

# Z = 76, osmio, Os

## El más noble de los metales

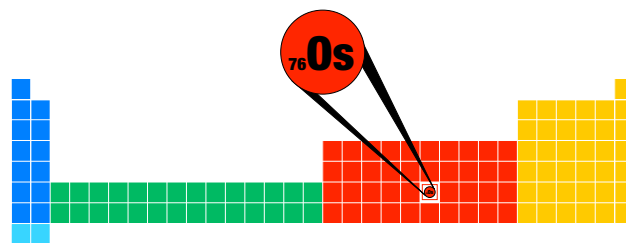
CE: [Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>6</sup>6s<sup>2</sup>; PAE: 190,23; PF: 3033 °C; PE: 5012 °C; densidad: 22,59 g/cm<sup>3</sup>;  $\chi$  (Pauling): 2,2; EO: -4, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7 +8; isótopos estables: <sup>184</sup>Os, <sup>186</sup>Os, <sup>187</sup>Os, <sup>188</sup>Os, <sup>189</sup>Os, <sup>190</sup>Os y <sup>192</sup>Os; año de aislamiento: 1803 (Smithson Tennant).

El osmio fue descubierto por Smithson Tennant, a la vez que el iridio, al aislar estos dos metales contenidos en el residuo formado al disolver platino nativo en agua regia. El hallazgo fue documentado a la *Royal Society* en una carta fechada el 21 de junio de 1804.<sup>[1]</sup> Con número atómico 76, tiene siete isótopos que pueden considerarse estables, siendo el más abundante el <sup>192</sup>Os (41 %). Los isótopos <sup>187</sup>Os (2 %) y <sup>189</sup>Os (16 %) son activos en resonancia magnética nuclear con espines nucleares de  $I = 1/2$  y  $I = 3/2$ , respectivamente.

Es uno de los elementos estables más escasos en la corteza terrestre. Se observa no combinado o formando aleaciones con iridio. En depósitos de níquel y cobre, también se alea con ellos. Es, junto al rutenio, el más noble de los metales, inerte frente a los ácidos incluso en caliente. Sin embargo, se disuelve en álcalis fundidos en presencia de agentes oxidantes como el clorato de sodio. A pesar de su nobleza, es uno de los elementos más ricos químicamente, formando compuestos en un amplísimo rango de estados de oxidación, que va desde -4 a +8.

El compuesto más notable en estado de oxidación +8 es OsO<sub>4</sub>, que se genera en la reacción del metal con oxígeno. En contacto con la materia orgánica se reduce a OsO<sub>2</sub>. Este hecho, asociado a su volatilidad, lo convierte en extremadamente tóxico. Se adiciona a las olefinas para generar diolatos que se hidrolizan a *cis*-dioles. Este proceso estereoisomérico, que se conoce como dihidroxilación, se hace catalítico en presencia de oxidantes. Las aminas terciarias forman aductos OsO<sub>4</sub>L que se adicionan más rápidamente al alqueno. Si la amina es quiral, la dihidroxilación puede ser enantioselectiva. La reacción es en la actualidad una de las herramientas más útiles en síntesis orgánica. Este hecho fue reconocido en 2001 con la concesión del premio Nobel a K. Barry Sharpless, que fue quien lo desarrolló.<sup>[2]</sup> La oxidación del metal en una corriente de oxígeno y flúor (1:2 v/v) conduce a una mezcla de OsOF<sub>3</sub> y OsF<sub>6</sub> que también se conoce como OsF<sub>5</sub>. Al disminuir el poder oxidante y aumentar el tamaño del halógeno se estabilizan gradualmente los halogenuros de estados de oxidación inferiores. Se han descrito OsCl<sub>4</sub> y OsCl<sub>3</sub> para cloro, OsBr<sub>3</sub> para bromo y OsI<sub>3</sub>, OsI<sub>2</sub> y OsI para yodo. Los estados de oxidación más bajos se estabilizan principalmente con el ligando carbonilo. El triosmio dodecacarbonilo, Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, es un ejemplo.

La química de coordinación y organometálica de este elemento está dominada por los estados de oxidación 0, +2 y +4. La gran mayoría de las especies mononucleares de Os(0) son pentacoordinadas, los complejos plano-cuadrados son muy raros, a pesar de que el centro metálico es *d*<sup>8</sup>. La química organometálica de Os(II) se basa principalmente en compuestos octaédricos, si bien se han descrito interesantes complejos con índice de coordinación 5, estabilizados con ligandos voluminosos, que muestran reactividad química y catalítica muy rica, como el complejo OsHCl(CO)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El centro metálico es un ion 5*d*<sup>6</sup> que exhibe un desdoblamiento



to octaédrico grande. Como consecuencia, la configuración electrónica es siempre de bajo espín, maximizando la energía de estabilización del campo ligando. Esto significa que los compuestos hexacoordinados de Os(II) son muy estables y bastante inertes. Los complejos de Os(IV) son generalmente heptacoordinados, con distribuciones de ligandos en torno al ion central que se pueden racionalizar como bipirámides pentagonales distorsionadas y en ocasiones como octaedros apicados en una cara. También se han descrito unos pocos compuestos hexacoordinados, como OsH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Estos complejos insaturados *d*<sup>4</sup> prefieren ser diamagnéticos, distorsionando la geometría octaédrica con el fin de desestabilizar la configuración *t*<sub>2g</sub> y simultáneamente estabilizar alguno de los orbitales ocupados. Así, presentan estructuras con simetrías *D*<sub>4h</sub> o *C*<sub>2v</sub>. Un hecho distintivo en la química de osmio son sus polihidruros, los más abundantes entre los seis metales del grupo del platino, que alcanzan al estado de oxidación +6, como en OsH<sub>6</sub>(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y tienen marcada habilidad para activar enlaces sigma.

El osmio es un elemento de futuro por las aplicaciones de sus compuestos en ciencia de materiales, medicina y catálisis. Complejos de Os(II) y Os(IV) despiertan gran interés como emisores fosforescentes para aplicaciones en OLEDs, mientras que compuestos de Os(II) y Os(VI) muestran actividad anticancerígena *in vivo*. Con la excepción de la dihidroxilación de Sharpless, el osmio ha sido tradicionalmente denostado en síntesis orgánica. Sin embargo, en los últimos años, compuestos organometálicos de este elemento han demostrado ser más activos que derivados de otros metales del grupo del platino, tradicionalmente usados en catálisis, para algunos procedimientos de síntesis. Complejos de osmio también se están revelando como excelentes catalizadores para reacciones relacionadas con la economía del hidrógeno.

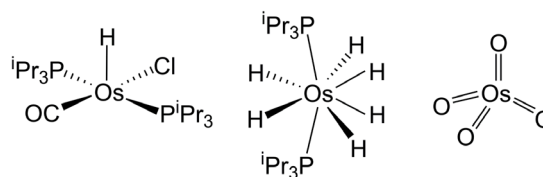


Figura 1. Algunos compuestos relevantes en la química de Os. P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub> = tri(isopropil)fosfina

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Tennant, On two metals, found in the black powder remaining after the solution of platina, *Phil. Trans. R. Soc.*, **1804**, 94, 411–418.
- [2] K. B. Sharpless, Searching for new reactivity (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2024–2032.

MIGUEL A. ESTERUELAS  
Departamento de Química Inorgánica-ISQCH  
Universidad de Zaragoza, CSIC, Zaragoza  
maester@unizar.es