

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
LICENCIATURA EN QUÍMICA

**SÍNTESIS Y ESTUDIOS DE REACTIVIDAD DE
CÚMULOS DE OSMIO Y ORO CON LIGANTES QUE
CONTIENEN AZUFRE Y NITRÓGENO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA: P. D. Q. BERENICE AYDÉE ORDÓÑEZ FLORES.

ASESORA: Dra. GLORIA SÁNCHEZ CABRERA

Pachuca de Soto, Hidalgo

2005.

Dedicatoria

A Dios:

Por estar en cada paso que doy, por haberme puesto en las circunstancias, momentos y con las personas que me han guiado hasta este éxito. Gracias por permitirme la belleza de vivir.

A mi mami Julieta:

Por tu apoyo y cariño, así como por que siempre creíste en mi y en mis sueños. Agradezco tus valiosos consejos y tu infinita paciencia. Gracias por ese apoyo sincero y desinteresado que me brindas a diario, pero sobre todo por amarme mas que sobre todas las cosas.

A mi hermana Clau:

Por ser la mejor de mis amigas, por tu infinita comprensión, por todas las enseñanzas que me haz dado para mejorar mi vida y sobre todo la calidez de tu sonrisa, Princesa te amo.

A mi Papi:

Por esas charlas amenas y por ese tiempo que dedicas al escuchar sin juzgarme. Gracias por aceptarme tal cual soy y por amarme tanto.

A mi Abue:

Por compartir conmigo lo mas valioso de esta vida; la sabiduría que te han dado todos estos años.

A ti Israel:

Por enseñarme a vivir la vida de otra manera, por llevarme de tu mano descubriendo al mundo juntos, por esa paciencia a prueba de todo, por que siempre confiaste en mi, por ese apoyo incondicional, por esas locuras y espontaneidad que te caracterizarán siempre....Te Amo y por que tu amor es el pretexto perfecto para ser un mejor ser humano.

*Agradezco enormemente a la **Dra. Gloria Sánchez C.** y al **Dr. Francisco J. Zuno C.** por haberme brindado la oportunidad de trabajar a su lado, por sus valiosas aportaciones a mi formación como químico y principalmente como ser humano, por su paciencia, confianza, afecto y amistad.*

Agradecimientos

Quien ignora sus errores del pasado tiende irremediablemente a cometerlos en el presente. Es por eso que cada una de las personas que me brindó sus enseñanzas de vida y el amor a la química son tan importantes que no tengo palabras suficientes para agradecerle a cada una de ellas

Gracias a Dios por permitirme culminar este trabajo.

A mis padres y a mi hermana por enseñarme el valor de la vida.

A mis amigos Zeferino, Sandra, Adriana, Caty, Aurora y Cristal por todas las experiencias vividas, por brindarme su amistad y aceptarme como soy, por ser mis cómplices y apoyo incondicional.

A los sinodales, por sus valiosos comentarios y observaciones hechas al presente trabajo.

A la Dra. María de Jesús Rosales Hoz y al I.F. Marco Antonio Leyva por la ayuda brindada en la determinación estructural de difracción de rayos X de los compuestos obtenidos.

A mis compañeros y amigos del laboratorio: Juan José, Fini, Lupita, MiKa, Mac, Rosy, Juan Carlos, Yaneth, Indira, Lidia, Laura, Esther, Alberto, Jonathan por todos los momentos pasados en el laboratorio.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de Química Inorgánica: Paco, Benito, Sandy, Lupita y Simplicio.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo

El presente trabajo s llevó a cabo en el laboratorio de Usos Especiales del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera con apoyo financiero de:

Proyecto PROMEP en apoyo a la incorporación de nuevos profesores 2004.

Proyecto PII 2005 clave UAEH-DIP-ICBI-AAQ-219.

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

6^a Taller de Química Cinvestav “Jóvenes en la investigación”, organizado por el Departamento de Químico del Centro de Investigación y Estudios Avanzados, celebrado del 10 al 12 de noviembre de 2004 en la Ciudad de México.

Segundo Encuentro de Química Inorgánica, organizado por la Universidad Autónoma del Estado de hidalgo, celebrado el 23 y 24 de junio de 2005 en la ciudad de Pachuca, Hidalgo. Rev. de la Soc. Quím. de Méx.2005,49,65.

*“Un experto es una persona que ha cometido todos los errores
que se pueden cometer en un determinado campo”.*

Niels Bohr (1885-1962),

Físico danés.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE COMPUESTOS	v
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	vii

CAPÍTULO I

I.1 Introducción.	1
I.2 Generalidades.	6
I.2.1 Tipos de ligantes.	6
I.2.1.1 Ligantes donadores σ .	7
I.2.1.2 Ligantes donadores π – donadores π .	7
I.2.1.3 Ligantes donadores σ – aceptores π .	7
I.2.2 Tipos de cúmulos.	8
I.2.2.1 Cúmulos Aceptores π .	8
I.2.2.2 Cúmulos Donadores π .	8
I.2.2.3 Cúmulos Desnudos.	9
I.2.3 Enlace de retrodonación.	10
I.2.4 Espectroscopía de IR para carbonilos metálicos.	11
I.2.5 Analogía Isolobal.	12
I.2.6 Cúmulos homonucleares y heteronucleares.	15
I.3 Antecedentes.	16
I.3.1 Métodos de síntesis generales empleados en cúmulos que contienen elementos del grupo 11.	18
I.3.1.1 Adición de unidad(es) [ML] a precursores aniónicos.	19
I.3.1.2 Adición de unidad(es) [ML] a precursores neutros.	20
I.3.2 Ligantes mercaptoaminas, aminas y piridinas.	22
I.3.3 Reactividad de cúmulos metálicos con ligantes mercaptoaminas, aminas y piridinas.	23
I.3.4 Cúmulos carbonílicos que contiene hidruros metálicos.	39

I.4 Objetivos.	45
----------------	----

CAPÍTULO II

Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$.

II.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4).	46
II.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).	49
II.1.2 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).	52
II.1.3 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4).	54
II.1.4 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4).	58
II.2 Termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).	60
II.3 Protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).	61
II.3.1 Seguimiento de la reacción de protonación del compuesto 3 mediante RMN de ^1H y ^{31}P .	62

CAPÍTULO III

Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con el ligante 4-mercaptopiridina.

III.1 Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	71
III.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	73
III.1.2 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	80
III.2 Termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	82
III.3 Reacción de hidrogenación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	83

CAPÍTULO IV

**Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$
con el ligante 4-mercaptopiridina.**

IV.1 Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).	84
IV.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).	86
IV.1.2 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).	94
IV.2 Seguimiento de reacción para la obtención de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).	96
IV.3 Termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).	101

CAPITULO V

**Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$
con el ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.**

V.1. Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10).	103
V.1.1 Caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10).	105
V.2. Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (11).	107
V.2.1 Caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (11).	110
V.3. Seguimiento de la reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2) y el ligante Me-bipy mediante RMN de ^1H .	114

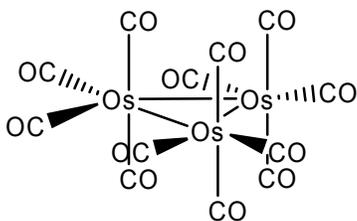
CAPITULO VI

Parte experimental.

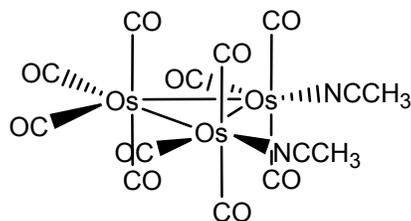
VI.1 Instrumentación y reactivos.	120
VI.2 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2).	121
VI.3 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).	121
VI.4 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	123

VI.5 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).	123
VI.6 Termólisis para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (3).	125
VI.7 Termólisis para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	125
VI.8 Termólisis para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).	125
VI.9 Hidrogenación para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).	126
VI.10 Seguimiento de reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (3).	126
VI.11 Seguimiento de la reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (3) y el ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$.	126
VI.12 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10).	127
VI.13 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (11).	127
VI.14 Seguimiento de la reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (3) y el ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.	128
CONCLUSIONES	129
BIBLIOGRAFÍA	131
APÉNDICE	
Datos cristalográficos de los compuestos 3 , 4 , 7 y 8 .	135
Espectros de infrarrojo de los compuestos 1-4 , 7 , 8 , 10 y 11 .	151

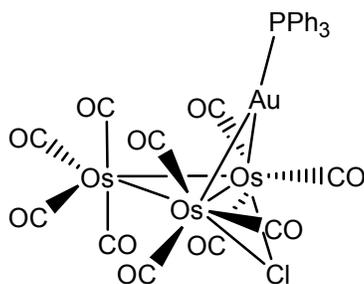
ÍNDICE DE COMPUESTOS



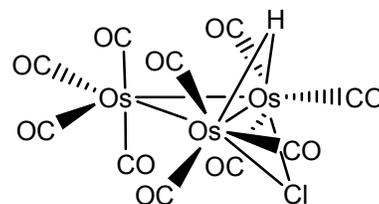
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (1)



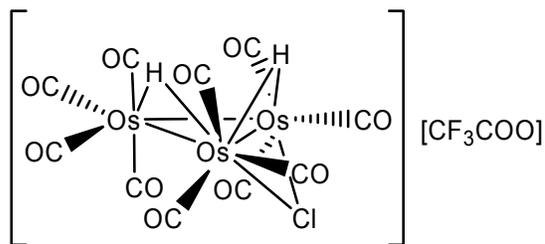
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2)



$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3)

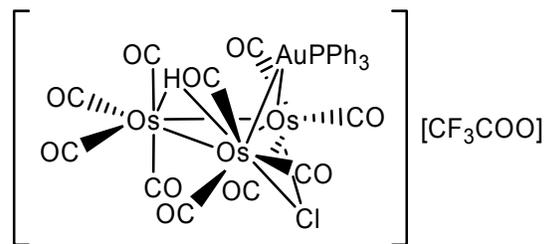


$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4)



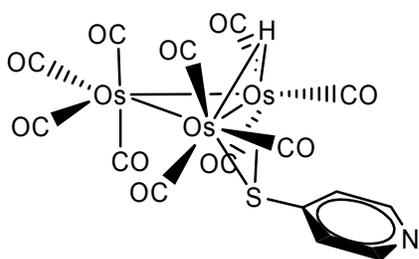
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})][\text{CF}_3\text{COO}]$

(5)

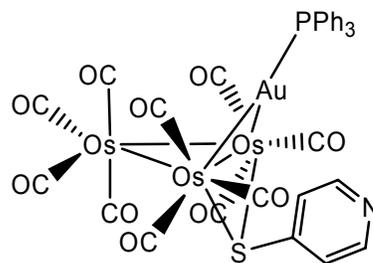


$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)][\text{CF}_3\text{COO}]$

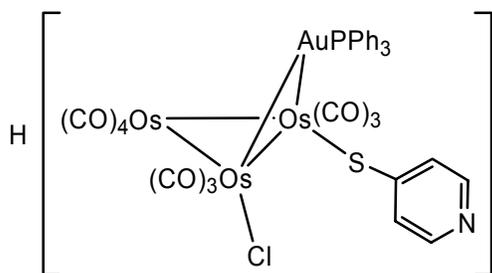
(6)



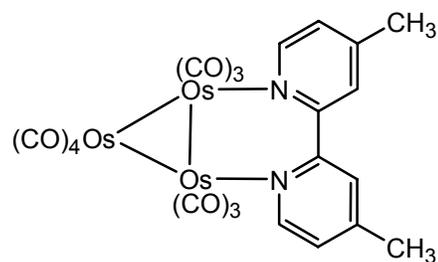
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7)



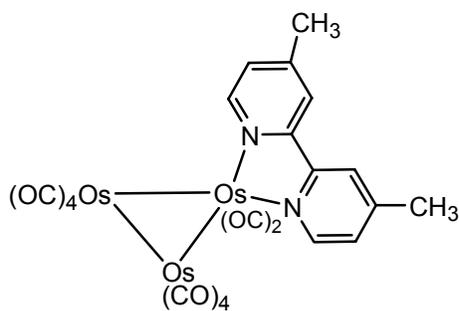
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8)



$[\text{H}][\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (9)



$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10)



$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (11)

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$^{13}\text{C}-^1\text{H}$	Espectro de ^{13}C acoplado a ^1H .
Å	Angstroms.
AdoCb1	Adenosilcobalamina
Agit.	Agitación.
Atm.	Atmósfera.
bipy	2,2'-bipiridina.
CCF	Cromatografía en capa fina.
C_i	Carbono- <i>ipso</i> .
C_m	Carbono- <i>meta</i> .
C_o	Carbono- <i>orto</i> .
C_p	Carbono- <i>para</i> .
Cp	Ciclopentadienilo.
c-Pr	Ciclopropilo.
Δ	Calor.
δ	Desplazamiento químico.
d	Señal doble (RMN) ó banda débil (IR)
dba	1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona.
dd	Señal doble de dobles.
ddd	Señal doble de doble de dobles.
ddm	Señal doble de doble de múltiples.
ddt	Señal doble de doble de triples.
dm	Señal doble de múltiples.
DMF	Dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
dt	Señal doble de triples.
dtd	Señal doble de triple de dobles.
equiv.	Equivalente.
Et	Grupo etilo.
f	Banda fuerte.
f, a	Banda fuerte y ancha.
fen	1,10-fenantrolina.
h	Hora(s), hombro (IR).
Hdpa	Di(2-piridil) amina.
HETCOR	Del inglés Heteronuclear correlation.
h, f	Hombro fuerte.
h, m	Hombro medio.
HOMO	Del inglés highest occupied molecular orbital.
H _p	Hidruro puente.
H _T	Hidruro terminal.
Hz	Hertz.
i-Pr	Isopropilo.
J	Constante de acoplamiento.

L	Ligante donador.
LUMO	Del inglés lowest unoccupied molecular orbital.
m	Banda media.
M	Metal.
MAP	2-dimetilamino-2-difenilfosfino-1,1'-binaftilo
md	Banda muy débil.
Me-bipy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.
mf	Banda muy fuerte.
mf, a	Banda muy fuerte y ancha.
min	Minutos.
ML _n	Complejo metal ligante.
N. C.	Número de coordinación.
ⁿ Δ ^{13/12} C	Desplazamiento isotopomérico.
neo-Pent	Neo-pentilo.
NEt ₃	Trietilamina.
Nu ⁻	Nucleófilo.
Ph	Grupo fenilo.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.
pyS	4-mercaptopiridina.
R	Grupo alquil o aril.
R-DAB	1,4-di(R)-1,4-diaza-1,3-butadieno.
RMN de ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C.
RMN de ¹ H	Resonancia magnética nuclear de ¹ H.
RMN de ³¹ P	Resonancia magnética nuclear de ³¹ P.
s	Señal simple.
SR ⁻	Grupo tiolato.
t	Señal triple.
T.A.	Temperatura ambiente.
THF	Tetrahidrofurano.
U.S.	Ultrasonido.
X	Halógeno.
□	Sitio vacante.
—●	Grupo carbonilo.

CAPÍTULO I

I.1 Introducción.

La química organometálica de los metales de transición se ha desarrollado ampliamente desde hace mucho tiempo, sin embargo, se observó un mayor impacto de ésta en el siglo pasado, debido a que [1]:

- (1) su aplicación involucra numerosas síntesis industriales basadas en reacciones organometálicas.
- (2) un gran número de reacciones en síntesis orgánica, involucra intermediarios de reacción que contienen metales de transición sin los cuales la reacción no procedería.
- (3) y en el campo de la bioquímica, debido al descubrimiento de metaloenzimas.

Son pocos los campos de la química que se han desarrollado tan marcadamente a últimas fechas lo cual se ve reflejado en el creciente número de artículos publicados en revistas internacionales como lo menciona Yamamoto en su libro [2].

La química organometálica puede considerarse como un puente de unión entre la química orgánica y la química inorgánica, atrayendo la atención por ser útil e interesante, ya que ha llevado a la obtención de nuevas sustancias a través de reacciones novedosas y métodos de síntesis muy efectivos en el campo de la química orgánica y procesos industriales. Dentro de esas aplicaciones industriales se encuentra la catálisis homogénea que ha permitido selectividad en los sustratos y condiciones de reacción suaves. Un ejemplo de esto es la obtención del ácido acético derivado de la carbonilación del metanol [3].

La historia de la química organometálica se puede describir como una serie de sucesos inesperados. El compuesto más antiguo en la historia de esta química fue preparado por W. C. Zeise en 1825 [4] por la reacción de etanol con una mezcla de $[\text{PtCl}_2]$ y $[\text{PtCl}_4]$ en presencia de KCl se obtuvo el compuesto $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, figura I.1. La determinación

de la estructura mostró que el etileno se había unido al platino a través del enlace doble [2,5].

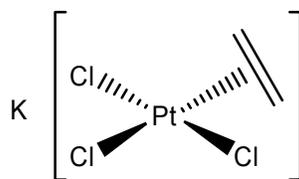


Figura I.1. Sal de Zeise.

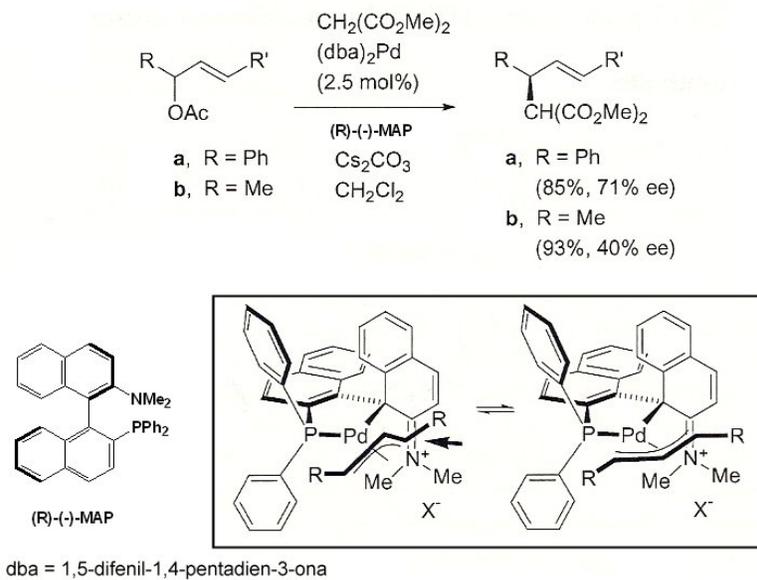
No fue hasta la mitad del siglo veinte que fue propuesta la primer teoría por M. J. S. Dewar [6] y más tarde por Chatt y Duncanson [7] que explicaba satisfactoriamente el enlace π , a través de la coordinación de uno de los orbitales π del enlace doble con los orbitales d del metal.

En esta misma época el descubrimiento del ferroceno junto con el del proceso Ziegler (conversión de etileno en polietileno por catálisis de $[TiCl_4]$ y $[AlEt_3]$) provocó el rápido crecimiento de la química organometálica de los metales de transición [2].

La química organometálica en el campo de la síntesis orgánica ha encontrado su más reciente aplicación en las últimas dos décadas en la síntesis enantioselectiva [8] mediante el empleo de catalizadores organometálicos de metales de transición. Un ejemplo, se puede encontrar en las reacciones de sustitución alílica, las cuales son catalizadas por un compuesto de Pd(II), en donde el intermediario de reacción involucra la coordinación del ligante orgánico insaturado de manera alílica al átomo metálico, como se muestra en el esquema I.1 [9].

Por otro lado, existen compuestos organometálicos en la naturaleza de tipo enzimático, como la coenzima B₁₂ o adenosilcobalamina (AdoCbl), figura I.2, que contienen un enlace σ Co-C único, que sirve como un cofactor para las reacciones enzimáticas radicalarias. Esta enzima se ha observado que ayuda como catalizador en reordenamientos del esqueleto de

carbono, en la eliminación de heteroátomos y en la migración de grupos aminos intramoleculares de otras enzimas [10].



Esquema I.1. Reacción del acetato de 1,3-difenilprop-2-en-1-il con dimetilmalonato en presencia de Pd(II).

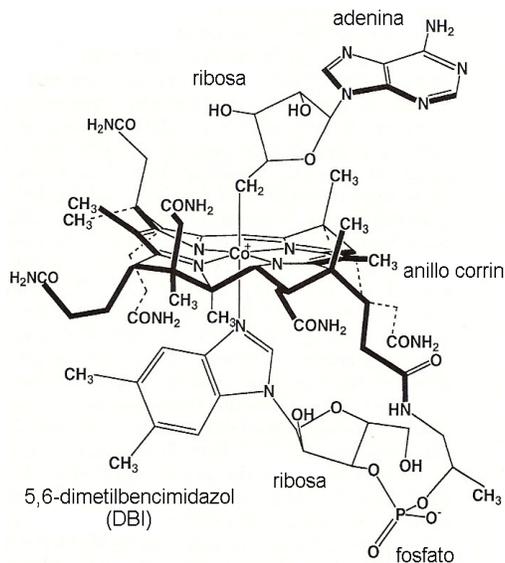


Figura I.2 Coenzima B₁₂ o adenosilcobalamina (AdoCbl).

La química organometálica es un subcampo dentro de la química de coordinación en la que los complejos organometálicos son compuestos que contienen ligantes orgánicos con enlaces directos metal-carbono de tipo σ o π [1]. Compuestos que contienen carbonilos metálicos, hidruros y ligantes fosfinas son considerados dentro del campo de estudio de la química organometálica [2].

Los metales de transición son los protagonistas principales de la amplia diversidad de la química organometálica, debido a que, además de orbitales s y p , estos elementos poseen orbitales d : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} , que podrían traslaparse, por ejemplo, con orbitales π de moléculas orgánicas insaturadas [11]. Esta es una diferencia importante con los compuestos organometálicos de los elementos del grupo principal, en los cuales los enlaces σ elemento-carbono se forman utilizando los orbitales s y p disponibles. En estos últimos la polaridad del enlace M-C disminuye en complejos derivados de elementos del bloque p [11].

Los orbitales del metal pueden hibridizarse originando un intervalo amplio de geometrías de coordinación y números de coordinación (siendo más comunes los N. C. de 4 a 6) por lo que los metales pueden interactuar con los orbitales π y π^* de moléculas orgánicas insaturadas donando o aceptando densidad electrónica, lo que facilita patrones de reactividad cambiantes y transformaciones inaccesibles las cuales no podrían llevarse a cabo a través de métodos convencionales [11]. En la figura I.3 se muestran algunos ejemplos de compuestos organometálicos, con diversos números de coordinación y geometrías [11].

Cuando tres o más átomos metálicos de transición se unen, forman un compuesto polinuclear con propiedades y características diferentes a los complejos mononucleares, llamado *cúmulo* [1]. El término de cúmulo metálico fue introducido por F. A. Cotton en 1964 para nombrar a “un grupo finito de átomos metálicos que se encuentran unidos principalmente, ó al menos en una cantidad significativa, por enlaces directos entre los átomos metálicos [12,13].

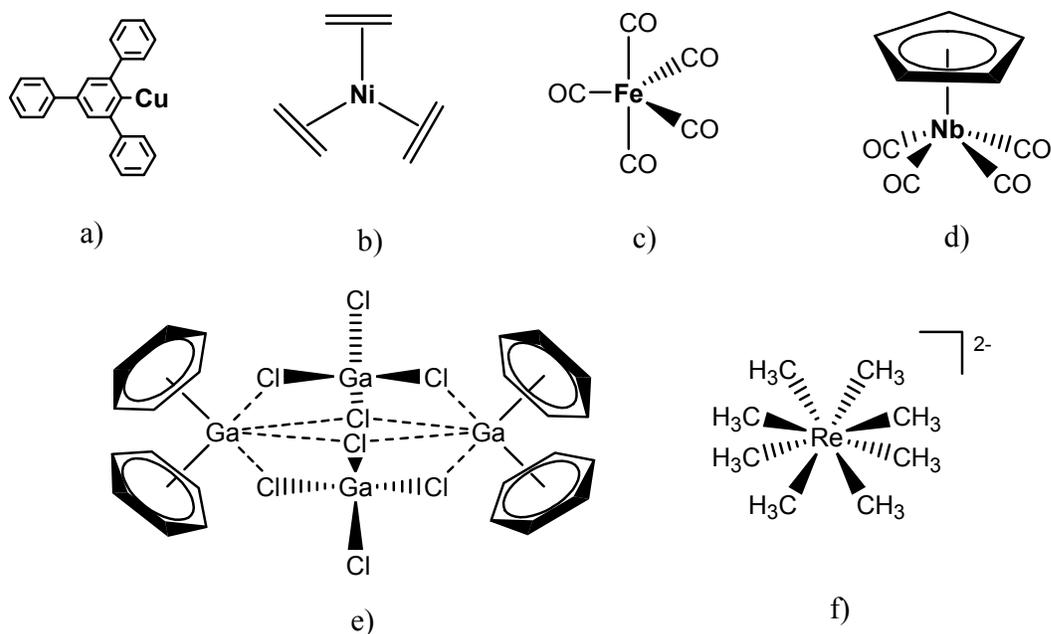


Figura I.3. a) N. C. = 1, b) N. C. = 3, c) y d) N. C. = 5, e) N. C. 4 y 6 f) N. C. = 8.

El principio de la química de los cúmulos metálicos se inicia con la preparación en 1906 de uno de los primeros cúmulos carbonílicos, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, a partir de la descomposición térmica de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ [14]. Además se conocen cúmulos como el $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ desde hace más de cuarenta años [15], las estructuras de estos compuestos se muestran en la figura I.4.

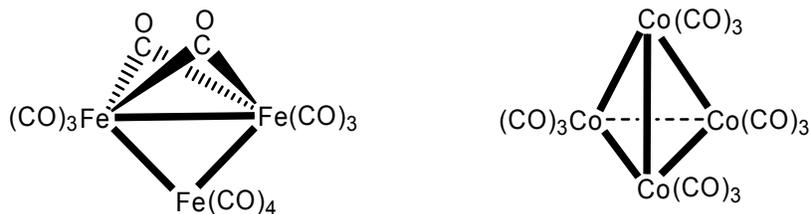


Figura I.4. Estructuras de los cúmulos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$.

Los cúmulos metálicos se pueden considerar que están formados por fragmentos ML_n insaturados, por ejemplo, el cúmulo triangular $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ puede considerarse como un trímero estable del fragmento insaturado $[\text{Os}(\text{CO})_4]$. El fragmento $[\text{Rh}(\text{CO})_3]$ presenta una mayor deficiencia electrónica, y forma el cúmulo tetraédrico $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$. Las estructuras

formadas por la condensación de estos fragmentos insaturados hacen que los electrones disponibles se deslocalicen alrededor del conglomerado de átomos metálicos y en consecuencia habrá un nuevo tipo de enlace y diferente reactividad con fragmentos orgánicos [1].

Los cúmulos de metales de transición forman la unión entre la química organometálica convencional de compuestos mononucleares y la química de superficies metálicas, por ejemplo, su solubilidad en disolventes orgánicos permite utilizar diversas técnicas de caracterización que no pueden emplearse en química de superficies metálicas. Por otro lado, debido a sus características electrónicas y estructurales, los cúmulos ofrecen ventajas como la de acentuar algunas de estas características con sólo variar el número de átomos metálicos en la estructura [16].

Esta diversidad permite a su vez que existan varios sitios y formas en los que una molécula pueda enlazarse al cúmulo. Esto es importante para procesos en los que la especie metálica hace posible o facilita una reacción; compuestos que actúan de esta forma se conocen como catalizadores y las reacciones como procesos catalíticos [17]. A la fecha se ha estudiado la actividad catalítica de varios cúmulos y, en algunos, casos se ha observado que los compuestos son capaces de catalizar algunas reacciones como las reacciones de hidrogenación de enlaces múltiples para la formación de alcanos, etc. [17,18].

I.2 Generalidades.

I.2.1 Tipos de ligantes.

Los ligantes son clasificados frecuentemente por sus capacidades donadoras yceptoras σ y/o π estableciéndose categorías como: ligantes donadores σ , donadores σ – donadores π y donadores σ –aceptores π [19].

I.2.1.1 Ligantes donadores σ .

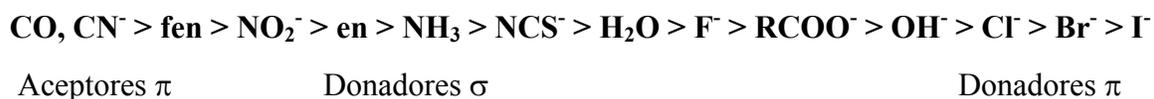
Los ligantes donadores σ son aquellos ligantes que sólo usan los orbitales σ para enlazarse a los átomos metálicos y no poseen orbitales con la simetría apropiada o de energía lo suficientemente baja para participar en un enlace π . Algunos ejemplos de este tipo de ligantes son NH_3 , $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{H}$, etc. [19].

I.2.1.2 Ligantes donadores σ – donadores π .

Se catalogan como ligantes donadores σ – donadores π a aquellos ligantes que tienen orbitales p ocupados. Éstos tienden a donar esos electrones hacia el metal a través de un orbital p lleno con simetría π . Algunos ejemplos son los aniones Cl^- , Br^- , I^- o F^- . Otros ligantes principalmente donadores σ que pueden actuar también como donadores π incluyen H_2O , OH^- y RCO_2^- [19].

I.2.1.3 Ligantes donadores σ – aceptores π .

Los ligantes donadores σ – aceptores π son aquellos que tienen orbitales π^* o d vacíos con los cuales se puede formar un enlace de retrodonación π con el metal y de acuerdo a esta característica se les conoce como ligantes aceptores π . Ligantes de esta categoría y que son eficientes aceptores π incluyen al CN^- y al CO y en menor grado la 1,10-fenantrolina, NO_2^- y NCS^- [19]. Cuando la lista de ligantes se combina se obtiene la serie espectroquímica que describe la capacidad aceptora π y donadora π de los ligantes [19].



I.2.2 Tipos de cúmulos.

Existen diversas formas en las cuales se puede clasificar un cúmulo metálico. La que se discutirá a continuación se basa en la capacidad donadora y/o aceptora de los ligantes coordinados a los átomos metálicos, clasificándose a los cúmulos como aceptores π , donadores π y desnudos [20].

I.2.2.1 Cúmulos Aceptores π .

Un cúmulo aceptor π es aquel que contiene ligantes aceptores π , la mayoría de éstos tienen ligantes carbonilo (CO) coordinados a los átomos metálicos, aunque hay ejemplos con ligantes NO, CNR, PR_3 e H. Los estudios por difracción de rayos X han permitidos determinar la gran variedad estructural que presentan estos cúmulos como en el cúmulo $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$, figura I.5. Existen ejemplos con nuclearidades de 30 a 40 átomos metálicos, lo cuales se pueden encontrar en estado neutro y mono-, di- o trianiónicos, que pueden protonarse para formar a los mono-, di- o trihidruros. De esta forma el ligante carbonilo es el más importante para estabilizar cúmulos de metales de transición [20].

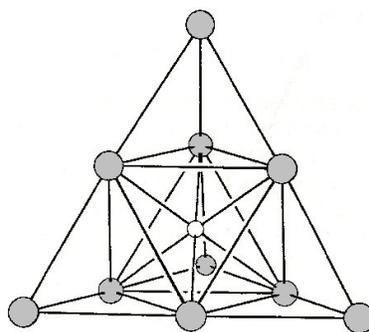


Figura I.5. Estructura del cúmulo carbonílico $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$. [20]

I.2.2.2 Cúmulos Donadores π .

Los cúmulos donadores π son aquellos que contiene ligantes donadores del tipo π como O^{2-} , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- y RO^- y los metales usualmente tienen estados de oxidación formales de

+2 y +3. Este tipo de ligante donador π contribuye con electrones extra al metal de transición [20]. Algunos ejemplos son el compuesto $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ y la serie $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$; $n = 2, 3, 4$). La estructura del compuesto con $\text{M} = \text{Nb}$ se muestra en la figura I.6 [21].

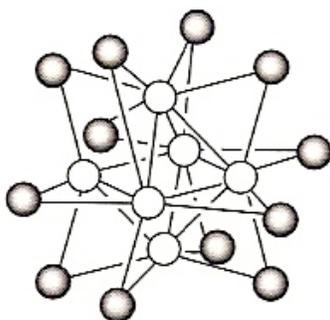


Figura I.6. Estructura del cúmulo $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ [21].

I.2.2.3 Cúmulos Desnudos.

Los cúmulos desnudos son aquellos que no tienen ligantes enlazados en los vértices del cúmulo [20]. Estos cúmulos se forman en su gran mayoría por elementos del grupo principal como Ge, Sn, Pb y Bi, pero también los metales de transición pueden proveer algunos ejemplos de este tipo de cúmulos. Por ejemplo los compuestos $[\text{Os}_{20}\text{Hg}]$, $[\text{Rh}_{22}]$ o $[\text{Pd}_{23}]$, figura I.7, [12].

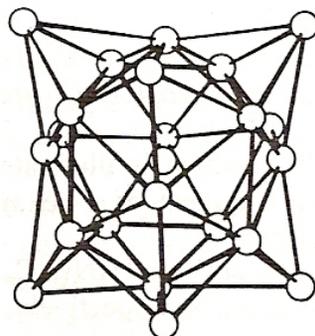


Figura I.7. Estructura del cúmulo $[\text{Pd}_{23}]$ [12].

I.2.3 Enlace de retrodonación.

El CO es uno de los ligantes más importantes de la química organometálica, es un ejemplo representativo del tipo de enlace a través de un par solitario de electrones. En la figura I.8 se muestra parte del diagrama de orbitales moleculares, en donde se observa que el par de electrones solitario se encuentra en el HOMO y localizado sobre el átomo de carbono, y el LUMO corresponde a dos orbitales π^* [19].

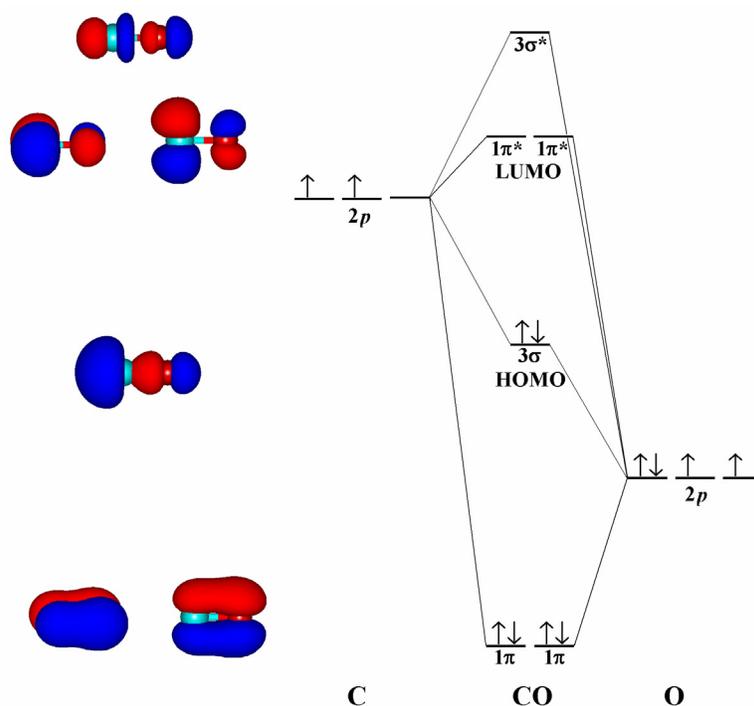


Figura I.8. Diagrama de orbitales moleculares del $\text{C}\equiv\text{O}$.

El ligante CO cuando se coordina con los compuestos organometálicos, cede su par de electrones al átomo metálico y forma un enlace σ mediante la combinación del HOMO del grupo carbonilo y un orbital atómico d vacante del metal. La otra componente del enlace M-C que se observa en la coordinación del ligante CO a los átomos metálicos es el llamado enlace de *retrodonación*. En éste un orbital d lleno del metal dona su densidad electrónica hacia un orbital de antienlace vacío, π^* , del CO (LUMO). Este enlace de retrodonación π se

da de forma paralela al enlace σ . La retrodonación compensa parcialmente el enlace σ y hace que parte del exceso de densidad electrónica que soporta el metal regrese hacia los ligantes. En consecuencia, permite que los metales en bajo estado de oxidación o en estado de oxidación (0) formen complejos [21]. El modelo de Dewar-Chatt-Duncanson permite mostrar este modo de enlace por retrodonación π con el ligante CO, el cual se representa en la figura I.9 [21].

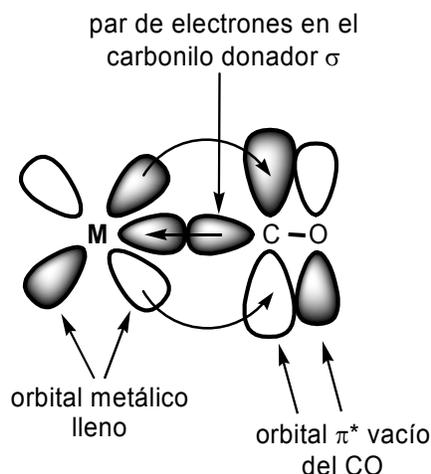


Figura I.9. Representación del esquema de retrodonación

I.2.4 Espectroscopía de IR para carbonilos metálicos.

Debido a que el enlace de retrodonación depende crucialmente de la densidad electrónica sobre el metal, no sólo fortalece el enlace M-CO sino que proporciona una prueba muy sensible de las características electrónicas del metal. Las vibraciones de estiramiento del enlace CO están acompañadas de cambios sustanciales en el momento dipolar y dan lugar a bandas intensas en el espectro de infrarrojo. Se ha visto que una retrodonación importante en un complejo rico en electrones disminuye el orden de enlace C-O y por lo tanto la frecuencia de estiramiento del CO [11]. Esto se debe a que cuanto más importante es la retrodonación π de metal, mayor transferencia de densidad electrónica existe hacia el orbital π^* antienlazante del carbonilo reforzando el enlace M-C y debilitando el enlace C-O haciéndolo más largo, figura 1.10, [21].



Figura 1.10. Estructuras de resonancia para el enlace de retrodonación M-C.

I.2.5 Analogía Isolobal.

Estudios teóricos sencillos que han ayudado a la elucidación estructural y al estudio del comportamiento químico de una gran variedad de complejos de metales de transición, utilizan el concepto de enlace valencia dentro de una aproximación de la teoría de orbitales moleculares. Esta aproximación, (introducida por Roald Hoffmann) [22,23], ha tenido éxito en predecir la síntesis de nuevos compuestos y la reactividad química de complejos organometálicos. En esta aproximación, se toma el concepto de que una molécula es dividida en fragmentos metálicos del tipo $[\text{ML}_n]$ [2], figura I.11.

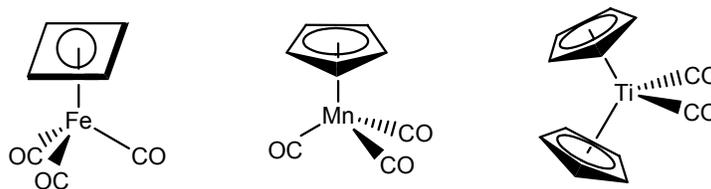


Figura I.11. Complejos del tipo ML_4 [22].

Fragmentos de metal de transición-ligante, $[\text{ML}_n]$ como $[\text{M}(\text{CO})_5]$, $[\text{M}(\text{CO})_4]$, $[\text{M}(\text{CO})_3]$, etc, pueden ser considerados como bloques de construcción química. Por ejemplo, para la formación de los compuestos mostrados en la figura I.12, es necesario conocer la estructura electrónica de los fragmentos involucrados $[\text{Re}(\text{CO})_4]$, $[\text{Os}(\text{CO})_4]$ e $[\text{Ir}(\text{CO})_3]$.

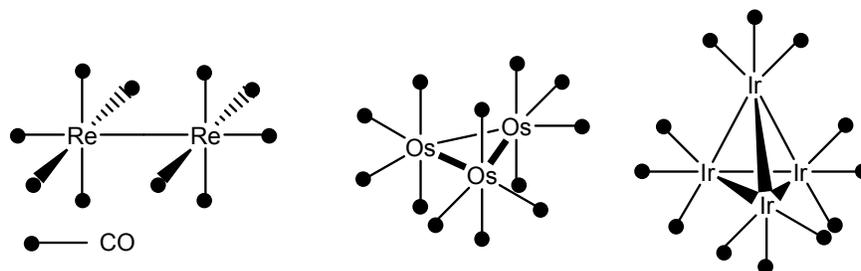


Figura I.12. Estructura de los compuestos $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ [22].

Hoffmann llamó a algunos de estos fragmentos *isolobales* (etimológicamente: del mismo lóbulo) indicando que dos fragmentos son isolobales si el número, propiedades de simetría, energía y forma aproximada de los orbitales frontera y el número de electrones en ellos son similares, no idénticos [22,23]. Este concepto ha permitido relacionar los diferentes tipos de estructuras moleculares de la química orgánica a los de la química inorgánica.

Así se pueden encontrar fragmentos que ciertamente no son isoestructurales y no son isoelectrónicos. Sin embargo, pueden poseer orbitales frontera que sean aproximadamente similares y pueden ser intercambiados en reacciones químicas [22,23].

De este modo al comparar fragmentos tales como el CH_3^\bullet y el $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\bullet$, se ha observado que estos dos fragmentos poseen cada uno un electrón solitario en un orbital de simetría σ dirigido al lado opuesto de los sustituyentes, figura I.13, los dos dimerizan rápidamente y poseen una química radicalaria del mismo tipo [21].

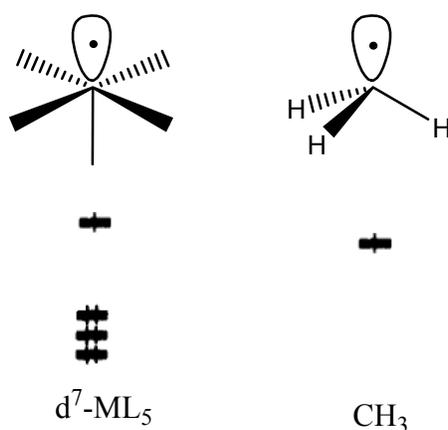


Figura I.13. Diagrama de orbitales moleculares para las especies $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\bullet$ y CH_3^\bullet [2].

El símbolo introducido para la relación isolobal entre dos fragmentos es una flecha de dos puntas con un lóbulo por debajo, como se muestra a continuación, figura I.14, para el ejemplo anterior [22,23].



Figura I.14. Representación esquemática de la relación isolobal de los fragmentos CH_3^\bullet y $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\bullet$.

Estudios de orbitales moleculares han demostrado que existen diferentes tipos de fragmentos que son isolobales entre sí. Si un fragmento es isolobal de un fragmento que a su vez es isolobal de un tercero, el primero también es isolobal del último. Por ejemplo, $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^+$ son isoelectrónicos de $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\bullet$, e isolobales de CH_3^\bullet y, por lo tanto, isolobales de $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\bullet$ y entre ellos. Todos los fragmentos de 17 electrones $[\text{ML}_5]$ como $[\text{Mn}(\text{PR}_3)_5]$ son isolobales de $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\bullet$ e isolobales de todos los anteriores, figura I.15 [21].

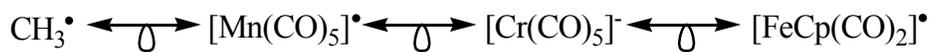


Figura I.15. Representación esquemática de la relación isolobal de los fragmentos de 17 electrones $[\text{ML}_5]$.

Los fragmentos divalentes $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ y CH_2 (carbeno) son isolobales, figura 1.16 [21]. Así, los fragmentos CH_3^+ y CH^- , SiR_2 y SnR_2 , también lo son de $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, de la misma forma que, por ejemplo, $[\text{Ru}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_4]^-$ [21].

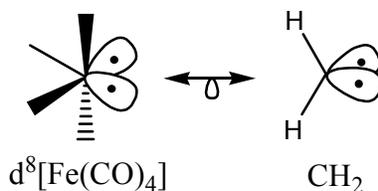


Figura I.16. Analogía isolobal entre los fragmentos $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ y CH_2 (carbeno).

De igual forma se ha determinado que los fragmentos H^+ y el $[\text{AuPR}_3]^+$ son isolobales al fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\bullet$, por lo tanto, deben ser isolobales entre ellos, esta relación isolobal se ha observado en la síntesis de varios cúmulos, que contienen diferentes tipos de átomos metálicos [24].

El principio de analogía isolobal es un método de predicción de estructuras. El término isolobal no está únicamente reservado a los fragmentos, sino que se extiende a los complejos constituidos por fragmentos isolobales. Por ejemplo, el ciclopropano (tres fragmentos CH_2) es isolobal del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (tres fragmentos $[\text{Ru}(\text{CO})_4]$ isolobales de CH_2) y del carbeno puente de Herrmann $[\{\text{RhCp}(\text{CO})\}_2(\mu_2\text{-CH}_2)]$ (los dos fragmentos $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cp}]$ son isolobales del tercero, CH_2), figura I.17 [21].

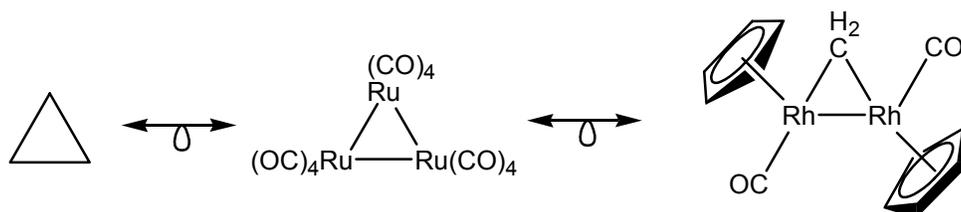


Figura I.17. Analogía isolobal entre C_3H_6 y los complejos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\{\text{RhCp}(\text{CO})\}_2(\mu_2\text{-CH}_2)]$.

Esta perspectiva de enlace en la química organometálica, basada en los orbitales moleculares de un fragmento y que permite proponer que fragmentos isolobales se pueden intercambiar, lleva no sólo al análisis retrosintético, sino también a nuevas rutas de síntesis [2].

I.2.6 Cúmulos homonucleares y heteronucleares.

La posibilidad de intercambiar fragmentos metálicos de acuerdo a la teoría de analogía isolobal puede permitir la síntesis de nuevos cúmulos con diferentes átomos metálicos, lo que permite obtener dos diferentes tipos de cúmulos metálicos: los cúmulos **homonucleares**, que son todos aquellos cúmulos que están compuestos por un sólo tipo de átomos metálicos, y los cúmulos **heteronucleares**, que incluyen a los cúmulos que poseen en su estructura a dos o más diferentes tipos de átomos metálicos. En la figura I.18 se puede encontrar un ejemplo de ambos tipos de cúmulos.

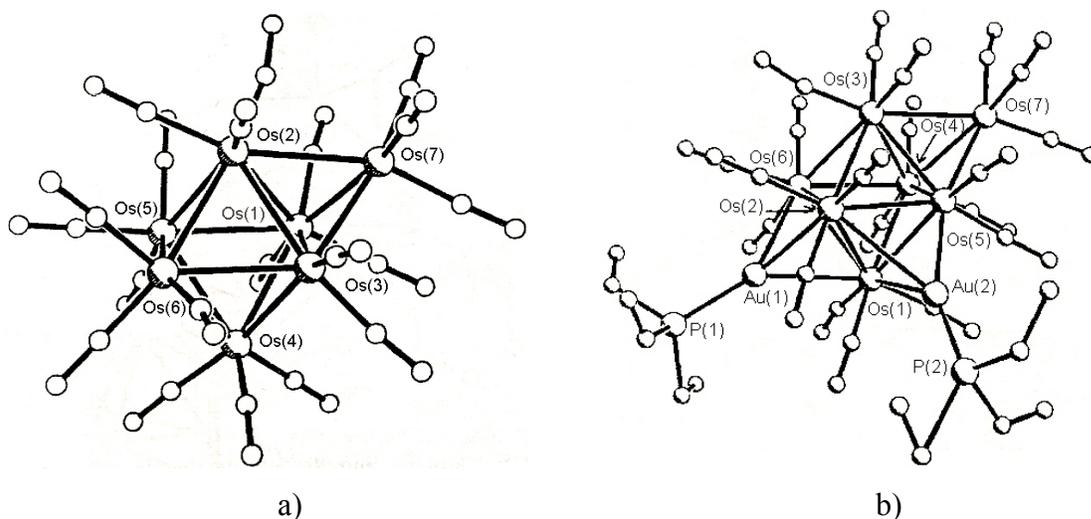


Figura I.18. Estructuras de rayos X de a) cúmulo homonuclear $[\text{Os}_7(\text{CO})_{20}]^{2-}$ y b) cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_7(\text{CO})_{20}(\text{AuPET}_3)_2]$

I.3 Antecedentes.

El primer ejemplo de compuestos que contienen un enlace entre Cu, Ag o Au y otro metal de transición diferente a los del grupo 11, fue la serie de dímeros que contenían enlaces Au-M (M = Mn, Fe, Co y W) descritos por Nyholm y colaboradores en 1964 [25]. Él también describió el primer cúmulo heteronuclear de oro, $[\text{Au}_2\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ en el mismo año, cuya estructura se muestra en la figura I.19 [26].

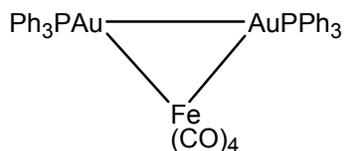


Figura I.19. Estructura del primer cúmulo heteronuclear de oro, $[\text{Au}_2\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$.

En 1970 Nyholm y colaboradores [27], obtuvieron la serie de cúmulos de fórmula general $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-X})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (X = Cl, Br, I o SCN) al tratar $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)]$ (X = Cl, Br, I o SCN) en reflujo de xileno, esquema I.2. En estos estudios se observó que el rendimiento de los productos obtenidos decrecía en el orden $\text{Cl} > \text{Br} = \text{SCN} > \text{I}$.

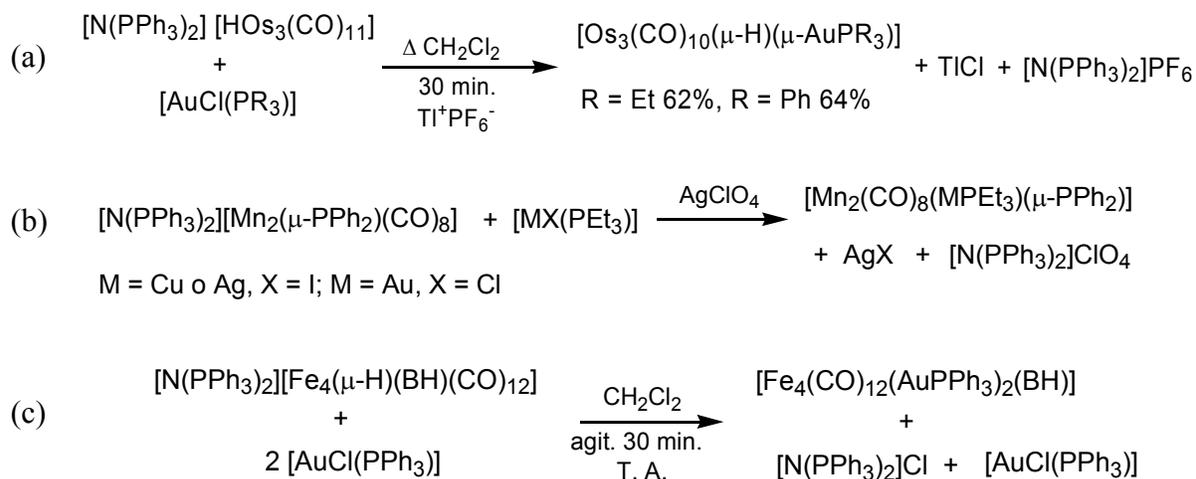
disponibilidad de rutas generales de preparación como lo son las que se muestran a continuación:

I.3.1.1 Adición de unidad(es) [ML] a precursores aniónicos.

Una gran cantidad de cúmulos heteronucleares conocidos actualmente que contienen unidades [ML] (M = Cu, Ag o Au) han sido sintetizados al tratar precursores aniónicos mono-, di- o polinucleares con una, dos o tres unidades [ML]⁺ [29]. El producto casi siempre un cúmulo neutro o un cúmulo aniónico contiene el mismo número de fragmentos [ML] como el número de cargas negativas perdidas en el precursor. En estas reacciones, normalmente L es un ligante organofosfina y las fuentes de unidades [MPR₃]⁺ más comunes son los complejos [MX(PR₃)] (X = Cl, Br o I; R = alquil o aril) [29].

Lewis y colaboradores [26] prepararon el primer ejemplo de un cúmulo heteronuclear de oro de fórmula [Fe(CO)₄(AuPPh₃)₂], el cual obtuvieron al tratar el dianión [Fe(CO)₄]²⁻ con el complejo [AuCl(PPh₃)]. Posteriormente, extendieron este método de síntesis utilizando un cúmulo aniónico preformado en lugar de un complejo monomérico como precursor con la reacción entre el cúmulo [(NPPH₃)₂] [Os₃(CO)₁₁H] y [AuCl(PR₃)] (R = Ph, Et) para obtener como único producto al complejo neutro [Os₃(CO)₁₀(μ-H)(AuPR₃)] (R = Ph: 35%, R = Et: 26%) [34]. Se encontró que los rendimientos se podían incrementar considerablemente usando TlPF₆ para remover el Cl⁻ de la mezcla de reacción y [AuCl(PR₃)], esquema I.4a [34]. Actualmente, es común adicionar ya sea TlPF₆ o un compuesto similar (por ejemplo, AgClO₄), que pueda actuar como un abstractor de halogenuros en este tipo de reacción, esquema I.4b [29].

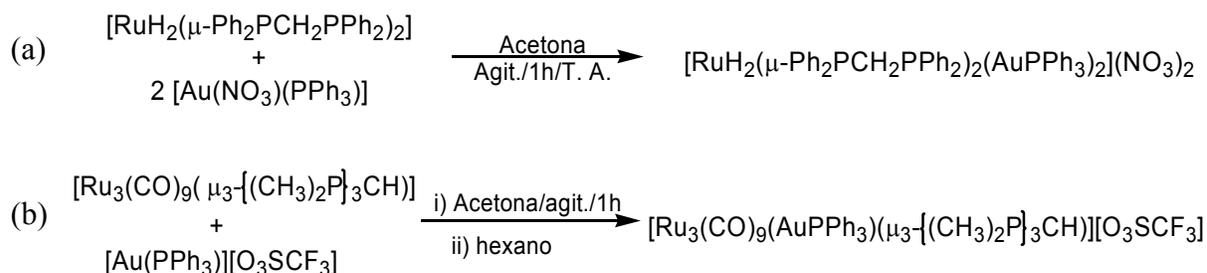
La reacción entre un cúmulo monoaniónico y el complejo [AuCl(PR₃)] casi siempre resulta en la introducción de un solo fragmento [Au(PR₃)]⁺ en el cúmulo, pero existen algunos reportes donde un ligante hidruro en el cúmulo precursor también es remplazado por una unidad [Au(PR₃)], esquema I.4c [33,35].



Esquema I.4. Preparación de cúmulos heteronucleares que contienen Au usando precursores aniónicos.

I.3.1.2 Adición de unidad(es) [ML] a precursores neutros.

Aunque es más usual sintetizar cúmulos metálicos heteronucleares del grupo 11 con precursores aniónicos y fragmentos $[\text{ML}]^+$, estas especies pueden obtenerse también al tratar precursores neutros con especies donadores de fragmentos $[\text{ML}]^+$. Los productos de estas reacciones son cúmulos catiónicos. Nuevamente, los complejos $[\text{MX}(\text{PR}_3)]$ ($\text{X} = \text{NO}_3$, Cl , Br o I ; $\text{R} =$ alquil o aril) son las fuentes más comunes de unidades $[\text{ML}]^+$ [29], esquema I.5a [36] y I.5b [37].



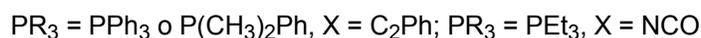
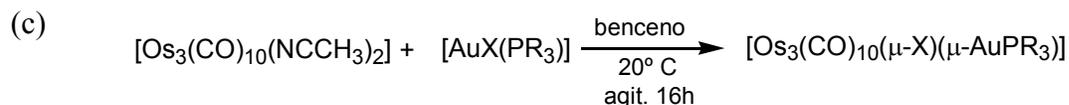
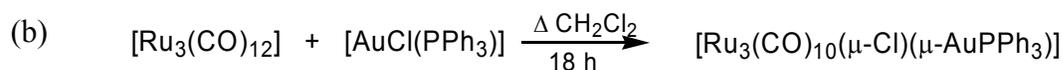
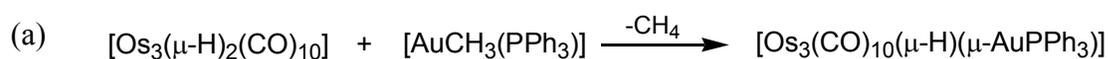
Esquema I.5. Preparación de cúmulos heteronucleares que contienen Au usando precursores neutros.

Las reacciones de condensación ofrecen también rutas útiles para sintetizar cúmulos metálicos heteronucleares del grupo 11. Stone y colaboradores [38] son los primeros en

desarrollar esta ruta de preparación, en donde el reemplazo de uno, dos o tres ligantes hidruro en el cúmulo precursor por unidades $[\text{Au}(\text{PR}_3)]$, con la eliminación de metano, empleando el complejo $[\text{AuCH}_3(\text{PR}_3)]$ se vuelve un método especialmente útil para cúmulos que contienen oro, esquema I.6a.

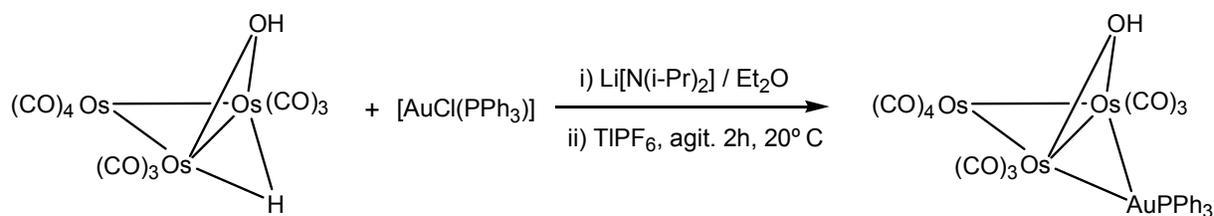
Nyholm y colaboradores [27] llevaron a cabo reacciones de adición oxidativa utilizando los complejos $[\text{MX}(\text{PR}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ o Au ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{R}, \text{NCO}$ o SCN ; $\text{R} =$ alquil o aril) para introducir fragmentos $[\text{M}(\text{PR}_3)]$ en un cúmulo precursor neutro. Sin embargo, estas reacciones no siempre producen un solo producto. Métodos similares subsecuentes se han empleado para introducir una unidad $[\text{Au}(\text{PR}_3)]$ dentro de otros cúmulos neutros, esquema I.6b [24].

Lewis [39,40] observó que la activación previa del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ es un paso central para desarrollar su química. Esto significa la introducción de un ligante reactivo o lábil o la formación de un enlace metal-metal del tipo heteronuclear. De esta forma sintetiza con elevados rendimientos cúmulos heteronucleares de osmio-oro que son activados como resultado de sus enlaces metal-metal heteronucleares y funcionalizados por ligantes isocianato, esquema I.6c.

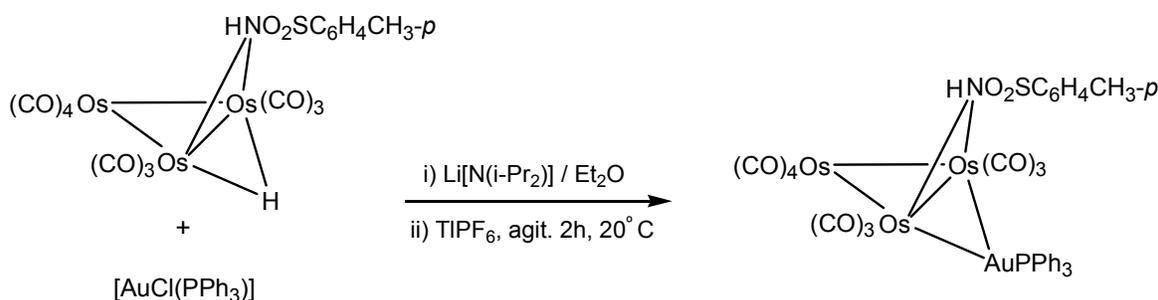


Esquema I.6. (a) Reacción de condensación. (b) Reacción de sustitución. (c) Activación previa, para la preparación de cúmulos heteronucleares de Au.

Otro método desarrollado por Lewis y colaboradores [41] implicó algunas reacciones en las cuales cúmulos de osmio con ligantes hidruros eran desprotonados para reaccionar *in situ* con un electrófilo de oro, esquema 1.7. La ruta de síntesis probó ser especialmente útil para obtener cúmulos heteronucleares de osmio y oro que contenían ligantes orgánicos funcionalizados, esquema 1.8.



Esquema I.7. Reacción de desprotonación del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})]$.



Esquema I.8. Reacción de desprotonación del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-HNO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)]$.

I.3.2 Ligantes mercaptoaminas, aminas y piridinas.

Es posible encontrar diversas formas de coordinación de ligantes nitrogenados con los metales de un cúmulo, lo cual depende en la mayoría de los casos del tipo de ligante y del metal que se trate. Para el caso de cúmulos trinucleares con ligantes N-donadores en la figura I.20 se muestran los modos de coordinación más comúnmente encontrados [42] en función de la hapticidad (η) del ligante y del número de átomos metálicos a los cuales se encuentra unido y se indica el número de electrones que dona de acuerdo al modelo covalente de conteo de electrones.

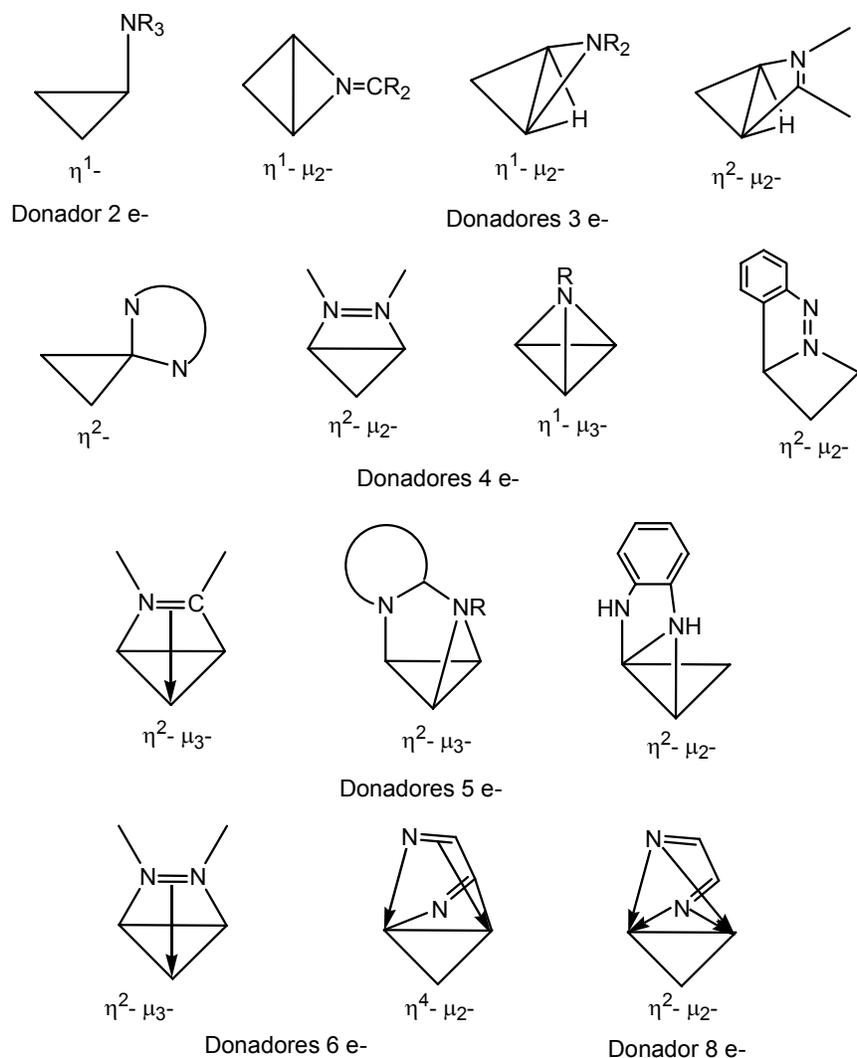
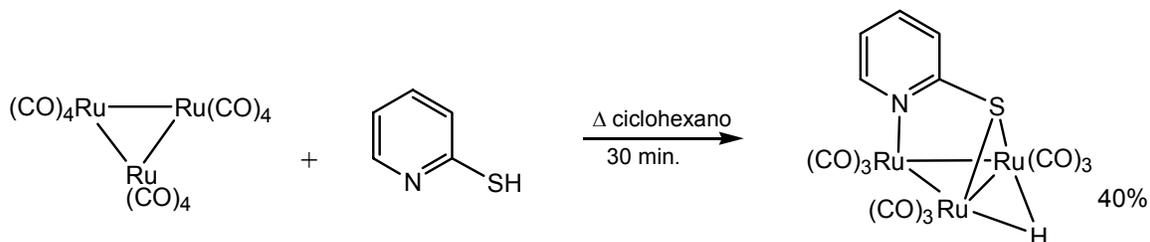


Figura I.20. Modos de coordinación de ligantes N-donadores en cúmulos trinucleares.

I.3.3 Reactividad de cúmulos metálicos con ligantes mercaptoaminas, aminas y piridinas.

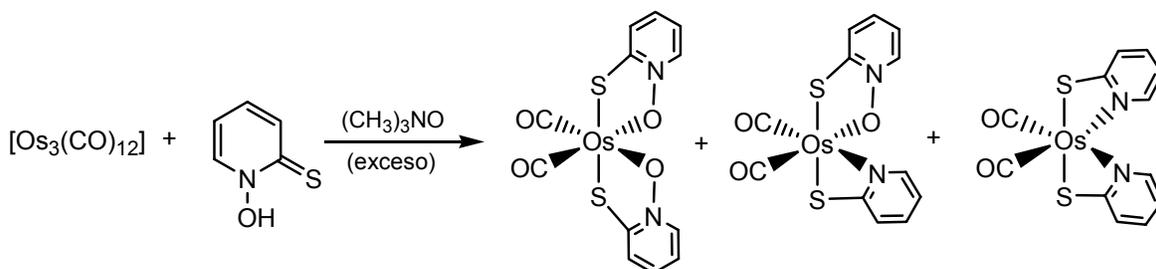
En la literatura son pocos los ejemplos, en donde los ligantes mercaptoaminas se hayan empleado con cúmulos trinucleares del grupo 8. Uno de ellos fue desarrollado por Deeming y colaboradores [43], quienes mediante la reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con la 2-mercaptopiridina obtienen al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$, esquema I.9. En el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ se observó la coordinación de los dos

heteroátomos del ligante al cúmulo, de tal forma que el ligante se comporta como donador de 5 electrones.



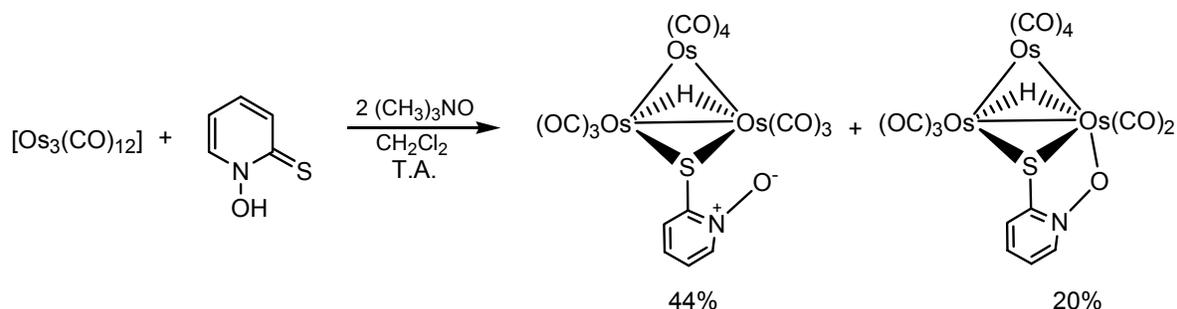
Esquema I.9. Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligante 2-mercaptopiridina.

Un ligante similar a la 2-mercaptopiridina es la 1-hidroxipiridin-2-tiona, la reacción de éste con el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, en presencia de ocho equivalentes de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ llevó a la formación de tres productos monoméricos, esquema I.10 [44].



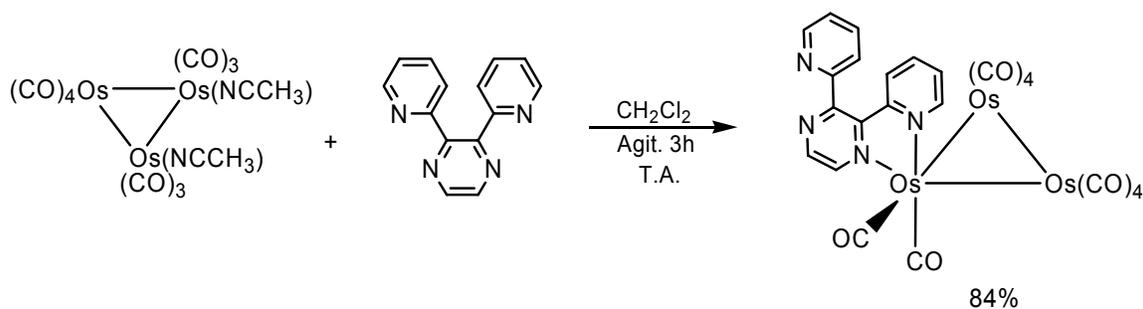
Esquema I.10. Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligante 1-hidroxipiridin-2-tiona con $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.

Para estudiar las transformaciones que ocurren en el cúmulo y el ligante en la reacción anterior, se disminuyeron el número de equivalentes de óxido, y se obtuvieron los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O}))]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{O}))]$, esquema I.11 [44]. Sin embargo, para llegar a los productos monoméricos se producen otros intermediarios inestables que no permitieron elucidar el mecanismo de dichas transformaciones.



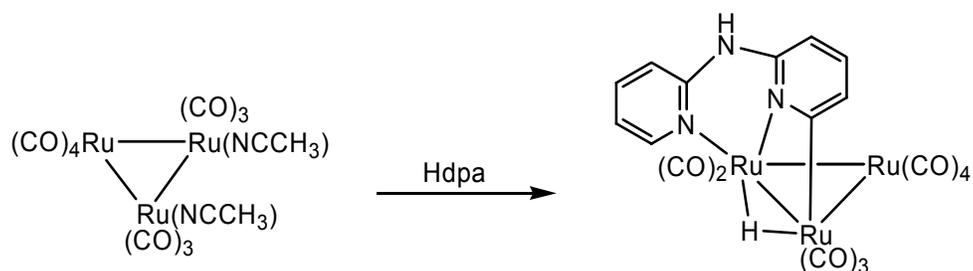
Esquema I.11. Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y la 1-hidroxipiridin-2-tiona con $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.

En lo concerniente a las aminas aromáticas, el interés debido a la interacción de la deslocalización π de ligandos aromáticos con cúmulos metálicos permite suponer que la combinación de cúmulos metálicos y policiclos aromáticos producirían nuevos sistemas con propiedades electrónicas interesantes [45]. El tratamiento del cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con la 2,3-bis(2-piridil)piperazina produce el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_4\text{C}_{14}\text{H}_{10})]$, esquema I.12 [45].



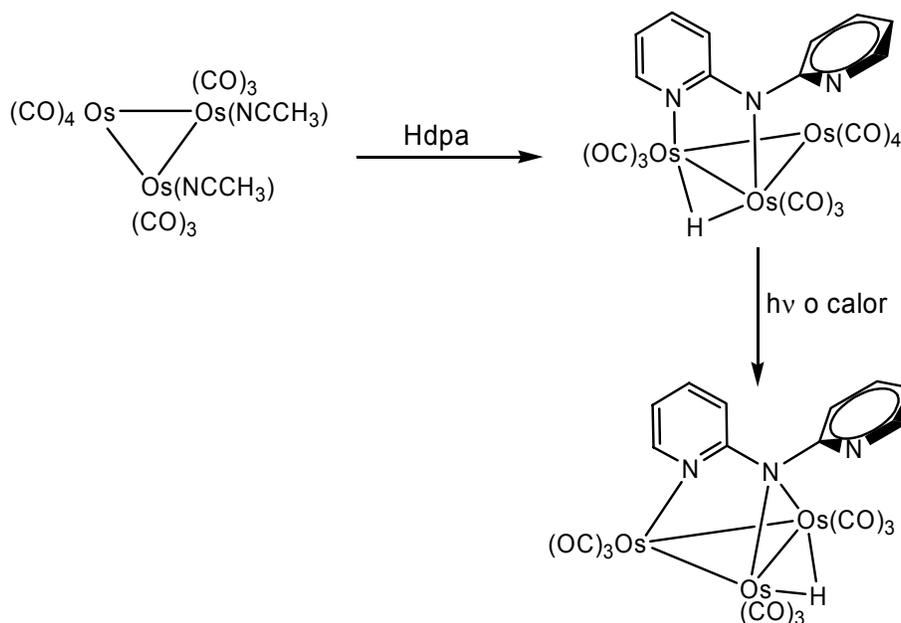
Esquema I.12. Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y la 2,3-bis(2-piridil)piperazina.

Cabeza y colaboradores [46] en el estudio de los cúmulos trinucleares de rutenio y osmio con diferentes aminas, han escrito la síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^3\text{-dpa-C,N,N})]$ a partir de la reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con la di(2-piridil)-amina (Hdpa). Como se muestra en el esquema I.13, el ligante dpa quelata un átomo de rutenio a través de los dos nitrógenos piridínicos.



Esquema I.13. Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y la di(2-piridil)-amina (Hdpa).

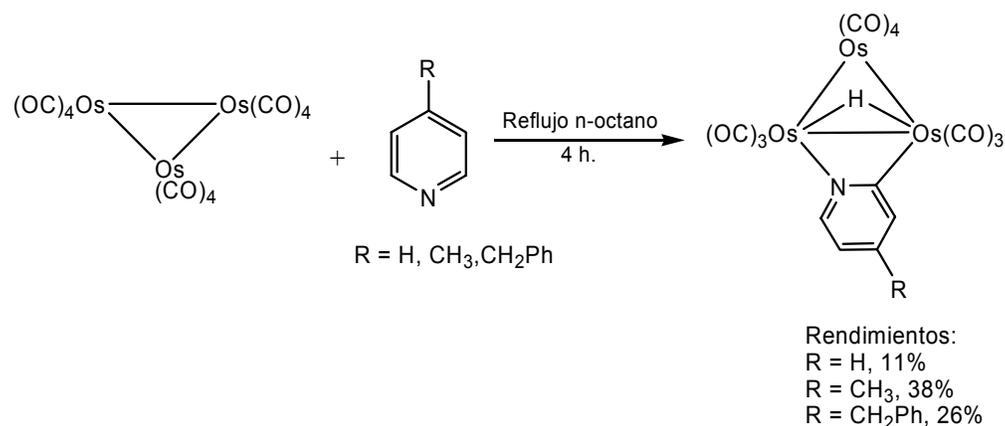
En la reacción con el cúmulo de osmio análogo, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y el Hdpa se obtienen dos compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-dpa-N,N})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-dpa-N,N})]$ en los que el ligante presenta modos de coordinación distintos para ambos compuestos [46]. Como se muestra en el esquema I.14, en el primer compuesto, el dpa se coordina a través de un átomo de N del anillo piridínico y el átomo de N del fragmento amino y en el segundo se observa que el grupo amino se coordina de manera puente a dos átomos de osmio, con la pérdida de un ligante CO.



Esquema I.14. Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y el Hdpa.

Deeming y colaboradores [47] examinaron la química de ligantes piridínicos del tipo 4-R-C₅H₄N, (R=H, CH₃, CH₂Ph), con el cúmulo [Os₃(CO)₁₂], bajo condiciones de reacción severas. Se encontró que había una conversión del ligante piridínico debido a una reacción de ortometalación en la posición-2 del anillo aromático, este tipo de reacciones eran poco conocidas hasta entonces.

Las reacciones realizadas entre la piridina, 4-metilpiridina, 4-bencilpiridina, quinolina e isoquinolina con el cúmulo [Os₃(CO)₁₂] confirmaron que la metalación en la posición α es el modo de coordinación preferido en todos los casos [47]. En el esquema I.15 se observa la metalación de la posición *orto* al átomo de nitrógeno, convirtiendo al anillo piridínico en un ligante donador de 3 electrones. Por otro lado, tras la ruptura del enlace C-H, el hidrógeno se coordina de manera puente en la estructura (hidruro), como un ligante donador de 1 electrón.

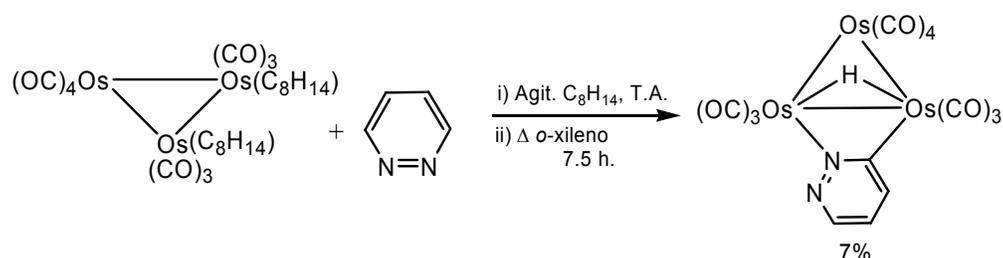


Esquema I.15. Reacción entre el cúmulo [Os₃(CO)₁₂] y la 4-R-piridina (R = H, CH₃, CH₂Ph).

De la reacción del cúmulo trinuclear de osmio con la isoquinolina se caracterizaron por RMN de ¹H y difracción de rayos X, dos isómeros estructurales con fórmula [Os₃(CO)₁₀(μ -H)(NC₉H₆)], esquema I.16. En ambos compuestos se observa una ortometalación del ligante. De acuerdo al análisis de las estructuras, el que la ortometalación sea favorecida se debe principalmente a razones electrónicas [47].

evaluar las consecuencias de usar ligantes potencialmente quelatantes o que se coordinen de manera puente.

En la reacción del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$ con la 1,2-diazina ($\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4$) se desplaza el cicloocteno para dar el producto *orto*-metalado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)]$, esquema I.18, y la reacción del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$ con las 1,3- y 1,4-diazinas en cicloocteno a 50°C por 30 min., forma los compuestos mostrados en la figura I.21. Estos isómeros se caracterizaron por espectrometría de masas y la posición correspondiente a la metalación se estableció por RMN de ^1H [48].



Esquema I.18. Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$ y la 1,2-diazina.

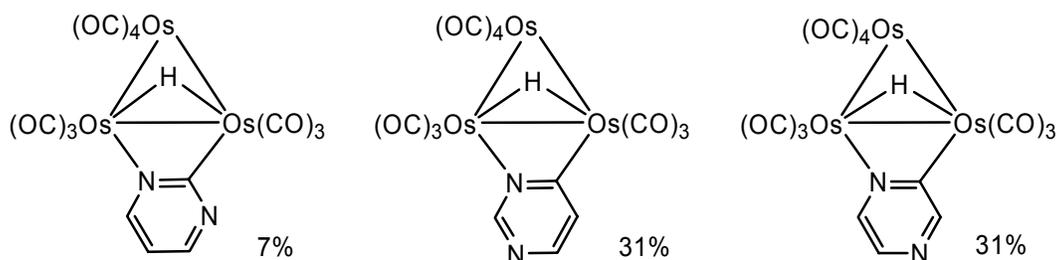
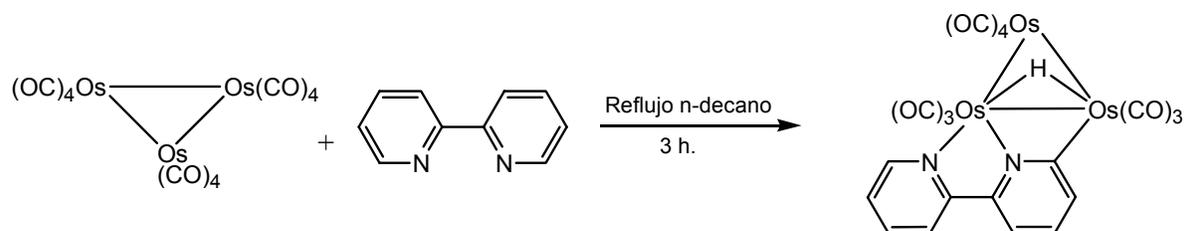


Figura I.21. Estructura de los isómeros de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)]$.

El tratamiento de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$ con la 2,2'-bipiridina (bipy) a temperatura ambiente produjo un material obscuro e insoluble que se propuso sea $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{bipy})]$. Con un cambio en las condiciones de reacción, esquema I.19, se obtuvo un compuesto rojo de fórmula molecular $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{bipy})]$ (de acuerdo a la espectrometría de masas) con un rendimiento del 44%. Su baja solubilidad impidió caracterizarlo por RMN de ^1H , pero con

el estudio de difracción de rayos X de monocristal se confirmó su estructura [48]. En ella se observa que uno de los anillos piridínicos está metalado en la posición 2 y se coordinó de manera puente entre dos átomos de osmio formando un anillo de 4 miembros, mientras que el ligante bipy en su totalidad esta quelatando a un átomo de osmio quedando así un anillo de 5 miembros fusionado al de 4.



Esquema I.19. Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y la 2,2'-bipiridina.

Las reacciones entre cúmulos carbonílicos con heterociclos de nitrógeno han sido poco estudiadas debido en parte a las condiciones de reacción que frecuentemente son severas y que generalmente resultan en una degradación del cúmulo, en selectividad baja y rendimientos bajos. Por otro lado, las reacciones fotoquímicas ofrecen una ruta sencilla, y en ocasiones muy selectiva, para formar compuestos organometálicos con una entalpía de formación elevada [49]. Por estas razones Leadbeater y colaboradores [49] investigaron la fotoquímica de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con la piridina, 2-metilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 2,2'-bipiridina y la piridazina.

a) Reacciones fotoquímicas con piridina.

La fotólisis de una solución de CH_2Cl_2 del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de un exceso de piridina da como producto el complejo *orto*-metalado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{NC}_5\text{H}_4)]$ en un 85% de rendimiento, figura I.22, [49].

La fotólisis de una solución de CH_2Cl_2 del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de un exceso de piridina, conduce a la formación del complejo monosustituído $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NC}_5\text{H}_4)]$ con

un 60% de rendimiento, figura I.23. Las condiciones suaves involucradas en la activación fotolítica, permitieron el control sobre la síntesis de dicho producto [49].

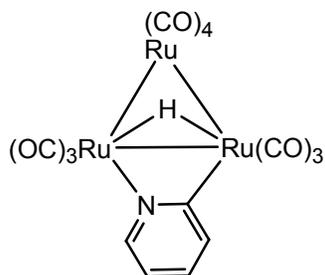


Figura I.22. Estructura del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{NC}_5\text{H}_4)]$.

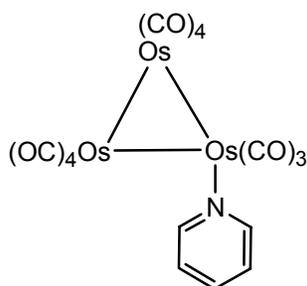


Figura I.23. Estructura del cúmulo monosustituido $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NC}_5\text{H}_4)]$.

Estas diferencias de reactividad permitieron ver que aunque los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ son estructuralmente similares, electrónicamente son diferentes. Las interacciones de los orbitales metal-metal son más grandes en $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ que en $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con la consecuencia de que la fotofragmentación es mayor en $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Como resultado no es posible asumir que el mecanismo de fotosustitución de CO por piridina en el cúmulo de rutenio sea el mismo que en el cúmulo de osmio. Además para el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ los tiempos de reacción son también significativamente más largos [49].

b) Reacciones fotoquímicas con 2-metilpiridina.

La fotólisis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con la 2-metilpiridina lleva a la formación del

complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(2\text{-CH}_3\text{NC}_5\text{H}_3)]$ que también experimentó una *orto*-metalación similar al complejo de piridina, figura I.24 [49].

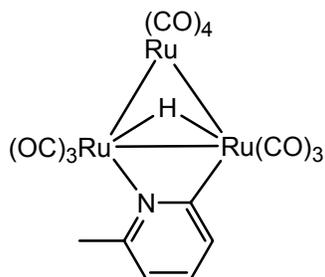


Figura I.24. Estructura del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(2\text{-CH}_3\text{NC}_5\text{H}_3)]$.

La fotólisis del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con la 2-metilpiridina resulta en el producto monosustituído $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(2\text{-CH}_3\text{NC}_5\text{H}_4)]$, figura I.25, análogo al producto con la piridina [49].

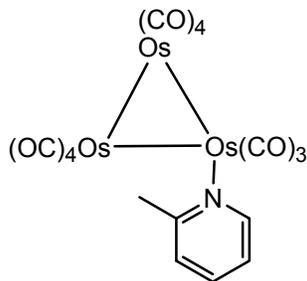


Figura I.25. Estructura del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(2\text{-CH}_3\text{NC}_5\text{H}_4)]$.

c) Reacciones fotoquímicas con 2,6-dimetilpiridina.

Las soluciones de CH_2Cl_2 de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con 2,6-dimetilpiridina fueron irradiadas sin que se observara reacción fotoquímica alguna. Esto se atribuyó al impedimento estérico sobre el átomo de nitrógeno en el anillo piridínico que impidió su coordinación al cúmulo [49].

d) Reacciones fotoquímicas con 2,2'-bipiridina.

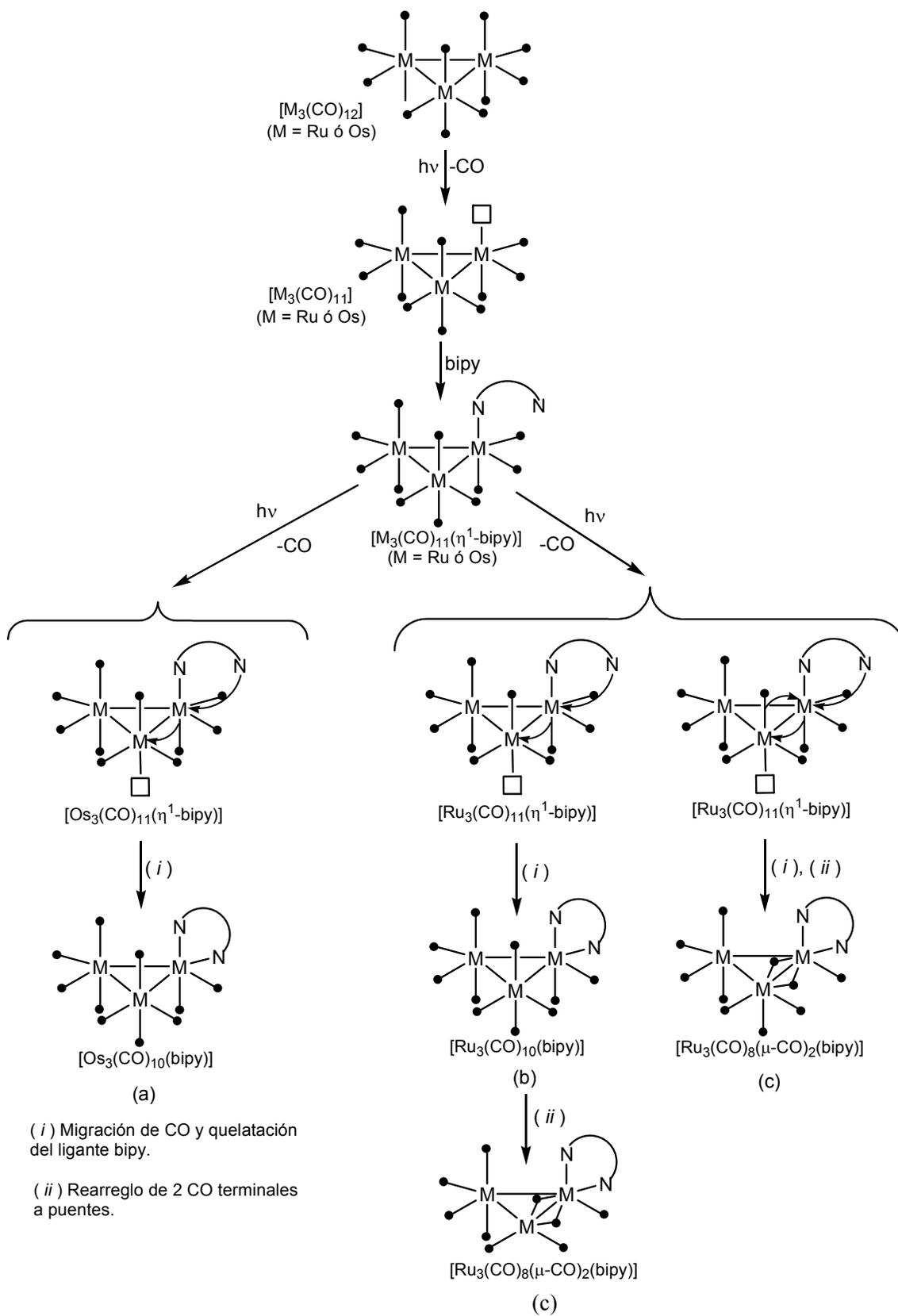
Las soluciones en CH_2Cl_2 de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con exceso de 2,2'-bipiridina producen los complejos quelato $[\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{bipy})]$ ($\text{M} = \text{Ru}$ u Os). El mecanismo propuesto se muestra en el esquema I.20 [49]. Se determinó que, para generar los cúmulos (a) y (b), esquema I.20, a partir de $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Ru}$ u Os) se requieren dos fotosustituciones en el mismo átomo metálico o un rearrreglo en alguna etapa si las sustituciones ocurrieron en diferentes centros metálicos. Como la coordinación de un átomo de nitrógeno del ligante bipy en un átomo de osmio aumenta la longitud del enlace M-CO (debido al carácter donador σ del heterociclo), es más probable que ocurra una segunda fotosustitución en otro de los átomos metálicos del cúmulo.

Una fotosustitución inicial del CO por un átomo de N de la especie bipy podría producir el cúmulo $[\text{M}_3(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-bipy})]$. En el siguiente paso se puede dar una fotolabilización de un segundo grupo CO en un átomo metálico vecinal. Después puede ocurrir la migración de un CO desde el centro metálico que contiene el ligante bipy η^1 -coordinado a aquel que posee un sitio vacante, esto es simultáneo al proceso de quelatación del ligante bipy sobre el átomo metálico, para generar los isómeros (a) y (b).

Para el caso del cúmulo de rutenio, el rearrreglo de dos grupos carbonilo producirá un isómero más estable, con dos grupos CO coordinados de manera puente, cúmulo (c), esquema I.20.

e) Reacciones fotoquímicas con piridazina

La fotólisis de la solución de CH_2Cl_2 del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con un exceso de piridazina conduce a la formación de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)]$, figura I.26. La coordinación a través de los dos átomos de nitrógeno se confirma por difracción de rayos X y se observan 3 grupos CO puentes uno en cada vértice del triángulo metálico [49].



Esquema I.20. Mecanismo propuesto para la generación fotoquímica de $[M_3(CO)_{10}(bipy)]$ ($M = Ru$ ó Os).

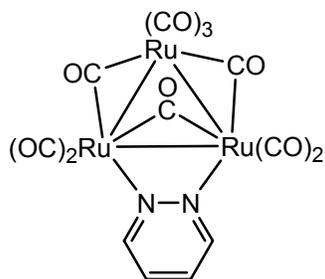


Figura I.26. Estructura del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)]$.

Al irradiar una solución de CH_2Cl_2 del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con un exceso de piridazina se forma un precipitado que se caracterizó como el producto sustituido $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)]$, figura I.27a. Dicho sólido al ser disuelto en xileno caliente produce el isómero *orto*-metalado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)]$, figura I.27b [49].

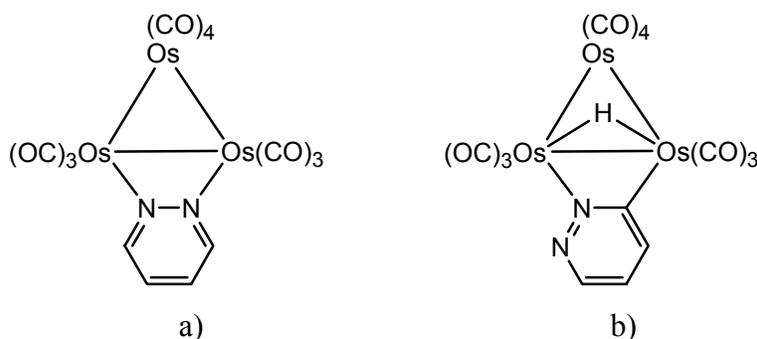


Figura I.27. Estructura de los cúmulos: **(a)** $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)]$ y su isómero **(b)** $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_3)]$.

Vrieze y colaboradores [50] llevaron a cabo las reacciones entre el cúmulo activado de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y la α -diimina 1,4-di(R)-1,4-diaza-1,3-butadieno (R-DAB) (R = *c*-Pr; *i*-Pr; neo-Pent) logrando aislar y caracterizar dos isómeros del cúmulo de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{R-DAB})]$, cuando R = *i*-Pr, los cuales difieren en el modo de coordinación del ligante R-DAB en el cúmulo trinuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, figura I.28.

Las síntesis de todos los complejos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{R-DAB})]$ se llevaron a cabo a través de la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con el ligante R-DAB (R = *c*-Pr; *i*-Pr; neo-Pent)

empleando diferentes disolventes como el NCCH_3 , THF o tolueno y siguiendo básicamente el mismo procedimiento, esto fue la adición del ligante R-DAB a una solución de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ preparada *in situ* y dejándola agitar a temperatura ambiente por diferente número de horas.

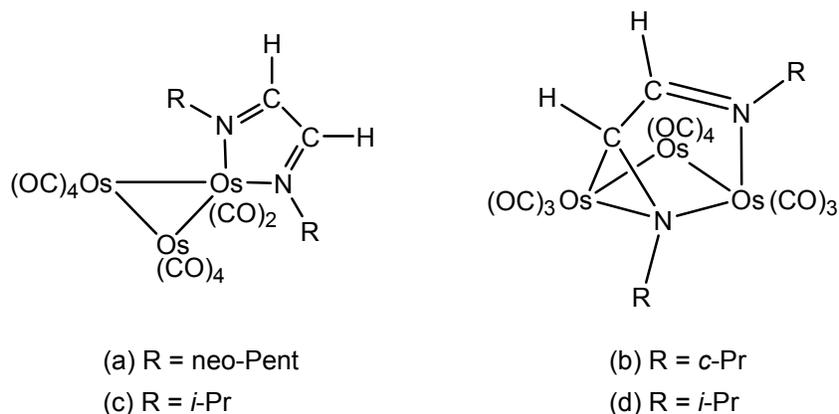


Figura I.28. Estructura de los cúmulos (a) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{neo-Pent-DAB})]$, (b) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{c-Pr-DAB})]$, (c) y (d) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{i-Pr-DAB})]$.

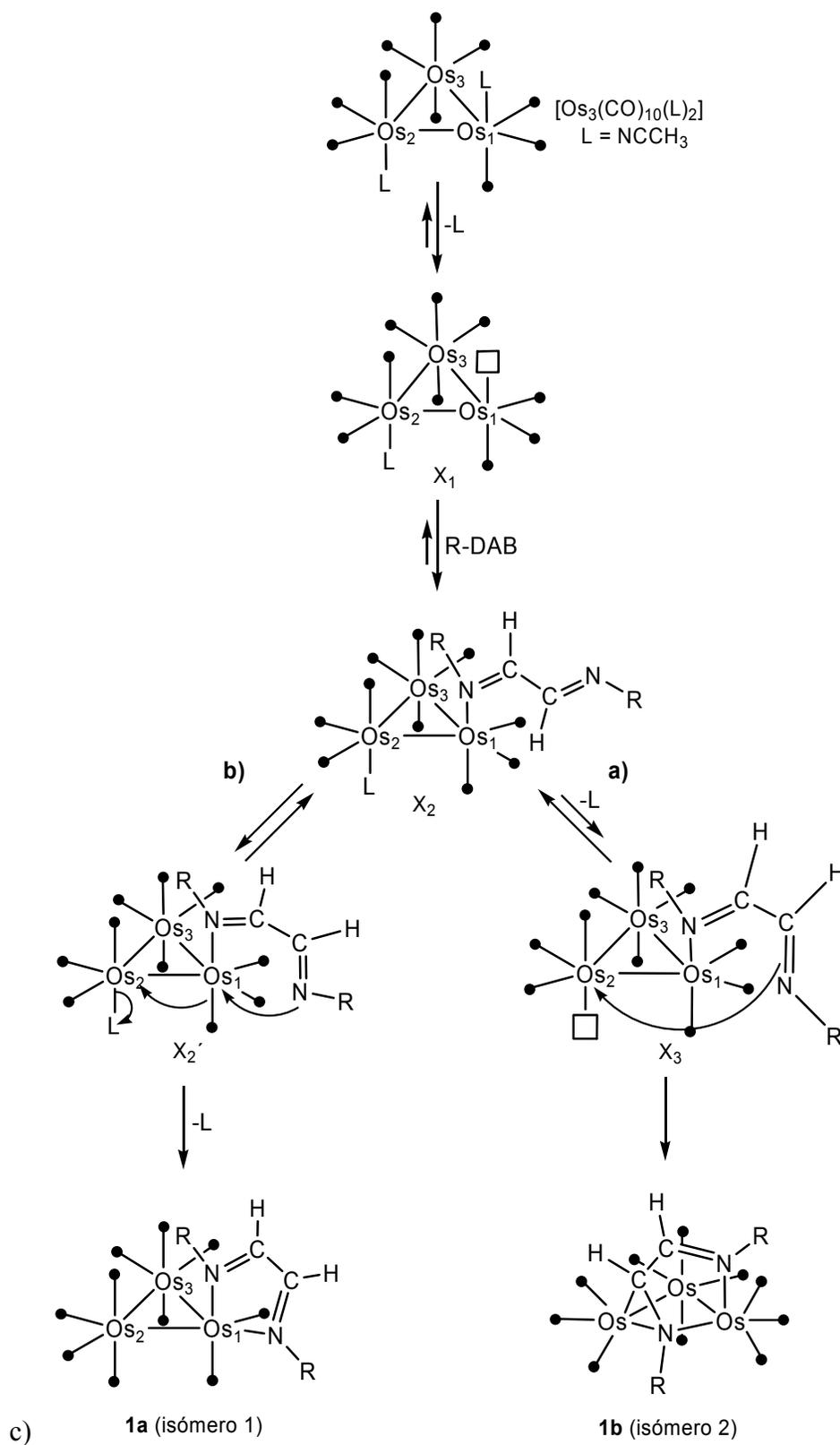
Después de los experimentos realizados concluyeron que la relación de productos dependía del grupo R unido al ligante y en un caso de la polaridad del disolvente. Cuando R = neo-Pent, se aisló el producto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{neo-Pent-DAB})]$, figura I.28 (a), con R = *c*-Pr el único producto fue $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{c-Pr-DAB})]$, figura I.28 (b). En el caso de R = *i*-Pr las reacciones en NCCH_3 y THF produjeron el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{i-Pr-DAB})]$, figura I.28 (c), mientras que la reacción en tolueno condujo al isómero $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{i-Pr-DAB})]$, figura I.28(d).

Vrieze y colaboradores [50] plantearon el mecanismo para la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con el ligante R-DAB, esquema I.21, en el cual se observa la formación de dos isómeros $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{R-DAB})]$ cuya relación dependía principalmente del grupo R y en un caso por el tipo de disolvente. La influencia del grupo R en la formación del producto se relaciona con el impedimento estérico de dicho grupo. De acuerdo a las tendencias conocidas [51], los sustituyentes muy voluminosos no permiten el acercamiento de los enlaces π presentes en la estructura del ligante $\text{N}=\text{CC}=\text{N}$, e impiden la

coordinación $\eta^2\text{-C=N}$ y favoreciendo el enlace quelato $\sigma,\sigma\text{-N,N}'$. Con base en sus resultados, el grupo *c*-Pr tiende a enlazarse como un donador de 6 electrones, mientras que el neo-Pent se enlaza de manera quelato a un átomo de osmio dando 4 electrones. Finalmente cuando $R = i\text{-Pr}$ el ligante se puede coordinar de ambas formas, además de que el producto es dependiente del disolvente, ya que en NCCH_3 y THF el ligante es un donador de 4 electrones en el producto principal y en tolueno el ligante es un donador de 6 electrones mayoritariamente.

Para la reacción con $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ en el primer caso es necesario un exceso de *i*-Pr-DAB, mientras que en el segundo es suficiente 1 equivalente de *i*-Pr-DAB. Lo cual puede deberse al equilibrio entre $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)]$, esquema I.21 que tiende a desplazarse hacia el complejo bis(acetonitrilo). El intermediario X_1 puede encontrarse en mayor concentración en tolueno que en acetonitrilo y por eso es necesario un exceso de *i*-Pr-DAB para que la reacción proceda. Posteriormente el ligante *i*-Pr-DAB puede ocupar el sitio vacante y coordinarse a través de nitrógeno de forma monodentada $\sigma\text{-N}$ para dar el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)(\sigma\text{-N-}i\text{-Pr-DAB})]$ (X_2 , esquema I.21). En este punto la reacción puede proseguir en dos direcciones.

- a) Es de esperarse que en tolueno algo de disolvente promueva la disociación del segundo grupo NCCH_3 del intermediario X_2 y entonces se forme un intermediario insaturado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\sigma\text{-N-}i\text{-Pr-DAB})]$ (X_3) con un sitio vacante (posiblemente ocupado por el tolueno) en el átomo Os(2). El átomo de N no coordinado de la molécula *i*-Pr-DAB puede entonces unirse al átomo Os(2) a través de su enlace $\sigma\text{-C=N}$ con la formación del cúmulo **1b**, esquema I.21.
- b) La otra vía que se lleva a cabo en presencia de NCCH_3 y THF para el *i*-Pr-DAB es ligeramente diferente en el aspecto de que el N no coordinado del *i*-Pr-DAB en X_2' , (con una conformación *cis* al rededor del enlace central C-C'), del ligante sustituye a un grupo CO en el átomo Os(1). Este grupo CO migra del átomo Os(1) al Os(2) para sustituir al grupo NCCH_3 saliente del átomo Os(2) y así formar el cúmulo **1a**, esquema I.21, con el *i*-Pr-DAB coordinado de manera quelato.



Esquema I.21. Mecanismo propuesto para la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con el ligante R-DAB.

I.3.4 Cúmulos carbonílicos que contiene hidruros metálicos.

En la química de los cúmulos carbonílicos el compuesto insaturado de 46 electrones $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ representa el material de partida para la síntesis de una gran variedad de derivados trinucleares de osmio. Esto se debe a su extraordinaria capacidad para llenar su vacancia formando aductos covalentes con numerosos ligantes donadores de dos electrones (L) [52].

Orpen y colaboradores [53] llevaron a cabo un estudio completo por difracción de neutrones para elucidar la estructura de dicho cúmulo, figura I.29.

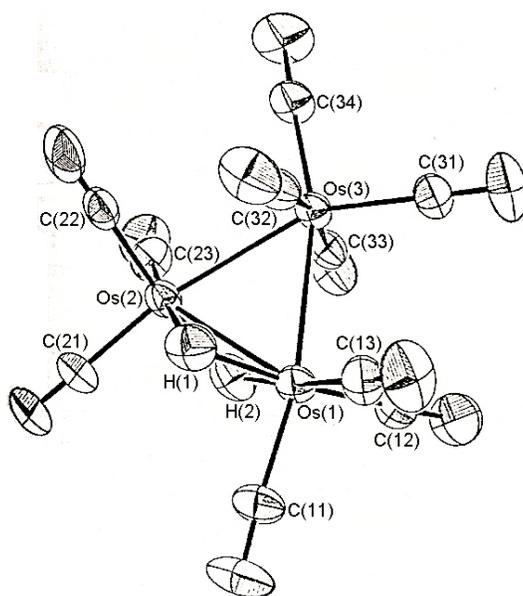


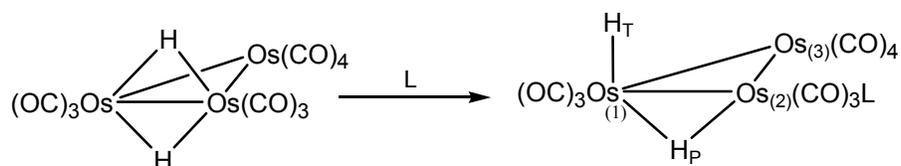
Figura I.29. Estructura de rayos X del cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$.

Los hidruros se localizan coordinados de manera puente en el lado más corto del triángulo formado por los átomos de osmio, las dos unidades Os-H-Os son simétricas, con una distancia de enlace Os-H de $1.850(5) \text{ \AA}$, un promedio para el ángulo Os-H-Os de $92.9(2)^\circ$ y una distancia $\text{H}\cdots\text{H}$ de $2.397(8) \text{ \AA}$. Todos los ángulos *trans* H-Os-C se encuentran dentro

del intervalo $172.8 - 174.2^\circ$, bastante cerca de la linealidad, lo cual apoya la descripción de los puentes Os-H-Os como enlaces de 3 centros 2 electrones.

Con la precisión de sus estudios, se pudo observar el efecto *trans*. El promedio de las distancias Os-C(O) axiales es de 1.946 \AA y la del enlace Os-C del grupo carbonilo *trans* a Os de 1.924 \AA . El enlace Os-C *trans* a H es más corto $1.897(3) \text{ \AA}$.

En las reacciones en donde se inserta un ligante L donador al cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ se observa un rearrreglo de la especie hidruro para formar un hidruro terminal (H_T) y un puente (H_P), esquema 1.22. Con estudios recientes de RMN Aime y colaboradores [52] encontraron que tres isómeros del rearrreglo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{H}(\mu\text{-H})]$ pueden encontrarse en toda la serie de derivados del aducto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}(\mu\text{-H})(\text{L})]$, figura I.30. La distancia $\text{H}_\text{T}\text{-H}_\text{P}$ encontrada en el isómero (c) es más corta que la encontrada en (a) y (b), lo que sugiere que esta es la vía para la eliminación de hidrógeno molecular más probable, proceso asociado a este compuesto.



Esquema I.22. Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$.

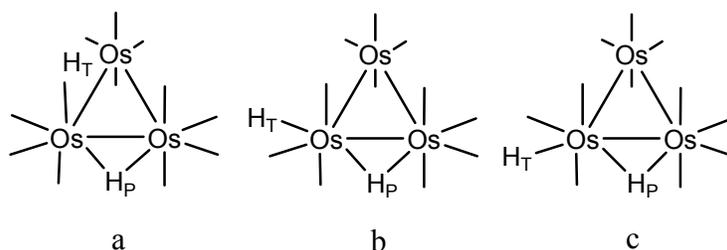
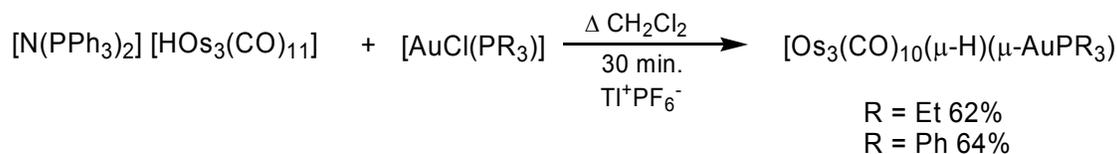


Figura I.30. Isómeros del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{H}(\mu\text{-H})]$.

Dentro de los cúmulos de osmio que contiene hidruros es posible encontrar la especie $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ la cual fue sintetizada por Lewis y colaboradores [34] a través de la reacción de $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]$ con $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$) en reflujo de CH_2Cl_2 , esquema I.23. Ambos derivados con Ph o Et son compuestos verdes estables que presentan una señal de hidruro en el espectro de RMN de ^1H en -11.3 ppm (CDCl_3). Su espectro de IR es consistente para una estructura de “mariposa” en el esqueleto metálico.



Esquema I.23. Reacción entre el cúmulo $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]$ y el complejo $\text{Au}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$).

La estructura molecular de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$, figura I.31, presenta los tres átomos de osmio definidos como los vértices de un triángulo isósceles distorsionado, el lado más corto es el que tiene unido el átomo de Au para dar un arreglo de “mariposa” en los átomos metálicos. El ángulo diedro entre el plano formado por los átomos $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Os}(3)$ y el formado por $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)\text{-Au}(1)$ es de 109.8° . En la estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X el hidruro no fue localizado.

En términos de conteo de electrones el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ es una especie de 46 electrones dado que los ligantes hidruro y oro actúan como donadores de 1 electrón. Este cúmulo tiene dos electrones menos que las especies $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-X})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ o SCN), donde X actúa como un donador de 3 electrones, así el primer compuesto puede considerarse insaturado electrónicamente. En el cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ la insaturación es consistente con el enlace Os-Os corto que es similar a la distancia encontrada para $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$, este enlace corto no aparece en las especies saturadas de Os-Au. Por lo tanto, la molécula contiene dos centros aceptores potenciales [34].

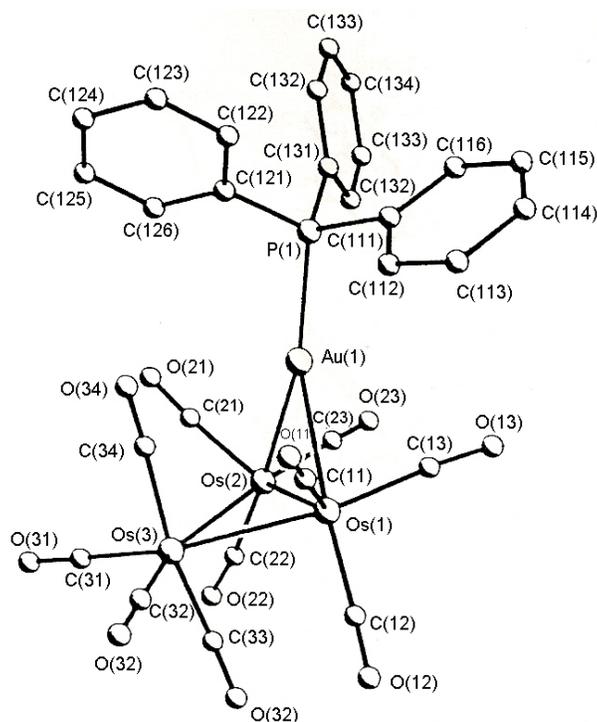


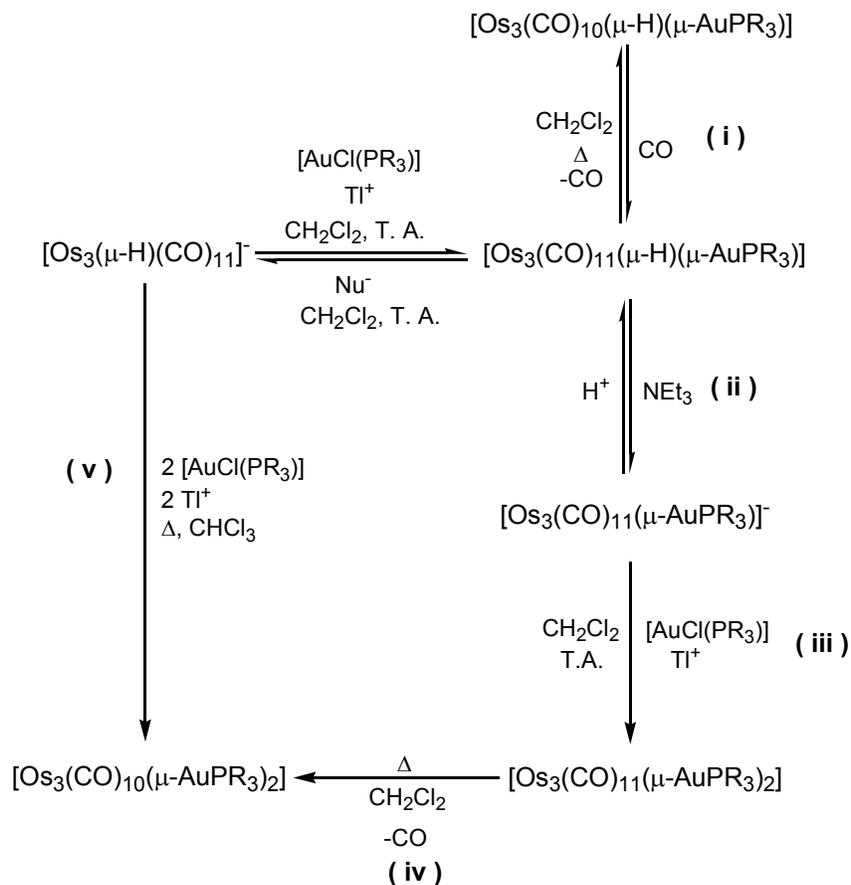
Figura I.31. Estructura de rayos X del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$.

Como la reacción entre el CO y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ es similar que con $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ indica un parecido entre el hidruro y la unidad $[\text{AuPR}_3]$ coordinados puente en este sistema, así que este complejo puede ser considerado como homólogo del dihidruro.

Los cúmulos $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPR}_3)]$ en su reacción con CO producen los aductos $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{11}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPR}_3)]$ (R = Et, Ph), (i) esquema I.24, éste último puede ser desprotonado en una reacción reversible. En el caso de los compuestos con oro el producto es $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-AuPR}_3)]^-$ (R = Et, Ph), (ii) esquema I.24. Estos aniones pueden reaccionar con un exceso de $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ en CH_2Cl_2 y presencia de TlPF_6 , para adicionar una segunda unidad de $[\text{Au}(\text{PR}_3)]$ y producir los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-AuPR}_3)_2]$ (R = Et, Ph), (iii) esquema I.24 [54].

Cuando la solución en CH_2Cl_2 de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-AuPR}_3)_2]$ (R = Et, Ph) se lleva a reflujo existe una pérdida de CO para producir $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPR}_3)_2]$ (R = Et, Ph) con un 35% de rendimiento, (iv) esquema I.24. Estos cúmulos se pueden obtener en un solo paso y 80% de

rendimiento con la reacción de $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$ con dos equivalentes de $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ en presencia de TIPF_6 , (v) esquema I.24.



Esquema I.24. Reacciones (i) adición de CO al cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPR}_3)]$; (ii) desprotonación del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPR}_3)]$; (iii) adición de $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ al cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-AuPR}_3)]^-$; (iv) descarbonilación del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-AuPR}_3)_2]$; (v) adición de 2 unidades $[\text{Au}(\text{PR}_3)]$ al cúmulo $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$.

En la estructura de rayos X de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPEt}_3)_2]$ [54], figura I.32, se observan los tres átomos de osmio como los vértices de un triángulo isósceles distorsionado cuyo lado más corto es aquel que contiene coordinado de manera puente dos unidades de $[\text{AuPEt}_3]$. El ángulo diedro entre los planos $\text{Os}(1)\text{Os}(2)\text{Os}(2')$ y el $\text{Os}(2)\text{Os}(2')\text{Au}(1)$ es de 116.9° , mientras que entre $\text{Os}(2)\text{Os}(2')\text{Au}(1)$ y $\text{Os}(2)\text{Os}(2')\text{Au}(1')$ es de 58.3° . La estructura de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPEt}_3)_2]$ está muy relacionada con la del dihidruro $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$,

onde el enlace más corto Os-Os [2.681(1) Å] no es significativamente diferente que en $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{AuPEt}_3)_2]$. Los dos átomos de Au están unidos simétricamente al enlace Os(2)-Os(2').

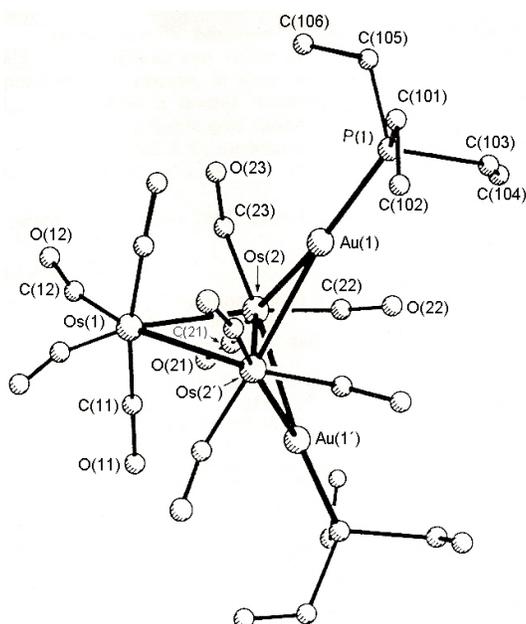


Figura I.32. Estructura de rayos X del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{AuPEt}_3)_2]$.

Como ya se mencionó, en la literatura [27] se ha descrito la síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ mediante el empleo de condiciones de reacción fuertes y con rendimiento del 54%, por lo que se consideró, que utilizando un método previo de activación del cúmulo de partida se podrían emplear condiciones de reacción suaves que permitan mejorar el rendimiento y la selectividad de la reacción. Lo que permitiría llevar a cabo estudios de reactividad sobre dicho cúmulo, de esta forma se proponen los siguientes objetivos.

CAPÍTULO II

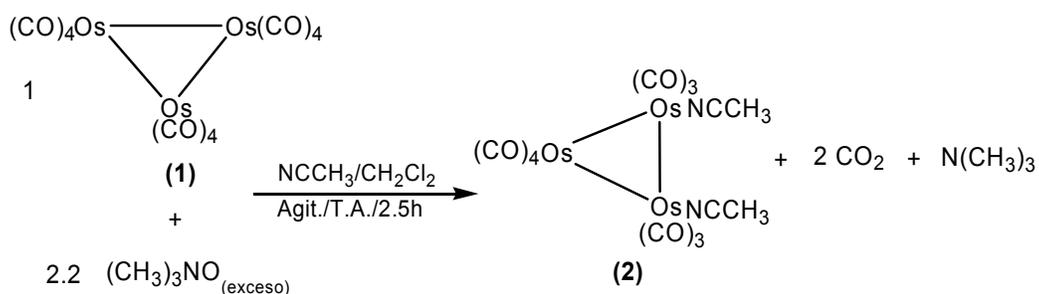
Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$.

Los estudios de reactividad en cúmulos heteronucleares en las últimas décadas se han desarrollado ampliamente. En éstos se lleva a cabo la síntesis del cúmulo y se realizan pruebas de estabilidad térmica y reactividad frente a ácidos y ligantes que contiene heteroátomos, (P, N, S, Si).

En este capítulo se describe la síntesis del cúmulo heteronuclear de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ bajo condiciones de reacción suaves. Se realiza el análisis espectroscópico y estructural de los compuestos obtenidos y se estudian las reacciones de protonación y termólisis en el cúmulo heteronuclear.

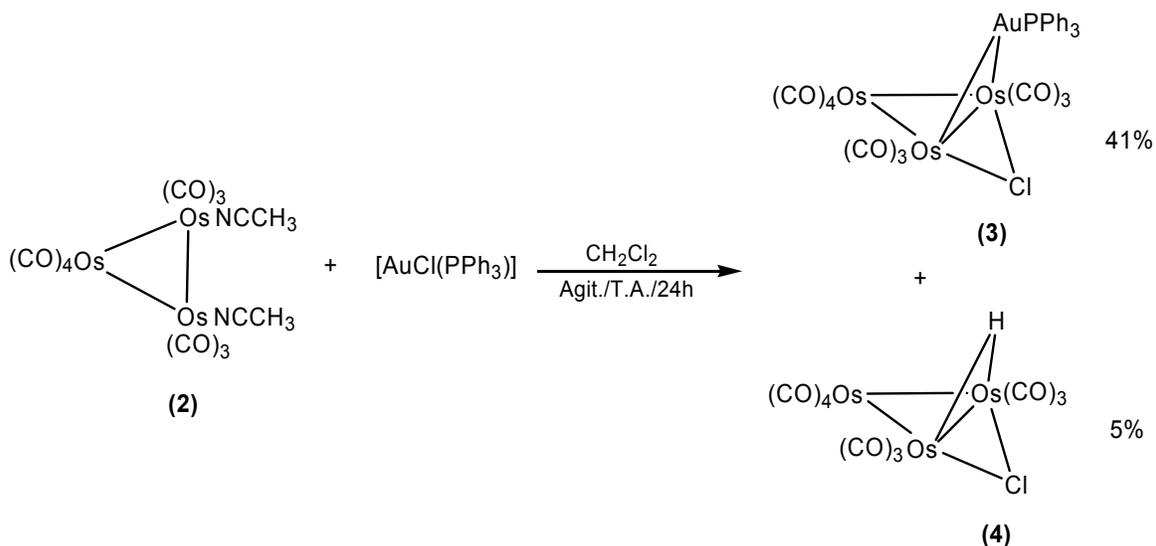
II.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4).

La síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3) se llevó a cabo empleando el cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2) ya descrito en la literatura [55,56] como se muestra en el esquema II.1.



Esquema II.1. Esquema de reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (1) y el $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$

El exceso de óxido de trimetilamina se eliminó al hacer pasar la mezcla de reacción por una columna cromatográfica, después de lo cual se adicionó el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y se agitó por 24 horas. (Esquema 1.2)



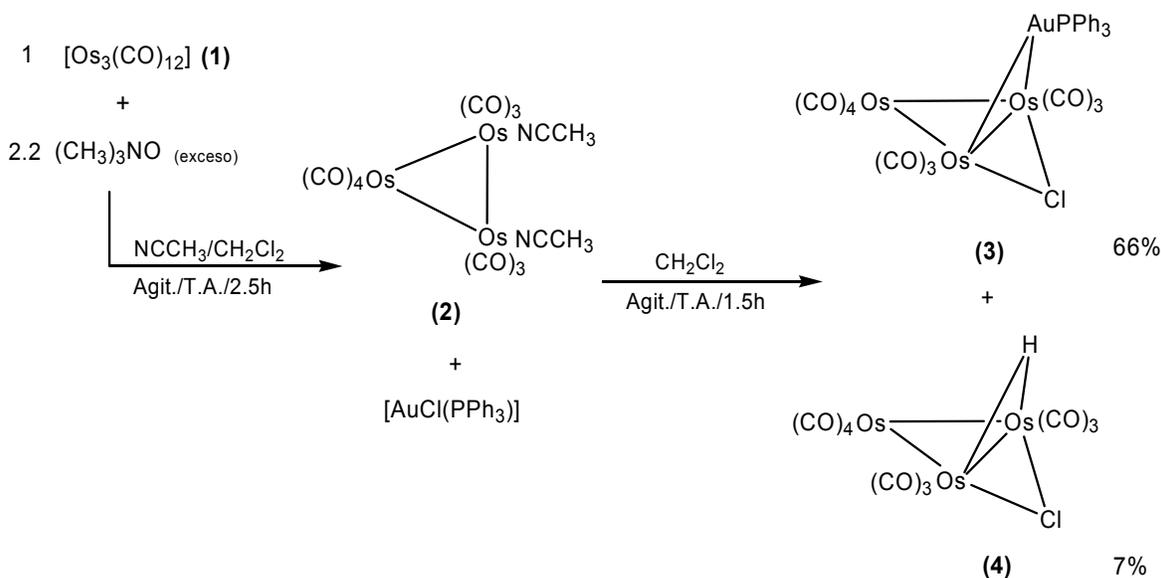
Esquema II.2. Esquema de reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ **(2)** y el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.

La separación y purificación de los productos obtenidos se hizo mediante cromatografía en capa fina (CCF) empleando como eluyente una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 y sus rendimientos se muestran en el esquema II.2.

El compuesto **3** es el mayoritario y en él se observa la sustitución de los grupos NCCH_3 por el fragmento metálico $[\text{AuPPh}_3]^+$ y el ligante Cl^- . Estos fragmentos se coordinan de manera puente al mismo enlace Os-Os . El compuesto **4** es minoritario y éste presenta la sustitución del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ por su análogo isolobal H^+ que de acuerdo a la literatura es probable que provenga del disolvente [57].

La caracterización espectroscópica y estructural de los compuestos **3** y **4** se analiza más adelante.

Para mejorar el rendimiento del compuesto **3** se buscó optimizar el método previamente descrito. Se decidió conservar el exceso de óxido de trimetilamina durante toda la reacción con el compuesto de oro, para de esta manera seguir promoviendo la sustitución de los grupos salientes. Los resultados y rendimientos de cada producto se muestran en el esquema II.3.



Esquema II.3. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**).

El rendimiento de **3** se mejoró en un 25%, así como el tiempo de reacción que disminuyó a 1.5 horas lo que permite que se reduzca el porcentaje de los productos de descomposición. Por lo cual, se considera que el método es sencillo, rápido y eficiente, en el que no existe variación en los productos obtenidos, pero sí en sus rendimientos. Nuevamente el compuesto **3** es mayoritario, además se recuperó 24% de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ como materia prima.

Como se hizo anteriormente, los productos de la reacción fueron separados y purificados por CCF usando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente.

II.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

Los datos de los espectros de IR de los compuestos **1** y **3** se muestran en la tabla II.1. Se puede observar que en general para el cúmulo heteronuclear **3** las bandas de vibración del enlace C–O se encuentran desplazadas a frecuencias menores en comparación con las del cúmulo homonuclear. Con lo que se deduce que existe una mayor retrodonación hacia los carbonilos por parte de los metales en el cúmulo heteronuclear, esto pudiera ser debido a que existe un menor número de ligantes CO en el compuesto **3**.

Compuesto	IR $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (1)	2128 (d), 2060 (f), 2038 (f), 2016 (mf, a), 1995 (f), 1981(f).
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3)	2095 (m), 2040 (mf), 2008 (mf), 1980 (f), 1961 (f).

Tabla II.1 Datos de infrarrojo de los compuestos **1** y **3**. (d) débil, (f) fuerte, (mf) muy fuerte, (m) media, (a) ancha.

Los datos de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C que fueron obtenidos en CDCl_3 para el compuesto **3** se encuentran en la tabla II.2. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** a temperatura ambiente se observó una señal múltiple correspondiente a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina.

Los datos de RMN de ^{31}P del compuesto **3** a temperatura ambiente, muestra una señal simple en 82.7 ppm, la cual está a frecuencias mayores que en el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ($\delta = 33.8$ ppm) y eso indica la coordinación del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ al cúmulo de osmio.

Las señales del espectro de RMN de ^{13}C a temperatura ambiente del compuesto **3** dejan ver que en solución los tres anillos aromáticos son equivalentes, pero cada carbono del

anillo tiene acoplamientos con el átomo de fósforo a 1, 2, 3 y 4 enlaces para carbonos *orto*, *meta*, *para* e *ipso* de dichos anillos respectivamente, observándose como señales dobles, figura II.1, los valores de esas constantes de acoplamiento se encuentran en la tabla II.2.

Así mismo se presentan 6 señales para los carbonilos metálicos, figura II.1, en el intervalo esperado para grupos CO terminales en cúmulos metálicos [20]. Por simetría, dichas señales corresponderían a 6 diferentes tipos de ligantes CO, etiquetados como carbono C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ y C₆, como se muestra en la figura II.1. Sin embargo, no fue posible asignar inequívocamente todas y cada una de las señales que corresponderían a las 6 señales observadas en el espectro, pero sí se puede asignar que la señal doble en 174.0 ppm con acoplamiento a tres enlaces ¹³C-³¹P corresponde al C₂ y ocuparía la posición *trans* al átomo de Au, las señales en 184.4 y 183.7 corresponden a los C₅ y C₆ y las señales restantes en 182.5, 180.5 y 177.8 ppm corresponden a los C₁, C₃ y C₄ debido a la intensidad relativa de las señales de ¹³C.

Compuesto	¹ H δ(ppm)	³¹ P δ(ppm)	¹³ C- ¹ H δ(ppm) [¹ J ¹³ C- ¹ H (Hz)]	
(3)	7.49 (m) (Ph)	82.7	184.4 CO 183.7 CO 182.5 CO 180.8 CO 177.8 CO 174.0 CO (d) ³ J ¹³ C- ³¹ P = 10.8 Hz	134.1 (ddm) [162.2] C _m ³ J ¹³ C- ³¹ P = 14.6 Hz 131.4 (ddm) [160.7] C _p ⁴ J ¹³ C- ³¹ P = 2.4 Hz 130.1 (dt) C _i ¹ J ¹³ C- ³¹ P = 47.7 Hz ² J ¹³ C- ¹ H = 7.0 Hz 129.3 (ddd) [162.2] C _o ² J ¹³ C- ³¹ P = 10.7 Hz ² J ¹³ C- ¹ H = 6.2 Hz

Tabla II.2 Datos de RMN de ¹H, ³¹P y ¹³C en CDCl₃ a temperatura ambiente para el compuesto **3**. (dt) doble de triples, (ddm) doble de doble de múltiples, (ddd) doble de doble de dobles; Ph fenilo, *i ipso*, *o orto*, *m, meta*, *p para*.

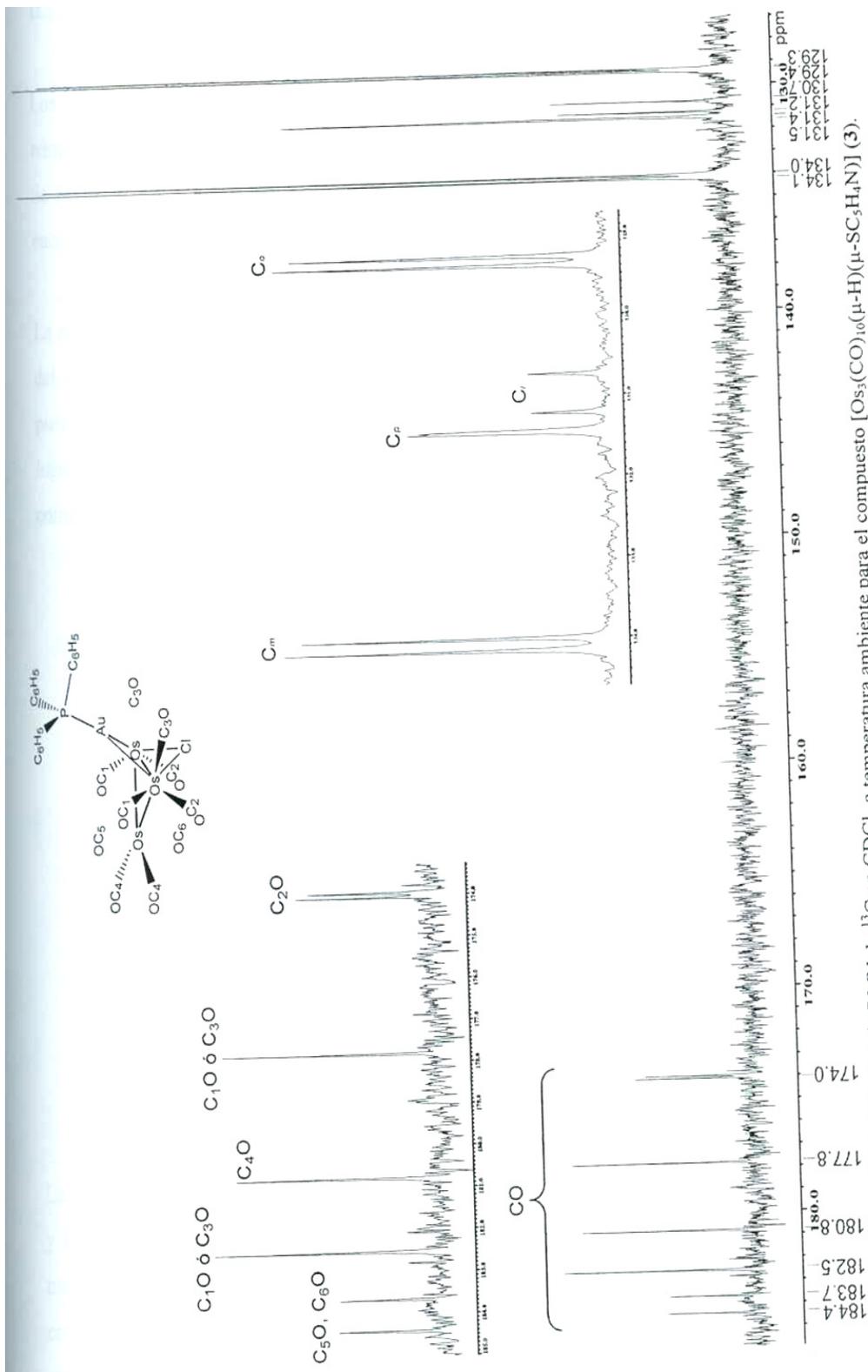


Figura II.1. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto $[\text{Os}_5(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (3).

II.1.2 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

Los cristales del compuesto **3** se obtuvieron de una solución de hexano que se evaporó a temperatura ambiente y resultaron apropiados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal, con lo que se confirmó la estructura del compuesto. Se encontró una molécula en la unidad asimétrica.

La estructura molecular del compuesto **3** muestra la sustitución de dos grupos carbonilo del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ por el Cl y el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$, ambos coordinados de manera puente ocupando posiciones pseudoaxiales en los átomos de osmio Os(2) y Os(3) dando lugar a un arreglo de “mariposa” para los átomos metálicos Os(1)-Os(2)-Os(3)-Au(1). El compuesto tiene una simetría C_s y es un cúmulo de 48 electrones, figura II.2.

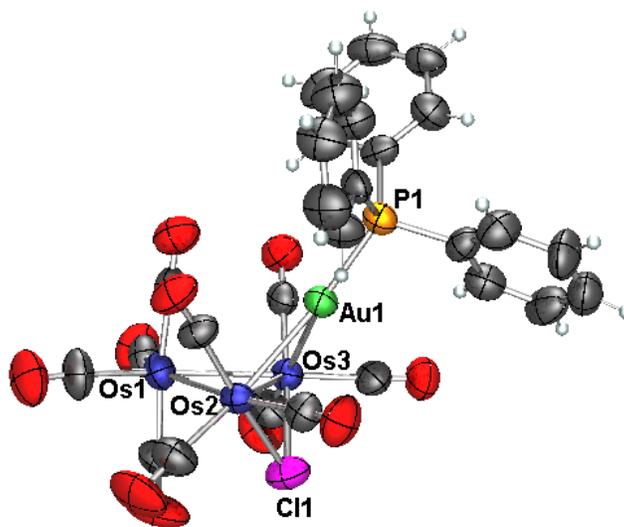


Figura II.2. Estructura de rayos X del compuesto **3**.

Las distancias y ángulos de enlace selectos del compuesto **3** se muestran en las tablas II.3 y II.4. Se observa que existe un aumento en la distancia Au(1)-P(1) con respecto a la materia prima (2.230 Å), esto debido a que se debilitó el enlace por la coordinación del oro al cúmulo de osmio. Por otra parte, la distancia de enlace entre los átomos de osmio que son cabeza de puente es la mayor como suele ocurrir en estos cúmulos.

Distancias de enlace [Å]	
Au(1)-P(1)	2.310(3)
Au(1)-Os(2)	2.7700(6)
Au(1)-Os(3)	2.7689(6)
Cl(1)-Os(2)	2.452(3)
Cl(1)-Os(3)	2.437(3)
Os(1)-Os(2)	2.8370(7)
Os(1)-Os(3)	2.8456(7)
Os(2)-Os(3)	2.8785(6)

Tabla II.3. Distancias de enlace selectas [Å] de la molécula de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).

Los ángulos entre los átomos de osmio son muy cercanos a 60° lo cual indica que no existe una distorsión significativa a causa de la coordinación del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ y del Cl.

El ángulo diedro formado entre los planos Os(1)-Os(2)-Os(3) y Os(2)-Os(3)-Cl(1) es el menor de los tres ángulos formados respecto al mismo eje, Os(2)-Os(3) lo cual podría deberse a razones estéricas, ya que el sustituyente PPh_3 es un grupo voluminoso.

Ángulos de enlace [°]	
Os(1)-Os(2)-Os(3)	59.713(16)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.419(16)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	60.869(16)
Cl(1)-Os(2)-Au(1)	96.83(10)
Cl(1)-Os(3)-Au(1)	97.22(9)
P(1)-Au(1)-Os(3)	150.59(7)
P(1)-Au(1)-Os(2)	146.74(7)
Os(3)-Au(1)-Os(2)	62.624(16)
Os(3)-Cl(1)-Os(2)	72.15(9)
Ángulos diedros [°]	
Os(1)-Os(2)-Os(3) y Os(2)-Os(3)-Au(1)	120.86 (0.02)
Os(1)-Os(2)-Os(3) y Os(2)-Os(3)-Cl(1)	-110.80 (0.13)

Tabla II.4. Ángulos de enlace y diedros selectos de la molécula de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).

II.1.3 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**).

Las bandas de vibración del espectro de IR del compuesto **4** se muestran en la tabla II.5. Se puede ver que las bandas de vibración de los grupos carbonilos del compuesto **4** se encuentran desplazadas a frecuencias mayores con respecto del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y a su análogo el compuesto **3**. Esto indica que la retrodonación hacia los grupos carbonilo es menor, lo que podría ser debido a una mayor deficiencia de densidad electrónica en el compuesto, por el cambio de sustituyentes.

Compuesto	IR ν_{CO} [cm^{-1}]
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4)	2116 (m), 2076(mf), 2067 (mf), 2018 (mf, a), 1980 (f).

Tabla II.5 Datos de infrarrojo del compuesto **4**. (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (m) media, (mf, a) muy fuerte y ancha..

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C obtenidos en CDCl_3 para el compuesto **4** se encuentran en la tabla II.6. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** a temperatura ambiente se observa una señal simple con un δ en -14.30 ppm que es congruente para un hidruro metálico.

Compuesto	δ ^1H (ppm)	^{13}C - ^1H δ (ppm) [$^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ (Hz)]
4	-14.30 (s) $^2\text{J}_{^1\text{H}-^{13}\text{C}} = 16.5$ Hz $^1\text{J}_{^1\text{H}-^{187}\text{Os}} = 36.8$ Hz	181.4 CO 180.9 CO 175.4 (d) [2.3] CO 174.8 CO 170.9 (d) [3.1] CO 170.5 (d) [12.2] CO

Tabla II.6 Datos de RMN de ^1H , y ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **4**. (s) simple, (d) doble.

La señal para el hidruro metálico presenta acoplamiento con los dos átomos de osmio a los que se encuentra unido y con los carbonos *trans* de los grupos carbonilo enlazados a cada osmio, ya que se observan un par de satélites alrededor de la señal. Los acoplamiento más grandes corresponden a $^1\text{H}-^{187}\text{Os}$ y los más pequeños a $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, como se muestran en la figura II.3. Además en el espectro se observa que las satélites correspondientes al acoplamiento con el núcleo de carbono, están asimétricamente distribuidas alrededor de la señal debido al efecto isotópico carbono-13/carbono-12.

Es posible determinar el desplazamiento isotopomérico ($^n\Delta^{13/12}\text{C}$), el cual se refiere a la diferencia del desplazamiento químico entre los dos isótopos, en donde n se refiere al número de enlaces a los cuales presenta acoplamiento. El efecto isotópico refleja los cambios rotacionales y vibracionales en la molécula, aunque estos no pueden ser cuantificados individualmente [58].

Para el compuesto **4** el $^2\Delta(^{13/12}\text{C})-^1\text{H}$ tiene un valor de +5.50 ppb, el signo positivo indica que la satélite a frecuencia alta presenta un mayor desplazamiento que la satélite a frecuencia baja respecto de la línea central del núcleo al que se encuentra acoplado, debido a la sustitución por el isótopo más pesado [59].

En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **4** a temperatura ambiente se presentan 6 señales para los CO unidos a los átomos metálicos, figura II.4, mismas que fueron asignadas al realizar el espectro acoplado a ^1H , figura II.4, así las señales en 181.4 y 180.9 ppm corresponden a los CO axiales del átomo de osmio C_5O y C_6O que se hacen diferentes por su ambiente químico, la señal en 174.8 ppm se asigna a los 2 C_4O ecuatoriales del mismo átomo de osmio y que en este caso son equivalentes, las señales en 175.4 y 170.9 ppm pertenecen a los carbonilos C_1O y C_3O *cis* al átomo de hidrógeno ya que es posible ver en el espectro acoplado a ^1H como ambas señales se desdoblan en una señal doble cuya constante de acoplamiento correspondería a un acoplamiento con los CO en posición *cis* y por último la señal doble en 170.5 ppm se asigna al par de carbonilos C_2O que se encuentran *trans* al enlace Os-H ya que también se acoplan a ^1H y cuya constante de acoplamiento tiene un mayor valor que la J de acoplamiento *cis* lo cual

puede ser explicado debido a la posición relativa del hidruro respecto a los grupos CO [60].

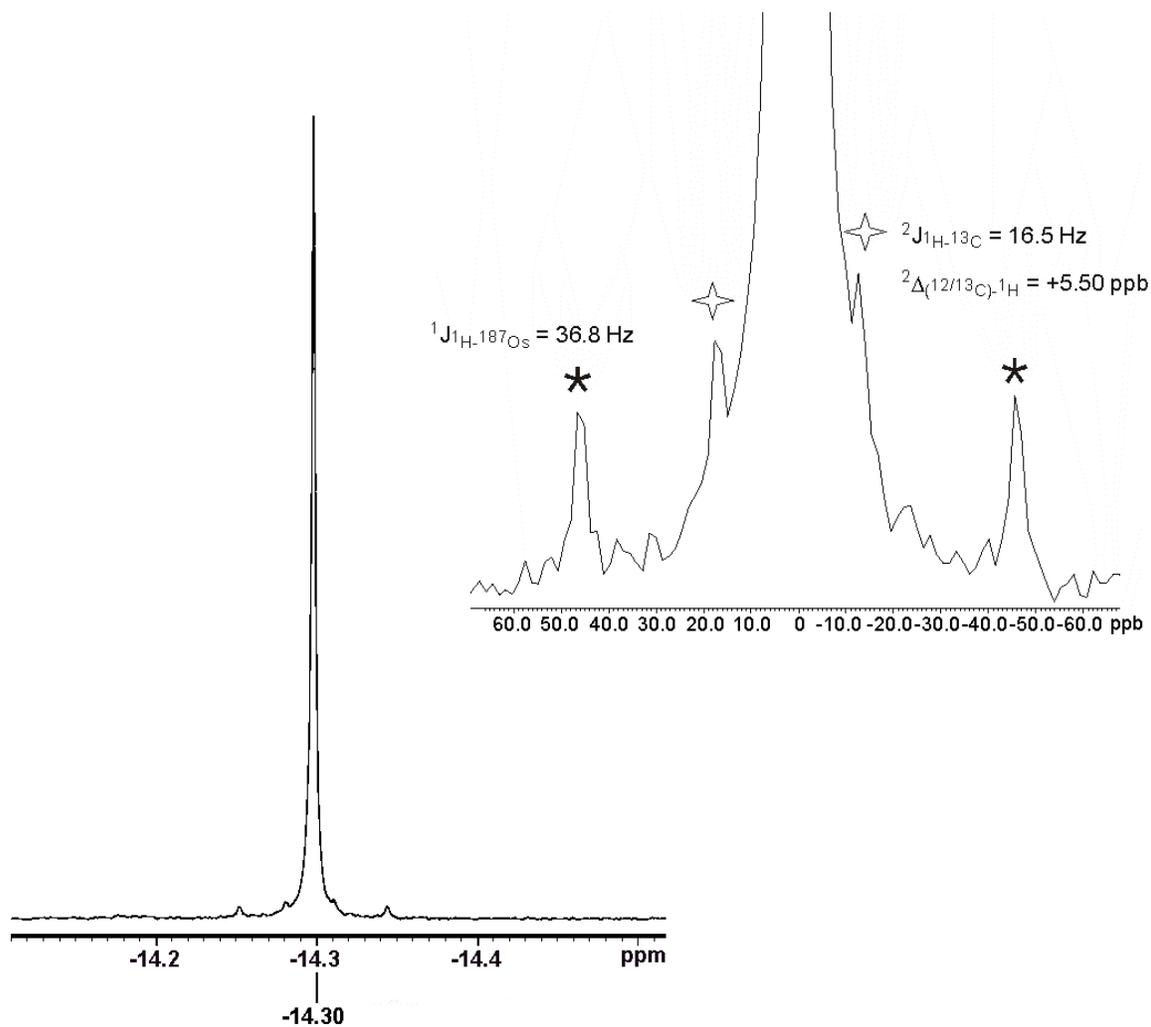


Figura II.3. Espectro de RMN de ^1H obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente correspondiente al hidruro del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4).

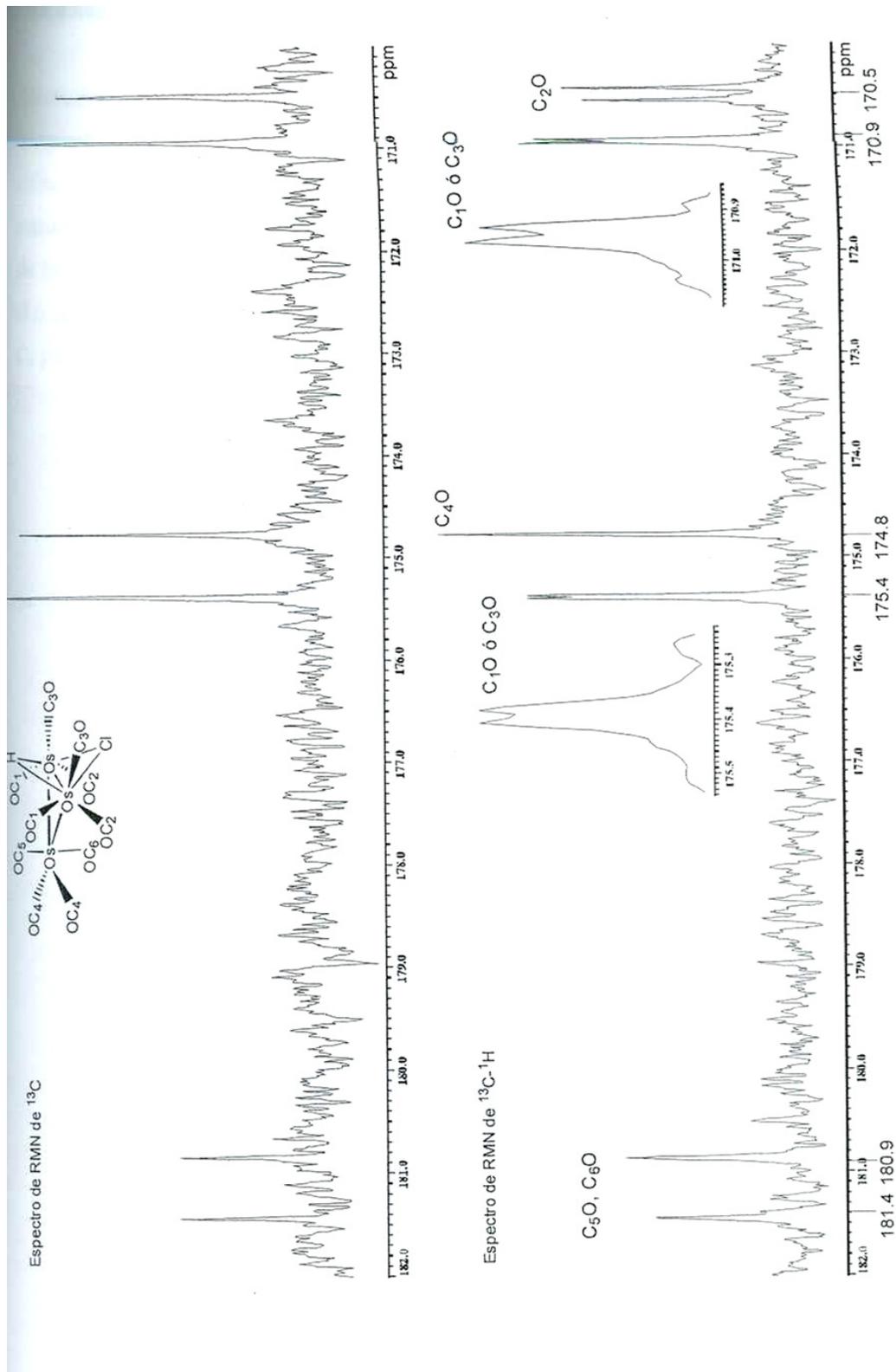


Figura II.4. Espectros de RMN de ^{13}C y ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente para la zona de carbonilos del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4).

II.1.4 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**).

El compuesto **4** cristalizó en una solución de CHCl_3 que se evaporó lentamente a una temperatura de 5°C . Estos cristales fueron adecuados para realizar un estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto, con lo que se confirmó su estructura. Se encontró la presencia de dos moléculas en la unidad asimétrica. La posición de los átomos de H se calculó mediante el programa Xhydex [61]. En las figuras II.5 y II.6 se muestra la estructura molecular del compuesto **4**, el compuesto tiene una simetría C_s y es un cúmulo de 48 electrones.

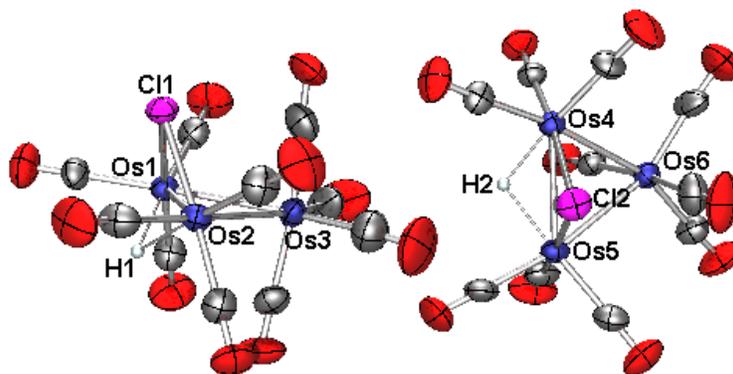


Figura II.5. Moléculas encontradas en la unidad asimétrica del cristal para el compuesto **4**.

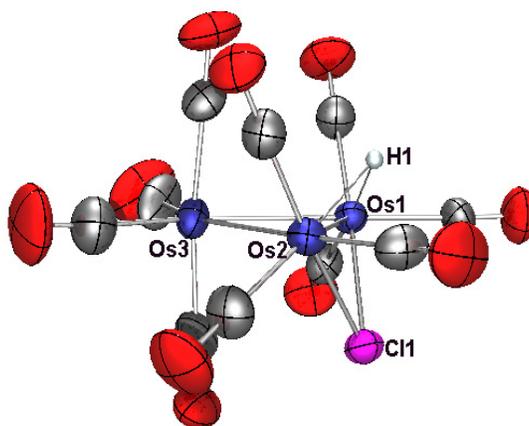


Figura II.6 Estructura de rayos X del compuesto **4**.

La estructura molecular del compuesto **4** evidencia la sustitución de dos grupos carbonilo por los ligantes H y Cl coordinados de manera puente entre dos átomos de osmio vecinales.

Las distancias y ángulos de enlace más importantes de cada molécula de la unidad asimétrica del compuesto **4** se muestran en las tablas II.7 y II.8. No se observa una variación significativa entre ambas moléculas.

La distancia de enlace Os-Cl en promedio es de 2.459 Å y la de Os-Os es de 2.8386 Å. Para este compuesto se observó que el alargamiento del enlace entre los dos átomos de osmio involucrados como cabeza de puente para los ligantes es pequeño.

Distancias de enlace [Å]			
molécula 1		molécula 2	
Os(1)-Cl(1)	2.458(2)	Os(4)-Cl(2)	2.463(3)
Os(2)-Cl(1)	2.459(3)	Os(5)-Cl(2)	2.456(3)
Os(1)-Os(2)	2.8392(5)	Os(4)-Os(5)	2.8395(5)
Os(1)-Os(3)	2.8312(6)	Os(4)-Os(6)	2.8407(6)
Os(2)-Os(3)	2.8377(6)	Os(5)-Os(6)	2.8436(5)

Tabla II.7. Distancias de enlace selectas de las moléculas 1 y 2 de la unidad asimétrica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**).

Ángulos de enlace [°]			
molécula 1		molécula 2	
Os(3)-Os(1)-Os(2)	60.058(14)	Os(5)-Os(4)-Os(6)	60.082(14)
Os(3)-Os(2)-Os(1)	59.831(14)	Os(4)-Os(5)-Os(6)	59.980(13)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	60.111(14)	Os(4)-Os(6)-Os(5)	59.938(13)
Os(1)-Cl(1)-Os(2)	70.54(7)	Os(5)-Cl(2)-Os(4)	70.51(6)
Ángulos diedros [°]			
Os(1)-Os(2)-Os(3) y Os(1)-Os(2)-Cl(1)	-108.95 (0.08)	Os(4)-Os(5)-Os(6) y Os(4)-Os(5)-Cl(2)	-109.82 (0.09)

Tabla II.8. Ángulos de enlace y diedros selectos de las moléculas 1 y 2 de la unidad asimétrica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**).

En cuanto a los ángulos de enlace que presentan las moléculas tampoco hay diferencias significativas entre ambas. Los ángulos internos pertenecientes al triángulo que forma el cúmulo de osmio son aproximadamente de 60° que indica que no existió un efecto por parte de los ligantes para distorsionarlo.

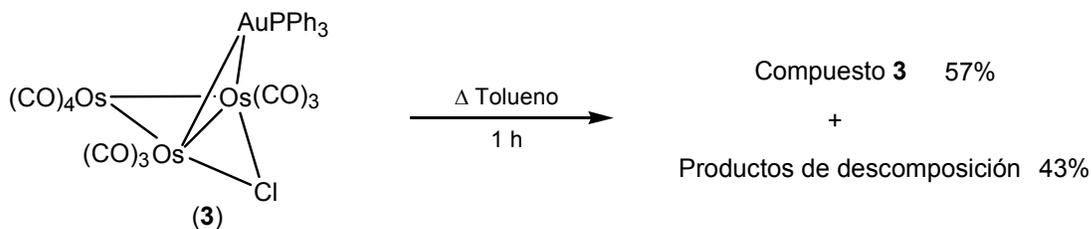
Con respecto al compuesto **3**, se observa una disminución en la apertura del ángulo entre los átomos Os-Cl-Os que es de $72.15(9)^\circ$ para el cúmulo **3** y aproximadamente 70.5° en el compuesto **4** y se puede deber a que el enlace Os-Os implicado es más corto en el compuesto **4** que en el compuesto **3**. Respecto a los ángulos diedros formados entre los planos de los átomos metálicos Os-Os-Os y el átomo de cloro tienen un valor muy cercano al encontrado para el compuesto **3** (110.80°), lo cual podría indicar que un efecto de tipo electrónico es más importante que un efecto de tipo estérico del sustituyente voluminoso sobre el átomo de Au.

II.2 Termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

Los estudios de reactividad pueden comprender reacciones como la termólisis la cual nos permite conocer la estabilidad térmica que posee el compuesto, pues es posible que a elevadas temperaturas el cúmulo aumente su nuclearidad, experimente un rearrreglo o una descomposición.

Por eso con el fin de conocer la respuesta que el cúmulo tendría al someterlo a temperaturas elevadas se llevó a cabo la reacción bajo las condiciones descritas en el esquema II.4.

Los resultados obtenidos del calentamiento indican la descomposición de 43% del cúmulo, misma que es gradual con respecto al aumento del tiempo de calentamiento. Con lo cual se puede concluir que el compuesto **3** no es estable a altas temperaturas y sólo se observa la descomposición del mismo, debido probablemente a la ruptura de enlaces Os-Au, como se ha observado en la literatura [27].



Esquema II.4. Esquema de reacción de termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

II.3 Protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

Son muchos los ejemplos de cúmulos que contienen hidruros. En su mayoría los ligantes hidruro ocupan posiciones puente más que sitios terminales, por lo que el enlace en estos compuestos es multicéntrico y se puede describir formalmente como una protonación del enlace metal-metal, figura II.7 [20].

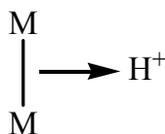
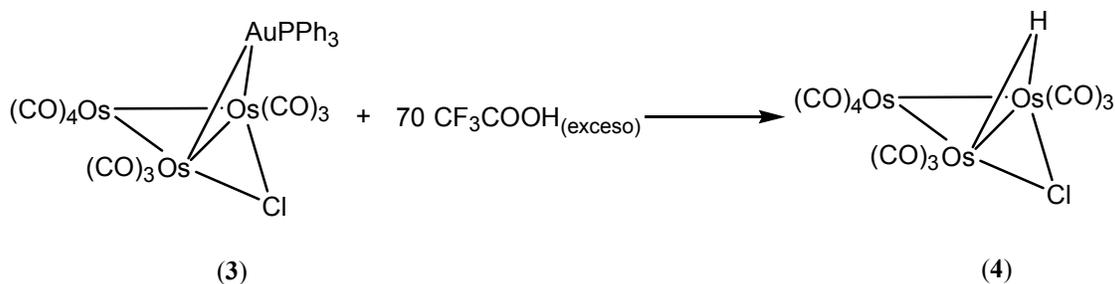


Figura II.7. Representación del enlace M-H-M

Para este enlace se generalizan dos aspectos. El primero es que la distancia del enlace metal-metal del hidruro puente es más larga que el enlace sin puente. Segundo, como el proceso de protonación involucra la formación de un enlace dativo de un enlace metal-metal ya existente, el número total de electrones de valencia asociados con el cúmulo metálico permanece inalterado [20].

Para conocer un poco más sobre la reactividad del compuesto **3** se llevó a cabo la reacción de protonación en medio ácido. De tal forma que se esperaba protonar alguno de los enlaces del cúmulo heteronuclear. La reacción realizada se muestra en el esquema II.5.



Esquema II.5. Esquema de reacción de la protonación del enlace osmio-osmio del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

II.3.1 Seguimiento de la reacción de protonación del compuesto **3** mediante RMN de ^1H y ^{31}P .

Se realizó un seguimiento de reacción mediante RMN de ^1H a temperatura ambiente en CDCl_3 como se muestra en el figura II.8. Al analizar los espectros se observó que a los 5 minutos el primer compuesto en formarse es el compuesto **4** debido a que como ya se ha visto es fácil intercambiar el fragmento metálico $[\text{AuPPh}_3]^+$ por un H^+ , figura II.8a.

A los 15 minutos de reacción se observa la presencia de 3 nuevas señales que corresponden a hidruros metálicos en -15.31, -17.20 y -17.69 ppm, figura II.8c. Después de 45 minutos, figura II.8d, no muestra cambios significativos en la intensidad de las señales en -15.31,-17.20 y -17.69 ppm, sin embargo, la señal en -14.30, correspondiente al compuesto **4**, sigue aumentando su tamaño. En 1 hora 30 minutos, figura II.8e, crece la señal en -14.30 ppm, pero la señal en -17.20 ppm se muestra como la de mayor intensidad, otro aspecto a destacar es que al aumentar las señales en -15.31 y -17.69 ppm se definen como señales dobles cada una, cuya $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}}$ es de 1.1 Hz lo cual indica que ambos hidrógenos se encuentran en el mismo compuesto. A las 2 horas 10 minutos, figura II.8f, las señales en -15.31 y -17.69 ppm han disminuido su intensidad y las señales en -14.30 y -17.20 ppm la han aumentado.

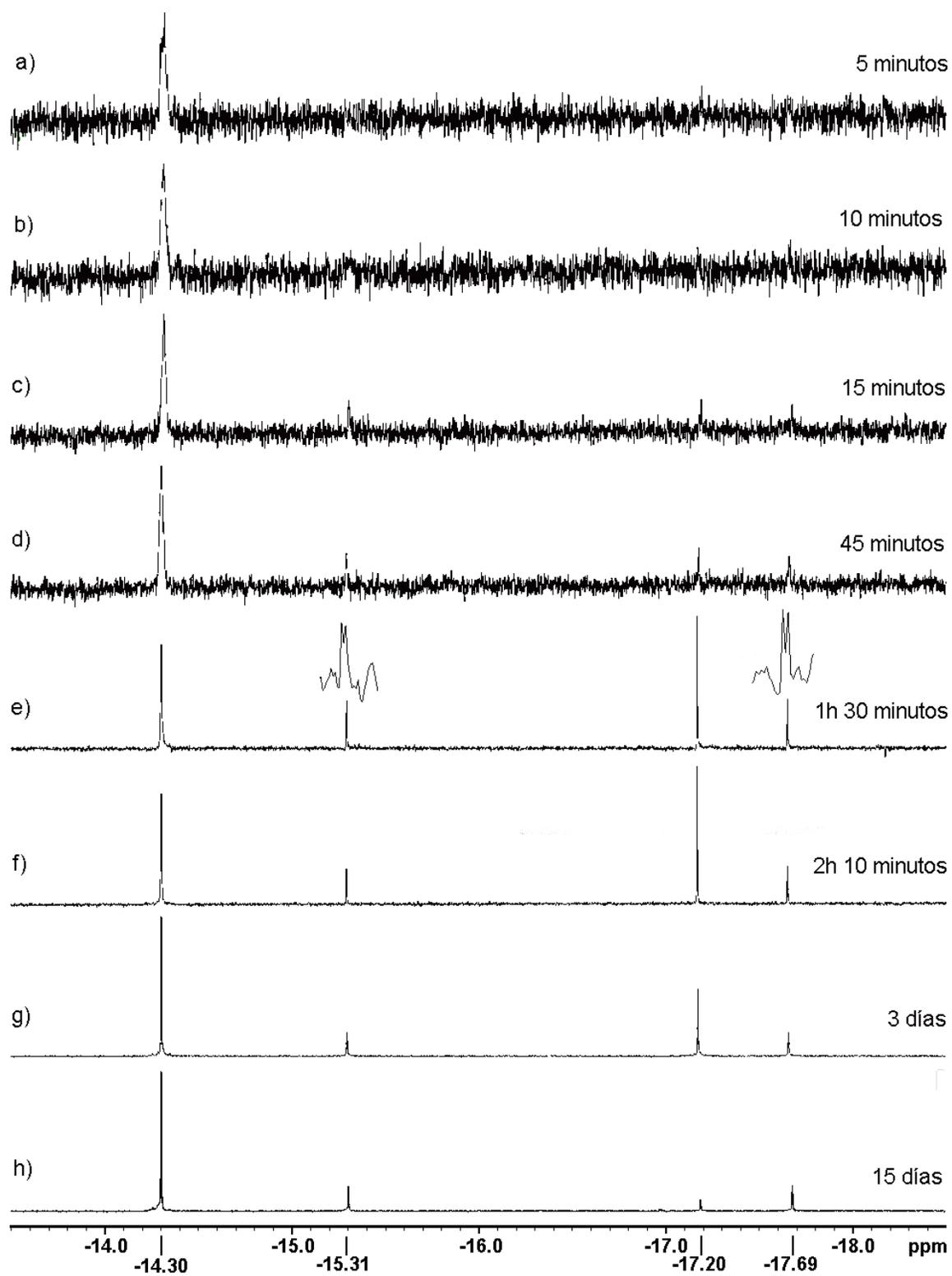


Figura II.8. Espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente del seguimiento de la reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).

La mezcla de reacción se conservó por tres días en solución a una temperatura de 5°C para ser estudiada al cabo de ese tiempo, figura II.8g, la intensidad de las señales en -15.31 y -17.69 ppm continuó descendiendo, así como la señal en -17.20 ppm baja su intensidad y el hidruro en -14.30 ppm es la señal más intensa. La mezcla de reacción permaneció 15 días bajo las mismas condiciones en el tubo de resonancia a baja temperatura, después de lo cual se le realizó otro estudio por RMN de ^1H , figura II.8h, observándose que el compuesto mayoritario es **4** ya que la señal en -14.30 ppm es la más intensa, mientras que las señales en -15.31 y -17.69 ppm conservaron su tamaño y la señal en -17.20 disminuyó hasta ser la menos intensa.

Este seguimiento de reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) por RMN de ^1H fue complementado con un par de estudios de RMN de ^{31}P , figura II.9, realizados a la primer hora de reacción y después de lavar el crudo de reacción con hexano una vez transcurridos 15 días de reacción.

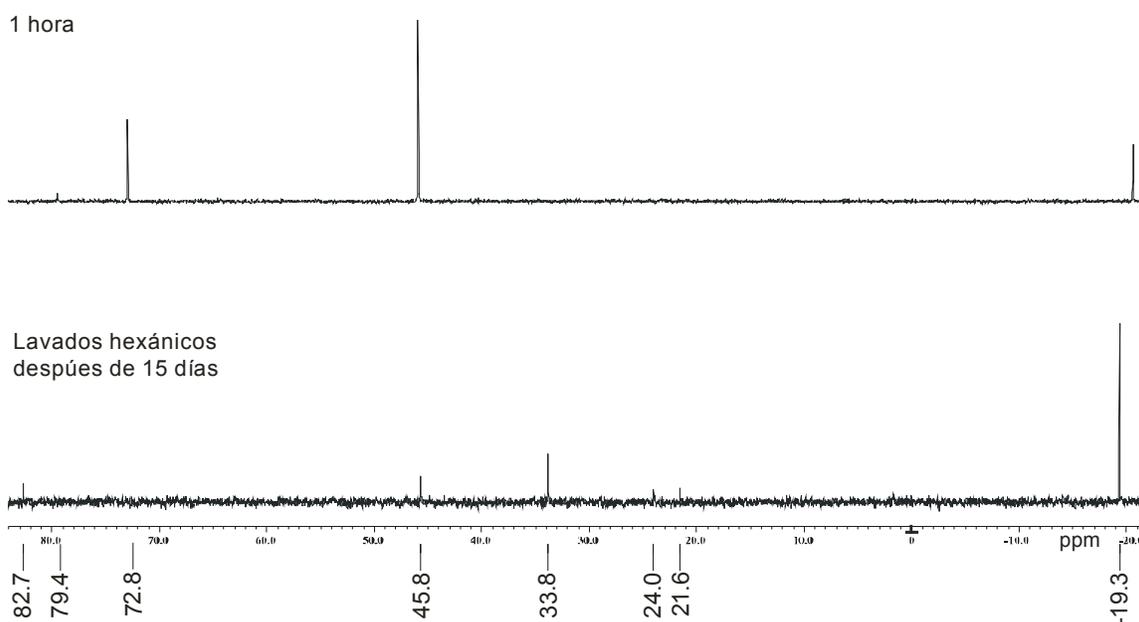


Figura II.9. Espectros de RMN de ^{31}P en CDCl_3 a temperatura ambiente del seguimiento de la reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

A una hora de iniciada la reacción en el espectro de ^{31}P , figura II.9, se observó una señal en -19.3 ppm, otra en 45.8 ppm que es la de mayor intensidad, una más en -72.8 ppm y por último una en 79.4 ppm cuya intensidad es la menor de todas. Después de lavar con hexano la mezcla de reacción que permaneció en solución por 15 días, se realizó un espectro de fósforo a la parte soluble en hexano, figura II.9, encontrándose de nuevo la señal en -19.3 ppm pero esta vez como la mas intensa, las señales en 21.6 y 24.0 ppm con intensidades similares, la señal en 33.8 ppm que corresponde al compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, la señal en 45.8 ppm que respecto al espectro tomado a una hora de reacción disminuyó considerablemente su intensidad y por último la señal en 82.7 ppm que se asigna para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

Se intentó aislar y purificar los compuestos obtenidos de la reacción al cabo de 15 días de iniciada la misma, pero sólo se logró obtener al compuesto **4** ya que los demás se descompusieron en el proceso de purificación. De acuerdo a este comportamiento y al mostrado durante toda la reacción se puede decir que $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**) es un compuesto bastante estable en solución y medio ácido.

Se llevó a cabo nuevamente un seguimiento de reacción por RMN de ^1H a temperatura ambiente para la protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**), pero esta vez disminuyendo la cantidad de ácido CF_3COOH que se adicionó a la reacción inicialmente, en una relación 1:30 pero conservando un exceso. La serie de espectros obtenidos se muestran en la figura II.10.

Se observó que desde los 5 minutos, figura II.10a, hasta las 2 horas 30 minutos de iniciada la reacción, figura II.10d, la señal en -14.30 ppm aumenta de intensidad conforme aumenta el tiempo de reacción, esta señal como ya se ha mencionado antes corresponde al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**), por lo que para promover la formación de los compuestos antes observados se adicionó una cantidad mayor de ácido CF_3COOH , en una relación 1:150, después de las 2 horas 30 minutos y es de esta manera que se observaron a las 3 horas 15 minutos, figura II.10e, las señales en -15.31, -17.20 y -17.69 ppm aún de menor intensidad que la señal en -14.30 ppm.

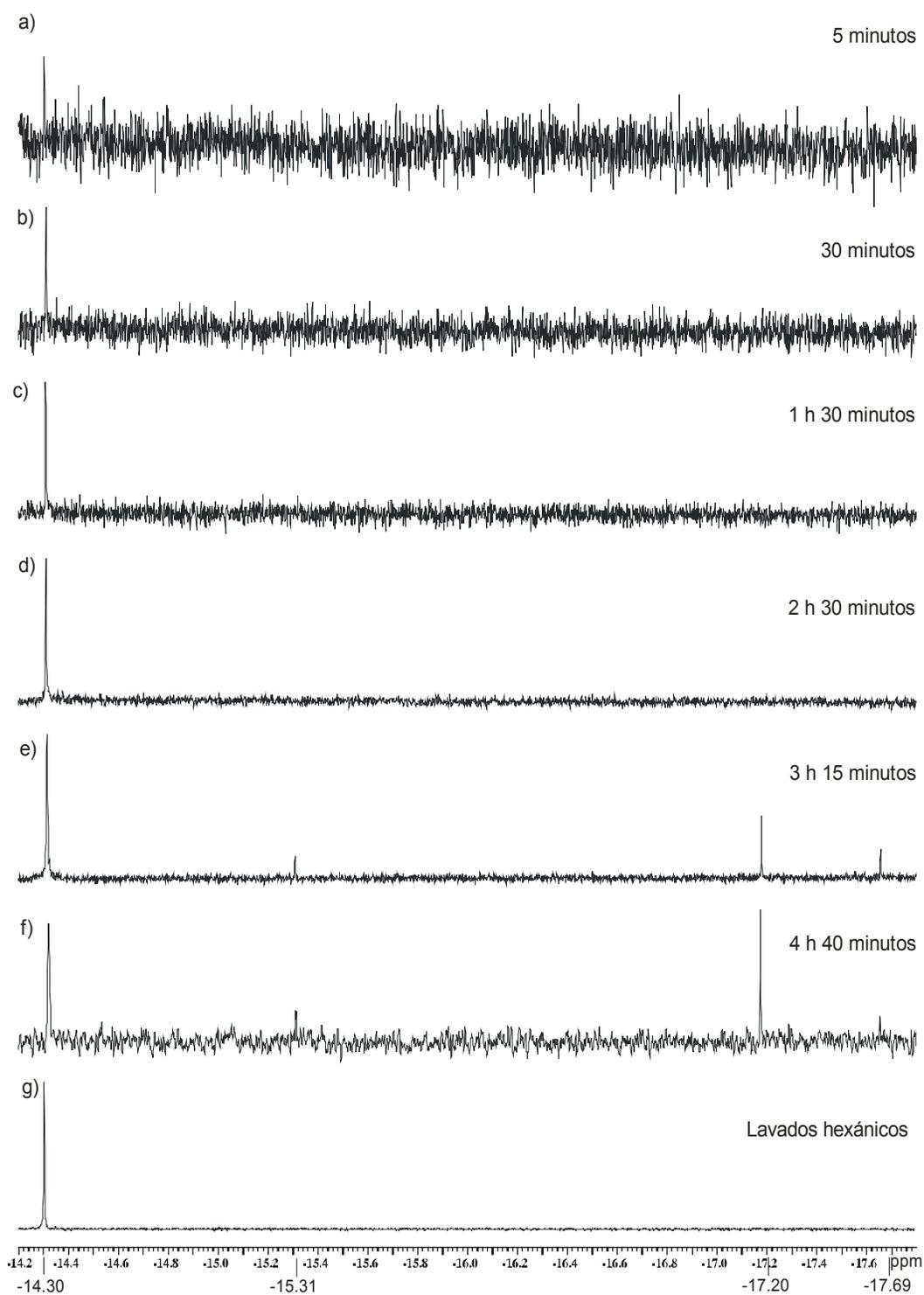


Figura II.10. Espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente del segundo seguimiento de la reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

Después de 4 horas 40 minutos de reacción, figura II.10f, la señal en -17.20 ppm presentó mayor intensidad que la señal en -14.30 ppm y las señales en -15.31 y -17.69 ppm la han disminuido. En ese momento se detuvo la reacción que se realizó en CDCl_3 al eliminar el exceso de ácido CF_3COOH extrayéndolo con agua y secando la fase orgánica con MgSO_4 , para realizar un último espectro de RMN de ^1H a esta fase, figura II.10g, en el cual se observó sólo la señal en -14.3 ppm que pertenece al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**), debido posiblemente a la inestabilidad de los compuestos protonados o a su transferencia a la fase acuosa.

En esta segunda reacción de protonación se realizaron algunos estudios de RMN de ^{31}P a temperatura ambiente en diferentes intervalos de tiempo como se muestra en la figura II.11.

En los primeros 35 minutos de reacción, figura II.11, se observó una pequeña señal en 33.8 ppm del compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y una señal muy intensa en 82.7 ppm del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**). Después de adicionar una mayor cantidad de ácido y una vez que han pasado 4 horas 45 minutos del inicio de la protonación, figura II.11, se observó la señal en 33.8 ppm como la de mayor intensidad, una señal en 72.8 ppm y de menor tamaño una señal en 82.7 ppm, además se observó un par de señales pequeñas y anchas en 77.7 y 71.4 ppm. Como ya se mencionó antes, la mezcla de reacción se extrajo con agua y lo que se mantuvo en la fase orgánica, figura II.11, presentó tres señales con los desplazamientos 33.8, 45.8 y 82.7 ppm para el espectro de RMN de ^{31}P que se obtuvo de la muestra.

Con base a lo observado en ambas reacciones de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) se puede concluir que dicho cúmulo en presencia de una cantidad moderada de ácido CF_3COOH conduce a la formación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**) como única especie protonada y la reacción puede proseguir por más tiempo sin que se observe la formación de otros compuestos que en su estructura posean hidruros metálicos.

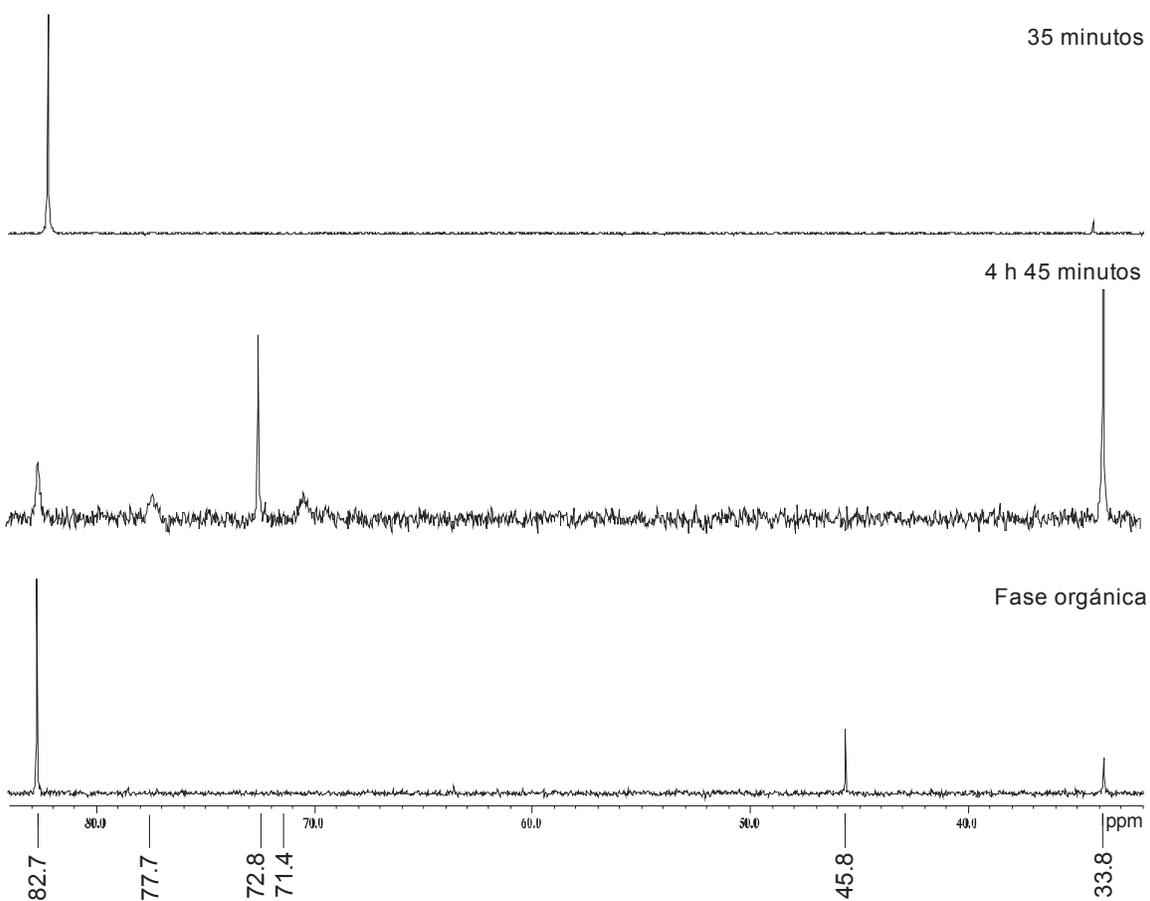


Figura II.11. Espectros de RMN de ^{31}P en CDCl_3 a temperatura ambiente del segundo seguimiento de la reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

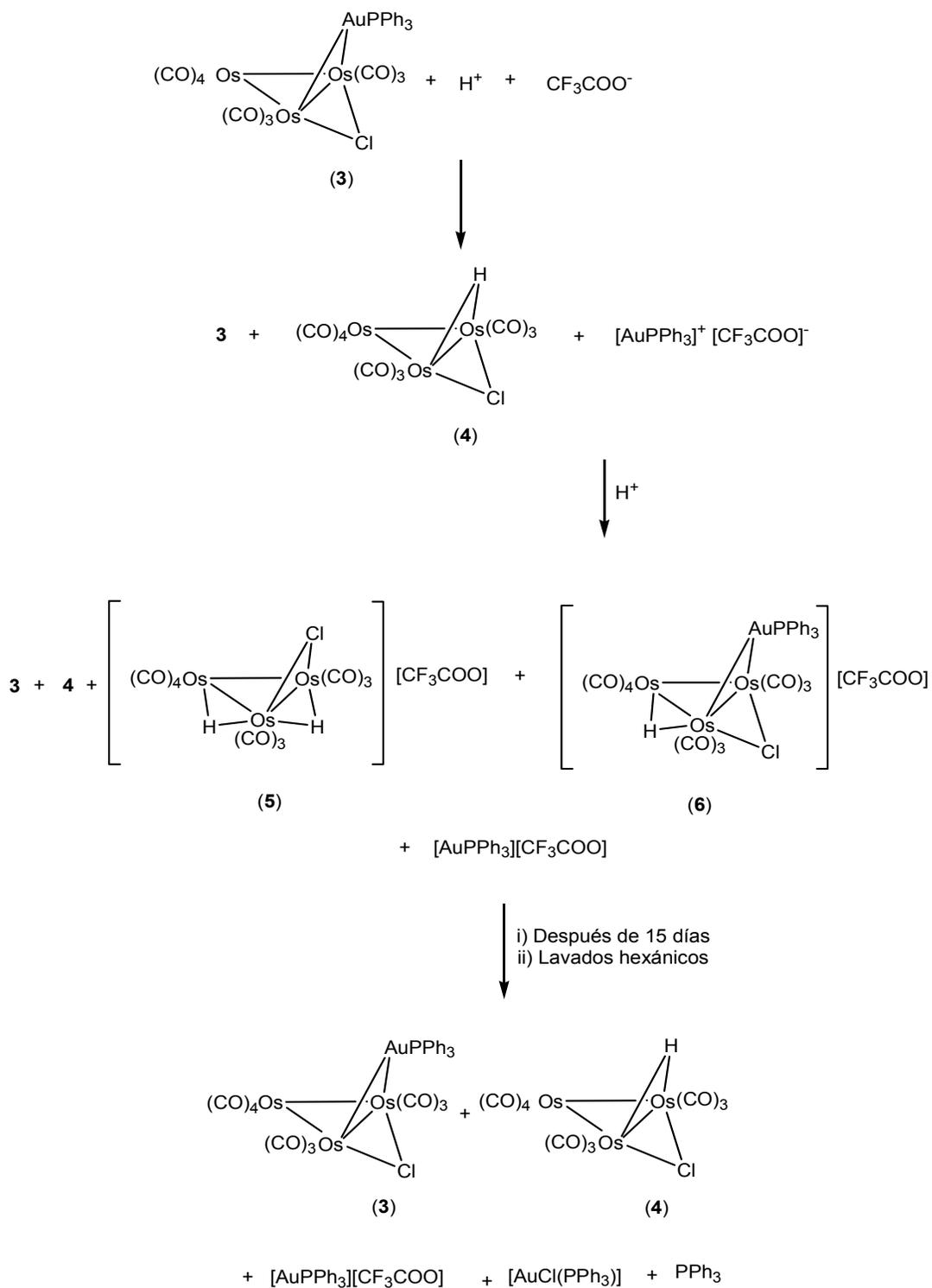
Sin embargo, cuando existe un exceso de ácido CF_3COOH en primer lugar se forma el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**), pero conforme la reacción avanza se puede ver que aparecen otras especies con hidruros metálicos, mismos que se trataron de aislar pero dada su inestabilidad no fue posible hacerlo, por lo que se propone con base a los estudios de RMN de ^1H que un posible compuesto es $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})][\text{CF}_3\text{COO}]$ (**5**) como resultado de una protonación del compuesto **4**, lo que explicaría a las señales dobles en -15.31 y -17.69 ppm debido a los 2 hidruros no simétricos en la estructura. La señal en -17.20 ppm y la señal en RMN de ^{31}P en 72.8 ppm corresponderían al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)][\text{CF}_3\text{COO}]$ (**6**), que se obtiene al protonar un enlace Os-Os del compuesto **3** sin la pérdida del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$.

Por otra parte se propone que la señal cuyo desplazamiento en ^{31}P es 45.8 ppm corresponda a la sal $[\text{AuPPh}_3]^+[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ que se genera al intercambiar y liberar el fragmento metálico $[\text{AuPPh}_3]^+$ del cúmulo **3** por el H^+ y cuyo contraión es la especie $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ presente en el medio, por eso su aparición es simultánea a la del cúmulo **4**.

Transcurridos 15 días de reacción y en exceso de ácido se puede llegar hasta la formación de los compuestos $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y PPh_3 libre ($\delta = 33.8\text{ppm}$ y -19.3 ppm en el espectro de ^{31}P). Sin embargo, después de dicho tiempo y bajo las condiciones establecidas sólo los cúmulos **3** y **4** se lograron aislar de la mezcla de reacción, por lo que se concluye que ambos compuestos son estables en medio ácido.

El resto de las señales observadas no pudieron ser asignadas a otro compuesto presente en la reacción por lo que se desconoce de la existencia de otros intermediarios y/o productos en la misma.

En base a los experimentos realizados fue posible realizar una propuesta de transformación de **3** en la reacción de protonación, la cual se muestra en el esquema II.6.



Esquema II.6. Propuesta de transformación para la reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3).

CAPÍTULO III

Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con el ligante 4-mercaptopiridina.

La reactividad de cúmulos metálicos con diferentes ligantes que contienen heteroátomos ha permitido realizar estudios comparativos entre diferentes especies metálicas, establecer patrones de reactividad y formas de coordinación.

En este capítulo se estudia la reacción de sustitución del ligante en el cúmulo homonuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) con la 4-mercaptopiridina (pyS). Se analizan los datos de carácter espectroscópico y estructural de los productos obtenidos. Así mismo se llevan a cabo las reacciones de termólisis e hidrogenación en uno de los productos obtenidos.

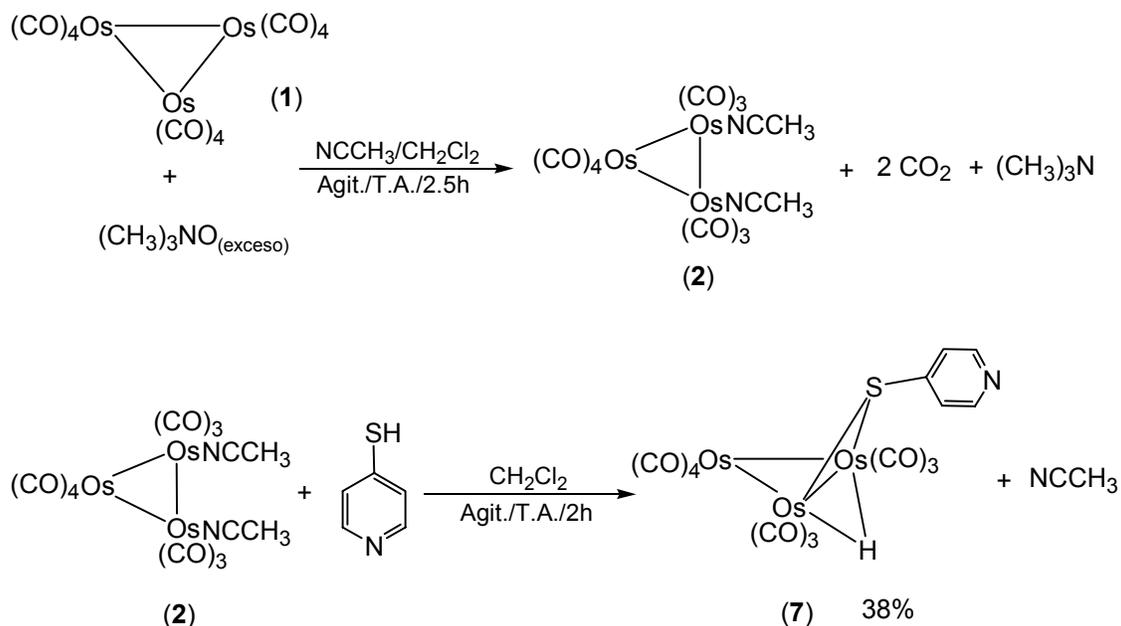
III.1 Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**).

Es muy útil emplear intermediarios que faciliten la síntesis de nuevos cúmulos, en este caso para el cúmulo de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) se ocupa el derivado activado bisacetónitrilo de triosmio, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) que experimenta reacciones de sustitución nucleofílica del grupo NCCH_3 por algún otro nucleófilo [56].

Dadas las características del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) se decidió emplearlo como intermediario en la reacción con el ligante mercaptoamina, esquema III.1.

Una vez formado el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) se percola la mezcla de reacción en una columna cromatográfica, con el fin de eliminar el exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$. A la solución resultante se le adicionó el ligante pyS en cantidad estequiométrica y se dejó agitar durante dos horas, esquema III.1. Después de transcurrido del tiempo de reacción,

se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo resultante se separó y purificó mediante CCF empleando una mezcla hexano:CHCl₃ 1:1 como eluyente obteniéndose al compuesto **7** en un 38% de rendimiento, se recupera 6% de materia prima y el resto corresponde a dos subproductos de la reacción que no pudieron ser identificados. esquema III.1.

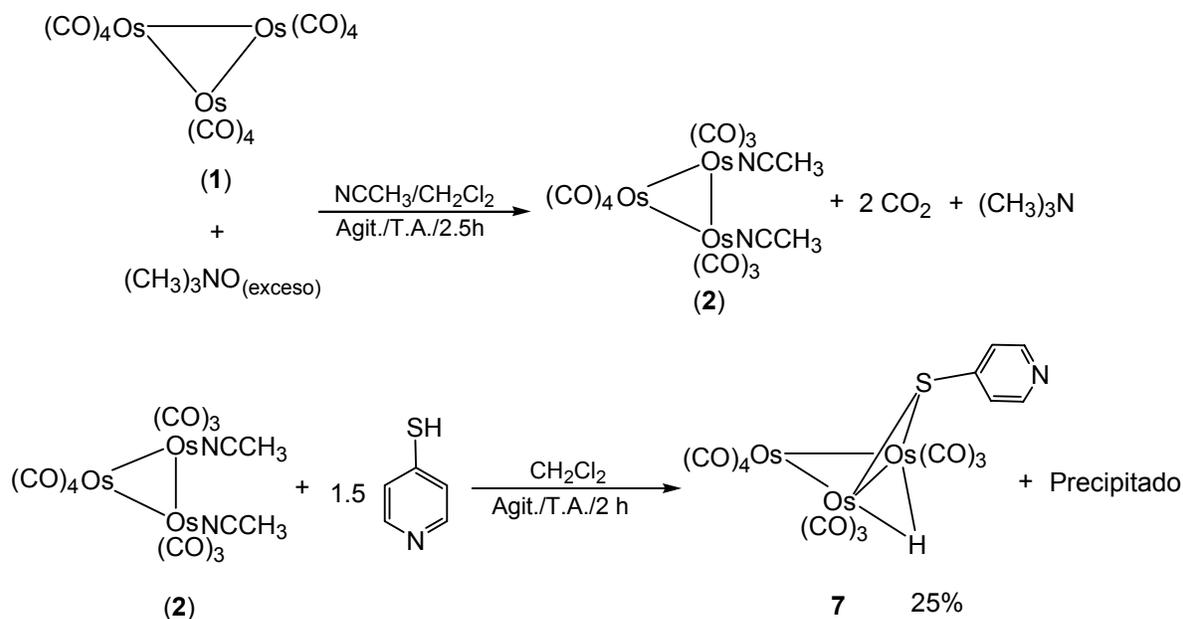


Esquema III.1. Esquema de reacción para la obtención del compuesto [Os₃(CO)₁₀(μ-H)(μ-SC₅H₄N)] (**7**).

El compuesto **7** fue el producto mayoritario de la reacción descrita y en él se observó la sustitución de los dos grupos NCCH₃ por el ligante pyS. La coordinación del grupo SC₅H₄N y la del H proveniente de éste es de forma puente al mismo enlace metal-metal. Esta propuesta se realizó con base a su caracterización espectroscópica y estructural, la cual se discute más adelante.

Para tratar de elevar el rendimiento del cúmulo **7** se varió la cantidad del ligante adicionado al cúmulo activado **2** en un 50% observándose que conforme la reacción avanzaba la solución se volvía turbia. Al cabo de dos horas se evaporó el disolvente bajo

resión reducida y se observó un sólido pegado en las paredes del matraz. La parte soluble de este sólido permitió separar y purificar mediante CCF al compuesto 7, debido a la presencia del anteriormente mencionado sólido el rendimiento disminuyó en un 13%, esquema III.2.



Esquema III.2. Esquema de reacción para la obtención del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

El sólido observado fue el producto mayoritario y debido a su porcentaje insolubilidad en la mayoría de los disolventes con excepción de DMSO no pudo realizarse su caracterización espectroscópica.

III.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

Las bandas de vibración para los grupos CO del espectro de IR se muestran en la tabla III.1. Se aprecia una disminución en el número de bandas de vibración, lo cual pudiera ser atribuido a un cambio en la simetría local debido a la presencia de los sustituyentes.

Compuesto	IR ν_{CO} [cm^{-1}]
-----------	---

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7)	2111 (m), 2060 (f), 2003 (f, a), 1973(f, a).
---	---

Tabla III.1 Datos de infrarrojo del compuesto **7**, (f, a) fuerte y ancha, (f) fuerte, (m) media.

Los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C se presentan en la tabla III.2. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** a temperatura ambiente, figura III.1, muestra una señal en -17.3 ppm para el hidruro metálico.

Compuesto	^1H δ (ppm)	^{13}C - ^1H δ (ppm) [$^1\text{J}^{13}\text{C}-^1\text{H}$ (Hz)]	
7	-17.19 (s)(M-H-M)	180.4 CO	156.1 (s) C_i
	$^1\text{J}^{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 33.0$ Hz	179.6 CO	149.8 (dm) [182.7] CH
	$^2\text{J}^{\text{H}-^{13}\text{C}} = 11.0$ Hz	175.6 (d) CO	126.1 (dm) [156.3] CH
		$^2\text{J}^{13\text{C}-^1\text{H}} = 2.3$ Hz	156.1 (a) C_i
	8.51 $\text{CH}_{\text{XX}'}$	173.4 CO	
	7.19 $\text{CH}_{\text{AA}'}$	171.5 (d) CO	
	$\text{J}_{\text{AA}'} = 5.5$ Hz	$^2\text{J}^{13\text{C}-^1\text{H}} = 2.3$ Hz	
	$\text{J}_{\text{XX}'} = 1.3$ Hz	168.7 (d) CO	
	$\text{J}_{\text{AX}}, \text{J}_{\text{A}'\text{X}'} = 6.2$ Hz	$^2\text{J}^{13\text{C}-^1\text{H}} = 10.8$ Hz	

Tabla III.2 Datos de RMN de ^1H y ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **7**.

(s) simple, (d) doble, (dm) doble de múltiples,

La señal de hidruro metálico tiene acoplamiento con ^{187}Os y ^{13}C a 1 y 2 enlaces respectivamente lo cual se observa a través de las satélites de dicha señal, en este compuesto, también fue posible determinar el desplazamiento isotopomérico $^2\Delta^{13/12}\text{C}$, el cual tiene un valor de +2.80 ppb.

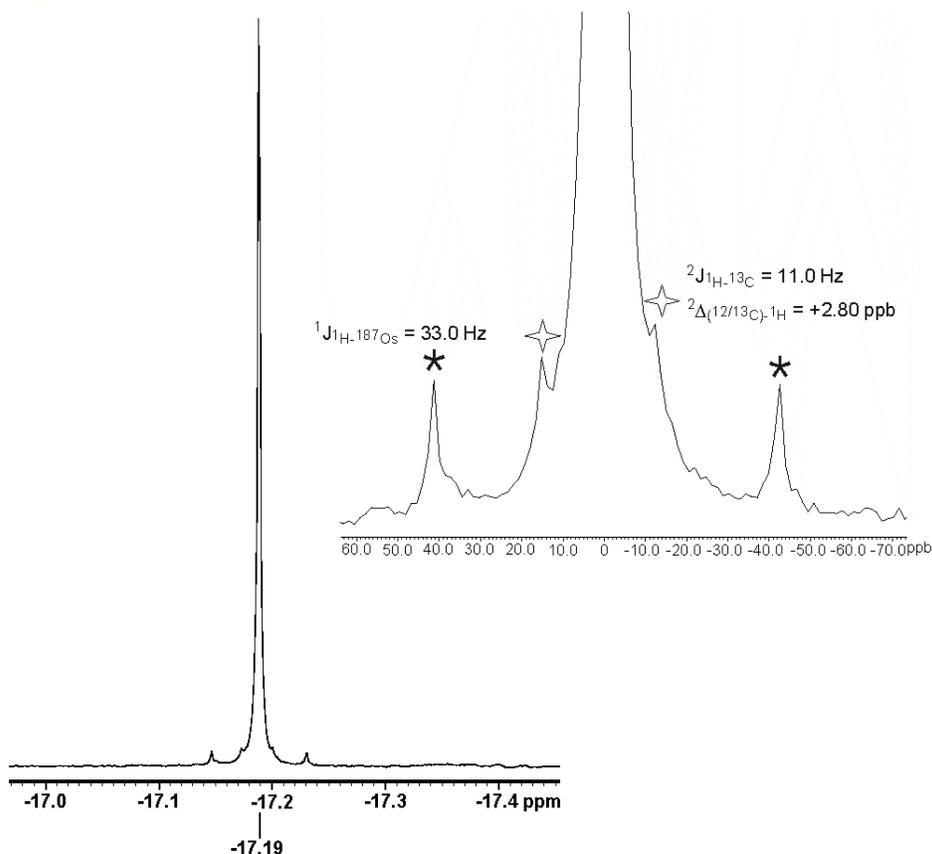


Figura III.1 Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente correspondiente al hidruro del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

En el espectro de ^1H , se observaron dos juegos de señales para el anillo piridínico en 7.19 y 8.51 ppm los cuales corresponden a un sistema del tipo $\text{AA}'\text{XX}'$, figura III.2a, en donde los protones A y A' o X y X' son químicamente equivalentes pero magnéticamente no equivalentes. Para este sistema se presentan cuatro constantes de acoplamiento: $J_{\text{AA}'}$, J_{AX} , $J_{\text{A}'\text{X}'}$ y $J_{\text{XX}'}$ que con el fin de asegurar una asignación correcta se calcularon mediante un programa de simulación de espectros de RMN [62], obteniendo los siguientes valores: $J_{\text{AA}'} = 5.5$ Hz, $J_{\text{AX}} = 6.2$ Hz, $J_{\text{A}'\text{X}'} = 6.2$ Hz y $J_{\text{XX}'} = 1.3$ Hz. El espectro simulado se muestra en la figura III.2b.

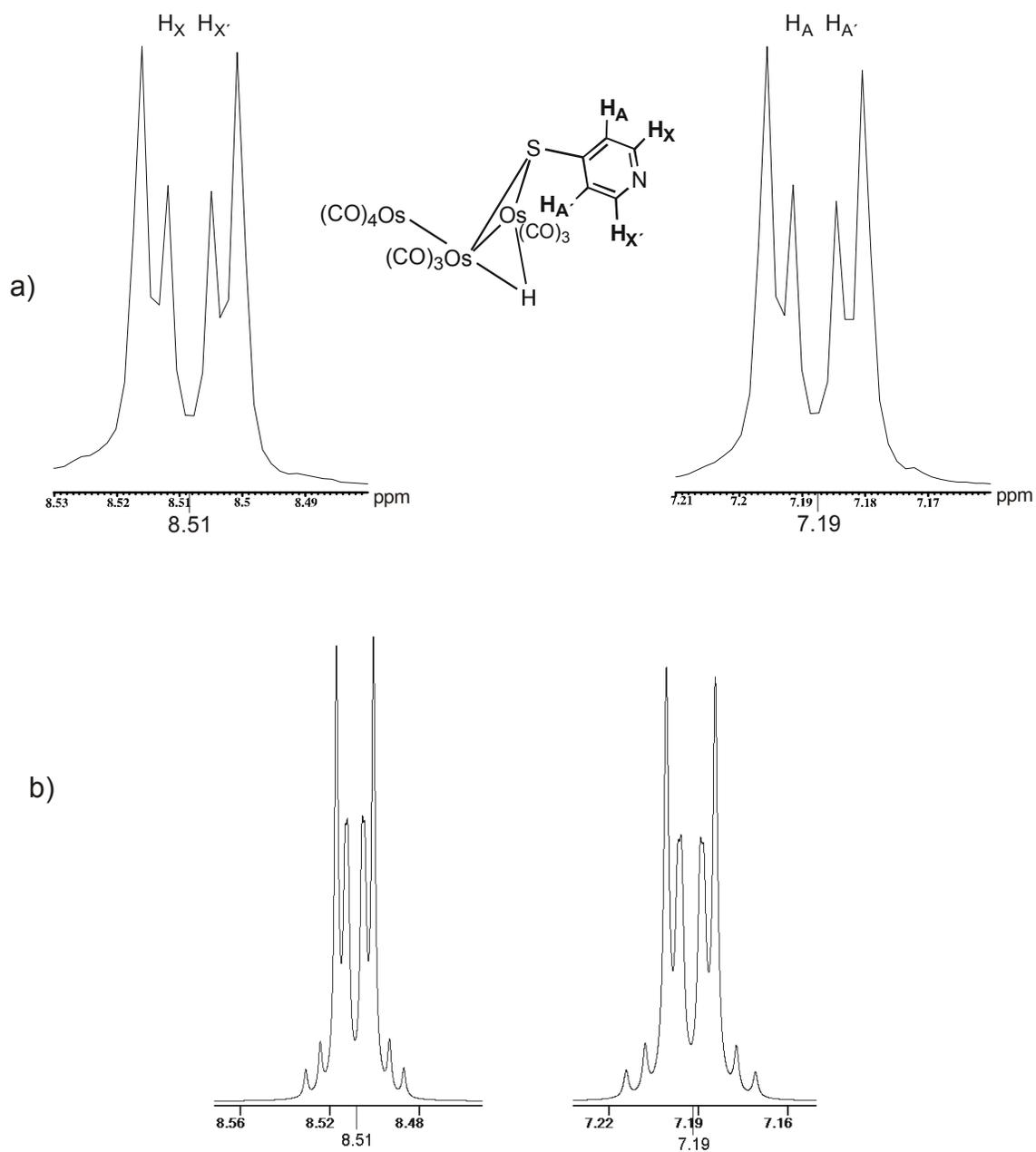


Figura III.2. a) Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ a temperatura ambiente del sistema $AA'XX'$ de los protones del anillo piridinico del compuesto $[Os_3(CO)_{10}(\mu-H)(\mu-SC_5H_4N)]$ (7). b) Espectro simulado.

La asignación de las señales se realizó por comparación con la literatura [63], y se determinó que la señal a frecuencias mayores en 8.51 ppm corresponde a los H_{XX'}, los cuales serían los hidrógenos unidos al carbono más cercano al átomo de nitrógeno y la señal en 7.19 ppm corresponde a los H_{AA'}, unidos al carbono más cercano al átomo de azufre, figura III.2

En el espectro de RMN de ¹³C del compuesto **7** a temperatura ambiente se observaron 2 señales para los C-H del heterociclo piridínico y 6 señales para los carbonos de los grupos CO. Al igual que para el compuesto **4** el espectro de ¹³C-¹H permitió la asignación de las señales en la zona carbonílica, las cuales se muestran en la figura III.3.

Las señales en 180.4 y 179.6 ppm pertenecen a los C₅O y C₆O axiales de la unidad [Os(CO)₄] en el cúmulo y que por su ambiente químico son diferentes y en 173.4 ppm está la señal para los C₄O ecuatoriales de la misma unidad, las señales en 175.6 y 171.5 ppm en el espectro de ¹³C-¹H muestran acoplamiento con el hidruro con una ²J_{13C-1H} de 2.3 Hz, que como se vió antes, corresponde a los carbonos C₁ y C₃ en posición *cis* al átomo de hidrógeno y la señal en 168.7 ppm se asigna a los grupos C₂O en posición *trans* a los enlaces Os-H debido a que su acoplamiento con ¹H tiene una ²J_{13C-1H} de 10.8 Hz, mostrando que estos acoplamientos son sensibles a la disposición espacial de los núcleos involucrados.

Mediante un espectro HETCOR, figura III.4, fue posible la asignación inequívoca de los carbonos correspondientes a los C-H de los hidrógenos H_{AA'} y los H_{XX'} del anillo piridínico.

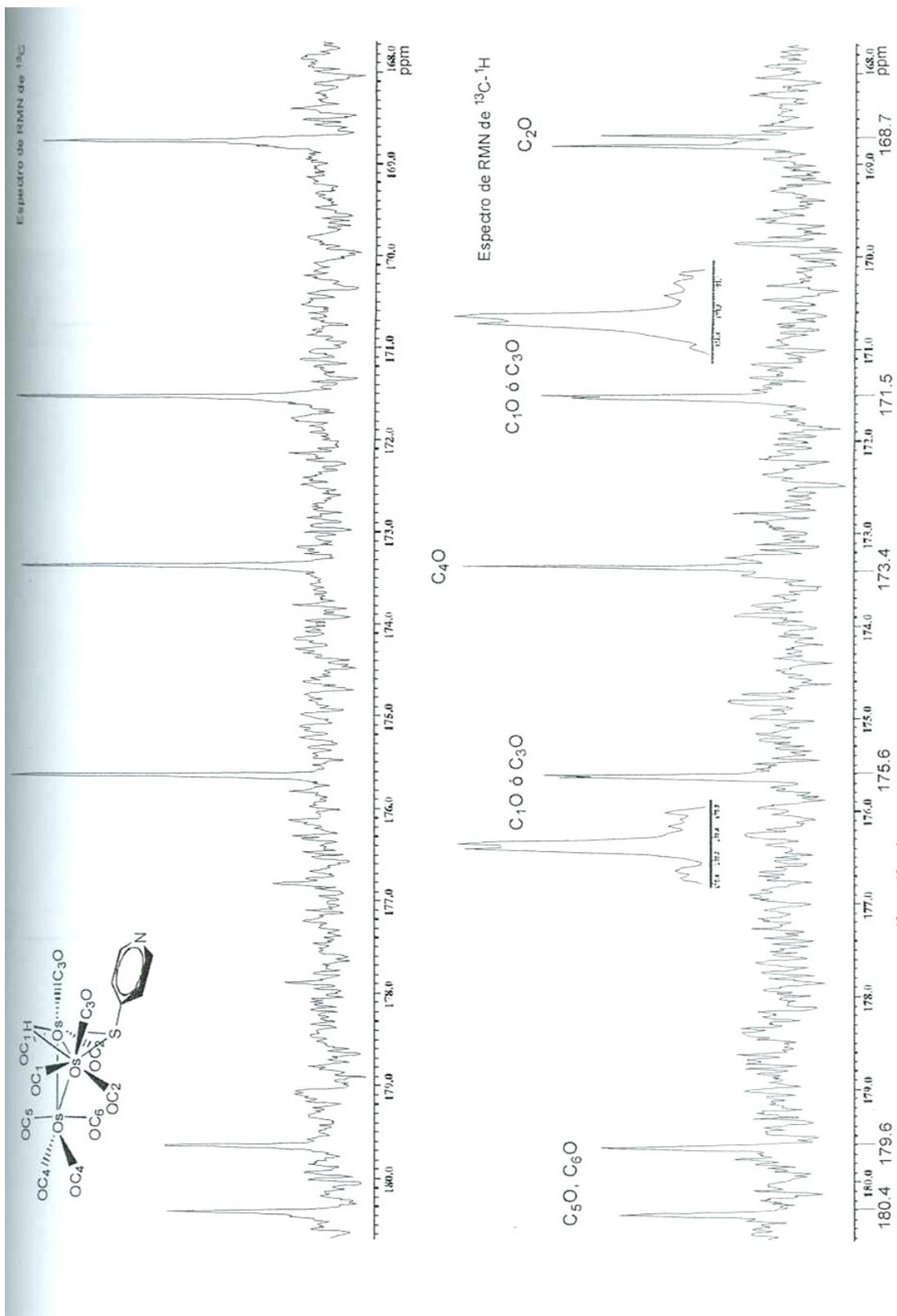


Figura III.3. Espectros de RMN de ^{13}C y ^1H en CDCl_3 a T. A. para la zona de carbonilos del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

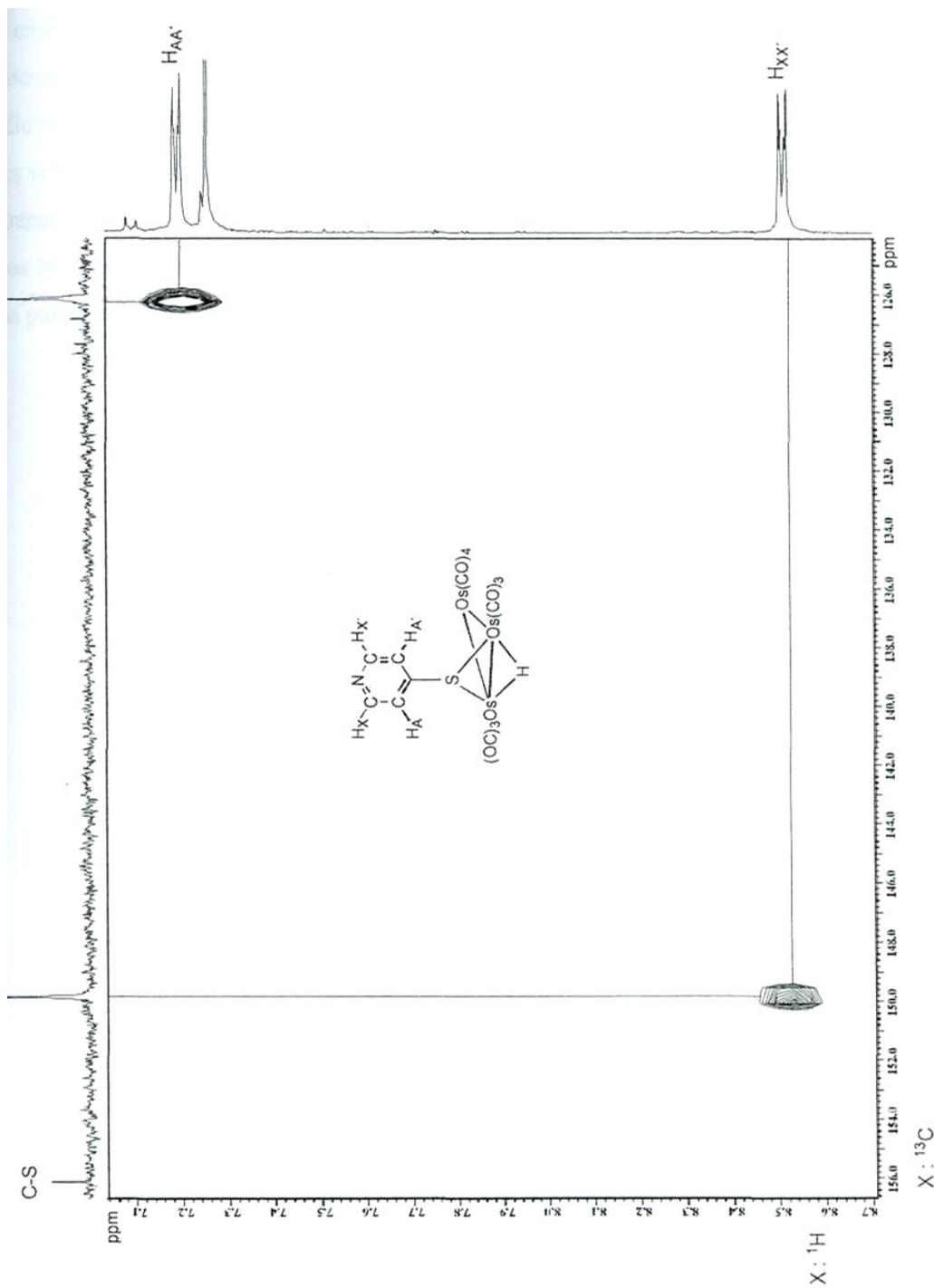


Figura III.4. Espectro HETCOR en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

III.1.2 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

Los cristales adecuados para llevar a cabo un estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **7** se obtuvieron de una mezcla de CHCl_3 /hexano. Con este estudio se corroboró su estructura encontrándose dos moléculas en la unidad asimétrica, las cuales se muestran en la figura III.4. La posición de los átomos de H se calculó mediante el programa Xhydex [61]. Con la estructura se establece que hubo una sustitución de los dos grupos NCCH_3 por el ligante mercaptopiridina y el hidrógeno de éste, coordinándose de forma puente entre dos átomos de osmio, figura III.5.

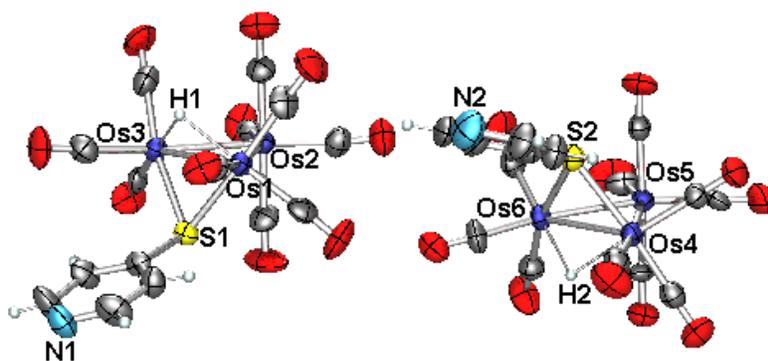


Figura III.4. Moléculas encontradas en la unidad asimétrica del cristal para el compuesto **7**.

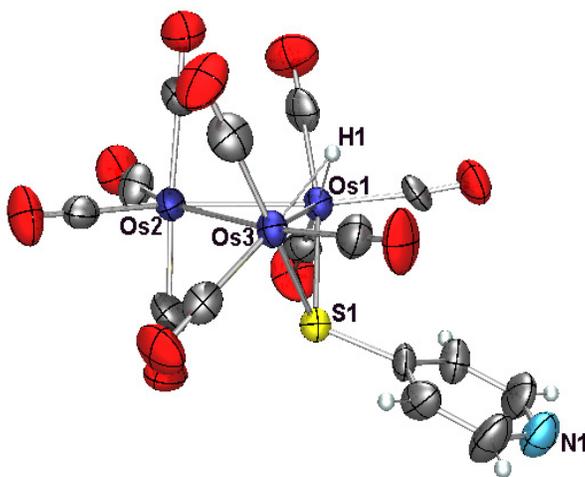


Figura III.5. Estructura de rayos X del compuesto **7**.

No se encontraron diferencias significativas entre las distancias y ángulos de enlace más importantes de las dos moléculas de la celda unitaria, las cuales se muestran en las tablas III.3 y III.4. El compuesto tiene una simetría C_s y es un cúmulo de 48 electrones. La distancia promedio para el enlace Os-S es de 2.418 Å, similar a algunos compuestos descritos en la literatura, por ejemplo en el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\text{SOC}_{14}\text{H}_{11})]$ [64] y el promedio para el enlace Os-Os es de 2.862 Å. La distancia entre los átomos de osmio que contienen a los puentes es mayor a las otras dos.

Distancias de enlace [Å]			
molécula 1		molécula 2	
Os(1)-S(1)	2.413(3)	Os(4)-S(2)	2.414(3)
Os(3)-S(1)	2.424(3)	Os(6)-S(2)	2.420(3)
Os(1)-Os(2)	2.8603(9)	Os(4)-Os(5)	2.8590(8)
Os(2)-Os(3)	2.8558(8)	Os(5)-Os(6)	2.8599(9)
Os(1)-Os(3)	2.8687(10)	Os(4)-Os(6)	2.8680(10)

Tabla III.3. Distancias de enlace selectas de las moléculas 1 y 2 de la unidad asimétrica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

Ángulos de enlace [°]			
molécula 1		molécula 2	
Os(3)-Os(2)-Os(1)	60.25(3)	Os(6)-Os(5)-Os(4)	60.20(3)
Os(2)-Os(3)-Os(1)	59.95(3)	Os(5)-Os(6)-Os(4)	59.92(3)
Os(1)-S(1)-Os(3)	72.75(8)	Os(4)-S(2)-Os(6)	72.79(9)
Ángulos diedros [°]			
Os(1)-Os(2)-Os(3) y Os(1)-Os(3)-S(1)	-103.51(0.08)	Os(4)-Os(5)-Os(6) y Os(4)-Os(6)-S(2)	101.83(0.09)

Tabla III.4. Ángulos de enlace y diedros selectos de las moléculas 1 y 2 de la unidad asimétrica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

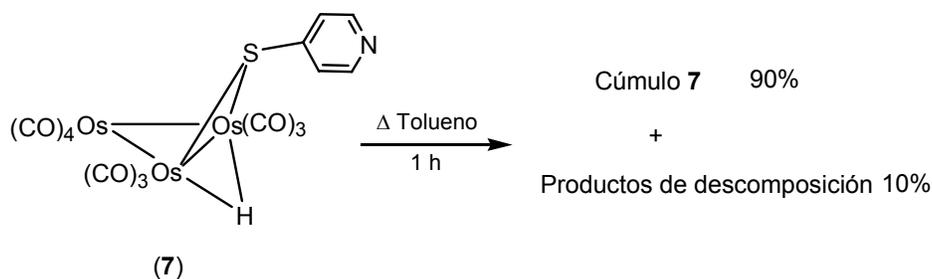
Para el caso de los ángulos no hubo modificaciones para las aperturas del triángulo de osmio. Por otra parte el ángulo de enlace Os-S-Os es muy parecido al encontrado en el

compuesto **4** para el ángulo Os(3)-Cl(1)-Os(2) y esto puede deberse a que la distancias de enlace Os(2)-Os(3) en **4** y la de Os(1)-Os(3) en **7** son bastante parecidas.

Los ángulos diedros entre los planos de los átomos de osmio y el átomo de azufre presentes en las dos moléculas de la unidad asimétrica son menores que los encontrados en el compuesto **4**, lo cual puede ser atribuido a un menor efecto de repulsión electrónica del par libre sobre el átomo de azufre, respecto de los pares libres de los átomos de oxígeno de los grupos carbonilo, que la repulsión con los pares libres del átomo de cloro.

III.2 Termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**).

Como se dijo en el capítulo anterior un aspecto importante a considerar es la estabilidad térmica de los compuestos, lo cual amplía la información sobre la fuerza del enlace de los sustituyentes en el cúmulo, ya que los ligantes pueden ayudar a estabilizar la estructura para no permitir su fragmentación. Conforme a lo anterior también se realizó un tratamiento térmico para el cúmulo **7**, esquema III.3.



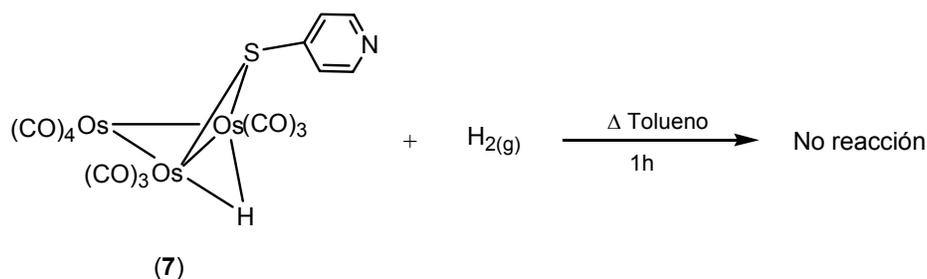
Esquema III.3. Reacción de termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**).

Los estudios de RMN de ^1H de la mezcla de reacción, no mostraron evidencia de subproductos de reacción que contuvieran al ligante piridínico. La reacción se separó mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente recuperándose el 90 % de compuesto **7**. Con estos resultados se concluye que el compuesto **7** es estable a

elevadas temperaturas en un tiempo corto de reacción, lo cual puede ser debido a los sustituyentes coordinados de manera puente en el cúmulo.

III.3 Reacción de hidrogenación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

Otra reacción que se llevó a cabo con el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7) fue una hidrogenación con gas H_2 a reflujo de tolueno durante 1 hora, esquema III.4, ya que se sabía de la estabilidad térmica del compuesto se esperaba obtener otros compuestos con hidrógeno o incorporar más átomos de H al cúmulo 7. Sin embargo, ninguna de las propuestas anteriores fueron confirmadas al realizar un espectro de ^1H después de ocurrida la reacción.



Esquema III.4. Reacción de hidrogenación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

En conclusión el cúmulo 7 es estable a elevadas temperaturas e inerte a la coordinación de átomos de hidrógeno por métodos térmicos, dando como resultado una baja reactividad del compuesto.

CAPÍTULO IV

Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ con el ligante 4-mercaptopiridina.

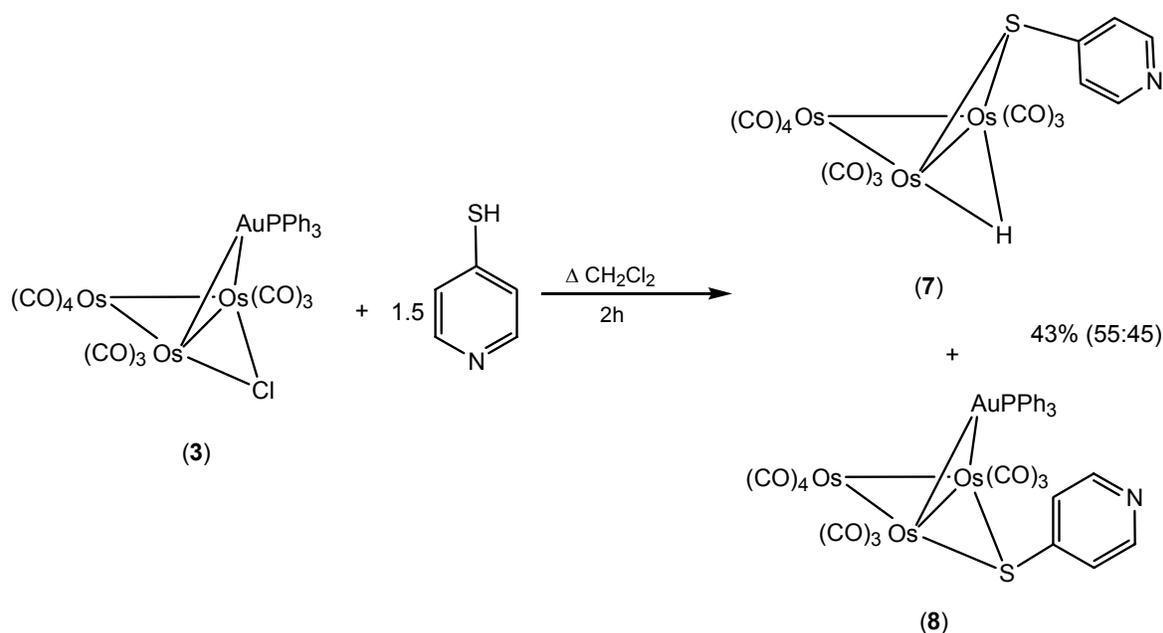
La reactividad del cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) fue evaluada con el ligante 4-mercaptopiridina. Los resultados obtenidos sirvieron de comparación con los ya observados para el cúmulo homonuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**), presentados en el capítulo anterior, para establecer las diferencias de reactividad que puede proveer un enlace entre dos átomos metálicos diferentes dentro de la estructura del cúmulo.

En este capítulo se describe la reacción del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) con la 4-mercaptopiridina (pyS) bajo condiciones de reacción suaves. Asimismo, se describe el análisis espectroscópico realizado a los compuestos obtenidos y la reacción de termólisis de uno de los productos.

IV.1 Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

El cúmulo heteronuclear **3** y un exceso del ligante 4-mercaptopiridina y (1:1.5) se llevaron a reflujo de CH_2Cl_2 bajo atmósfera de N_2 durante 2 horas. Al término de la reacción se formaron los compuestos, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**). Los productos obtenidos fueron separados y purificados por CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente, los rendimientos se muestran en el esquema IV.1.

En el compuesto **8** se observó la sustitución del átomo de Cl puente por el fragmento del ligante $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ en la misma posición conservándose el fragmento de $[\text{AuPPh}_3]$, el cual sería el producto de sustitución esperado. Esto se propuso de acuerdo a la caracterización espectroscópica que se discutirá más adelante.

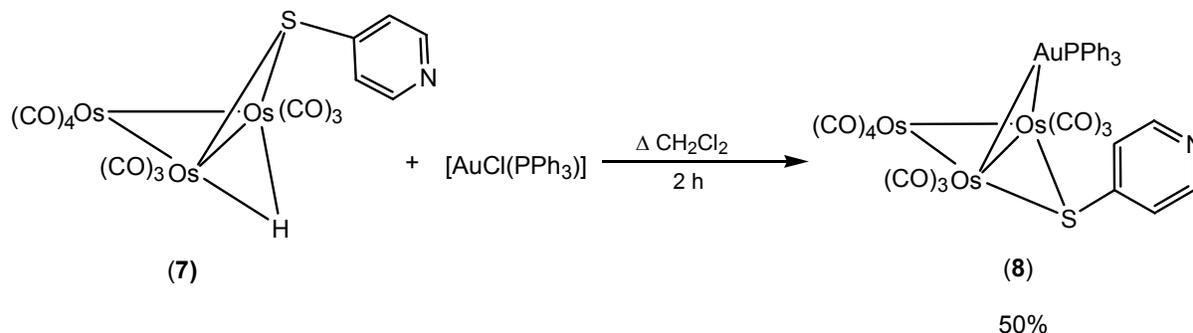


Esquema IV.1. Esquema de reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) y el ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$.

En la reacción también se forma el compuesto **7** como producto mayoritario de la reacción. En éste no sólo existe la sustitución del ligante pyS, sino que además hay un intercambio del fragmento metálico $[\text{AuPPh}_3]$ por un hidruro puente. La presencia de H^+ en el medio de reacción proviene de la ruptura del enlace S-H del ligante. Se recuperó un 26 % de materia prima y el restante 31 % correspondió a dos subproductos de la reacción que no pudieron ser caracterizados dada su inestabilidad.

Los iones H^+ y $[\text{AuPPh}_3]^+$ son fragmentos isolobales, por lo cual se propuso que a partir del compuesto **7** se podría obtener **8** en presencia del compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y de esta forma se tendría una ruta alterna para sintetizar el cúmulo **8**. Para confirmar la propuesta se colocaron cantidades estequiométricas de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ en solución de CH_2Cl_2 y se llevó a reflujo durante 2 horas, esquema IV.2.

Al cabo de dicho tiempo la solución inicial amarillo pálido cambió su color a naranja, denotando la mezcla de los compuesto **7** y **8**, hecho que se confirmó con un estudio de RMN de ^1H realizado a la mezcla de reacción.



Esquema IV.2. Esquema de reacción entre el cúmulo **7** y el compuesto [AuCl(PPh₃)].

IV.1.1 Caracterización espectroscópica de [Os₃(CO)₁₀(μ-AuPPh₃)(μ-SC₅H₄N)] (**8**).

Las bandas de vibración en la zona de carbonilos del compuesto **8** se muestran en la tabla IV.1. Las bandas en el compuesto **8** se encuentran ligeramente desplazadas a frecuencias más bajas respecto del compuesto **7** lo que podría sugerir que existe una mayor retrodonación hacia los ligantes CO en **8** que en **7**, posiblemente debido al cambio del ligante hidruro por el fragmento AuPPh₃.

Compuesto	IR ν_{CO} [cm ⁻¹]
Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-AuPPh ₃)(μ-SC ₅ H ₄ N) (8)	2093 (f), 2070 (d), 2035 (mf), 2005 (mf), 1971 (h, f), 1960 (f)

Tabla IV.1 Datos de infrarrojo del compuesto **8**. (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (d) débil, (h, f) hombro fuerte.

Al realizar un análisis comparativo de los datos de IR en la zona carbonílica de los compuestos obtenidos, tabla IV.2, se observó que en general la frecuencia a la que aparecen las bandas de vibración del grupo CO se desplazaron de la siguiente forma $3 \approx 8 < 4 \approx 7$ lo que indicaría que existe una mayor densidad electrónica en los cúmulos **3** y **8** respecto de **4** y **7**, por lo tanto una mayor retrodonación en los cúmulos con oro. En los cúmulos

heteronucleares **3** y **8** esta tendencia puede estar asociada al hecho de que el átomo de Au posee una mayor densidad electrónica que el átomo de H, la cual es donada al cúmulo metálico.

Compuesto	IR intervalo de la ν_{CO} [cm^{-1}]
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3)	2095 - 1961
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8)	2093 - 1960
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (4)	2116 - 1980
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7)	2111 - 1973

Tabla IV.2. Datos de infrarrojo de los compuestos **3**, **4**, **7** y **8**.

Por otro lado, se puede utilizar la frecuencia de vibración del grupo CO para comparar los efectos electrónicos de otro ligante en una serie de compuestos en donde sólo cambia uno de los sustituyentes. Por lo tanto, se pueden comparar los efectos de los ligantes Cl^- y $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}^-$ tanto en los cúmulos heteronucleares como en los homonucleares.

Dichos efectos no son tan apreciables en los cúmulos heteronucleares **3** y **8**, pero en los homonucleares **4** y **7** es visible que la presencia del cloro en la estructura desplaza las bandas a frecuencias mayores y con estos desplazamientos se puede correlacionar el grado de retrodonación sobre el ligante CO e inferir la densidad electrónica que puede estar presente sobre los átomos de osmio que contiene a los ligantes coordinados de manera puente

De tal forma que se puede deducir que la densidad electrónica sobre dichos átomos metálicos es menor cuando el Cl^- está coordinado a la estructura que cuando lo está el $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}^-$ efecto posiblemente atribuible a la mayor electronegatividad del Cl que del S, además del efecto inductivo que presenta el sustituyente aromático sobre este último.

Los desplazamientos químicos obtenidos del estudio de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P en CDCl_3 se encuentran en la tabla IV.3.

Compuesto	^1H δ (ppm)	^{31}P δ (ppm)	^{13}C - ^1H δ (ppm) [$^1\text{J}^1\text{H}$ - ^{13}C (Hz)]
8	7.51 (m) (C_6H_5) 8.35 $\text{CH}_{\text{XX}'}$ 7.37 $\text{CH}_{\text{AA}'}$ JAA' = 5.5 Hz JXX' = 1.3 Hz JAX , JA'X' = 6.2 Hz	85.3	183.4 CO 182.9 CO 182.1 CO 181.6 CO 176.2 CO 172.6 (d) CO $^3\text{J}^{13}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.0$ Hz 134.0 (ddt) [162.2] C_m $^3\text{J}^{13}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 14.6$ Hz $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 5.8$ Hz 131.5 (dtd) [161.8] C_p $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 6.2$ Hz $^4\text{J}^{13}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 2.3$ Hz 131.2 (dt) C_i $^1\text{J}^{13}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 47.7$ Hz $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 6.9$ Hz 129.4 (ddd) [163.0] C_o $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.7$ Hz $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 5.8$ Hz 149.4 (dd) [180.0] $\text{CH}_{\text{XX}'}$ $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 12.3$ Hz 128.1 (ddd) [164.9] $\text{CH}_{\text{AA}'}$ $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 9.2$ Hz $^3\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 4.6.2$ Hz 156.0 (t) C_i^* $^2\text{J}^{13}_{\text{C}-^1\text{H}} = 7.3$ Hz

Tabla IV.3. Datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P para el compuesto **8**. (m) múltiple, (t) triple, (dd) doble de dobles, (dt) doble de triples, (ddd) doble de doble de dobles, (ddt) doble de doble de triples, (dtd) doble de triple de dobles.

En el espectro de ^1H para el compuesto **8** a temperatura ambiente se observó una señal múltiple en 7.49 ppm perteneciente a los protones de los anillos bencénicos de la fosfina así como, un juego de señales en 8.35 y 7.37 ppm correspondientes a un sistema del tipo AA'XX' para el anillo piridínico de manera similar al compuesto **7** como se muestra en la figura IV.1a. Las cuatro constantes de acoplamiento fueron calculadas mediante el programa de simulación de espectros de RMN [62]. El espectro simulado se muestra en la figura IV.1b.

La RMN de ^{31}P para el compuesto **8** a temperatura ambiente muestra una señal simple en 85.3 ppm indicando que el fragmento $[\text{AuPPh}_3]$ se mantiene unido al cúmulo trinuclear de osmio.

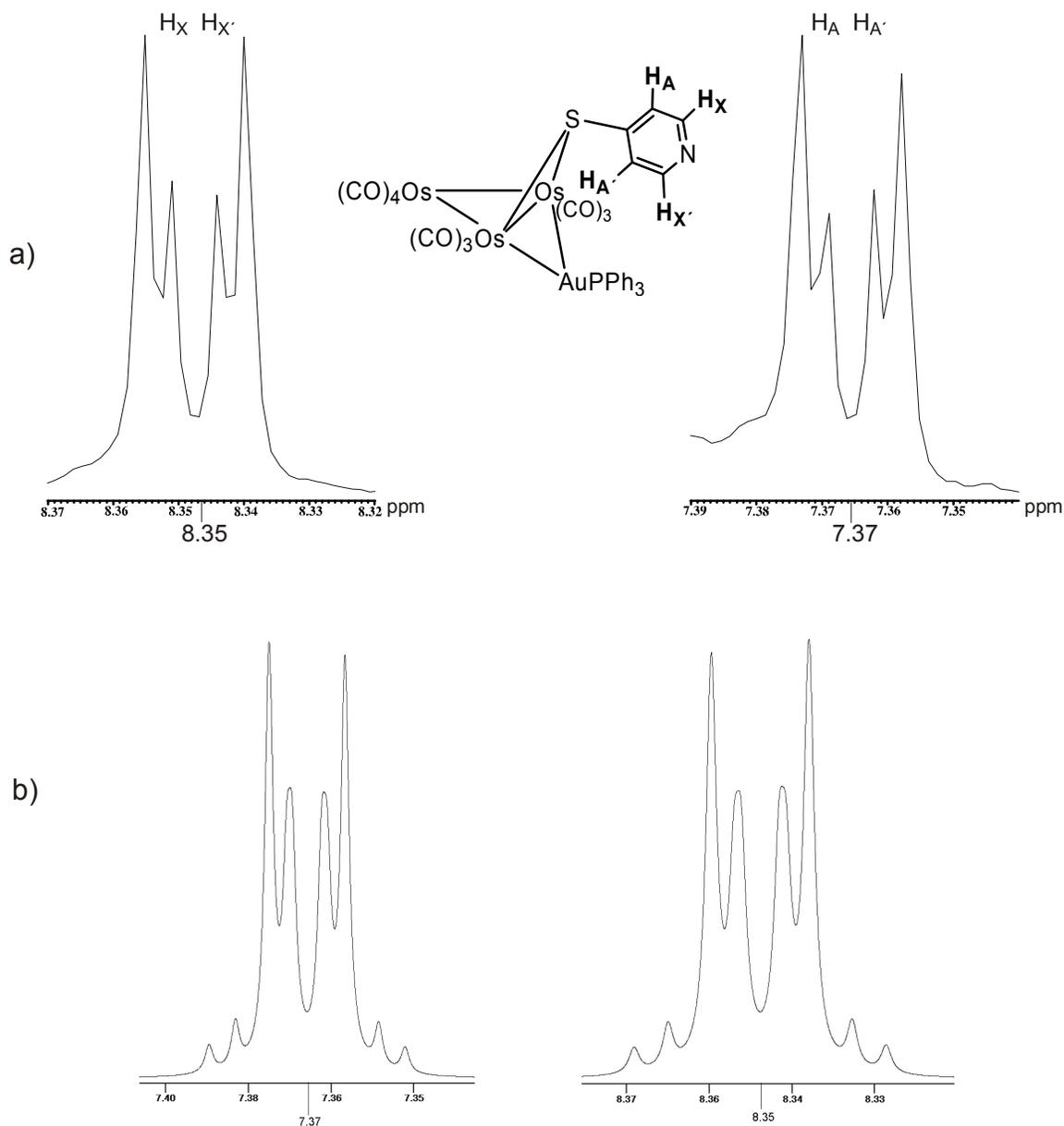


Figura IV.1. Sistema AA'XX' observado para los protones del anillo piridínico del compuesto $[Os_3(CO)_{10}(\mu-AuPPh_3)(\mu-SC_5H_4N)]$ (**8**).

En el espectro de RMN de ^{13}C desacoplado de 1H para el compuesto **8** a temperatura ambiente se observan 6 señales para los carbonilos metálicos de manera similar al compuesto **3**, por simetría esas señales corresponderían a seis diferentes tipos de carbonilos como se muestra en la figura IV.2. De manera similar al compuesto **3**, no fue posible

asignar inequívocamente todas y cada una de las señales que corresponderían a las 6 señales observadas en el espectro, pero se puede asignar que la señal doble en 172.6 ppm con una ${}^2J^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}$ de 10.0 Hz corresponde al C_2 que ocuparía la posición *trans* al átomo de Au, las señales en 183.4 y 182.9 ppm corresponden a los C_5 y C_6 y las señales restantes en 182.1, 181.6 y 176.2 ppm corresponden a los restantes CO, debido a la intensidad relativa de las señales de ${}^{13}\text{C}$. Además se observan las señales correspondientes a los carbonos *orto*, *meta*, *para* e *ipso* de los fenilos de la trifenilfosfina, estas señales en el espectro desacoplado se observan como señales dobles debido a que también presenta acoplamientos con el átomo de fósforo, tal y como se ve para el cúmulo de partida **3**.

La resolución de las señales en el espectro de ${}^{13}\text{C}$ acoplado a ${}^1\text{H}$, figura IV.2, permite la asignación de las señales así como la obtención de las constantes de acoplamiento ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$ y nuevamente mediante las correlaciones presentes en el espectro HETCOR, figura IV.3 fue posible la asignación inequívoca de los carbonos de los C-H para los $\text{H}_{\text{AA}'}$ y los $\text{H}_{\text{XX}'}$ del anillo piridínico.

En la figura IV.4 se muestran de manera comparativa los desplazamientos químicos y la asignación de las señales de ${}^{13}\text{C}$ de la zona carbonílica para los compuestos **4**, **7**, **3** y **8**. En donde se puede observar que la señal del C_2 desplazada a frecuencias bajas corresponde a los CO en posición *trans* al átomo de H para **4** y **7** y al átomo de Au para **3** y **8**, así como las señales asignadas como C_5 y C_6 desplazadas a frecuencias más altas corresponderían a los dos CO axiales (no equivalentes) en todos los compuestos. La simetría de los espectros en esta región carbonílica es similar, lo que indica que estos compuestos son estructuralmente parecidos aun cuando existen cambios de los diferentes sustituyentes en el enlace Os-Os que mantiene puente a éstos.

Esta similitud en simetría permite proponer para los compuestos **3** y **8** que la señal a frecuencias más bajas sea una doble por acoplamiento con el átomo de P unido al átomo de Au. Este acoplamiento debería ser favorecido espacialmente con solamente uno de los ligantes CO el que se encuentra en posición *trans*, de forma similar a lo observado para los compuestos **4** y **7** en el espectro de ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$.

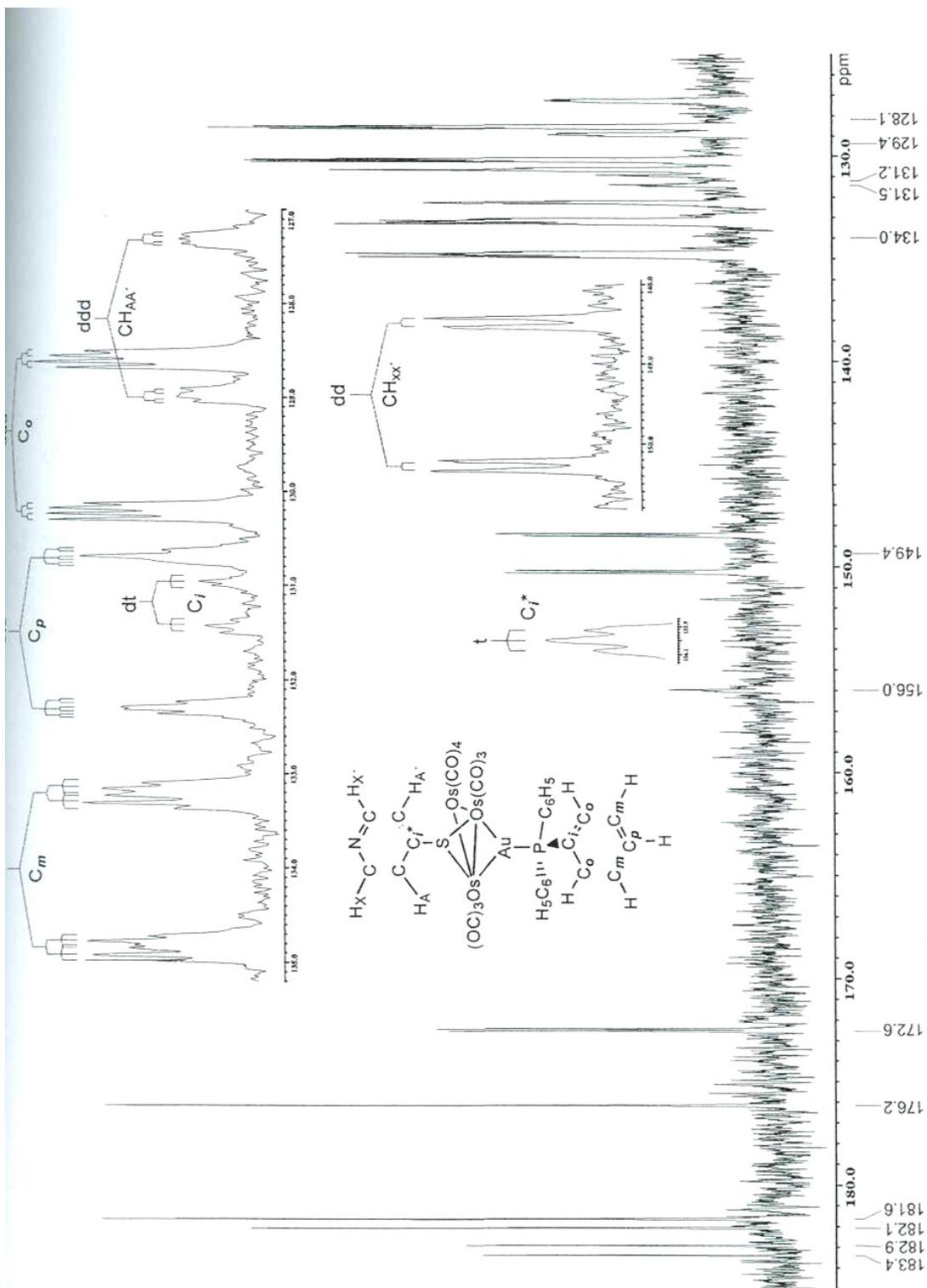


Figura IV.2. Espectro de RMN de ^{13}C -H en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).

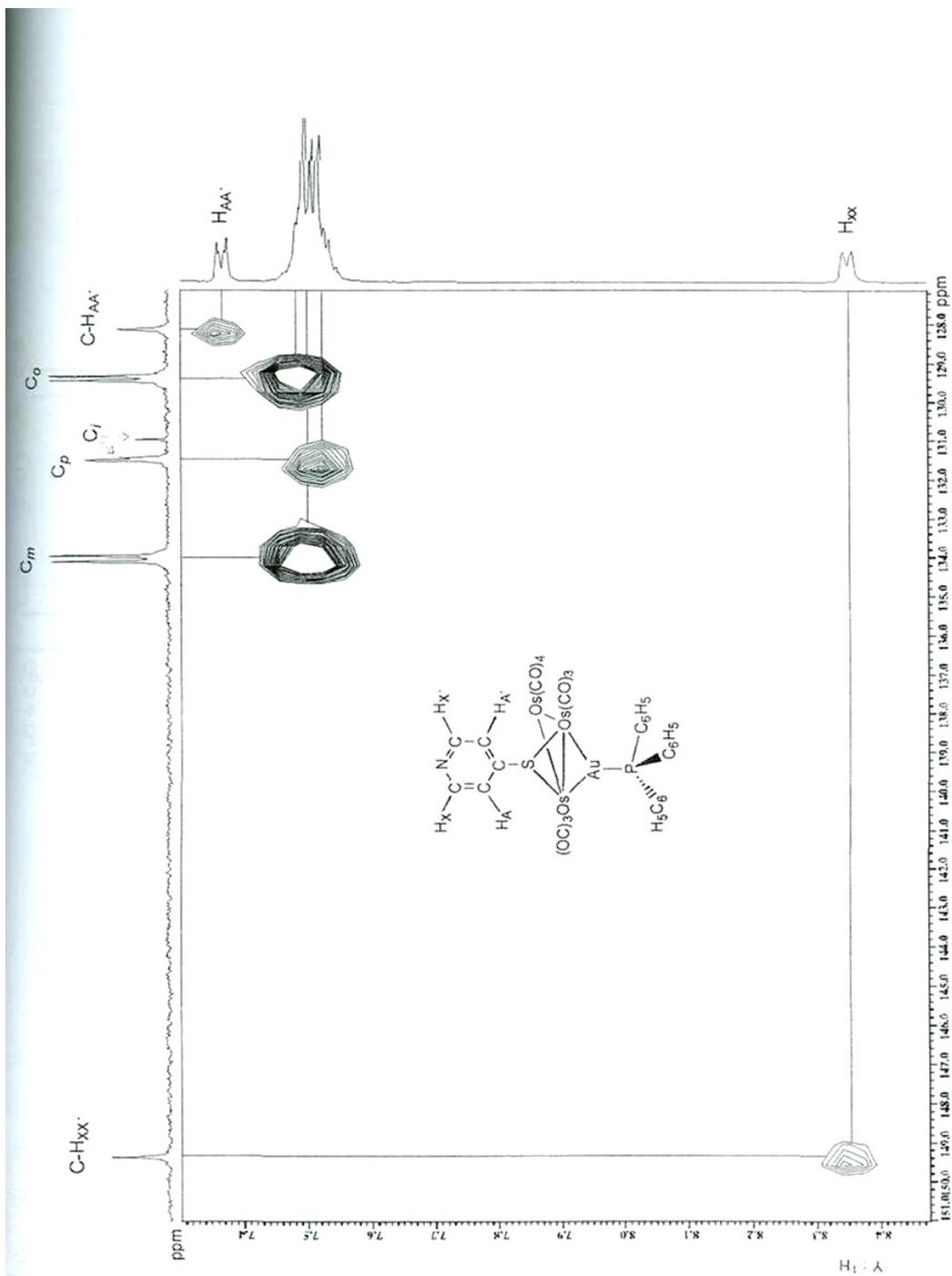


Figura IV.3. Espectro HETCOR en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8)
X: ^{13}C

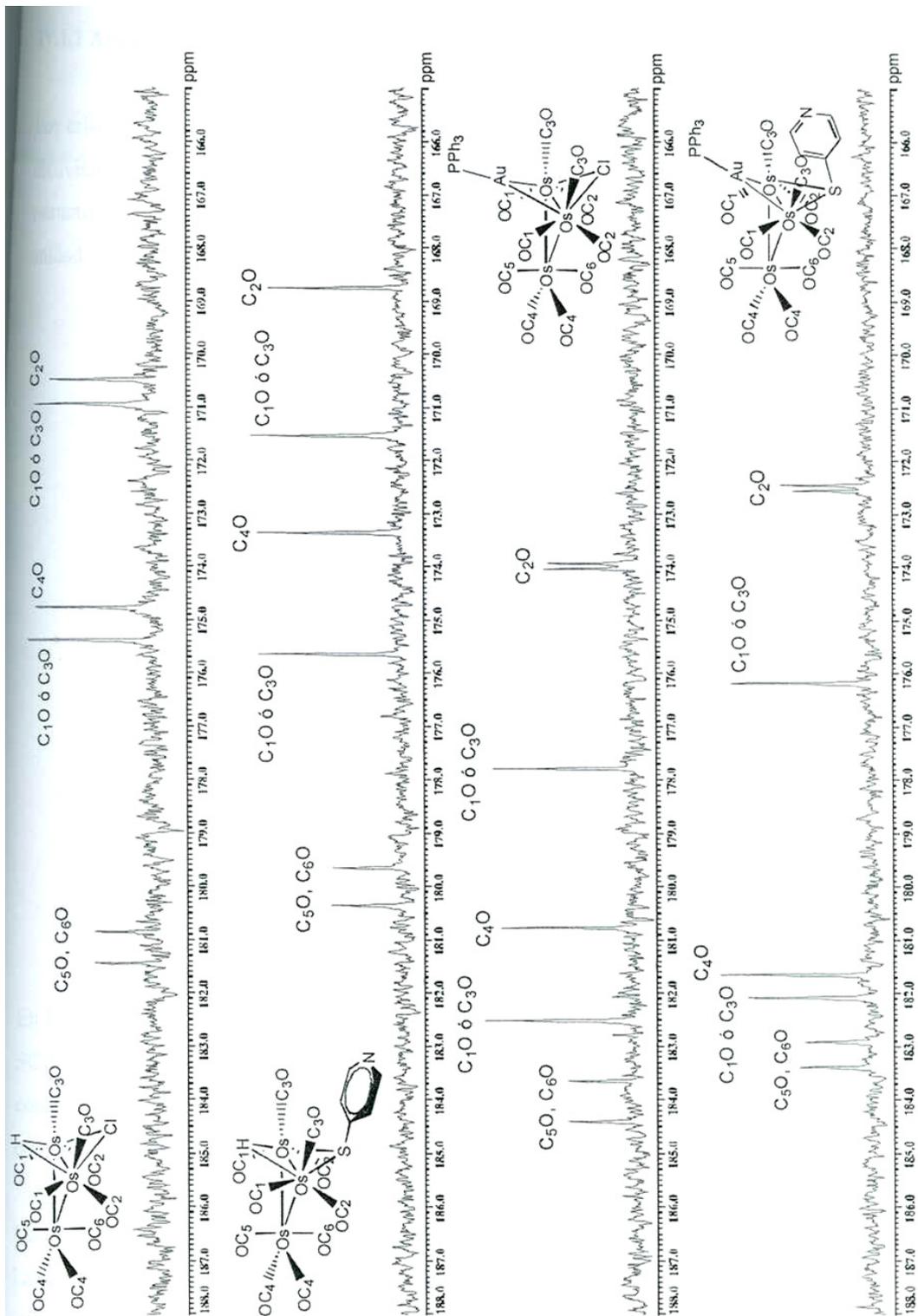


Figura IV.4. Espectros de RMN de ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para la zona de carbonilos de los compuestos 3, 4, 7 y 8.

IV.1.2 Análisis estructural del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

Los cristales empleados para la difracción de rayos X de monocristal del compuesto **8** se obtuvieron al evaporar lentamente una solución del compuesto en hexano a 5 °C. La estructura molecular se muestra en la figura IV.5 y se observó una sola molécula en la unidad asimétrica del cristal.

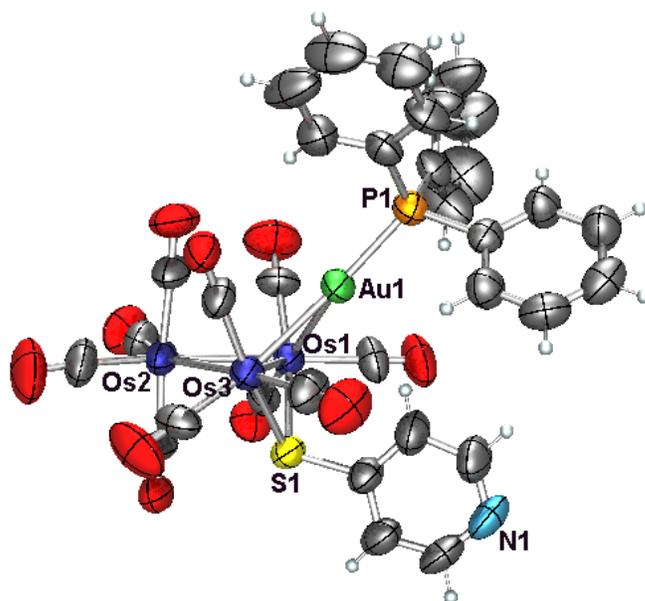


Figura IV.5. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

En la estructura es evidente la sustitución del átomo de Cl en el cúmulo **3** por el fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$, coordinándose de forma puente entre los átomos de osmio Os(1) y Os(3), se conserva el arreglo de “mariposa” para los átomos metálicos Os(1)-Os(2)-Os(3)-Au(1). El compuesto tiene una simetría C_s y es un cúmulo de 48 electrones.

Las distancias y ángulos de enlace del compuesto **8** se muestran en las tablas IV.4 y IV.5. La distancia del enlace Au-P es similar a la del cúmulo **3**, pero las dos distancias de los enlaces Os-Au son mayores en el compuesto **8** que en la materia de partida. Asimismo la

distancia de enlace entre los átomos de osmio que contienen a los ligantes puente aumentó respecto a las observadas en los cúmulos **3**, **4** y **7**. Se observa también que las distancias de enlace Os-L (L = Cl, S) en los compuestos heteronucleares **3** y **8** son menores en el compuesto **8** (Os-S) que en **3** (Os-Cl).

Distancia de enlace [Å]	
Au(1)-P(1)	2.309(4)
Au(1)-Os(1)	2.7755(8)
Au(1)-Os(3)	2.7744(7)
S(1)-Os(1)	2.420(3)
S(1)-Os(3)	2.411(3)
Os(1)-Os(2)	2.8658(7)
Os(1)-Os(3)	2.8932(8)
Os(2)-Os(3)	2.8531(8)

Tabla IV.4. Distancias de enlace selectas de la molécula de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

Ángulos de enlace [°]	
Os(1)-Os(2)-Os(3)	60.782(18)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.825(19)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	59.393(18)
S(1)-Os(1)-Au(1)	94.81(9)
S(1)-Os(3)-Au(1)	95.03(8)
P(1)-Au(1)-Os(1)	150.59(9)
P(1)-Au(1)-Os(3)	146.50(9)
Os(1)-Au(1)-Os(3)	62.841(19)
Os(1)-S(1)-Os(3)	73.58(10)
Ángulos diedros [°]	
Os(2)-Os(3)-Os(1) y Os(1)-Os(3)-Au(1)	-128.99 (0.02)
Os(2)-Os(3)-Os(1) y Os(1)-Os(3)-S(1)	105.40 (0.10)

Tabla IV.5. Ángulos de enlace y diedros selectos de la molécula de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

Respecto de los ángulos de enlace no se observaron cambios significativos en la molécula del compuesto **8** con respecto a la estructura molecular del compuesto **3**. Por otro lado, el ángulo diedro formado entre los planos Os(2)-Os(3)-Os(1) y Os(1)-Os(3)-Au(1) es mayor

para **8** que para **3** y el encontrado entre los planos Os(2)-Os(3)-Os (1) y Os(1)-Os(3)-S(1) es menor, con base en esta observación se puede pensar que a pesar de que el sustituyente SC₅H₄N es más voluminoso que el átomo de cloro, se observa una menor repulsión electrónica del par libre del átomo de azufre con los pares libres de los átomos de oxígeno de los grupos CO, lo que indicaría que un efecto electrónico podría ser más importante que un efecto estérico.

IV.2 Seguimiento de reacción para la obtención de los compuestos [Os₃(CO)₁₀(μ-H)(μ-SC₅H₄N)] (**7**) y [Os₃(CO)₁₀(μ-AuPPh₃)(μ-SC₅H₄N)] (**8**).

Para tratar de establecer la ruta de formación de los compuestos [Os₃(CO)₁₀(μ-SC₅H₄N)(μ-H)] (**7**) y [Os₃(CO)₁₀(μ-SC₅H₄N)(μ-AuPPh₃)] (**8**), se llevó a cabo un seguimiento de reacción mediante RMN de ¹H a diferentes intervalos de tiempo, figuras IV.6 y IV.7.

En un tubo de RMN se disolvió el cúmulo **3** en CDCl₃, se adicionó el ligante 4-mercaptopiridina en una relación estequiométrica 1:1.5 y se colocó en un baño de ultrasonido para activar la reacción. El primer espectro se tomó a los 15 minutos, figura IV.6b, se observó un juego de señales en 8.55 y 7.24 ppm que corresponden al ligante libre, aparecieron las señales características del compuesto **7** en δ = 8.51 y 7.19 ppm correspondientes a los protones del anillo piridínico coordinado al cúmulo, así como las señales simples en -17.18 y -14.30 ppm, figura IV.7a. Estas últimas son evidencias de que en la mezcla de reacción también se encuentra el cúmulo **4** en una relación 39:61 con respecto a **7**. Una banda ancha aproximadamente en 8.04 ppm, figura IV.6b, podría relacionarse con un nuevo compuesto así como las señales múltiples que aparecen en el intervalo de 7.63 a 7.74 ppm junto de la señal múltiple de los protones de los fenilos del compuesto **3**.

Transcurridos 30 minutos se obtuvo otro espectro, figuras IV.6c y IV.7b, en el que se observaron las mismas señales para los compuestos **4** y **7** pero la concentración de las especies se incrementó, incluyendo la señal ancha en 8.04 y otra múltiple en 7.68 ppm.

Después de 1 hora de reacción, figuras IV.6d y IV.7c aparecieron las señales características del compuesto **8** con un δ de 8.35 y 7.37 ppm para el sistema AA'XX', su concentración era baja de acuerdo a la intensidad de la señal, sin embargo, la del cúmulo **7** aumentó y simultáneamente la del ligante libre disminuyó. Otro cambio visible fue la definición de las bandas anchas, correspondientes al mismo sistema, en 8.04 y 7.76 ppm a señales dobles y la concentración del compuesto al que pertenecían dichas señales era superior al cúmulo **7**, propuesta que se hizo con base a sus intensidades relativas. El compuesto **4** siguió presente aunque su relación con **7** seguía decreciendo.

A la hora y 30 minutos, figuras IV.6e y IV.7d no se presentaron variaciones significativas en la concentración de los compuestos de nuestro interés, pero la aparición de nuevas señales simples entre -15 y -16 ppm se pueden relacionar con especies que poseen hidruros metálicos en su estructura pero que no son los compuestos ya caracterizados de ésta reacción. Así mismo, las señales dobles en 8.04 y en 7.76 ppm se asemejaron más a las obtenidas de una sistema del tipo AA'XX' que corresponden a los CH del ligante piridínico pero de acuerdo a sus desplazamientos es posible que se encuentre coordinado al metal.

Para las 2.5 h de reacción, figuras IV.6f y IV.7e, se observó que aparentemente las señales en 8.04 y en 7.76 ppm disminuyeron de intensidad convirtiéndose en señales dobles y anchas en cambio la intensidad de las señales del cúmulo **8** ($\delta = 8.35$ y 7.37 ppm) se incrementaron, lo cual hace pensar que existe un intermediario para la formación de **8** y por eso se dejó pasar una hora más para realizar el último espectro, figuras IV.6g y IV.7f, donde ya no se observaron modificaciones en cuanto a productos y concentración de los mismos.

De lo anterior se puede proponer un proceso para la formación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**) a partir de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) con el ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$, como se muestra en el esquema IV.3.

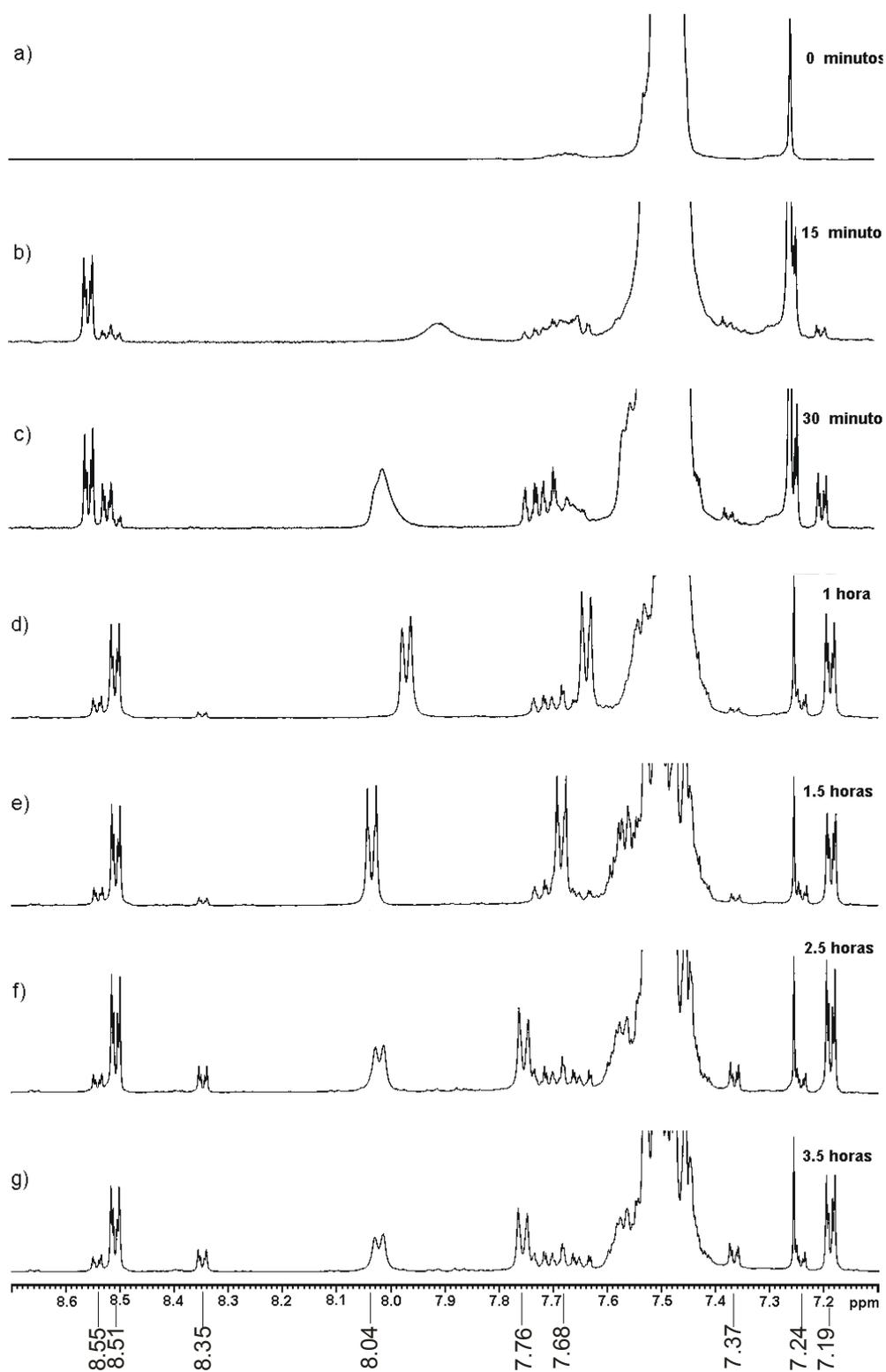


Figura IV.6. Espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente, en la región aromática para el seguimiento de reacción del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) con el ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$.

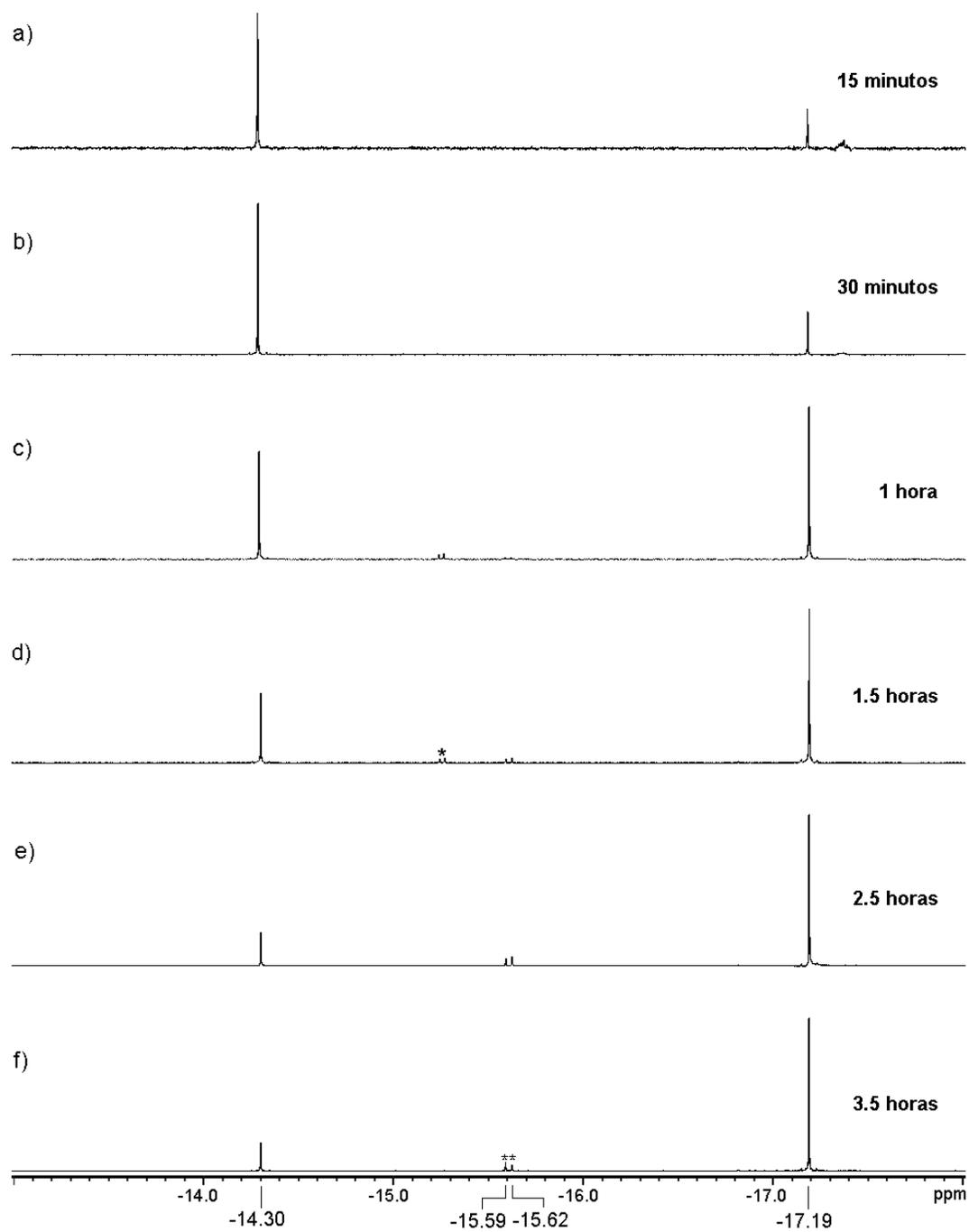
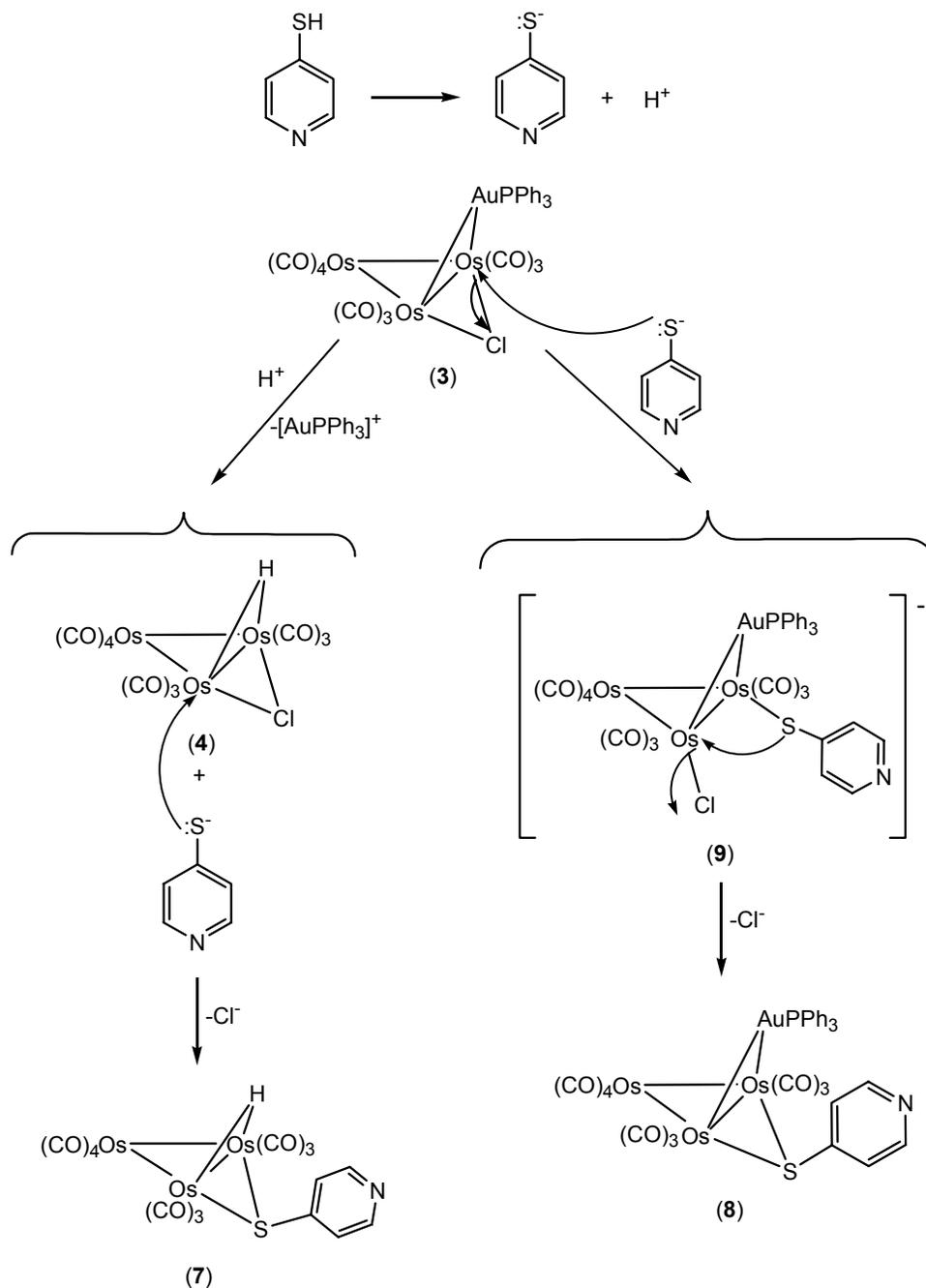


Figura IV.7. Espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente, en la región de hidruros para el seguimiento de reacción del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) con el ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$.



Esquema IV.3. Propuesta de transformación para la reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3) con el ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$

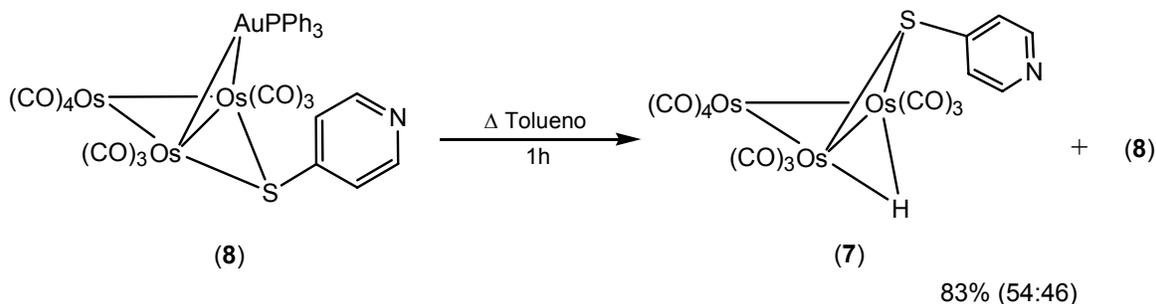
En un primer paso se observaría la ruptura heterolítica del enlace S-H del ligante pyS obteniéndose los iones $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}^-$ y H^+ , este H^+ en el medio de reacción se intercambia por el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ en el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (3) y como resultado

aparece el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**) a pocos minutos de iniciada la reacción. Por otra parte y como segundo paso sobre este cúmulo se da la sustitución del ligante Cl^- por la mercaptoamina $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}^-$ para producir el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y se establece que para esta reacción el compuesto **7** es dependiente del compuesto **4**, ya que conforme aumenta la concentración del primero, disminuye la del segundo.

Cabe mencionar que no todo el compuesto **3** es protonado, así que el restante sigue reaccionando con el ligante $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}^-$, pero la sustitución de Cl^- es más lenta posiblemente porque el ataque de la mercaptopiridina está impedido estéricamente y es por eso que se propone un intermediario para la formación del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**). Con base en la información obtenida de los espectros de RMN de ^1H para la reacción se establece que dicho intermediario sea la especie aniónica $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{Cl})(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})]^-$ (**9**), en donde, para el enlace que contiene coordinado al átomo de Au de manera puente, un átomo de osmio tiene unido al Cl y el otro átomo de osmio al $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ ambos de manera terminal. Por lo cual, es que se observa un juego de señales diferente para los hidrógenos de los fenilos de la fosfina pero que no varían significativamente con los del compuesto **3** ya que al fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ aun permanece coordinado al cúmulo pero su ambiente químico ha cambiado, también se ven las señales para los CH del anillo piridínico ($\delta = 8.04$ y 7.76 ppm) que inicialmente son anchas y al definirse como un sistema AA'XX' aparecen las señales del compuesto **8** ($\delta = 8.35$ y 7.37 ppm) además al intensificarse éstas, disminuye la intensidad de las señales para **9**.

IV.3 Termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

Se llevó a cabo el estudio comparativo de la estabilidad térmica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**) respecto a su análogo el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) bajo las mismas condiciones de reacción, esquema IV.4.



Esquema IV.4. Reacción de termólisis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**)

De dicha reacción se obtiene principalmente al compuesto **7** en una relación 54:46 respecto al cúmulo de partida **8** y es probable que el H del compuesto **7** provenga del disolvente, además es posible observar en un espectro de RMN de ^1H más señales en la zona de hidruros, pero su intensidad es pequeña y no se pudieron aislar para su caracterización.

Con base a estos resultados se puede concluir que el compuesto **8** se transforma en el compuesto **7** al aplicarle calor y que posiblemente se deba a una ruptura de enlace Os-Au a elevadas temperaturas, como se propuso para el compuesto **3**.

Es apreciable que el compuesto **8** es menos estable respecto a la estabilidad térmica que posee el compuesto **7**.

CAPITULO V

Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con el ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

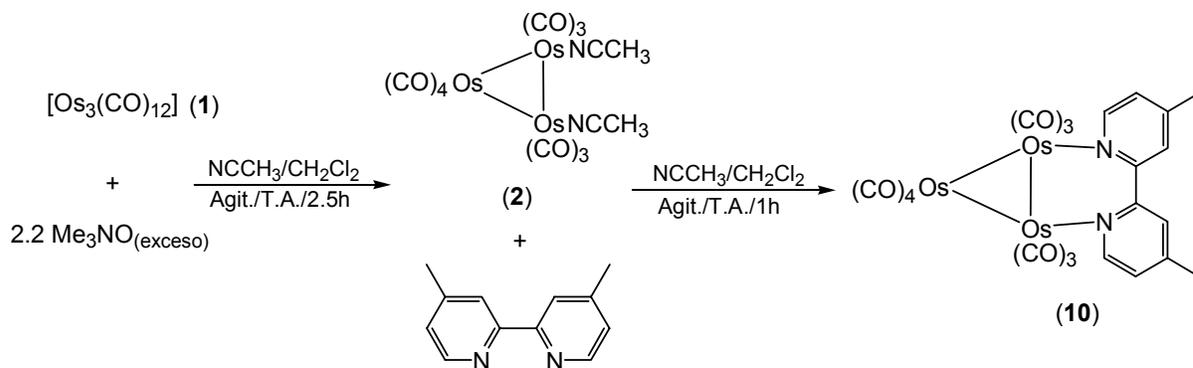
Como ya se mencionó antes, son pocos los estudios conocidos que tratan sobre la reactividad de bipiridinas con el cúmulo trinuclear de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y una de las causas es el gran número de subproductos obtenidos por cada reacción, ya que estos ligantes pueden presentar diferentes modos de coordinación [49].

En este capítulo se llevaron a cabo dichos estudios entre el cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy), se realiza el análisis espectroscópico de los productos obtenidos, además de proponerse un mecanismo para la reacción.

V.1. Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (**10**).

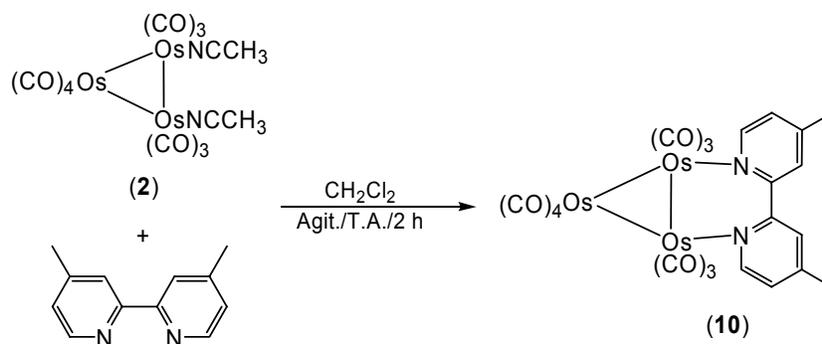
Se preparó el cúmulo activado **2** empleando un exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$. Una vez formado se adiciona *in situ* el ligante Me-bipy, esquema V.1. Se observó un cambio instantáneo del color de la solución de la reacción, de amarillo a rojo intenso y mediante una placa cromatográfica se observó la formación de un producto mayoritario, compuesto **10**. La mezcla se dejó agitar por 1 hora y se eliminó el disolvente a presión reducida.

Al tratar de separar el compuesto **10** por CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente, éste se impregnó y descompuso en la sílica. La descomposición se atribuyó al exceso de óxido presente así como al contacto del compuesto con el aire, por lo que se trataron de eliminar estos dos factores.



Esquema V.1. Reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2) y el ligante Me-bipy

Se preparó nuevamente el cúmulo activado 2 y se pasó por una columna cromatográfica para eliminar el exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ que no había reaccionado. A la solución resultante se adicionó el ligante Me-bipy y en esta ocasión no hubo cambio de coloración inmediato así que se dejó en agitación bajo atmósfera de N_2 por 2 horas. Transcurrido dicho tiempo se eliminó el disolvente bajo presión reducida y en ese momento se observó la presencia del compuesto 10.



Esquema V.2. Reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2) y el ligante Me-bipy

La separación y purificación del compuesto 10 se intentó hacer a través de una columna cromatográfica empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 (4:1) como eluyente, se evitó

que la mezcla de reacción estuviera en contacto con el aire pero aún así el compuesto **10**, color rojo, se quedó impregnado en la sílica y se descompuso. Como conclusión se puede decir que el compuesto **10** es bastante inestable en el medio básico proporcionado por la sílica. De forma tal que para tratar de separar la mezcla de reacción era necesario encontrar un método que no implicara ambientes oxidantes o reductores.

Como ya se mencionó, el cambio de color que indicaba la presencia del compuesto **10** ocurrió cuando se había evaporado gran parte del disolvente y por lo tanto la concentración de las especies es mayor. Este hecho se convirtió en un nuevo factor a considerar.

Sin poder aislar el compuesto **10** se llevó a cabo la reacción una vez más tomando en cuenta las observaciones que resultaron de los experimentos anteriores, de esta manera se preparó el cúmulo activado **2**, se pasó por una columna cromatográfica para eliminar el exceso de óxido, se eliminó el disolvente hasta llevarlo a sequedad bajo presión reducida y al sólido resultante se adicionó el ligante Me-bipy en la menor cantidad posible de CH_2Cl_2 , el cambio de color fue inmediato y mediante una placa cromatográfica se confirmó la presencia mayoritariamente del compuesto **10**. La mezcla de reacción se dividió en dos partes y se les evaporó el disolvente bajo presión reducida. Una muestra se empleó para un estudio de RMN de ^1H y la otra se lavó con hexano para tratar de eliminar la mayor cantidad de compuestos solubles en este disolvente, como se ha observado que sucede para compuestos que contienen hidruros metálicos, pero no fue posible purificar al compuesto **10**, aún así se pudo caracterizar espectroscópicamente al compuesto minimizando las interferencias ocasionadas por otros subproductos.

V.1.1 Caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**10**).

Las bandas de vibración del grupo CO de los compuestos **2** y **10** se muestran en la tabla V.1. Se observa que el patrón entre ambos compuestos es similar a excepción de la aparición de una banda en 1936 cm^{-1} del compuesto **10**, las bandas restantes no presentan

variaciones significativas en cuanto a la frecuencia en la que se encuentran. Por lo que el grado de retrodonación en el compuesto **10** es semejante que en el compuesto **2**. Además se sugiere que los nitrógenos piridínicos se encuentren en posición ecuatorial de manera similar a los ligantes acetonitrilo en el compuesto **2**.

Compuesto	IR $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2)	2108(d), 2099 (d), 2067 (f), 2054(f), 2039 (h, f), 2010(mf, a), 1971(h, f)
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10)	2106(d), 2063 (h, f), 2054(f), 1996(mf, a), 1963 (h, f), 1936(m).

Tabla V.1. Datos de infrarrojo de los compuestos **2** y **10**, (d) débil, (m) media, (f) fuerte, (mf, a) muy fuerte y ancha, (h, f) hombro fuerte.

Los desplazamientos de RMN de ^1H , y ^{13}C obtenidos en CDCl_3 para el ligante libre y el compuesto **10** se encuentran en la tabla V.2. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** a temperatura ambiente, figura V.1, se observa un mayor desplazamiento del H_6 con respecto al mismo hidrógeno en el ligante libre, el resto de las señales tienen desplazamientos similares a los de la materia prima. Asimismo, se observa un incremento en la constante de acoplamiento, lo anterior se debe a la coordinación del ligante al cúmulo metálico.

En lo que respecta a las señales de los CH de los anillos piridínicos presentes en el espectro de ^{13}C del compuesto **10** a temperatura ambiente se asignaron inequívocamente mediante un estudio HETCOR, figura V.2 realizado a la mezcla de reacción, ya que como se hizo mención antes no fue posible aislar al compuesto **10**. Todos los desplazamientos observados para dichos carbonos son parecidos a los de la bipyridina libre.

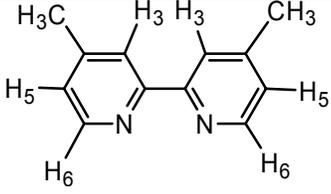
Compuesto	^1H δ (ppm) [$^3\text{J}_{\text{H-H}}$ (Hz)]	^{13}C δ (ppm)
	8.52 (d) (H ₆)[5.0] 8.21 (d) (H ₃) $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz 7.12 (dd) (H ₅)[5.0] $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz 2.44 (s) (CH ₃)	149.0 (C-H ₆) 124.7 (C-H ₅) 122.1 (C-H ₃) 21.2 (CH ₃)
10	9.23 (d) (H ₆)[6.0] 8.04 (d) (H ₃) $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz 7.17 (dd) (H ₅)[6.0] $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz 2.60 (s) (CH ₃)	153.7 (C-H ₆) 126.7 (C-H ₅) 124.2 (C-H ₃) 21.4 (CH ₃)

Tabla V.2 Datos de RMN de ^1H y ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el ligante Me-bipy y el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (**10**). (s) simple, (d) doble, (dd) doble de dobles.

V.2. Síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2)]$ (**11**).

Después de realizar un estudio de RMN de ^1H a la muestra de **10** (página 107) se dejó en solución de CDCl_3 a 5°C por 15 días después de lo cual había cambiado de color, se realizó otro espectro de RMN de ^1H a dicha mezcla y se observó la desaparición de las señales correspondientes al compuesto **10** y la aparición de nuevas señales. La mezcla de compuestos se separó por CCF usando una mezcla de CHCl_3 :hexano (95:5) como eluyente, de los cuales fue posible aislar como cuarta fracción al compuesto **11**, éste resultó ser más estable que **10** por lo que se pudo purificar y caracterizar por los métodos espectroscópicos empleados hasta el momento.

Se observó entonces que el compuesto **10** en solución originaba otros productos incluyendo al compuesto **11** a una temperatura de 5°C durante 15 días. Dado que se requería bastante tiempo para que se diera la conversión, se trató de acelerar el proceso por algún método que no fuera muy agresivo porque se descompondría el cúmulo **10**. Por lo cual, se empleó un baño de ultrasonido, el método de síntesis se describe en la página 110.

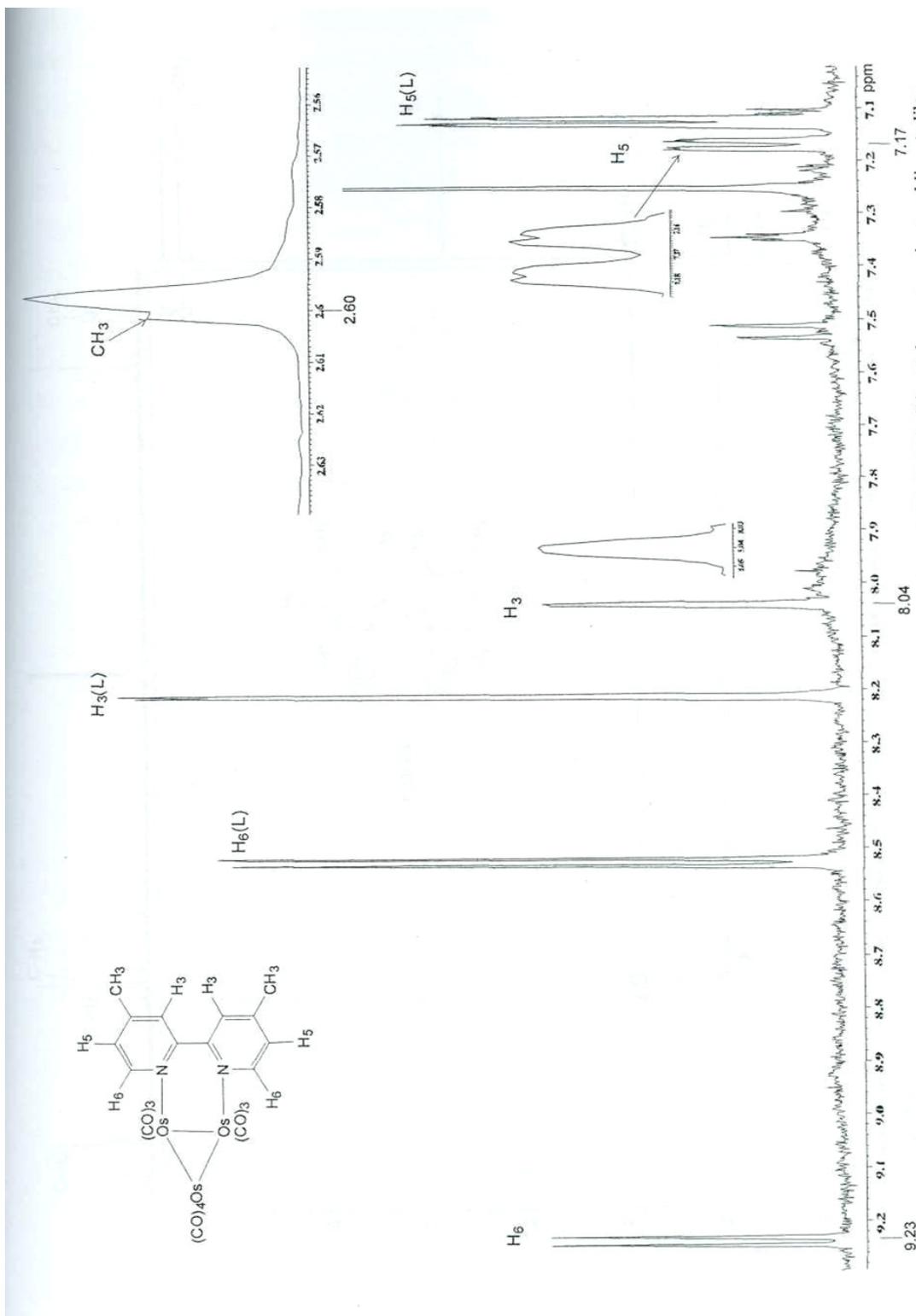


Figura V.1. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a T. A. del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10); (L) señales pertenecientes al ligante libre.

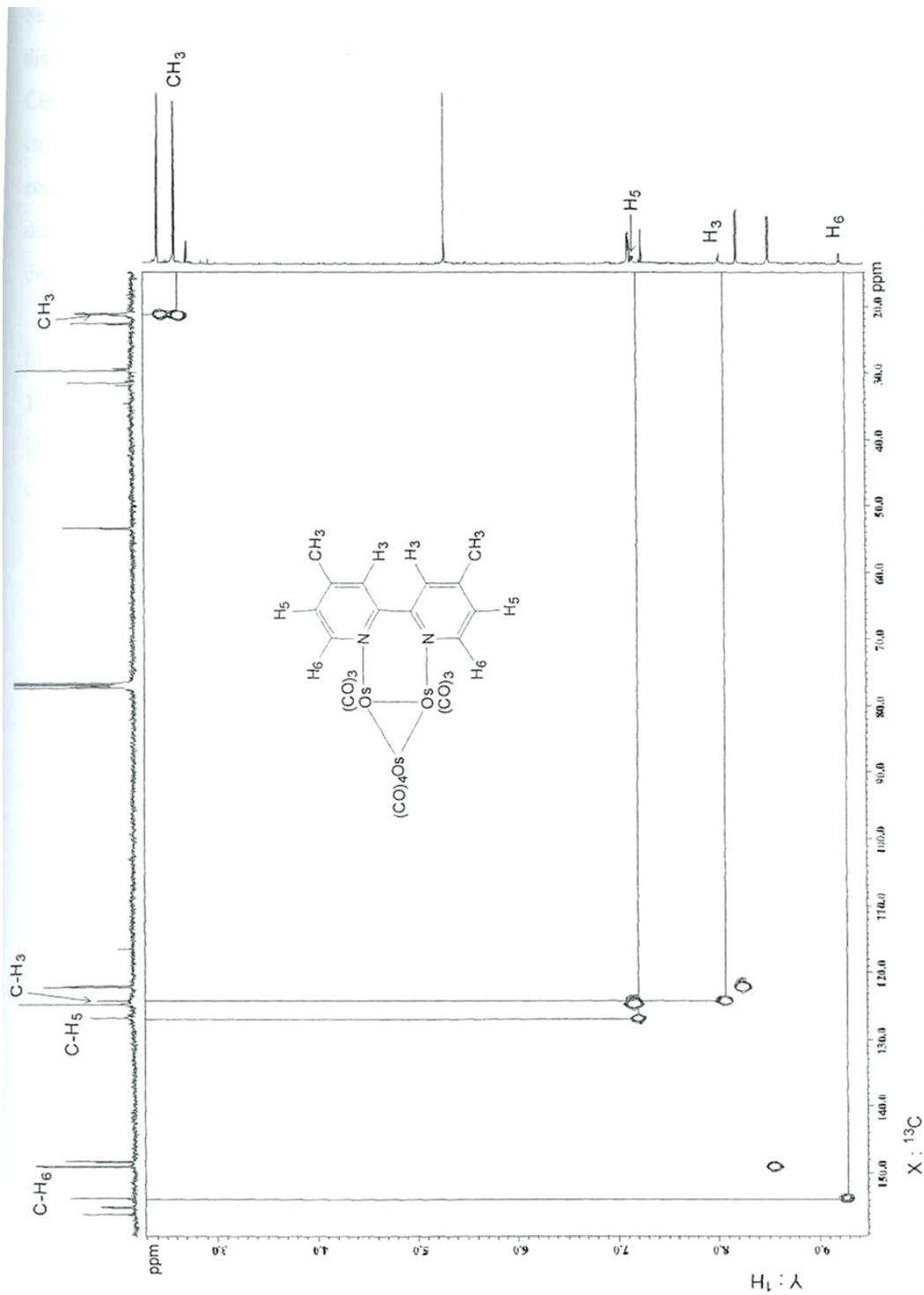
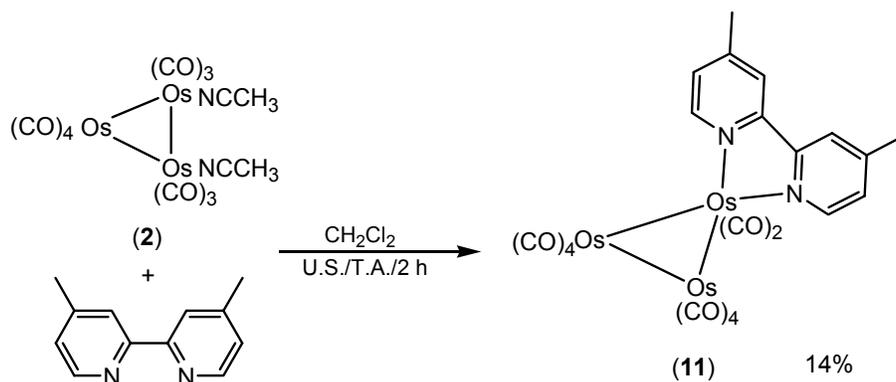


Figura V.2. Espectro HETCOR en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(4\text{-N}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10).

Se preparó el cúmulo activado **2**, previa eliminación del exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ y del disolvente, se adicionó el ligante Me-bipy y posteriormente una mínima cantidad de CH_2Cl_2 , inmediatamente se colocó en un baño de ultrasonido por 2 horas, tiempo en el cual la solución cambió de color rojo a naranja, lo que indica la desaparición del compuesto **10** y aparición del compuesto **11** además de otros productos. Se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo se separó y purificó por CCF con una mezcla de CHCl_3 :hexano (95:5) como eluyente.

El rendimiento de la reacción se muestra en el esquema V.3. La estructura del compuesto **11**, se propuso en base a su caracterización espectroscópica y en base a lo descrito en la literatura [1,2], por lo que se sugiere que el compuesto **11** sea isómero del compuesto **10**, como se explicará a continuación.



Esquema V.3. Reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) y el ligante Me-bipy utilizando U. S.

V.2.1 Caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (**11**).

Las bandas de la vibración del grupo CO del compuesto **11** se encuentran en la tabla V.3. Se observa que tanto el patrón así como la frecuencia de las bandas son significativamente diferentes respecto al compuesto **10**, lo cual permite plantear una estructura diferente para este compuesto con la misma fórmula molecular. Se observa un

mayor desplazamiento de las bandas de vibración lo que indica una menor retrodonación hacia los CO por parte del metal, debido a la coordinación del ligante.

Compuesto	IR $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (11)	2117(d), 2023(f), 1999(m), 1962(m), 1939(mf), 1920 (h, m)

Tabla V.3. Datos de infrarrojo del compuesto **11**. (d) débil, (f) fuerte, (m) media, (mf) muy fuerte, (h) hombro.

Los desplazamientos de las señales observadas en la RMN de ^1H , y ^{13}C para el compuesto **11** se encuentran en la tabla V.4. En el estudio de RMN de ^1H del compuesto **11** a temperatura ambiente, figura V.3, se observa un solo juego de señales para los protones de los anillo piridínicos, por lo que en solución ambos anillos son equivalentes además el desplazamiento de los protones H_6 es mayor que el observado en el ligante libre, pero menor respecto al compuesto **10** y el de los protones H_5 es mayor en este compuesto que en el cúmulo **10** y la Me-bipy libre. También para este compuesto fue posible hacer la asignación de los desplazamientos correspondientes a los carbonos C-H del ligante coordinado mediante un espectro HETCOR realizado al compuesto, figura V.4. Se observa que no hay una variación significativa para estos desplazamientos y los del cúmulo **10**.

Compuesto	^1H δ (ppm) [$^3J_{\text{H-H}}$ (Hz)]	^{13}C δ (ppm)
11	8.93 (d) (H_6)[6.0]	152.2 (C- H_6)
	8.02 (s) (H_3)	128.7 (C- H_5)
	7.44 (d) (H_5)[6.0]	124.2 (C- H_3)
	2.63 (s) (CH_3)	21.9(CH_3)

Tabla V.4 Datos de RMN de ^1H y ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (**11**). (s) simple, (d) doble.

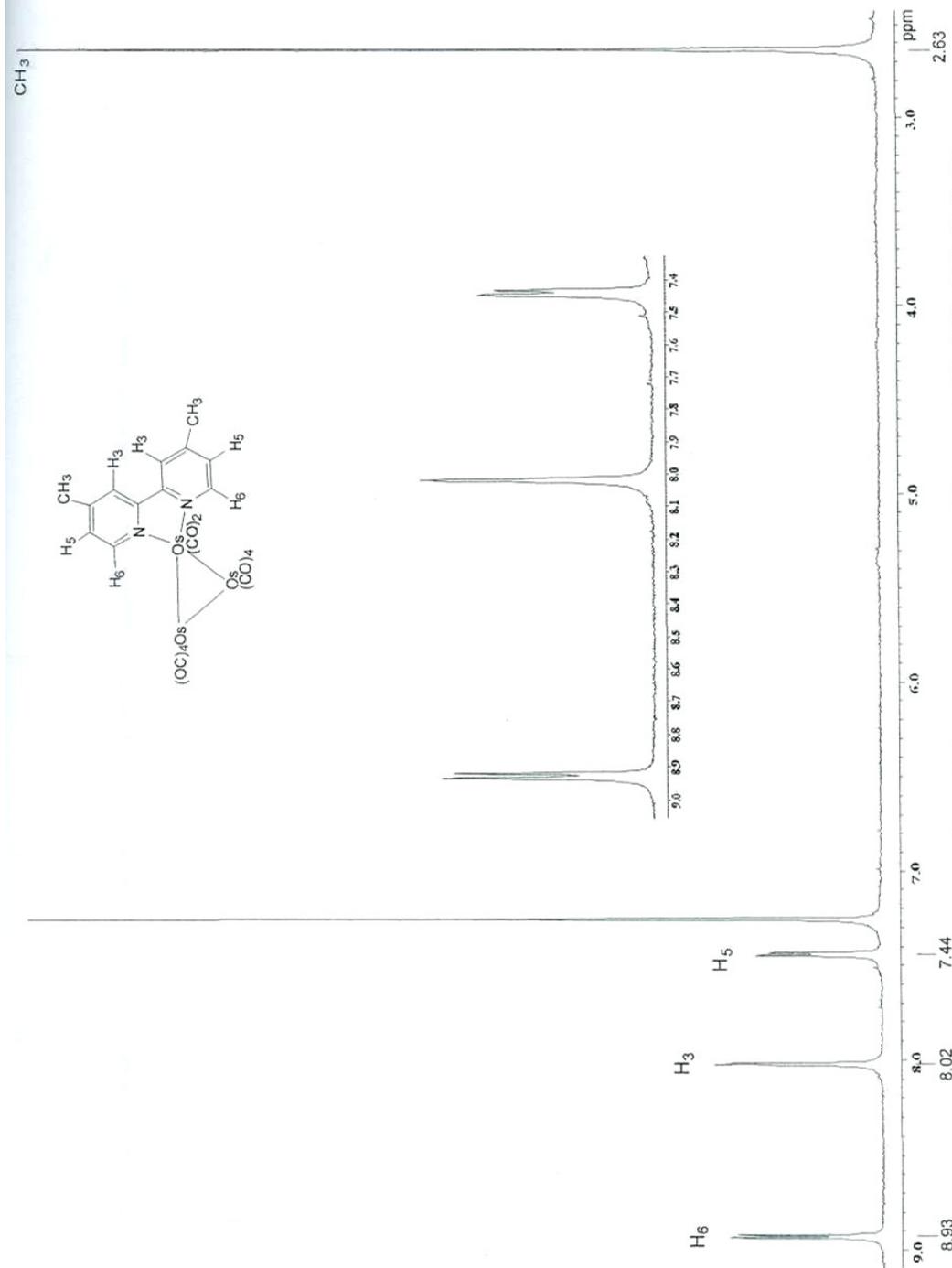


Figura V.3. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (11).

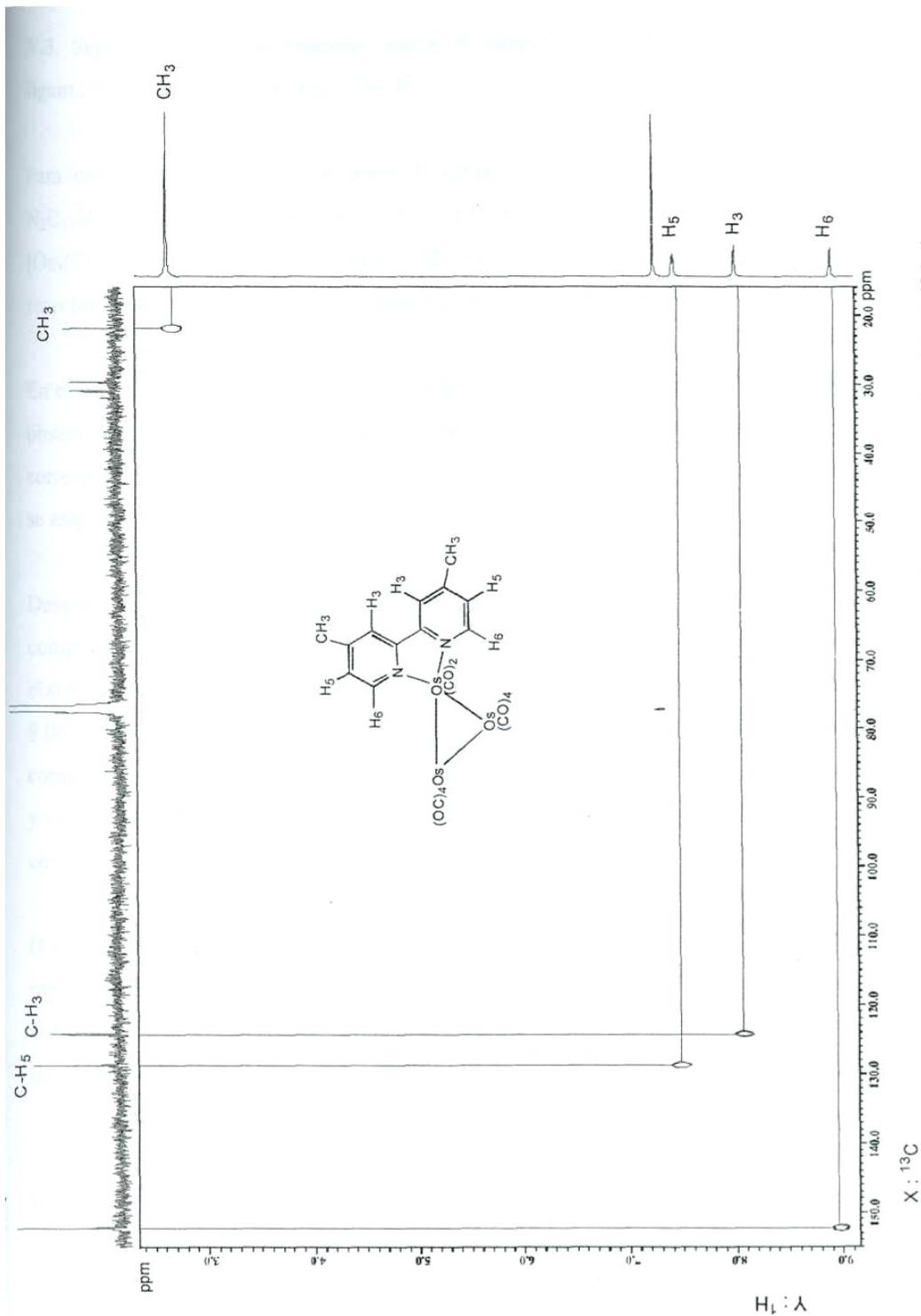


Figura V.4. Espectro HETCOR en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (II).
X : ^{13}C

V.3. Seguimiento de la reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) y el ligante Me-bipy mediante RMN de ^1H .

Para obtener más información sobre la obtención de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (**10**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (**11**) de la reacción entre el cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) y el ligante Me-bipy se llevó a cabo un seguimiento de la reacción mediante RMN de ^1H a temperatura ambiente, figuras V.5 y V.6.

En el espectro del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) previo a la adición del ligante se observaron dos señales en la zona de metilos, figuras V.6a, una en 2.60 ppm que corresponde a los CH_3 de los dos NCCH_3 coordinados al cúmulo y otra en 2.00 ppm que se asigna al NCCH_3 libre remanente de la reacción.

Después de la adición del ligante Me-bipy al tubo de resonancia que contenía al compuesto **2** en una estequiometría 1:1, la reacción fue inmediata. El primer espectro se obtuvo a los 10 minutos en la figura V.5b se observó la aparición de las señales en 9.23, 8.04 y 7.17 ppm correspondientes al ligante coordinado en el compuesto **10** y la señal del compuesto bisacetnitrilo de osmio, (compuesto **2**), en 2.60 ppm disminuye de intensidad y se vuelve ancha, figura V.6b. Además en ambos espectros se observaron las señales correspondientes al ligante libre.

Después de 1 hora, figuras V.5c y V.6c, las señales del compuesto **10** (9.23, 8.04 y 7.17 ppm) han incrementado en intensidad y aparentemente en 2.60 ppm se observan dos señales traslapadas, una corresponde al compuesto **10** y la otra al compuesto **2** que aún no ha reaccionado. Por otra parte, la señal en 2.00 que corresponde a NCCH_3 libre aumentó su intensidad y todas las señales del ligante libre presentaron menor intensidad.

En una hora y 15 minutos, figuras V.5d y V.6d, no se observaron cambios significativos respecto a lo observado en una hora por lo que se dejan transcurrir la reacción. A las 10 horas y 15 minutos, figuras V.5e y V.6e, se aprecia un aumento en la intensidad de las señales del compuesto **10** (9.23, 8.04 y 7.17 ppm) y es posible ver que otra vez existe una

sola señal en 2.60 ppm lo cual podría ser indicio de que todo el compuesto **2** ha reaccionado con el ligante y la señal que se observa es del CH₃ del ligante coordinado en el compuesto **10**. También es considerable el aumento en la intensidad de la señal en 2.00 ppm de NCCH₃ libre y la disminución de las señales de la bipyridina libre, pero aparecen señales de lo que podrían ser otros 5 productos de la reacción, pero de muy poca intensidad.

Después de 15 días que la mezcla de reacción permanece en el tubo de resonancia a 5° C se obtiene otro espectro de ¹H, figuras V.5f y V.6f, en el que se observa una disminución en la intensidad de las señales del compuesto **10** (9.23, 8.04 y 7.17 ppm), pero un ligero aumento de las señales de los otros cinco productos de la reacción, entre los que se encuentra el compuesto **11** (8.93, 8.02 y 7.44 ppm) y en la zona de metilos hay nuevas señales y la que se encuentra en 2.63 ppm pertenece al compuesto **11**.

De acuerdo con la información espectroscópica obtenida mediante RMN de ¹H del seguimiento de reacción entre el compuesto [Os₃(CO)₁₀(NCCH₃)₂] (**2**) y el ligante Me-bipy y en base a lo descrito en la literatura [49,50], se propone un esquema de reacción para la obtención de los productos [Os₃(CO)₁₀(μ-N₂C₁₂H₁₂)] (**10**) y [Os₃(CO)₁₀(N₂C₁₂H₁₂)] (**11**) de dicha reacción, esquema V.4.

El primer paso implicaría un equilibrio entre el cúmulo [Os₃(CO)₁₀(NCCH₃)₂] (**2**) y el intermediario [Os₃(CO)₁₀(NCCH₃)] (**A**) que estaría desplazado hacia el compuesto **2** tal y como lo proponen Vrieze y colaboradores [50], ellos también analizan el papel del disolvente en la reacción ya que cuando es coordinante va a interferir con la coordinación del ligante, en nuestro caso se emplearon CHCl₃ y CH₂Cl₂ como disolventes y no se observó interferencias de ninguna clase. Se propone que el segundo paso sea la coordinación de un nitrógeno del ligante Me-bipy en el sitio vacante de un primer átomo de osmio del intermediario **A** para dar el intermediario **B**. El tercer paso implicaría la disociación del segundo grupo NCCH₃ y la coordinación del segundo átomo de nitrógeno del ligante sobre un segundo átomo de osmio para obtener al compuesto **10**, en donde se tiene al ligante Me-bipy coordinado de forma puente a dos átomos de osmio

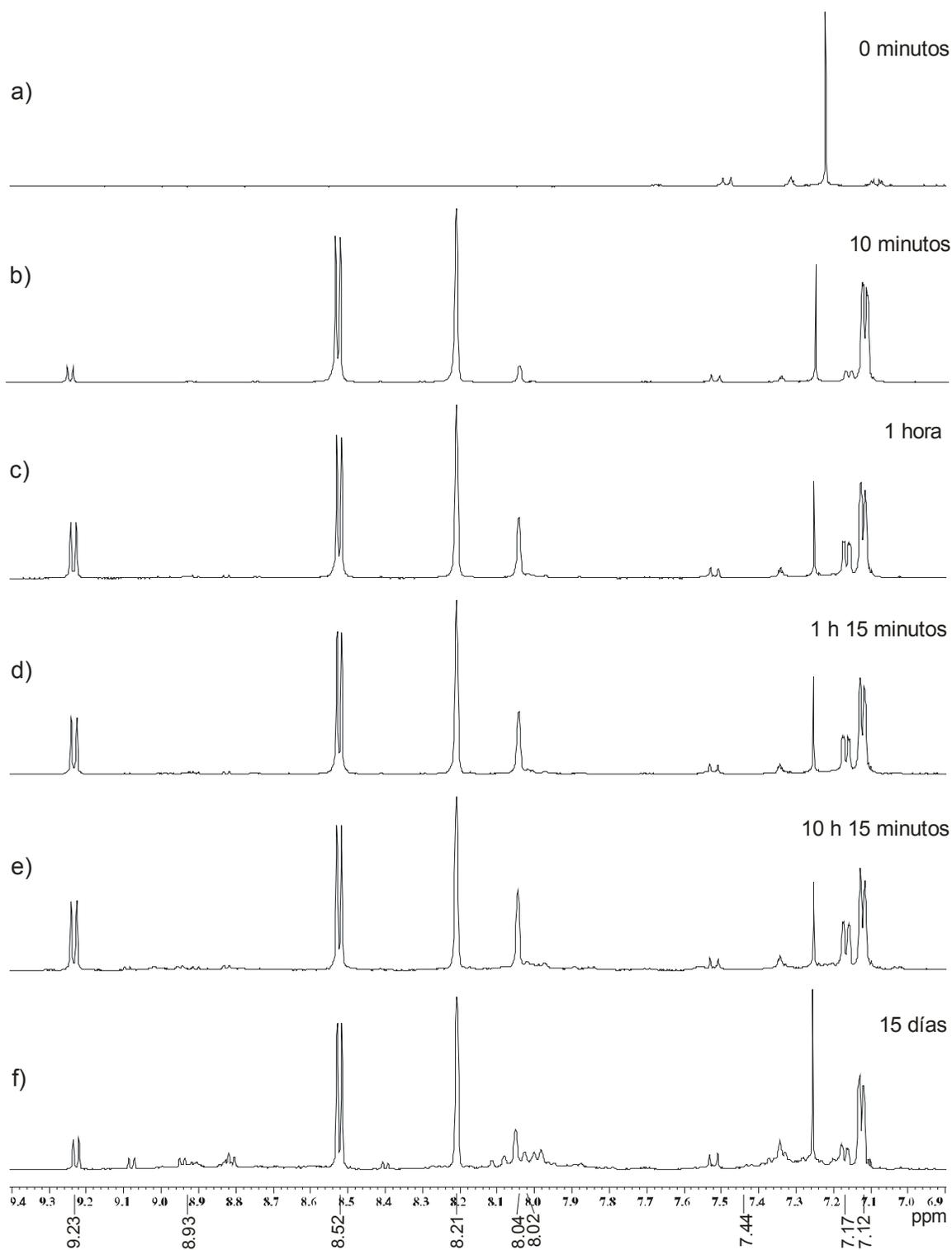


Figura V.5. Espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente de la zona aromática del seguimiento de reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) y el ligante Me-bipy

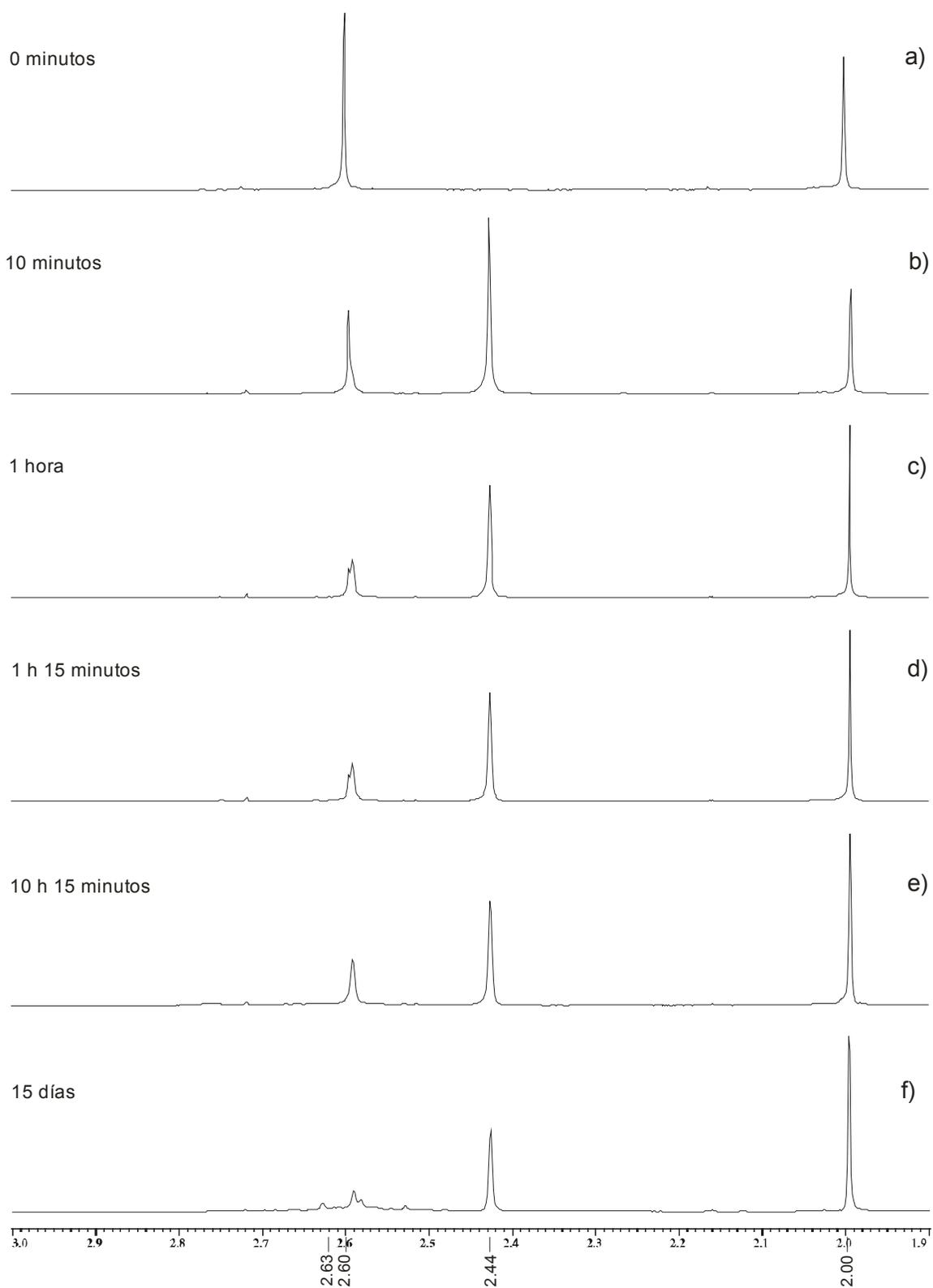
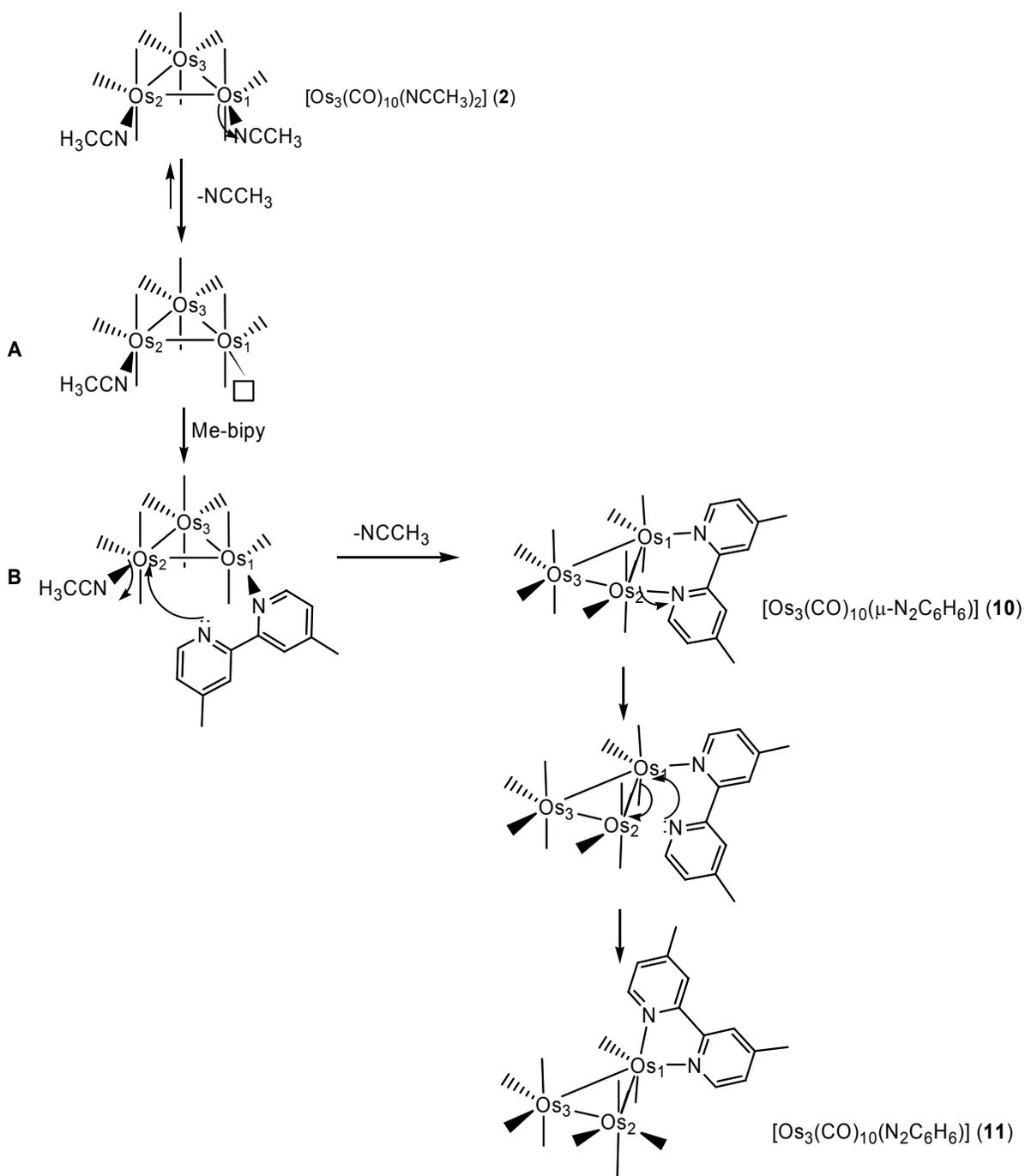


Figura V.6. Espectros de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente de la zona de metilos del seguimiento de reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) y el ligante Me-bipy



Esquema V.4. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos **10** y **11**.

El cúmulo **10** experimenta un proceso de isomerización donde uno de los átomos de nitrógeno coordinado al cúmulo se disocia ya sea en solución, o con U. S. y sustituye a un grupo CO del primer átomo de osmio. Este grupo CO migra al segundo átomo de osmio para formar al compuesto **11** con el ligante Me-bipy coordinado de manera quelato.

Este proceso de isomerización no requiere de elevadas temperaturas o condiciones fuertes de reacción lo que indica una diferencia energética pequeña. El hecho de que en solución el isómero **10** se interconvierte en **11**, pero el isómero **11** no se interconvierte en **10** es evidencia de que el isómero **11** es termodinámicamente más estable que **10** y por eso se puede formar aún a bajas temperaturas. Así se propone a **10** como el producto cinético y a **11** como el producto termodinámico de la reacción.

Para apoyar la propuesta estructural del compuesto **10** en la cual los dos átomos de nitrógeno del ligante se encuentran coordinados al cúmulo, se llevó a cabo un seguimiento de reacción entre el cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)]$ y el ligante Me-bipy en CDCl_3 a temperatura ambiente. En esta reacción se esperaba la formación del compuesto monocoordinado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\eta^1\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ o el compuesto en donde el ligante se encontrara puente a dos cúmulos de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]\{\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\}$, pero en los espectros de RMN de ^1H realizados a la mezcla de reacción en un lapso de 15 días no se observó la presencia de ninguna de estas especies ni del compuesto **10**.

Aun cuando no existen ejemplos de cúmulos metálicos con el tipo de coordinación propuesta para **10** con ligantes bipyridínicos, ésta se basa en el tipo de coordinación esperada para un ligante bidentado, pero sobre todo por la posición ecuatorial de los ligantes acetonitrilo a ser sustituidos en el cúmulo de partida. Además de que la inestabilidad de **10**, que lleva a la formación de **11** sería consistente con el hecho de que el tipo de coordinación propuesta en **11** es la que se ha encontrado comúnmente para este tipo de ligantes quelato en cúmulos.

Por otra parte, tratando de seguir con nuestro estudio comparativo, se intentó llevar a cabo la sustitución del átomo de Cl del cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) por el ligante Me-bipy bajo diversas condiciones de reacción sin observarse dicha sustitución. Por lo que es posible que la reacción no se lleve a cabo sin la ruptura de los enlaces Os-Au.

CAPÍTULO VI

Parte Experimental.

VI.1 Instrumentación y reactivos.

Todo el material de vidrio y cánulas empleadas se manejaron en condiciones anhidras, manteniéndolos en una estufa a una temperatura de 100° C por 12 horas. Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando la técnica de Schlenk bajo atmósfera inerte. La evaporación de disolvente se hizo a presión reducida en una línea doble de vacío-N₂.

Los disolventes utilizados fueron secados previa purificación de acuerdo a la técnica descrita por Perrin y Armarego [65]. CH₂Cl₂ y hexano se secaron con CaH₂; CHCl₃ y NCCH₃ se secaron con P₂O₅; Tolueno y benceno fueron secados con Na metálico y la dimetilformamida (DMF) fue secada mediante destilación azeotrópica con benceno seco, 10% v/v a presión atmosférica.

Los reactivos empleados fueron grado reactivo de las casa Strem y Aldrich y se utilizaron sin previa purificación, a excepción del (CH₃)₃NO el cual se purificó y secó como se describe a continuación: Se disuelven 4.9 g (0.065 mmol) en 100 mL de DMF seca, la mezcla se destila a presión atmosférica hasta que se concentra, aproximadamente 15-20 mL, se dejó enfriar y el producto se lavó 3 veces con DMF seca. Las agujas blancas obtenidas se filtraron y colocaron en un Schlenk para que mediante un dedo frío el óxido sublimara a presión reducida y calentando en un baño de aceite mineral a 100° C.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película en una ventana de CsI.

Los espectros de RMN de los núcleos ¹H, ¹³C y ³¹P se obtuvieron en un equipo JEOL Eclipse-400. El disolvente deuterado empleado en todos los casos fue CDCl₃.

El análisis de la estructura de los compuesto **3**, **4**, **7** y **8** se realizó mediante difracción de rayos X de monocristal en un difractómetro Enraf-Nonius Cappa CCD de detección de área usando el programa SHELXL-97 [66].

Los puntos de fusión de los cristales se tomaron en un fusiómetro Büchi B-250 y se reportan sin corrección. El análisis elemental de **3** fue determinado en un Analizador elemental Perkin Elmer series II Analyzer 2400.

VI.2 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**).

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvió 30 mg, (0.033 mmol) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ en 10 mL de CH_2Cl_2 seco y se dejó agitar en atmósfera de N_2 hasta formar una suspensión fina. Al matraz redondo se le colocó un embudo de adición a presión igualada, en el cual se adicionaron 5.7 mg, (0.076 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ anhidro disueltos en 4 mL de CH_3CN seco, la mezcla se adicionó gota a gota durante aproximadamente 15 minutos. Se observó un cambio de coloración de la solución que fue de amarillo pálido a amarillo intenso, se dejó agitar bajo atmósfera de N_2 durante 2.5 h para asegurar que la mayor parte del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ se convirtiera al $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$. Después la solución se pasó a través de una columna de sílica gel para eliminar el exceso de óxido, utilizando como eluyente CH_2Cl_2 seco.

VI.3 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**).

En la solución resultante de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ se adicionó *in situ* 15.7 mg, (0.032mmol) del compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y se dejó agitar bajo atmósfera de N_2 durante 24 h y la solución amarilla cambió a un color naranja. La mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente .

La primer fracción de la placa de color amarillo se identificó como el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**) y se obtuvo en un 5% de rendimiento (1.4 mg), este

compuesto cristalizó por evaporación lenta de CHCl_3 a 5°C y los cristales tiene un punto de fusión de $156.2\text{-}158.0^\circ\text{C}$.

IR : 2116 cm^{-1} (m), 2076 cm^{-1} (mf), 2067 cm^{-1} (mf), 2018 cm^{-1} (mf, a), 1980 cm^{-1} (f).

RMN de ^1H : -14.30 (s, 1H, $^2\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}} = 16.5\text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{H-}^{187}\text{Os}} = 36.8\text{ Hz}$, M-H-M).

RMN de ^{13}C : 181.4 (s, 1C, CO), 180.9 (s, 1C, CO), 175.4 (d, 2C, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 2.3\text{ Hz}$, CO), 174.8 (s, 2C, CO), 170.9 (d, 2C, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 3.1\text{ Hz}$, CO), 170.5 (d, 2C, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 12.2\text{ Hz}$, CO).

La segunda fracción fue de color durazno y se identificó como $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**) en un 41% de rendimiento (18.2 mg), los cristales de este compuesto se obtuvieron de una solución de hexano que se evaporó a temperatura ambiente y descomponen a 134°C . El análisis elemental $\%C_{\text{exp}} = 25.85$ ($\%C_{\text{calc}} = 24.99$), $\%H_{\text{exp}} = 1.22$ ($\%H_{\text{calc}} = 1.12$).

IR : 2095 cm^{-1} (m), 2040 cm^{-1} (mf), 2008 cm^{-1} (mf), 1980 cm^{-1} (f, a), 1961 cm^{-1} (f, a).

RMN de ^1H : 7.49 (m, 15 H, C_6H_5).

RMN de ^{31}P : 82.7 (s, 1 P, PPh_3).

RMN de ^{13}C : 184.4 (s, 1C, CO), 183.7 (s, 1C, CO), 182.5 (s, 2C, CO), 180.8 (s, 2C, CO), 177.8 (s, 2C, CO), 174.0 (d, 2C, $^3\text{J}_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 10.8\text{ Hz}$, CO), 134.1 (ddm, 6C, $^1\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 162.2\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 14.6\text{ Hz}$, $\text{C}_m\text{-H}$), 131.4 (ddm, 3C, $^1\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 160.7\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 2.4\text{ Hz}$, $\text{C}_p\text{-H}$), 130.1 (dt, 3C, $^1\text{J}_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 47.7\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 7.0\text{ Hz}$, C_i), 129.3 (ddd, 6C, $^1\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}} = 162.2\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 10.7\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 6.2\text{ Hz}$, $\text{C}_o\text{-H}$).

Además se obtuvieron otras dos fracciones, en la tercera se recuperó 24% del compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y la cuarta fracción correspondió a un subproducto que no pudo ser identificado.

La reacción también se realizó conservando el exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ remanente de la formación de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) sin pasar la solución a través de una columna de silica gel. Siguiendo el mismo procedimiento y estequiometría la reacción concluyó en 1.5 h. Se observó la formación de los mismos productos pero con mayor rendimiento: $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**) en un 7% (2.0 mg) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**) en un 66% (29.3mg).

VI.4 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

En la solución resultante de la preparación de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ se adicionaron *in situ* 3.7 mg, (0.033 mmol) del ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$ y se dejó agitar bajo atmósfera de N_2 durante 2 h. La mezcla de reacción de color amarillo intenso se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente .

Como primer fracción se recuperó 6% de materia prima. En la segunda fracción color amarillo se identificó al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7) en un 38% de rendimiento (12.1 mg), el compuesto cristalizó en una mezcla CHCl_3 -hexano (1:5). Su punto de fusión es de 153.6-155.6° C.

IR : 2111 cm^{-1} (m), 2060 cm^{-1} (f), 2003 cm^{-1} (f, a), 1973 cm^{-1} (f, a).

RMN de ^1H : -17.19 (s, 1H, $^2\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}} = 11.0$ Hz, $^1\text{J}_{\text{H} - ^{187}\text{Os}} = 33.0$ Hz, M-H-M), 8.51 (AA'XX', 2H, $\text{J}_{\text{XX}'} = 1.3$ Hz, J_{AX} , $\text{J}_{\text{A}'\text{X}'}$ = 6.2 Hz, $\text{CH}_{\text{XX}'}$), 7.19 (AA'XX', 2H, $\text{J}_{\text{AA}'} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{AA}'}$).

RMN de ^{13}C : 180.4 (s, 1C, CO), 179.6 (s, 1C, CO), 175.6 (d, 2C, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 2.3$ Hz, CO), 173.4 (s, 2C, CO), 171.5 (d, 2C, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 2.3$ Hz, CO), 168.7 (d, 2C, $^2\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 10.8$ Hz, CO), 156.1 (s 1C, C_i), 149.8 (dm, 2C, $^1\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 182.7$ Hz, C- $\text{H}_{\text{XX}'}$), 126.1 (dm, 2C, $^1\text{J}_{^{13}\text{C-}^1\text{H}} = 156.3$ Hz, C- $\text{H}_{\text{AA}'}$).

Se realizó la reacción con el mismo procedimiento, cambiando la relación estequiométrica (1:1.5) con 0.050 mmol de ligante (5.5 mg) pero se redujo el rendimiento del producto 7 a 25% debido a la formación de un sólido insoluble color amarillo que no pudo ser caracterizado.

VI.5 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8).

Método A

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvieron 10 mg, (0.007 mmol) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (3) en 15 mL de CH_2Cl_2 en atmósfera de N_2 y se

adicionaron 1.2 mg, (0.011 mmol) del ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$, al matraz redondo se le colocó un refrigerante en posición de reflujo y se saturó nuevamente la atmósfera con N_2 , la mezcla se calentó para lograr un reflujo constante durante 2 h. Al cabo de dicho tiempo se evaporó el disolvente hasta sequedad a presión reducida y el residuo se separó mediante CCF empleando una mezcla hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente.

En la primer fracción se obtuvo una mezcla de los compuestos **3** y **4** en un 26% , los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**) se obtuvieron juntos en la segunda fracción que fue de color naranja con un 43% de rendimiento y una relación 45:55. La tercera y cuarta fracción obtenidas correspondieron a dos subproductos que no fue posible identificar.

Los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**) se separaron en una CCF que se introdujo repetidas veces en el eluyente hexano: CHCl_3 95:5 para obtener en la primer fracción de la placa de color amarillo al compuesto **7** y en la segunda fracción de color naranja al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

Los cristales del compuesto **8** se obtuvieron tras evaporar lentamente una solución de hexano a 5°C y descomponen a 174°C .

IR : 2093 cm^{-1} (f), 2070 cm^{-1} (d), 2035 cm^{-1} (mf), 2005 cm^{-1} (mf), 1971 cm^{-1} (h, f), 1960 cm^{-1} (f, a).

RMN de ^1H : 7.51 (m, 15H, C_6H_5), 8.35(AA'XX', 2H, $J_{\text{XX}'} = 1.3\text{ Hz}$, J_{AX} , $J_{\text{A}'\text{X}'} = 6.2\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{XX}'}$), 7.37 (AA'XX', 2H, $J_{\text{AA}'} = 5.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{AA}'}$).

RMN de ^{31}P : 85.3 (s, 1 P, PPh_3).

RMN de ^{13}C : 183.4 (s, 1C, CO), 182.9 (s, 1C, CO), 182.1 (s, 2C, CO), 181.6 (s, 2C, CO), 176.2 (s, 2C, CO), 172.6 (d, 2C, $^3\text{J}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.0\text{ Hz}$, CO), 134.0 (ddt, 6C, $^1\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 162.2\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 14.6\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 5.8\text{ Hz}$, $\text{C}_m\text{-H}$), 131.5 (dtd, 3C, $^1\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 161.8\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 6.2\text{ Hz}$, $^4\text{J}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 2.3\text{ Hz}$, $\text{C}_p\text{-H}$), 131.2 (dt, 3C, $^1\text{J}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 47.7\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 6.9\text{ Hz}$, C_i), 129.4 (ddd, 6C, $^1\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 163.0\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.7\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 5.8\text{ Hz}$, $\text{C}_o\text{-H}$), 149.4 (dd, 2C, $^1\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 180.0\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 12.3\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{XX}'}$), 128.1 (ddd, 2C, $^1\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 164.9\text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 9.2\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 4.6.2\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{AA}'}$), 156.0 (t, 1C, $^2\text{J}_{\text{C}-^1\text{H}} = 7.3\text{ Hz}$, C_i).

Método B

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvieron 10 mg, (0.010 mmol) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) en 10 mL de CH_2Cl_2 bajo atmósfera de N_2 y se adicionaron 5.1 mg, (0.010 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, al matraz redondo se le colocó un refrigerante en posición de reflujo y se saturó nuevamente la atmósfera con N_2 , la mezcla se calentó para lograr un reflujo constante durante 2 h y luego se evaporó hasta sequedad a presión reducida y el residuo se separó mediante CCF siguiendo el proceso de purificación previamente descrito para el compuesto **8**. La primer fracción se identificó como el cúmulo **7** y la segunda el compuesto **8** la relación entre ambos compuestos fue de 50:50 por lo que el rendimiento aproximado del compuesto **8** es aproximadamente 50% (7.0 mg).

VI.6 Termólisis para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (3**).**

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvieron 8 mg, (0.006 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**) en 10 mL de tolueno bajo atmósfera de N_2 al matraz se le colocó un refrigerante en posición de reflujo y se saturó nuevamente la atmósfera con N_2 , la solución se calentó para lograr un reflujo constante durante 1 h. Se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo fue separado por CCF obteniéndose 57% (4.5 mg) del cúmulo **3**.

VI.7 Termólisis para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7**).**

Se siguió el procedimiento anterior también para 8 mg, (0.008 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y se recuperó 90% (7.1 mg) del cúmulo **7**.

VI.8 Termólisis para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8**).**

Se siguió el procedimiento descrito para termólisis anteriores para 8 mg, (0.006 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**) y se obtuvo la mezcla de

compuestos **7** y **8** con un 83% de rendimiento y una relación 54:46 respectivamente, para separarlos se siguió el procedimiento descrito para la obtención del compuesto **8**.

VI.9 Hidrogenación para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**).

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvieron 8 mg, (0.008 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) en 10 mL de tolueno bajo atmósfera de N_2 al matraz se le colocó un refrigerante en posición de reflujo y se burbujeó con gas H_2 , la solución se calentó para lograr un reflujo constante durante 1 h. Se eliminó el disolvente a presión reducida y no se observaron productos de reacción.

VI.10 Seguimiento de reacción de protonación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**).

Se preparó el tubo de resonancia con 5 mg (0.004 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**) disuelto en CDCl_3 y se adicionaron *in situ* a temperatura ambiente el ácido CF_3COOH en exceso, 1:30, y en mayor exceso 1:150, para tomar los espectros correspondientes. Se observó la presencia de dos nuevos compuestos cuya caracterización por RMN de ^1H es la siguiente:

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})][\text{CF}_3\text{COO}]$ (**5**).

RMN de ^1H : -15.31 (d, 1H, $^2J_{\text{H-}^1\text{H}} = 1.1$ Hz, M-H-M), -17.69 (d, 1H, $^2J_{\text{H-}^1\text{H}} = 1.1$ Hz, M-H-M).

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)][\text{CF}_3\text{COO}]$ (**6**).

RMN de ^1H : -17.20 (s, 1H, M-H-M), 7.49 (m, 15 H, C_6H_5).

RMN de ^{31}P : 72.8 (s, 1 P, PPh_3).

VI.11 Seguimiento de la reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**) y el ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$.

Se preparó el tubo de resonancia con 30 mg, (0.022 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**3**) disuelto en CDCl_3 y se adicionaron *in situ* a temperatura ambiente 3.7 mg, (0.033 mmol) del ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$ y se colocó en un baño de ultrasonido para activar la reacción y tomar los espectros correspondientes.

VI.12 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**10**).

La solución resultante de la preparación de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ se llevó hasta sequedad a presión reducida y al residuo se adicionaron 5.7 mg (0.031 mmol) del ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina y posteriormente se adicionaron 4 mL de CH_2Cl_2 , en ese momento la mezcla color amarilla se volvió color rojo intenso. Se dejó agitar por 10 minutos bajo atmósfera de N_2 .

IR : 2106 cm^{-1} (d), 2063 cm^{-1} (h, m), 2054 cm^{-1} (f), 1996 cm^{-1} (mf, a), 1963 cm^{-1} (h,f), 1936 cm^{-1} (m).

RMN de ^1H : 9.23 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0\text{ Hz}$, H_6), 8.04 (d, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 1.1\text{ Hz}$, H_3), 7.17 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 1.1\text{ Hz}$, H_5), 2.60 (s, 6H, CH_3).

RMN de ^{13}C : 153.7 (s, 2C, C- H_6), 126.7 (s, 2C, C- H_5), 124.2 (s, 2C, C- H_3), 21.4 (s, 2C, CH_3).

VI.13 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**11**).

La mezcla de reacción para obtener al compuesto **10** se sometió a un baño de ultrasonido por 2 horas. Tras lo cual la solución color rojo intenso cambió a color naranja, se eliminó el disolvente hasta sequedad a presión reducida y el residuo se separó mediante CCF empleando una mezcla de CHCl_3 :hexano 95:5 como eluyente.

La primer fracción se identificó como el compuesto **4** en un 8% de rendimiento (2.5 mg).

La segunda y tercer fracciones no pudieron ser identificadas.

La cuarta fracción color amarillo se identificó como el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**11**) en un 15 % de rendimiento (5.1 mg).

IR : 2117 cm^{-1} (md), 2022 cm^{-1} (f), 1999 cm^{-1} (m), 1961 cm^{-1} (h), 1939 cm^{-1} (mf).

RMN de ^1H : 8.93 (d, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.0$ Hz, H₆), 8.02 (s, 2H, H₃), 7.44 (d, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.0$ Hz, H₅), 2.63 (s, 6H, CH₃).

RMN de ^{13}C : 152.2 (s, 2C, C-H₆), 128.7 (s, 2C, C-H₅), 124.2 (s, 2C, C-H₃), 21.9 (s, 2C, CH₃).

VI.14 Seguimiento de la reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (2) y el ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

Se preparó el tubo de resonancia con 29 mg (0.031 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ disuelto en CDCl_3 y se adicionaron *in situ* a temperatura ambiente 5.7 mg (0.031 mmol) del ligante 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina para tomar los espectros correspondientes.

CONCLUSIONES

1. Se obtuvo el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) a partir de la reacción propuesta con un 66% de rendimiento además del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**) como subproducto de la misma.
2. Se estudió la reacción de protonación en medio ácido del compuesto **3** observándose la formación del compuesto **4** con una cantidad moderada de ácido y de las especies $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})]^+$ (**5**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]^+$ (**6**) cuando existe un exceso de ácido en el medio.
3. Del estudio de la reactividad del ligante pyS con el cúmulo homonuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**) se obtiene al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**7**) y con el cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**) se obtiene a los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**) y **7** todos bajo condiciones de reacción suaves.
4. Con base en el principio de analogía isolobal se diseña un método alternativo para obtener al cúmulo **8** a partir del cúmulo **7** y viceversa, ya que mediante una reacción de termólisis del compuesto **8** se obtiene a **7**.
5. Se propone un esquema de transformación para la reacción entre el cúmulo heteronuclear **3** y el ligante pyS, en donde se propone al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]^-$ (**9**) como intermediario para la formación del compuesto **8**.
6. La estabilidad térmica de los cúmulos heteronucleares **3** y **8** es menor que la del cúmulo homonuclear **7** y esto se debe a la ruptura de los enlaces Os-Au.

7. La reacción entre el cúmulo homonuclear **2** y el ligante Me-bipy produce dos compuestos isoméricos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**10**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**11**) de los cuales sólo es posible aislar y purificar al cúmulo **11** ya que presenta mayor estabilidad.
8. La reacción entre el cúmulo heteronuclear **3** y el ligante Me-bipy no se lleva a cabo bajo diferentes condiciones de reacción.
9. Se realizaron estudios de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P que permitieron caracterizar y proponer la estructura de cada compuesto obtenido. Además se analizaron los efectos electrónicos y estéricos de cada sustituyente, lo cual explicó algunas tendencias observadas en el comportamiento estructural de los compuestos estudiados.
10. Fue posible llevar a cabo el estudio de difracción de rayos X de monocristal en cuatro de los compuestos con lo que se confirmaron sus estructuras, analizándose las diferencias estructurales entre ellos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. H. Cabtree, E. P. Fajarnes; *Química Organometálica de los Metales de Transición*; Universitat Jaume I, 1997, pp. 19, 20, 433, 434.
- [2] A. Yamamoto; *Organotransition Metal Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., 1986, pp. 1, 3, 6-8, 37-39, 427.
- [3] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science books, 1987, pp. 1, 2.
- [4] W. C. Seize, K. Overs; *Dan. Vidensk Selsk. Forh.*; (1825), 13.
- [5] D. Seyferth; *Organometallics*; (2001), **20**.
- [6] M. J. S. Dewar; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; (1951), **18**, C71-C79.
- [7] L. A. Duncanson, J. Chatt; *J. Chem. Soc.*; (1953), 2939-2947.
- [8] S. E. Denmark, J. Fu; *Chem. Rev.*; (2003), **103**, 2763-2793.
- [9] P. Kocovsky, S. Vyskocil, M. Smrcina; *Chem. Rev.*; (2003), **103**, 3213-3245.
- [10] T. Toraya; *Chem. Rev.*; (2003), **103**, 2095-2127.
- [11] M. Bochmann; *Organometallics I: Complexes with Transition Metal-Carbon σ -Bonds*, Oxford University Press Inc., 1994, pp. 1,2,12-13.
- [12] D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; 10^a ed., VCH, 1990, pp. 1, 78.
- [13] F. A. Cotton en *Metal Cluster in Chemistry*; P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby; Wiley-VCH: Alemania, 1999; vol. 1, pp. 5-9.
- [14] C. H. Wei, L. F. Dahl; *J. Am. Chem. Soc.*; (1969), **91**, 1351.
- [15] C. H. Wei, L. F. Dahl; *J. Am. Chem. Soc.*; (1966), **88**, 1821.
- [16] J. Lewis, P. R. Raithby en *Metal Clusters in Chemistry*; P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby; Wiley-VCH: Alemania, 1999; vol. 1, pp. 348-377.
- [17] M. J. Rosales Hoz; *Avance y Perspectiva*; (1990), **9**, 229.
- [18] R. A. Sánchez-Delgado, J. Puga, M. Rosales; *J. Mol. Cat.*; (1984), **24**, 221-225.
- [19] G. L. Miessler, D. A. Tarr; *Inorganic Chemistry*; 2 ed., Prentice Hall, Inc., 1999, pp. 127, 343, 344.

- [20] D. M. P. Mingos, D. J. Wales; *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice Hall, Inc., 1990, pp. 13, 14, 32, 36, 49,-51, 58, 242.
- [21] D. Austruc; *Química Organometálica*; Reverté, S. A., 2003, pp. 72, 81-84.
- [22] R. Hoffmann; conferencia nobel, "Building Bridges between Inorganic and Organic Chemistry" (1981), Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y.
- [23] R. Hoffmann; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*; (1982), **21**, 711-724.
- [24] G. Lavigne, F. Papageorgiou, J. Bonnet; *Inorg. Chem.*; (1984), **23**, 609-613.
- [25] A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard; *J. Am. Chem. Soc.*; (1964), **86**, 1884.
- [26] C. E. Coffey, J. Lewis, R. S. Nyholm; *J. Chem. Soc.*; (1964), 1741.
- [27] C. W. Bradford, W. van Bronswijk, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm; *J. Chem. Soc. A*; (1970), 2889-2899.
- [28] C. W. Bradford, R. S. Nyholm; *J. Chem Soc., Chem. Comm.*; (1968), 867.
- [29] I. D. Salter en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; R. D. Adams; Pergamon Press., 1995; vol. 10, pp. 255-320.
- [30] N. M. Boag, C. E. Kampe, Y. C. Lin, H. D. Kaesz; *Inorg. Chem.*; (1982), **21**, 1707.
- [31] M. I. Bruce, M. L. Williams, J. M. Patrick, B. W. Skeleton, A. H. White; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1986), 2557.
- [32] T. Adatia, M. McPartlin, I. D. Salter; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1988), 2889-2891.
- [33] I. D. Salter en *Adv. in Organomet. Chem.*; Elsevier, Inc., 1989; vol. 29, pp. 249-343.
- [34] B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby; *J. Organomet. Chem.*; (1981), **215**, C33-C37.
- [35] C. E. Housecroft, A. L. Rheingold; *Organometallics*; (1987), **6**, 1332-1340.
- [36] B. D. Alexander, B. J. Johnson, S. M. Johnson, A. L. Casalnuovo, L. H. Pignolet; *J. Am. Chem. Soc.*; (1986), **108**, 4409-4417.
- [37] J. M. Tague, C. L. Lloyd; *Organometallics*; (1992), **11**, 26-34.
- [38] L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1978), 260.
- [39] K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis; *J. Organomet. Chem.*; (1982), **247**, C42-C44.
- [40] K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1983), 1179-1183.

- [41] K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby; *J. Chem. Soc.*; (1983), 1661-1665.
- [42] M. I. Bruce; *Polyhedron*; (1991), **10**, 277.
- [43] A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. Karim; *Inorg. Chem.*; (1992), **31**, 4792-4796.
- [44] F.-Y. Lee, J.-J. Huang, Y.-J. Chen, K.-J. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng, J. R. Hwu, K.-L. Lu; *J. Organomet. Chem.*; (2005), 441-449.
- [45] R. A. Machado, M. C. Goite, A. J. Arce, Y. de Sanctis, A. J. Deeming, L. D'Ornelas, D. A. Oliveros; *J. Organomet. Chem.*; (2005), **690**, 622-628.
- [46] J. A. Cabeza, I. del Río, S. García-Granda, V. Riera, M. Suárez; *Organometallics*; (2002), **21**, 2540-2543.
- [47] C. Choo Yin, A. J. Deeming; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1975), 2091-2096.
- [48] A. J. Deeming, R. Peters, M. B. Hursthouse, D. J. J. Backer-Dirks; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1982), 787-791.
- [49] N. E. Leadbeater, J. Lewis, P. R. Raithby, G. N. Ward; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1997), 2511-2516.
- [50] R. Zoet, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, T. Mahablersing, K. Vrieze; *Organometallics*; (1988), **7**, 2108-2117.
- [51] G. van Koten, K. Vrieze en *Adv. in Organomet. Chem.*; Elsevier, Inc., 1982; vol. 21, pp. 151.
- [52] S. Aime, W. Dastrú, R. Gobetto, A. Viale; *Inorg. Chem.*; (2000), **39**, 2422-2425.
- [53] A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*; (1978), 723-724.
- [54] J. Lewis, K. Burgess, B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, P. Raithby, S. N. Azman, B. Syed-Mustaffa; *J. Chem Soc., Chem. Comm.*; (1983), 455-457.
- [55] J. N. Nicholls, M. D. Vargas; *Inorg. Synth.*; (1989), **26**, 289-291.
- [56] J. A. Cabeza, M. A. Martínez-García, V. Riera, S. García-Granda, D. Ardura; *J. Organomet. Chem.*; (1996), **525**, 133-138.
- [57] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard; *J. Chem Soc., Dalton Trans.*; (1981), 407-412.
- [58] C. J. Jameson; *J. Chem. Phys.*; (1977), **66**, 4983-4988.
- [59] S. Kersch, A. Sebald, B. Wrackmeyer; *Magn. Reson. Chem.*; (1985), **23**, 514-520.

- [60] F. J. Zuno Cruz; Tesis de doctorado, "Derivados de acetilenos funcionalizados con cúmulos metálicos de rutenio y osmio. Síntesis, caracterización y reactividad." (2002), Química, CINVESTAV-IPN, México, pp. 140.
- [61] A. G. Orpen; *J. Chem Soc., Dalton Trans.*; (1980), **12**, 2509-2516.
- [62] H. M. Bell; FTNMR Simulation, 2003, Chemistry Department, Virginia Tech., Blacksburg, VA.
- [63] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. Graham; *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice Hall, Inc., 1998, pp. 45.
- [64] S.-M. Lee, K.-K. Cheung, W.-T. Wung.; *J. Organomet. Chem.*; (1995), **494**, 273-278.
- [65] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego; *Purification of laboratory chemicals*; 3 ed., Pergamon, Press., 1988, pp. 68, 91, 121, 145, 194, 290.
- [66] G. M. Sheldrick; Universidad de Gottingen, 1997.

APÉNDICE

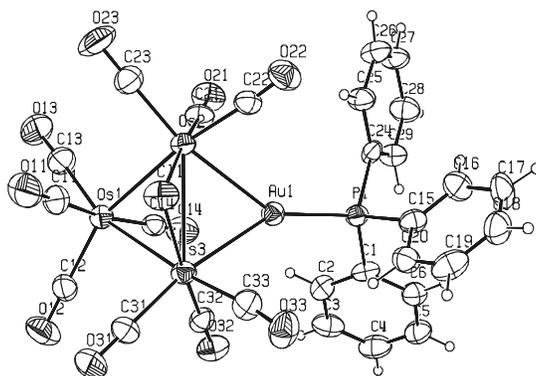


Tabla A.1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**).

Fórmula empírica	$\text{C}_{28} \text{H}_{15} \text{Au} \text{Cl} \text{O}_{10} \text{Os}_3 \text{P}$	
Peso molecular	1345.39	
Tamaño del cristal	0.25 x 0.17 x 0.09 mm	
Forma y color del cristal	Placa naranja	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$\text{P}21/\text{n}$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 12.9202(2) \text{ \AA}$ $b = 16.9618(2) \text{ \AA}$ $c = 16.1554(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 113.1830(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$3254.57(8) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	2.746 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	16.352 mm^{-1}	
F(000)	2408	
Radiación y longitud de de onda	$\text{MoK}\alpha$ with $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega\text{-}\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	6.90 to 54.94°	
Intervalo de índices	$-16 \leq h \leq 16$ $-21 \leq k \leq 21$ $-20 \leq l \leq 20$	
Reflexiones colectadas	38284	
Reflexiones independientes	7382 ($R_{\text{int}} = 0.0839$)	
Reflexiones observadas	5732 ($F > 4\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Datos / restricciones / parámetros	7382 / 0 / 385	
Relación de datos - parámetros	19.2 : 1 (14.9 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.0656$, $wR2 = 0.1641$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0809$, $wR2 = 0.1812$	
Bondad del ajuste F^2	1.055	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	4.344 y $-3.818 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabla A.2. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **3**.

C(1)-C(2)	1.3900	C(1)-C(6)	1.3900
C(1)-P(1)	1.809(6)	C(2)-C(3)	1.3900
C(2)-H(2)	0.9300	C(3)-C(4)	1.3900
C(3)-H(3)	0.9300	C(4)-C(5)	1.3900
C(4)-H(4)	0.9300	C(5)-C(6)	1.3900
C(5)-H(5)	0.9300	C(6)-H(6)	0.9300
C(11)-O(11)	1.156(19)	C(11)-Os(1)	1.935(16)
C(12)-O(12)	1.148(18)	C(12)-Os(1)	1.905(15)
C(13)-O(13)	1.123(18)	C(13)-Os(1)	1.932(14)
C(14)-O(14)	1.133(18)	C(14)-Os(1)	1.959(15)
C(15)-C(16)	1.34(2)	C(15)-C(20)	1.359(18)
C(15)-P(1)	1.838(12)	C(16)-C(17)	1.43(2)
C(16)-H(16)	0.9300	C(17)-C(18)	1.35(2)
C(17)-H(17)	0.9300	C(18)-C(19)	1.35(2)
C(18)-H(18)	0.9300	C(19)-C(20)	1.41(2)
C(19)-H(19)	0.9300	C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-O(21)	1.106(14)	C(21)-Os(2)	1.888(11)
C(22)-O(22)	1.103(16)	C(22)-Os(2)	1.930(14)
C(23)-O(23)	1.136(19)	C(23)-Os(2)	1.918(15)
C(24)-C(29)	1.366(18)	C(24)-C(25)	1.379(16)
C(24)-P(1)	1.835(12)	C(25)-C(26)	1.38(2)
C(25)-H(25)	0.9300	C(26)-C(27)	1.33(2)
C(26)-H(26)	0.9300	C(27)-C(28)	1.39(2)
C(27)-H(27)	0.9300	C(28)-C(29)	1.38(2)
C(28)-H(28)	0.9300	C(29)-H(29)	0.9300
C(31)-O(31)	1.106(17)	C(31)-Os(3)	1.927(13)
C(32)-O(32)	1.132(15)	C(32)-Os(3)	1.880(13)
C(33)-O(33)	1.130(17)	C(33)-Os(3)	1.939(15)
Au(1)-P(1)	2.310(3)	Au(1)-Os(3)	2.7689(6)
Au(1)-Os(2)	2.7700(6)	Cl(1)-Os(3)	2.437(3)
Cl(1)-Os(2)	2.452(3)	Os(1)-Os(2)	2.8370(7)
Os(1)-Os(3)	2.8456(7)	Os(2)-Os(3)	2.8785(6)
<hr/>			
C(2)-C(1)-C(6)	120.0	C(2)-C(1)-P(1)	117.8(5)
C(6)-C(1)-P(1)	122.1(5)	C(3)-C(2)-C(1)	120.0
C(3)-C(2)-H(2)	120.0	C(1)-C(2)-H(2)	120.0
C(4)-C(3)-C(2)	120.0	C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	120.0	C(3)-C(4)-C(5)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0	C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(4)-C(5)-C(6)	120.0	C(4)-C(5)-H(5)	120.0
C(6)-C(5)-H(5)	120.0	C(5)-C(6)-C(1)	120.0
C(5)-C(6)-H(6)	120.0	C(1)-C(6)-H(6)	120.0
O(11)-C(11)-Os(1)	177.0(16)	O(12)-C(12)-Os(1)	176.6(14)
O(13)-C(13)-Os(1)	176.5(19)	O(14)-C(14)-Os(1)	178.8(12)

C(16)-C(15)-C(20)	121.7(13)	C(16)-C(15)-P(1)	120.5(10)
C(20)-C(15)-P(1)	117.6(11)	C(15)-C(16)-C(17)	117.7(14)
C(15)-C(16)-H(16)	121.2	C(17)-C(16)-H(16)	121.2
C(18)-C(17)-C(16)	120.9(15)	C(18)-C(17)-H(17)	119.5
C(16)-C(17)-H(17)	119.5	C(17)-C(18)-C(19)	120.6(14)
C(17)-C(18)-H(18)	119.7	C(19)-C(18)-H(18)	119.7
C(18)-C(19)-C(20)	118.6(14)	C(18)-C(19)-H(19)	120.7
C(20)-C(19)-H(19)	120.7	C(15)-C(20)-C(19)	120.2(14)
C(15)-C(20)-H(20)	119.9	C(19)-C(20)-H(20)	119.9
O(21)-C(21)-Os(2)	175.2(11)	O(22)-C(22)-Os(2)	175.9(11)
O(23)-C(23)-Os(2)	176.7(17)	C(29)-C(24)-C(25)	118.6(12)
C(29)-C(24)-P(1)	123.1(9)	C(25)-C(24)-P(1)	118.3(10)
C(24)-C(25)-C(26)	120.1(13)	C(24)-C(25)-H(25)	119.9
C(26)-C(25)-H(25)	119.9	C(27)-C(26)-C(25)	120.7(13)
C(27)-C(26)-H(26)	119.7	C(25)-C(26)-H(26)	119.7
C(26)-C(27)-C(28)	120.2(13)	C(26)-C(27)-H(27)	119.9
C(28)-C(27)-H(27)	119.9	C(29)-C(28)-C(27)	119.0(14)
C(29)-C(28)-H(28)	120.5	C(27)-C(28)-H(28)	120.5
C(24)-C(29)-C(28)	121.1(13)	C(24)-C(29)-H(29)	119.4
C(28)-C(29)-H(29)	119.4	O(31)-C(31)-Os(3)	179.2(16)
O(32)-C(32)-Os(3)	178.1(11)	O(33)-C(33)-Os(3)	173.9(15)
P(1)-Au(1)-Os(3)	150.59(7)	P(1)-Au(1)-Os(2)	146.74(7)
Os(3)-Au(1)-Os(2)	62.624(16)	Os(3)-Cl(1)-Os(2)	72.15(9)
C(12)-Os(1)-C(13)	103.3(6)	C(12)-Os(1)-C(11)	94.7(7)
C(13)-Os(1)-C(11)	90.8(8)	C(12)-Os(1)-C(14)	94.5(6)
C(13)-Os(1)-C(14)	91.9(7)	C(11)-Os(1)-C(14)	169.5(6)
C(12)-Os(1)-Os(2)	155.1(4)	C(13)-Os(1)-Os(2)	101.6(5)
C(11)-Os(1)-Os(2)	83.5(5)	C(14)-Os(1)-Os(2)	86.0(4)
C(12)-Os(1)-Os(3)	94.3(4)	C(13)-Os(1)-Os(3)	162.4(5)
C(11)-Os(1)-Os(3)	88.0(5)	C(14)-Os(1)-Os(3)	86.4(3)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	60.869(16)	C(21)-Os(2)-C(23)	88.9(6)
C(21)-Os(2)-C(22)	92.9(6)	C(23)-Os(2)-C(22)	97.6(6)
C(21)-Os(2)-Cl(1)	173.9(4)	C(23)-Os(2)-Cl(1)	96.0(5)
C(22)-Os(2)-Cl(1)	90.0(4)	C(21)-Os(2)-Au(1)	78.7(4)
C(23)-Os(2)-Au(1)	165.7(5)	C(22)-Os(2)-Au(1)	76.0(4)
Cl(1)-Os(2)-Au(1)	96.83(10)	C(21)-Os(2)-Os(1)	89.3(4)
C(23)-Os(2)-Os(1)	90.4(5)	C(22)-Os(2)-Os(1)	171.8(4)
Cl(1)-Os(2)-Os(1)	87.04(10)	Au(1)-Os(2)-Os(1)	96.667(18)
C(21)-Os(2)-Os(3)	120.2(4)	C(23)-Os(2)-Os(3)	135.2(5)
C(22)-Os(2)-Os(3)	112.5(3)	Cl(1)-Os(2)-Os(3)	53.68(8)
Au(1)-Os(2)-Os(3)	58.670(15)	Os(1)-Os(2)-Os(3)	59.713(16)
C(32)-Os(3)-C(31)	91.9(6)	C(32)-Os(3)-C(33)	93.4(6)
C(31)-Os(3)-C(33)	96.9(6)	C(32)-Os(3)-Cl(1)	173.3(4)
C(31)-Os(3)-Cl(1)	93.8(5)	C(33)-Os(3)-Cl(1)	89.5(4)
C(32)-Os(3)-Au(1)	77.4(4)	C(31)-Os(3)-Au(1)	168.3(4)
C(33)-Os(3)-Au(1)	79.2(4)	Cl(1)-Os(3)-Au(1)	97.22(9)
C(32)-Os(3)-Os(1)	89.5(4)	C(31)-Os(3)-Os(1)	88.1(5)

C(33)-Os(3)-Os(1)	174.2(5)	Cl(1)-Os(3)-Os(1)	87.14(10)
Au(1)-Os(3)-Os(1)	96.493(18)	C(32)-Os(3)-Os(2)	119.2(4)
C(31)-Os(3)-Os(2)	132.2(4)	C(33)-Os(3)-Os(2)	114.8(5)
Cl(1)-Os(3)-Os(2)	54.17(8)	Au(1)-Os(3)-Os(2)	58.706(15)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	59.419(16)	C(1)-P(1)-C(24)	103.5(5)
C(1)-P(1)-C(15)	107.7(5)	C(24)-P(1)-C(15)	105.4(5)
C(1)-P(1)-Au(1)	115.9(3)	C(24)-P(1)-Au(1)	114.9(4)
C(15)-P(1)-Au(1)	108.7(4)		

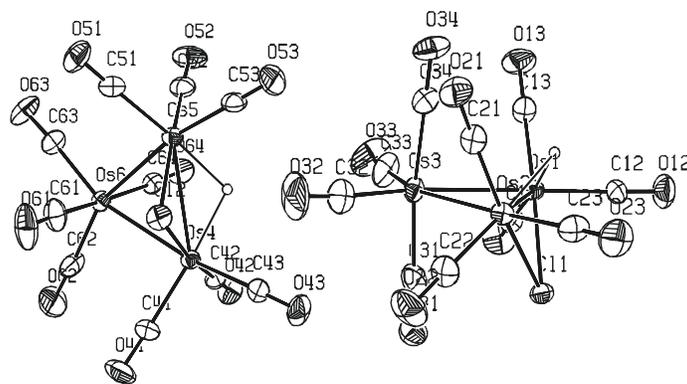


Tabla A.3 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**).

Fórmula empírica	$\text{C}_{10} \text{H} \text{Cl} \text{O}_{10} \text{Os}_3$	
Peso molecular	887.16	
Tamaño del cristal	0.21 x 0.11 x 0.09 mm	
Forma y color del cristal	Placa amarillo claro	
Sistema Cristalino	Triclinico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.50770(10) \text{ \AA}$ $b = 13.9759(2) \text{ \AA}$ $c = 14.8195(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 95.8080(10)^\circ$ $\beta = 92.6710(10)^\circ$ $\gamma = 98.0010(10)^\circ$
Volumen	$1732.67(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	3.401 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	22.144 mm^{-1}	
F(000)	1544	
Radiación y longitud de onda	MoK α with $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	ω - ϕ	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	6.90 to 55.00°	
Intervalo de índices	$-10 \leq h \leq 10$ $-18 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 18$	
Reflexiones colectadas	13350	
Reflexiones independientes	7818 ($R_{\text{int}} = 0.0498$)	
Reflexiones observadas	6447 ($F > 4\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Datos / restricciones / parámetros	7818 / 0 / 434	
Relación de datos - parámetros	18.0 : 1 (14.9 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	$R_1 = 0.0438$, $wR_2 = 0.1140$	
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0556$, $wR_2 = 0.1220$	
Bondad del ajuste F^2	1.037	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	2.444 y -2.925 e\AA^{-3}	

Tabla A.4. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 4.

C(11)-O(11)	1.147(13)	C(11)-Os(1)	1.896(11)
C(12)-O(12)	1.124(14)	C(12)-Os(1)	1.936(12)
C(13)-O(13)	1.150(14)	C(13)-Os(1)	1.879(12)
C(21)-O(21)	1.141(15)	C(21)-Os(2)	1.876(13)
C(22)-O(22)	1.150(16)	C(22)-Os(2)	1.896(13)
C(23)-O(23)	1.123(15)	C(23)-Os(2)	1.943(13)
C(31)-O(31)	1.156(17)	C(31)-Os(3)	1.936(15)
C(32)-O(32)	1.13(2)	C(32)-Os(3)	1.916(17)
C(33)-O(33)	1.148(18)	C(33)-Os(3)	1.912(14)
C(34)-O(34)	1.119(15)	C(34)-Os(3)	1.942(13)
C(41)-O(41)	1.138(14)	C(41)-Os(4)	1.904(11)
C(42)-O(42)	1.140(13)	C(42)-Os(4)	1.876(10)
C(43)-O(43)	1.130(14)	C(43)-Os(4)	1.945(12)
C(51)-O(51)	1.117(15)	C(51)-Os(5)	1.926(13)
C(52)-O(52)	1.140(15)	C(52)-Os(5)	1.879(13)
C(53)-O(53)	1.148(15)	C(53)-Os(5)	1.932(12)
C(61)-O(61)	1.158(17)	C(61)-Os(6)	1.931(14)
C(62)-O(62)	1.144(16)	C(62)-Os(6)	1.926(13)
C(63)-O(63)	1.130(15)	C(63)-Os(6)	1.926(12)
C(64)-O(64)	1.124(14)	C(64)-Os(6)	1.955(11)
Os(1)-Cl(1)	2.458(2)	Os(1)-Os(3)	2.8312(6)
Os(1)-Os(2)	2.8392(5)	Os(1)-H(1)	1.9515
Os(2)-Cl(1)	2.459(3)	Os(2)-Os(3)	2.8377(6)
Os(2)-H(1)	1.9520	Os(4)-Cl(2)	2.463(3)
Os(4)-Os(5)	2.8395(5)	Os(4)-Os(6)	2.8407(6)
Os(4)-H(2)	1.8266	Os(5)-Cl(2)	2.456(3)
Os(5)-Os(6)	2.8436(5)	Os(5)-H(2)	1.8663
O(11)-C(11)-Os(1)	178.6(12)	O(12)-C(12)-Os(1)	176.7(11)
O(13)-C(13)-Os(1)	179.3(12)	O(21)-C(21)-Os(2)	179.0(12)
O(22)-C(22)-Os(2)	178.1(13)	O(23)-C(23)-Os(2)	178.1(14)
O(31)-C(31)-Os(3)	178.2(15)	O(32)-C(32)-Os(3)	174.4(18)
O(33)-C(33)-Os(3)	177.7(17)	O(34)-C(34)-Os(3)	179.2(13)
O(41)-C(41)-Os(4)	178.2(13)	O(42)-C(42)-Os(4)	179.0(10)
O(43)-C(43)-Os(4)	176.7(11)	O(51)-C(51)-Os(5)	177.3(12)
O(52)-C(52)-Os(5)	177.6(13)	O(53)-C(53)-Os(5)	176.6(13)
O(61)-C(61)-Os(6)	176.7(16)	O(62)-C(62)-Os(6)	176.0(15)
O(63)-C(63)-Os(6)	176.3(12)	O(64)-C(64)-Os(6)	177.4(10)
C(13)-Os(1)-C(11)	89.7(5)	C(13)-Os(1)-C(12)	94.1(5)
C(11)-Os(1)-C(12)	96.0(5)	C(13)-Os(1)-Cl(1)	171.6(4)
C(11)-Os(1)-Cl(1)	97.2(4)	C(12)-Os(1)-Cl(1)	89.9(4)
C(13)-Os(1)-Os(3)	88.7(4)	C(11)-Os(1)-Os(3)	89.1(4)
C(12)-Os(1)-Os(3)	174.2(4)	Cl(1)-Os(1)-Os(3)	86.67(7)
C(13)-Os(1)-Os(2)	116.8(4)	C(11)-Os(1)-Os(2)	136.6(4)

C(12)-Os(1)-Os(2)	114.2(4)	Cl(1)-Os(1)-Os(2)	54.76(6)
Os(3)-Os(1)-Os(2)	60.058(14)	C(13)-Os(1)-H(1)	87.6
C(11)-Os(1)-H(1)	176.4	C(12)-Os(1)-H(1)	86.7
Cl(1)-Os(1)-H(1)	85.2	Os(3)-Os(1)-H(1)	88.3
Os(2)-Os(1)-H(1)	43.3	C(21)-Os(2)-C(22)	91.7(6)
C(21)-Os(2)-C(23)	93.0(5)	C(22)-Os(2)-C(23)	97.0(6)
C(21)-Os(2)-Cl(1)	170.6(4)	C(22)-Os(2)-Cl(1)	96.4(4)
C(23)-Os(2)-Cl(1)	90.8(4)	C(21)-Os(2)-Os(3)	89.0(4)
C(22)-Os(2)-Os(3)	88.2(4)	C(23)-Os(2)-Os(3)	174.3(4)
Cl(1)-Os(2)-Os(3)	86.49(6)	C(21)-Os(2)-Os(1)	115.9(3)
C(22)-Os(2)-Os(1)	135.3(4)	C(23)-Os(2)-Os(1)	114.6(4)
Cl(1)-Os(2)-Os(1)	54.70(6)	Os(3)-Os(2)-Os(1)	59.831(14)
C(21)-Os(2)-H(1)	86.4	C(22)-Os(2)-H(1)	175.9
C(23)-Os(2)-H(1)	86.7	Cl(1)-Os(2)-H(1)	85.2
Os(3)-Os(2)-H(1)	88.1	Os(1)-Os(2)-H(1)	43.3
C(33)-Os(3)-C(32)	101.0(7)	C(33)-Os(3)-C(31)	95.0(6)
C(32)-Os(3)-C(31)	90.2(7)	C(33)-Os(3)-C(34)	91.1(6)
C(32)-Os(3)-C(34)	94.3(6)	C(31)-Os(3)-C(34)	171.7(5)
C(33)-Os(3)-Os(1)	97.8(5)	C(32)-Os(3)-Os(1)	161.2(5)
C(31)-Os(3)-Os(1)	87.9(4)	C(34)-Os(3)-Os(1)	85.6(4)
C(33)-Os(3)-Os(2)	157.9(5)	C(32)-Os(3)-Os(2)	101.1(5)
C(31)-Os(3)-Os(2)	86.6(4)	C(34)-Os(3)-Os(2)	85.7(4)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	60.111(14)	C(42)-Os(4)-C(41)	92.4(5)
C(42)-Os(4)-C(43)	91.6(4)	C(41)-Os(4)-C(43)	97.3(5)
C(42)-Os(4)-Cl(2)	172.2(3)	C(41)-Os(4)-Cl(2)	95.0(4)
C(43)-Os(4)-Cl(2)	89.9(3)	C(42)-Os(4)-Os(5)	117.8(3)
C(41)-Os(4)-Os(5)	135.3(4)	C(43)-Os(4)-Os(5)	112.6(3)
Cl(2)-Os(4)-Os(5)	54.62(6)	C(42)-Os(4)-Os(6)	90.3(3)
C(41)-Os(4)-Os(6)	89.9(4)	C(43)-Os(4)-Os(6)	172.4(3)
Cl(2)-Os(4)-Os(6)	87.18(7)	Os(5)-Os(4)-Os(6)	60.082(14)
C(42)-Os(4)-H(2)	91.0	C(41)-Os(4)-H(2)	175.5
C(43)-Os(4)-H(2)	85.4	Cl(2)-Os(4)-H(2)	81.5
Os(5)-Os(4)-H(2)	40.3	Os(6)-Os(4)-H(2)	87.2
C(52)-Os(5)-C(51)	91.0(5)	C(52)-Os(5)-C(53)	94.4(6)
C(51)-Os(5)-C(53)	98.1(5)	C(52)-Os(5)-Cl(2)	172.3(3)
C(51)-Os(5)-Cl(2)	94.3(4)	C(53)-Os(5)-Cl(2)	90.3(4)
C(52)-Os(5)-Os(4)	117.6(3)	C(51)-Os(5)-Os(4)	136.6(4)
C(53)-Os(5)-Os(4)	110.4(3)	Cl(2)-Os(5)-Os(4)	54.87(6)
C(52)-Os(5)-Os(6)	87.0(4)	C(51)-Os(5)-Os(6)	92.4(3)
C(53)-Os(5)-Os(6)	169.4(3)	Cl(2)-Os(5)-Os(6)	87.26(7)
Os(4)-Os(5)-Os(6)	59.980(13)	C(52)-Os(5)-H(2)	93.6
C(51)-Os(5)-H(2)	175.2	C(53)-Os(5)-H(2)	83.0
Cl(2)-Os(5)-H(2)	80.9	Os(4)-Os(5)-H(2)	39.2
Os(6)-Os(5)-H(2)	86.4	C(62)-Os(6)-C(63)	99.1(5)
C(62)-Os(6)-C(61)	94.0(7)	C(63)-Os(6)-C(61)	92.5(6)
C(62)-Os(6)-C(64)	93.8(6)	C(63)-Os(6)-C(64)	91.0(5)

C(61)-Os(6)-C(64)	170.9(5)	C(62)-Os(6)-Os(4)	98.6(4)
C(63)-Os(6)-Os(4)	162.1(4)	C(61)-Os(6)-Os(4)	89.4(4)
C(64)-Os(6)-Os(4)	84.8(3)	C(62)-Os(6)-Os(5)	158.5(4)
C(63)-Os(6)-Os(5)	102.4(4)	C(61)-Os(6)-Os(5)	85.4(4)
C(64)-Os(6)-Os(5)	85.6(3)	Os(4)-Os(6)-Os(5)	59.938(13)
Os(1)-Cl(1)-Os(2)	70.54(7)	Os(5)-Cl(2)-Os(4)	70.51(6)

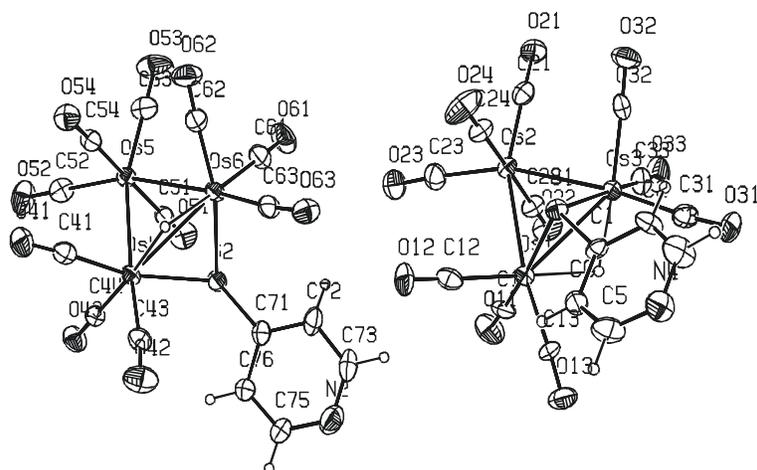


Tabla A.5 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7).

Fórmula empírica	$\text{C}_{15} \text{H}_5 \text{N} \text{O}_{10} \text{Os}_3 \text{S}$	
Peso molecular	961.86	
Tamaño del cristal	0.05 x 0.04 x 0.02 mm	
Forma y color del cristal	Placa amarillo claro	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P21/n	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.5134(19) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 27.293(5) \text{ \AA}$	$\beta = 95.70(3)^\circ$
	$c = 16.249(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$4198.2(14) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Densidad (calculada)	3.044 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	18.265 mm^{-1}	
F(000)	3408	
Radiación y longitud de onda	MoK α with $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega\text{-}\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	8.26 to 54.96°	
Intervalo de índices	$-12 \leq h \leq 11$ $-35 \leq k \leq 35$ $-21 \leq l \leq 18$	
Reflexiones colectadas	32087	
Reflexiones independientes	9553 ($R_{\text{int}} = 0.0128$)	
Reflexiones observadas	5568 ($F > 4\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Datos / restricciones / parámetros	9553 / 0 / 541	
Relación de datos - parámetros	17.7 : 1 (10.3 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.0473$, $wR2 = 0.0756$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.1140$, $wR2 = 0.0901$	
Bondad del ajuste F^2	0.990	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	1.866 y -1.727 e\AA^{-3}	

Tabla A.4. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 7.

C(1)-C(6)	1.360(13)	C(1)-C(2)	1.381(15)
C(1)-S(1)	1.796(10)	C(2)-C(3)	1.391(16)
C(2)-H(2)	0.9300	C(3)-N(4)	1.307(15)
C(3)-H(3)	0.9300	C(5)-N(4)	1.333(16)
C(5)-C(6)	1.359(16)	C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300	C(11)-O(11)	1.146(15)
C(11)-Os(1)	1.880(15)	C(12)-O(12)	1.147(14)
C(12)-Os(1)	1.912(14)	C(13)-O(13)	1.138(11)
C(13)-Os(1)	1.919(11)	C(21)-O(21)	1.137(13)
C(21)-Os(2)	1.922(13)	C(22)-O(22)	1.136(14)
C(22)-Os(2)	1.928(14)	C(23)-O(23)	1.143(14)
C(23)-Os(2)	1.903(15)	C(24)-O(24)	1.132(15)
C(24)-Os(2)	1.972(15)	C(31)-O(31)	1.130(14)
C(31)-Os(3)	1.933(14)	C(32)-O(32)	1.119(12)
C(32)-Os(3)	1.925(13)	C(33)-O(33)	1.136(15)
C(33)-Os(3)	1.897(16)	C(41)-O(41)	1.168(14)
C(41)-Os(4)	1.880(14)	C(43)-O(42)	1.137(13)
C(43)-Os(4)	1.927(13)	C(44)-O(43)	1.134(13)
C(44)-Os(4)	1.905(13)	C(51)-O(51)	1.134(13)
C(51)-Os(5)	1.964(13)	C(52)-O(52)	1.139(14)
C(52)-Os(5)	1.901(14)	C(53)-O(53)	1.143(13)
C(53)-Os(5)	1.896(13)	C(54)-O(54)	1.141(13)
C(54)-Os(5)	1.935(12)	C(61)-O(61)	1.144(14)
C(61)-Os(6)	1.931(14)	C(62)-O(62)	1.141(14)
C(62)-Os(6)	1.903(13)	C(63)-O(63)	1.165(13)
C(63)-Os(6)	1.876(12)	C(71)-C(72)	1.342(15)
C(71)-C(76)	1.401(14)	C(71)-S(2)	1.814(11)
C(72)-C(73)	1.404(17)	C(72)-H(72)	0.9300
C(73)-N(2)	1.333(16)	C(73)-H(73)	0.9300
C(75)-N(2)	1.309(16)	C(75)-C(76)	1.351(15)
C(75)-H(75)	0.9300	C(76)-H(76)	0.9300
Os(1)-S(1)	2.413(3)	Os(1)-Os(2)	2.8603(9)
Os(1)-Os(3)	2.8687(10)	Os(1)-H(1)	1.9519
Os(2)-Os(3)	2.8558(8)	Os(3)-S(1)	2.424(3)
Os(3)-H(1)	1.9511	Os(4)-S(2)	2.420(3)
Os(4)-Os(5)	2.8599(9)	Os(4)-Os(6)	2.8680(10)
Os(4)-H(1A)	1.9511	Os(5)-Os(6)	2.8590(8)
Os(6)-S(2)	2.414(3)	Os(6)-H(1A)	1.9518
<hr/>			
C(6)-C(1)-C(2)	117.9(10)	C(6)-C(1)-S(1)	121.5(9)
C(2)-C(1)-S(1)	120.4(8)	C(1)-C(2)-C(3)	119.2(11)
C(1)-C(2)-H(2)	120.4	C(3)-C(2)-H(2)	120.4
N(4)-C(3)-C(2)	123.0(12)	N(4)-C(3)-H(3)	118.5
C(2)-C(3)-H(3)	118.5	N(4)-C(5)-C(6)	125.2(11)

N(4)-C(5)-H(5)	117.4	C(6)-C(5)-H(5)	117.4
C(1)-C(6)-C(5)	118.5(11)	C(1)-C(6)-H(6)	120.8
C(5)-C(6)-H(6)	120.8	O(11)-C(11)-Os(1)	177.9(13)
O(12)-C(12)-Os(1)	177.8(11)	O(13)-C(13)-Os(1)	174.8(11)
O(21)-C(21)-Os(2)	178.7(11)	O(22)-C(22)-Os(2)	178.8(11)
O(23)-C(23)-Os(2)	173.9(13)	O(24)-C(24)-Os(2)	177.1(12)
O(31)-C(31)-Os(3)	174.5(11)	O(32)-C(32)-Os(3)	178.1(11)
O(33)-C(33)-Os(3)	177.9(13)	O(41)-C(41)-Os(4)	176.0(10)
O(42)-C(43)-Os(4)	174.3(11)	O(43)-C(44)-Os(4)	179.2(10)
O(51)-C(51)-Os(5)	174.5(11)	O(52)-C(52)-Os(5)	179.9(14)
O(53)-C(53)-Os(5)	178.3(13)	O(54)-C(54)-Os(5)	176.9(11)
O(61)-C(61)-Os(6)	174.9(12)	O(62)-C(62)-Os(6)	177.4(11)
O(63)-C(63)-Os(6)	173.3(10)	C(72)-C(71)-C(76)	118.0(11)
C(72)-C(71)-S(2)	121.7(9)	C(76)-C(71)-S(2)	119.6(9)
C(71)-C(72)-C(73)	119.2(12)	C(71)-C(72)-H(72)	120.4
C(73)-C(72)-H(72)	120.4	N(2)-C(73)-C(72)	121.6(12)
N(2)-C(73)-H(73)	119.2	C(72)-C(73)-H(73)	119.2
N(2)-C(75)-C(76)	123.0(12)	N(2)-C(75)-H(75)	118.5
C(76)-C(75)-H(75)	118.5	C(75)-C(76)-C(71)	119.5(12)
C(75)-C(76)-H(76)	120.2	C(71)-C(76)-H(76)	120.2
C(75)-N(2)-C(73)	118.7(12)	C(3)-N(4)-C(5)	116.2(11)
C(11)-Os(1)-C(12)	91.3(5)	C(11)-Os(1)-C(13)	92.0(5)
C(12)-Os(1)-C(13)	97.0(5)	C(11)-Os(1)-S(1)	167.7(3)
C(12)-Os(1)-S(1)	93.1(4)	C(13)-Os(1)-S(1)	98.7(4)
C(11)-Os(1)-Os(2)	86.1(3)	C(12)-Os(1)-Os(2)	93.2(4)
C(13)-Os(1)-Os(2)	169.6(3)	S(1)-Os(1)-Os(2)	82.30(6)
C(11)-Os(1)-Os(3)	116.4(4)	C(12)-Os(1)-Os(3)	137.4(3)
C(13)-Os(1)-Os(3)	112.5(3)	S(1)-Os(1)-Os(3)	53.81(7)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	59.799(19)	C(11)-Os(1)-H(1)	87.2
C(12)-Os(1)-H(1)	178.0	C(13)-Os(1)-H(1)	84.4
S(1)-Os(1)-H(1)	88.1	Os(2)-Os(1)-H(1)	85.3
Os(3)-Os(1)-H(1)	42.7	C(23)-Os(2)-C(21)	100.7(5)
C(23)-Os(2)-C(22)	91.3(6)	C(21)-Os(2)-C(22)	93.0(5)
C(23)-Os(2)-C(24)	90.0(6)	C(21)-Os(2)-C(24)	90.5(5)
C(22)-Os(2)-C(24)	175.9(5)	C(23)-Os(2)-Os(3)	161.5(4)
C(21)-Os(2)-Os(3)	97.8(4)	C(22)-Os(2)-Os(3)	87.4(4)
C(24)-Os(2)-Os(3)	90.2(4)	C(23)-Os(2)-Os(1)	101.3(4)
C(21)-Os(2)-Os(1)	158.1(4)	C(22)-Os(2)-Os(1)	86.8(3)
C(24)-Os(2)-Os(1)	89.1(3)	Os(3)-Os(2)-Os(1)	60.25(3)
C(33)-Os(3)-C(32)	92.2(5)	C(33)-Os(3)-C(31)	90.5(5)
C(32)-Os(3)-C(31)	96.8(5)	C(33)-Os(3)-S(1)	168.7(4)
C(32)-Os(3)-S(1)	93.6(3)	C(31)-Os(3)-S(1)	98.4(4)
C(33)-Os(3)-Os(2)	88.2(4)	C(32)-Os(3)-Os(2)	90.2(3)
C(31)-Os(3)-Os(2)	172.9(4)	S(1)-Os(3)-Os(2)	82.19(7)
C(33)-Os(3)-Os(1)	116.3(4)	C(32)-Os(3)-Os(1)	135.8(3)
C(31)-Os(3)-Os(1)	114.7(3)	S(1)-Os(3)-Os(1)	53.44(7)
Os(2)-Os(3)-Os(1)	59.95(3)	C(33)-Os(3)-H(1)	85.7

C(32)-Os(3)-H(1)	175.3	C(31)-Os(3)-H(1)	87.5
S(1)-Os(3)-H(1)	87.7	Os(2)-Os(3)-H(1)	85.5
Os(1)-Os(3)-H(1)	42.7	C(41)-Os(4)-C(44)	91.6(5)
C(41)-Os(4)-C(43)	92.3(5)	C(44)-Os(4)-C(43)	96.5(5)
C(41)-Os(4)-S(2)	167.5(3)	C(44)-Os(4)-S(2)	95.5(4)
C(43)-Os(4)-S(2)	97.1(4)	C(41)-Os(4)-Os(5)	88.7(3)
C(44)-Os(4)-Os(5)	89.9(3)	C(43)-Os(4)-Os(5)	173.4(3)
S(2)-Os(4)-Os(5)	81.04(7)	C(41)-Os(4)-Os(6)	114.9(3)
C(44)-Os(4)-Os(6)	137.4(3)	C(43)-Os(4)-Os(6)	113.9(3)
S(2)-Os(4)-Os(6)	53.52(7)	Os(5)-Os(4)-Os(6)	59.88(2)
C(41)-Os(4)-H(1A)	85.1	C(44)-Os(4)-H(1A)	175.6
C(43)-Os(4)-H(1A)	86.6	S(2)-Os(4)-H(1A)	87.3
Os(5)-Os(4)-H(1A)	87.0	Os(6)-Os(4)-H(1A)	42.7
C(53)-Os(5)-C(52)	101.1(6)	C(53)-Os(5)-C(54)	91.1(5)
C(52)-Os(5)-C(54)	90.6(5)	C(53)-Os(5)-C(51)	91.6(5)
C(52)-Os(5)-C(51)	93.0(5)	C(54)-Os(5)-C(51)	175.0(5)
C(53)-Os(5)-Os(6)	99.2(5)	C(52)-Os(5)-Os(6)	159.4(4)
C(54)-Os(5)-Os(6)	85.5(3)	C(51)-Os(5)-Os(6)	89.9(3)
C(53)-Os(5)-Os(4)	159.3(5)	C(52)-Os(5)-Os(4)	99.3(4)
C(54)-Os(5)-Os(4)	85.2(3)	C(51)-Os(5)-Os(4)	90.8(3)
Os(6)-Os(5)-Os(4)	60.20(3)	C(63)-Os(6)-C(62)	92.0(5)
C(63)-Os(6)-C(61)	96.9(6)	C(62)-Os(6)-C(61)	93.4(5)
C(63)-Os(6)-S(2)	98.1(4)	C(62)-Os(6)-S(2)	167.1(4)
C(61)-Os(6)-S(2)	93.4(4)	C(63)-Os(6)-Os(5)	171.8(4)
C(62)-Os(6)-Os(5)	87.7(4)	C(61)-Os(6)-Os(5)	91.2(4)
S(2)-Os(6)-Os(5)	81.15(7)	C(63)-Os(6)-Os(4)	113.1(3)
C(62)-Os(6)-Os(4)	114.7(4)	C(61)-Os(6)-Os(4)	136.9(4)
S(2)-Os(6)-Os(4)	53.69(7)	Os(5)-Os(6)-Os(4)	59.92(3)
C(63)-Os(6)-H(1A)	84.8	C(62)-Os(6)-H(1A)	85.5
C(61)-Os(6)-H(1A)	178.0	S(2)-Os(6)-H(1A)	87.4
Os(5)-Os(6)-H(1A)	87.0	Os(4)-Os(6)-H(1A)	42.7
C(1)-S(1)-Os(1)	113.4(4)	C(1)-S(1)-Os(3)	113.0(4)
Os(1)-S(1)-Os(3)	72.75(8)	C(71)-S(2)-Os(6)	114.0(4)
C(71)-S(2)-Os(4)	114.0(4)	Os(6)-S(2)-Os(4)	72.79(9)

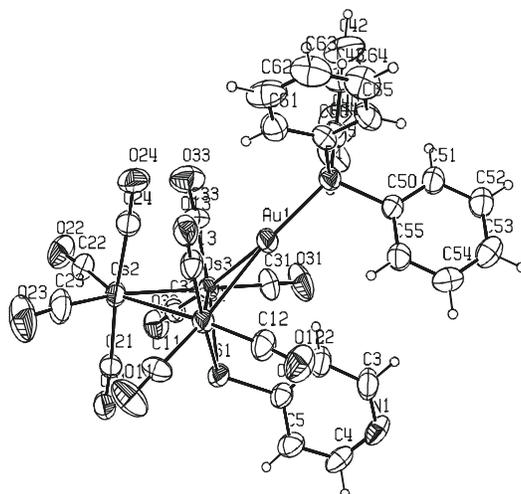


Tabla A.1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**8**).

Fórmula empírica	$\text{C}_{33}\text{H}_{19}\text{AuNO}_{10}\text{Os}_3\text{PS}$	
Peso molecular	1420.09	
Tamaño del cristal	$0.41 \times 0.23 \times 0.23 \text{ mm}^3$	
Forma y color del cristal	Prisma rojo	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P21/c$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.23260(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 12.10770(10) \text{ \AA}$	$\beta = 97.6520(10)^\circ$
	$c = 33.5452(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$3716.48(7) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	2.538 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	14.312 mm^{-1}	
F(000)	2568	
Radiación y longitud de onda	$\text{MoK}\alpha$ with $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega\text{-}\phi$	
Temperatura	$293(2) \text{ K}$	
Intervalo de 2θ	8.152 to 54.97°	
Intervalo de índices	$-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 15$ $-43 \leq l \leq 43$	
Reflexiones colectadas	30287	
Reflexiones independientes	8419 ($R_{\text{int}} = 0.0955$)	
Reflexiones observadas	5505 ($F > 4\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Datos / restricciones / parámetros	8419 / 0 / 416	
Relación de datos - parámetros	$20.2 : 1$ ($13.2 : 1$ [$F > 4\sigma(F)$])	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.0615$, $wR2 = 0.1495$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0970$, $wR2 = 0.1697$	
Bondad del ajuste F^2	1.032	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	2.162 y -2.222 e\AA^{-3}	

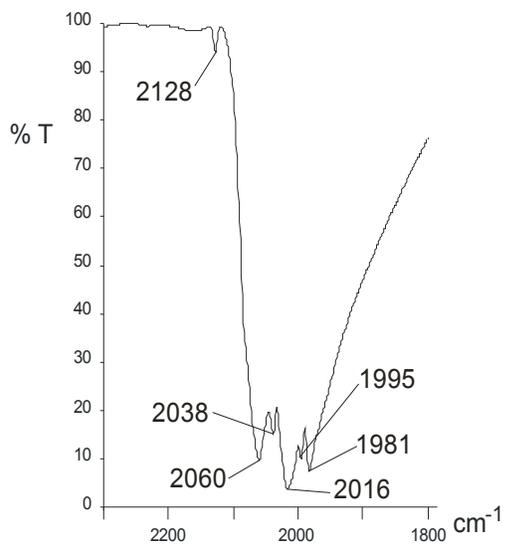
Tabla A.4.Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **8**.

C(1)-C(5)	1.37(2)	C(1)-C(2)	1.38(2)
C(1)-S(1)	1.805(14)	C(2)-C(3)	1.44(2)
C(2)-H(2)	0.9300	C(3)-N(1)	1.27(2)
C(3)-H(3)	0.9300	C(4)-N(1)	1.30(2)
C(4)-C(5)	1.38(2)	C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(11)-O(11)	1.112(18)
C(11)-Os(1)	1.893(16)	C(12)-O(12)	1.154(18)
C(12)-Os(1)	1.878(16)	C(13)-O(13)	1.147(16)
C(13)-Os(1)	1.886(15)	C(21)-O(21)	1.113(15)
C(21)-Os(2)	1.961(14)	C(22)-O(22)	1.123(19)
C(22)-Os(2)	1.929(19)	C(23)-O(23)	1.19(2)
C(23)-Os(2)	1.895(18)	C(24)-O(24)	1.135(16)
C(24)-Os(2)	1.939(15)	C(31)-O(31)	1.094(18)
C(31)-Os(3)	1.926(15)	C(32)-O(32)	1.158(16)
C(32)-Os(3)	1.898(14)	C(33)-O(33)	1.113(17)
C(33)-Os(3)	1.891(14)	C(40)-C(41)	1.3900
C(40)-C(45)	1.3900	C(40)-H(40)	0.9300
C(41)-C(42)	1.3900	C(41)-H(41)	0.9300
C(42)-C(43)	1.3900	C(42)-H(42)	0.9300
C(43)-C(44)	1.3900	C(43)-H(43)	0.9300
C(44)-C(45)	1.3900	C(44)-P(1)	1.788(9)
C(45)-H(45)	0.9300	C(50)-C(51)	1.3900
C(50)-C(55)	1.3900	C(50)-P(1)	1.817(7)
C(51)-C(52)	1.3900	C(51)-H(51)	0.9300
C(52)-C(53)	1.3900	C(52)-H(52)	0.9300
C(53)-C(54)	1.3900	C(53)-H(53)	0.9300
C(54)-C(55)	1.3900	C(54)-H(54)	0.9300
C(55)-H(55)	0.9300	C(60)-C(61)	1.3900
C(60)-C(65)	1.3900	C(60)-P(1)	1.812(8)
C(61)-C(62)	1.3900	C(61)-H(61)	0.9300
C(62)-C(63)	1.3900	C(62)-H(62)	0.9300
C(63)-C(64)	1.3900	C(63)-H(63)	0.9300
C(64)-C(65)	1.3900	C(64)-H(64)	0.9300
C(65)-H(65)	0.9300	Au(1)-P(1)	2.309(4)
Au(1)-Os(3)	2.7744(7)	Au(1)-Os(1)	2.7755(8)
Os(1)-S(1)	2.420(3)	Os(1)-Os(2)	2.8658(7)
Os(1)-Os(3)	2.8932(8)	Os(2)-Os(3)	2.8531(8)
Os(3)-S(1)	2.411(3)		
<hr/>			
C(5)-C(1)-C(2)	118.7(14)	C(5)-C(1)-S(1)	117.7(12)
C(2)-C(1)-S(1)	123.1(12)	C(1)-C(2)-C(3)	115.4(16)
C(1)-C(2)-H(2)	122.3	C(3)-C(2)-H(2)	122.3
N(1)-C(3)-C(2)	126.9(17)	N(1)-C(3)-H(3)	116.6
C(2)-C(3)-H(3)	116.6	N(1)-C(4)-C(5)	127.1(15)

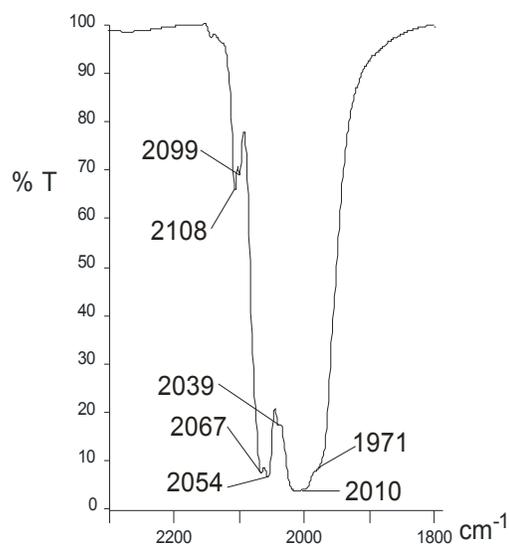
N(1)-C(4)-H(4)	116.4	C(5)-C(4)-H(4)	116.4
C(1)-C(5)-C(4)	117.1(17)	C(1)-C(5)-H(5)	121.5
C(4)-C(5)-H(5)	121.5	O(11)-C(11)-Os(1)	177.8(15)
O(12)-C(12)-Os(1)	174.7(17)	O(13)-C(13)-Os(1)	176.7(14)
O(21)-C(21)-Os(2)	175.3(13)	O(22)-C(22)-Os(2)	174.1(17)
O(23)-C(23)-Os(2)	173.8(18)	O(24)-C(24)-Os(2)	177.1(15)
O(31)-C(31)-Os(3)	176.3(16)	O(32)-C(32)-Os(3)	178.0(13)
O(33)-C(33)-Os(3)	172.7(16)	C(41)-C(40)-C(45)	120.0
C(41)-C(40)-H(40)	120.0	C(45)-C(40)-H(40)	120.0
C(40)-C(41)-C(42)	120.0	C(40)-C(41)-H(41)	120.0
C(42)-C(41)-H(41)	120.0	C(41)-C(42)-C(43)	120.0
C(41)-C(42)-H(42)	120.0	C(43)-C(42)-H(42)	120.0
C(44)-C(43)-C(42)	120.0	C(44)-C(43)-H(43)	120.0
C(42)-C(43)-H(43)	120.0	C(45)-C(44)-C(43)	120.0
C(45)-C(44)-P(1)	117.3(6)	C(43)-C(44)-P(1)	122.7(6)
C(44)-C(45)-C(40)	120.0	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(40)-C(45)-H(45)	120.0	C(51)-C(50)-C(55)	120.0
C(51)-C(50)-P(1)	121.4(5)	C(55)-C(50)-P(1)	118.6(5)
C(50)-C(51)-C(52)	120.0	C(50)-C(51)-H(51)	120.0
C(52)-C(51)-H(51)	120.0	C(53)-C(52)-C(51)	120.0
C(53)-C(52)-H(52)	120.0	C(51)-C(52)-H(52)	120.0
C(52)-C(53)-C(54)	120.0	C(52)-C(53)-H(53)	120.0
C(54)-C(53)-H(53)	120.0	C(55)-C(54)-C(53)	120.0
C(55)-C(54)-H(54)	120.0	C(53)-C(54)-H(54)	120.0
C(54)-C(55)-C(50)	120.0	C(54)-C(55)-H(55)	120.0
C(50)-C(55)-H(55)	120.0	C(61)-C(60)-C(65)	120.0
C(61)-C(60)-P(1)	118.1(6)	C(65)-C(60)-P(1)	121.9(6)
C(60)-C(61)-C(62)	120.0	C(60)-C(61)-H(61)	120.0
C(62)-C(61)-H(61)	120.0	C(63)-C(62)-C(61)	120.0
C(63)-C(62)-H(62)	120.0	C(61)-C(62)-H(62)	120.0
C(62)-C(63)-C(64)	120.0	C(62)-C(63)-H(63)	120.0
C(64)-C(63)-H(63)	120.0	C(65)-C(64)-C(63)	120.0
C(65)-C(64)-H(64)	120.0	C(63)-C(64)-H(64)	120.0
C(64)-C(65)-C(60)	120.0	C(64)-C(65)-H(65)	120.0
C(60)-C(65)-H(65)	120.0	P(1)-Au(1)-Os(3)	146.50(9)
P(1)-Au(1)-Os(1)	150.59(9)	Os(3)-Au(1)-Os(1)	62.841(19)
C(3)-N(1)-C(4)	114.4(14)	C(13)-Os(1)-C(12)	92.8(7)
C(13)-Os(1)-C(11)	91.8(6)	C(12)-Os(1)-C(11)	96.9(8)
C(13)-Os(1)-S(1)	169.2(5)	C(12)-Os(1)-S(1)	92.2(5)
C(11)-Os(1)-S(1)	97.1(5)	C(13)-Os(1)-Au(1)	76.5(5)
C(12)-Os(1)-Au(1)	80.9(6)	C(11)-Os(1)-Au(1)	167.9(4)
S(1)-Os(1)-Au(1)	94.81(9)	C(13)-Os(1)-Os(2)	92.4(4)
C(12)-Os(1)-Os(2)	174.8(5)	C(11)-Os(1)-Os(2)	82.0(5)
S(1)-Os(1)-Os(2)	82.93(8)	Au(1)-Os(1)-Os(2)	101.33(2)
C(13)-Os(1)-Os(3)	116.2(5)	C(12)-Os(1)-Os(3)	118.8(6)
C(11)-Os(1)-Os(3)	131.4(5)	S(1)-Os(1)-Os(3)	53.08(8)
Au(1)-Os(1)-Os(3)	58.561(18)	Os(2)-Os(1)-Os(3)	59.393(18)

C(23)-Os(2)-C(22)	100.9(8)	C(23)-Os(2)-C(24)	93.7(8)
C(22)-Os(2)-C(24)	91.4(7)	C(23)-Os(2)-C(21)	90.1(8)
C(22)-Os(2)-C(21)	93.0(7)	C(24)-Os(2)-C(21)	173.5(6)
C(23)-Os(2)-Os(3)	164.9(6)	C(22)-Os(2)-Os(3)	94.2(5)
C(24)-Os(2)-Os(3)	86.5(5)	C(21)-Os(2)-Os(3)	88.5(4)
C(23)-Os(2)-Os(1)	104.2(6)	C(22)-Os(2)-Os(1)	154.5(5)
C(24)-Os(2)-Os(1)	83.0(5)	C(21)-Os(2)-Os(1)	91.0(4)
Os(3)-Os(2)-Os(1)	60.782(18)	C(33)-Os(3)-C(32)	95.1(7)
C(33)-Os(3)-C(31)	92.7(8)	C(32)-Os(3)-C(31)	96.0(6)
C(33)-Os(3)-S(1)	167.1(5)	C(32)-Os(3)-S(1)	92.8(4)
C(31)-Os(3)-S(1)	96.6(6)	C(33)-Os(3)-Au(1)	78.1(5)
C(32)-Os(3)-Au(1)	170.7(4)	C(31)-Os(3)-Au(1)	78.2(5)
S(1)-Os(3)-Au(1)	95.03(8)	C(33)-Os(3)-Os(2)	87.3(5)
C(32)-Os(3)-Os(2)	84.2(4)	C(31)-Os(3)-Os(2)	179.8(5)
S(1)-Os(3)-Os(2)	83.34(8)	Au(1)-Os(3)-Os(2)	101.67(2)
C(33)-Os(3)-Os(1)	114.1(5)	C(32)-Os(3)-Os(1)	130.6(4)
C(31)-Os(3)-Os(1)	120.0(5)	S(1)-Os(3)-Os(1)	53.34(9)
Au(1)-Os(3)-Os(1)	58.599(19)	Os(2)-Os(3)-Os(1)	59.825(19)
C(44)-P(1)-C(60)	107.5(5)	C(44)-P(1)-C(50)	103.0(5)
C(60)-P(1)-C(50)	103.5(5)	C(44)-P(1)-Au(1)	114.0(4)
C(60)-P(1)-Au(1)	113.8(3)	C(50)-P(1)-Au(1)	113.9(3)
C(1)-S(1)-Os(3)	111.9(5)	C(1)-S(1)-Os(1)	109.8(5)
Os(3)-S(1)-Os(1)	73.58(10)		

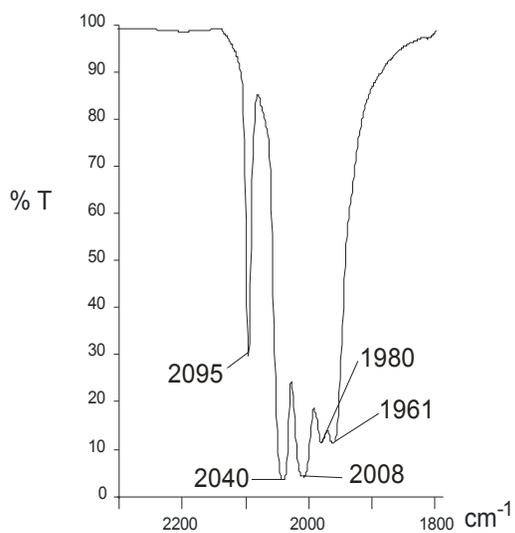
Espectros de Infrarrojo en la región carbonílica de los compuestos **1 – 4, 7, 8, 10 y 11**.



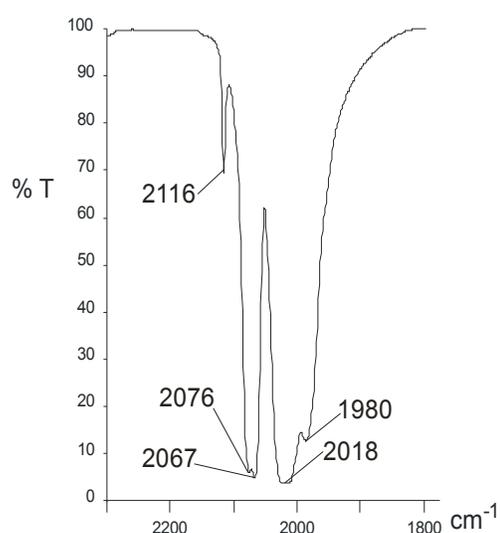
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**)



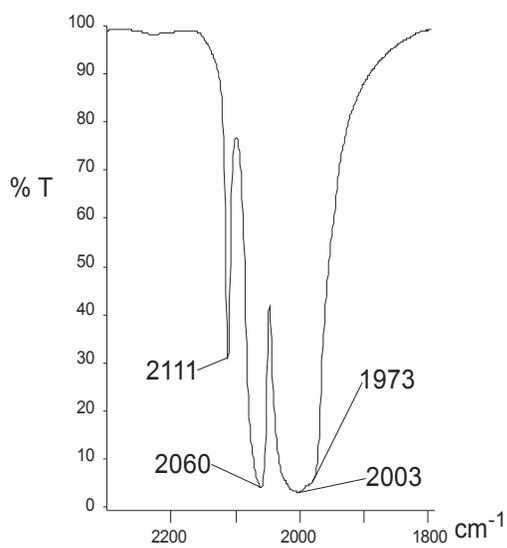
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**)



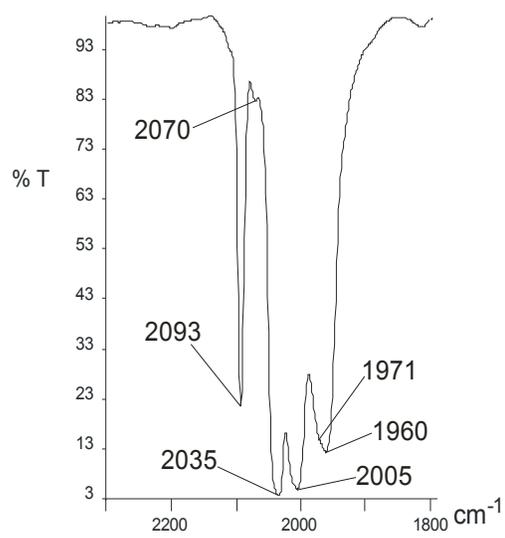
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**3**)



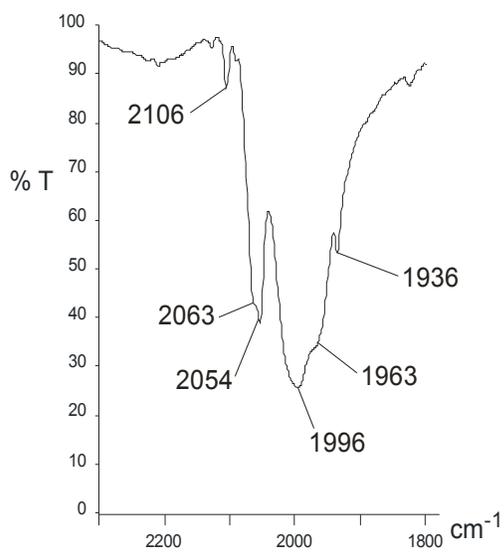
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$ (**4**)



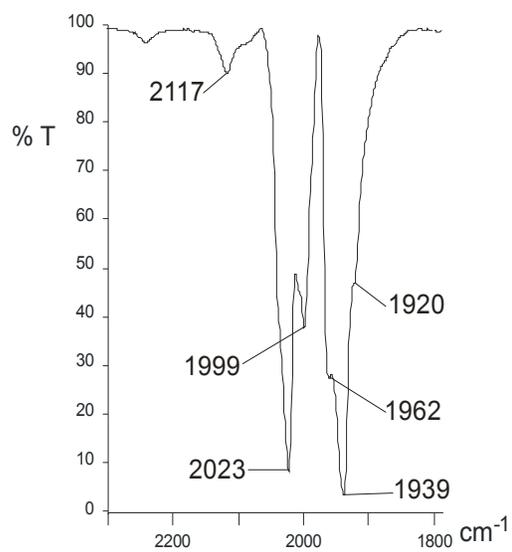
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (7)



$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (8)



$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (10)



$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12})]$ (11)

Todos los espectros se realizaron en película de CsI.