y equilibrios en las reacciones disociativas.^[11c]

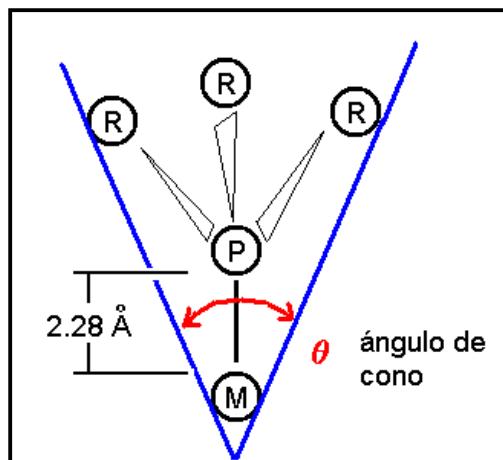


Figura I.13.- Ángulo de Tolman o ángulo de cono de las fosfinas terciarias.

La disociación de los ligandos voluminosos de fosfinas tiene profundas consecuencias en las reacciones catalíticas, ya que provee sitios vacantes en los átomos metálicos en los que los reactantes se pueden coordinar y reaccionar.^[11c]

Las fosfinas muy voluminosas pueden inducir otros efectos como:

- a. Barreras a la rotación alrededor de los enlaces M-P.
- b. Estabilización de números de coordinación.^[11c]

I.5- Ligandos Hemilábiles

Para que un ligando sea potencialmente hemilábil debe contener en su estructura al menos un grupo dador lábil (Y) y un grupo dador inerte (D) (fig. I.14). El grupo dador inerte mantiene anclado el ligando al centro metálico, mientras que el grupo dador lábil se encuentra débilmente coordinado y puede ser desplazado (aunque continúa disponible) del centro metálico con o sin ayuda de otros grupos dadores.^[19]

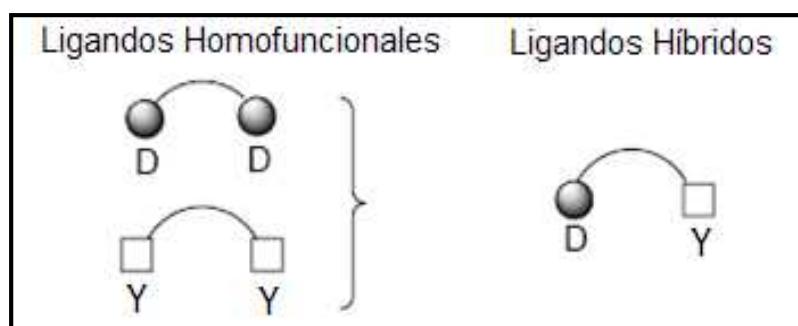


Figura I.14- Ligandos homofuncionales e híbrido.

El concepto de hemilabilidad fue introducido en 1978 por J.C. Jeffrey y T.B. Rauchfuss.^[20] En un primer momento se estudiaron ligandos hemilábiles en complejos mononucleares, pero actualmente el concepto de hemilabilidad se ha ampliado a complejos dinucleares y agregados metálicos.^[19]

Otra característica importante que debe cumplir un ligando para ser hemilábil, es que la reacción de formación y ruptura del quelato formado cuando se coordinan los grupos dadores D e Y al centro metálico, sea reversible. Si la formación o ruptura del quelato se produce de manera irreversible, con o sin ayuda de un reactivo externo, se considera reactividad química pero no hemilabilidad.^[19]

I.5.1- Tipos de Hemilabilidad.

Existen tres tipos de hemilabilidad según sea la razón por la que se produce la ruptura del enlace M-Y (Fig. I.15).^[19]

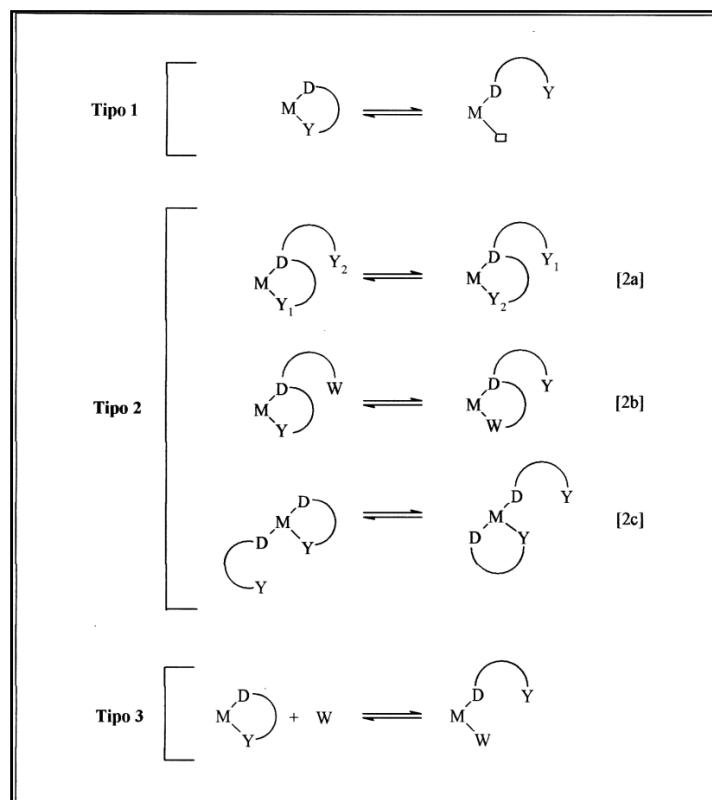


Figura I.15- Tipos de hemilabilidad.

- **Tipo 1:** El grupo funcional Y se descoordina del centro metálico de forma espontánea.
- **Tipo 2:** Existe una competencia intramolecular entre dos o más grupos lábiles del mismo ligando.
- **Tipo 3:** La abertura del quelato se produce debido a la coordinación de un reactivo externo.^[19]

La hemilabilidad tipo 1 es típica de ligandos coordinados a un centro metálico que pueda variar fácilmente su número de coordinación: $3 \rightleftharpoons 2$ (d^{10} , complejos ML_3 , ML_2); $5 \rightleftharpoons 4$ (d^8 , complejos ML_5 , ML_4) y $6 \rightleftharpoons 5$ (d^6 , complejos ML_6 , ML_5). En la

(Fig. I.16) se muestran dos ejemplos de este tipo de comportamiento. En el ejemplo (a) el ión Ni(II) alterna los números de coordinación 5 (geometría bipirámide trigonal) y 4 (geometría planocuadrada). En el ejemplo (b) el ión Pt(II) cambia reversiblemente de número de coordinación 6 (geometría octaédrica) a 5 (geometría pirámide de base cuadrada).^[19]

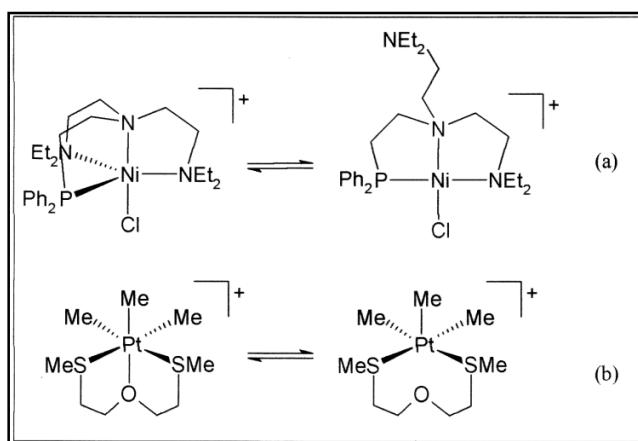


Figura I.16- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 1.

La hemilabilidad del tipo 2 viene dada por una competencia intramolecular entre varios grupos lábiles del mismo ligando. La hemilabilidad del tipo (2a) se asocia a un proceso fluxional entre los grupos funcionales de dos cadenas idénticas de un mismo ligando. En el ejemplo mostrado en la (Fig. I.17), los dos carbonilos del ligando fosfina se alternan a la hora de coordinarse el átomo de Pd(II). Este intercambio se ve favorecido por la proximidad del grupo carbonilo no coordinado, ya que el átomo de fósforo mantiene anclado el ligando al centro metálico.^[19]

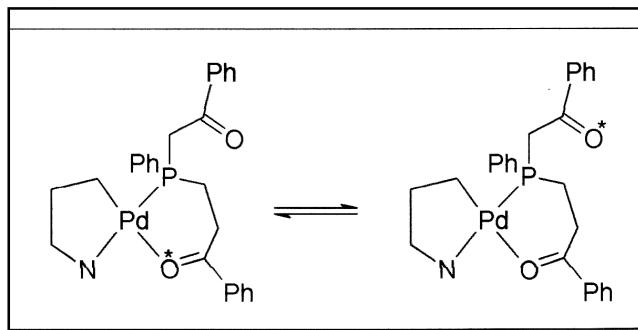


Figura I.17- Ejemplo de hemilabilidad del tipo 2a.

La hemilabilidad de tipo (2b) es similar a la (2a), pero los dos grupos funcionales que se coordinan alternativamente al centro metálico son diferentes el uno del otro. Así, en el ejemplo mostrado en la (Fig. I.18) un grupo pirazolilo y un grupo piridilo se alternan en la coordinación sobre el ión Re(I).^[19]

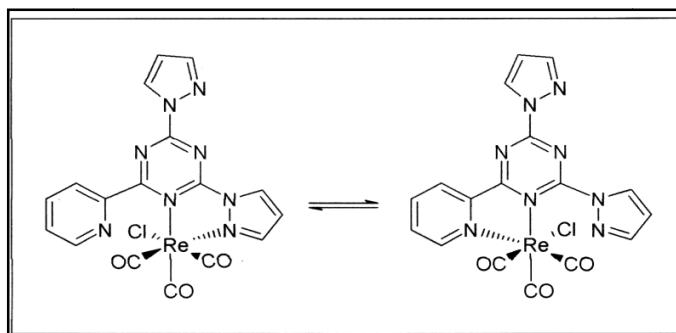


Figura I.18.- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 2b.

La hemilabilidad del tipo (2c) requiere de dos ligandos independientes, pero idénticos, que se alternen en la coordinación al centro metálico a través de sus grupos lábiles. En el ejemplo que se presenta en la (Fig. I.19), los dos ligandos fosfinas se encuentran anclados al ión Rh(III) a través de los átomos de fósforo, mientras que los grupos éster de uno y otro ligando se alternan en la coordinación al centro metálico.^[19]

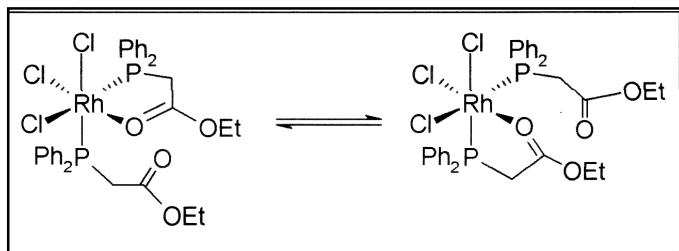


Figura I.19.- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 2c.

En este caso de la hemilabilidad tipo 3, un agente externo es el responsable de la ruptura del enlace entre el grupo funcional lábil y el centro metálico. El agente externo puede ser un reactivo químico.^[19]

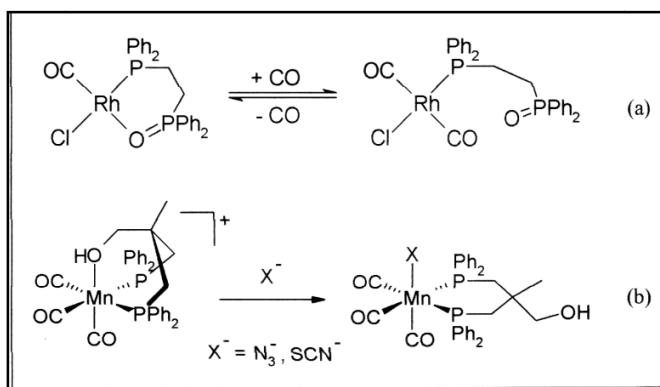


Figura I.20.- Ejemplos de hemilabilidad del tipo 3.

En el ejemplo de la (Fig. I.20 a) se muestra como la introducción de una molécula de monóxido de carbono produce la descoordinación del óxido de fosfina del ión Rh(I). La coordinación de la molécula de CO depende de la presión parcial de esta especie química. En el ejemplo de la (Fig. I.20 b) es el contraión (N_3^- ó SCN^-) el que induce la descoordinación del grupo hidroxilo del ión Mn(I).^[19]

I.6- Síntesis y Caracterización de los Complejos Formados por la Interacción de Alilfosfinas Hemilabiles con Agregados Metálicos de Osmio.

En la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con *terbutildialilfosfina* $[\text{P}(\text{Bu}^t)(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$, se obtuvo cinco compuestos nuevos caracterizados e identificados como (Fig I.21): dos isómeros (a) y (b) de fórmula molecular $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{Bu}^t)(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}]$, el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{Bu}^t)(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_2]$ (d), la mezcla de isómeros (e.1) y (e.2) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu-(\eta^2-\text{C}_3\text{H}_5)\text{P}(\text{Bu}^t)(\text{C}_3\text{H}_5)\}]$, inseparables por CCF. Por último, se caracterizó el compuesto formulado como $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{OH})_2\{\text{P}(\text{Bu}^t)(\text{C}_3\text{H}_5)_2\}_2]$ (c).^[21]

En la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ con *terbutildialilfosfina* $[\text{P}(\text{Bu}^t)(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$, se obtuvo 3 bandas amarillas, pertenecientes a los complejos (a), (b) y (e.1 y e.2).^[21]

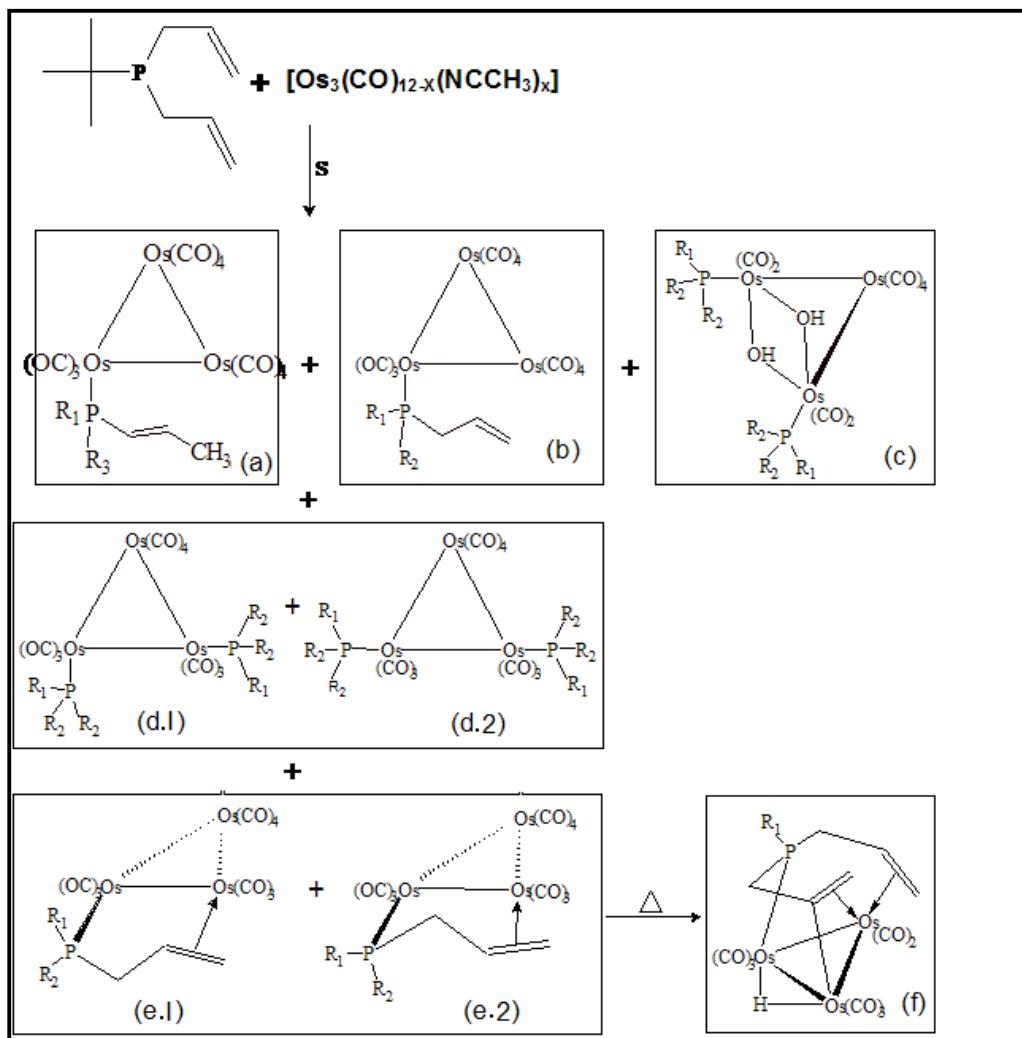


Figura I.21.- complejos obtenidos de la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12-x}(\text{CH}_3\text{CN})_x]$ ($x=1,2$) con *terbutildialilfosfina* $[\text{P}(\text{Bu}^t)(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$.

El complejo (f) se obtuvo de la termólisis de los isómeros $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu-(\eta^2-\text{C}_3\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{Bu}^t)\}]$ (e), como una banda de color amarilla oscuro, identificada como $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})\{\mu_3-(\eta^1:\eta^2-\text{C}_3\text{H}_4)(\eta^2-\text{C}_3\text{H}_5)\text{P}(\text{Bu}^t)\}]$ (f).^[21]

De acuerdo con nuestro conocimiento en la literatura existen pocos reportes de la utilización de complejos de metales de transición sustituidos con ligandos alilfosfinas

en estudios catalíticos tanto con complejos mononucleares, como agregados metálicos.^[22]

En este trabajo nos interesamos en sintetizar y caracterizar nuevas estructuras de alta nuclearidad sustituidas por dialilfosfinas, las cuales puedan ser útiles para futuras reacciones catalíticas.

II- OBJETIVOS:

II.1- Objetivos Generales:

1. Sintetizar y caracterizar nuevas estructuras de alta nuclearidad con agregados carbonílicos de Osmio y Renio con ligandos hemilábiles con fósforo como hetero átomo.

II.2- Objetivos Específicos:

1. Sintetizar los agregados lábiles de Osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y Renio $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCCH}_3)_2]$.
2. Sintetizar los ligandos dialilfenilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})]$ y terbutildialilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})]$.
3. Estudiar la reactividad del ligando dialilfenilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})]$ con el agregado metálico de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.
4. Estudiar la reactividad del ligando terbutildialilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})]$ con el agregado metálico de renio $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCCH}_3)_2]$.
5. Caracterizar los nuevos complejos de osmio y renio con los ligandos dialilfenilfosfina y terbutildialilfosfina respectivamente, por RMN ^1H , RMN ^{31}P , FT-IR y difracción de rayos X de monocrystal, en los casos en que se obtenga cristal.

III- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

III.1- Instrumentación y Condiciones Experimentales Generales.

La manipulación de las fosfinas y los agregados metálicos, así como todas las reacciones en general, se realizaron bajo técnicas de Sahlenk para la manipulación de compuestos sensibles a la humedad. Los solventes empleados se secaron por métodos convencionales.^[23] La separación de los complejos se llevaron a cabo mediante cromatografía de capa fina (CCF) sobre gel de sílice, **SiO₂** (Merck 60 HF 254, 1 mm de espesor y 20x20 cm² de área) y fueron caracterizados por: a) espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) en la región carbonílica (2200–1750 cm⁻¹), los espectros fueron tomados en una celda de fluoruro de cesio de 2 mm. de espesor, empleando un espectrofotómetro Nicolet-FT modelo 5DXC.; b) espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones ¹H, carbono ¹³C y fósforo ³¹P, los espectros fueron tomados en los espectrómetros Broker modelo AM300 y AM500 de 300 y 500 MHz respectivamente.

III.2.- Síntesis de los agregados metálicos de partida.

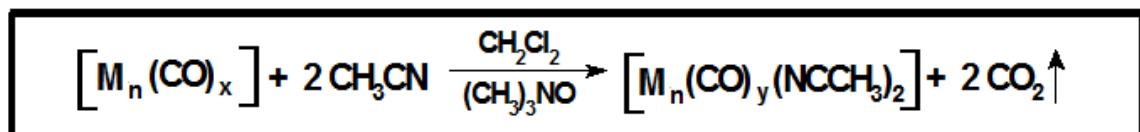


Figura III.1.- Esquema de la síntesis general de $[M_n(CO)_y(NCCH_3)_2]$ ($M = Os$, $n=3$, $x=12$, $y=10$); ($M=Re$, $n=2$, $x=10$, $y=8$).

III.2.1.- Síntesis del agregado lábil bis(acetonitrilo)decacarbonilo de triosmio, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$.

En un balón de tres bocas de 500 ml con entrada de gas se disuelve $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (0,5 g; 0,55 mmol) en una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:2 v/v, 250 mL). Una vez que la solución alcance aproximadamente 40 °C, bajo atmósfera inerte y con agitación constante, se adiciona gota a gota una solución de óxido de trimetilamina (0,100 g; 1,33 mmol) en acetonitrilo (50mL). La solución se añade mediante un embudo de adición con brazo igualador de presión (Fig. III.2). La reacción se monitorea por FT-IR hasta que se observe la desaparición de las bandas en la región carbonílica pertenecientes al $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$. Al concluir la reacción la solución se deja enfriar, el producto se purifica en una columna de sílice de 10 cm de longitud (suspensión de SiO_2 0,063–0,200 mm Merck) para eliminar el exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, eluyente ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$) y la solución colectada se evapora a sequedad a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo (88%).^[24]

III.2.2.- Síntesis del agregado lábil bis(acetonitrilo)octacarbonilo de direnio, $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCCH}_3)_2]$.

En un balón de tres bocas de 500 ml con entrada de gas, se añade $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ (2,000 g; 3,0 mmol) y se disuelven en una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1 v/v, 20 mL), se deja en agitación a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno. Por medio de un embudo con brazo igualador de presión, se comienza a agregar lentamente una solución de óxido de trimetilamina (0,450 gr; 6,0 mmol) en 50 mL de acetonitrilo, (Fig. III.2). La reacción es seguida por FT-IR hasta que se observa la desaparición de las bandas correspondientes al $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$. Una vez concluida la reacción, se procede a purificar el agregado lábil $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCCH}_3)_2]$ mediante una columna de sílice de 10 cm de longitud (suspensión de SiO_2 0,063–0,200 mm Merck), eluyente

(CH_2Cl_2/CH_3CN) , para eliminar el exceso de $(CH_3)_3NO$. La solución recolectada se evapora a sequedad a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo (80%).^[25]

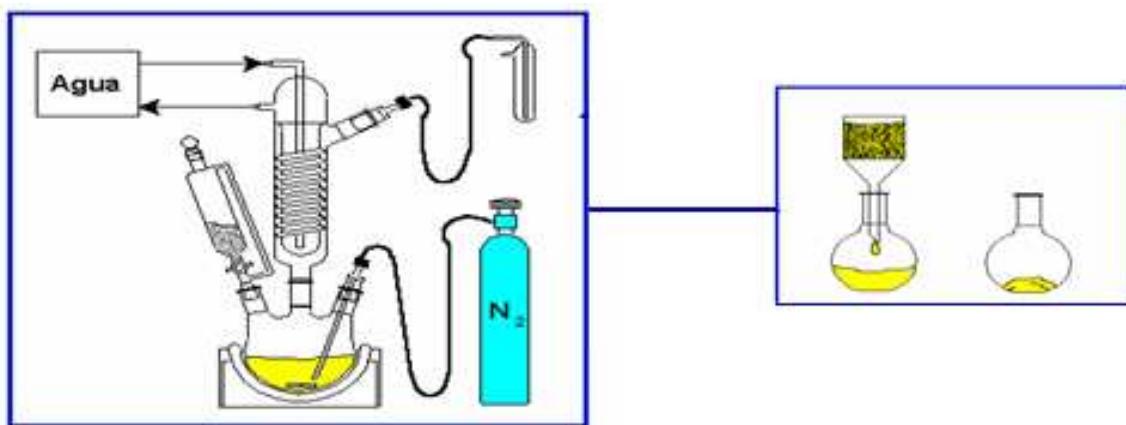


Figura III.2.- Montaje para realizar la síntesis de los agregados lábil, $[Os_3(CO)_{10}(NCCH_3)_2]$ y $[Re_2(CO)_8(NCCH_3)_2]$.

III.3.- Síntesis general del derivado de dialilfosfina $[RP(C_3H_5)_2]$ (R = Ph, t-Bu).

Se prepara una solución de bromuro de alilo (29,3 g, 0,242 mol) y magnesio (11,8 g, 0,484 mol) en 200 mL de éter etílico, previamente secado. La solución de bromuro de alilmagnesio se filtra y es añadida gota a gota a una solución de 0,110 mol de $RPCl_2$ (R = Ph, Bu^t) disuelta en 100 mL de éter etílico a -78 °C; al terminar la adición del bromuro de alilmagnesio, la mezcla se agita a temperatura ambiente por 2 horas, posteriormente se filtra y se evapora el solvente. El crudo obtenido de la dialilfosfina es destilada a presión reducida, obteniéndose un líquido incoloro (70–80 %).^[26]

III.4.- Síntesis de los Complejos.

III.4.1.- Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y *dialilfenilfosfina* $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})]$.

A una solución de *dialilfenilfosfina* (26 mg; 0,107 mmol) en diclorometano (30 mL) con agitación continua y bajo atmósfera de argón, se le añaden 100 mg (0,107 mmol) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. La reacción se deja evolucionar por un lapso de 4 horas a 0 °C y se monitorea por FT-IR hasta no apreciarse variaciones en la región carbonílica. El solvente se elimina al vacío y el residuo se purifica por CCF usando como eluyente una mezcla $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9:1 v/v), obteniéndose 3 bandas mayoritarias correspondiente a los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.1) (2,65mg; 2,60%), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2) (63,65mg; 62,40%) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$ (I.3) (21,01mg; 20,60%).

III.4.2.- Reacción de $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y *Terbutildialilfosfina* $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(t\text{-Bu})]$.

A una solución de *terbutildialilfosfina* (35 mg; 0,107 mmol) en ciclohexano (50 mL) con agitación continua y bajo atmósfera de argón, a temperatura de reflujo del solvente, se le añaden 100 mg (0,107 mmol) de $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. La reacción se mantiene por 3 horas, su evolución es seguida por FT-IR, hasta no apreciarse variaciones en la región carbonílica. El solvente se elimina al vacío y el residuo se purifica por CCF usando como eluyente una mezcla $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (8:2 v/v), obteniéndose 2 bandas mayoritarias correspondiente a los compuestos $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(t\text{-Bu})\}]$ (II.1) (8,63mg; 8,90%) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(t\text{-Bu})\}]$ (II.2) (35,31mg; 36,40%).

IV- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

IV.1.- Caracterización de las Fosfinas Hemilabiles.

IV.1.1.- Caracterización del ligando dialilfenilfosfina.

Se prepara una solución de bromuro de alilmagnesio, la cual se hace reaccionar con diclorofenilfosfina (PhPCl_2), conduciendo a la formación de la dialilfenilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})]$, como un líquido incoloro, con un rendimiento del 70-80%. El ligando dialilfenilfosfina es caracterizado por RMN ^{31}P , ^1H y ^{13}C . Los datos espectroscópicos de este ligando se encuentran en la tabla VII.1. El espectro de RMN ^{31}P (Fig IV.1) revela una señal a -25,20 ppm, lo cual indica la presencia de un único compuesto fosforado.

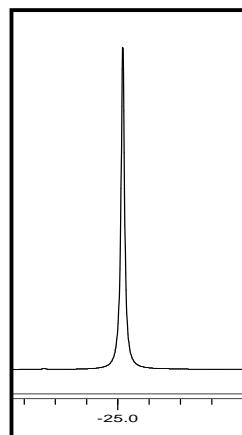


Figura IV.1.- Espectro de RMN ^{31}P de dialilfenilfosfina.

El espectro de RMN ^1H (Fig IV.2, Tabla VII.1) muestra cinco juegos de señales entre 2,56-7,54 ppm. Así en la zona desde 7,32 hasta 7,54 ppm se observan dos grupos de señales, correspondientes a los protones del anillo fenílico del ligando. La

señal más desapantallada se encuentra entre 7,51–7,54 ppm, esta corresponde a los protones orto H_c , dicha señal integra para dos protones, mientras que las señales de los protones H_a y H_b se observan entre 7,32–7,38 ppm, la misma integra para tres protones. Entre 5,72 – 5,82 ppm se observa una señal multiplete, que integra para dos protones asignado a los protones H_e , los cuales se encuentran acoplados con H_d , H_{f1} y H_{f2} . Luego entre 5,03 -5,06 ppm se observa una señal multiplete la cual integra para cuatro protones, en el que se encuentran solapadas las señales correspondiente a los protones H_{f1} y H_{f2} , estos se acoplan entre sí, con los protones H_e y débilmente con los protones H_d . Finalmente se encuentra una señal multiplete entre 2,55-2,63 ppm; correspondiente a los protones H_d . Este multiplete se debe al acoplamiento con los protones H_e , H_{f1} , H_{f2} y con el átomo de fósforo.

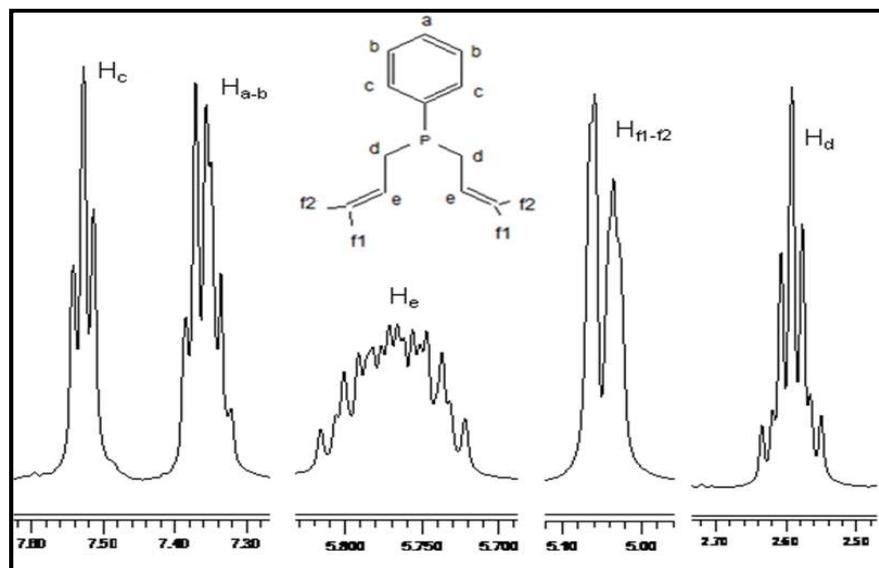


Figura IV.2.- Espectro de RMN ^1H de dialilfenilfosfina.

El espectro de RMN ^{13}C (Fig IV.3, Tabla VII.1), muestra 7 juegos de señales entre 35,80 y 139,20 ppm. La primera señal doblete en 138,17 ppm, corresponde al carbono C_g , el cual se acopla con el átomo de fósforo con una constante de $J_{Cg,P}=82,40$

Hz. En 131,50 ppm se encuentra la señal de los carbonos C_c , con una constante de acoplamiento con el fósforo de $J_{C_c,P} = 10,00$ Hz. En 129,82 ppm, se encuentra la señal correspondiente a los carbonos C_e , con una constante de acoplamiento con el fósforo de $J_{C_e,P} = 7,60$ Hz. Luego en 128,79 ppm, se encuentra la señal correspondiente a los carbonos C_b , con una constante de acoplamiento con el átomo de fósforo, $J_{C_b,P} = 8,00$ Hz; la cual sale solapada con la señal del carbono C_a , y se encuentra en 128,54 ppm, con una constante de acoplamiento con el átomo de fósforo, $J_{C_a,P} = 5,20$ Hz. En 121,42 ppm se observa la señal de los carbonos C_f , con una constante de acoplamiento con el átomo de fósforo, $J_{C_f,P} = 8,00$ Hz. Por último, se encuentra la señal correspondiente a los carbonos C_d en 35,70 ppm, con una constante de acoplamiento con el átomo de fósforo, $J_{C_d,P} = 12,00$ Hz.

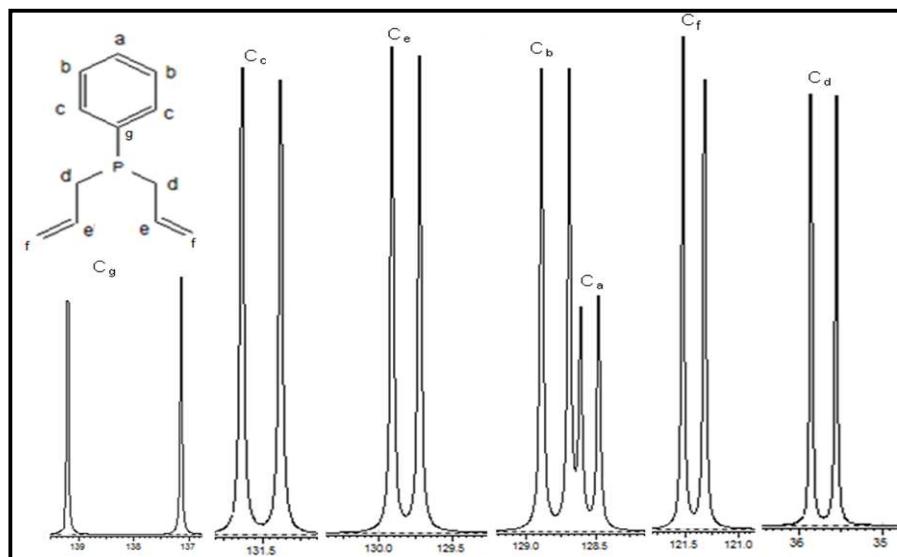


Figura IV.3.- Espectro de RMN ^{13}C de dialilfenilfosfina.

IV.1.2.- Caracterización del ligando terbutildialilfosfina.

Se prepara una solución de bromuro de alilmagnesio, la cual se hace reaccionar con dicloroterbutilfosfina $[(t\text{-Bu})\text{PCl}_2]$, conduciendo a la formación de la terbutildialilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(t\text{-Bu})]$, como un líquido incoloro, con un rendimiento del 70-80%. El ligando terbutildialilfosfina es caracterizado por RMN ^{31}P , ^1H y ^{13}C . Los datos espectroscópicos de este ligando se encuentran en la tabla VII.2. El espectro de RMN ^{31}P (Fig IV.4) revela una señal a -2,00 ppm, lo cual indica la presencia de un único compuesto fosforado.

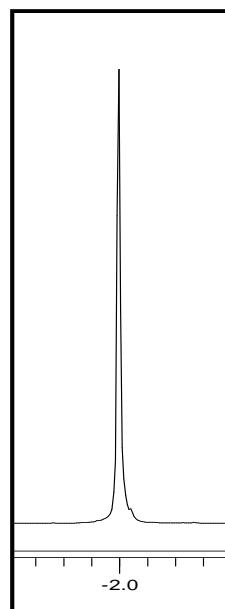


Figura IV.4.- Espectro de RMN ^{31}P de terbutildialilfosfina.

El espectro de RMN ^1H (Fig IV.5, Tabla VII.2), muestra cuatro juegos de señales entre 0,97 y 5,81 ppm. De esta manera entre 5,71–5,81 ppm se observa una señal multiplete correspondiente a los patrones H_b producto del acoplamiento con H_a , H_{c1} y H_{c2} ; esta señal integra para dos protones. Entre 4,88 - 4,97 ppm se observan dos

señales doblete-doblete las cuales integran para cuatro protones, correspondiente a los protones H_{c1} y H_{c2} . La señal en 4,95 ppm corresponde a los protones H_{c2} , los cuales se encuentran acoplados con los protones H_b ($J_{c2, b} = 17,01$ Hz); mientras que la señal en 4,89 ppm corresponde a los protones H_{c1} , con una constante de acoplamiento con los protones H_b , ($J_{c1, b} = 10,04$ Hz). Luego entre 2,09-2,21 ppm se observa una señal multiplete asignada a los protones H_a , estos se acoplan con los protones H_b y el átomo de fósforo, la cual integra para dos protones. En 0,97 ppm se encuentra una señal doblete, debido al acoplamiento con el átomo de fósforo $J_{Hd, P} = 11,68$ Hz, que integra para 9 protones, correspondiente a los protones del grupo terbutilo (H_d).

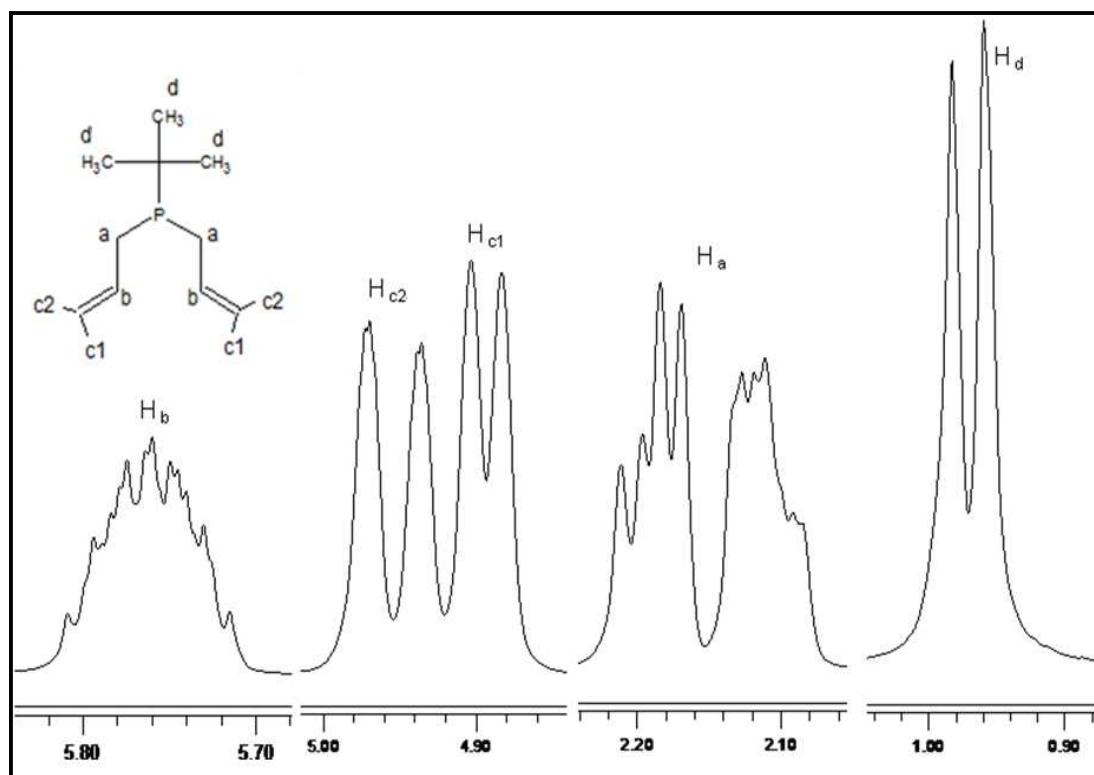


Figura IV.5.- Espectro de RMN 1H de terbutildialilfosphina.

El espectro de RMN ^{13}C (Fig IV.6, Tabla VII.2), muestra 5 juegos de señales, donde se observa una primera señal en 135,43 ppm correspondiente a los carbonos C_b , la cual es un doblete debido al acoplamiento con el fósforo ($J_{\text{C}_b,\text{P}} = 11,07$ Hz). En 115,90 ppm se observa una señal doblete la cual corresponde a los carbonos C_c , estos igualmente se acoplan con el fósforo mostrando una constante de $J_{\text{C}_c,\text{P}} = 9,63$ Hz. Luego en 29,23 ppm se observa un doblete correspondiente a los carbonos C_a con una constante de acoplamiento con el fósforo de $J_{\text{C}_a,\text{P}} = 19,54$ Hz. En 28,40 ppm se encuentra la señal doblete correspondiente al carbono C_e , con una constante de acoplamiento con el fósforo de $J_{\text{C}_e,\text{P}} = 15,29$ Hz. Finalmente, en 27,48 ppm se observa la señal doblete correspondiente a los carbonos C_d , con una constante de acoplamiento con el fósforo de $J_{\text{C}_d,\text{P}} = 12,88$ Hz.

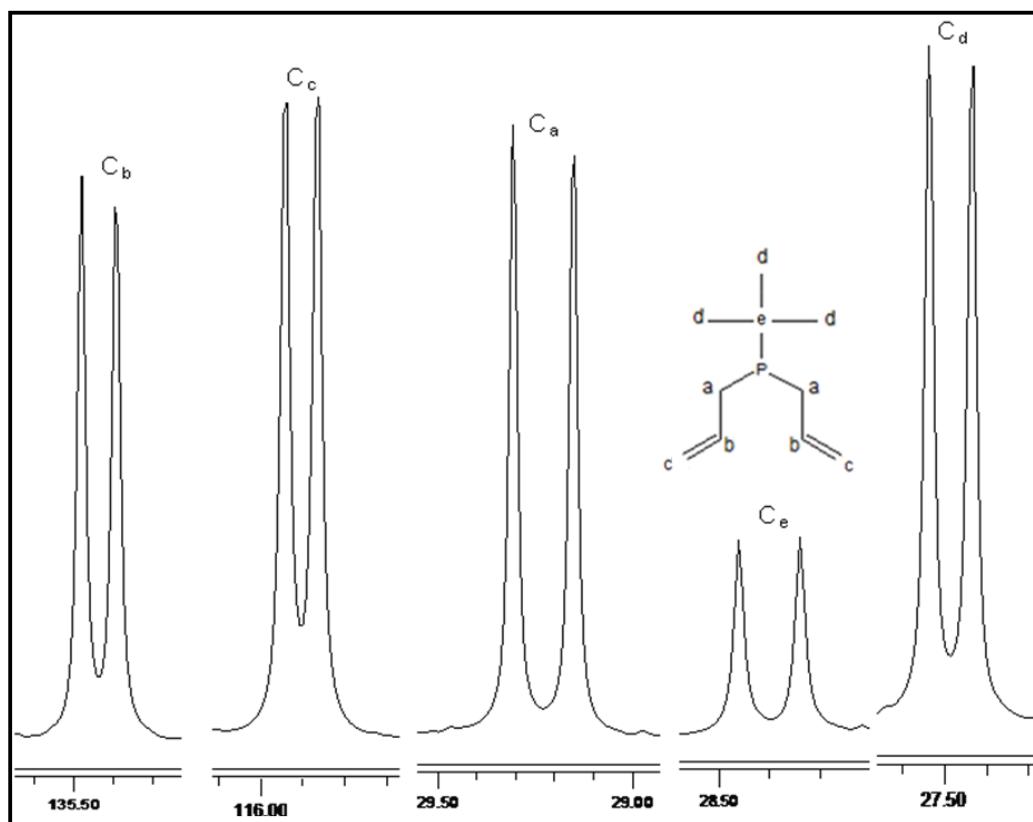
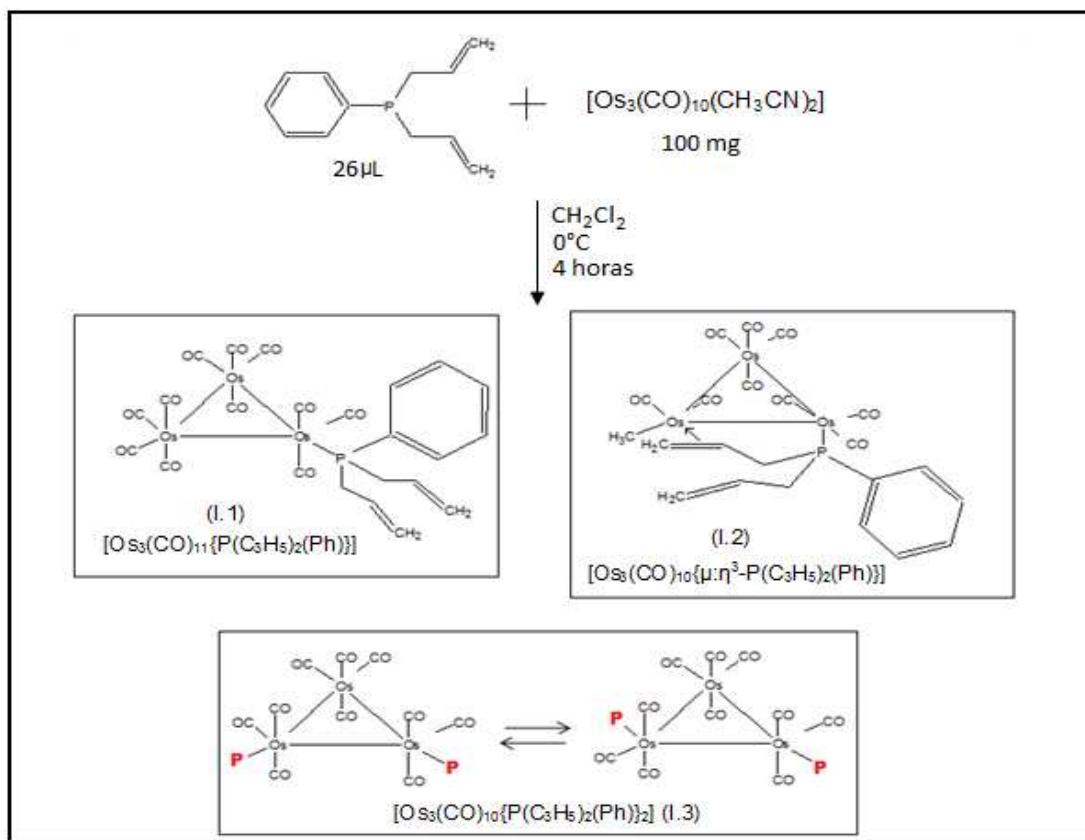


Figura IV.6.- Espectro de RMN ^{13}C de terbutildialilfosphina.

IV.2.- Estudio de la reactividad del ligando dialilfenilfosfina con el agregado lábil $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

El esquema IV.1 muestra los distintos compuestos obtenidos de la reacción entre el agregado lábil $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y el ligando dialilfenilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})]$.



Esquema IV.1.- Complejos producto de la reacción entre la dialilfenilfosfina y el bis(acetonitrilo)dodecacarbonilo de triosmio.

La dialilfenilfosfina reacciona con el agregado lábil $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en solución de diclorometano durante 4 horas, para dar los complejos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.1) (2,6%), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2) (62,4%) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$ (I.3) (20,6%) (Esquema IV.1). Los datos espectroscópicos de los complejos obtenidos se muestran en las tablas VII.3, VII.4 y VII.5 respectivamente. El espectro de infrarrojo (Fig.IV.7) del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.1), presenta un patrón similar en la región carbonílica a los complejos con fosfinas terciarias del tipo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{PR}_3)]$,^[27] donde el ligando orgánico se encuentra coordinado a uno de los centros metálicos del agregado a través del par de electrones libres del átomo de fósforo.

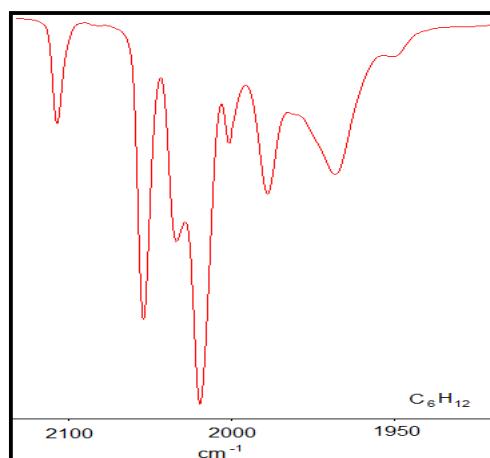


Figura IV.7.- Espectro de infrarrojo del compuesto (I.1) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

El espectro de RMN ^{31}P (Fig.IV.8) del compuesto (I.1) presenta una señal en -22,40 ppm, desplazada hacia campo bajo con respecto a la señal del ligando libre ($\delta = -25,20$ ppm), lo cual indica que la fosfina se encuentra coordinada por el par de electrones libres del átomo de fósforo al triángulo de osmio.

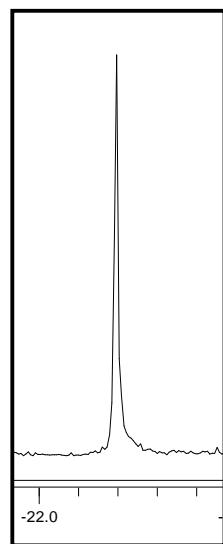


Figura IV.8.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (**I.1**)
 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

El espectro de RMN ^1H (Fig. IV.9) del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (**I.1**), muestra un cambio en el patrón de acoplamiento y desplazamiento del grupo fenilo con respecto al ligando libre, observándose dos señales, la primera entre 7,44-7,50 ppm correspondientes a los protones H_c y otra en 7,38-7,40 ppm la cual corresponde a los protones H_a y H_b . También, se observa entre 5,61-5,73 ppm una señal multiplete correspondiente a los protones H_e , esta señal integra para dos protones. Entre 5,25-5,33 ppm se encuentra una señal multiplete correspondiente a los protones H_{f1} y H_{f2} donde ambas señales están solapadas, ya que H_{f1} y H_{f2} no son químicamente equivalentes (ver Fig. IV.10). Adicionalmente, se observa que los protones H_{f1} y H_{f2} se acoplan entre ellos mismos y con los protones H_e , H_{d1} y H_{d2} . Entre 3,09-3,40 ppm, se observan dos señales multipletes correspondiente a los protones H_{d1} y H_{d2} respectivamente. Así, la señal entre 3,29-3,40 ppm corresponde a los protones H_{d2} y la segunda señal entre 3,09-3,19 ppm corresponde a los protones H_{d1} (Fig IV.9 y IV.10). Estos multipletes observados para H_{d1} y H_{d2} , se deben al acoplamiento con los protones H_e , H_{f1} , H_{f2} ; con el átomo de fósforo y entre ellos mismos.

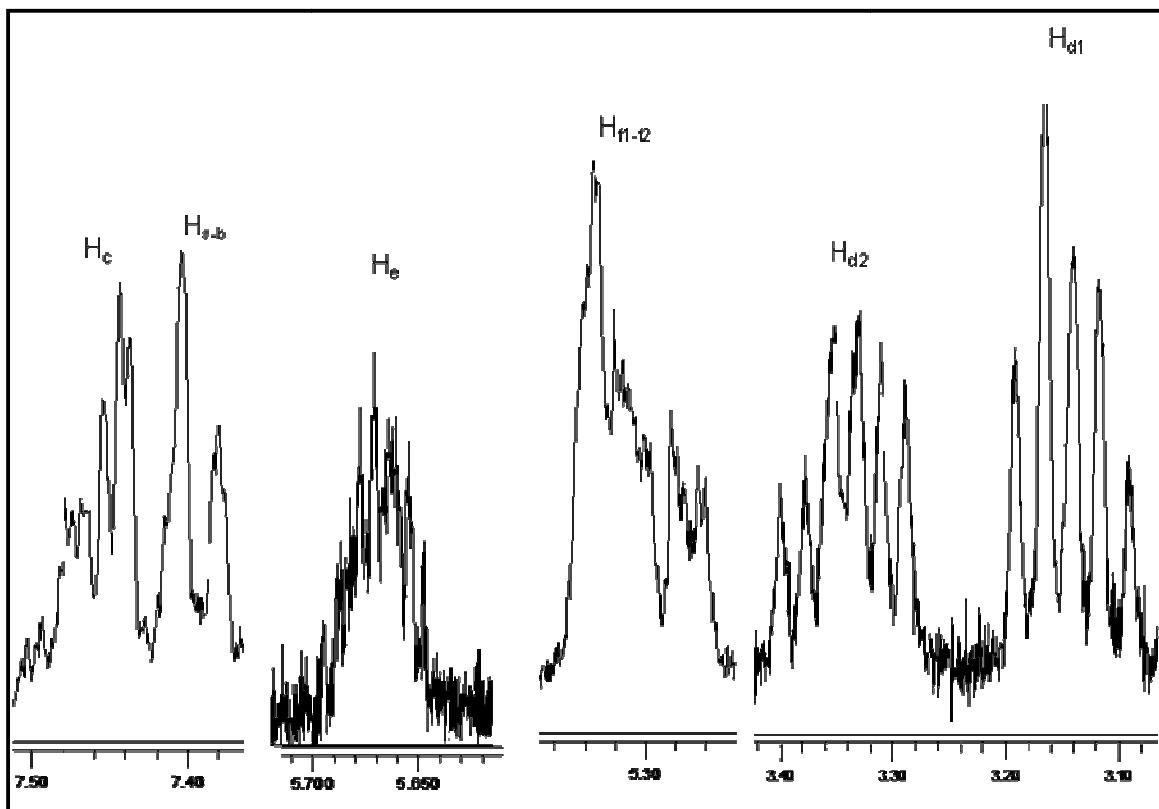


Figura IV.9.- Espectro de RMN ^1H del complejo (I.1) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

Basado en toda la evidencia espectroscópica se propone que el complejo (I.1) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ posee una estructura tal como se muestra en la figura IV.10, donde el ligando se encuentra monocoordinado a uno de los átomos de osmio del triángulo metálico, por medio del par de electrones libres del átomo de fósforo.

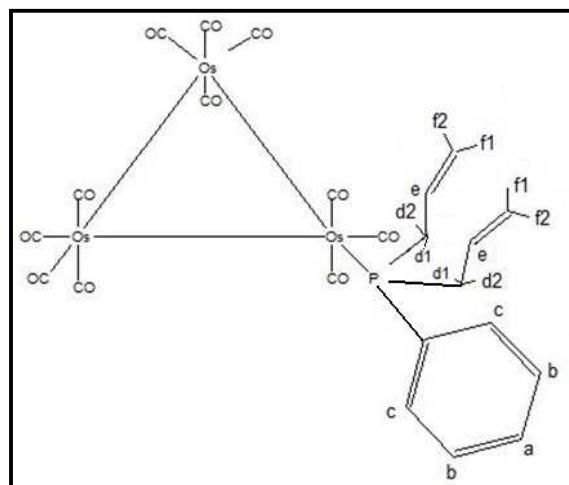


Figura IV.10.- Estructura propuesta para el complejo (I.1) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

El complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2), posee un patrón de bandas en el infrarrojo (Fig. IV.11) similar al del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu-(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}]$,^[28] obtenido por la reacción entre $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2)$, donde el ligando está coordinado en puente y ecuatorialmente, vía σ a través del átomo de fósforo y vía π a través del doble enlace del grupo vinílico, (Fig. IV.12).

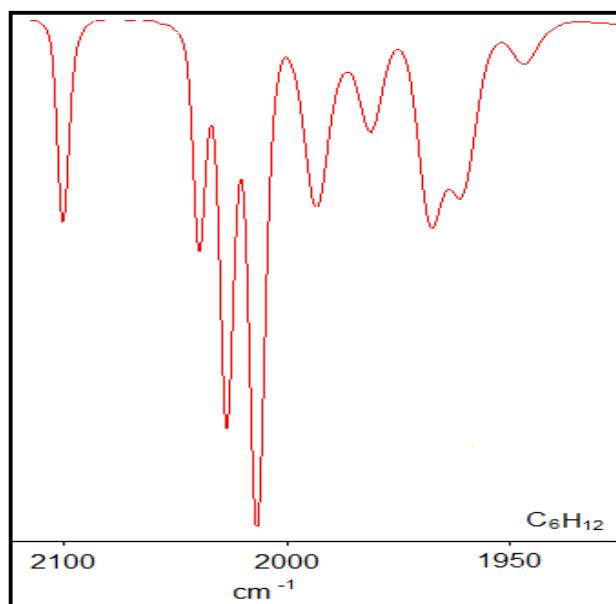


Figura IV.11.- Espectro de infrarrojo del compuesto (I.2) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

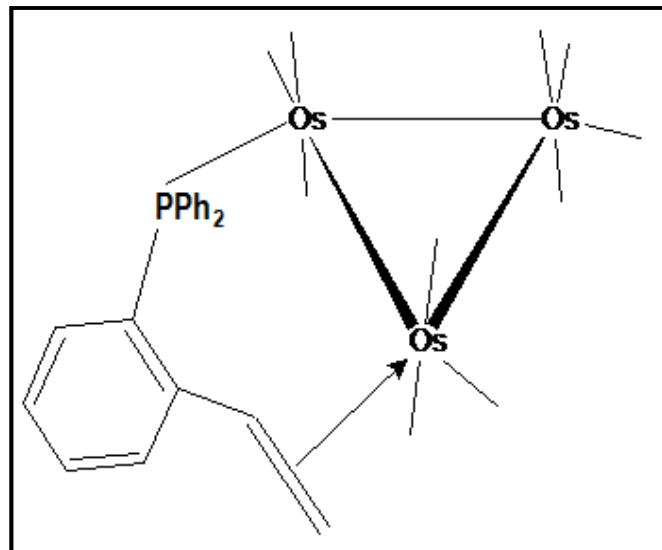


Figura IV.12.- Complejo con coordinación $\sigma;\pi$ $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu-(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH-C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}]$.

El espectro de RMN ^{31}P (Fig. IV.13) revela una señal en -26,61 ppm, lo que indica que el complejo tiene sólo una fosfina coordinada al triangulo de osmio, y se encuentra levemente desplazada a campo alto con respecto a la señal de la fosfina libre (-25,20 ppm).

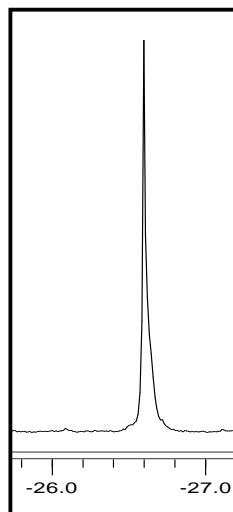


Figura IV.13.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (I.2) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

El espectro de RMN ^1H (ver Fig. IV.14 y Fig. IV.15), revela 11 juegos de señales entre 1,93 y 7,72 ppm. Entre 7,67-7,72 ppm se encuentra una señal multiplete correspondiente a los protones H_c , en 7,56-7,61 ppm se observa una señal multiplete correspondiente a los protones H_b , entre 7,51-7,55 ppm se encuentra una señal multiplete asignado al protón H_a . En 7,18 ppm se observa una señal multiplete correspondiente al protón H_{d3} , debido al acoplamiento con los protones H_{d4} , H_{e2} y el átomo de fósforo. Luego entre 5,34-5,44 ppm se encuentra la señal multiplete del protón H_{e1} , el cual se acopla con los protones H_{d1} , H_{d2} , H_{f1} , H_{f2} y el átomo de fósforo. En 4,99 ppm y 5,15 ppm se observan dos señales doblete-doblete asignados a los protones del grupo alilo no coordinado al triangulo de osmio, H_{f1} y H_{f2} respectivamente. H_{f2} corresponde a la señal 5,15 ppm, ya que, su constante de acoplamiento con el protón H_{e1} ($J_{f2,e1} = 10,09 \text{ Hz}$) es menor que la constante de acoplamiento entre H_{f1} y H_{e1} ($J_{f1,e1} =$

16,94 Hz), el cual es asignado a la señal en 4,99 ppm (Fig IV.14 y IV.17); también se acoplan entre ellos mismos con una constante de acoplamiento de $J_{f2,f1} = 4,44$ Hz. En 2,96 ppm se encuentra la señal correspondiente al protón H_{f4} , y en 2,29 ppm se observa una señal doblete que corresponde al protón H_{f3} ; estos son los protones de la parte alílica coordinada al triángulo de osmio (Fig. IV.15 y Fig. IV.17). Se observa que la señal doblete correspondiente al protón H_{f3} , es debido al acoplamiento con H_{e2} , ($J_{f3,e2} = 10,92$ Hz); también se acopla con H_{f4} , pero como la interacción es tan pequeña no se puede apreciar el desdoblamiento, lo que sugiere que los protones H_{f3} y H_{f4} se encuentran ubicados en posición geminal, también se observa que H_{f4} , se acopla con H_{f3} y H_{e2} . Luego entre 2,79-2,93 ppm (Fig. IV.15) se observa una señal multiplete que integra para dos protones, correspondiente a las señales de los protones H_{d1} y H_{d2} las cuales se encuentran solapadas; este multiplete es debido al acoplamiento de H_{d1} y H_{d2} con los protones H_{e1} , H_{f1} , H_{f2} , con el átomo de fósforo y entre ellos mismos. Entre 2,56-2,64 ppm (Fig. IV.15) se observa una señal multiplete correspondiente al protón H_{e2} , debido al acoplamiento con los protones H_{d3} , H_{d4} , H_{f3} , H_{f4} y el átomo de fósforo. Finalmente, en 1,96 se encuentra una señal multiplete correspondiente al protón H_{d4} , el cual se acopla con los protones H_{e2} , H_{d3} y el átomo de fósforo (Fig IV.15).

Esta estructura es similar a la del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$ (Fig IV.16), obtenido por Anders Thapper y colaboradores al hacer reaccionar $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con un exceso de trialilfósfina,^[29] donde se observa un patrón de acoplamiento en el RMN ^1H característico a los agregados sustituidos por alilfósfinas donde un alilo se coordina al centro metálico, como el patrón de acoplamiento del protón H_o , el cual pertenece a uno de los protones del $-\text{CH}_2$ adyacente al grupo alilo coordinado al triángulo de rutenio (Fig IV.16). Este mismo patrón se observa para el protón H_{f4} del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2) (Fig IV.15 y Fig IV.17), el cual de igual manera pertenece al $-\text{CH}_2$ adyacente al grupo alilo coordinado al triángulo de osmio.

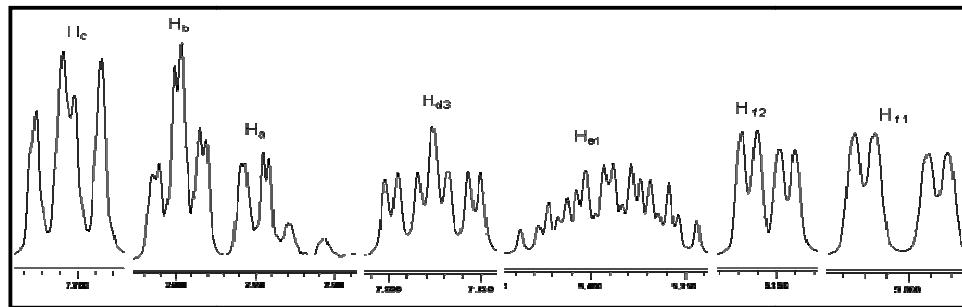


Figura IV.14.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 4,98-7,72 ppm del compuesto (I.2) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

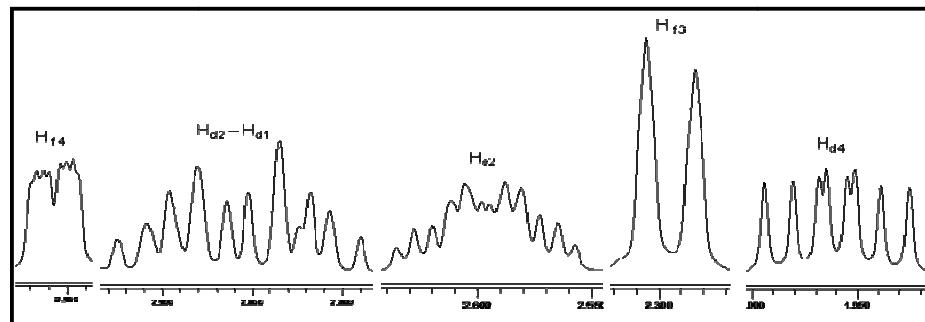


Figura IV.15.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 1,93-2,97 ppm del compuesto (I.2) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

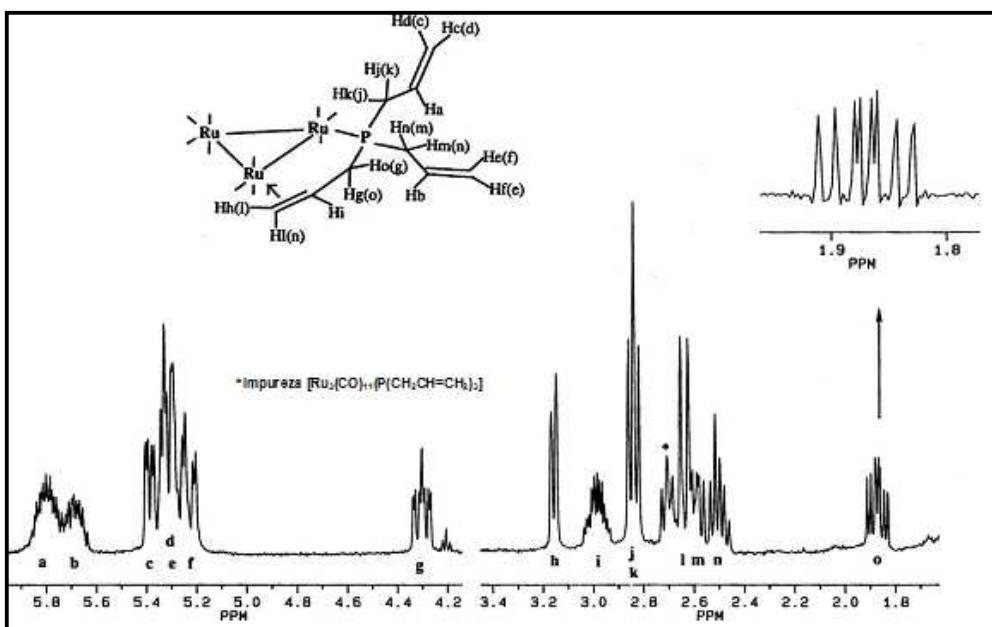


Figura IV.16.- Estructura y Espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$.

Toda la evidencia espectroscópica nos permite proponer la estructura de complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2) como se muestra en la figura IV.17, donde el ligando se encuentra coordinado en puente al triángulo de osmio, vía σ a través del par de electrones libres de átomo de fósforo y vía π a través del doble enlace del grupo alilo.

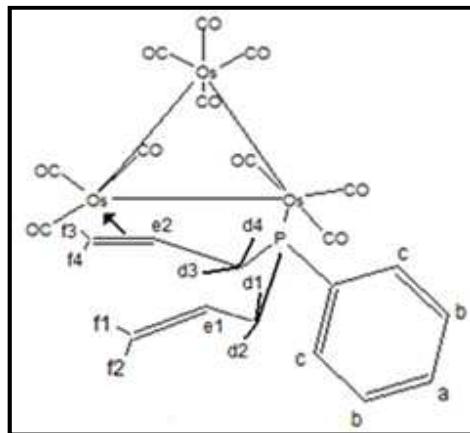


Figura IV.17.- Estructura propuesta para el complejo (I.2)
 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

El complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$ (I.3) tiene un espectro de infrarrojo (Fig. IV.18) muy parecido al de los agregados 1,2-disustituidos con fosfinas terciarias tales como $1,2\text{-}[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ^[31] y $1,2\text{-}[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$ ^[32]. En estos complejos las fosfinas se coordinan en posiciones ecuatoriales a través del par de electrones libres del átomo de fósforo.^[30]

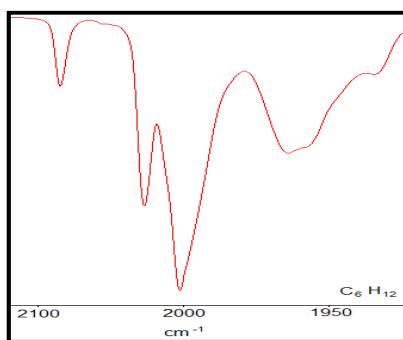


Figura IV.18.- Espectro de infrarrojo del compuesto (I.3) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$.

Su espectro de RMN ^{31}P a temperatura variable (Fig. IV.19), muestra a 30°C tres señales, dos señales de igual intensidad en -23,32 y -29,16 ppm, correspondientes al

isómero (**I.3a**) y una señal de mayor intensidad en -25,59 ppm asignada al isómero (**I.3b**) (Fig.IV.22). En el isómero minoritario (**I.3a**), los átomos de fósforo no son químicamente equivalentes, mientras que en el isómero mayoritario (**I.3b**), si lo son, dando origen a una sola señal, ya que existe un plano de simetría σ_v , para dicho isómero que pasa por uno de los átomos de osmio y bisecta a uno de los enlaces M-M.

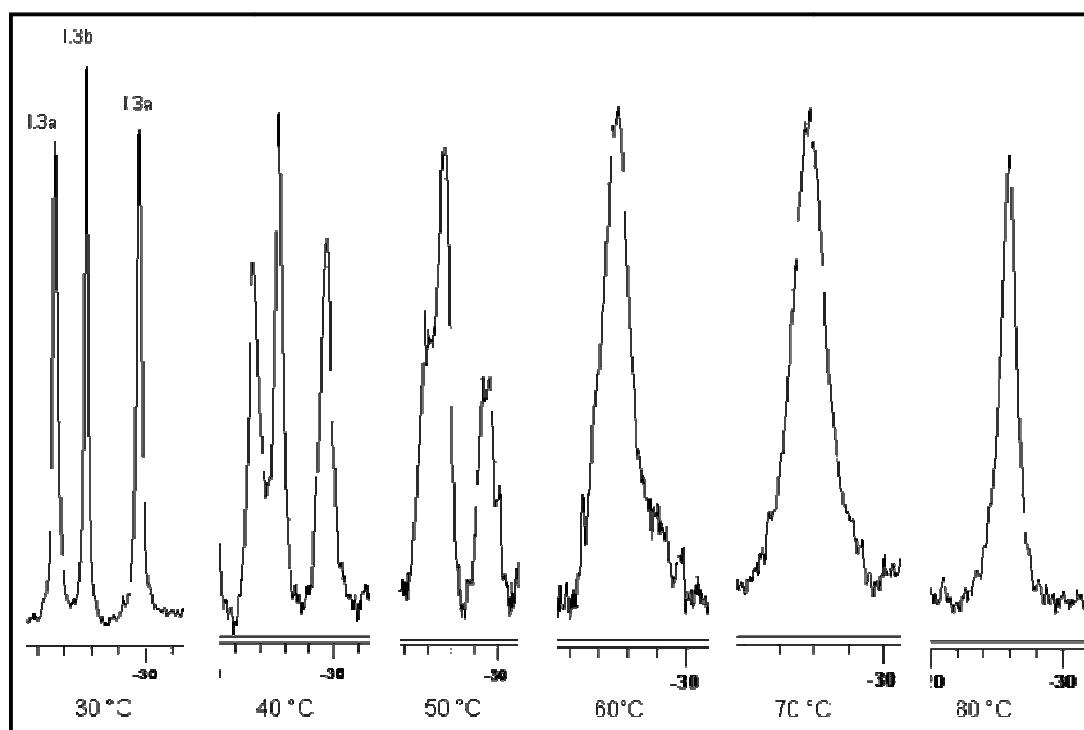


Figura IV.19.- Espectro de RMN ^{31}P , a temperatura variable del compuesto (**I.3**)
 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$

El comportamiento dinámico de (**I.3**) en solución es parecido al encontrado en agregados decacarbonílicos de osmio del tipo 1,2-[$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$] ^[31] y, 1,2-[$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$] ^[32] en los que existe un intercambio lento a temperatura ambiente de la posición de coordinación de la fosfina en un mismo centro metálico, generando un equilibrio entre los dos isómeros. En estos complejos el intercambio de

las fosfinas ocurre en posiciones ecuatoriales como se reporta para los isómeros 1,2-[Os₃(CO)₁₀(PPh₃)₂] (Fig. IV.20).^[33]

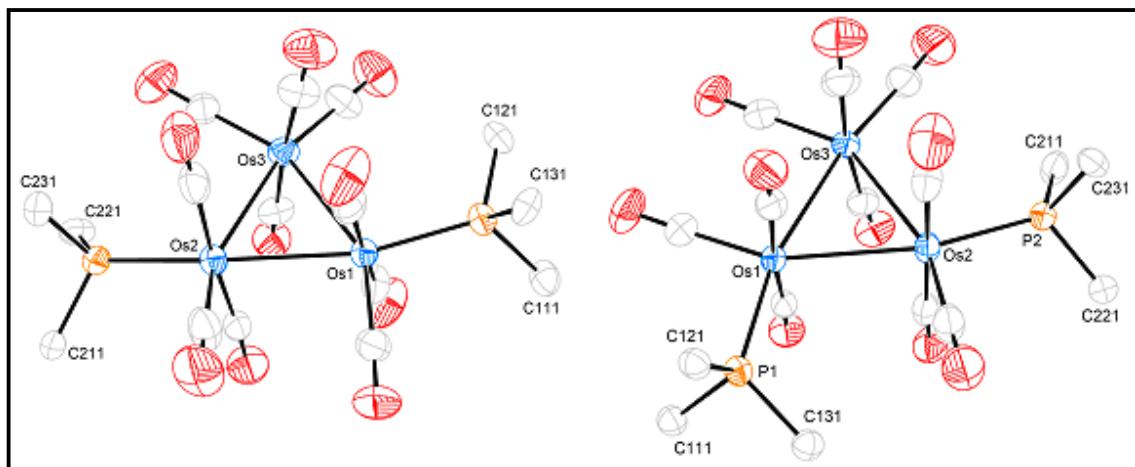


Figura IV.20.- Estructura cristalina de los isómeros 1,2-[Os₃(CO)₁₀(PPh₃)₂].

En el RMN ¹H (Fig. IV.21), se observan 5 juegos de señales, en las que no se puede distinguir fácilmente ningún patrón de acoplamiento, debido al equilibrio entre los isómeros **I.3a** y **I.3b**. Entre 7,32–7,42 ppm se aprecian las señales correspondientes a los protones fenílicos; desde 5,63 ppm hasta 5,72 ppm se encuentra la señal de los protones unidos a los dobles enlaces de los grupos alílicos (CH=CH₂); luego entre 5,22–5,26 ppm se observan las señales correspondientes a los protones alílicos (=CH₂); por último entre 3,08–3,33 ppm se encuentran las señales de los protones de los grupos -CH₂ unidos directamente al átomo de fósforo.

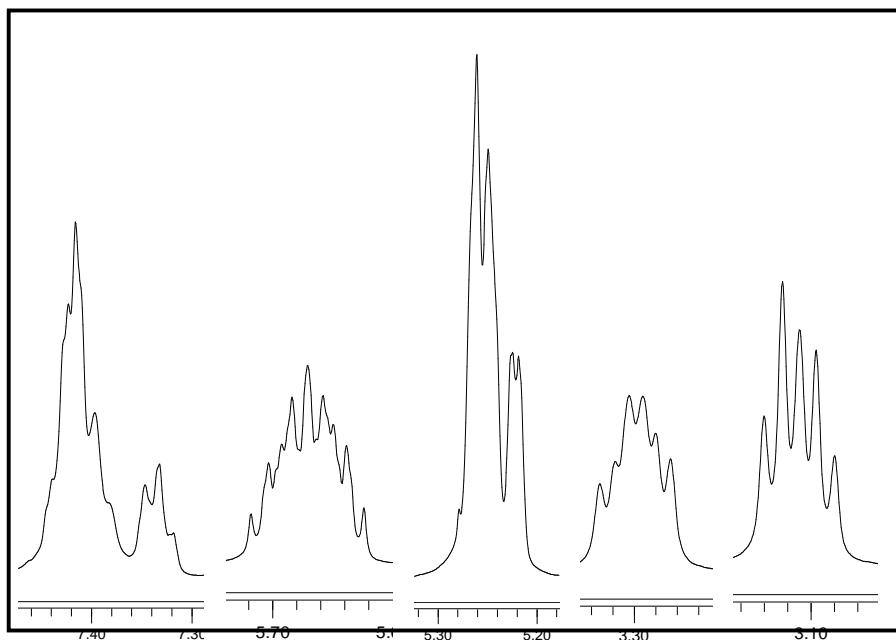
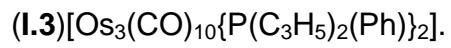


Figura IV.21.- Espectro de RMN ^1H del compuesto



Toda la evidencia espectroscópica nos lleva a concluir que la estructura del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$ (I.3) consiste en el triángulo de osmio 1,2-disustituido por la terbutildialilfosfina, en la que se presenta un equilibrio fluxional entre los isómeros 1.3a y 1.3b, tal como se muestra en la figura IV.22, dicho equilibrio radica en el lento intercambio a temperatura ambiente de la terbutildialilfosfina de una posición ecuatorial a otra en un mismo átomo de osmio.

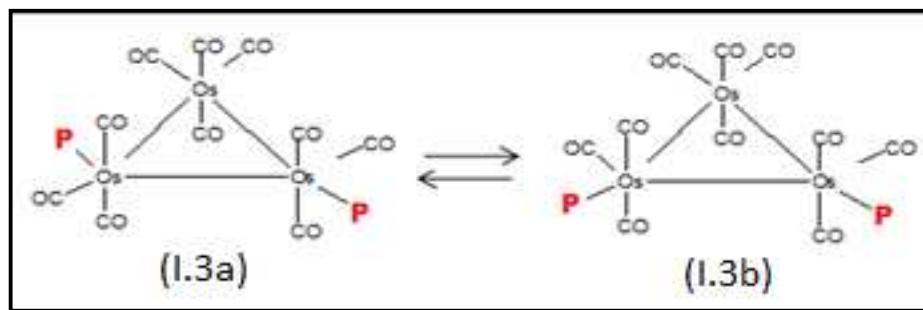
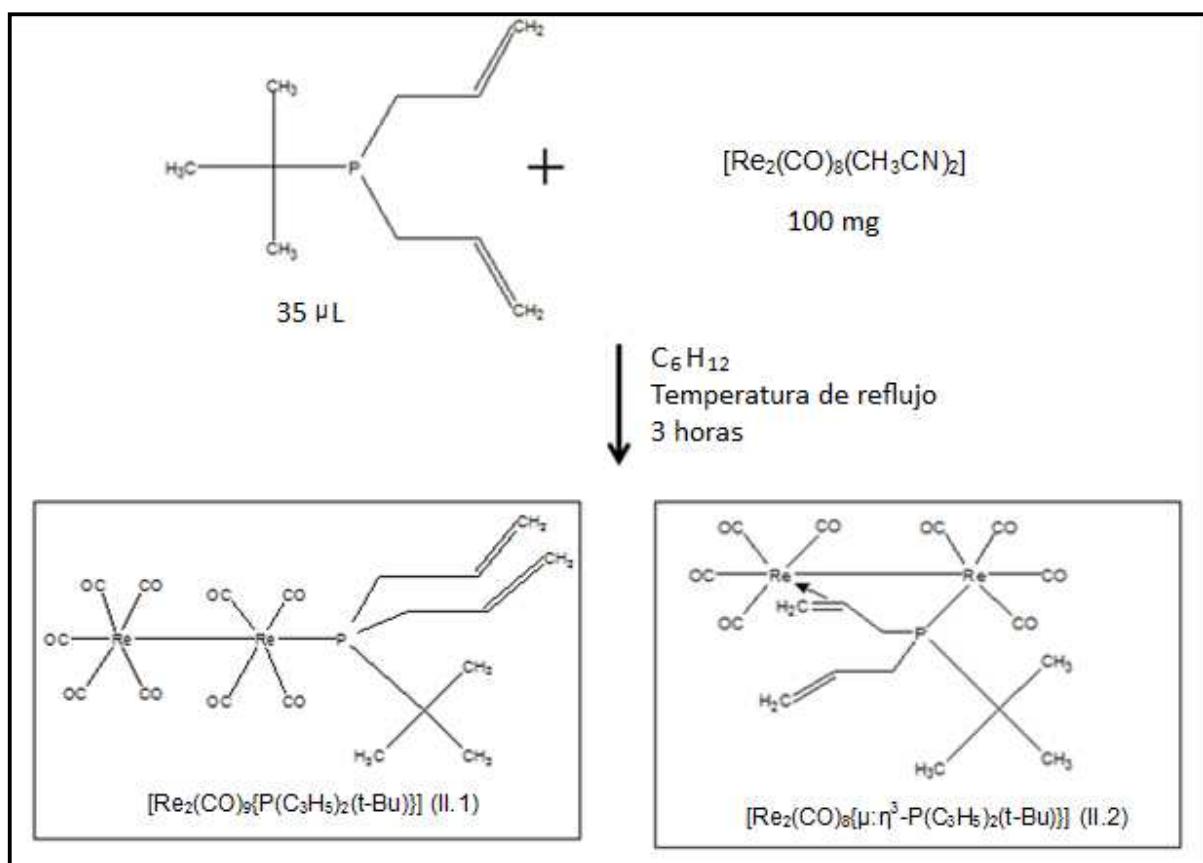


Figura IV.22.- Estructura de los isómeros del compuesto (I.3)

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$.

IV.3.- Estudio de la reactividad del ligando terbutildialilfosfina con el agregado lábil $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

El esquema IV.2 muestra los distintos compuestos obtenidos de la reacción entre el agregado lábil $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y el ligando terbutildialilfosfina $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{t-Bu})]$.



Esquema IV.2.- Complejos producto de la reacción entre la terbutildialilfosfina y el bis(acetonitrilo)octacarbonilo de direnio.

La terbutildialifosfina reacciona con el agregado lábil $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en solución de ciclohexano durante 4 horas, a temperatura de reflujo, para dar los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (**II.1**) (8,9%) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (**II.2**) (36,4%) (Esquema IV.2). Los datos espectroscópicos de los complejos obtenidos se muestran en las tablas VII.6 y VII.7 respectivamente.

El espectro de infrarrojo (Fig.IV.23) del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (**II.1**) presenta un patrón similar en la región carbonílica al complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{dppene})]$ (dppene: difenilfosfinoetano: $[\text{P}(\text{Ph})_2(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Ph})_2]$), donde el ligando se encuentra coordinado a uno de los centros metálicos a través del par de electrones libres de uno de los átomos de fósforo del ligando (Fig. IV.24), el cual se obtuvo de la reacción de (dppene) con $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ en presencia de Me_3NO .^[34]

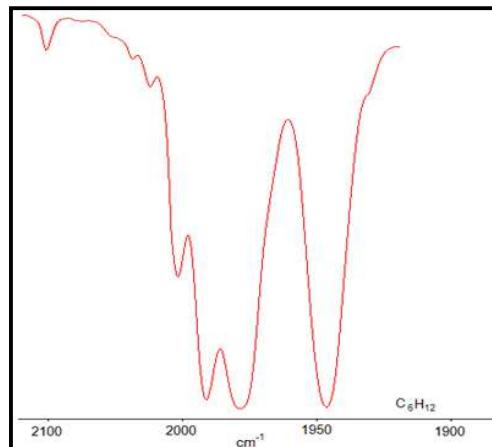


Figura IV.23.- Espectro de infrarrojo del compuesto (**II.1**) $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

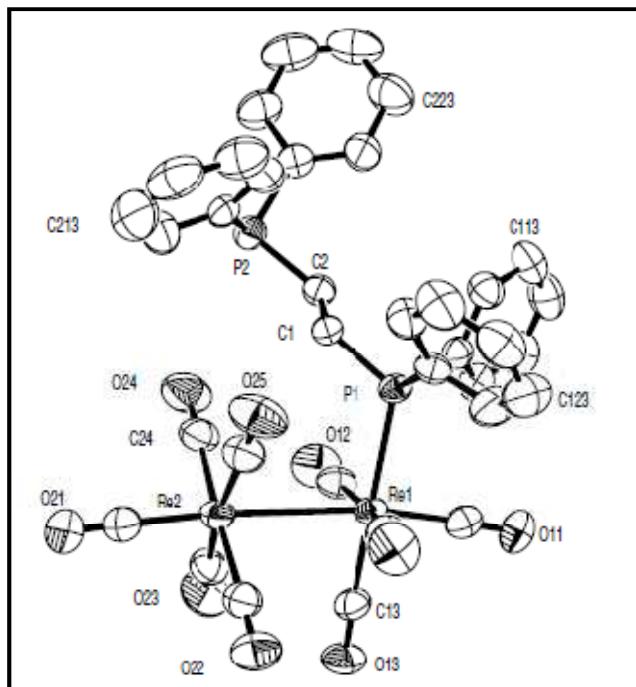


Figura IV.24.- Estructura cristalina del compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{dppene})]$.

El espectro de RMN ^{31}P (Fig.IV.25) del compuesto (II.1) presenta una señal en 54,53 ppm desplazada a campo bajo con respecto a la señal del ligando libre ($\delta = -2,00$ ppm), lo cual indica que la fosfina se encuentra coordinada por el par de electrones libres del átomo de fósforo a uno de los centros metálicos del agregado dinuclear de renio.

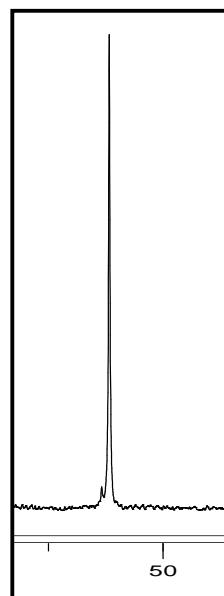


Figura IV.25.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (II.1) $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

El espectro de RMN ^1H (Fig. IV.26) del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.1), muestra 4 juegos de señales entre 1,20 ppm y 5,91 ppm. Entre 5,76-5,93 ppm se observa una señal multiplete, que integra para dos protones, correspondiente a los protones $\text{H}_{\text{b}1}$ y $\text{H}_{\text{b}2}$, los cuales se acopla con su sistema de spín. Otra señal multiplete es observada entre 5,14-5,22 ppm, la cual integra para 4 protones, asignada a los protones $\text{H}_{\text{c}1}$, $\text{H}_{\text{c}2}$, $\text{H}_{\text{c}3}$ y $\text{H}_{\text{c}4}$, donde $\text{H}_{\text{c}1}$ y $\text{H}_{\text{c}2}$ se acoplan entre ellos mismos, con el protón $\text{H}_{\text{b}1}$, y débilmente con los protones $\text{H}_{\text{a}1}$ y $\text{H}_{\text{a}2}$; igualmente $\text{H}_{\text{c}3}$ y $\text{H}_{\text{c}4}$ se acoplan entre ellos mismos, con el protón $\text{H}_{\text{b}2}$ y débilmente con los protones $\text{H}_{\text{a}3}$, $\text{H}_{\text{a}4}$. Luego entre 2,47-2,90 ppm se observa una señal multiplete, que integra para cuatro protones asociado a los protones $\text{H}_{\text{a}1}$, $\text{H}_{\text{a}2}$, $\text{H}_{\text{a}3}$ y $\text{H}_{\text{a}4}$, donde $\text{H}_{\text{a}1}$ y $\text{H}_{\text{a}2}$ se acoplan entre ellos mismos, con el protón $\text{H}_{\text{b}1}$, y débilmente con los protones $\text{H}_{\text{c}1}$ y $\text{H}_{\text{c}2}$; igualmente $\text{H}_{\text{a}3}$ y $\text{H}_{\text{a}4}$ se acoplan entre ellos mismos, con el protón $\text{H}_{\text{b}2}$ y débilmente con los protones $\text{H}_{\text{c}3}$, $\text{H}_{\text{c}4}$. Finalmente, se observa una señal doblete en 1,23 ppm asociado a los protones del

grupo terbutilo (H_d), los cuales se acoplan con el átomo de fósforo con una constante de acoplamiento de $J_{H_d, P} = 14,30$ Hz.



Figura IV.26.- Espectro de RMN 1H del compuesto (II.1) $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

Toda la evidencia espectroscópica es indicativa de que en el complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.1) la terbutildialilfosfina se encuentra monocoordinada al agregado dinuclear de renio a través del par de electrones libres del átomo de fósforo, tal como se muestra en la figura IV.27.

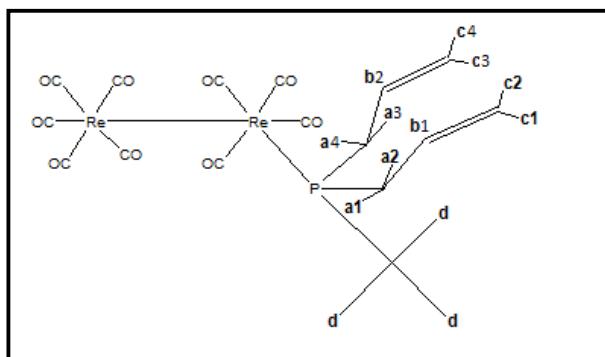


Figura IV.27.- Estructura propuesta para el complejo (II.1)
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

El complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.2), presenta un espectro de infrarrojo (Fig. IV.28), similar al del complejo $[\text{Mn}_2(\mu\text{-PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_8]$, producto de la carbonilación de $[\text{Mn}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2\}(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_7]$.^[35] La estructura cristalina del complejo $[\text{Mn}_2(\mu\text{-PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_8]$ (Fig. IV.29), muestra que la fosfina está coordinada en puente al dinuclear de manganeso vía σ a través del par de electrones libre del átomo de fósforo a un átomo de manganeso y el grupo alilo vía π al átomo de manganeso adyacente.

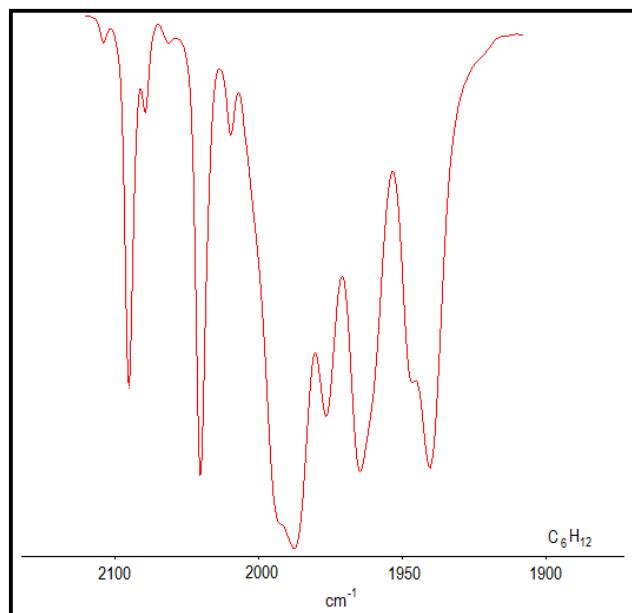


Figura IV.28.- Espectro de infrarrojo del compuesto (II.2)
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

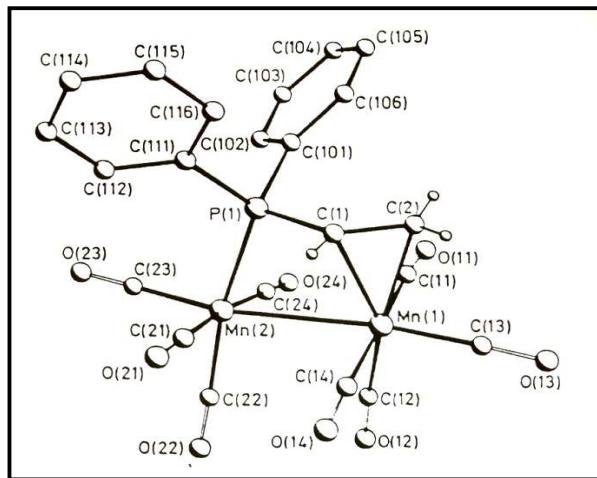


Figura IV.29.- Estructura cristalina del compuesto $[\text{Mn}_2(\mu-\text{PPh}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})_8]$.

El espectro de RMN ^{31}P (Fig.IV.30) del compuesto (II.2) presenta una señal en 12,10 ppm desplazada a campo bajo con respecto a la señal del ligando libre ($\delta = -2,00$ ppm).

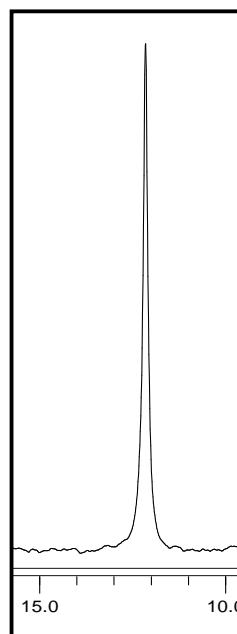


Figura IV.30.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (II.2)
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

En el espectro de RMN ^1H (Fig. IV.31 y IV.32) del complejo (II.2) $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$, se observan 9 juegos de señales entre 1,10-6,09 ppm. Entre 5,99-6,09 ppm se encuentra una señal multiplete correspondiente al protón $\text{H}_{\text{b}2}$, el cual se acopla con su sistema de spín (ver Fig. IV.33). Entre 5,69-5,78 ppm se encuentra un multiplete que integra para un protón, correspondiente al protón $\text{H}_{\text{a}2}$, el cual se acopla con los protones $\text{H}_{\text{a}1}$, $\text{H}_{\text{b}1}$, débilmente con $\text{H}_{\text{c}1}$ y $\text{H}_{\text{c}2}$ y con el átomo de fósforo. En la región de 5,35-5,38 ppm se observa una señal multiplete que integra para dos protones y esta es asignada a los protones $\text{H}_{\text{c}3}$ y $\text{H}_{\text{c}4}$, las cuales están solapadas. Este multiplete es debido al acoplamiento con los protones $\text{H}_{\text{b}2}$, entre ellos mismos y con el átomo de fósforo.

Entre 3,13-3,27 ppm se observa una señal multiplete la cual integra para dos protones, correspondiente a los protones H_{a3} y H_{a4} , debido al acoplamiento entre ellos mismos, con H_{b2} y con el átomo de fósforo. Entre 2,81-2,86 ppm se observa una señal multiplete que integra para un protón, correspondiente al protón H_{b1} , el cual se acopla con H_{a1} , H_{a2} , H_{c1} y H_{c2} . En 2,77 ppm se encuentra una señal doblete -doblete que integra para un protón, correspondiente al protón H_{c2} , este se acopla con H_{c1} con una constante de $J_{c2,c1} = 3,07$ Hz y con H_{b1} con una constante de $J_{c2,b1} = 8,63$ Hz. En 2,37 ppm se observa una señal doblete que integra para un protón correspondiente a H_{c1} , el cual se acopla con H_{b1} con una constante de acoplamiento de $J_{c1,b1} = 17,90$ Hz, y también se acopla con H_{c2} . Luego entre 1,68-1,74 ppm se encuentra una señal multiplete característico del protón H_{a1} , similar al observado en el protón H_{d4} del compuesto **(I.2)** $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ discutido anteriormente, en él un alilo del ligando se encuentra coordinado vía π a un centro metálico. Finalmente, en 1,12 ppm se encuentra una señal doblete el cual integra para 9 protones, correspondiente a los protones H_d . Dicho doblete se debe al acoplamiento con el átomo de fósforo ($J_{H_d,\text{P}} = 14,33$ Hz).

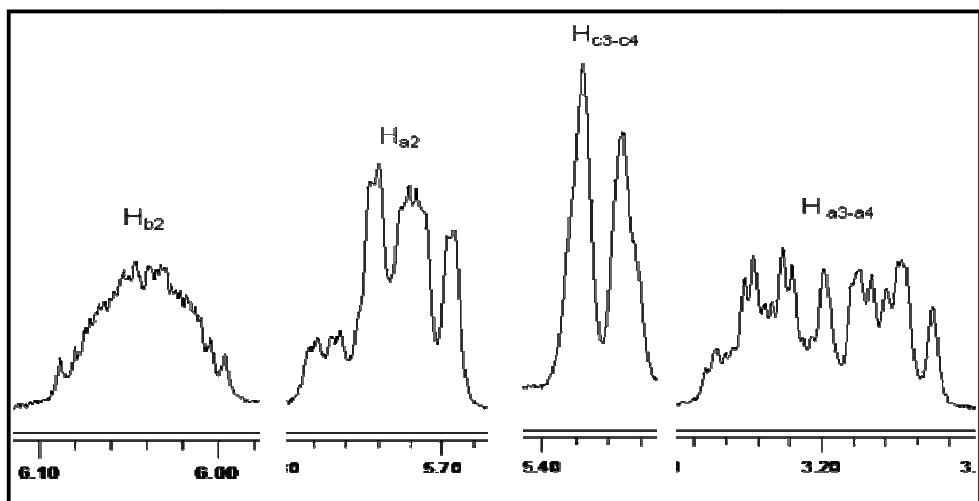


Figura IV.31.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 3,13-6,09 ppm del compuesto **(II.2)** $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

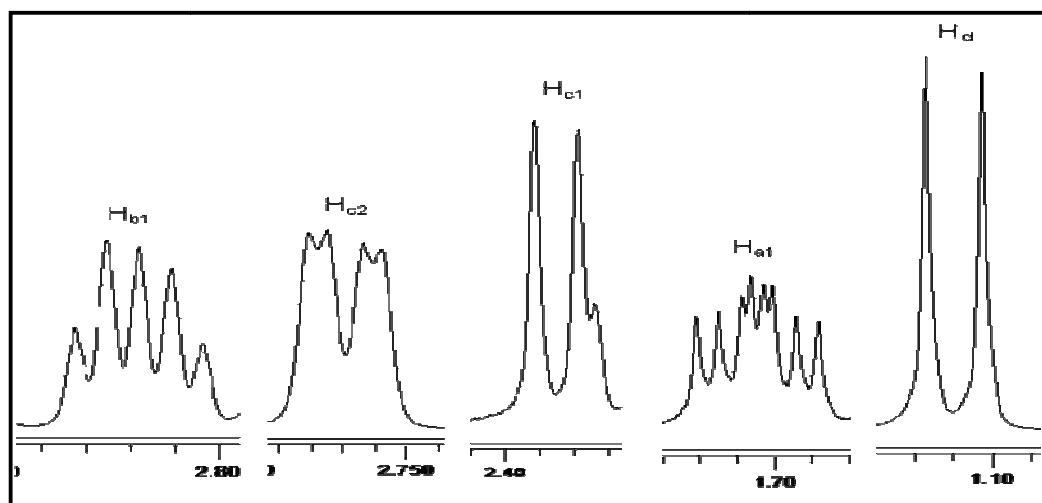


Figura IV.32.- Espectro de RMN ^1H , zona entre 1,10-2,86 ppm del compuesto (II.2)
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

Esto nos permite concluir que en el complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.2), la terbutildialilfosfina se encuentra coordinada en puente al triángulo de osmio, a través del par de electrones libres del átomo de fósforo vía σ y vía π al centro metálico adyacente por medio del doble enlace del grupo alilo, tal como se muestra en la figura IV.33.

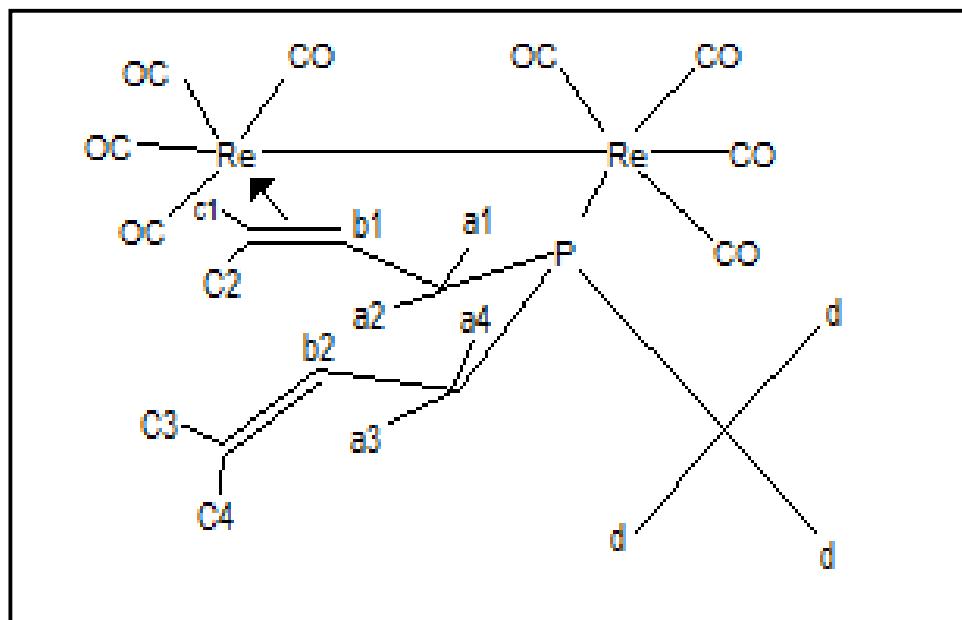


Figura IV.33.- Estructura propuesta para el complejo (II.2)

$[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

V- CONCLUSIONES

1. El ligando dialilfenilfosfina, reacciona con el agregado lábil $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ a 0°C en solución de diclorometano durante 4 horas, para dar los productos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.1) con un rendimiento del 2,6%, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2) con un rendimiento del 62,4% y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$ (I.3) con un rendimiento del 20,6%.
2. En el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.1) la coordinación del ligando dialilfenilfosfina en el triangulo de osmio, ocurre a través del par de electrones libres del átomo de fósforo.
3. La formación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$ (I.2) en el que la fosfina se coordinó en puente al triangulo de osmio, vía σ a través del par de electrones libres del átomo de fósforo y vía π a través del doble enlace de uno de los grupos alilo del ligando, se encontró favorecida bajo las condiciones nombradas anteriormente, además se presume que pueda presentar mayor actividad catalítica en hidrogenación de olefinas.
4. Para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$ (I.3) se obtuvo la coordinación de dos moléculas del ligando en posición ecuatorial, presentando un lento equilibrio fluxional a temperatura ambiente, evidenciado en el espectro de RMN ^{31}P a temperatura variable.
5. El ligando terbutildialilfosfina, reacciona con el agregado lábil $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ a temperatura de reflujo del ciclohexano durante 4 horas,

para dar los productos $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.1) con un rendimiento del 8,9% y $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.2) con un rendimiento del 36,4%.

6. En el compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.1) la coordinación de la fosfina en el agregado dinuclear de renio, es por medio del par de electrones libres del átomo de fósforo de la terbutildialilfosfina.
7. La formación del compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$ (II.2) en el que la fosfina se coordinó en puente al dinuclear de renio, vía σ a través del par de electrones libres del átomo de fósforo y vía π a través del doble enlace de uno de los grupos alilo del ligando, se encontró favorecida bajo las condiciones nombradas anteriormente, además al igual que el compuesto (I.2), se presume que éste presente mayor actividad catalítica en hidrogenación de olefinas.

VI- BIBLIOGRAFÍA

1. R. Adams, Acc. Chem. Res., 16, 67, **1983**.
2. M. Wrinton, y. Wuu, Inorg. Chem., 26, 530, **1987**.
3. M. Wrinton y J. Bentsen, J. Amer. Chem. Soc., 109, 4530, **1987**.
4. (a) M. M. Harding, B. S. Nicholls, A. K. Smith, J. Organometal. Chem., 226, C17, **1982**. (b) D. A. Roberts, G. R. Steinmentz, M. J. Breen, P. M. Shulman, E. D. Morrison, M. R. Duttera, C. W. DeBrosse, R. R. Whittle, G. L. Geofroy, Organometallics, 2, 846, **1983**.
5. B.F.G. Jhonson, Transition metal clusters, John Wiley & Sons. London, England. **1980**..
6. S. A. MacLaughlin, A. J. Carty, N. J. Taylor, Can. J. Chem., 60, 87, **1982**.
7. M. I. Bruce, E. Horn, O. B. Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tiekkink, M. L. Williams, J. Organometal. Chem., 316, 187, **1986**.
8. P. E. Garrou, Chem. Rev., 85, 171, **1985**.
9. P. Braunstein, J. Organometal. Chem., 689, 3953, **2004**.
10. (a) P. Álvaraez, E. Lastra, J. Gimeno, P. Braña, J. A. Sordo, J. Gomez, L. R. Favello, M. Bassetti, Organometallics, 23, 2956, **2004**. (b) M. Bassetti, P. Álvaraez, J. Gimeno, E. Lastra, Organometallics, 23, 5127, **2004**.

11. F. A. Cotton y G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. 4 Ed., (a) p 1297-1298. (b) p 1299-1300. (c) p 117-120, **2005**.
12. B.F.G.Johnson, Editor. John Wiley y Son Ltd. Transition Metal Clusters, p. 193, **1980**.
13. N.V. Sidwick, R.W. Bailey. Proc. Soc. London Ser., A144, 521, **1934**.
14. J.E. Huheey, E.A. Keiter y R.L. Keiter. Química Inorgánica Principios y Reactividad, 4 Ed, **1993**.
15. D. Michael, P. Mingos, A.S. May. The Chemistry of Metal Cluster Complexes, VCH Publishers, Inc., p. 11, **1990**.
16. C.O. Quicksall, T. G. Spiro. Inorg. Chem., 16, 878, **1977**.
17. V. Shvo, E. Hayum. J. Chem. Soc., Chem Commun., p. 336, **1974**.
18. J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. Tomo II. EEUU. p 523-524. **1987**.
19. J. García, A. Aviñó. Estudio de la hemilabilidad de ligandos pirazol-tioéter y pirazol-tiol frente Pd(II), Pt(II) y Rh(I), Universidad Autónoma de Barcelona, p 1-5, **2003**.
20. J.C. Jeffrey, T.B. Rauchfuss, J. Inorg. Chem. 18, 2658, **1979**.
21. D. Oliveros. Tesis Maestría, Interacción de Alifosfinas Hemilábiles con Agregados Metálicos del Grupo 8, INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (I. V. I. C.) (**Por Presentar**).

22. E. Ocando., M. Rosales y N. Silva, Heteroatom Chemistry, 9, 253, **1998**.

23. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin., Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, Oxford, **1988**.

24. (a) J. N. Nichols, M. D. Vargas, Inorg. Synth., 26, 289, **1989**. (b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, J. Chem. Soc., Dalton Trans., p. 407, **1981**.

25. R. Machado, M Goite, D. Rivillo, A. Arce, Y de Sanctus, A. Deeming, L. D'Ornelas, T. González, R. Atencio, J. Organomet. Chem., 690, 504, **2005**.

26. (a) G. Martín, E. Ocando-Mavarez, Heteroatom. Chem., 2, 651, **1991**. (b) G. Martín, E. Ocando-Mavarez, A. Osorio, M. Laya, Heteroatom. Chem., 3, 395, **1992**.

27. R. K. Pomeroy y col., J. Clust. Sci., 11, 285, **2000**.

28. M. I. Bruce y M. L. Williams, J. Organomet. Chem., 314, 323, **1986**.

29. A. Thapper, E. Sparr, B.F.G. Johnson, J. Lewis., Inorg. Chem. Communications, 7, 443, **2004**.

30. M. I. Bruce y M. J. Liddell, J. Organomet. Chem., 347, 181, **1988**.

31. A. J. Deeming, P. Manning y I. J. Rothwell, J. Chem. Soc., Dalton Trans., p. 1037, **1985**.

32. A. J. Arce, R. Machado, Y. De Sanctis, T. Gonzalez, R. Atencio y A. J. Deeming, Inorg. Chem. Acta, 344, 123, **2003**.

33. W. Kee Leon y Y. Liu, J. Organomet. Chem., 584, 174, **1999**.

34. W. Fan, Rui Zhang, W. K. Leong, Y. K. Yan., J. Organomet. Chem., 690, 3765, **2005**.

35. K. Henrick y M. McPartlin, Dalton Trans., p. 2669, **1987**.

VII- ANEXOS

Tabla VII.1.- Datos espectroscópicos de la dialilfenilfosfina [P(C₃H₅)₂(Ph)].

RMN ³¹ P ^a δ (ppm)	RMN ¹ H ^a δ (ppm)	RMN ¹³ C ^a δ (ppm)	J C-P (Hz)
		138,17 [C ₉]	J _{C9-P} = 82,40
	7,51-7,54 [H _c]	131,50 [C _c]	J _{Cc-P} = 10,00
	7,32-7,38 [H _a y H _b]	129,82 [C _e]	J _{Ce-P} = 7,60
-25,20	5,72-5,82 [H _e]	128,79 [C _b]	J _{Cb-P} = 8,00
	5,03-5,06 [H _{f1} y H _{f2}]	128,54 [C _a]	J _{Ca-P} = 5,20
	2,55-2,63 [H _d]	121,42 [C _f]	J _{Cf-P} = 8,00
		35,70 [C _d]	J _{Cd-P} = 12,00

a. Espectros tomados en CDCl₃, a 23 °C

Tabla VII.2.- Datos espectroscópicos de la terbutildialilfosfina [$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})$].

RMN $^{31}\text{P}^{\text{a}}$ δ (ppm)	RMN $^1\text{H}^{\text{a}}$ δ (ppm)	$J_{\text{H-H}}$ y $J_{\text{H-P}}$ (Hz)	RMN $^{13}\text{C}^{\text{a}}$ δ (ppm)	$J_{\text{C-P}}$ (Hz)
	5,71-5,81 [H_b]	-----	135,43 [C_b]	$J_{\text{C}_b,\text{P}} = 11,07$
	4,95 [H_{c2}]	$J_{\text{Hc2},\text{Hb}} = 17,01$	115,90 [C_c]	$J_{\text{C}_c,\text{P}} = 9,63$
	4,89 [H_{c1}]	$J_{\text{Hc1},\text{Hb}} = 10,04$	29,23 [C_a]	$J_{\text{C}_a,\text{P}} = 19,54$
-2,00	2,09-2,21 [H_a]	-----	28,40 [C_e]	$J_{\text{C}_e,\text{P}} = 15,29$
	0,97 [H_d]	$J_{\text{Hd},\text{P}} = 11,68$	27,48 [C_d]	$J_{\text{C}_d,\text{P}} = 12,88$

a. Espectros tomados en CDCl_3 , a 23 °C

Tabla VII.3.- Datos espectroscópicos del Complejo (I.1) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

Compuesto	$\nu(\text{CO})^a$ (cm $^{-1}$)	RMN $^1\text{H}^b$	RMN $^1\text{P}^b$
		δ (ppm)	δ (ppm)
	2107,05 (d)		
	2053,97 (m)	7,44-7,50 (H _c)	
	2033,78 (m)	7,38-7,40 (H _a -H _b)	
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$	2019,28 (mf)	5,61-5,73 (H _e)	-22,40
(I.1)	2001,29 (d)	5,25-5,33 (H _{f1} -H _{f2})	
	1988,53 (d)	3,09-3,40 (H _{d2} -H _{d1})	
	1967,73 (d)		

a. Espectros tomados en C_6H_{12}

b. Espectros tomados en CDCl_3 , a 23 °C

Tabla VII.4.- Datos espectroscópicos del Complejo (I.2) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$.

Compuesto	$\nu(\text{CO})^a$ (cm ⁻¹)	RMN ¹ H ^b δ (ppm)	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	RMN ³¹ P ^b δ (ppm)
		7,67-7,72 (H _c)	-----	
		7,56-7,61 (H _b)	-----	
	2100,71 (d)	7,51-7,55 (H _a)	-----	
	2039,63 (d)	7,18 (H _{d3})	-----	-26,61
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}]$	2027,55 (m)	5,34-5,44 (H _{e1})	-----	
	2014,03 (mf)	5,15 (H _{f2})	$J_{\text{f2,e1}}=10,09$ $J_{\text{f2,f1}}=4,44$	
(I.2)	1993,26 (d)	4,99 (H _{f1})	$J_{\text{f1,e1}}=16,94$ $J_{\text{f1,f2}}=4,44$	
	1980,91 (d)	2,96 (H _{f4})	-----	
	1967,64 (d)	2,29 (H _{f3})	$J_{\text{f3,e2}}=10,92$	
	1960,16 (d)	2,79-2,93 (H _{d1} - H _{d2})	-----	
	1948,08	2,56-2,64 (H _{e2})	-----	
		(md)		
		1,96 (H _{d4})	-----	

a. Espectros tomados en C₆H₁₂

b. Espectros tomados en CDCl₃, a 23 °C

Tabla VII.5.- Datos espectroscópicos del Complejo (I.3) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$.

Compuesto	$\nu(\text{CO})^a$ (cm ⁻¹)	RMN ¹ H ^b δ (ppm)	RMN ¹ P ^b δ (ppm)
	2084,66 (d)	7,32-7,42	-23,32 (I.3a)
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{Ph})\}_2]$	2026,77 (m)	5,63-5,72	-25,59 (I.3b)
(I.3)	2002,28 (f)	5,22-5,24	-29,16 (I.3a)
	1963,69 (m)	3,08-3,33	

c. Espectros tomados en C₆H₁₂

d. Espectros tomados en CDCl₃, a 23 °C

Tabla VII.6.- Datos espectroscópicos del Complejo (II.1) $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

Compuesto	$\nu(\text{CO})^a$ (cm ⁻¹)	RMN ¹ H ^b δ (ppm)	RMN ¹ P ^b δ (ppm)	$J_{\text{H-P}}$ (Hz)
	2104,34 (d)			
	2014,95 (d)	5,76-5,93 (H _b)		-----
$[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ $(\text{Bu}^t)\}]$	1996,90 (m)	5,14-5,22 (H _{c1} - H _{c2})		-----
(II.1)	1986,41 (f)	2,47-2,90 (H _{a1} - H _{a2})	54,53	-----
	1973,61 (f)	1,23 (H _d)		$J_{\text{Hd,P}} = 14,30$
	1941,56 (f)			

a. Espectros tomados en C_6H_{12}

b. Espectros tomados en CDCl_3 , a 23 °C

Tabla VII.7.- Datos espectroscópicos del Complejo (II.2) $[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$.

Compuesto	$\nu(\text{CO})^a$ (cm^{-1})	RMN $^1\text{H}^b$ δ (ppm)	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	RMN $^1\text{P}^b$ δ (ppm)	$J_{\text{H-P}}$ (Hz)
	2097,16	5,95-6,09 (d) ($\text{H}_{\text{b}2}$)	-----		-----
	2079,61 (f)	5,69-5,78 ($\text{H}_{\text{a}2}$)	-----		-----
	2068,43	5,35-5,38 (d) ($\text{H}_{\text{c}3}\text{-H}_{\text{c}4}$)	-----		-----
$[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu:\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{t-Bu})\}]$	2008,61 (d)	3,13-3,27 ($\text{H}_{\text{a}3}\text{-H}_{\text{a}4}$)	-----		-----
(II.2)	1982,17 (f)	2,81-2,86 ($\text{H}_{\text{b}1}$)	-----	12,10	-----
	1970,85 (f)	2,77 ($\text{H}_{\text{c}2}$)	$J_{\text{c}2,\text{b}1}=8,63$ $J_{\text{c}2,\text{c}1}=3,07$		-----
	1959,10 (f)	2,37 ($\text{H}_{\text{c}1}$)	$J_{\text{c}1,\text{b}1}=17,90$		-----
	1934,76 (f)	1,68-1,74 ($\text{H}_{\text{a}1}$)	-----		-----
		1,12 (H_{d})	-----	$J_{\text{Hd,P}}=$ 14,33	

a. Espectros tomados en C_6H_{12}

b. Espectros tomados en CDCl_3 , a 23 °C