



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

---

---

**Estudios de reactividad del cúmulo trinuclear  
[Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppee)] con 2-mercaptopiridinas**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**ALFONSO CRUZ ACOSTA**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. FRANCISCO JAVIER ZUNO CRUZ**

**DRA. GLORIA SÁNCHEZ CABRERA**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Institute of Basic Sciences and Engineering  
Área Académica de Química  
Chemistry Department

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química P.L.Q. Alfonso Cruz Acosta, quien presenta el trabajo de titulación “Estudios de reactividad del cúmulo trinuclear  $[Ru_3(CO)_{10}(dppe)]$  con 2-mercaptopiridinas” después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López

PRIMER VOCAL: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

SEGUNDO VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda

TERCER VOCAL: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

SECRETARIO: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

PRIMER SUPLENTE: Dr. Julián Cruz Borbolla

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel

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

ATENTAMENTE  
“Amor, Orden y Progreso”  
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 13 de diciembre de 2016.

Dra. Myriam Meléndez Rodríguez  
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502  
aaq\_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

---

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

1. *Proyecto CONACyT-Ciencia Básica CB2011/169067: Uso de líquidos iónicos en reacciones de síntesis de compuestos mono y polinucleares de Ti, Ru, Os, Co e Ir y su potencial aplicación en reacciones catalíticas de hidrodesulfuración.*

Y con la beca de licenciatura de CONACyT, número de becario 24116 del proyecto mencionado.

2. *PAI-UAEH-2015-3313. Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.*
3. *PAI-UAEH-2015-3289. Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica.*
4. *Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): "Química Organometálica y Catálisis".*
5. *Proyecto CONACyT de Cátedras 2016, No. 222.*

---

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en modalidad oral en el siguiente evento académico de química:

*“Encuentro de Química Inorgánica 2015” con el trabajo titulado Estudio de la reactividad del cúmulo trinuclear  $[Ru_3(CO)_{10}(dppee)]$ ;  $dppee=1,1$ -bis(difenilfosfino)etileno con mercaptopiridinas y N-bromosuccinimida.” Cruz Acosta, Alfonso; Sánchez Cabrera Gloria; Zuno Cruz Francisco J. Hotel Camino Real, Saltillo, Coahuila. Del 22 al 25 de septiembre de 2015.*



---

## ***Agradecimientos.***

*Le agradezco a dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.*

*Le doy gracias a mis padres Delfina e Idelfonso por apoyarme incondicionalmente en todo momento, por darme la oportunidad de tener una excelente educación, por los valores que me han inculcado, por ser un ejemplo de vida a seguir y sobre todo por enseñarme a no darme por vencido.*

*A mis hermanos Víctor, Cesar y Cristy, mis sobrinos Dany, Estrella y Max y mi cuñada Diana por ser parte importante de mi vida; por su apoyo incondicional y por todos los momentos que pasamos juntos en familia.*

*A todos mis amigos y amigas, en especial a Alex fly, Yoss, Nuly, Elza y Eric por estar en los buenos y malos momentos durante la carrera, por la confianza que en mi depositaron, por las tareas que hicimos juntos y por los momentos que pasamos juntos; gracias también a todas aquellas personas que conocí durante estos años por los momentos de diversión y risas; agradezco a mis roomies y amigos Adriana y Agustín por su apoyo y los momentos que pasamos juntos; gracias a Luli por ser parte importante en mi vida y por enseñarme a ver siempre el lado bueno de las cosas.*

*Les agradezco a mis compañeros y amigos del laboratorio 4 Abril, Dany, Eric, Cavi y Arturo por los buenos momentos y por hacer más ameno el trabajo en el laboratorio. En especial a los químicos Dany y Eric por ser un ejemplo a seguir y por sus consejos y enseñanzas que me han ayudado a crecer. (También por sacar mis tubos de resonancia).*

---

*A mis directores de tesis el Dr. Francisco Javier Zuno Cruz y la Dra. Gloria Sánchez Cabrera por haberme aceptado en su grupo de trabajo, por ser parte importante en mi formación, por su apoyo y por los conocimientos que me transmitieron.*

*“Tanto que si crees que puedes, como si crees que no puedes, estas en lo cierto”*

*Henry Ford.*

# ÍNDICE

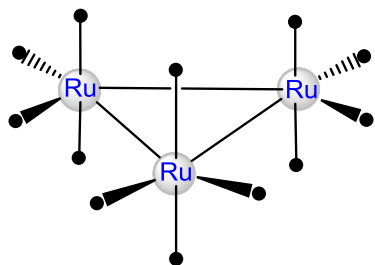
ÍNDICE .....	i
ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	iv
ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.....	vi
RESUMEN .....	viii
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>2</b>
1.1 Generalidades .....	2
1.1.1 Cúmulos metálicos.....	2
1.1.2 Tipos de cúmulos.....	2
1.1.3 Tipos de ligantes.....	4
1.1.4 Enlace metal carbonilo.....	5
1.1.5 Espectros vibracionales en los carbonilos metálicos. ....	7
1.1.6 Modos de coordinación del CO.....	8
1.1.7 Ligantes donadores de fósforo .....	9
1.1.8 Ligantes donadores de azufre .....	11
1.1.9 Ligante hidruro .....	12
1.1.10 Síntesis de cúmulos carbonílicos (por disociación de ligante (CO)) .....	13
1.1.11 Sustitución de ligantes CO en cúmulos trinucleares de tipo $[M_3(CO)_{12}]$ .....	15
1.1.12 Activación química con $(CH_3)_3NO$ de cúmulos metálicos $[M_3(CO)_{12}]$ (M=Ru u Os).....	16
1.1.13 Reacción catalítica con el di anión benzofenona de cúmulos metálicos $M_3(CO)_{12}$ (M=Ru u Os).....	17
1.1.14 Regla de los 18-electrones en cúmulos metálicos.....	18
1.2 Antecedentes .....	19
1.2.1 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfinas .....	19
1.2.2 Métodos de síntesis de cúmulos de tipo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-L^{\wedge}L)]$ . ....	20
1.2.3 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes donadores de azufre y nitrógeno.....	21
1.2.4 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes piridina.....	22
1.2.5 Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y tioles.....	24
1.2.6 Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y mercaptopiridinas.....	25

1.2.7 Termólisis de cúmulos tipo $[Ru_3(CO)_{10}(L^{\wedge}L)]$ .....	27
1.2.8 Formacion de sulfuros en cúmulos trinucleares de rutenio.....	28
OBJETIVOS .....	31
1.3 Objetivo general.....	31
1.3.1 Objetivos específicos .....	31
<b>CAPÍTULO 2: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>32</b>
2.1 Síntesis y reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (3) con ligantes mercaptopiridina. ....	32
2.2 Síntesis de los compuestos $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (4a) y $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCF_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (4b). ....	33
2.2.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (4a) y $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCF_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (4b). ....	34
2.2.2 Espectroscopía de RMN de $^1H$ , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[Ru_3CO_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (4a). ....	36
2.2.3 Espectroscopía de RMN de $^1H$ , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCF_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (4b) .....	45
2.3 Síntesis de los compuestos $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(R)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (5a R = CH <sub>3</sub> ; 5b R=CF <sub>3</sub> ), $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(R)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (6a R = CH <sub>3</sub> ; 6b R=CF <sub>3</sub> ) y $[Ru_3(CO)_7(\mu_3-CO)(\mu_3-S)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (7). ....	55
2.3.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos análogos $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (5a) y $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CF_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (5b).....	58
2.3.2 Espectroscopía de RMN de $^1H$ , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (5a). ....	59
2.3.3 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (6a). ....	71
2.3.4 Espectroscopía de RMN de $^1H$ , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (6a).....	72
2.3.5 Espectroscopía de RMN de $^1H$ y $^{31}P\{^1H\}$ del compuesto $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CF_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (5b) y $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CF_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$ (6b). ....	83

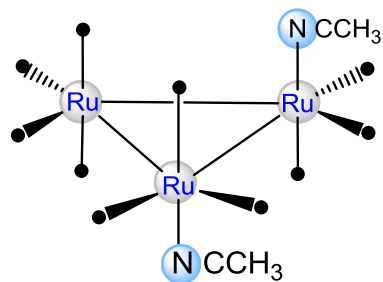
---

2.3.6 Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'}\text{-[PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$ (5b).....	91
2.3.7 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (7). .....	96
2.3.8 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (7).....	97
2.3.9 Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (7).....	101
CONCLUSIONES.....	104
PARTE EXPERIMENTAL.....	106
REFERENCIAS.....	112
APÉNDICE .....	116

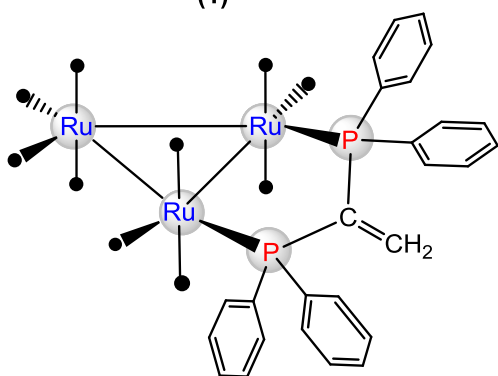
# ÍNDICE DE COMPUESTOS



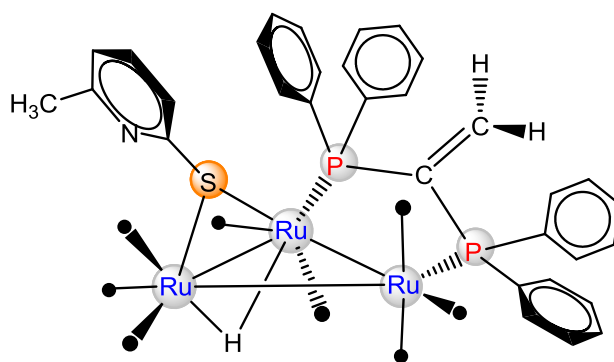
(1)



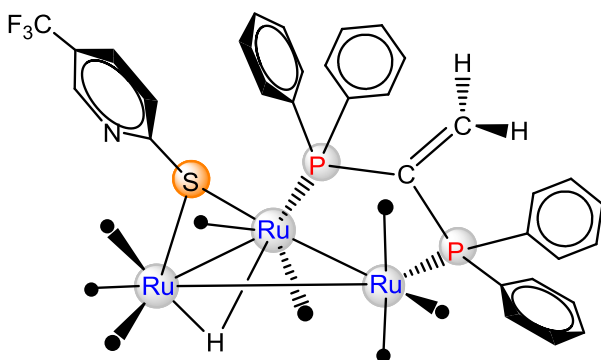
(2)



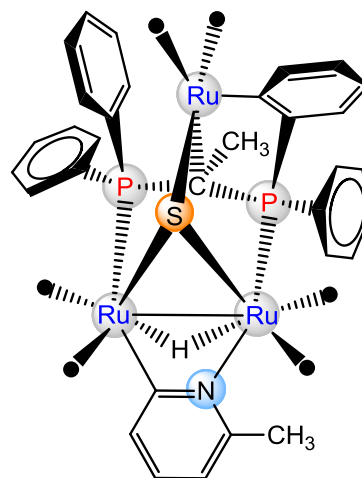
(3)



(4a)

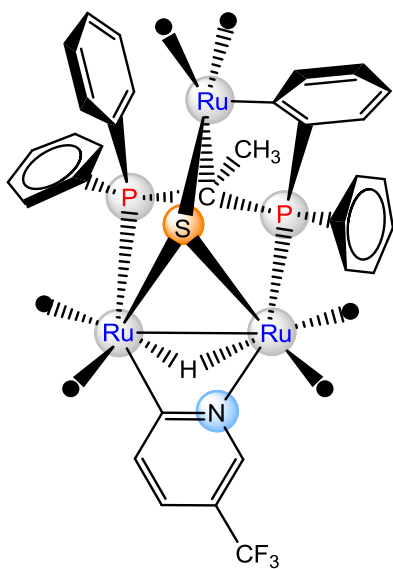


(4b)

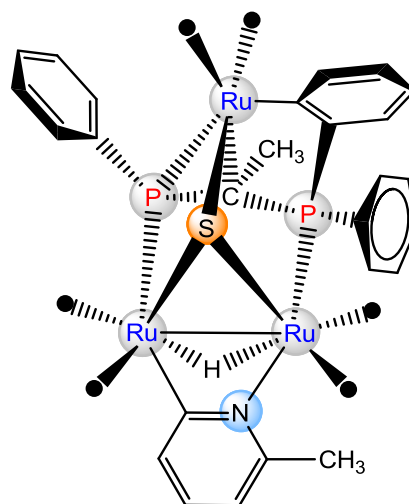


(5a)

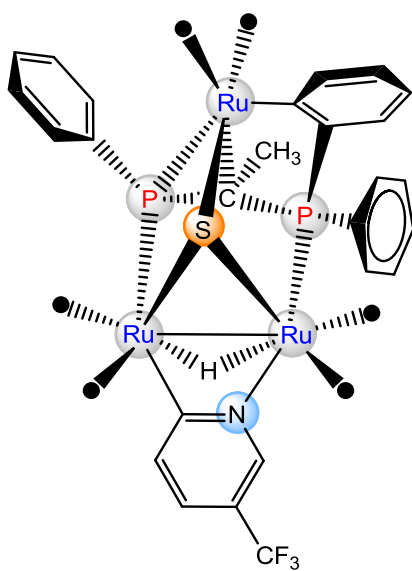
● = CO



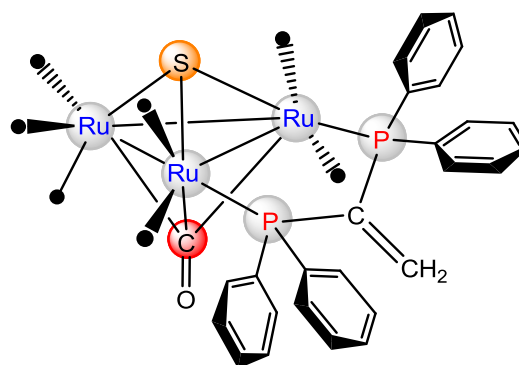
(5b)



(6a)



(6b)



(7)

● = CO

# ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Espectro de $^{13}\text{C}$ desacoplado de $^1\text{H}$
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Espectro de $^{31}\text{P}$ desacoplado de $^1\text{H}$
°	Grado sexagesimal
°C	Grado centígrado
2D	Dos dimensiones
a	Señal de intensidad ancha (en IR)
Agit.	Agitación
bpcbd	1,2-bis(difenilfosfino)ciclobutenodiona
$\text{C}_i$	Carbono ipso
$\text{C}_o$	Carbono orto
$\text{C}_m$	Carbono meta
$\text{C}_p$	Carbono para
d	Señal doble (en RMN de $^1\text{H}$ ), señal de intensidad débil (en IR)
dd	Señal doble de dobles (en RMN de $^1\text{H}$ )
$\delta$	Desplazamiento químico
dB	Decibeles
dien	Dietilentriamina
dppa	N,N,-bis(difenilfosfino)amina
dppb	1,2-bis(difenilfosfino)butano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppee	1,1-bis(difenilfosfino)etileno
dppf	1,2-bis(difenilfosfino)ferroceno
dmpm	1,1-bis(dimetilfosfino)metano
dppm	1,1-bis(difenilfosfino)metano
f-dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano perfluorado
fen	(1,10-fenantrolina)
f	Señal de intensidad fuerte (en IR)
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (por sus siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence
h	Hora(s)
$\text{H}_o$	Hidrógeno <i>orto</i>



H <sub>m</sub>	Hidrógeno <i>meta</i>
H <sub>p</sub>	Hidrógeno <i>para</i>
Hdpa	di(2-piridil)amina
Hpym	Pirimidina
HSPy	4-mercaptopiridina
HSPyCH <sub>3</sub>	2-mercapto-6-metilpiridina
HSPyCF <sub>3</sub>	2-mercapto-5-trifluorometilpiridina
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (por sus siglas en inglés)
Hz	Hercios
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
L	Ligante
L~L	Ligante difosfina
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (por sus siglas en inglés)
m	Señal múltiple (en RMN de <sup>1</sup> H), señal de intensidad media (en IR)
md	Señal de intensidad muy débil (en IR)
mf	Señal de intensidad muy fuerte (en IR)
M	Metal
OM	Orbital molecular
Ph	Grupo fenilo
q	Señal cuádruple (en RMN de <sup>1</sup> H)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple (en RMN de <sup>1</sup> H)
t	Señal triple (en RMN de <sup>1</sup> H)
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano

## RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis del cúmulo metálico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) a partir de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) con 1,1-bis(difenilfosfino)etileno (dppee) y sus estudios de reactividad en reacciones de sustitución con los ligantes 2-mercapto-6-metilpiridina (HSPyCH<sub>3</sub>) y 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina (HSPyCF<sub>3</sub>), lo que permitió analizar la estabilidad de **3** bajo las diferentes condiciones de reacción.

La reactividad de **3** se estudió con los ligantes HSPyCH<sub>3</sub> y HSPyCF<sub>3</sub> respectivamente en THF a una temperatura de 55-60°C durante una hora, lo que dio lugar a la formación de los compuestos isoestructurales  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyR})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4a** R = CH<sub>3</sub>; **4b** R=CF<sub>3</sub>) respectivamente.

Asimismo, la reactividad de **3** fue estudiada también con los ligantes HSPyCH<sub>3</sub> y HSPyCF<sub>3</sub> respectivamente en THF a una temperatura de 70-75°C durante cinco horas, lo que dio lugar a la formación de los compuestos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'}\text{-[PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**5a** R = CH<sub>3</sub>; **5b** R=CF<sub>3</sub>),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'}\text{-[PPh}(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**6a** R = CH<sub>3</sub>; **6b** R=CF<sub>3</sub>) y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**7**). **5a** y **5b** así como **6a** y **6b** son isoestructurales entre ellos; el compuesto **7** se obtuvo en ambas reacciones. La estructura de los compuestos **5b** y **7** fueron determinadas por estudios de difracción de rayos X de monocrista

# INTRODUCCIÓN

La química organometálica es considerada un puente entre la química orgánica y la química inorgánica puesto que su estudio involucra compuestos que tienen enlaces metal-carbono; dicha interacción enlazante puede ser entre uno o más átomos de carbono de un grupo o molécula orgánica y metales de transición, lantánidos, actínidos y metales de los grupos principales. [1] Dentro de los complejos organometálicos también podemos encontrar enlaces entre los metales y los demás elementos comunes de la química orgánica tales como enlaces metal-nitrógeno, metal-oxígeno, metal-halógeno y metal-hidrógeno, entre otros. [2]

Recientemente se ha puesto mucho interés en la química organometálica, debido a su importancia en catálisis homogénea. La investigación de los aspectos fundamentales de la química de los complejos organometálicos ha descubierto un gran número de reacciones que involucran diferentes modos en que los ligantes pueden unirse a centros metálicos. En muchos casos, los resultados obtenidos se han usado para mejorar el rendimiento de los productos y la selectividad de las reacciones catalíticas. [3]

Por otro lado, el estudio de cúmulos metálicos carbonílicos del tipo  $[M_3(CO)_{12}]$  [ $M = Fe, Ru, Os$ ] se ha desarrollado ampliamente debido al avance de los diversos métodos instrumentales como la difracción de rayos X de monocristal, que ha sido empleada para confirmar estructuras de cúmulos cuyas estructuras se propusieron hace más de medio siglo. [4] Otras técnicas espectroscópicas también han sido usadas como son la espectroscopía de IR (espectro de infrarrojo) que resulta útil para deducir si los ligantes CO se han visto afectados durante determinada reacción y el uso de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) de  $^1H$ ,  $^{13}C$ , y  $^{31}P$  la cual es muy útil para elucidar el tipo de coordinación que los ligantes orgánicos presentan al enlazarse a los cúmulos metálicos. [5]

# CAPÍTULO 1: **MARCO TEÓRICO**

## 1.1 Generalidades

### 1.1.1 Cúmulos metálicos

Cotton definió a los cúmulos metálicos como todos aquellos “compuestos que contienen un grupo finito de átomos de metal que se mantienen juntos en su totalidad, sobre todo por enlaces metal-metal”, sin embargo, algunos átomos no metálicos pueden estar íntimamente asociados con el cúmulo metálico. [6]

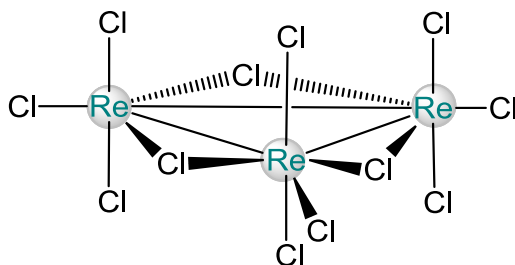
Los cúmulos metálicos en comparación a los compuestos mononucleares pueden contener diferentes sitios de coordinación de acuerdo al tipo de grupos orgánicos e inorgánicos que contengan, a las características específicas de los átomos metálicos y a las diferentes geometrías que pueda adoptar el esqueleto metálico del cúmulo. [7]

### 1.1.2 Tipos de cúmulos

Los cúmulos de metales de transición pueden ser clasificados con base a la capacidad donador y aceptor de sus ligantes que se coordinan a los centros metálicos:

- Cúmulos con ligantes donadores  $\pi$

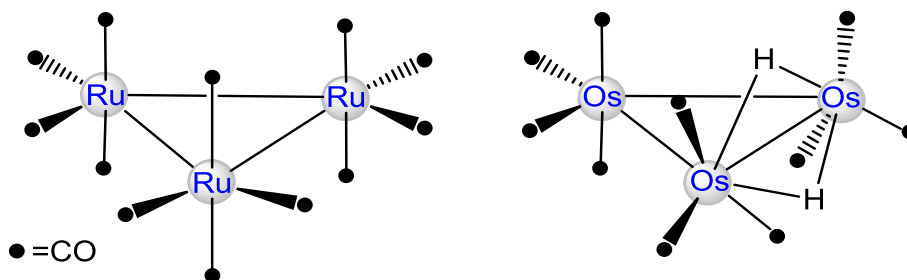
Los centros metálicos de estos cúmulos generalmente se encuentran asociados con ligantes como  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  y  $OR^-$ , además, los estados de oxidación de los metales son 2+ y 3+ y generalmente los átomos metálicos de estos cúmulos tienden a formar estructuras con geometrías locales triangular y octaédrica, como el cúmulo  $[Re_3(Cl)_9(\mu-Cl)_3]$ , el cual contiene ligantes cloruro enlazados a los centros metálicos de manera terminal y puente (Figura 1.1). [8,9]



**Figura 1.1.** Estructura del cúmulo  $[Re_3(Cl)_9(\mu-Cl)_3]$ .

- Cúmulos con ligantes aceptores  $\pi$

La mayoría de los cúmulos de este tipo contienen ligantes CO coordinados a centros metálicos de transición, estabilizando complejos con estados de oxidación bajos. También se pueden encontrar otros ligantes aceptores  $\pi$ , que al igual que el ligante CO, son capaces de estabilizar el esqueleto metálico como el óxido nítrico, fosfinas y polienos (principalmente ciclopentadienilo y benceno). En algunos casos en este tipo de cúmulos metálicos se encuentran ligantes hidruro coordinados a los centros metálicos, a pesar de que el ligante hidruro por sí solo no es un ligante aceptor  $\pi$  (Figura 1.2). [9]

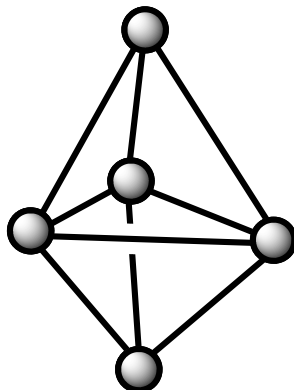


**Figura 1.2.** Ejemplo de cúmulos aceptores  $\pi$ .

- Cúmulos desnudos

Por otro lado, tenemos cúmulos metálicos en los que no se encuentran ligantes enlazados a centros metálicos, esta especie de cúmulos aislados se les conoce como cúmulos desnudos, por ejemplo los aniones  $Pb_5^{2-}$  y  $Sn_5^{2-}$  (Figura 1.3). Estrictamente

hablando nos referimos a cúmulos desnudos cuando estas especies se encuentran en medio inerte o una matriz que los estabilicen. **[10]** Otros ejemplos de cúmulos de metales de transición son  $[\text{Rh}_{22}]$ ,  $[\text{Pd}_{23}]$   $[\text{Ag}_{12}\text{Au}_{13}]$ . **[8]**



**Figura 1.3.** Ejemplo de un cúmulo desnudo  $[\text{Pb}_5]^{2-}$ .

### 1.1.3 Tipos de ligantes

A su vez, los ligantes pueden ser clasificados en función a su capacidad donadora o aceptora. Dentro de esta clasificación se encuentran los ligantes donadores  $\sigma$ , ligantes donadores  $\sigma$ -donadores  $\pi$  y ligantes donadores  $\sigma$ -aceptores  $\pi$ . **[10]**

- Ligantes donadores  $\sigma$

Estos tipos de ligantes no poseen orbitales con la simetría adecuada para contribuir en la formación de enlaces  $\pi$ , por ello solo utilizan orbitales  $\sigma$  para enlazarse a los átomos metálicos. Algunos ejemplos de estos ligantes son la etilendiamina y  $\text{NH}_3$ . **[11]**

- Ligantes donadores  $\sigma$ -donadores  $\pi$

Son aquellos ligantes que además de utilizar orbitales  $\sigma$  para enlazarse al metal tienen orbitales  $p$  llenos, los cuales tienen posibilidad de donar sus electrones hacia el metal. Los ejemplos más comunes son los aniones  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ . Algunos otros ligantes que son principalmente donadores  $\sigma$  y que también podrían actuar como donadores  $\pi$  son  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  y  $\text{RCO}_2^-$ . **[11]**

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

Son aquellos que tienen orbitales  $\pi^*$  u orbitales  $d$  vacantes; esta condición da la posibilidad de formar un enlace de retrodonación  $\pi$  con el metal por lo que se les conoce como ligantes aceptores  $\pi$ . Los ligantes más eficaces de este tipo, incluyen al CO,  $\text{CN}^-$ , 1,10-fenantrolina (fen),  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NCS}^-$ . [11]

Cuando los diferentes tipos de ligantes se combina se obtiene la serie espectroquímica (Figura 1.4) que describe los efectos donadores  $\sigma$  y/o  $\pi$ . [11]

**CO,  $\text{CN}^-$  > fen >  $\text{NO}_2^-$  > en >  $\text{NH}_3$  >  $\text{NCS}^-$  >  $\text{H}_2\text{O}$  >  $\text{F}^-$  >  $\text{RCO}_2^-$  >  $\text{OH}^-$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{Br}^-$  >  $\text{I}^-$**

**Aceptores  $\pi$**

**donadores  $\sigma$**

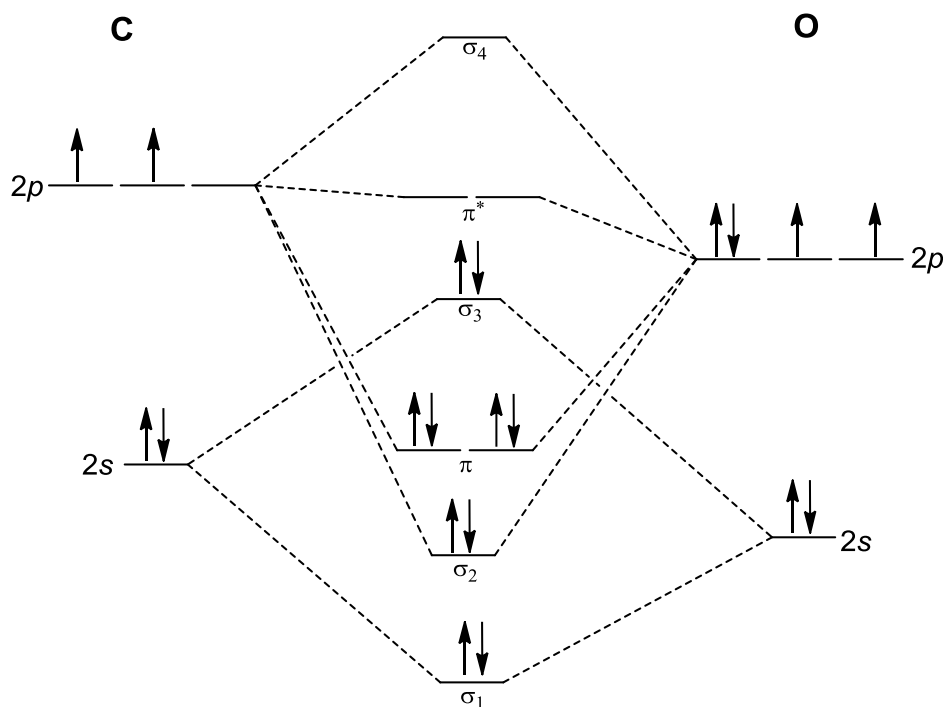
**donadores  $\pi$**

**Figura 1.4.** Serie espectroquímica.

### 1.1.4 Enlace metal carbonilo

Uno de los ligantes más empleados en la química organometálica es el carbonilo (CO) debido a que le confiere una gran estabilidad a los complejos metálicos que forma. Se puede unir de manera terminal a un átomo metálico o es capaz de formar puentes entre dos o más metales. Esta condición es debido a que los metales de transición en estados de oxidación bajos poseen orbitales  $d$  llenos o parcialmente llenos, y cuando el CO actúa como ligante puede unirse con el metal. [12]

El diagrama de orbitales moleculares del CO (Figura 1.5) muestra la existencia de un par de electrones de antienlace del carbono (*HOMO*) y de niveles de energía degenerados  $\pi^*$  (*LUMO*), que son utilizados para formar la componente  $\sigma$  de donación y  $\pi$  de retrodonación respectivamente. [11]



**Figura 1.5.** Diagrama de orbitales moleculares del CO.

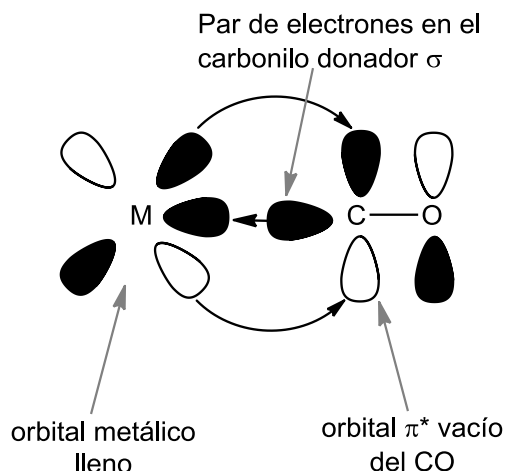
El orbital  $\sigma_3$  del CO funciona como un donador débil hacia un orbital vacío o un orbital híbrido del metal y forma la componente  $\sigma$  del enlace M-L. Asimismo los orbitales *LUMO*  $\pi^*$  del CO juegan un papel crucial en el enlace M-CO debido a que pueden traslaparse con orbitales *d* llenos del metal. Esta interacción  $\pi$  conduce a la deslocalización de los electrones desde los orbitales llenos del metal hacia los orbitales  $\pi^*$  del CO, conocido como la componente de retrodonación del enlace M-L (Figura 1.6).

**[12]**

Este mecanismo de enlace es sinérgico, ya que el desplazamiento de los electrones del metal hacia los orbitales del CO en el enlace de retrodonación, tratará de hacer al CO negativo, y aumentar por consiguiente su basicidad a través del orbital  $\sigma$  del carbono; al mismo tiempo, el desplazamiento de los electrones hacia el metal en el enlace  $\sigma$  tiende a hacer positivo al CO, con lo que se aumenta la fuerza aceptora de los orbitales  $\pi$ . De acuerdo a la descripción del enlace del CO al centro metálico, cuando aumenta la magnitud de la retrodonación del metal al CO, el enlace M-C se



hace más fuerte, mientras que el enlace C-O se hace más débil. Por lo tanto los enlaces M-C se hacen más cortos y los enlaces C-O se alargan, en comparación a los enlaces M-C sencillos y el enlace triple C-O. [13]



**Figura 1.6.** *Traslape de orbitales moleculares (OM) en el enlace M-CO.*

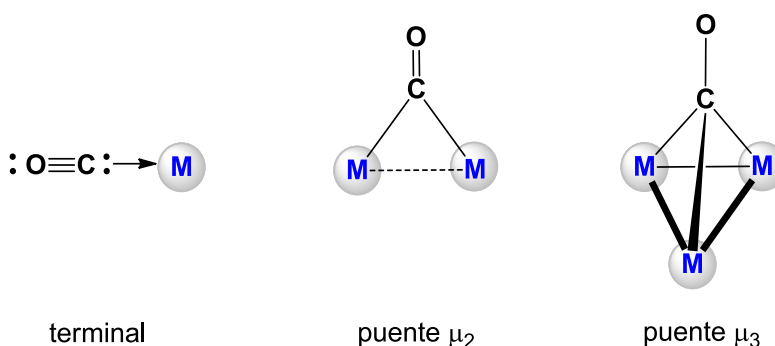
### 1.1.5 Espectros vibracionales en los carbonilos metálicos

La molécula de CO libre tiene una frecuencia de estiramiento en el IR de  $2143\text{ cm}^{-1}$  mientras que los grupos CO terminales en moléculas neutras de carbonilos metálicos tienen frecuencias de estiramiento en el intervalo de  $2125\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ , lo que demuestra la reducción del orden de enlace del CO. [13]

Cuando se realizan cambios que favorezcan la retrodonación, las frecuencias del CO se desplazan a frecuencias menores. Por lo tanto, si en algún momento dado algunos grupos CO son reemplazados por ligantes con baja o despreciable capacidad aceptora  $\pi$ , los CO que quedan en la molécula deben aceptar los electrones  $d\pi$  del metal en una mayor cantidad para evitar la acumulación de la carga negativa en el átomo metálico; por ejemplo, las frecuencias de vibración de estiramiento de los CO del complejo  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  son  $2100, 2000$  y  $1985\text{ cm}^{-1}$ , mientras que cuando se sustituyen tres grupos CO por grupos amino que no tienen capacidad de aceptar la retrodonación del metal hacia el ligante, como en el compuesto  $[\text{Cr}(\text{dien})(\text{CO})_3]$ , se obtienen frecuencias de vibración en  $1900$  y  $1760\text{ cm}^{-1}$ . [13]

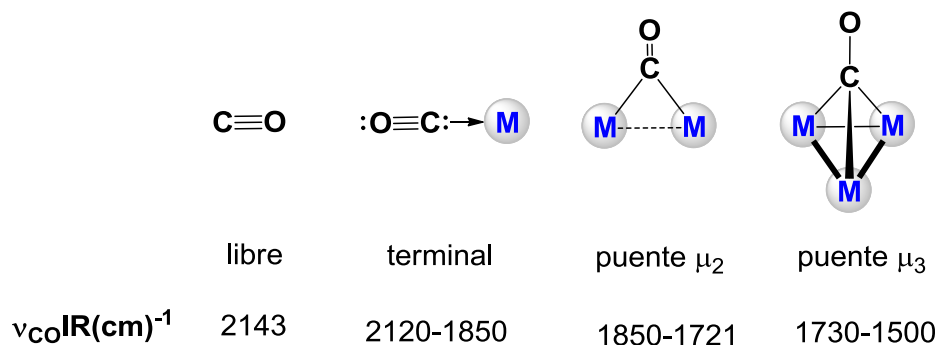
### 1.1.6 Modos de coordinación del CO

El ligante carbonilo se puede encontrar unido a un único metal de manera terminal, pero también se encuentra enlazado a dos o más centros metálicos de manera puente. Los modos de coordinación del CO a centros metálicos más comúnmente encontrados se muestran a continuación en la Figura 1.7.



**Figura 1.7** Modos de coordinación del ligante carbonilo a centros metálicos.

La frecuencia de las bandas de carbonilo en los espectros de IR depende principalmente del modo de enlace del CO (terminal o puente) (Figura 1.8) y la cantidad de densidad electrónica que está siendo retrodonada del metal al CO, mientras que el número y la intensidad de las bandas que se observan dependen del número de CO presentes y de la simetría del complejo.



**Figura 1.8.** Posición de las bandas de carbonilo en los espectros de IR.

### 1.1.7 Ligantes donadores de fósforo

El átomo de fósforo juega un papel muy importante en compuestos de coordinación en los que es incorporado como parte de un ligante, por ello es trascendente el uso de técnicas espectroscópicas como la RMN de  $^{31}\text{P}$  para entender los cambios en los enlaces formados y su influencia en la estereoquímica de los complejos sintetizados en una reacción. [14]

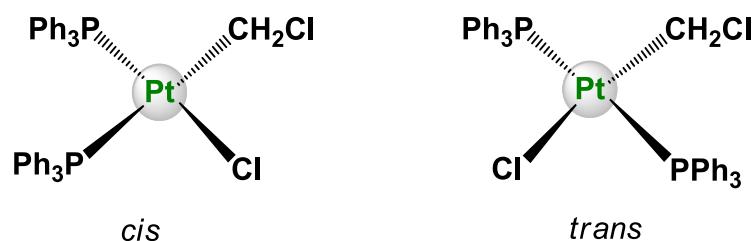
Se sabe que las fosfinas terciarias ( $:\text{PR}_3$ ) son ligantes en los que las propiedades electrónicas y estéricas pueden ser alteradas de manera sistemática y predecible dependiendo de la naturaleza electrónica y estérica del grupo R. Debido a que los ligantes fosfina son ampliamente usados en química organometálica, la espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$  es una herramienta muy útil para investigar complejos de los metales de transición que contienen uno o más ligantes fosfinas.

Una forma de saber si los ligantes fosfinas han formado complejos con centros metálicos es mediante el análisis de los desplazamientos químicos observados en la RMN de  $^{31}\text{P}$ , ya que los ligantes fosfinas por sí solos tienen un desplazamiento químico característico, mientras que cuando se encuentran inmersos en un complejo metálico tendrán desplazamientos diferentes con respecto a la fosfina libre. Por ejemplo, los ligantes trifenilfosfina  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  y trimetilfosfina  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  muestran desplazamientos químicos en  $-8$  y  $-62$  ppm respectivamente, mientras que en los complejos metálicos  $[\text{RuH}(\text{CH}_3)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$  y  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]$  muestran desplazamientos químicos de  $53.9$  y  $-11.7$  ppm respectivamente. [14]

Los desplazamientos químicos en RMN de  $^{31}\text{P}$  de complejos que contienen trifosfinas coordinadas también pueden ser afectados dependiendo de la naturaleza del metal al que estén coordinados, por ejemplo, en los complejos carbonílicos de tipo  $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{n-Bu})_3\}]$  ( $\text{M}=\text{Mo}$  y  $\text{W}$ ) se muestran desplazamientos de  $12.4$  y  $-6.1$  ppm respectivamente. [14]

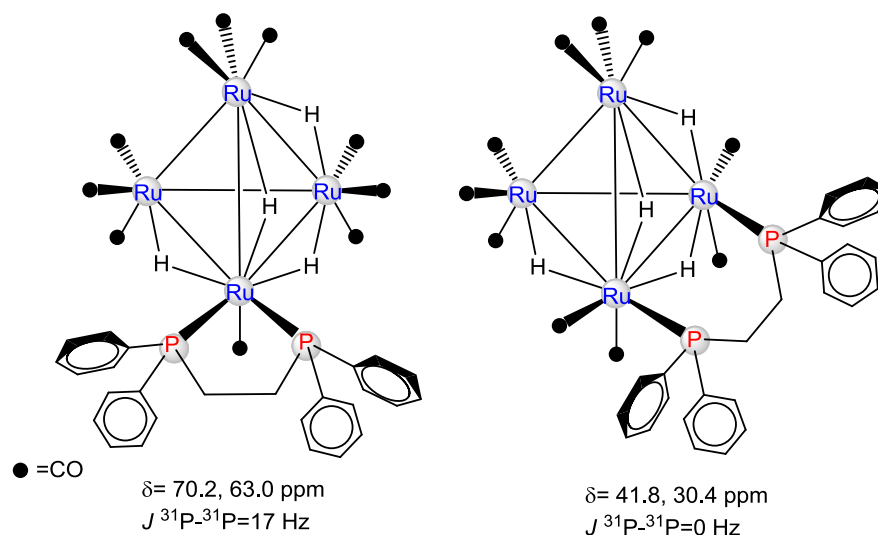
El arreglo estereoquímico (espacial) que estos ligantes guardan dentro de sus complejos puede ser elucidado mediante la interpretación de los acoplamientos  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  y  $^{31}\text{P}$ -M así como de los desplazamientos químicos que se presenten en sus

respectivos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ . [14] Por ejemplo, en el complejo  $[\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{Cl})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$  (Figura 1.9) se observan dos señales dobles en 19.2 y 20.6 ppm para el complejo *cis*, mientras que para el complejo *trans* se observa una señal simple en 27.4 ppm. [14, 15]



**Figura 1.9.** Isómeros *cis* y *trans* del complejo  $[\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{Cl})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ .

Por otro lado, cuando una *bis*-fosfina no está quelatando a un centro metálico, sino más bien actúa como puente entre dos átomos metálicos, el mecanismo de acoplamiento a través de los átomos metálicos hace que disminuya o se pierda el acoplamiento  $^2J(\text{P-M-P})$ . Por ejemplo, en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  para los isómeros del cúmulo metálico de fórmula general  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ , se observa que para el complejo que tiene a la fosfina coordinada de manera puente, no hay constante de acoplamiento  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  y los desplazamientos químicos de los átomos de fósforo no equivalentes del compuesto se encuentran en 41.8 y 30.4 ppm, mientras que para el cúmulo que tiene a la fosfina quelatando a un solo centro metálico del cúmulo tetranuclear se observa una constante de acoplamiento  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})=17$  Hz y los desplazamientos químicos de los fósforos no equivalentes del compuesto se encuentran en 70.2 y 63.0 ppm (Figura 1.10). [14, 16]

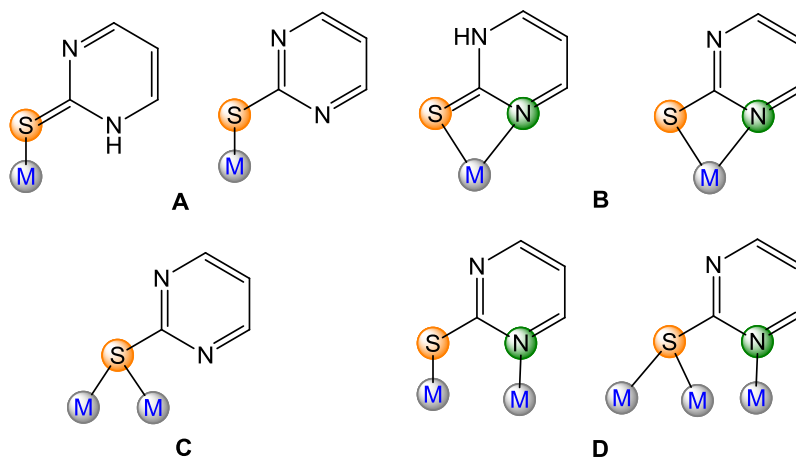


**Figura 1.10.** Isómeros quelato y puente del cúmulo metálico de fórmula general  $[H_4Ru_4(CO)_{10}(dppe)]$ .

### 1.1.8 Ligantes donadores de azufre

La química de cúmulos de metales de transición con moléculas orgánicas heterocíclicas ha atraído la atención en las últimas décadas. La presencia de heteroátomos como azufre y nitrógeno generan diferentes formas de coordinación hacia los centros metálicos en un cúmulo, estabilizando al esqueleto metálico y evitando su fragmentación. [17]

Por otro lado la reactividad de moléculas orgánicas heterocíclicas que contienen átomos de S y N como la piridina-2-tiona, tioamida o como la pirimidin-2-tiona con cúmulos carbonílicos son interesantes. Por ejemplo, el ligante pirimidin-2-tiona presenta diversos modos de coordinación hacia centros metálicos debido a la existencia de un equilibrio tautomérico entre las especies 2-mercaptopirimidina y pirimidin-2-tiona ( $-N=C-SH \rightleftharpoons HN-C=S$ ), ya que actúa como ligante monodentado a través del átomo de azufre (**A**), como ligante quelato a través de los átomos de azufre y nitrógeno (**B**); además éste ligante, como 2-mercaptopirimidina se puede coordinar de forma puente a través del átomo de azufre (**C**) o puente a través de ambos heteroátomos (**D**) a dos o más centros metálicos (Figura 1.11). [18]



**Figura 1.11.** Modos de coordinación los tautómeros de la pirimidin-2-tiona.

### 1.1.9 Ligante hidruro

El enlace M-H juega un papel importante en la química organometálica, debido a que los hidruros metálicos pueden someterse a reacciones de inserción con una gran variedad de compuestos insaturados para dar especies estables o intermediarios de reacción que contiene enlaces M-C. Los hidruros metálicos no solo son útiles sintéticamente, éstos además están presentes en estudios de reacciones de hidrogenación catalítica ya que la inserción de hidruros resulta ser un paso clave en este tipo de transformaciones.

Los ligantes hidruros usualmente son caracterizados mediante RMN de  $^1\text{H}$ . Es muy fácil encontrar a estas señales libres de interferencias debido a que las señales de hidruros se encuentran a frecuencias muy bajas con respecto al TMS. Los ligantes hidruros presentan acoplamiento con metales que tengan espín  $\frac{1}{2}$ ; también presentan acoplamiento *cis* ( $J=15\text{-}30$  Hz) y *trans* ( $J=90\text{-}150$  Hz) con fosfinas y finalmente se pueden observar acoplamientos con otros hidruros ( $J=1\text{-}10$  Hz) no equivalentes inmersos en un mismo compuesto. Por otra parte los estudios de IR muestran bandas vibracionales M-H en un rango de  $1500\text{-}2200$   $\text{cm}^{-1}$ , pero las intensidades son muy débiles y debido a ello no es un método muy viable para la caracterización de estos ligantes. En estudios cristalográficos para la caracterización de ligantes hidruros de complejos organometálicos se presentan complicaciones, debido a que los hidruros no pueden ser detectados, o bien, la densidad electrónica del hidruro metálico no puede

ser distinguida de la del metal, ya que la densidad de este es muy grande y debido a ello opaca la pobre densidad electrónica del hidruro lo que dificulta localizar con certeza la densidad electrónica del hidruro. [4]

### 1.1.10 Síntesis de cúmulos carbonílicos (por disociación de ligante (CO))

El método más utilizado en la preparación de cúmulos carbonílicos consiste en la eliminación de ligantes CO de complejos metálicos carbonílicos mediante un proceso disociativo; los 3 principales métodos de disociación de ligante CO son descritos a continuación. [8]

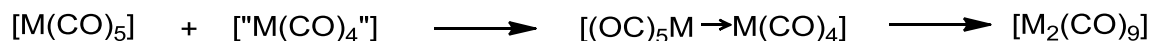
- Fotólisis

En presencia de irradiación UV, los compuestos carbonílicos experimentan una fácil expulsión de los ligantes CO de manera secuencial, generando así especies deficientes de electrones altamente reactivas, o bien, complejos con moléculas de disolvente coordinadas al centro metálico. Dicho proceso se muestra a continuación en el esquema 1.1. [8]



**Esquema 1.1.** Reacción de la fotólisis del complejo  $[M(CO)_x]$

Estas especies activadas se pueden combinar con complejos estables de 18 electrones para formar enlaces metal-metal donador-aceptor. Un ejemplo en particular es el siguiente (Esquema 1.2). [8]

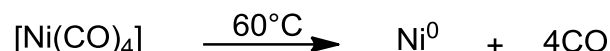


M= Fe, Ru, Os

**Esquema 1.2.** Reacción para la formación de enlaces metal-metal donador-aceptor.

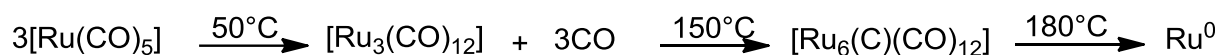
- Pirólisis

En este método la eliminación de ligantes CO es inducida térmicamente; es el método más sencillo de implementar en el laboratorio, pero no se tiene forma de controlar la cantidad de ligantes CO que se disocian en el proceso. Esta dificultad se presenta más comúnmente con metales de la primera serie de transición en donde se observa que todos los ligantes CO pueden ser disociados (Esquema 1.3). [8]



**Esquema 1.3.** Reacción para la eliminación de ligantes CO inducida térmicamente en el complejo  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

Sin embargo, en algunos casos se pueden formar cúmulos metálicos con nuclearidades mayores mediante un control adecuado de la temperatura (Esquema 1.4). [8]



**Esquema 1.4.** Reacción para la formación de cúmulos mediante un control adecuado de la temperatura

- Eliminación de ligante inducida químicamente

La reacción de un complejo carbonílico en presencia de óxido de trimetilamina es un método muy eficaz para la eliminación de un número selecto de ligantes CO. La reacción se lleva a cabo bajo condiciones suaves de reacción y la relación estequiométrica dependerá de los ligantes CO que queramos disociar. Generalmente se emplean disolventes que tienden a funcionar como ligantes donadores débiles, los cuales estabilizan los intermediarios descarbonilados, manteniendo la integridad del



compuesto lo que da tiempo suficiente para que se lleven a cabo reacciones posteriores de estos complejos al desplazar los ligantes donadores débilmente coordinados. (Esquema 1.5). [8]



**Esquema 1.5.** Reacción de un complejo carbonílico con óxido de trimetilamina.

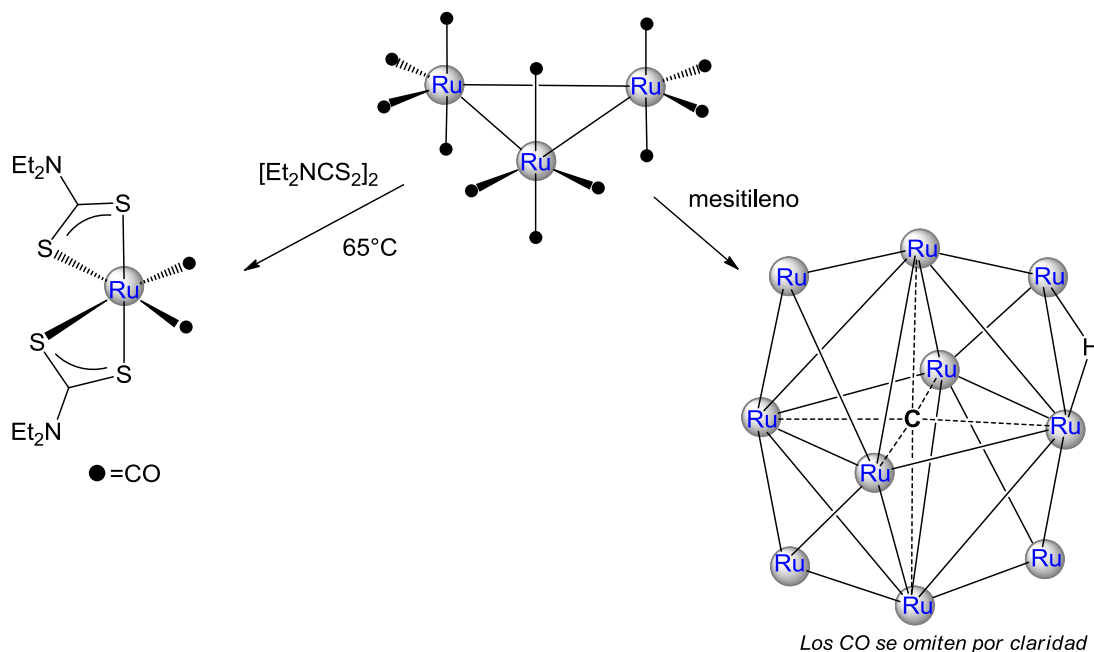
### 1.1.11 Sustitución de ligantes CO en cúmulos trinucleares de tipo $[M_3(CO)_{12}]$

Los cúmulos carbonílicos de metales de transición son utilizados como materias primas en el estudio de un gran número de reacciones de sustitución de ligantes, debido a su estabilidad termodinámica; entre los ligantes más utilizados se encuentran los ligantes electrodonadores como son, las fosfinas, las aminas, los tioles y moléculas con insaturaciones como los arenos, alquenos y alquinos. [19]

La disponibilidad de los carbonilos metálicos trinucleares de Ru u Os ( $[M_3(CO)_{12}]$ ), ha llevado a un extenso desarrollo de la química de compuestos polinucleares de estos metales. Las condiciones requeridas para forzar la pérdida de carbonilo, como en las reacciones con hidrocarburos y otras fuentes de ligantes potenciales, a menudo resulta en una ruptura de enlace metal-metal, dando lugar a productos con nuclearidades que van de 1 a 20. Por ejemplo, entre una mezcla de los productos generados a partir de la termólisis de  $[Ru_3(CO)_{12}]$  en mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), se encuentra el carburo metálico decanuclear  $[Ru_{10}(CO)_{24}(\mu-H)(\mu_6-C)]^-$  (en la esquema 1.6.se omitieron los ligantes CO para mejorar la claridad), mientras que por el contrario, la reacción de bis(dietilamino)ditiocarbamato con  $Ru_3(CO)_{12}$  a 65 °C en cloroformo produce rápida y cuantitativamente el compuesto mononuclear cis- $[Ru(CO)_2(S_2CNEt_2)_2]$  (Esquema 1.6.). [20]

Esta diferencia se debe en parte a la fuerza relativa de enlace entre M-CO y M-M de  $[Ru_3(CO)_{12}]$ , la entalpía del enlace de rutenio-rutenio es de 78 kJ mol<sup>-1</sup>, mientras que la entalpía de enlace rutenio-carbonilo es 182 kJ mol<sup>-1</sup>. Por lo tanto es evidente que

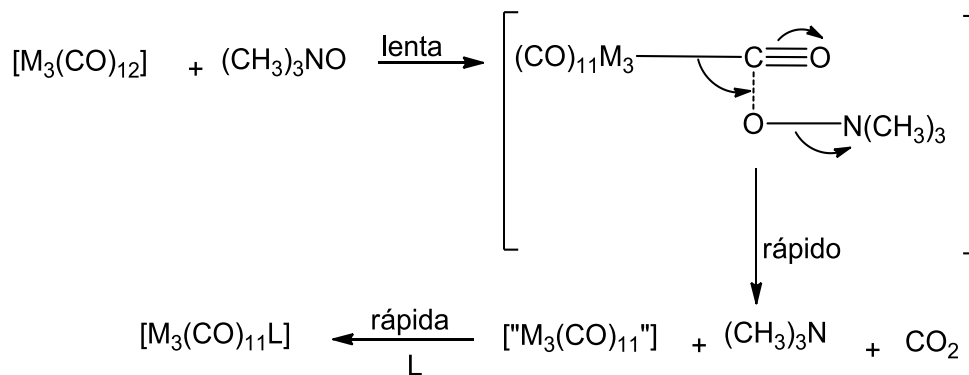
la ruptura de un enlace metal-metal es energéticamente favorable a la pérdida de ligantes carbonilo. [20] Por tal razón, para poder sintetizar cúmulos metálicos  $[M_3(CO)_{12-n}(L)_n]$  en los que se sustituyan uno o dos carbonilos por ligantes tales como las fosfinas o difosfina es necesario la activación del cúmulo metálico para favorecer la formación de enlaces M-L, sin romper los enlaces M-M del cúmulo.



Esquema 1.6. Reactividad del cúmulo  $[Ru_3(CO)_{12}]$ .

### 1.1.12 Activación química con $(CH_3)_3NO$ de cúmulos metálicos $[M_3(CO)_{12}]$ (M=Ru u Os)

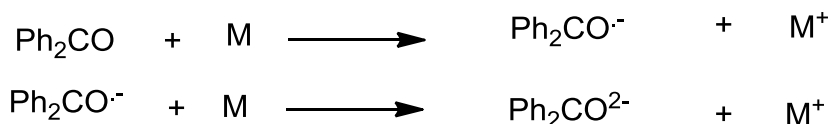
La reacción de óxido de trimetilamina  $(CH_3)_3NO$  con un compuesto metálico carbonílico del tipo  $[M_3(CO)_{12}]$  es uno de los métodos más efectivos para la remoción de ligantes CO bajo condiciones de reacción suaves, ya que pueden estabilizar intermediarios descarbonilados altamente reactivos, para que posteriormente reaccionen *in situ* con ligantes donadores y finalmente formar cúmulos más estables. (Esquema 1.7.). El acetonitrilo  $(CH_3CN)$  es introducido para estabilizar el cúmulo activado por el uso del reactivo  $(CH_3)_3NO$ , que oxida estequiométricamente CO a  $CO_2$ , el cual es un buen grupo saliente, generando un intermediario reactivo  $[M_3(CO)_{11}]$ . [19]



**Esquema 1.7.** Reacción de la activación química con  $(CH_3)_3NO$  de cúmulos metálicos  $[M_3(CO)_{12}]$  ( $M=Ru$  u  $Os$ ).

### 1.1.13 Reacción catalítica con el di anión benzofenona de cúmulos metálicos $M_3(CO)_{12}$ ( $M=Ru$ u $Os$ )

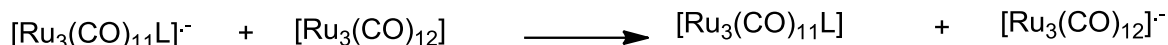
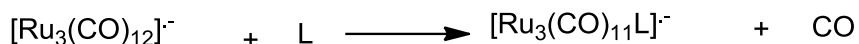
Otro método para realizar reacciones de sustitución de ligantes CO por ligantes fosfina en cúmulos de tipo  $[M_3(CO)_{12}]$  es mediante el uso del catalizador di aniónico de la benzofenona  $[Ph_2CO]^{2-}$ . El cual es sintetizado *in situ* con metales alcalinos, generalmente sodio, en presencia de una solución de THF y benzofenona (Esquema 1.8) . [21, 22]



**Esquema 1.8** Reacción para la síntesis del catalizador dianiónico de la benzofenona  $[Ph_2CO]^{2-}$

Diversos estudios sugieren que la sustitución del ligante CO es mediante un mecanismo catalizado por transferencia de electrones (Esquema 1.9). [23]

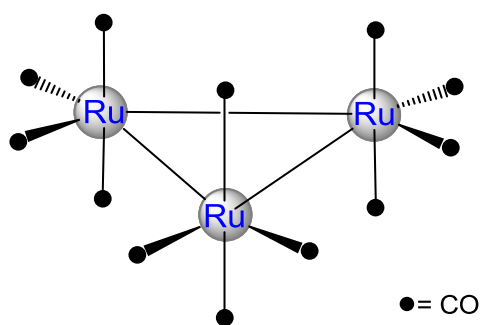
Este método presenta ventajas en comparación al método de activación química, ya que estas reacciones catalizadas requieren menor tiempo de reacción y dependiendo de las características del ligante usado, se observan mejores rendimientos de reacción.



**Esquema 1.9** Mecanismo catalizado por transferencia de electrones.

### 1.1.14 Regla de los 18-electrones en cúmulos metálicos

La regla de los 18 electrones ayuda a explicar si un compuesto organometálico de un metal de transición es estable o no. La regla de los 18 electrones se basa en que el metal tiene un orbital *s*, tres *p*, y cinco *d*, por lo tanto se necesitan de 18 electrones para llenar esos 9 orbitales de la capa de valencia de un metal de transición, de estos electrones, algunos los aportara el metal y el resto provendrá de los ligantes. La configuración resultante es análoga a la que presentan los elementos del grupo 18 (*gases nobles*), por lo que se llama configuración de gas noble. En el cúmulo trinuclear  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (dodecacarboniltrirutenio) (Figura 1.12) cada átomo metálico cumple con la regla de los 18 electrones, ya que cada rutenio cuenta con 8 electrones en su capa de valencia y 4 ligantes CO que aportan 2 electrones cada uno para un total de 8 electrones, además de considerar que cada enlace M-M dona un electrón (siendo dos para cada uno de los tres centros metálicos), lo que da un total de 18 electrones. [12]



**Figura 1.12.** Estructura del cúmulo trinuclear  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

## 1.2 Antecedentes

### 1.2.1 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfinas

Uno de los ligantes ampliamente estudiados en la química de cúmulos son las difosfinas, se sabe que estos ligantes son capaces de conferir mayor estabilidad a sus complejos como resultado de su capacidad de quelatar a centros metálicos para formar metalacillos o enlazarse a dos centros metálicos formando puentes. Además de que este tipo de ligantes permite mantener la nuclearidad del cúmulo utilizado, incluso si alguno de los enlaces metal-metal se rompe en algún momento durante una reacción. Esto hace que, en particular, los cúmulos trinucleares carbonílicos sustituidos con difosfinas sean atractivos como materiales de partida. [20]

En la literatura podemos encontrar ejemplos de cúmulos de tipo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L}^{\wedge}\text{L})]$ , donde  $\text{L}^{\wedge}\text{L}$  es un ligante difosfina, el cual se coordina de manera puente al cúmulo trinuclear, sustituyendo dos carbonilos ecuatoriales por dicho ligante. Algunos ejemplos se muestran en la figura 1.13. ( $\text{L}^{\wedge}\text{L} = \text{dppb}$ ,  $\text{dppe}$ ,  $\text{dppf}$ ,  $\text{dcpm}$ ,  $\text{F-dppe}$ ). [22, 23, 24, 25].

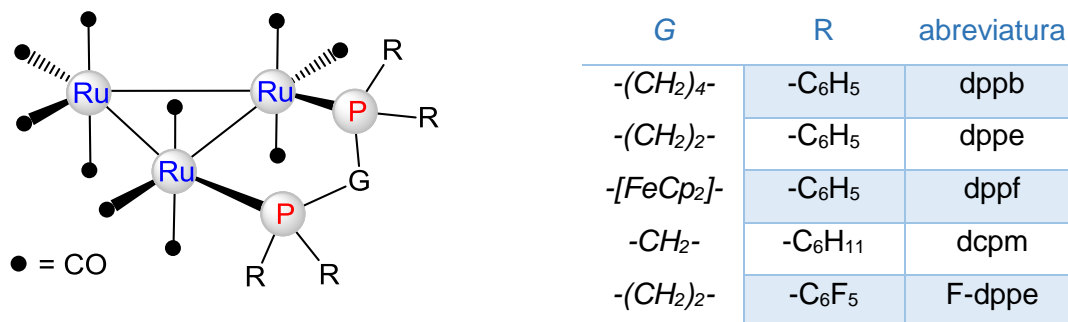
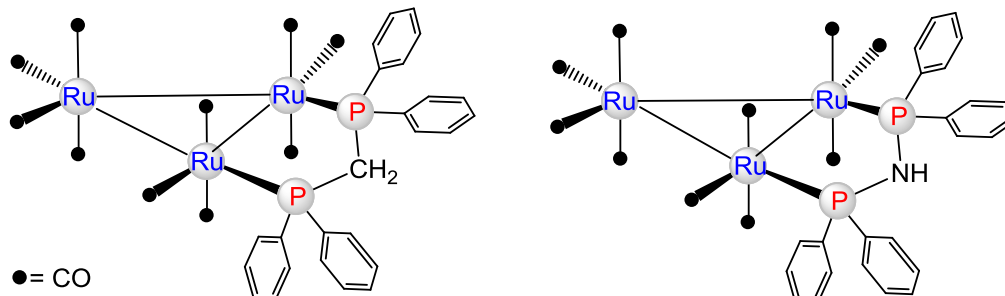


Figura 1.13. Ejemplos de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfinas.

Existe una importante sub-clase de difosfinas coordinadas, en las que los dos átomos de fósforo están unidos a través de un solo átomo espaciador. Por ejemplo, la 1,1-bis(difenilfosfino)metano (dppm) [26, 27] y la *N,N*-bis(difenilfosfino)amina (dppa) [28] en el que los núcleos de fósforo están unidos a través de un grupo metileno y una

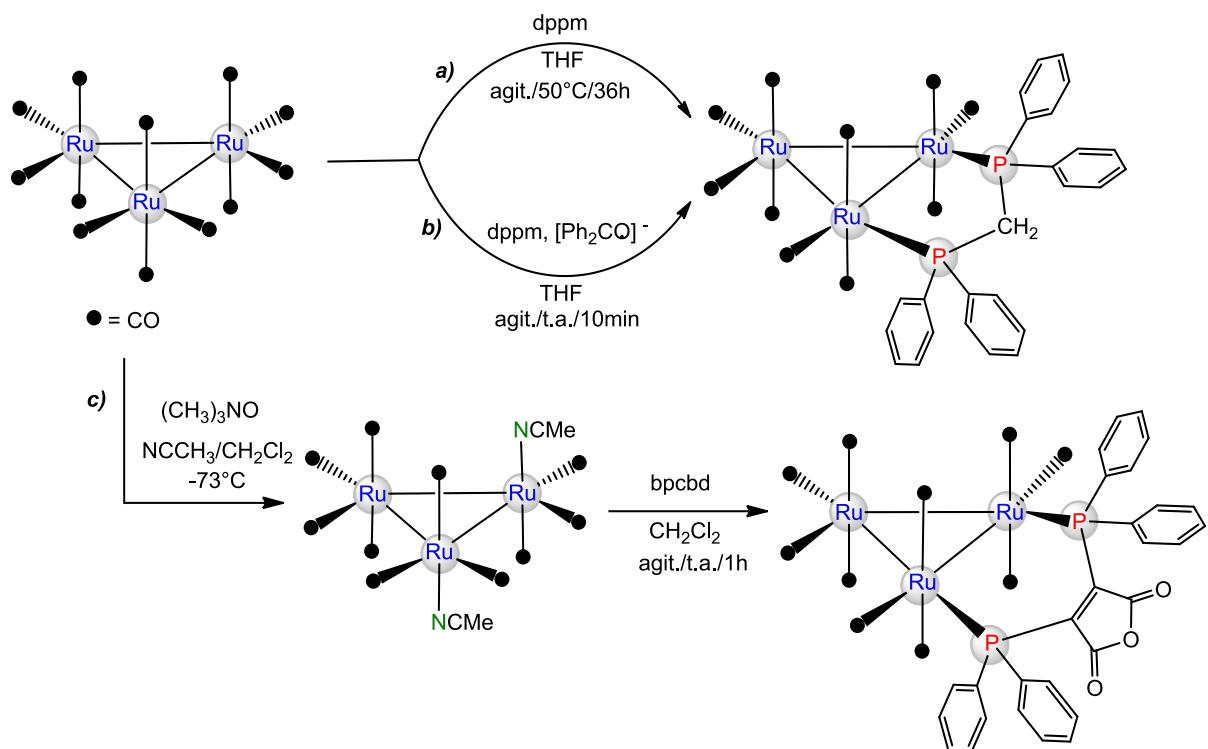
amina respectivamente, la estabilidad de estos compuestos es conferida por de la formación de anillos estables de cinco miembros (Figura 1.14).



**Figura 1.14.** Estructura de los cúmulos  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2 P_2-dppm)]$ ;  $dppm = 1,1$ -bis(difenilfosfino)metano  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2 P_2-dppe)]$ ;  $dppe = N,N$ -bis(difenilfosfino)amina.

### 1.2.2 Métodos de síntesis de cúmulos de tipo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-L^2L)]$

Existen diversos métodos de síntesis para cúmulos carbonílicos de trirutenio en donde dos de los ligantes CO en posición ecuatorial son reemplazados por el ligante difosfina correspondiente. Una de las primeras metodologías para la síntesis de este tipo de compuestos (la activación térmica) fue descrita por Cotton y Hanson en 1977, la cual consistió en hacer reaccionar el cúmulo  $[Ru_3(CO)_{12}]$  y la difosfina  $dppm$  en THF a  $50^\circ C$  por 36 horas para obtener al cúmulo  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$  **[21]**. (Esquema 1.10a); posteriormente, en 1983 se reportó la síntesis del cúmulo  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$  usando la activación catalítica con el di anión de la benzofenona ( $[Ph_2CO]^{2-}$ ), con un rendimiento de 91%. **[29, 21]** (Esquema 1.10b); y finalmente un método químico utilizando  $(CH_3)_3NO$  que permite la formación del cúmulo activado  $[Ru_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$ , en donde posteriormente se lleva a cabo la sustitución de los ligantes acetonitrilo por un ligante difosfina. Por ejemplo la reacción entre  $[Ru_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$  en presencia de 1,2-bis(difenilfosfino)ciclobutenodiona ( $bpcbd$ ) produce el cúmulo  $[Ru_3(CO)_{10}(bpcbd)]$  (Esquema 1.10c). **[30]**

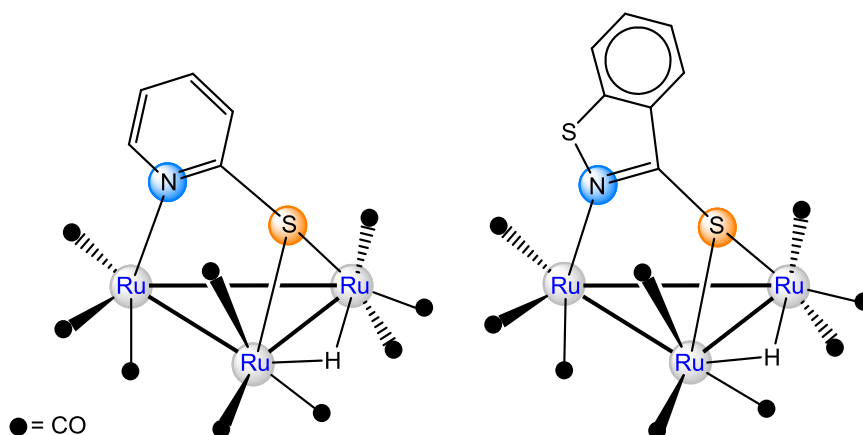


**Esquema 1.10.** Métodos de síntesis de cúmulos de tipo  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-L^L)]$ .

### 1.2.3 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes donadores de azufre y nitrógeno

La química de cúmulos de metales de transición con moléculas orgánicas heterocíclicas ha atraído considerable atención en los últimos años. La presencia de heteroátomos como azufre y nitrógeno introduce nuevas reactividades en el ligante, y, al igual que las difenilfosfinas, estabiliza la estructura del cúmulo metálico. [31]. Por ejemplo, Deeming y colaboradores reportaron la reacción del cúmulo  $[Ru_3(CO)_{12}]$  y el ligante 2-mercaptopiridina en reflujo de ciclohexano por 30 minutos, en donde se observó la formación del compuesto  $[Ru_3(CO)_9(\mu-H)(\mu_3-\kappa^2N,S-Spy)]$ , en el cual, de acuerdo a su caracterización espectroscópica, se observa que el fragmento  $\mu_3-\kappa^2N,S-Spy$  se encuentra unido al cúmulo trinuclear de rutenio a través de los heteroátomos y además se observa la formación de una especie hidruro puente. (Figura 1.15). [32]. Por otro lado, Jeannin y colaboradores realizaron la síntesis del cúmulo  $[Ru_3(CO)_9(\mu-$

H)( $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2$ )] a partir de la reacción del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y el ligante mercaptobenzotiazol en tolueno a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; donde se observa nuevamente que el ligante se encuentra coordinado triconectivamente al cúmulo y la formación de un hidruro puente (Figura 1.15). [33]



**Figura 1.15.** Estructura molecular de los cúmulos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-Spy})]$  y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)]$ .

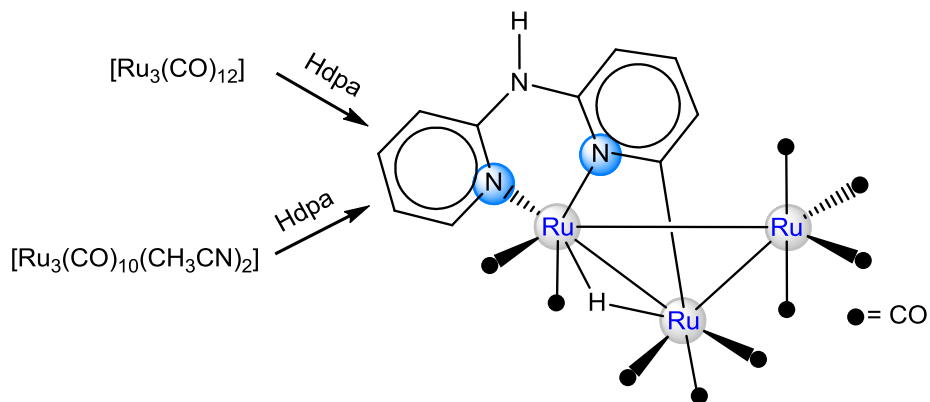
#### 1.2.4 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes piridina

Existen pocos reportes en la literatura de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes derivados de piridinas, donde curiosamente en algunos de los ejemplos descritos se observa la coordinación de nitrógenos piridínicos y la metalación del anillo aromático; algunos de los ejemplos descritos son los que se muestran a continuación.

El compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^3\text{-dpa-C,N,N})(\text{CO})_9]$  contiene al fragmento  $(\mu\text{-}\eta^3\text{ C,N,N-dpa})$  di(2-piridil)amina quelatando a un átomo de rutenio a través de ambos nitrógenos piridínicos, mientras que otro átomo de rutenio se encuentra unido a un átomo de carbono de uno de los anillos de la piridina, además se observa que el fragmento amino se mantiene sin coordinar [34]. Cabe mencionar que este compuesto se sintetizó por dos métodos, el primero consiste en hacer reaccionar el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  con el ligante Hdpa en THF a la temperatura de reflujo por 50 min. El segundo método

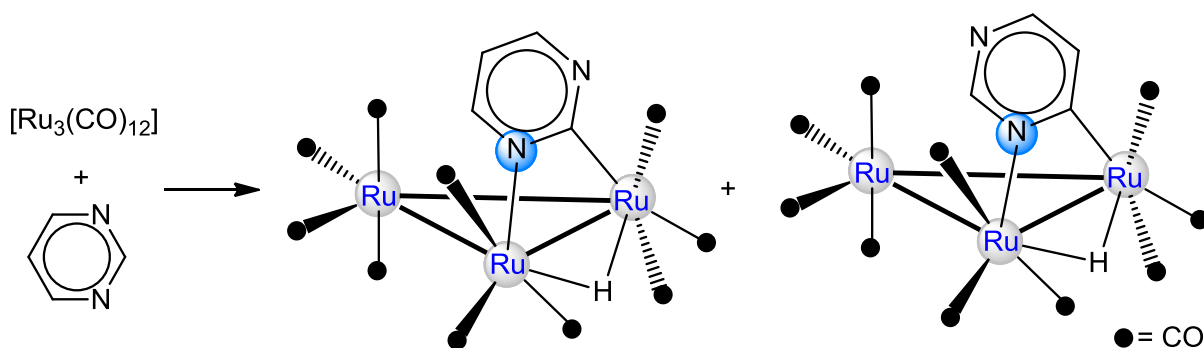


consiste en la reacción del cúmulo activado  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  con el ligante Hdpa en THF a temperatura ambiente. (Esquema 1.11). [34]



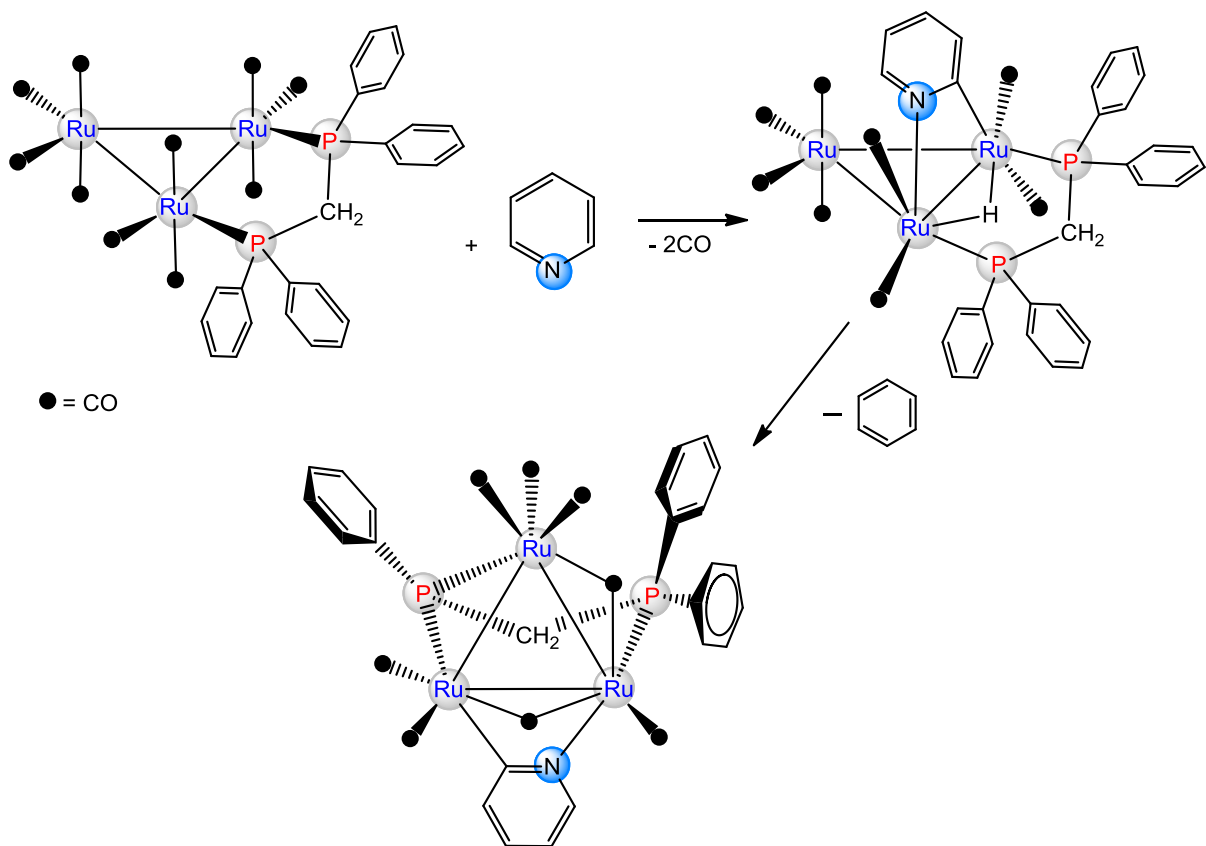
**Esquema 1.11.** Reacción para la síntesis del compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^3\text{C,N,N dpa})(\text{CO})_9]$ .

Por otro lado, la reacción de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  con la pirimidina (Hpym) conduce a la síntesis de los isómeros ciclometalados de fórmula general  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-pym})(\text{CO})_{10}]$  (Esquema 1.12); donde se observa la formación de hidruros puente, la coordinación del ligante de manera puente por medio de uno de los átomos de nitrógeno y mediante uno de los carbonos del fragmento  $\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-pym}$  ortometalado. [35]



**Esquema 1.12.** Reacción para la síntesis de los isómeros ortometalados de fórmula general  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-pym})(\text{CO})_{10}]$ .

Cifuentes y colaboradores reportaron la síntesis del compuesto  $[Ru_3(\mu_3-\eta^2-PPhCH_2PPh_2)(\mu-NC_5H_4)(CO)_8]$  a partir de la reacción del compuesto  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$  con el ligante piridina en acetona a temperatura de reflujo por 5 h con un rendimiento de 17%, donde se observa la metalación del ligante piridina y la pérdida de un anillo aromático del ligante dppm. El fragmento del ligante dppm se coordina triconectivamente a los 3 átomos de rutenio, además se observa la formación de carbonilos puente (Esquema 1.13). [36]

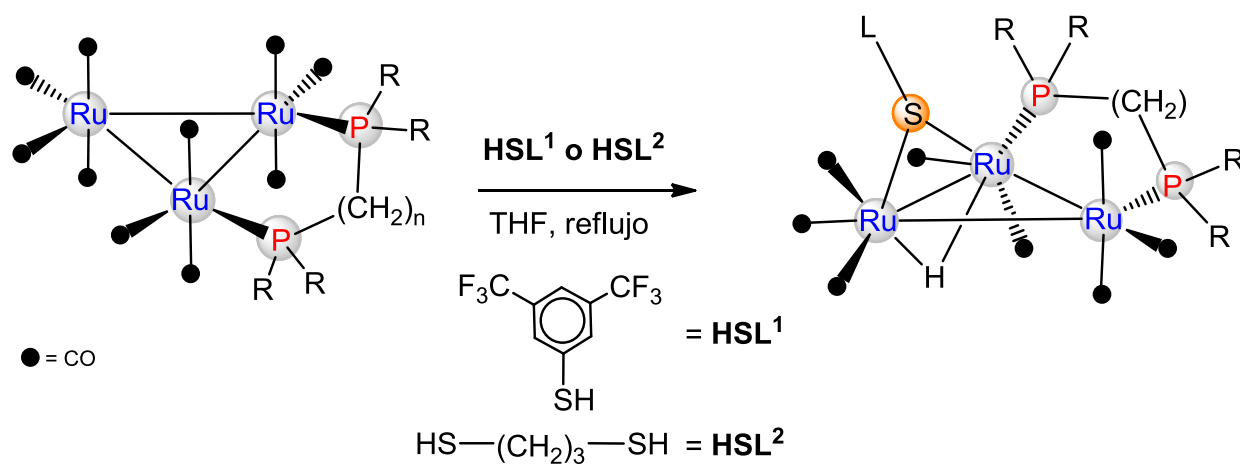


**Esquema 1.13.** Reacción para la síntesis del cúmulo  $[Ru_3(\mu_3-\eta^2-PPhCH_2PPh_2)(\mu-N,C-C_5H_4)(CO)_8]$ .

### 1.2.5 Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y tioles

En la literatura se han encontrado algunos ejemplos de cúmulos metálicos que contienen ligantes difosfinas coordinadas de manera puente al cúmulo metálico con ligantes tioles y mercaptopiridinas.

Por ejemplo, la síntesis de los compuestos isoestructurales  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-tiol})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P,P}'\text{-difosfina})(\text{CO})_8]$  [difosfina= dppe; dfppe y dppm; tiol= 3,5-bis(trifluorometil)mercaptobenceno y 1,3-propanoditiol] a partir de la reacción de cúmulos de trirutenio con difosfinas puente con los respectivos ligantes tiolados en THF a temperatura de reflujo, resultando en la ruptura del enlace S-H, para dar los compuestos **2a** a **2d** [37, 38] respectivamente (Esquema 1.14).



	R	n
<b>1a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2
<b>1b</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	2
<b>1c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1
<b>1d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2

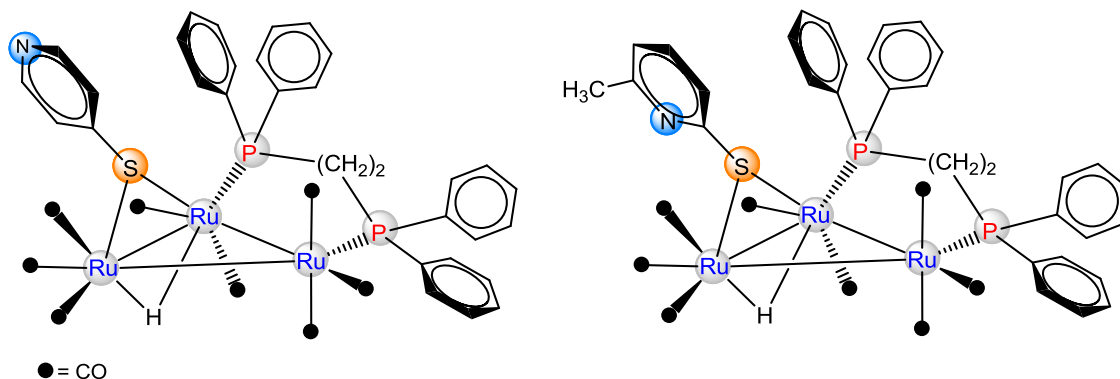
	R	n	L
<b>2a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	L <sup>1</sup>
<b>2b</b>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	2	L <sup>1</sup>
<b>2c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	L <sup>1</sup>
<b>2d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	L <sup>2</sup>

**Esquema 1.14.** Síntesis de cúmulos de rutenio-tiolato.

### 1.2.6 Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y mercaptopiridinas

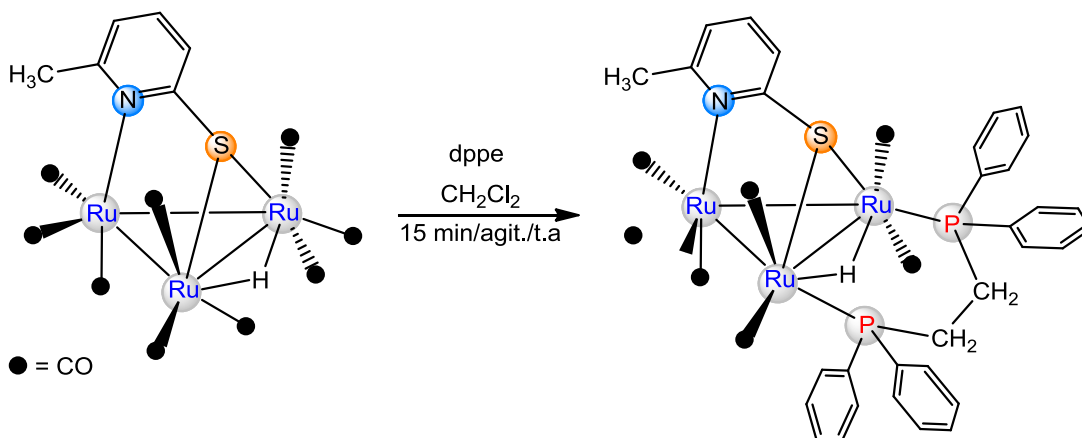
En nuestro grupo de investigación se han estudiado las reacciones del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ , (dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano) con las mercaptopiridinas, 4-mercaptopiridina (HSp<sub>y</sub>) y la 2-metil-6-mercaptopiridina (HSp<sub>y</sub>CH<sub>3</sub>) en THF a 55°C por 1h, lo que llevó a la formación de los compuestos análogos de fórmula general  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{R}))(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ ; R = H(50%), CH<sub>3</sub>(65%), (Figura 1.16), en donde se observa la formación de una especie

hidruro puente y la coordinación del ligante mercaptopiridina a través del átomo de azufre de manera puente. [39, 40]



**Figura 1.16.** Estructura de los compuestos  $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-Spy)(\mu-\kappa^2 P_2-dppe)]$  y  $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyMe)(\mu-\kappa^2 P_2-dppe)]$ .

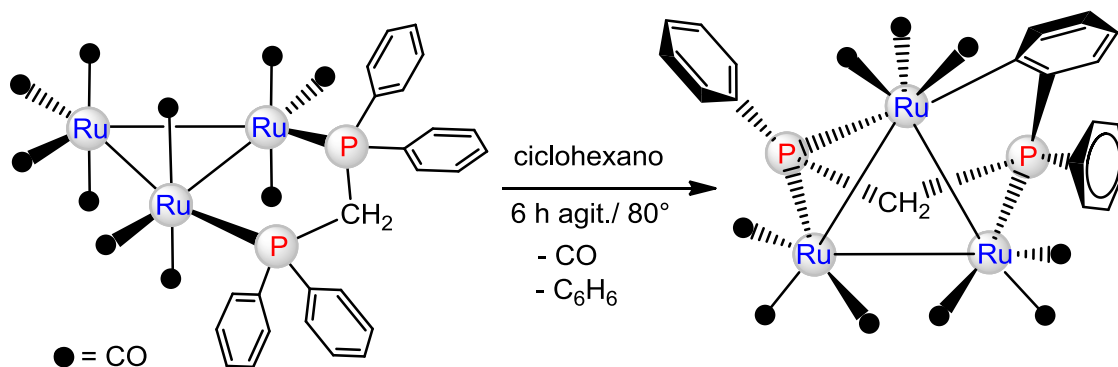
También se ha estudiado la reacción del compuesto  $[Ru_3(CO)_9(\mu-H)(\mu_3-\kappa^2 N,S-SpyCH_3)]$  con la fosfina bidentada dppe en  $CH_2Cl_2$ , lo que permitió obtener de forma cuantitativa al compuesto  $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)(\mu_3-\kappa^2 N,S-Spy CH_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppe)]$  [40], como se muestra en el esquema 1.15.



**Esquema 1.15.** Reacción para la síntesis del compuesto  $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)(\mu_3-\kappa^2 S,N-SpyMe)(\mu-\kappa^2 P_2-dppe)]$ .

### 1.2.7 Termólisis de cúmulos tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{L}^2\text{L})]$

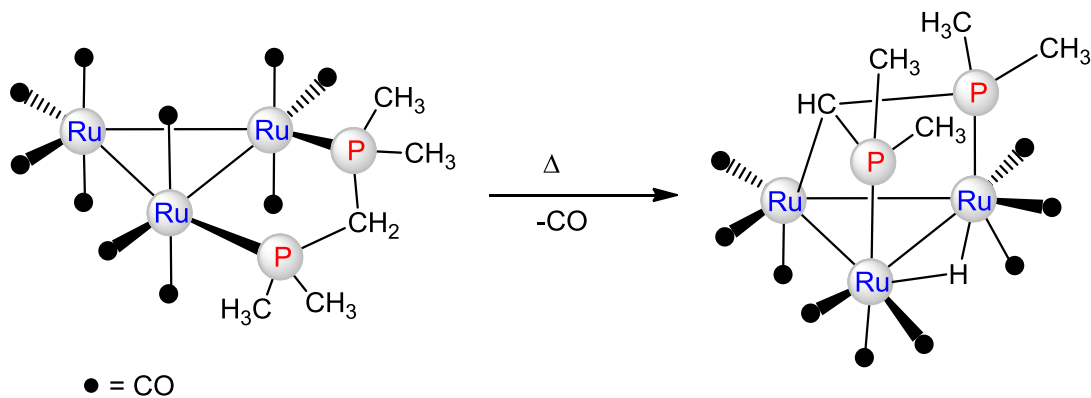
Como se ha mencionado, existe mucho interés en el uso de ligantes difosfinas puente debido a su capacidad de mantener la nuclearidad de cúmulos trinucleares de Ru, Os y Fe en reacciones que, de otro modo, podrían dar lugar a la fragmentación de cúmulos y formar especies mononucleares [41]. Sin embargo, en algunas ocasiones el uso de difosfinas como la dppm en el cúmulo trinuclear de rutenio resulta ser interesante debido a que los ligantes difosfinas pueden fragmentarse en estos sistemas cuando son sometidos a condiciones de reacción muy drásticas; por ejemplo, por medio de la termólisis del cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]$  en ciclohexano a  $80^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno por 6 horas se obtiene el compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ . En él se observa la pérdida de un ligante CO y de un anillo aromático del ligante dppm, también se observa que el fragmento del ligante dppe se encuentra coordinado triconectivamente a los tres átomos de rutenio del cúmulo trinuclear a través de los dos átomos de fósforo y, finalmente, se observa la ortometalación de uno de los anillos aromáticos del ligante fosfina (Esquema 1.16) [42].



**Esquema 1.16** Reacción para la síntesis del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ .

Mientras que la termólisis del cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dmpm})]$  en tolueno a la temperatura de reflujo por 3 horas da como producto principal al compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P,C,P-}$

$(\text{CH}_3)_2\text{PCHP}(\text{CH}_3)_2$ ] donde se observa la metalación del grupo  $-\text{CH}-$  exocíclico a un átomo de rutenio, así como la formación de un hidruro puente (Esquema 1.17). [4]



**Esquema 1.17.** Reacción para la síntesis del compuesto  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^3\text{-P,C,P-}(\text{CH}_3)_2\text{PCHP}(\text{CH}_3)_2)$

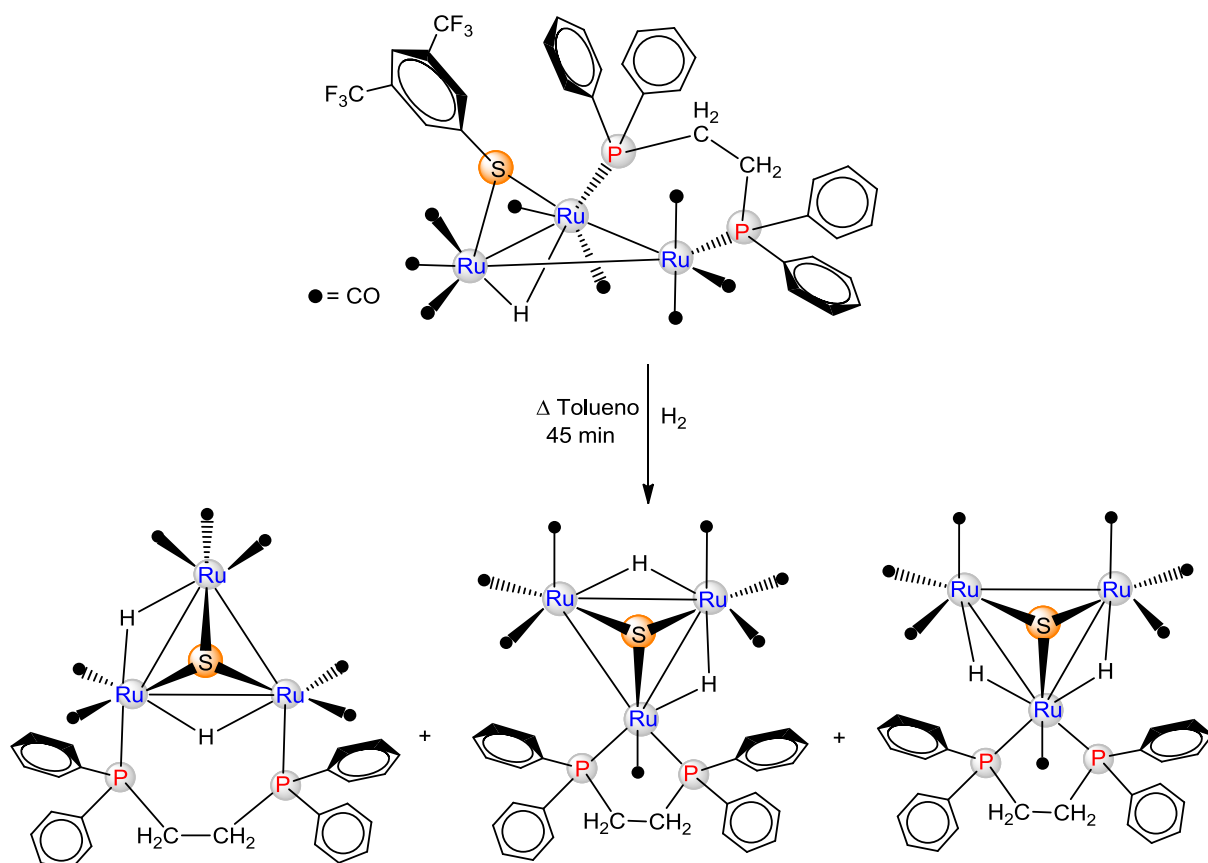
### 1.2.8 Formación de sulfuros en cúmulos trinucleares de rutenio

Los compuestos carbonílicos de metales de transición que contienen átomos de calcógeno han atraído mucha atención en los últimos años, debido a su importancia en la investigación, así como en el campo de la tecnológica. El interés en compuestos metálicos con calcógenos se debe a su estructura inusual, patrones de reactividad y aplicación como precursores para nuevos materiales en estado sólido. [43]

Cuando se hace burbujear  $\text{H}_2$  con el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P,P'-dppe})(\text{CO})_8]$  en tolueno a la temperatura de reflujo por 45 min se obtienen tres nuevos cúmulos de fórmula general  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\text{dppe})(\text{CO})_7]$ . En estos cúmulos se observó que se elimina el anillo aromático del ligante tiofenol, quedando sólo el azufre coordinado de forma puente  $\mu_3\text{-S}$  hacia los tres átomos de rutenio, el cual proviene de la ruptura del enlace S-C del tiolato (Esquema 1.18). [39]

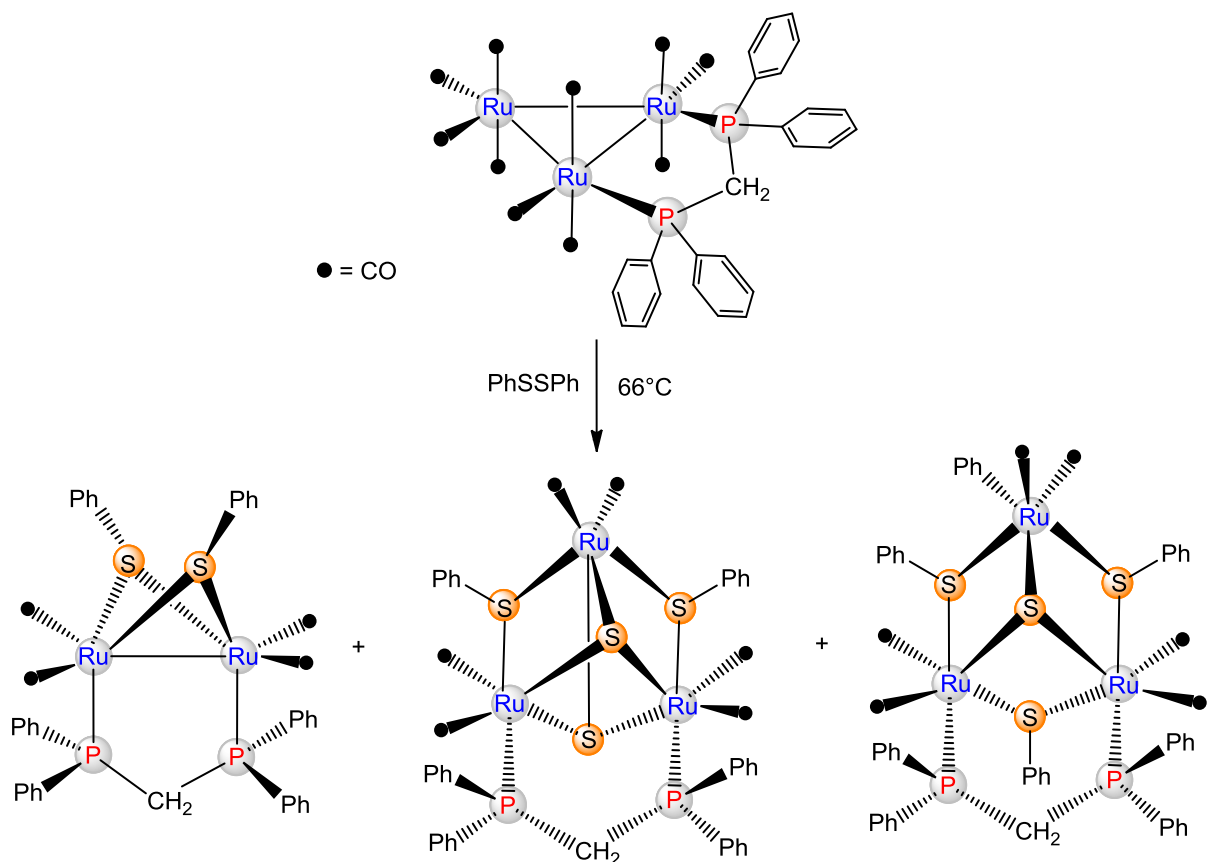
Se ha estudiado la reactividad del cúmulo trinuclear  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$  con  $\text{PhSSPh}$  donde se observa la formación de los cúmulos  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-SPh})_2(\mu\text{-dppm})]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2(\mu\text{-SPh})_2(\mu\text{-dppm})]$  y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})(\mu\text{-SPh})_3(\eta^1\text{-Ph})(\mu\text{-dppm})]$ ; los

dos últimos son cúmulos abiertos de trirutenio con grupos puente fenilsulfuro, también se observa la formación de sulfuros puente triconectivos, en todos los compuestos formados se observa la dppe puente, y cada átomo de rutenio tiene dos grupos CO terminal coordinados (Esquema 1.19). [43]

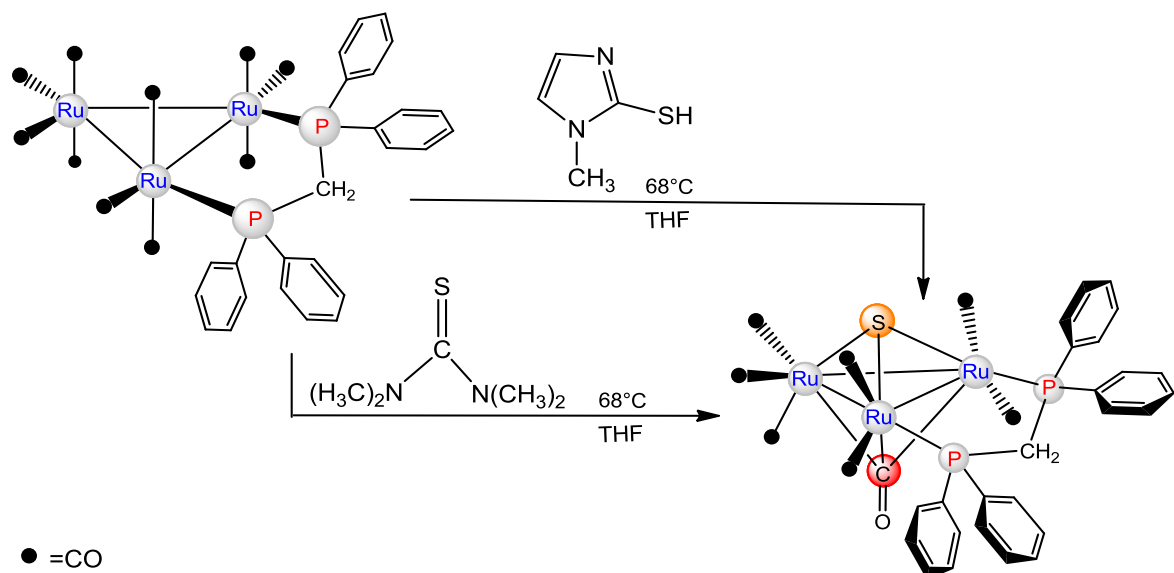


**Esquema 1.18.** Reacción para la síntesis de los cúmulos de fórmula general  $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-S)(dppe)(CO)_7]$ .

Azam y colaboradores reportaron la síntesis del compuesto  $[Ru_3(\mu_3-CO)(CO)_7(\mu_3-S)(\mu-dppm)]$  a partir de la reacción del cúmulo  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$  con el ligante 2-mercapto-1-metilimidazol en THF a 68°C donde se observa el desprendimiento del fragmento 1-metilimidazol mediante la ruptura del enlace C-S. Cabe mencionar que dicho compuesto ya había sido reportado por Ahmed y colaboradores empleando el ligante tetrametiltiurea (Esquema 1.20). [44,45]



**Esquema 1.19.** Reacción para la síntesis de los compuestos  $[Ru_2(CO)_4(\mu-SPh)_2(\mu-dppm)]$ ,  $[Ru_3(CO)_6(\mu_3-S)_2(\mu-SPh)_2(\mu-dppm)]$  y  $[Ru_3(CO)_6(\mu_3-S)(\mu-SPh)_3(\eta^1-Ph)(\mu-dppm)]$ .



**Esquema 1.20.** Reacción para la síntesis del compuesto  $[Ru_3(\mu_3-CO)(CO)_7(\mu_3-S)(\mu-dppm)]$  por dos rutas diferentes.



# OBJETIVOS

## 1.3 Objetivo general

Estudiar la reactividad del cúmulo trinuclear  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) con ligantes 2-mercaptopiridínicos mediante diferentes métodos de activación, que permita establecer patrones de reactividad para este tipo de compuestos.

### 1.3.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar el compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$  (**3**), a partir del ligante 1,1-bis(difenilfosfino)eteno (dppee) con el cúmulo activado  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**).
2. Estudiar la reactividad de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) con la 2-mercapto-6-metilpiridina bajo diferentes condiciones de reacción.
3. Estudiar la reactividad de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) con la 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina bajo diferentes condiciones de reacción.
4. Llevar a cabo la caracterización en solución de los compuestos obtenidos mediante diferentes técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y espectroscopía de Infrarrojo (IR) y, en estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal.

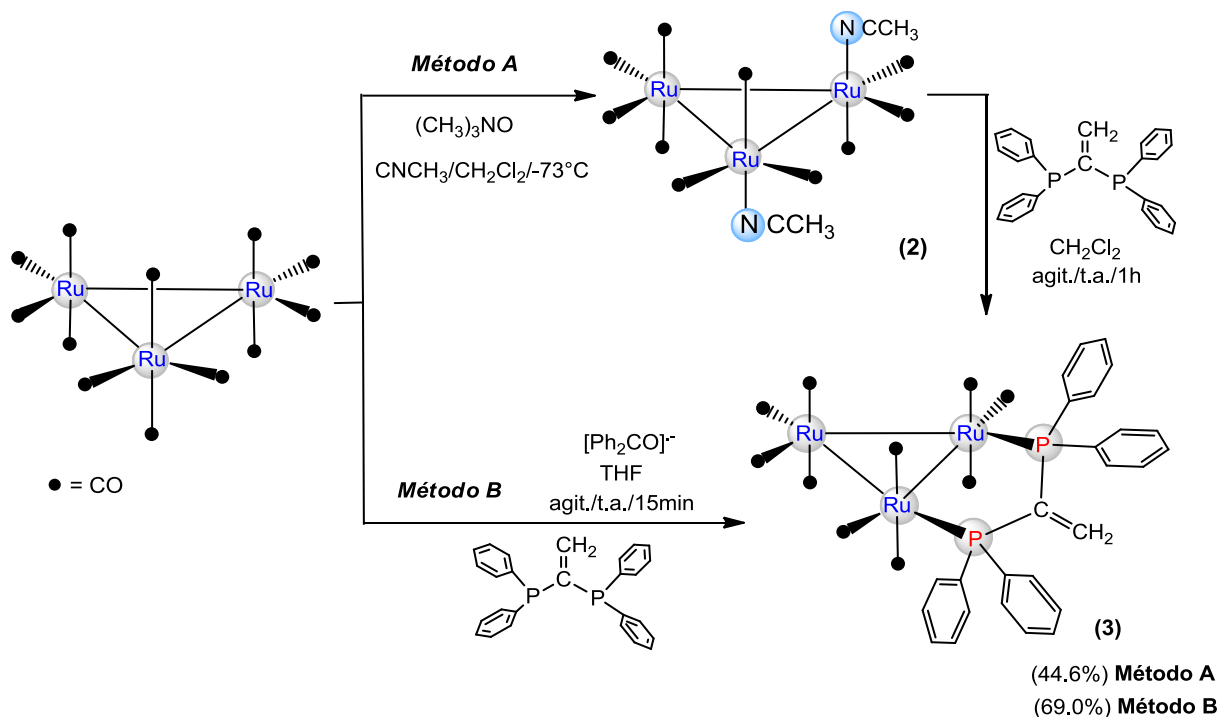
## CAPÍTULO 2

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 2.1 Síntesis y reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**3**) con ligantes mercaptopiridina

La síntesis del cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) se llevó a cabo mediante dos métodos. El método A emplea al cúmulo activado  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**), el cual fue preparado a partir de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (**1**), de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [46]. A la mezcla de reacción del compuesto **2** se le adicionó *in situ* el ligante 1,1-bis(difenilfosfino)etileno (dppee) en una relación estequiométrica 1:1 y se dejó en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente utilizando atmósfera de nitrógeno. Al término de la reacción, la solución se evaporó a presión reducida y se purificó mediante cromatografía en columna, se obtuvo como producto principal al cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) en un rendimiento moderado del 44.6%, como se muestra en el esquema 2.1. El resto corresponde a materia prima que no reaccionó y a dos compuestos minoritarios que no fueron estudiados. Cabe mencionar que la síntesis de este compuesto ya había sido reportada previamente mediante la misma metodología [46,47].

En el método B, la síntesis de **3**, se llevó a cabo a partir de la reacción de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (**1**) con el ligante dppee en una relación estequiométrica 1:1 en presencia del catalizador  $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{2-}$ , el cual fue preparado mediante la metodología descrita en la literatura [48, 21], empleando THF como disolvente a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida y se purificó mediante cromatografía en columna. Se obtuvo como producto principal al cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) en un 69% de rendimiento, como se muestra en el esquema 2.1. El resto correspondió a materia prima que no reaccionó y a un compuesto minoritario que no fue estudiado.



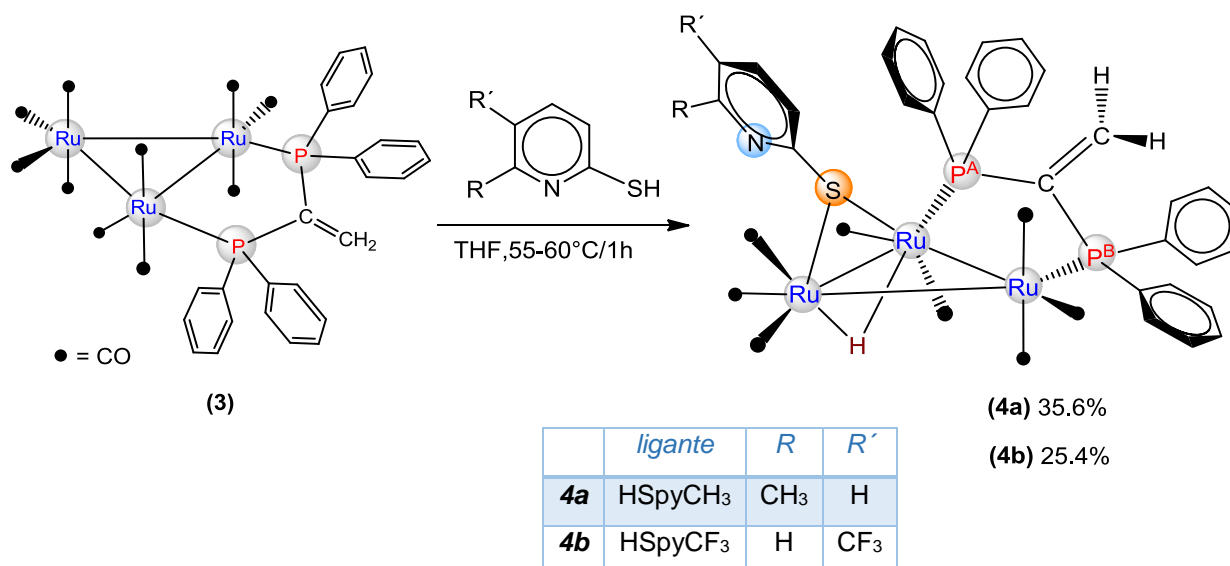
**Esquema 2.1** Reacción para la síntesis de  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**3**)

Es importante mencionar que por el método B se mejora el rendimiento de **3** y se logra disminuir el tiempo de reacción a 15 min. A continuación se describe el estudio de la reactividad del cúmulo  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**3**) con los ligandos 6-metil-2-mercaptopiridina (HSpyCH<sub>3</sub>) y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (HSpyCF<sub>3</sub>) empleando diferentes condiciones de reacción.

## 2.2 Síntesis de los compuestos $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (**4a**) y $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCF_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (**4b**)

Las reacciones entre el cúmulo  $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**3**) y los ligandos 6-metil-2-mercaptopiridina (HSpyCH<sub>3</sub>) o 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (HSpyCF<sub>3</sub>) bajo atmósfera de nitrógeno en una relación estequiométrica 1:1, utilizando THF como disolvente a una temperatura de 60°C da como resultado a los compuestos análogos  $[Ru_3CO_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**4a**) y  $[Ru_3CO_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCF_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**4b**) respectivamente, como se muestra en el esquema 2.2.

De acuerdo a la caracterización espectroscópica por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y por comparación con compuestos análogos descritos en la literatura [39, 40] se propone que en ambos compuestos (**4a** y **4b**), los tres ligantes que contienen los compuestos (difosfina, el fragmento mercaptopiridina y el hidruro) se encuentra coordinados de manera puente a enlaces Ru-Ru. El fragmento mercaptopiridina  $\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{CH}_3 \text{ o } \text{CF}_3)$  se encuentra coordinado a través del átomo de azufre y junto con el ligante hidruro se encuentran coordinados al mismo enlace Ru-Ru, mientras que la difosfina se encuentra en un enlace Ru-Ru adyacente. En ambos casos la mezcla de reacción se separó y purificó por cromatografía en capa fina, empleando una mezcla de hexano/diclorometano en una relación 7:3 como eluyente, obteniendo rendimientos de moderados a bajos, como se muestra en la esquema 2.2.



**Esquema 2.2.** Reacción para la síntesis de los cúmulos  $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4a**) y  $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4b**)

### 2.2.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4b**).

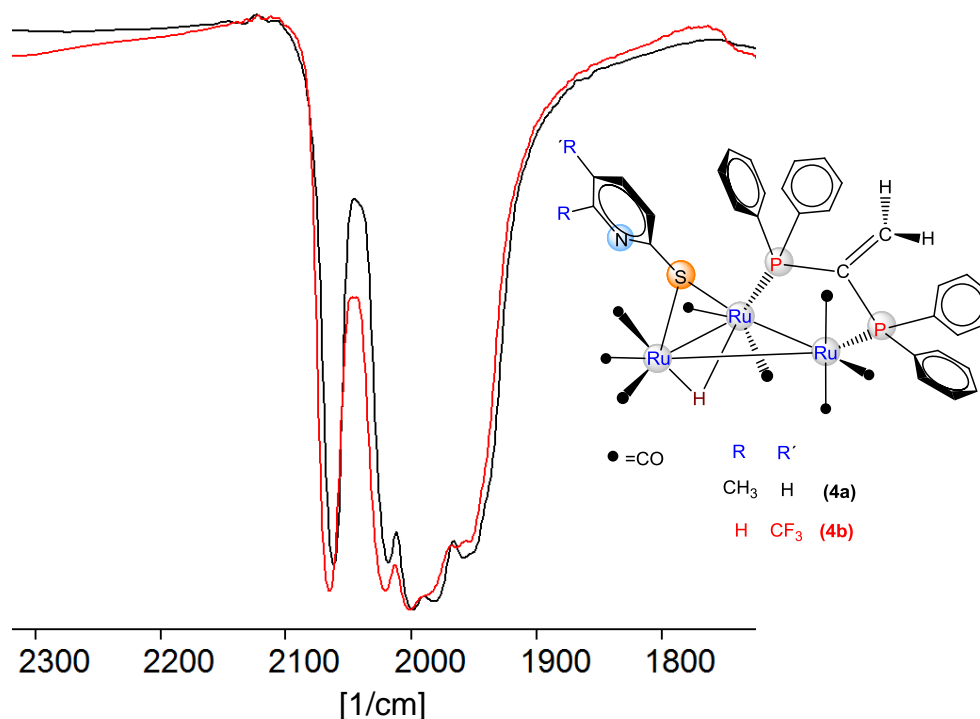
En la tabla 2.1 se muestran los datos de los espectros de IR de los compuestos **4a** y **4b**, correspondientes a las bandas de vibración en la zona de carbonilos metálicos. Se

pueden observar 6 bandas de vibración que corresponden a ligantes carbonilo en posición terminal. Los espectros de infrarrojo son similares, como se observa en la figura 2.1, lo que sugiere que estos compuestos son isoestructurales.

**Tabla 2.1** Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, de los compuestos **4a** y **4b**.

compuesto	IR $\nu$ CO ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S}\text{-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ ( <b>4a</b> )	2062(f), 2019(f), 2000(mf), 1980(mf), 1959(f), 1950(f).
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S}\text{-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ ( <b>4b</b> )	2066(f), 2021(f), 2002(mf), 1982(mf), 1964(f), 1953(f).

En celdas de NaCl en ciclohexano, f (fuerte), mf (muy fuerte)



**Figura 2.1.** Espectros de IR de los cúmulos **4a** y **4b** en la zona de carbonilos terminales.

Es interesante observar que en el espectro de infrarrojo del compuesto **4b** existe un desplazamiento en el número de onda de las bandas de vibración de los carbonilos

terminales, esto es debido a un menor efecto de retrodonación de los centros metálicos hacia los ligantes CO, por la presencia del grupo electroatractor  $-\text{CF}_3$  o contrariamente se puede decir que las bandas de vibración del compuesto **4a** se encuentran desplazadas a números de onda menores por efecto inductivo del grupo  $-\text{CH}_3$ , lo que ocasiona un mayor efecto de retrodonación M-CO.

### 2.2.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4a**)

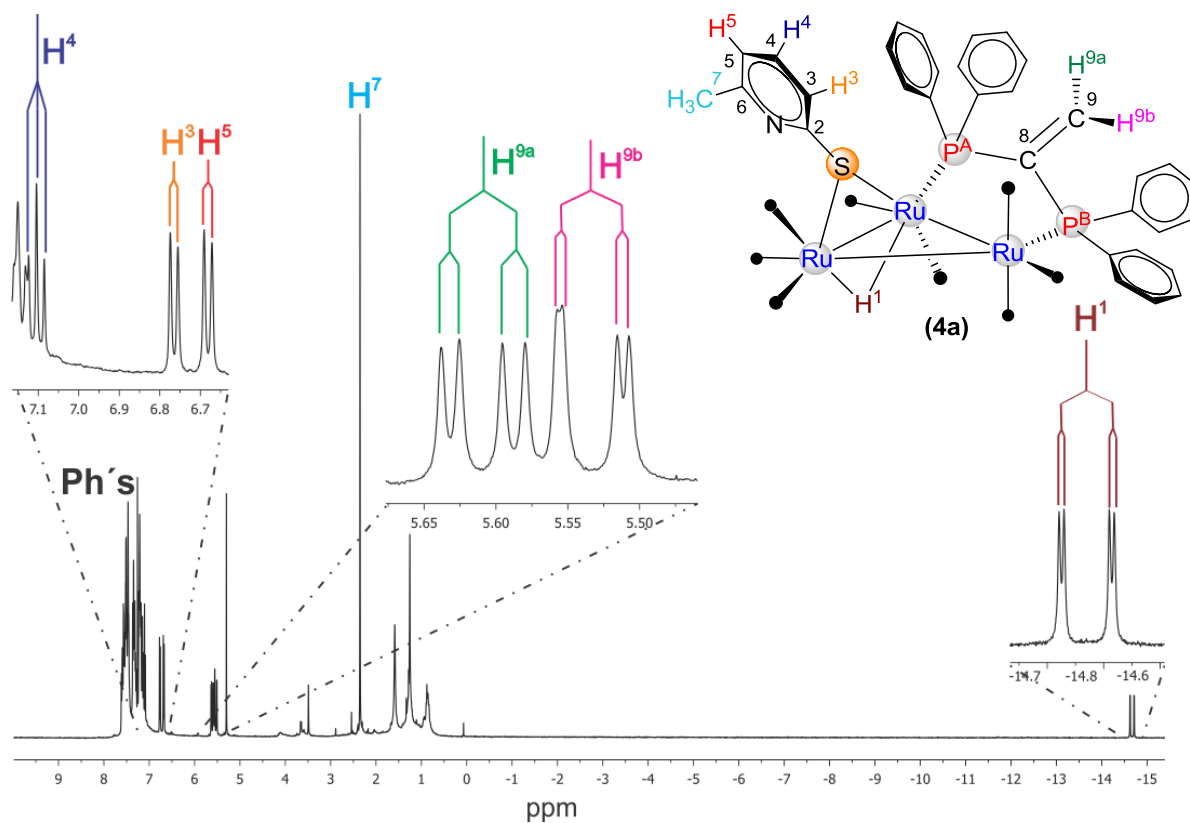
En la tabla 2.2, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **4a**.

**Tabla 2.2** Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **4a**.

$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
		$\delta$ (ppm), $J$ (Hz) [ $^1J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}$ ] ( $^2J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}$ ) [ $^3J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}$ ] $^4J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}$	
7.37 (m, 20H, Ph)	43.8 (d, P <sup>A</sup> )	213.2 (d, CO) (11.6)	134.0 (d, Co) (12.9)
7.10 (t, 1H, H <sup>4</sup> )	35.2 (d, P <sup>B</sup> )	212.0 (d, CO) (8.2)	133.8 (d, Co) (11.3)
$^3J^{1\text{H}_4-1\text{H}_{5,3}}=7.7$	$^2J^{31\text{P}^{\text{A}}-31\text{P}^{\text{B}}}=93.0$	210.6 (s, CO)	133.0 (d, Co) (11.2)
6.76 (d, 1H, H <sup>3</sup> )		207.5 (d, CO) (13.5)	131.7 (d, Co) (12.0)
$^3J^{1\text{H}_3-1\text{H}_4}=7.5$		199.4 (s, CO)	131.0 (d, Cp) 2.2
6.68 (d, 1H, H <sup>5</sup> )		195.9 (d, CO) (12.3)	130.9 (d, Cp) 2.1
$^3J^{1\text{H}_5-1\text{H}_4}=7.7$		191.7 (d, CO) (6.6)	130.3 (d, Cp) 2.3
5.61 (dd, 1H, H <sup>9a</sup> )		188.6 (s, CO)	130.0 (d, Cp) 2.2
$^2J^{1\text{H}_a-31\text{P}^{\text{B}}}=17.7$		164.9 (s, C <sup>2</sup> )	129.0 (d, Cm) [10.3]
$^3J^{1\text{H}_a-31\text{P}^{\text{A}}}=5.7$		159.1 (dd, C <sup>8</sup> ) {23.4}, {29.4}	128.9 (d, Cm) [10.0]
5.53 (dd, 1H, H <sup>9b</sup> )		158.7 (s, C <sup>6</sup> )	128.3 (d, Cm) [10.4]
$^2J^{1\text{H}_b-31\text{P}^{\text{A}}}=17.6$		136.7 (t, C <sup>9</sup> ) (2.5)	127.7 (d, Cm) [10.5]
$^3J^{1\text{H}_b-31\text{P}^{\text{B}}}=2.3$		135.9 (d, C <sup>i</sup> ) {43.7}	121.9 (s, C <sup>5</sup> )
2.35 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )		135.9 (dd, C <sup>i</sup> ) {43.4}, [1.2]	121.5 (s, C <sup>3</sup> )
-14.67 (dd, 1H, H <sup>1</sup> )		135.3 (s, C <sup>4</sup> )	23.3 (s, C <sup>7</sup> )
$^2J^{1\text{H}_1-31\text{P}^{\text{A}}}=35.5$		134.9 (dd, C <sup>i</sup> ) {43.4}, [1.3]	
$^3J^{1\text{H}_1-31\text{P}^{\text{B}}}=3.5$		134.8 (dd, C <sup>i</sup> ) {44.8}, [1.7]	

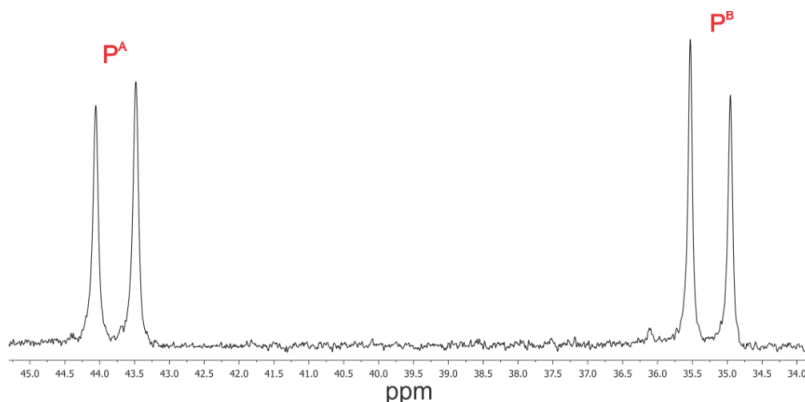
En  $\text{CDCl}_3$ . s(simple), d(doble), dd(doble de doble), t(triple), m(múltiple).

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , obtenido a temperatura ambiente (figura 2.2), se observa una señal múltiple en 7.37 ppm la cual corresponde a los hidrógenos aromáticos de la difosfina; en 7.10 ppm se observa una señal triple que fue asignada al hidrógeno  $\text{H}^4$ ; dos señales dobles, una en 6.76 ppm y otra en 6.68 ppm correspondientes a los hidrógenos  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^5$  respectivamente, todas ellas corresponden a los hidrógenos del anillo aromático del fragmento  $\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3$ . Además en 5.61 y 5.53 ppm se muestran dos señales dobles de dobles para los hidrógenos  $\text{H}^{9a}$  y  $\text{H}^{9b}$  respectivamente, correspondientes al grupo  $=\text{CH}_2$  exocíclico del ligante dppee. En 2.35 ppm se observa una señal simple que corresponde a los 3 hidrógenos ( $\text{H}^7$ ) del grupo metilo del fragmento  $\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3$  y finalmente, a frecuencias bajas se observó una señal doble de dobles en  $-14.67$  ppm que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto. La señal mostró acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a 2 y 3 enlaces. El patrón de la señal de hidruro y la constante de acoplamiento  $^nJ_{\text{H-}^{31}\text{P}}$  que presenta **4a** es muy similar a los compuestos descritos en la literatura [37, 38, 39, 40].



**Figura 2.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.3) se observan dos señales dobles, la señal en 35.2 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{B}}$ , mientras que la señal en 43.8 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{A}}$ ; ambas señales presentan acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a dos enlaces. Para llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales obtenidas en RMN de  $^{31}\text{P}$ , así como de los hidrógenos  $\text{H}^{\text{9a}}$  y  $\text{H}^{\text{9b}}$  del compuesto **4a**, se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de  $^{31}\text{P}$ .

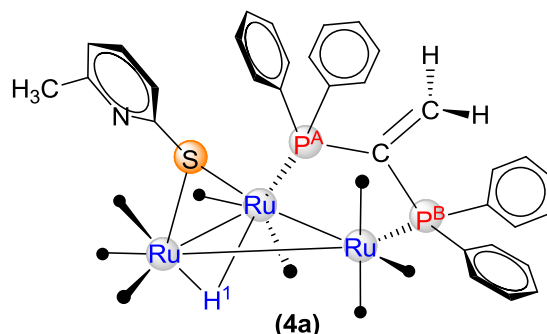
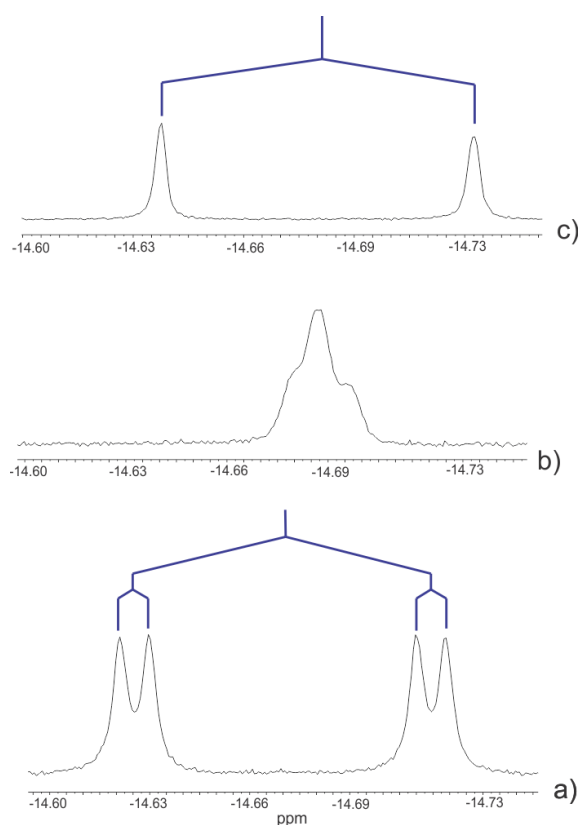


**Figura 2.3.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

En la figura 2.4a se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **4a**, en donde se observa una señal doble de dobles en  $-14.69$  ppm que corresponde al ligante hidruro puente a un enlace  $\text{Ru-H-Ru}$ . Esta señal presenta acoplamiento a dos y tres enlaces con los fósforos de la dppee ( $^2J = 35.5$  y  $^3J = 3.5$  Hz). En la figura 2.4b se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en 43.8 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ . Se puede observar que la señal del hidruro es una señal ancha en  $-14.69$  ppm, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 35.5$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal en 43.8 ppm obtenida en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{A}}$  que se encuentra a dos enlaces. En la figura 2.4c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en 35.2 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal del hidruro es una señal doble en  $-14.69$  ppm con una  $^2J = 35.5$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces permanece, mientras que el acoplamiento a tres enlaces  $^3J = 3.5$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal en 35.2 ppm obtenida en el

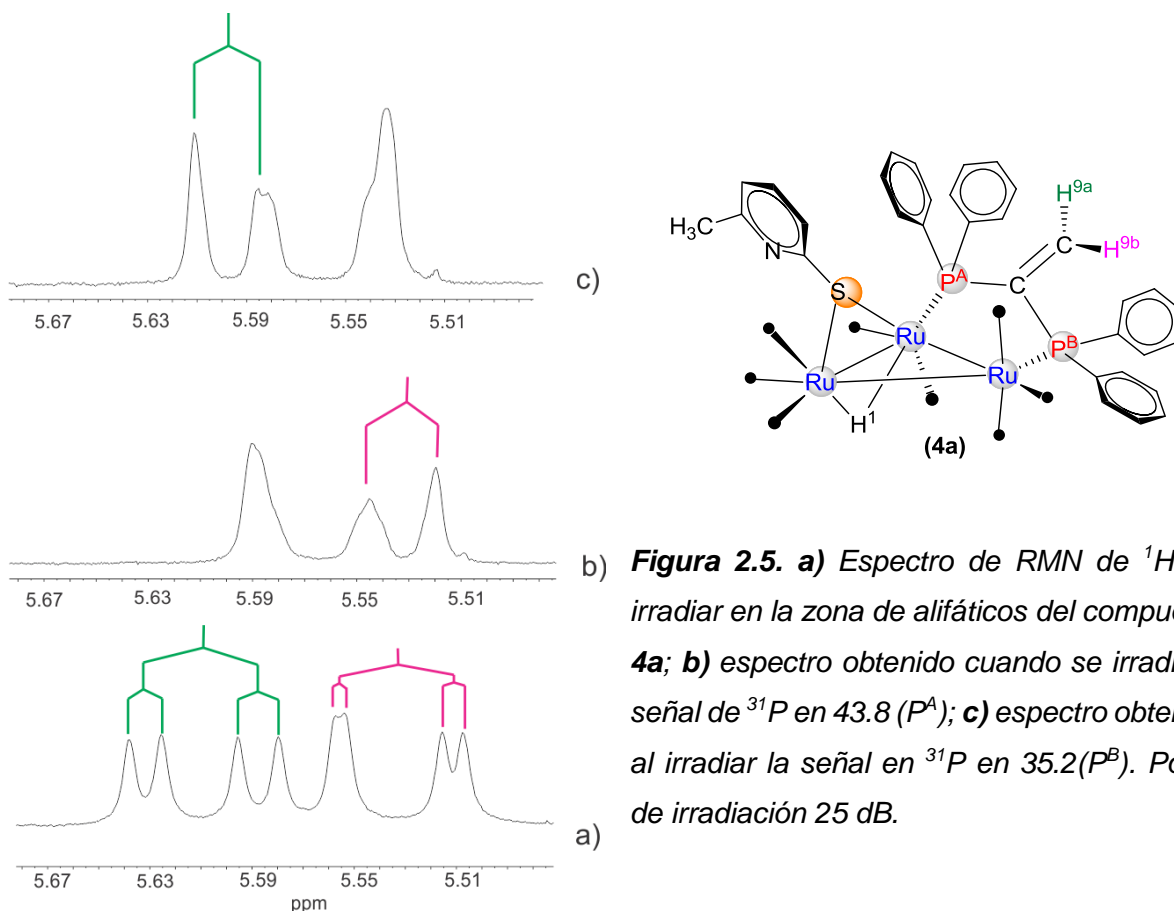


espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{B}}$ , que se encuentra a 3 enlaces del hidruro.



**Figura 2.4.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **4a**; b) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 43.8 ( $\text{P}^{\text{A}}$ ); c) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 35.2 ( $\text{P}^{\text{B}}$ ). Poder de irradiación 25 dB.

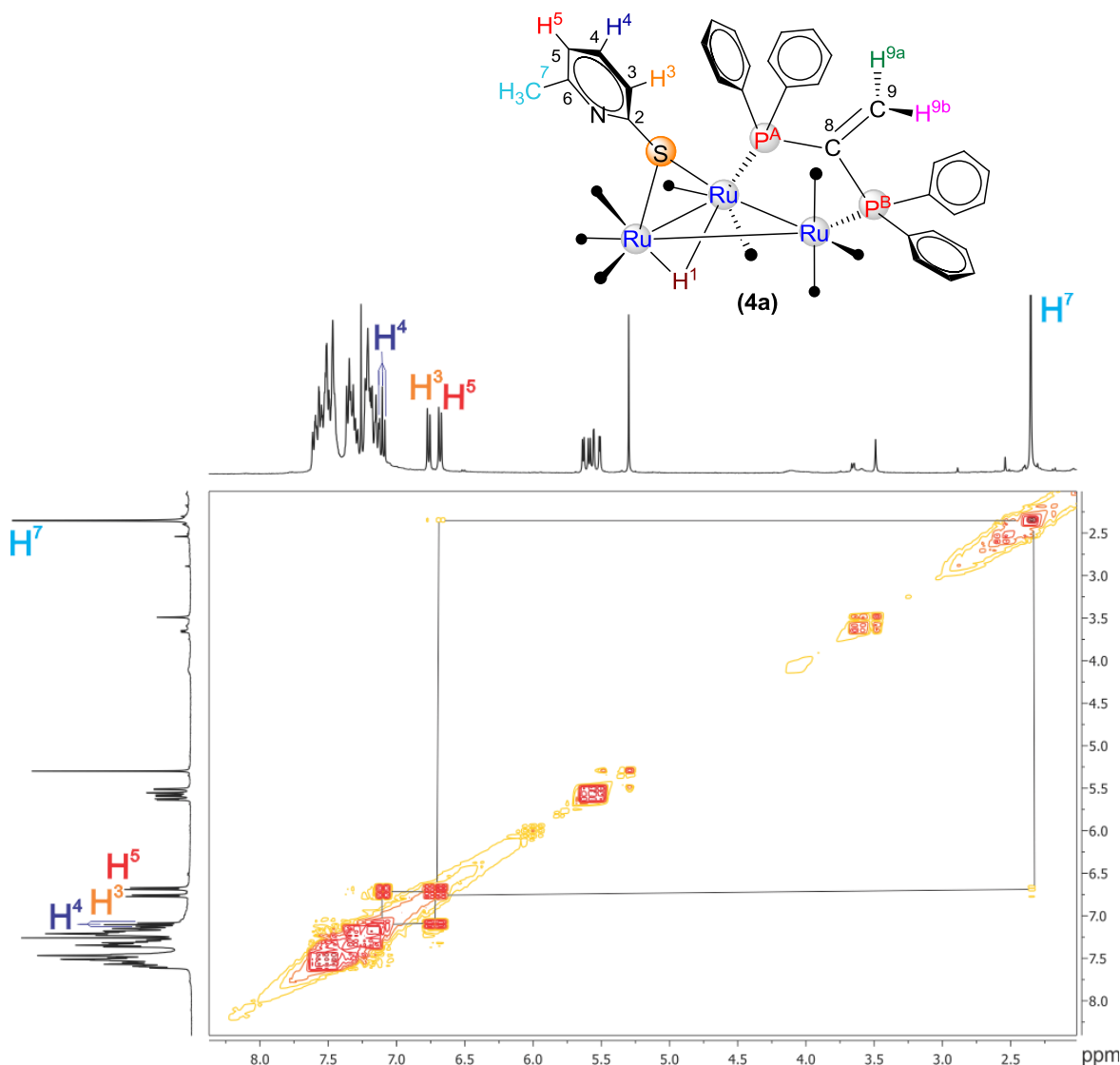
Por otro lado, en la figura 2.5a se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de alifáticos, en donde se puede observar dos señales dobles de dobles en 5.61 y 5.53 ppm que corresponden a los hidrógenos  $\text{H}^{\text{9a}}$  y  $\text{H}^{\text{9b}}$  del  $=\text{CH}_2$  exocíclico del compuesto **4a**, dichas señales presentan acoplamiento *cis* y *trans* a tres enlaces con los átomos de fósforo de la dppee ( $^3J=5.7$ , 17.7 y  $^3J=2.3$ , 17.6 Hz). En la figura 2.5b se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona del alqueno obtenido al irradiar la señal en 43.8 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se pueden observar dos señales dobles en 5.61 y 5.53 ppm, la señal 5.61 ppm presenta un acoplamiento *trans* a tres enlaces de 5.7 Hz, lo cual significa que el acoplamiento *cis* a tres enlaces  $^3J=17.7$  Hz se ha perdido, mientras que la señal en 5.53 ppm presenta un acoplamiento *cis* a tres enlaces con fósforo de 17.6 Hz, lo cual significa que el acoplamiento *trans* a tres enlaces  $^3J=2.3$  Hz se ha perdido.



**Figura 2.5.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de alifáticos del compuesto **4a**; b) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 43.8 ( $\text{P}^{\text{A}}$ ); c) espectro obtenido al irradiar la señal en  $^{31}\text{P}$  en 35.2 ( $\text{P}^{\text{B}}$ ). Poder de irradiación 25 dB.

En la figura 2.5c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona del alqueno obtenido al irradiar la señal en 35.2 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , en donde se puede observar dos señales dobles en 5.61 y 5.53 ppm, la señal 5.61 ppm presenta un acoplamiento *cis* a tres enlaces con fósforo de 17.6 Hz, lo cual significa que el acoplamiento *trans* a tres enlaces  $^3J=5.7$  Hz se ha perdido, mientras que la señal en 5.53 ppm presenta un acoplamiento *trans* a tres enlaces con fósforo de 2.3 Hz lo cual significa que el acoplamiento *cis* a tres enlaces  $^3J=17.6$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal en 5.61 ppm fue asignada al H<sup>9a</sup> y la señal en 5.53 ppm se asigna al H<sup>9b</sup> del alqueno.

Por otro lado, en el espectro de dos dimensiones gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del compuesto **4a** (figura 2.6), se observaron correlaciones entre las señales en 7.10, 6.76 y 6.68 ppm, lo que permitió la asignación inequívoca de los hidrógenos H<sup>4</sup>, H<sup>3</sup> y H<sup>5</sup> del fragmento  $\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3$ . También se observó una correlación entre las señales en 2.35 y 6.68 ppm con lo cual se asignaron las señales de los hidrógenos H<sup>7</sup> del grupo CH<sub>3</sub> y del H<sup>5</sup>.

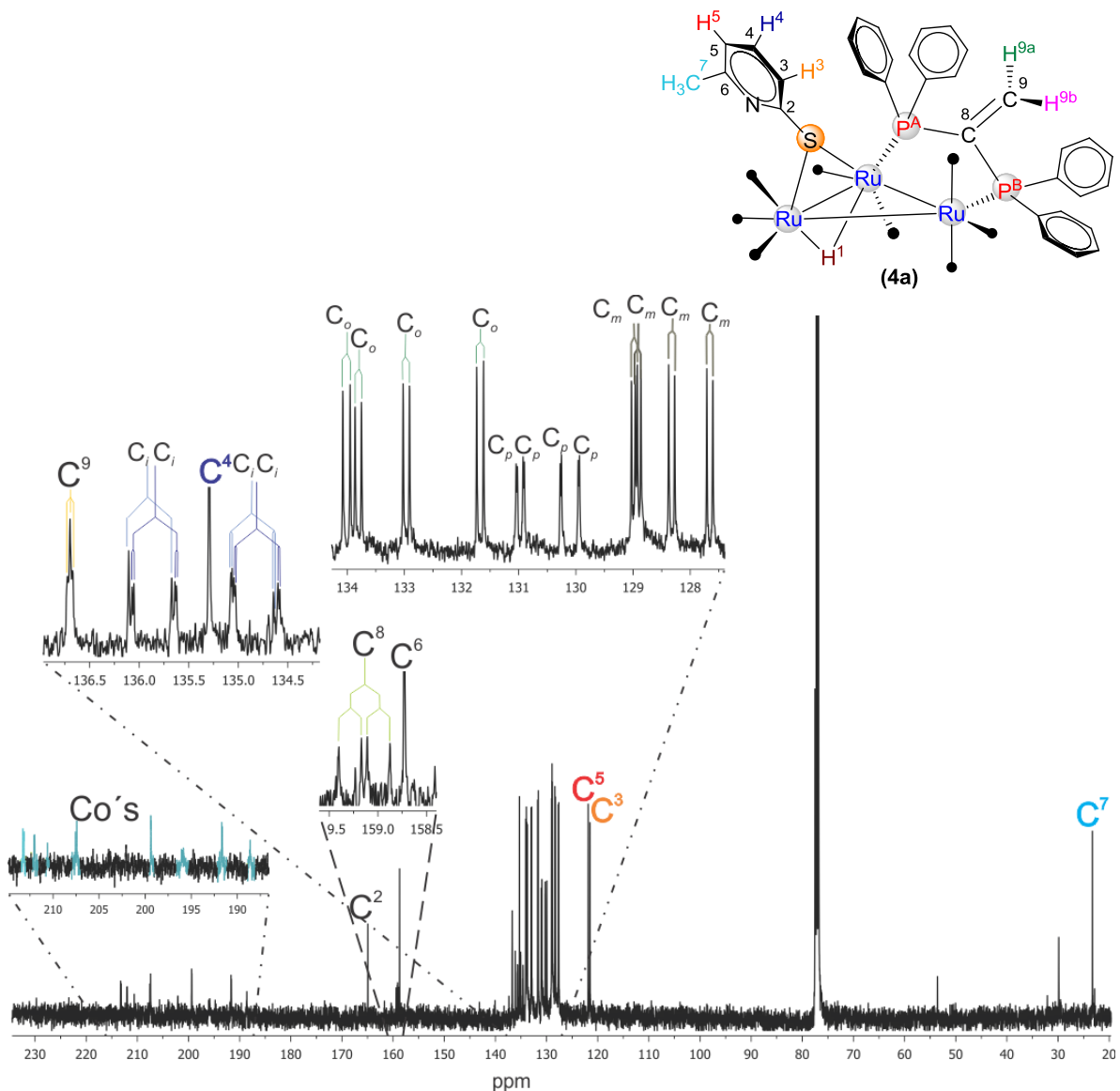


**Figura 2.6.** Espectro gCOSY del compuesto  $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa^2S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppe)]$  (**4a**), en  $CDCl_3$  y a t.a.

En el espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (Figura 2.7) del compuesto **4a**, en la zona de carbonilos metálicos se observan 8 señales diferentes que corresponden a los carbonos de los 8 ligantes CO presentes en la molécula. La asignación de las mismas se propone en base a compuestos análogos reportados en la literatura. [37,38]

En la zona de carbonos aromáticos, se observan dos señales simples en 164.9 y 158.7 ppm que corresponden a los carbonos cuaternarios ( $C^2$  y  $C^6$ ) del fragmento  $\mu-\kappa^2S-SpyCH_3$ . Las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos de la

difosfina fueron asignadas de acuerdo al valor de las constantes de acoplamiento que presentan los carbonos  $C_i$ ,  $C_o$ ,  $C_m$  y  $C_p$  con  $^{31}\text{P}$  a 1, 2, 3 y 4 enlaces respectivamente, de modo tal que las cuatro señales con acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a un enlace en 135.9, 135.8, 134.9 y 134.8 ppm fueron asignadas a los carbonos *ipso* ( $C_i$ ) con constantes de acoplamiento  $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$  de 43.5 Hz aproximadamente.

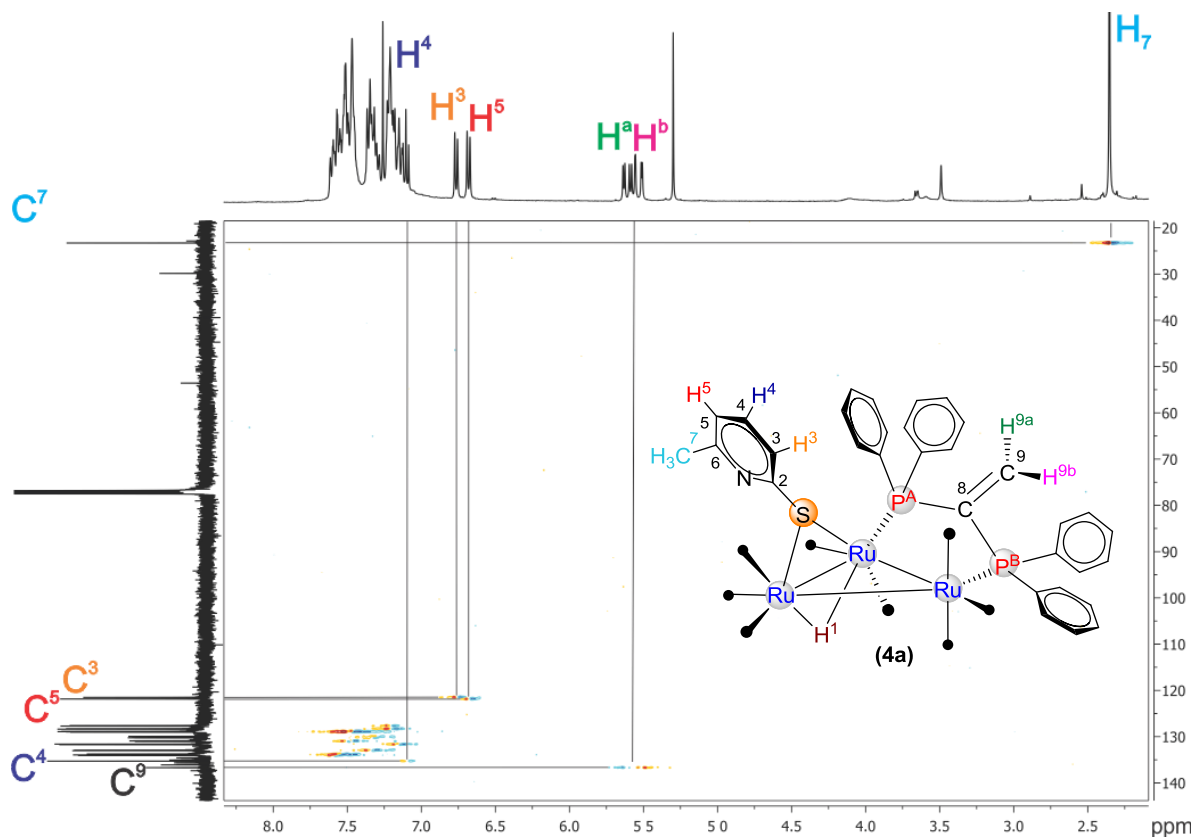


**Figura 2.7.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

Las señales en 134.0, 133.8, 133.0 y 131.7 ppm se asignaron a los  $C_o$  de acuerdo a la magnitud de la constante de acoplamiento  ${}^2J_{^{13}C-^{31}P}$ , observadas entre 11-13 Hz. Las señales en 131.0, 130.9, 130.3 y 120.0 ppm correspondieron a los  $C_p$  con constantes de acoplamiento a 4 enlaces  ${}^4J_{^{13}C-^{31}P}$  con valores alrededor de 2 Hz. Las señales dobles en 129.0, 128.9, 128.3, y 127.7 ppm fueron asignadas a los  $C_m$ , con constantes de acoplamiento a 3 enlaces  ${}^3J_{^{13}C-^{31}P}$  con valores aproximados a 10 Hz.

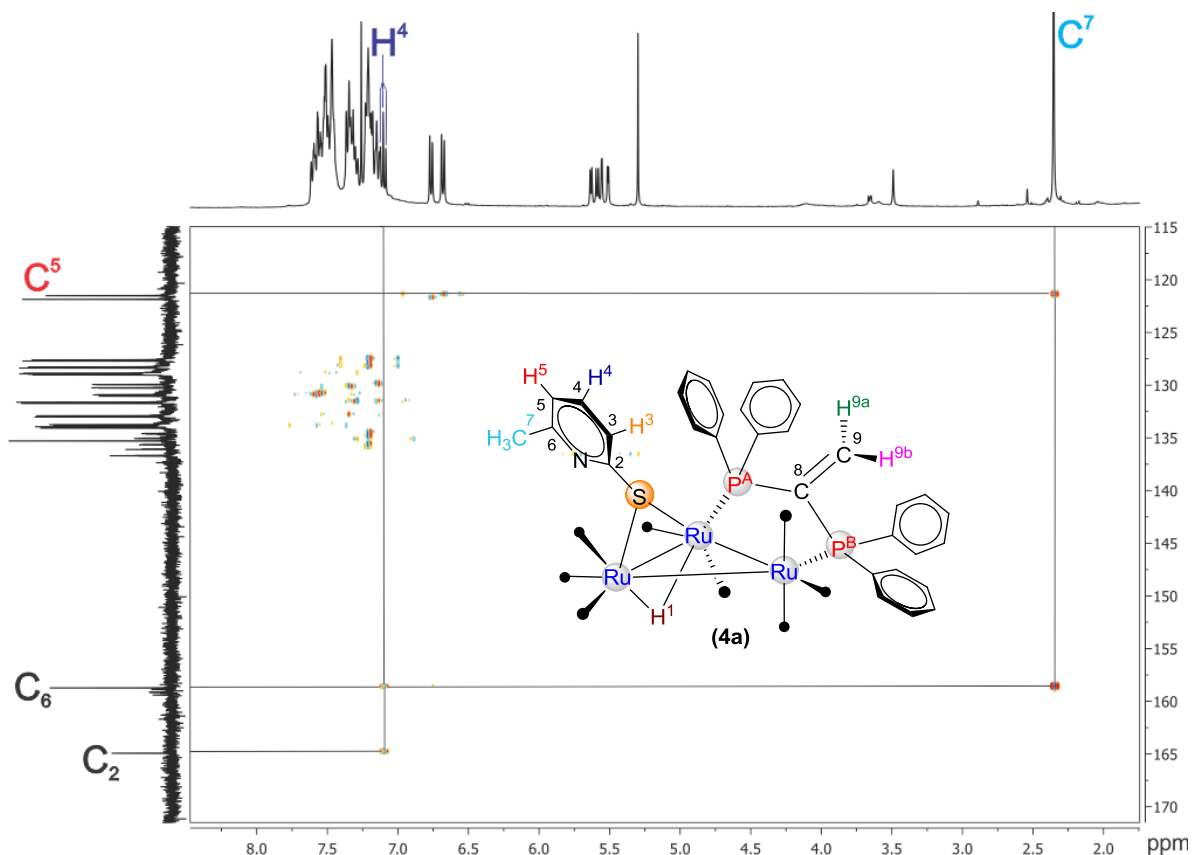
También se observan tres señales simples en 135.3, 121.5 y 121.9 ppm que corresponden a los carbonos  $C^4$ ,  $C^3$  y  $C^5$ , respectivamente; la señal doble de dobles en 159.1 ppm fue asignada al carbono cuaternario ( $C^8$ ) del ligante dppee, dicha señal presenta acoplamiento a 1 enlace con los fósforos no equivalentes de la dppee con valores de  ${}^1J_{^{13}C-^{31}P} = 23.4, 29.9$  Hz; en 136.7 ppm se observa una señal triple que corresponde al carbono ( $C^9$ ) del ligante dppee con acoplamiento a dos enlaces con los fósforos de la dppee con un valor de  ${}^2J_{^{13}C-^{31}P} = 2.51$  Hz. Finalmente la señal simple en 23.3 ppm se asignó al carbono  $C^7$  del metilo del fragmento  $\mu-\kappa^2S$ -SpyCH<sub>3</sub>.

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el anillo de mercaptopiridina, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD  ${}^1H$ - ${}^{13}C$ . En donde se observa (Figura 2.8) que las señales en 7.10, 6.76 y 6.68 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como  $H^3$ ,  $H^4$  y  $H^5$  presentan correlación con las señales en 121.5, 135.3 y 121.9 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos  $C^3$ ,  $C^4$  y  $C^5$ ; en este mismo experimento se observó la correlación de las dos señales dd en 5.61 y 5.53 ppm correspondientes a los  $H^{9a}$  y  $H^{9b}$  respectivamente con la señal en 136.7 ppm, corroborándose la asignación del carbono  $C^9$  perteneciente al  $=CH_2$  exocíclico del ligante dppee. También se observa la correlación de la señal de los  $H^7$  con la señal en 23.3 ppm, corroborándose la asignación del  $C^7$ , y finalmente se observaron las correlaciones de los carbonos  $C_o$ ,  $C_m$  y  $C_p$  con las señales múltiples de los hidrógenos de los anillos aromáticos.



**Figura 2.8.** Espectro gHSQCAD del compuesto  $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa^2 S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$  (**4a**), en  $CDCl_3$  y a t.a.

Para corroborar las asignaciones de los carbonos cuaternarios se llevó a cabo el experimento en 2D gHMBCAD  $^1H$ - $^{13}C$  (Figura 2.9), en donde se observa que la señal en 6.92 ppm, asignada al  $H^4$ , tiene correlación con las señales en 164.9 y 158.7 ppm, por lo que estos carbonos corresponden al carbono base de azufre  $C^2$  y al carbono base del grupo  $CH_3$ ,  $C^6$ . Además, la señal en 6.68 ppm, asignada al  $H^5$  tiene correlación con la señal en 121.5 ppm por lo que esta señal corresponde al  $C^3$ ; y la señal del  $H^3$  en 6.76 ppm presentó una correlación con el carbono en 121.9 ppm correspondiente al  $C^5$ ; la señal en 2.36 ppm del grupo metilo presentó correlación con las señales de carbono en 121.9 y 158.7 ppm a 2 y 3 enlaces por lo que se confirma la asignación de las señales de los carbonos  $C^5$  y  $C^6$ , con lo que se asignaron inequívocamente los carbonos cuaternarios del anillo de piridina.



**Figura 2.9.** Espectro gHMBCAD del compuesto  $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa^2S-SpyCH_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$  (**4a**), en  $CDCl_3$  y a t.a.

### 2.2.3 Espectroscopía de RMN de $^1H$ , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-SpyCF_3)(\mu-\kappa^2P_2-dppee)]$ (**4b**)

En la tabla 2.3, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de  $^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$  y  $^{13}C\{^1H\}$  del compuesto **4b**. En el espectro de RMN de  $^1H$ , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.10), se observa una señal múltiple en 7.35 ppm la cual corresponde a los hidrógenos aromáticos de la difosfina; en 8.58 ppm se observa una señal simple ancha que fue asignada al hidrógeno  $H^6$ ; una señal doble de dobles en 7.40 ppm asignada el  $H^4$  y una señal doble 6.74 asignada al  $H^3$ , todas ellas corresponden a los hidrógenos del anillo aromático del fragmento  $(\mu-\kappa S-SpyCF_3)$ . Además en 5.64 y 5.53 ppm se muestran dos señales dobles de dobles para los hidrógenos  $H^{9a}$  y  $H^{9b}$  respectivamente correspondientes al grupo  $=CH_2$  exocíclico del ligante dppee; y finalmente a frecuencias bajas se observó una señal doble de dobles en  $-14.67$  ppm

que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto, la señal mostró acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a 2 y 3 enlaces. El patrón de la señal de hidruro y la constante de acoplamiento  $^nJ^{\text{H}}\text{-}^{31}\text{P}$  que presenta **4b** es muy similar a los compuestos descritos en la literatura [39, 40].

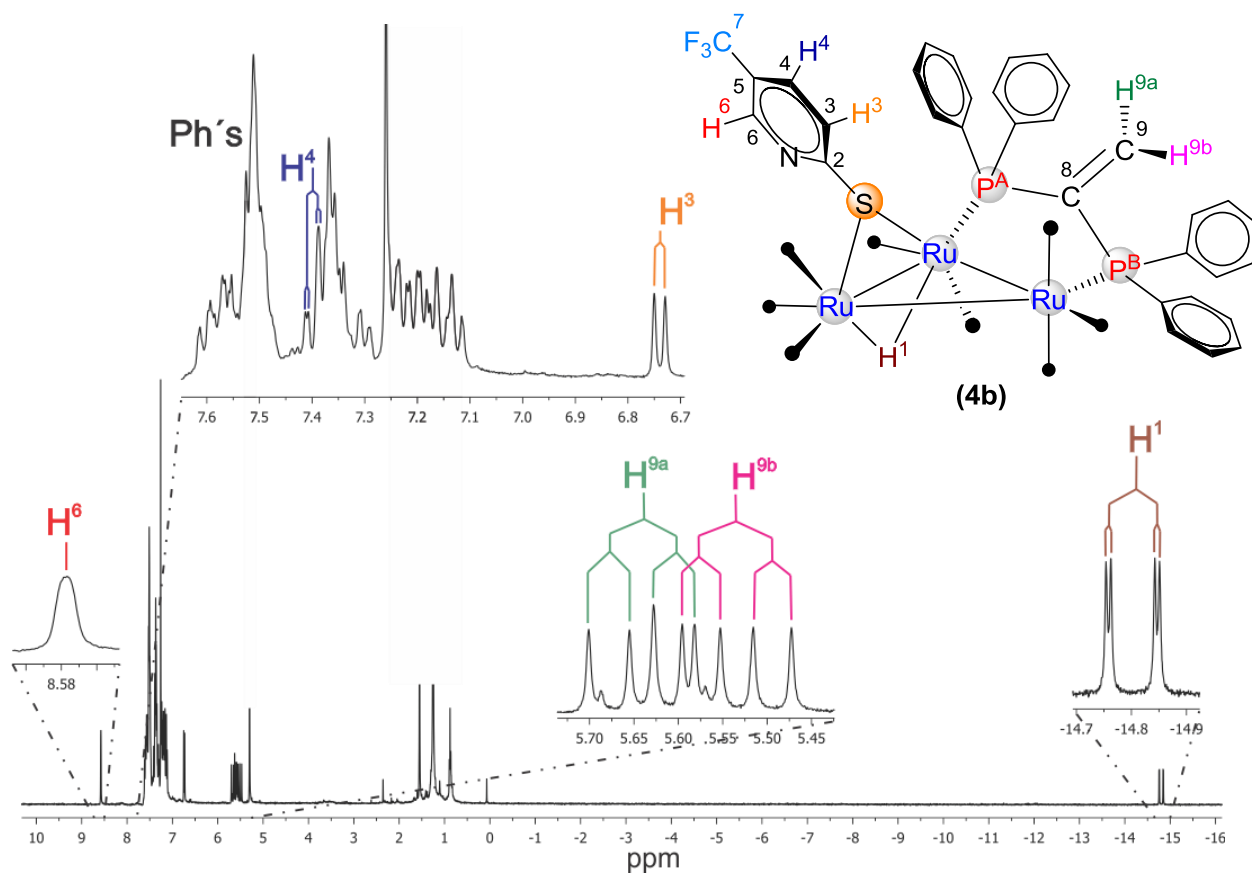
En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.11) se observan dos señales dobles, la señal en 36.6 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{B}}$ , mientras que la señal en 42.6 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{A}}$ ; ambas señales presentan acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a dos enlaces. Para llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales obtenidas en RMN de  $^{31}\text{P}$ , así como de los hidrógenos  $\text{H}^{\text{9a}}$  y  $\text{H}^{\text{9b}}$  del compuesto **4a**, se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de  $^{31}\text{P}$ .

**Tabla 2.3** Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **4b**.

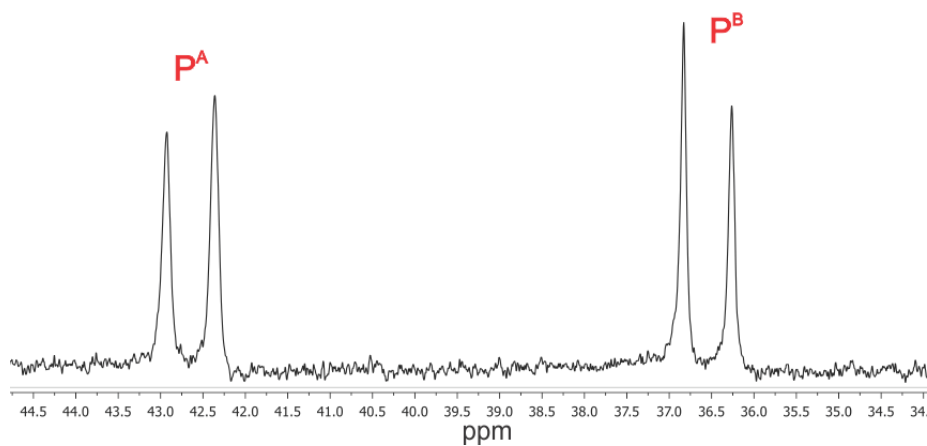
$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz) $\{^1J^{\text{C}}\text{-}^{31}\text{P}\}$ $\{^2J^{\text{C}}\text{-}^{31}\text{P}\}$ $\{^3J^{\text{C}}\text{-}^{31}\text{P}\}$ $^4J^{\text{C}}\text{-}^{31}\text{P}$	
8.58(s,1H,H <sup>6</sup> )	36.6 (d,P <sub>B</sub> )	213.2 (d,CO) (10.3)	134.0 (d,Co) (12.2)
7.35(m, 20H,ph)	42.6 (d,P <sub>A</sub> )	212.9 (d,CO) (14.0)	133.9 (d,Co) (10.6)
7.40 (d,1H,H <sup>4</sup> )	$^2J^{\text{P}^{\text{A}}\text{-}^{31}\text{P}^{\text{B}}}=91.5$	211.5 (d,CO) (8.3)	132.9 (d,Co) (10.9)
$^3J^{\text{H}^{\text{4}}\text{-}^1\text{H}^{\text{3}}}=7.8$		207.0 (d,CO) (12.5)	132.0 (s,C <sub>p</sub> )
6.74 (d,1H,H <sup>3</sup> )		203.7 (s,CO)	132.0 (s,C <sub>p</sub> )
$^3J^{\text{H}^{\text{3}}\text{-}^1\text{H}^{\text{4}}}=8.3$		199.0 (s,CO)	131.8 (d,Co) (12.1)
5.64 (dd,1H,H <sup>9a</sup> )		191.3(d,CO) (6.5)	131.2 (q,C <sup>4</sup> ) $^3J^{\text{C}}\text{-}^{19}\text{F} = 3.3$
$^3J^{\text{H}^{\text{9a}}\text{-}^{31}\text{P}^{\text{B}}}=29.3$		189.3 (s,CO)	130.4 (d,C <sub>p</sub> ) 1.6
$^3J^{\text{H}^{\text{9a}}\text{-}^{31}\text{P}^{\text{A}}}=18.4$		171.8 (s,a,1C,C <sup>2</sup> )	130.2 (d,C <sub>p</sub> ) 1.6
5.53 (dd,1H,H <sup>9b</sup> )		158.9 (dd,C <sup>8</sup> ) {24.5}, {28.7}	129.1 (d,C <sub>m</sub> ) [10.3]
$^3J^{\text{H}^{\text{9b}}\text{-}^{31}\text{P}^{\text{A}}}=32.0$		145.7 (q,C <sup>6</sup> ) $^3J^{\text{C}}\text{-}^{19}\text{F} = 4.2$	129.1 (d,C <sub>m</sub> ) [10.3]
$^3J^{\text{H}^{\text{9b}}\text{-}^{31}\text{P}^{\text{B}}}=17.2$		136.7 (s,a,C <sup>9</sup> ) (2.8)	128.4 (d,C <sub>m</sub> ) [10.5]
-14.80 (dd,1H,H <sup>1</sup> )		135.4 (d,C <sub>i</sub> ) {46.2}	127.9 (d,C <sub>m</sub> ) [10.4]
$^2J^{\text{H}^{\text{1}}\text{-}^{31}\text{P}^{\text{A}}}=35.4$		135.3 (d,C <sub>i</sub> ) {46.1}	124.8 (s,C <sup>3</sup> )
$^3J^{\text{H}^{\text{1}}\text{-}^{31}\text{P}^{\text{B}}}=3.5$		135.1 (d, C <sub>i</sub> ) {44.1}	124.6 (q,C <sup>5</sup> ) $^2J^{\text{C}}\text{-}^{19}\text{F} = 30.7$
		134.1 (d,C <sub>i</sub> ) {44.0}	123.7 (q,C <sup>7</sup> ) $^1J^{\text{C}}\text{-}^{19}\text{F} = 272.4$

En  $\text{CDCl}_3$ . s(simple), d(doble), dd(doble de doble), t(triple), m(múltiple), a(ancha), q(cuarteto)



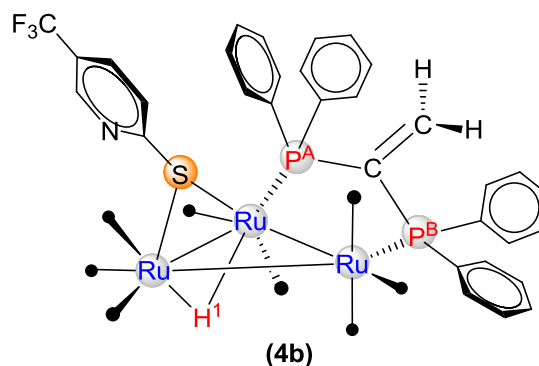
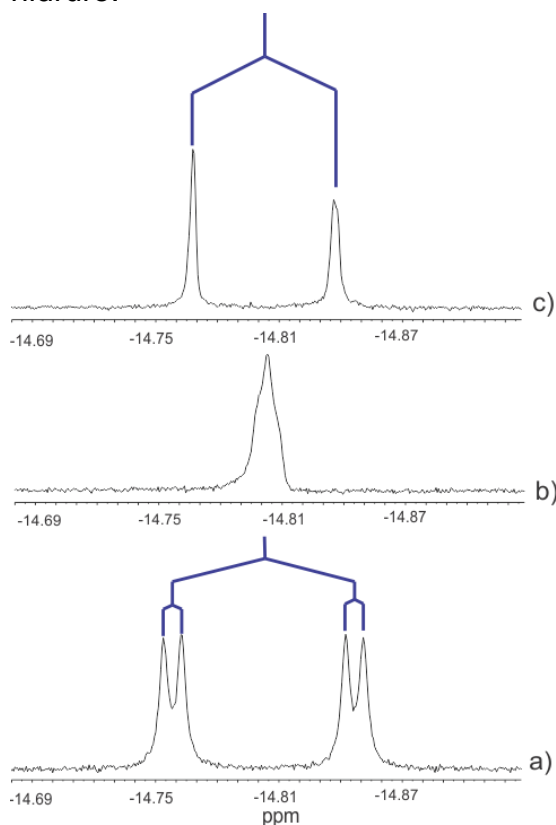


**Figura 2.10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4b**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.



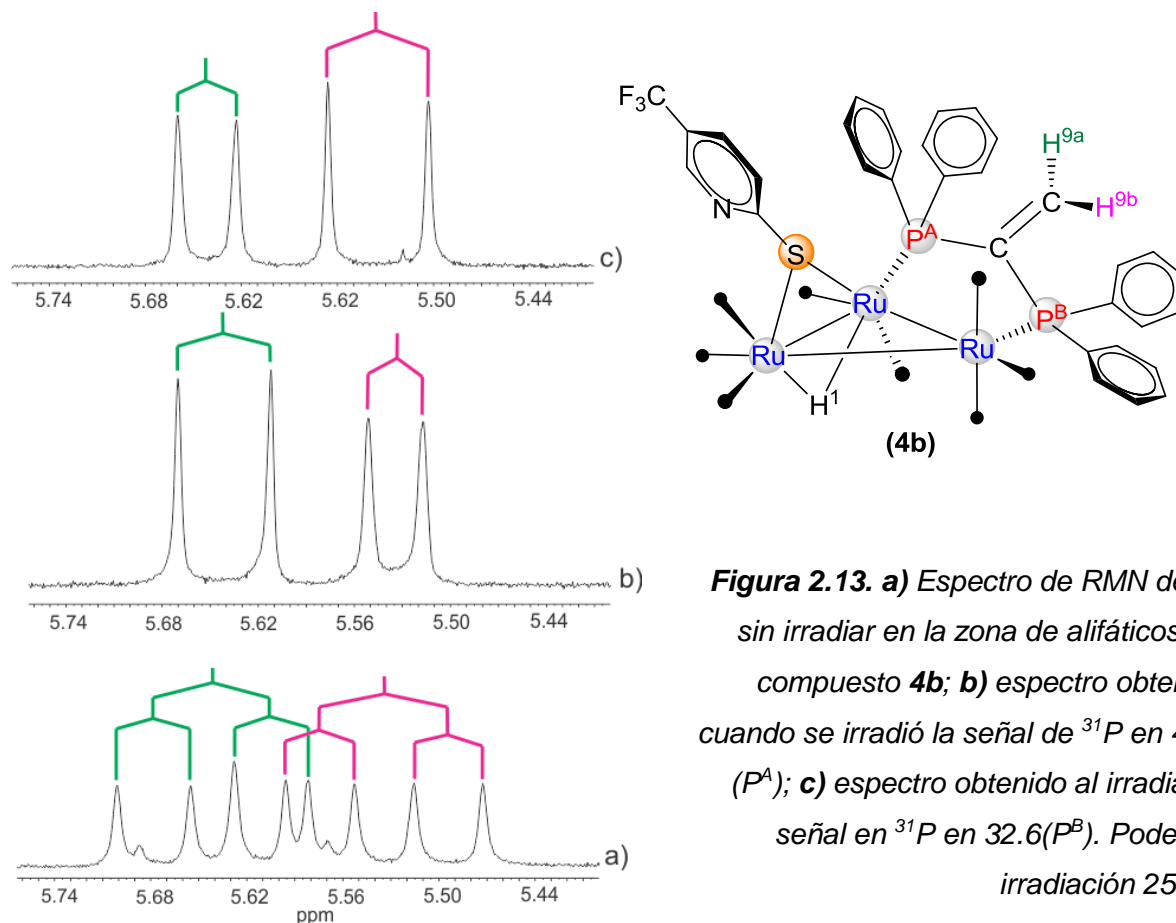
**Figura 2.11.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4b**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

En la figura 2.12a se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **4b**, en donde se observa una señal doble de dobles en  $-14.80$  ppm que corresponde al ligante hidruro puente a un enlace Ru-H-Ru, dicha señal presenta acoplamiento a dos y tres enlaces con los fósforos de la dppee ( $^2J=35.4$  y  $^3J=3.5$  Hz). En la figura 2.12b se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en  $42.6$  ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal del hidruro es una señal ancha en  $-14.80$  ppm, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J=35.4$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal en  $42.6$  ppm obtenida en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{A}}$  que se encuentra a dos enlaces. En la figura 2.12c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en  $36.6$  ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal del hidruro es una señal doble en  $-14.80$  ppm con una  $^2J=27.4$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces permanece, mientras que el acoplamiento a tres enlaces  $^3J=3.5$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal en  $36.6$  ppm obtenida en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{B}}$ , que se encuentra a 3 enlaces del hidruro.



**Figura 2.12.** **a)** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **4b**; **b)** espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $42.6$  ( $\text{P}^{\text{A}}$ ); **c)** espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en  $36.6$  ( $\text{P}^{\text{B}}$ ). Poder de irradiación  $25$  dB.

Por otro lado, en la figura 2.13a se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de alifáticos, en donde se pueden observar dos señales dobles de dobles en 5.64 y 5.53 ppm que corresponden a los hidrógenos  $\text{H}^{9a}$  y  $\text{H}^{9b}$  del  $=\text{CH}_2$  exocíclico del compuesto **4b**, dichas señales presentan acoplamiento *cis* y *trans* a tres enlaces con los fósforos de la dppee ( $^2J=18.4$ ,  $29.3$  y  $^2J=17.2$ ,  $32.0$  Hz).



**Figura 2.13.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de alifáticos del compuesto **4b**; b) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 46.6 ( $\text{P}^A$ ); c) espectro obtenido al irradiar la señal en  $^{31}\text{P}$  en 32.6( $\text{P}^B$ ). Poder de irradiación 25 dB.

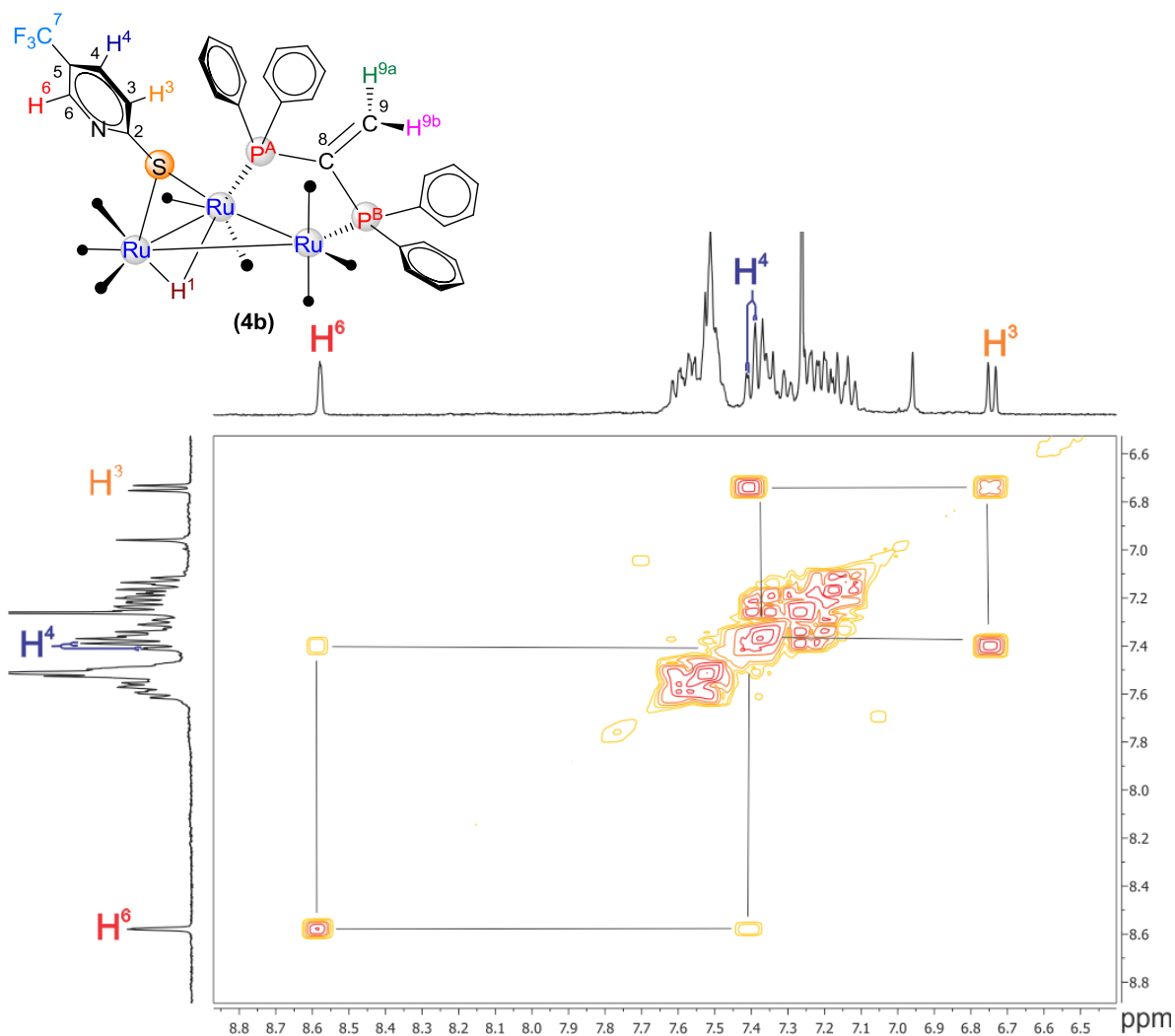
En la figura 2.13b se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona del alqueno obtenido al irradiar la señal en 42.6 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , en donde se puede observar dos señales dobles en 5.64 y 5.53, la señal en 5.64 presenta un acoplamiento *trans* a tres enlaces de 29.3 Hz, lo cual significa que el acoplamiento *cis* a tres enlaces  $^3J = 18.4$  Hz se ha perdido, mientras que la señal en 5.53 ppm presenta un acoplamiento *cis* a tres enlaces con fósforo de 17.2 Hz, lo cual significa

que el acoplamiento *trans* a tres enlaces  ${}^3J = 32.0$  Hz se ha perdido. En la figura 2.13c se muestra el espectro de RMN de  ${}^1\text{H}$  en la zona del alqueno obtenido al irradiar la señal en 36.6 ppm en el espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}$ , en la zona del alqueno se puede observar dos señales dobles en 5.64 y 5.53 ppm, la señal 5.64 ppm presenta un acoplamiento *cis* a tres enlaces con fósforo de 18.4 Hz, lo cual significa que el acoplamiento *trans* a tres enlaces  ${}^3J = 29.3$  Hz se ha perdido, mientras que la señal en 5.53 ppm presenta un acoplamiento *trans* a tres enlaces con fósforo de 32.0 Hz, lo cual significa que el acoplamiento *cis* a tres enlaces  ${}^3J = 17.2$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal en 5.64 ppm fue asignada al  $\text{H}^{9a}$  y la señal en 5.53 ppm se asigna al  $\text{H}^{9b}$  del alqueno.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY  ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$  del compuesto **4b** (Figura 2.14), se pudieron observar correlaciones entre las señales en 8.58, 7.40 y 6.74 ppm, con lo que se pudo llevar a cabo la asignación de los hidrógenos  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^3$  del fragmento mercaptopiridina ( $\mu$ - $\kappa$ S-SpyCF<sub>3</sub>).

En el espectro de RMN de  ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$  (Figura 2.15) del compuesto **4b**, en la zona de carbonilos metálicos se observan 8 señales diferentes que corresponden a los carbonos de los 8 ligantes CO presentes en la molécula. La asignación de las mismas se propone en base a compuestos análogos reportados en la literatura. [37, 38, 39,40]

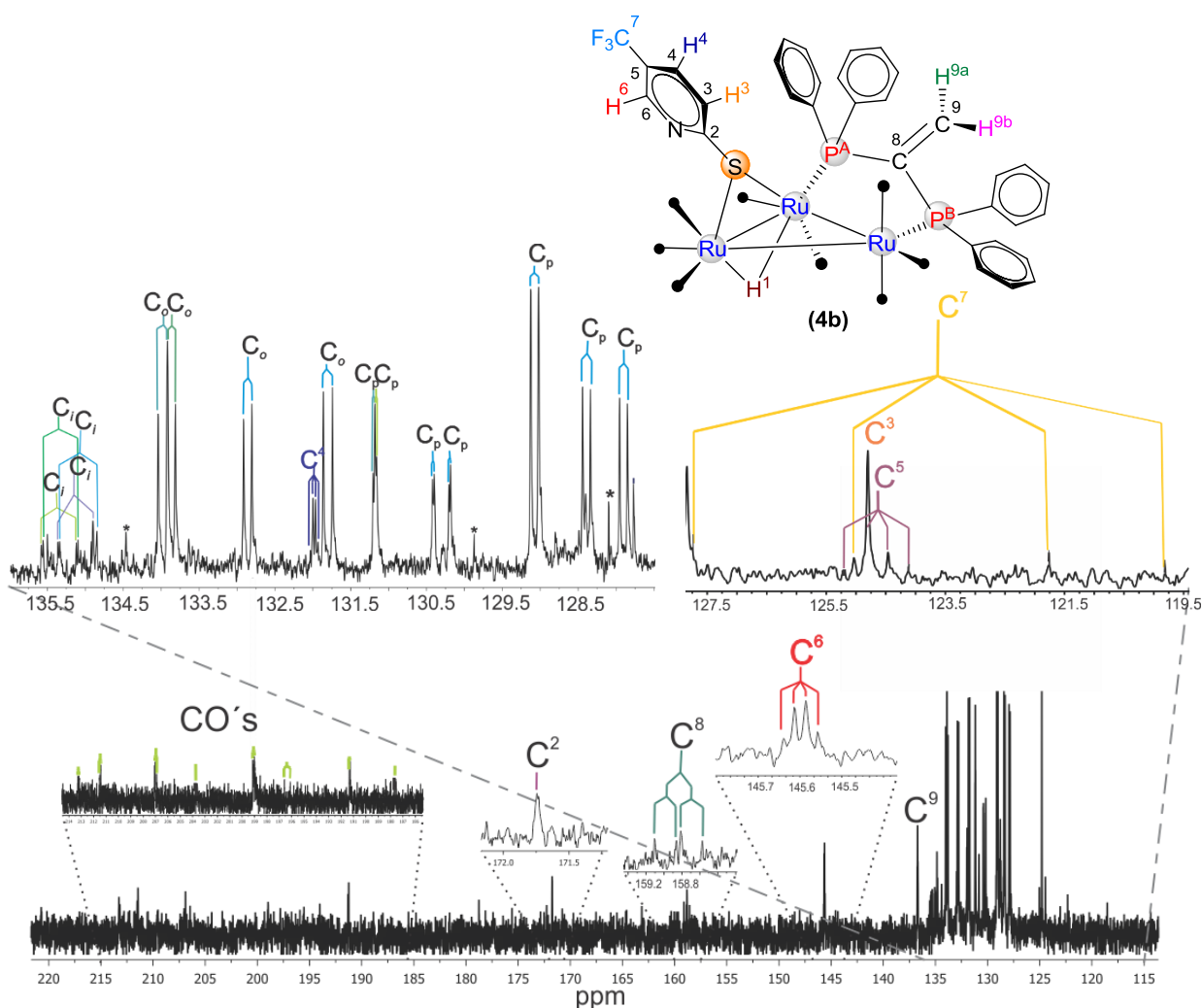
En la zona de carbonos aromáticos, se observa una señal simple ancha en 171.8 ppm que corresponde al carbono cuaternario  $\text{C}^2$ ; una señal simple en 124.8 ppm correspondiente al carbono  $\text{C}^3$ ; también se observaron 4 señales cuádruples que presentan acoplamiento  ${}^nJ_{{}^{13}\text{C}-{}^{19}\text{F}}$  a 1, 2 y 3 enlaces en 123.7, 124.6, 131.2 y 145.7 ppm, las cuales fueron asignadas a los  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^6$  respectivamente del fragmento ( $\mu$ - $\kappa$ S-SpyCF<sub>3</sub>).



**Figura 2.14.** Espectro *g*COSY del compuesto  $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa^2 S-SpyCF_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppe)]$  (**4b**), en  $CDCl_3$  y a t.a.

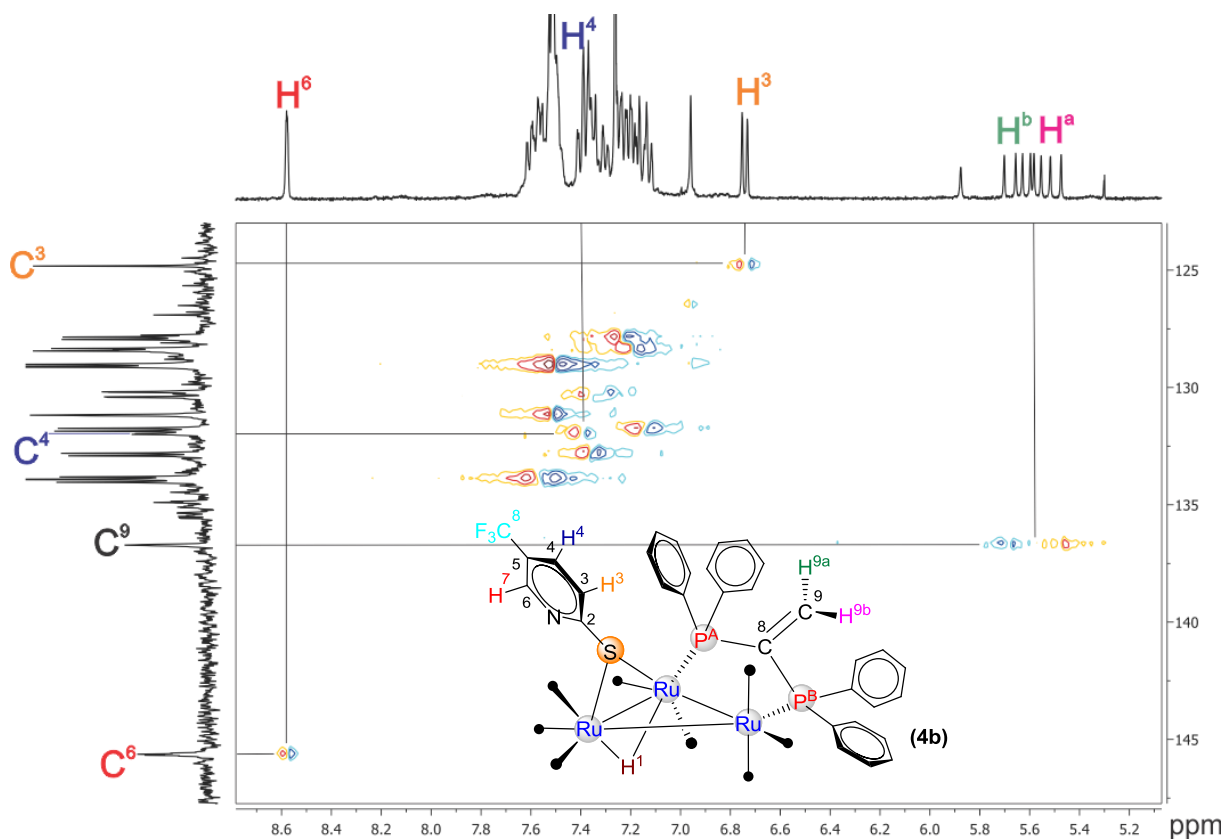
Las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos de la difosfina fueron asignadas de acuerdo al valor de las constantes de acoplamiento que presentan los carbonos  $C_i$ ,  $C_o$ ,  $C_m$  y  $C_p$  con  $^{31}P$  a 1, 2, 3 y 4 enlaces respectivamente, de modo tal que las cuatro señales con acoplamiento con  $^{31}P$  a un enlace en 135.4, 135.3, 135.1 y 134.1 ppm fueron asignadas a los carbonos *ipso* ( $C_i$ ) con constantes de acoplamiento  $^1J_{^{13}C-^{31}P}$  de 45.0 Hz aproximadamente. Las señales en 134.0, 133.9, 132.9 y 131.8 ppm se asignaron a los  $C_o$  de acuerdo a la magnitud de la constante de acoplamiento  $^2J_{^{13}C-^{31}P}$ , observadas entre 10-12 Hz. Las señales en 132.0, 132.0, 130.4 y 130.2 ppm correspondieron a los  $C_p$  con constantes de acoplamiento a 4 enlaces  $^4J_{^{13}C-^{31}P}$  con

valores alrededor de 1.6 Hz. Las señales dobles en 129.1, 129.1, 128.4, y 127.9 ppm fueron asignadas a los  $C_m$ , con constantes de acoplamiento a 3 enlaces  ${}^3J_{{}^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}}$  con valores aproximados a 10 Hz. También se observó una la señal doble de dobles en 159.1 ppm fue asignada al carbono cuaternario  $C^8$  del ligante dppee, dicha señal presenta acoplamiento a 1 enlace con los fósforos no equivalentes de la dppee con valores de  ${}^1J_{{}^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}}=24.5, 28.7$  Hz; y finalmente en 136.7 ppm se observa una señal triple que corresponde al carbono ( $C^9$ ) del ligante dppee con acoplamiento a dos enlaces con los átomos de fósforo de la dppee con un valor de  ${}^2J_{{}^{13}\text{C}-{}^{31}\text{P}}=2.8$  Hz.



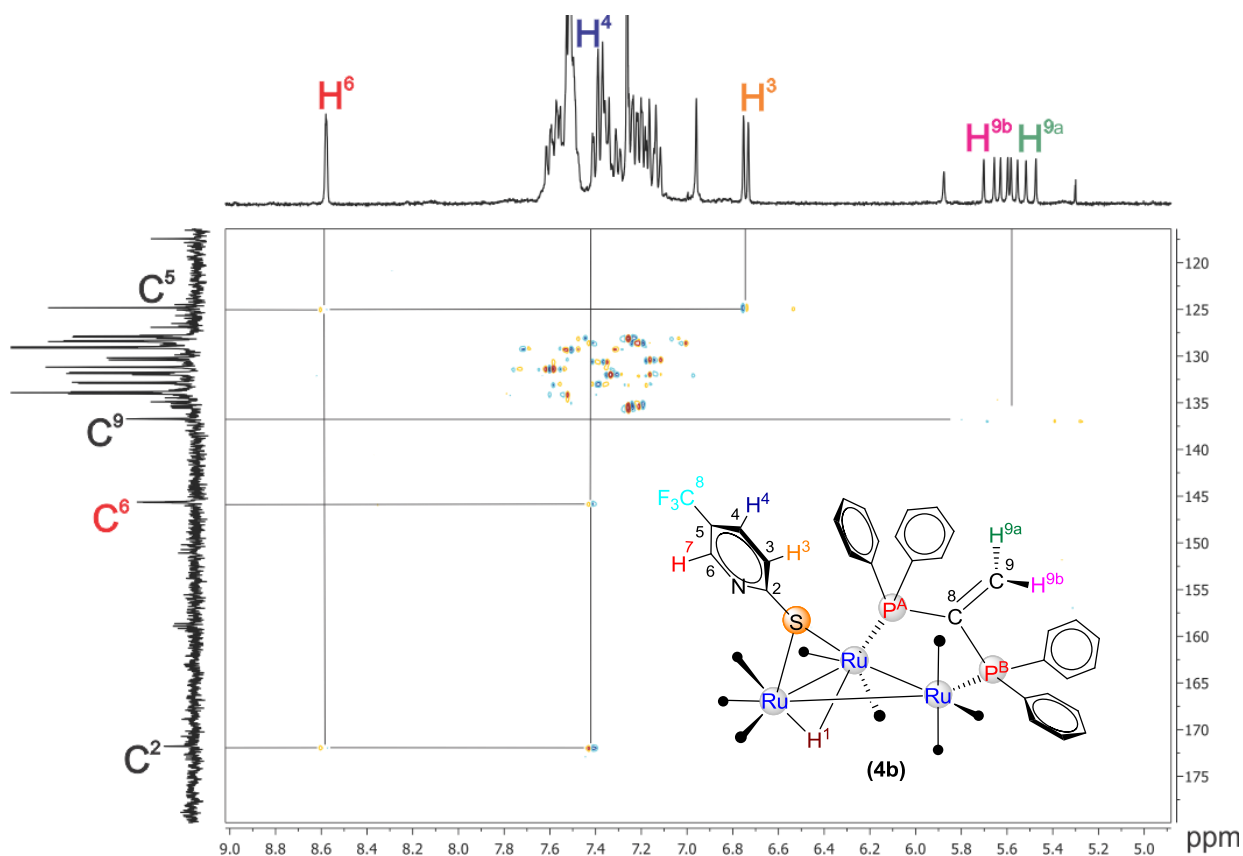
**Figura 2.15** Espectro de RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4b**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el anillo mercaptopiridina, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . En donde se observó (Figura 2.16) que las señales en 6.74, 7.40 y 8.58 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$  y  $\text{H}^6$  presentan correlación con las señales en 124.8, 131.2 y 145.7 ppm, por lo que esas señales fueron asignadas a los carbonos  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^6$  respectivamente; en este mismo experimento se observa la correlación de las dos señales dd en 5.64 y 5.53 ppm correspondientes a los  $\text{H}^{9a}$  y  $\text{H}^{9b}$  respectivamente con la señal en 136.7 ppm, asignándose al carbono  $\text{C}^9$  perteneciente al  $=\text{CH}_2$  exocíclico del ligante dppee, y finalmente se observaron las correlaciones de los carbonos  $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$  y  $\text{C}_p$  con las señales múltiples de los hidrógenos de los anillos aromáticos.



**Figura 2.16.** Espectro gHSQCAD del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4b**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

Para corroborar las asignaciones de los carbonos cuaternarios se llevó a cabo el experimento en 2D gHMBCAD  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . En donde se observa (Figura 2.17) que la señal en 8.58 ppm, asignada al  $\text{H}^6$ , tiene correlación con las señales en 171.8 y 124.6 ppm, por lo que estos carbonos corresponden al carbono base de azufre  $\text{C}^2$  y al carbono base del grupo  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}^5$ , además la señal en 7.40 ppm, asignada al  $\text{H}^4$  tiene correlación con la señal en 145.6 ppm por lo que esta señal corresponde al  $\text{C}^6$  y también tiene correlación con la señal en 171.8 ppm por lo que esta señal corresponde al  $\text{C}^2$ . Y la señal del  $\text{H}^3$  en 6.74 ppm presentó una correlación con el carbono en 124.6 ppm correspondiente al  $\text{C}^5$ .



**Figura 2.17.** Espectro gHMBCAD del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4b**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.



**2.3 Síntesis de los compuestos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{C,C}^{\prime}\text{-[PPH}_2(\text{CCH}_3)\text{PPH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{]}\}]$  (5a R = CH<sub>3</sub>; 5b R=CF<sub>3</sub>),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{C,C}^{\prime}\text{-[PPh}(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{]}\}]$  (6a R = CH<sub>3</sub>; 6b R=CF<sub>3</sub>) y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (7)**

Las reacciones entre el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) y los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina (HSPyCH<sub>3</sub>) y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (HSPyCF<sub>3</sub>) respectivamente, bajo atmósfera de nitrógeno, en una relación estequiométrica 1:1, utilizando THF como disolvente a temperatura de reflujo; por 5 horas, como se muestra en el esquema 2.3, permitió la síntesis de los compuestos **5a**, **5b**, **6a**, **6b** y **7**.

La reacción del ligante 6-metil-2-mercaptopiridina (HSPyCH<sub>3</sub>) y el cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**), bajo las condiciones de reacción descritas, dio como productos principales a los compuestos **5a**, **6a** y **7**, los cuales fueron purificados mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla hexano: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70:30 v/v) como eluyente.

Cabe mencionar que el compuesto **5a** se pudo aislar mediante una posterior repurificación de una de las fracciones obtenidas (ver parte experimental), para ello se utilizó una mezcla hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter (60:30:10 v/v) como eluyente. Por otro lado, la reacción de cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**3**) y el ligante HSPyCF<sub>3</sub>, bajo las mismas condiciones de reacción, dio como productos principales a los compuestos **5b** y **6b** isoestructurales a **5a** y **6a** respectivamente y nuevamente al compuesto **7**. Estos compuestos fueron purificados igualmente mediante cromatografía en capa fina utilizando como eluyente una mezcla de hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:4), cabe mencionar que los compuestos **5b** y **6b** no se pudieron aislar puros.

De acuerdo a la caracterización espectroscópica por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de los compuestos **5a** y **5b**, y de acuerdo a la caracterización en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **5b**, se tiene que el ligante difosfina se encuentra coordinada de forma puente a dos átomos de rutenio a través de los dos átomos de fósforo, de igual manera se observa que el carbono cuaternario del enlace doble exocíclico de la difosfina se encuentra unido al tercer centro metálico y el grupo

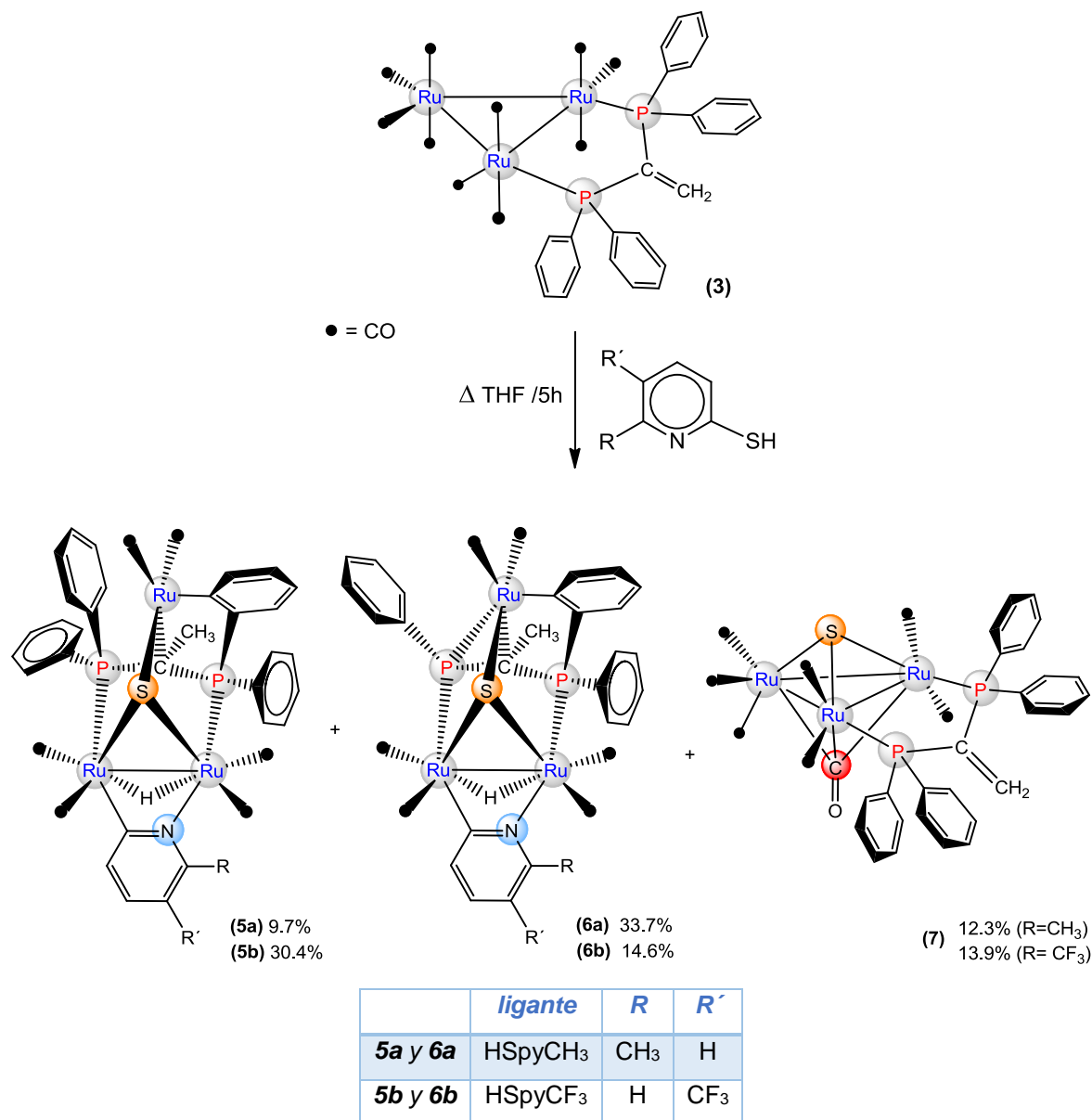
CH<sub>2</sub> se ha hidrogenado para dar una grupo CH<sub>3</sub>. Además se observa que uno de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina se encuentra ortometalado y está coordinado al tercer átomo de rutenio que no contiene a los átomos de fósforo coordinados. Otro aspecto importante que se puede observar es que se llevó a cabo la ruptura del enlace C-S del fragmento mercaptopiridina ( $\mu\text{-}\kappa\text{S-SpyR(R=CH}_3\text{ o CF}_3\text{)}$ ) lo que permitió la formación de un sulfuro coordinado de manera puente a los tres átomos de rutenio y como consecuencia se observa también la ortometalación del fragmento piridina ( $\mu\text{-}\kappa\text{C,N-C}_5\text{H}_3\text{NR(R=CH}_3\text{ o CF}_3\text{)}$ ), el cual ahora se comporta como ligante puente coordinado a través del átomo de nitrógeno y de un átomo de carbono, por último se puede ver que en este compuesto los 3 átomos de rutenio ya no se encuentran unidos debido a la ruptura de dos enlaces Ru-Ru. Finalmente se tiene la presencia de un hidruro puente a los dos átomos de rutenio que presentan enlace metal-metal.

De acuerdo a la caracterización espectroscópica por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de los compuestos isoestructurales **6a** y **6b**, y por comparación con la espectroscopía de los compuestos **5a** y **5b**, se propone que en estos compuestos se tiene la formación de una especie fosfuro metálico ( $\mu\text{-}\kappa\text{P}$ ), coordinado puente a dos átomos de rutenio que no presentan enlace entre ellos y se tiene la pérdida de un anillo aromático de la difosfina. Todos los demás fragmentos se propone se mantiene en los compuestos **6** de forma similar a los compuestos **5**.

Asimismo, la caracterización espectroscópica por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, espectroscopía de IR del compuesto **7** y por comparación con la espectroscopía de compuestos análogos descritos en la literatura, [44,45], se pudo proponer que el ligante dppee se encuentra coordinado de manera puente a dos átomos de rutenio mediante los dos átomos de fósforo, también se observa la formación de un sulfuro puente ( $\mu_3\text{-S}$ ) el cual se encuentra unido a los 3 átomos de rutenio y además de la formación de un carbonilo puente ( $\mu_3\text{-CO}$ ) que también se encuentra unido a los tres átomos de rutenio.

Cabe mencionar que el compuesto **7** se obtiene en ambas reacciones, no existe una gran diferencia en el rendimiento obtenido cuando se tiene al fragmento ( $\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3$ ) que cuando se tiene al fragmento ( $\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3$ ), sin embargo éste es

ligeramente mayor cuando se tiene al grupo  $-\text{CF}_3$  como sustituyente, lo cual estaría relacionado a una menor fuerza del enlace S-C debido a la presencia del grupo electroattractor, lo que facilitaría la ruptura del mismo.



**Esquema 2.3** Reacción para la síntesis de los cúmulos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{C,C}'\text{-[PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**5a** R = CH<sub>3</sub>; **5b** R=CF<sub>3</sub>),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{C,C}'\text{-[PPh}(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**6a** R = CH<sub>3</sub>; **6b** R=CF<sub>3</sub>) y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**7**).

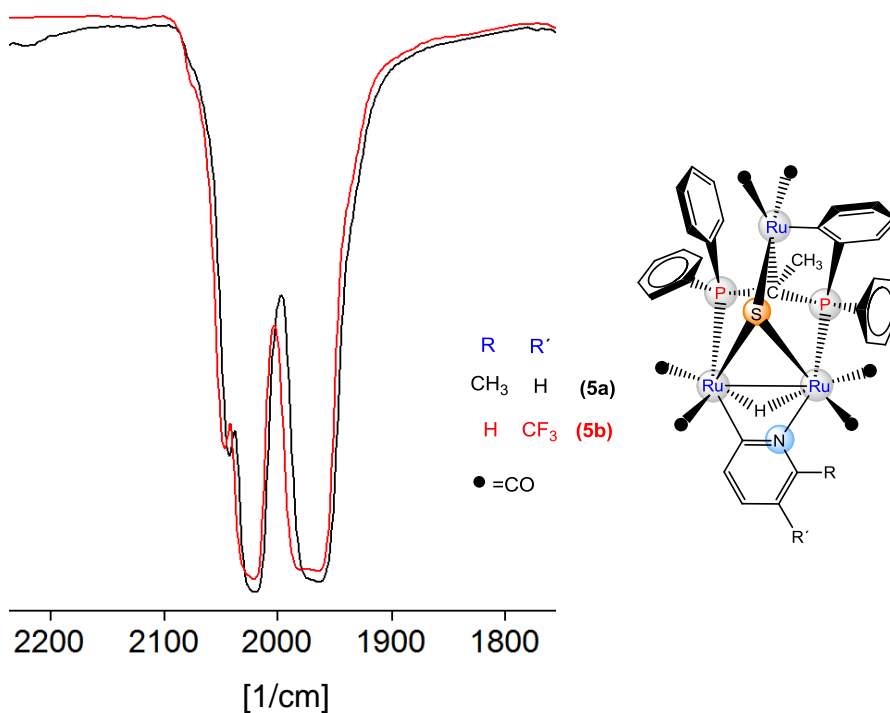
**2.3.1 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos análogos**  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-}[\text{PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**5a**) y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-}[\text{PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**5b**)

En la tabla 2.4 se muestran los datos de las bandas de vibración de carbonilos de los espectros de IR de los compuestos **5a** y **5b**, en donde se observan 5 bandas de vibración para carbonilos en posición terminal. Cabe resaltar que los espectros de infrarrojo (Figura 2.18) obtenidos son similares, lo que sugiere que estos compuestos son isoestructurales; además, es interesante observar que en el espectro de infrarrojo del compuesto **5b** existe un ligero incremento de la frecuencia de las bandas de vibración de los carbonilos terminales, esto es debido a un menor efecto de retrodonación de los centros metálicos hacia los ligantes CO, por la presencia del grupo electroattractor  $-\text{CF}_3$  o contrariamente se puede decir que las bandas de vibración del compuesto **5a** se encuentra desplazadas a menores números de onda por efecto inductivo del grupo  $-\text{CH}_3$ , lo que ocasiona un mayor efecto de retrodonación M-CO.

**Tabla 2.4** Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, de los compuestos **5a** y **5b**.

compuesto	IR $\nu\text{COcm}^{-1}$
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-}[\text{PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$ ( <b>5a</b> )	2078 (md), 2043 (m), 2021 (mf,a), 1974 (mf,a), 1962 (mf,a)
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-}[\text{PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$ ( <b>5b</b> )*	2076 (md), 2047(m), 2024 (mf,a), 1981 (mf,a), 1964 (mf,a)

En celdas de NaCl en ciclohexano, mf (muy fuerte), md (muy débil), m(media), a (ancha). \*en mezcla con el compuesto **6b**.



**Figura 2.18** Espectros de IR de los cúmulos **5a** y **5b** en la zona de carbonilos terminales.

### 2.3.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'}\text{-[PPH}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$ (**5a**)

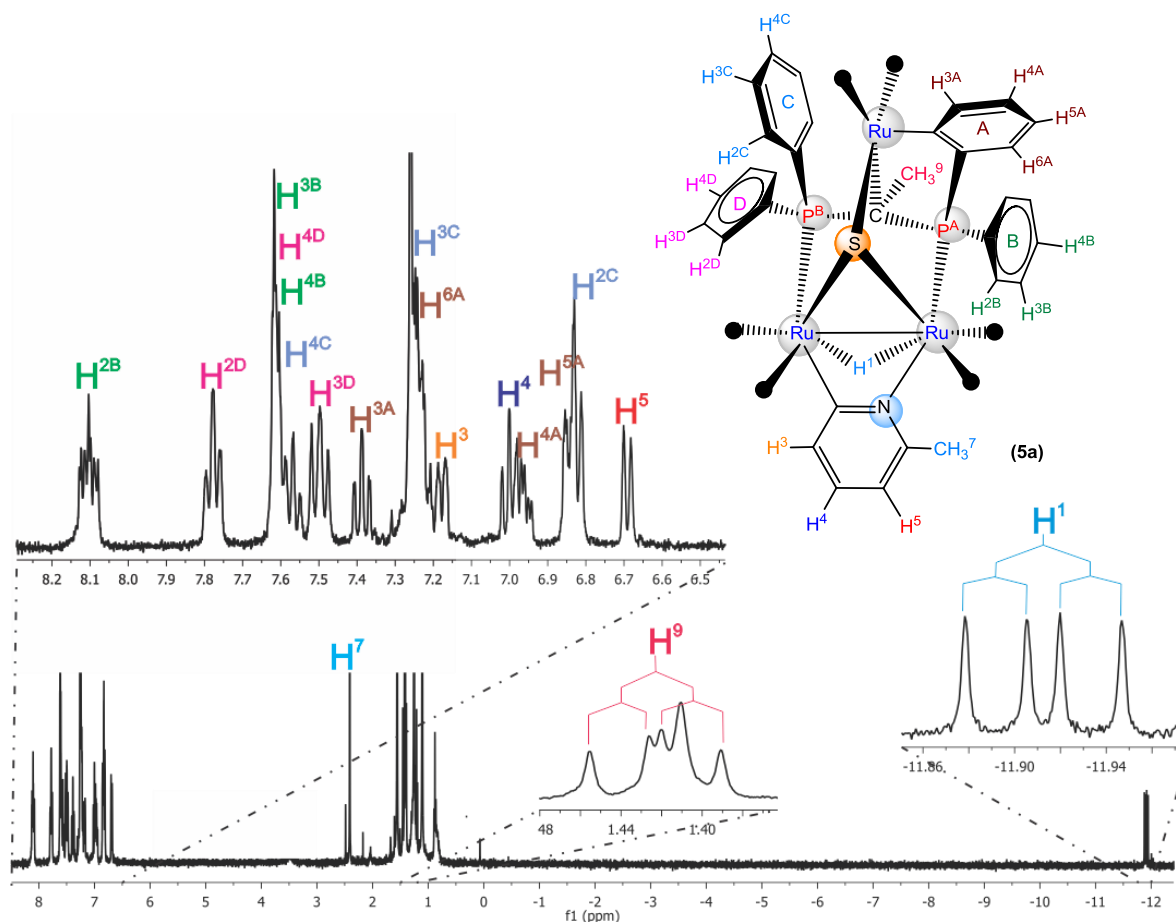
En la tabla 2.5, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **5a**. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.19), se observa una señal múltiple en 8.10 ppm la cual corresponde a los hidrógenos  $\text{H}^{2\text{B}}$  de la difosfina; en 7.78 ppm se observa una señal múltiple que fue asignada al hidrógeno  $\text{H}^{2\text{D}}$  en 7.59 ppm; se observan señales múltiples las cuales fueron asignadas a los hidrógenos  $\text{H}^{3\text{B}}$ ,  $\text{H}^{4\text{D}}$ ,  $\text{H}^{4\text{B}}$  y  $\text{H}^{4\text{C}}$ ; en 7.50 ppm se observa una señal triple asignada al hidrógeno  $\text{H}^{3\text{D}}$ ; también se observa una señal triple de doble en 7.39 ppm para los hidrógenos  $\text{H}^{3\text{A}}$ ; en 7.23 ppm se observan señales múltiples que corresponden a los 3 hidrógenos  $\text{H}^{3\text{C}}$  y  $\text{H}^{6\text{A}}$ ; la señal múltiple en 6.96 ppm fue asignada al hidrógeno  $\text{H}^{4\text{A}}$ ; además se observan señales múltiples en 6.83 ppm las cuales fueron asignadas a los hidrógenos  $\text{H}^{5\text{A}}$  y  $\text{H}^{2\text{C}}$  todas estas señales corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos del ligante difosfina.

Tabla 2.5: Datos espectroscópicos de RMN del compuesto 5a.

<sup>1</sup> H δ (ppm), J(Hz)	<sup>31</sup> P δ (ppm), J(Hz)	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	
		δ (ppm), J(Hz) { <sup>1</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P} (2 <sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P) [3 <sup>3</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P] 4 <sup>4</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P	
8.10 (m, 2H, H <sup>2B</sup> )	82.9 (d, P <sup>A</sup> )	204.1 (s, CO)	128.9 (d, C <sup>1A</sup> ) {22.7}
7.78 (t, 2H, H <sup>2D</sup> )	37.8 (d, P <sup>B</sup> )	200.3 (s, CO)	128.6 (s, C <sup>4C</sup> )
<sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =7.2	<sup>2</sup> J <sub><sup>31</sup>PB-<sup>31</sup>PA</sub> =87.0	195.6 (s, CO)	128.1 (d, C <sup>3C</sup> ) [8.5]
7.61 (m, 2H, H <sup>3B</sup> )		295.2 (s, CO)	127.2 (s, C <sup>5A</sup> )
7.61 (m, 1H, <sup>4D</sup> )		194.0 (s, CO)	128.0 (d, C <sup>3B</sup> ) [9.0]
7.61 (m, 1H, <sup>4B</sup> )		192.1 (s, CO)	128.0 (d, C <sup>3D</sup> ) [9.0]
7.57 (td, 1H, H <sup>4C</sup> )		180.2 (s, C <sup>2</sup> )	121.6 (s, C <sup>4</sup> )
<sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =7.0		162.9 (d, C <sup>2A</sup> ) (6.0)	120.2 (s, C <sup>5</sup> )
<sup>5</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =1.1		158.4 (s, C <sup>6</sup> )	30.6 (dd, C <sup>8</sup> ) {30.0} {30.7}
7.50 (m, 2H, <sup>3D</sup> )		141.3 (d, C <sup>6A</sup> ) (11.6)	26.4 (s, C <sup>7</sup> )
7.39 (td, 1H, H <sup>3A</sup> )		134.5 (s, C <sup>3</sup> )	19.1 (s, a, C <sup>9</sup> )
<sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =8.4		133.9 (d, C <sup>2B</sup> ) (10.0)	133.7 (d, C <sup>1B</sup> ) {31.2}
<sup>5</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =1.4		132.4 (d, C <sup>2D</sup> ) (10.0)	134.4 (d, C <sup>1C</sup> ) {22.3}
7.23 (m, 4H, H <sup>3C</sup> )		132.6 (d, C <sup>4A</sup> ) 2.7	133.8 (d, C <sup>1D</sup> ) {31.3}
7.23 (m, 4H, H <sup>6A</sup> )		131.1 (s, C <sup>4B</sup> )	
7.18 (d, 1H, H <sup>3</sup> )		131.1 (s, C <sup>4D</sup> )	
<sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =7.4		130.7 (s, C <sup>3A</sup> )	
7.00 (t, 1H, H <sup>4</sup> )		129.3 (d, C <sup>2C</sup> ) J=(11.3)	
<sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =7.5			
6.97 (m, 2H, H <sup>4A</sup> )			
6.83 (m, 1H, <sup>5A</sup> )			
6.83 (m, 1H, <sup>2C</sup> )			
6.69 (d, 1H, H <sup>5</sup> )			
2.41 (s, 3H, H <sup>7</sup> )			
1.42 (dd, 3H, H <sup>9</sup> )			
<sup>3</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =14.1			
<sup>3</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =11.8			
-11.91 (dd, 1H, H <sup>1</sup> )			
<sup>2</sup> J <sub>H<sup>1</sup>-<sup>31</sup>PA</sub> =16.5			
<sup>3</sup> J <sub>H<sup>1</sup>-<sup>31</sup>PB</sub> =10.8			

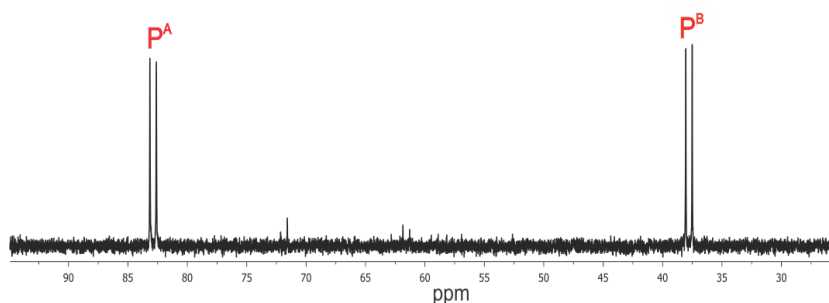
En CDCl<sub>3</sub>. s(simple), d(doble), dd(doble de doble), t(triple), m(múltiple).

Por otro lado, se observaron dos señales dobles en 7.18 y 6.69 ppm que fueron asignadas a los hidrógenos H<sup>3</sup> y H<sup>5</sup>; también se observó una señal triple en 7.00 ppm que corresponde al hidrogeno H<sup>4</sup>; estas tres últimas señales corresponden a los hidrógenos del anillo piridínico ; en 2.41 ppm se observa una señal simple que fue asignada a los hidrógenos H<sup>7</sup> del grupo metilo del ligante piridina; en 1.42 ppm se observa una señal doble de doble asignada a los hidrógenos H<sup>9</sup> del grupo metilo exocíclico del ligante difosfina la cual presenta acoplamiento con los dos fósforos no equivalentes a 3 enlaces y finalmente a frecuencias bajas se observó una señal doble de dobles en -11.91 ppm que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto, la señal mostró acoplamiento con <sup>31</sup>P a dos enlaces.



**Figura 2.19.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-H)(μ<sub>3</sub>-S){μ<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>N,C-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)}{μ<sub>3</sub>-κ<sup>4</sup>P<sub>2</sub>,C,C'-[PPh<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)PPh (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]}] (**5a**), en CDCl<sub>3</sub> y a t.a.

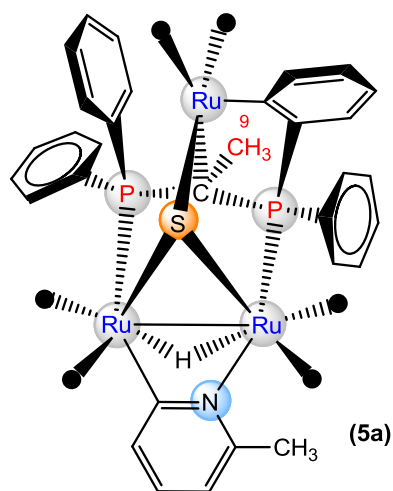
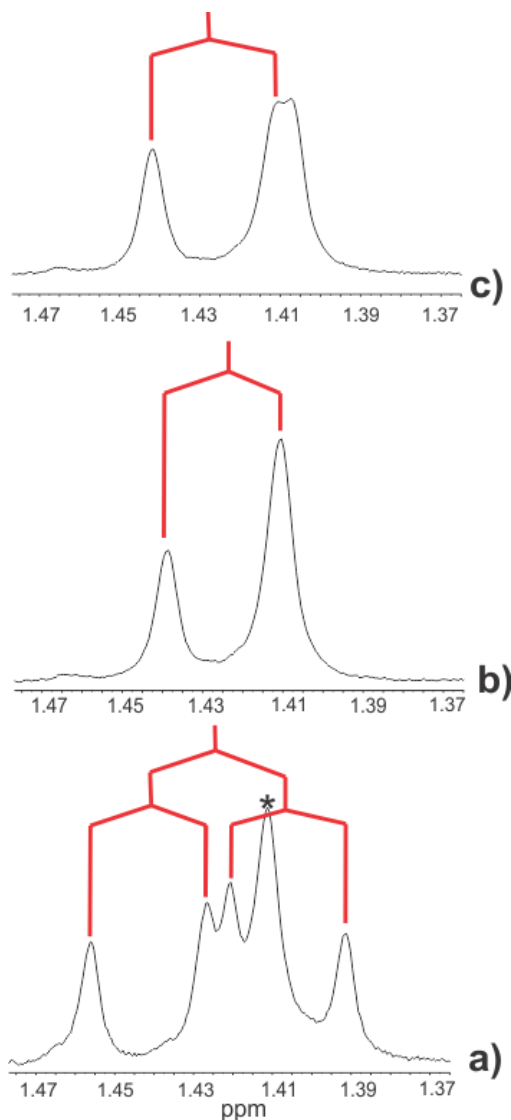
En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.20) se observaron dos señales dobles, la señal en 37.8 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{B}}$ , mientras que la señal en 82.9 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{A}}$ ; ambas fósforos presentan acoplamiento entre sí a dos enlaces. Para llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales obtenidas en RMN de  $^{31}\text{P}$ , así como de los hidrógenos  $\text{H}^9$  del grupo  $-\text{CH}_3$  exocíclico del compuesto **5a**, y de los hidrógenos de los anillos del ligante difosfina se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de  $^{31}\text{P}$ .



**Figura 2.20.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-[PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]]$  (**5a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

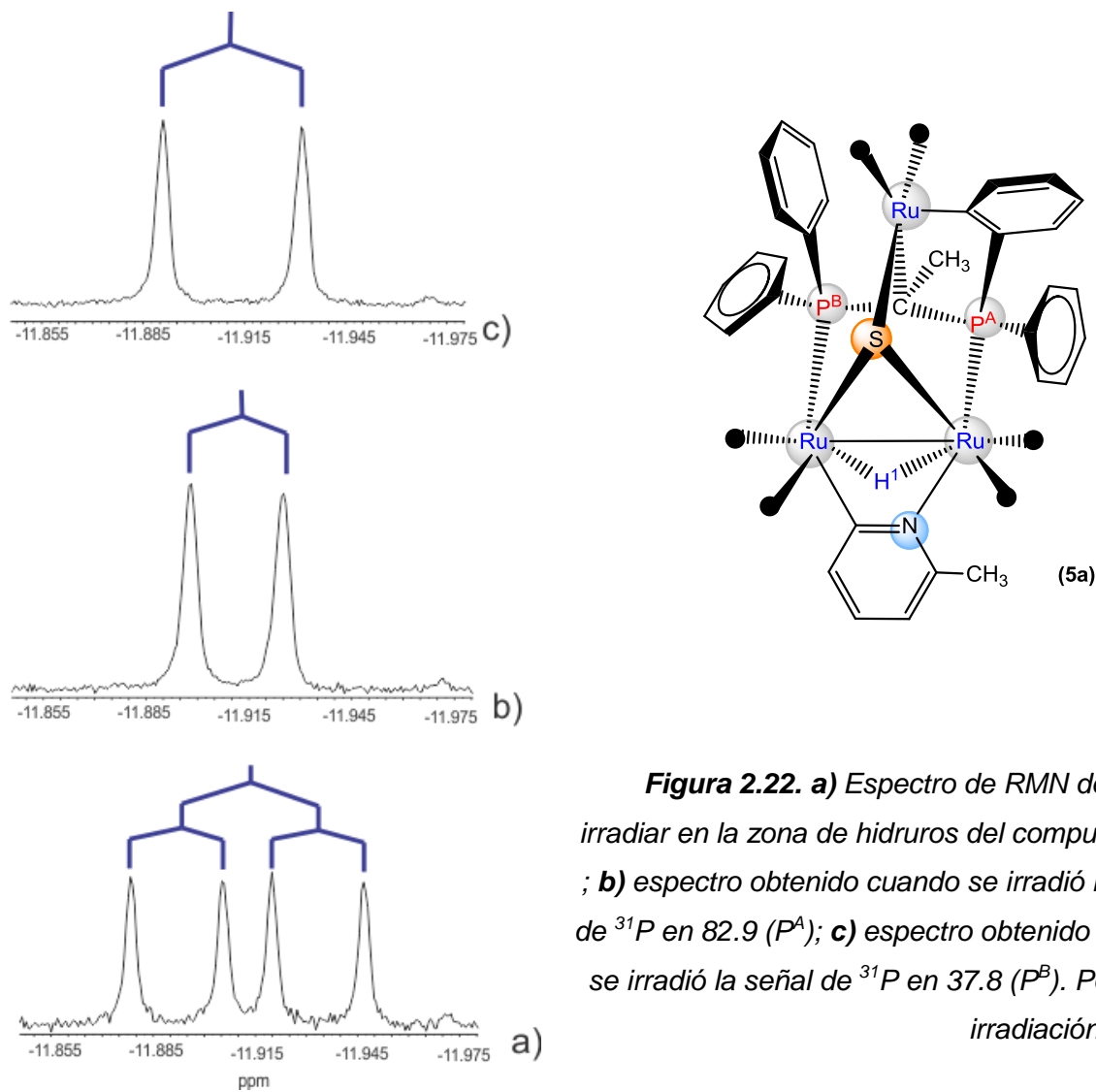
En la figura 2.21a se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de alcanos del compuesto **5a**, en donde se observa una señal doble de dobles en 1.42 ppm que corresponde a los tres hidrógenos  $\text{H}^9$  del grupo  $-\text{CH}_3$  exocíclico del ligante difosfina, dicha señal presenta acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a tres enlaces con los fósforos no equivalentes del ligante difosfina ( $^3J = 14.1$  y  $^3J = 11.8$  Hz). En la figura 2.21b se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en 82.9 ppm en  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal de los hidrógenos  $\text{H}^9$  es una señal doble en 1.42 ppm con  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=11.8$ , lo cual significa que el acoplamiento a tres enlaces  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=14.1$  se ha perdido; en la figura 2.21c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal de  $^{31}\text{P}$  en 37.8 ppm, en donde se puede observar que la señal de los hidrógenos  $\text{H}^9$  es una señal doble en 1.42 ppm con  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=14.1$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a tres enlaces  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=11.8$  Hz se ha perdido, corroborándose de esta forma que la señal corresponde a los hidrógenos  $\text{H}^9$  del grupo  $-\text{CH}_3$  exocíclico.





**Figura.2.21. a)** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidrógenos alifáticos del compuesto **5a**; **b)** espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 82.9 ( $P^A$ ); **c)** espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 37.8. ( $P^B$ ) Poder de irradiación 25 dB. (\*=impureza).

En la figura 2.22a se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **5a**, en donde se observa una señal doble de dobles en  $-11.91$  ppm asignada al ligante hidruro puente, esta señal presenta acoplamiento a dos enlaces de  $^2J = 16.5$  y  $10.8$  Hz. con los fósforos no equivalentes de este compuesto. En la figura 2.22b se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en  $82.9$  ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal del hidruro del compuesto **5a** es una señal doble en  $-11.91$  ppm con una  $^2J = 10.8$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 16.5$  Hz se ha perdido.



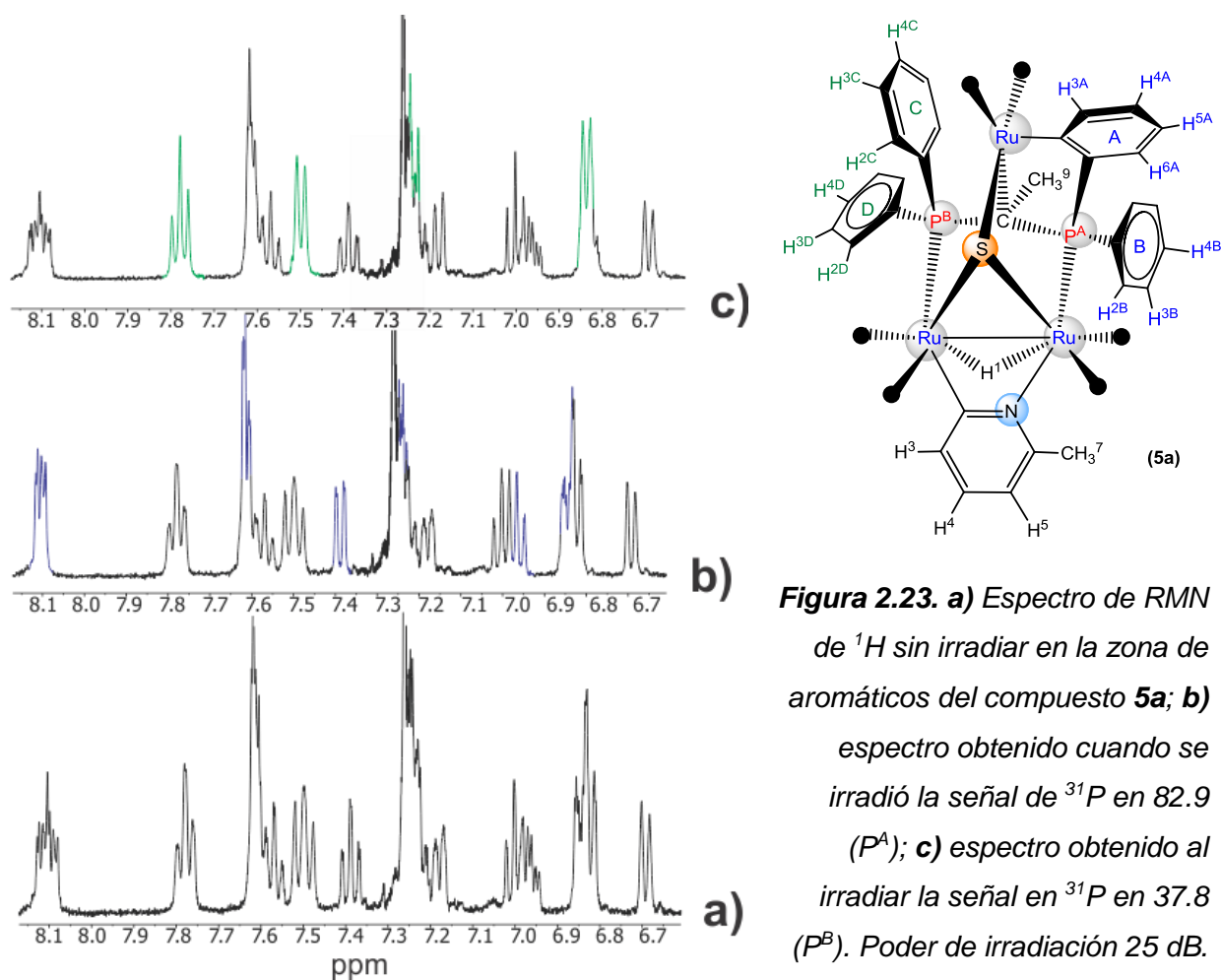
**Figura 2.22.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **5a**; b) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 82.9 ( $\text{P}^{\text{A}}$ ); c) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 37.8 ( $\text{P}^{\text{B}}$ ). Poder de irradiación 25 dB.

En la figura 2.22c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en 37.8 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal del hidruro **5a** es una señal doble en -11.91 ppm con una  $^2J = 16.5$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 10.8$  Hz se ha perdido, con lo que se corrobora que el hidruro puente se encuentra unido al mismo enlace Ru-Ru que el ligante difosfina.

Por otro lado, en la figura 2.23a se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de aromáticos, en donde se pueden observar las señales que corresponden a los hidrógenos de los anillos del ligante difosfina, así como del ligante piridina. En la figura 2.23b se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la

zona del aromáticos obtenido al irradiar la señal en 82.9 ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , debido a que los hidrógenos aromáticos del ligante difosfina presentan acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  podemos observar cambios en las multiplicidades en las señales de los hidrógenos de los anillos aromáticos A y B, lo cual significa que los anillos aromáticos A y B se encuentran unidos al fósforo en 82.9 ppm, debido a ello esta señal fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{A}}$ .

En la figura 2.23c se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de aromáticos obtenido al irradiar la señal de  $^{31}\text{P}$  en 37.8 ppm, debido a que los hidrógenos aromáticos del ligante difosfina presentan acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  podemos observar cambios en las multiplicidades en las señales de los hidrógenos de los anillos aromáticos C y D, lo cual significa que estos anillos aromáticos se encuentran unidos al fósforo en 37.8 ppm, debido a ello dicha señal fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{B}}$ .

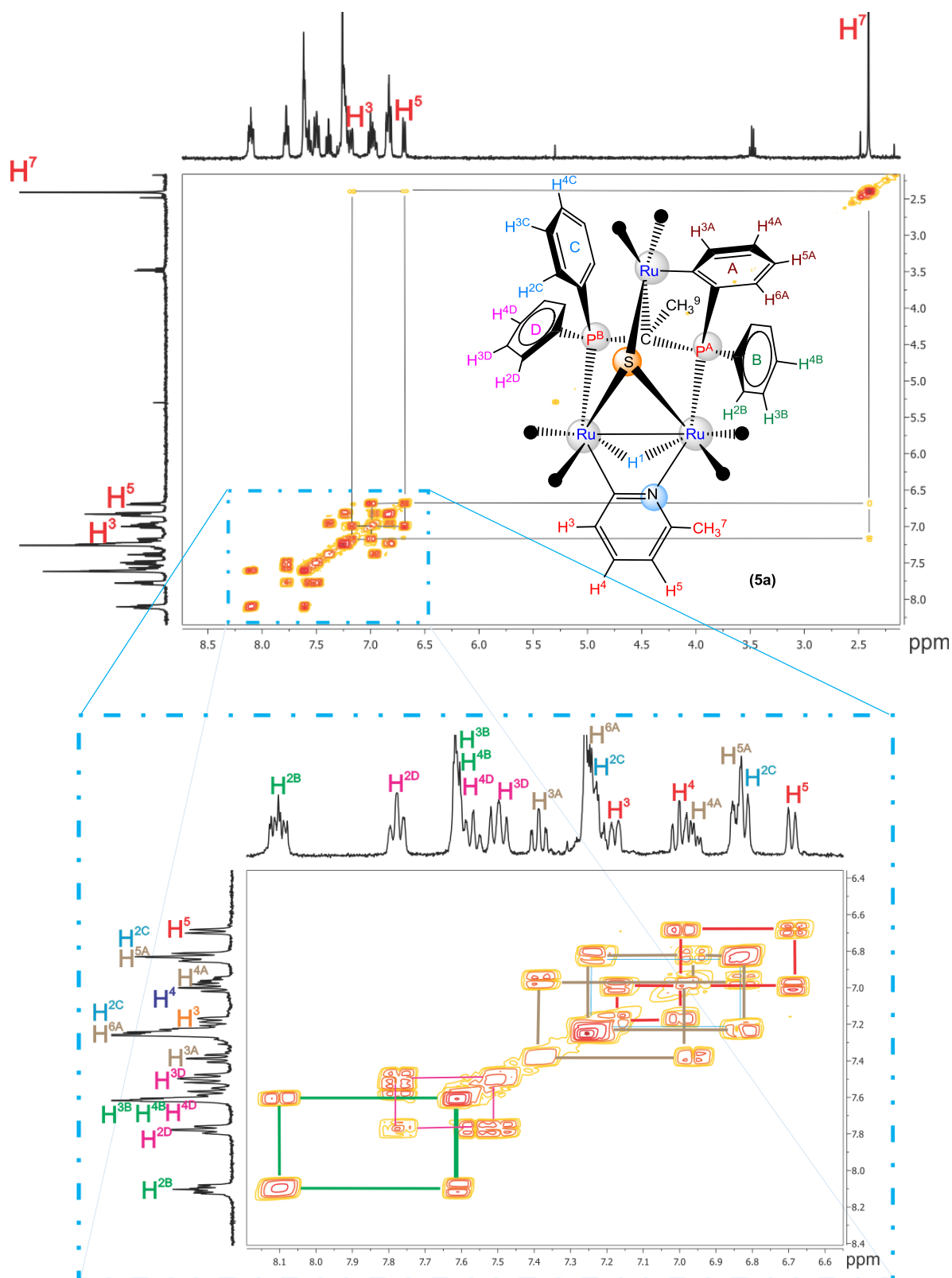


En el espectro de dos dimensiones gCOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del compuesto **5a** (Figura 2.24), se pudieron observar correlaciones entre las señales en 7.18, 7.00, 6.69 y 2.41 ppm, con lo que se pudo determinar que estas señales pertenecen a los hidrógenos del fragmento piridina; en este mismo espectro también se pueden ver correlaciones entre las señales en 7.39, 7.23, 6.97 y 6.83 ppm con lo que se determinó que estas señales corresponden a los hidrógenos del anillo A del ligante difosfina el cual se encuentra ortometalado a un átomo de rutenio; y finalmente se observan correlaciones entre los demás hidrógenos aromáticos de los anillos B, C y D del ligante difosfina con lo que se pudo determinar las señales correspondientes a los hidrógenos de dichos anillos.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.25) del compuesto **5a**, en la zona de carbonilos metálicos se observaron 6 señales diferentes que corresponden a los carbonos de los 8 ligantes CO presentes en la molécula.

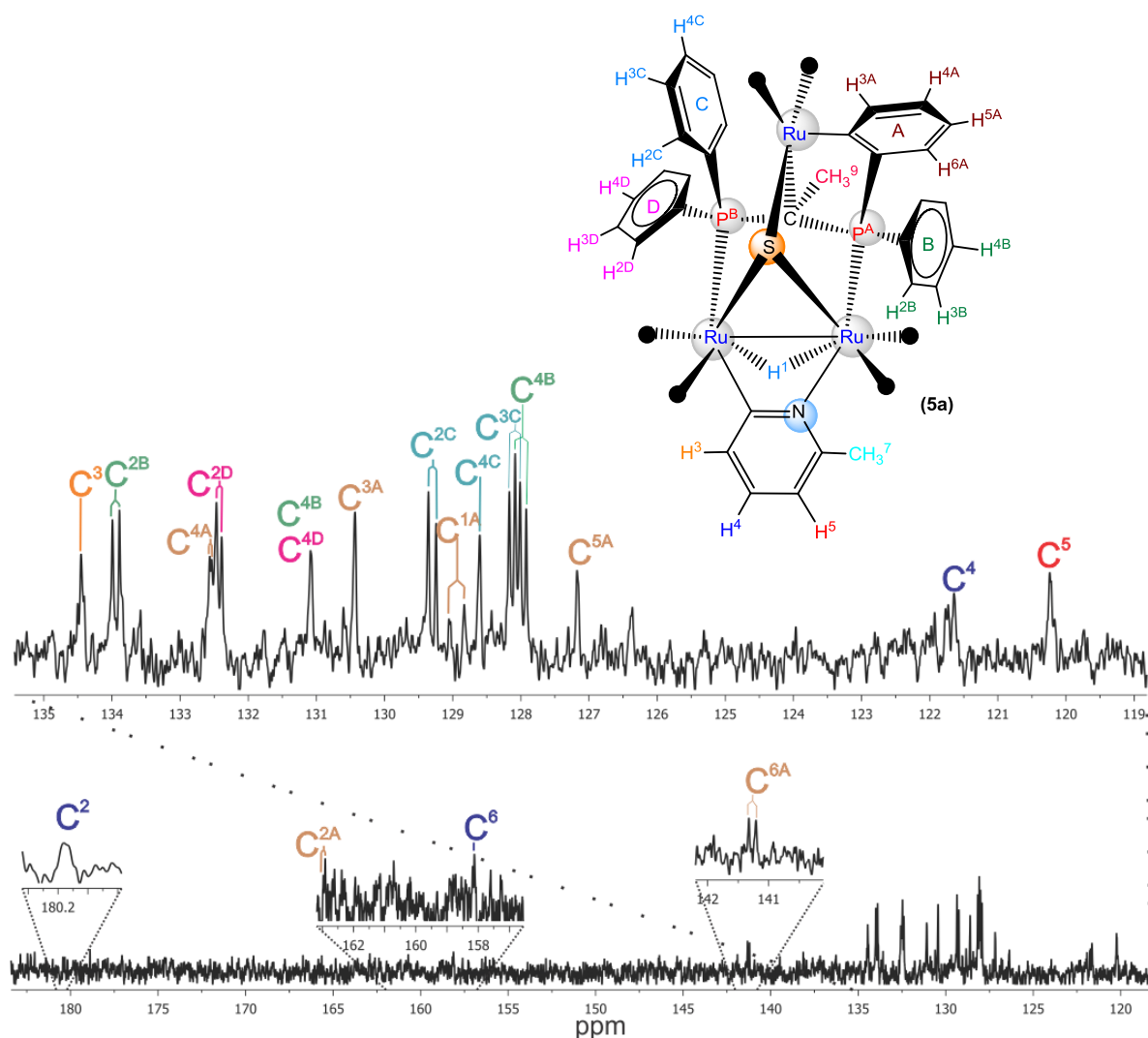
En la zona de carbonos aromáticos, se observaron dos señales simples en 180.2 y 158.4 ppm que corresponden a los carbonos cuaternarios ( $\text{C}^2$  y  $\text{C}^6$ ) del fragmento ( $\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-C}_4\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)$ ). Las señales en 128.9, 162.9, 130.7, 132.6, 127.2 y 141.3 ppm fueron asignadas a los carbonos  $\text{C}^{1\text{A}}$ ,  $\text{C}^{2\text{A}}$ ,  $\text{C}^{3\text{A}}$ ,  $\text{C}^{4\text{A}}$ ,  $\text{C}^{5\text{A}}$  y  $6^{6\text{A}}$  del anillo ortometalado de la difosfina. Las señales correspondientes a los demás carbonos de los anillos aromáticos de la difosfina fueron asignadas de acuerdo al valor de las constantes de acoplamiento que presentan los carbonos  $\text{C}_i$ ,  $\text{C}_o$  y  $\text{C}_m$  con  $^{31}\text{P}$  a 1, 2, y 3 enlaces respectivamente, de modo tal que las tres señales con acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a un enlace en 133.7, 130.3 y 119.4 ppm fueron asignadas a los carbonos *ipso* ( $\text{C}^{1\text{B}}$ ,  $\text{C}^{1\text{C}}$  y  $\text{C}^{1\text{D}}$ ).

Las señales en 133.9, 132.4 y 129.3 ppm se asignaron a los carbonos *orto*  $\text{C}^{2\text{B}}$ ,  $\text{C}^{2\text{D}}$  y  $\text{C}^{2\text{C}}$  de acuerdo a la magnitud de la constante de acoplamiento  $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$  observadas entre 10-11 Hz; Las señales dobles en 128.1, y dos señales traslapadas en 127.0 ppm fueron asignadas a los carbonos *meta*  $\text{C}^{3\text{C}}$ ,  $\text{C}^{3\text{C}}$ , y  $\text{C}^{3\text{D}}$ , con constantes de acoplamiento a 3 enlaces  $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$  con valores aproximados a 9 Hz.; además, las señales en 131.1, 131.0 y 128.6 ppm correspondieron a los carbonos *para*  $\text{C}^{4\text{B}}$ ,  $\text{C}^{4\text{D}}$ , y  $\text{C}^{4\text{C}}$  respectivamente.



**Figura 2.24.** Espectro gCOSY del compuesto  $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$  (**5a**), en  $CDCl_3$  y a t.a.

También se observaron tres señales simples en 134.5, 121.6 y 120.2 ppm que corresponden a los carbonos C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> respectivamente; la señal doble de dobles en 30.6 ppm fue asignada al carbono cuaternario C<sup>8</sup> del ligante difosfina, dicha señal presenta acoplamiento con <sup>31</sup>P a 1 enlace con los fósforos no equivalentes de la difosfina con valores de  $^1J_{C-^{31}P}$  = 30.0 y 30.7 Hz; en 19.1 ppm se observa una señal simple ancha que corresponde al carbono (C<sup>9</sup>) del ligante difosfina; y finalmente la señal simple en 26.4 ppm se asignó al carbono C<sup>7</sup> del metilo del fragmento ( $\mu$ -κ<sup>2</sup>N,C-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)).



**Figura 2.25.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del compuesto [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-H)(μ<sub>3</sub>-S){μ<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>N,C-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)}{μ<sub>3</sub>-κ<sup>4</sup>P<sub>2</sub>,C,C'-[PPh<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)PPh (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]}] (**5a**), en CDCl<sub>3</sub> y a t.a.

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el anillo piridínico, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . En donde se observa (Figura 2.26) que las señales en 7.18, 7.00, 6.69 y 2.41 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$  y  $\text{H}^7$  presentan correlación con las señales en 134.5, 121.6, 120.2 y 26.4 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ,  $\text{C}^5$  y  $\text{C}^7$ ; en este mismo experimento se observó la correlación de la señal dd en 1.42 ppm correspondientes a los hidrógenos  $\text{H}^9$  con la señal en 19.1 ppm, corroborándose la asignación del carbono  $\text{C}^9$  perteneciente al  $\text{CH}_3$  exocíclico del ligante difosfina; y finalmente se observaron las correlaciones de los carbonos de los anillos aromáticos A, B, C, y D del ligante difosfina con las señales múltiples de los hidrógenos de los anillos aromáticos.

Se llevó a cabo el experimento en 2D gHMBCAD  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  en donde se observa (Figura 2.27) que la señal en 2.41 ppm, asignada al  $\text{H}^7$ , tiene correlación con las señales en 120.2 y 158.4 ppm, por lo que estos carbonos corresponden al carbono  $\text{C}^5$  y al carbono base del grupo  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^6$ . Además la señal en 6.69 ppm, asignada al  $\text{H}^5$  tiene correlación con la señal en 158.4 ppm del  $\text{C}^6$ ; en este mismo experimento se observa la correlación de las señales en 7.18 y 7.00 de los hidrógenos  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^4$  con la señal simple en 180.2 ppm asignada al carbono  $\text{C}^2$ , con lo que se asignaron inequívocamente los carbonos cuaternarios del anillo de piridina.

En este mismo experimento se observaron las correlaciones entre las señales en 6.83 y 7.39 ppm asignadas a los hidrógenos  $\text{H}^{5\text{A}}$  y  $\text{H}^{3\text{A}}$  con la señal en 162.9 ppm, corroborándose la asignación del carbono  $\text{C}^{2\text{A}}$ ; también se observa la correlación entre la señal en 6.83 ppm del hidrógeno  $\text{H}^{5\text{A}}$  con la señal en 128.9 ppm, corroborándose la asignación del carbono  $\text{C}^{1\text{A}}$ ; se observa la correlación de la señal en 6.83 ppm asignada a los hidrógenos  $\text{H}^{2\text{C}}$  con la señal en 130.3 con lo que se pudo corroborar la asignación del carbono *ipso*  $\text{C}^{1\text{C}}$ ; del mismo modo se observa la correlación de la señal en 7.61 ppm asignada a los hidrógenos  $\text{H}^{3\text{B}}$  con la señal en 133.7 con lo que se pudo corroborar la asignación del carbono *ipso*  $\text{C}^{1\text{C}}$ ; y finalmente se observa la correlación de la señal en 7.50 ppm asignada a los hidrógenos  $\text{H}^{2\text{D}}$  con la señal en 119.4 ppm con lo que se pudo corroborar la asignación del carbono *ipso*  $\text{C}^{1\text{D}}$ .

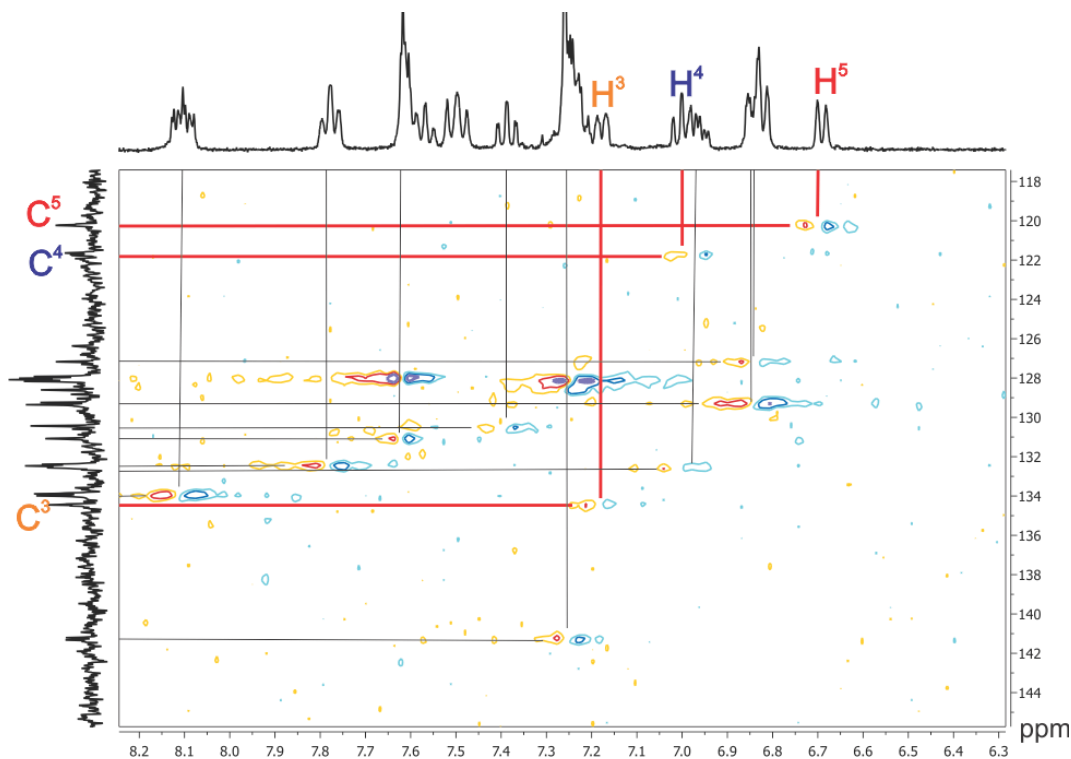


Figura 2.26. Espectro gHSQCAD del compuesto  $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2 N, C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4 P_2, C, C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$  (**5a**), en  $CDCl_3$  y a t.a

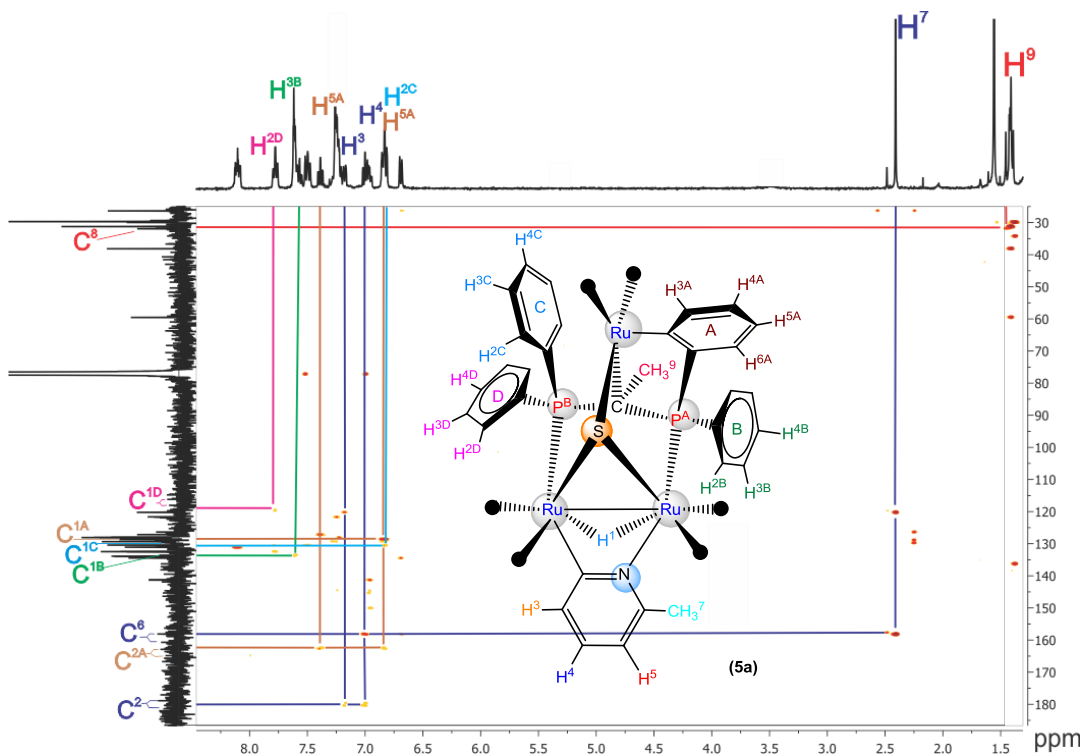


Figura 2.27. Espectro gHMBCAD del compuesto  $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2 N, C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4 P_2, C, C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$  (**5a**), en  $CDCl_3$  y a t.a.



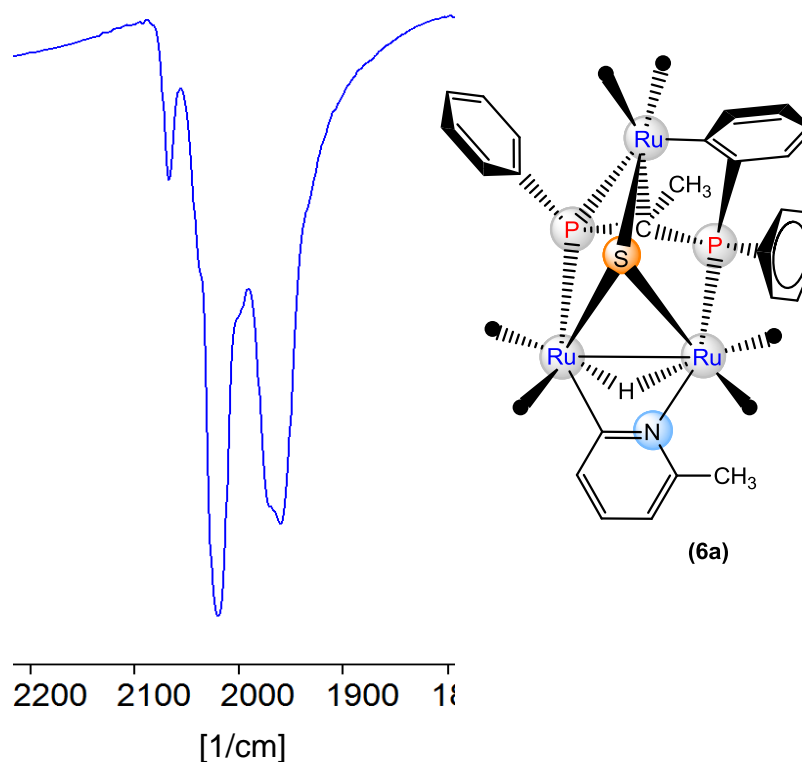
### 2.3.3 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'-[PPh(CCH}_3\text{)PPh(C}_6\text{H}_4\text{)]}\}]$ (6a)

En la tabla 2.6 se muestran los datos de las bandas de vibración de carbonilos del espectro de IR del compuesto **6a** (Figura 2.28), en donde se observan 4 bandas de vibración para carbonilos terminales en el compuesto. Cabe mencionar que el compuesto **6b** no pudo caracterizarse por IR, ya que no pudo obtenerse puro.

**Tabla 2.6** Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, del compuesto **6a**.

compuesto	IR $\nu\text{COcm}^{-1}$
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'-[PPh(CCH}_3\text{)PPh(C}_6\text{H}_4\text{)]}\}]$ ( <b>6a</b> )	2068 (d), 2021 (mf), 1972 (f), 1960 (f)

En celdas de NaCl en ciclohexano, f(fuerte), mf(muy fuerte), d(débil).



**Figura 2.28.** Espectro de infrarrojo del cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'-[PPh(CCH}_3\text{)PPh(C}_6\text{H}_4\text{)]}\}]$  (**6a**) en la zona de carbonilos terminales.

### 2.3.4 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'-[PPh(CCH}_3\text{)PPh (C}_6\text{H}_4\text{)]}\}]]$ (**6a**)

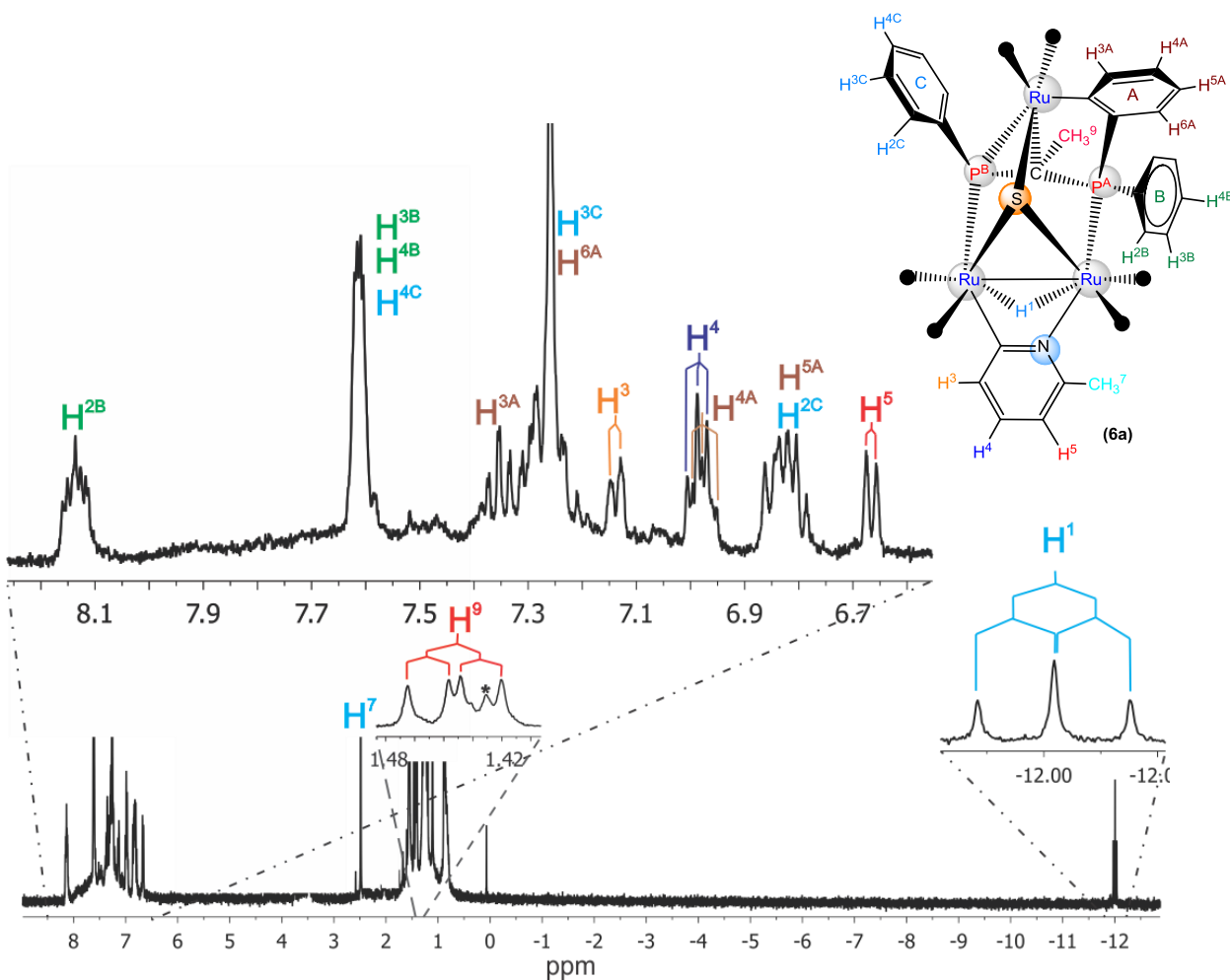
En la tabla 2.7, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **6a**. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.29), se observa una señal múltiple en 8.14 ppm la cual corresponde a los hidrógenos  $\text{H}^{2\text{B}}$  de la difosfina; en 7.62 ppm se observan señales múltiples las cuales fueron asignadas a los hidrógenos  $\text{H}^{3\text{B}}$ ,  $\text{H}^{4\text{B}}$ , y  $\text{H}^{4\text{C}}$ ; en 7.35 ppm se observa una señal múltiple asignada al hidrogeno  $\text{H}^{3\text{A}}$ ; también se observa una señal múltiple en 7.27 ppm para los hidrógenos  $\text{H}^{3\text{C}}$  y  $\text{H}^{6\text{A}}$ ; en 6.98 ppm se observa una señal triple que fue asignada al hidrogeno  $\text{H}^{4\text{A}}$ ; además se observan señales múltiples en 6.85 y 6.85 ppm las cuales fueron asignadas a los hidrógenos  $\text{H}^{2\text{C}}$  y  $\text{H}^{5\text{A}}$  todas estas señales corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos del ligante difosfina; por otro lado se observaron dos señales dobles en 7.14 y 6.67 ppm que fueron asignadas a los hidrógenos  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^5$ ; también se observó una señal triple en 6.99 ppm que corresponde al hidrogeno  $\text{H}^4$ ; estas tres últimas señales corresponden a los hidrógenos del anillo piridínico; en 2.45 ppm se observa una señal simple que fue asignada a los hidrógenos  $\text{H}^7$  del grupo metilo del ligante piridina; en 1.43 ppm se observa una señal doble de dobles asignada a los hidrógenos  $\text{H}^9$  del grupo metilo exocíclico del ligante difosfina la cual presenta acoplamiento con los dos fósforos no equivalentes a 3 enlaces y finalmente a frecuencias bajas se observó una señal doble de dobles en  $-12.00$  ppm que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto, la señal mostró acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a 2 enlaces.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.30) se observaron dos señales dobles, la señal en 61.6 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{B}}$ , mientras que la señal en 71.9 ppm corresponde al  $\text{P}^{\text{A}}$ ; ambas señales presentan acoplamiento entre sí a dos enlaces. Para llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales obtenidas en RMN de  $^{31}\text{P}$ , así como de los hidrógenos  $\text{H}^9$  del grupo  $-\text{CH}_3$  exocíclico del compuesto **6a**, y de los hidrógenos de los anillos del ligante difosfina se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de  $^{31}\text{P}$ .

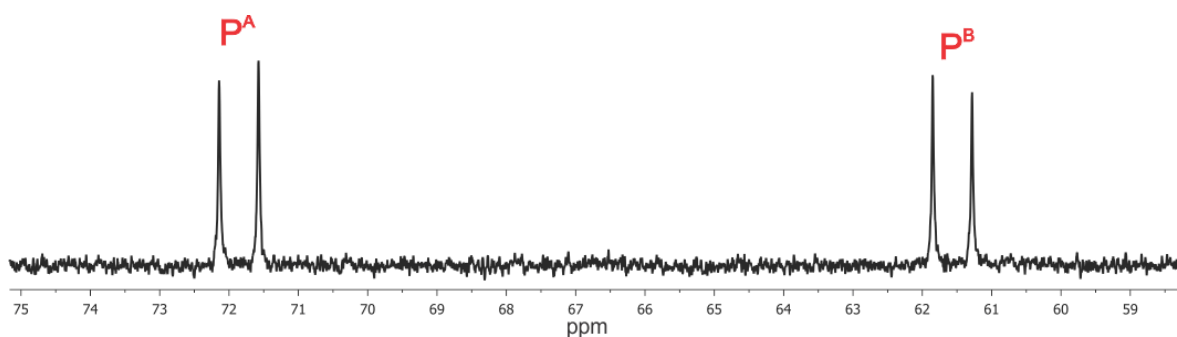
Tabla 2.7 Datos espectroscópicos de RMN del compuesto 6a.

<sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	
δ (ppm), J(Hz)	δ (ppm), J(Hz)	δ (ppm), J(Hz) { <sup>1</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P} ( <sup>2</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P) [ <sup>3</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P] <sup>4</sup> J <sup>13</sup> C- <sup>31</sup> P	
8.14 (m,2H,H <sup>2B</sup> )	71.9 (d,P <sup>A</sup> )	198.4 (s,CO)	132.8 (d,C <sup>4A</sup> ) 2.8
7.62 (m,4H,H <sup>3B</sup> H <sup>4B</sup> ,H <sup>4C</sup> )	61.6 (d,P <sup>B</sup> )	196.8 (s,CO)	131.0(s,C <sup>4B</sup> ,C <sup>4C</sup> )
7.35 (m,1H,H <sup>3A</sup> )	<sup>2</sup> J <sup>31</sup> PB- <sup>31</sup> PA=91.9	196.0 (s,CO)	129.8 (dd,C <sup>1A</sup> ) {18.6}(3.0)
7.27 (m,3H,H <sup>3C</sup> ,H <sup>6A</sup> )		195.2 (s,CO)	129.6 (d,C <sup>3A</sup> ) [2.13]
7.14 (d,1H,H <sup>3</sup> )		194.3 (s,CO)	129.1 (d,C <sup>2C</sup> ) (10.3)
<sup>3</sup> J <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H=7.4		192.2 (s,CO)	128.6 (d,C <sup>6A</sup> ) (9.4)
6.99 (t,1H,H <sup>4</sup> )		184.2 (s,C <sup>2</sup> )	128.3 (d,C <sup>3B</sup> ) [8.8]
<sup>3</sup> J <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H=7.4		161.4 (d,C <sup>2A</sup> ) (24.0)	126.5(d,C <sup>5A</sup> ) [1.79]
6.98 (dd,1H,H <sup>4A</sup> )		157.7 (s,C <sup>6</sup> )	122.2 (s,C <sup>4</sup> )
<sup>3</sup> J <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H=7.0		140.8 (d,C <sup>3C</sup> ) [10.2]	119.9 (d,C <sup>5</sup> ) 2.2
6.85(m,3H,H <sup>2C</sup> ,H <sup>5A</sup> )		137.6 (d,C <sup>1C</sup> ) {25.5}	31.4(d,C <sup>8</sup> ) {7.5}
6.67 (d,1H,H <sup>6</sup> )		135.7(s,C <sup>3</sup> )	26.8(s,C <sup>7</sup> )
<sup>3</sup> J <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H=7.4		135.5 (d,C <sup>1B</sup> ) {46.3}	19.6(s,C <sup>9</sup> )
2.45 (s,1H,H <sup>7</sup> )		134.5 (d,C <sup>2B</sup> ) (12.5)	
1.43 (dd,3H,H <sup>9</sup> )			
<sup>3</sup> J <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P=14.4			
<sup>3</sup> J <sup>1</sup> H- <sup>31</sup> P=11.3			
-12.0(dd,1H,H <sup>1</sup> )			
<sup>2</sup> J <sup>1</sup> H1- <sup>31</sup> P=13.4			
<sup>2</sup> J <sup>1</sup> H1- <sup>31</sup> P=12.0			

En CDCl<sub>3</sub>. s(simple), d(doble), dd(doble de doble), t(triple), m(múltiple).

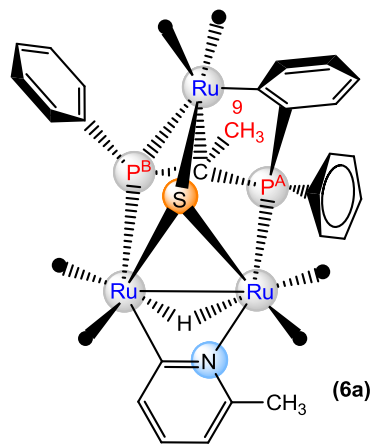
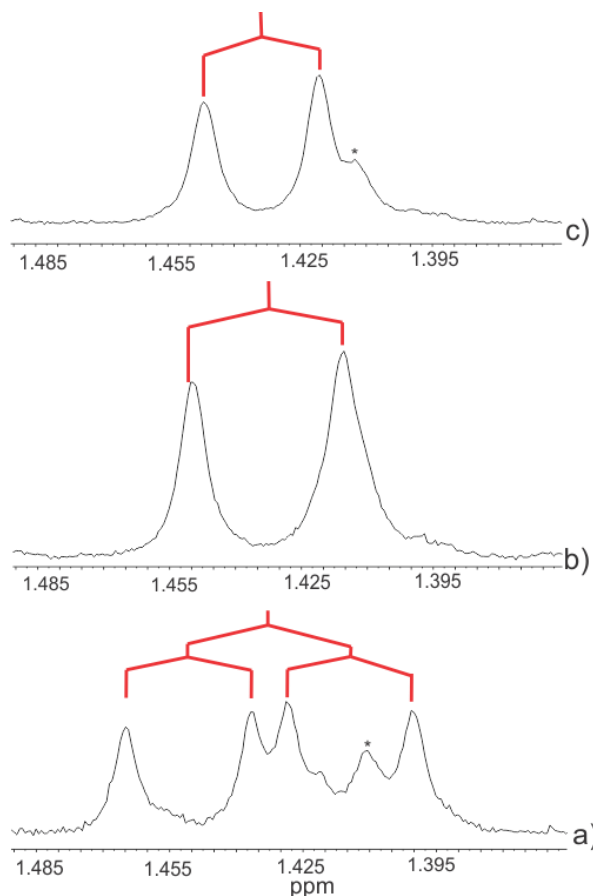


**Figura 2.29.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N}, \text{C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2, \text{C}, \text{C}^{\prime}\text{-[PPh(CCH}_3\text{)PPh (C}_6\text{H}_4\text{)]}\}]$  (**6a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.



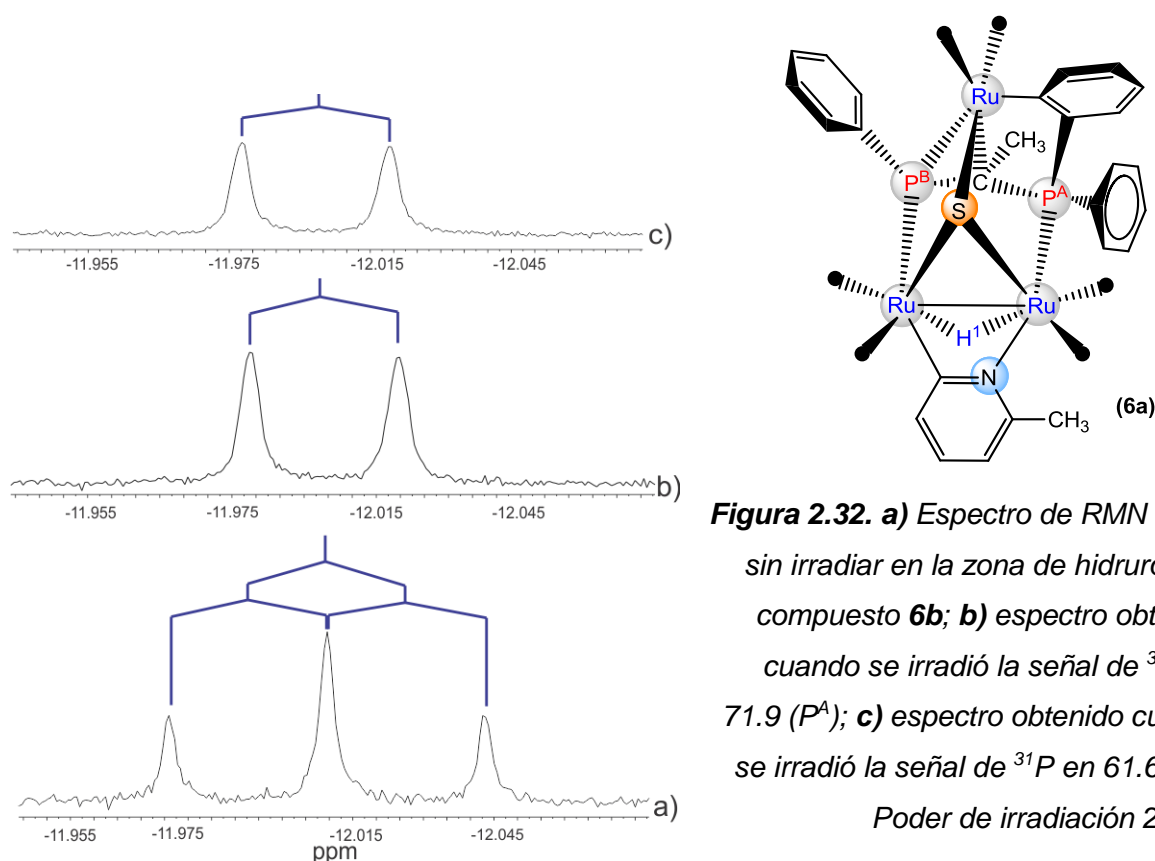
**Figura 2.30.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N}, \text{C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2, \text{C}, \text{C}^{\prime}\text{-[PPh(CCH}_3\text{)PPh (C}_6\text{H}_4\text{)]}\}]$  (**6a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

En la figura 2.31a se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de de alcanos del compuesto **6a**, en donde se observa una señal doble de dobles en 1.43 ppm que corresponde a los tres hidrógenos  $\text{H}^9$  del grupo  $-\text{CH}_3$  exocíclico del ligante difosfina, dicha señal presenta acoplamiento a tres enlaces con los fósforos no equivalentes del ligante difosfina ( $^3J = 14.4$  y  $^3J = 11.3$  Hz). En la figura 2.31b se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal de  $^{31}\text{P}$  en 71.9 ppm, se puede observar que la señal de los hidrógenos  $\text{H}^9$  es una señal doble en 1.43 ppm con  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=13.8$ , lo cual significa que el acoplamiento a tres enlaces  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=11.3$  Hz se ha perdido; en la figura 2.31c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en 61.6 ppm, en donde se puede observar que la señal de los hidrógenos  $\text{H}^9$  es una señal doble en 1.43 ppm con  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=10.7$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a tres enlaces  $^3J_{\text{H},^{31}\text{P}}=14.4$  Hz se ha perdido, corroborándose de esta forma la señal correspondiente a los hidrógenos  $\text{H}^9$  del grupo  $-\text{CH}_3$  exocíclico.

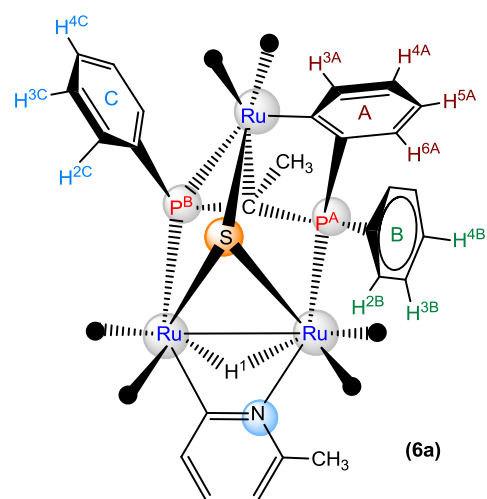
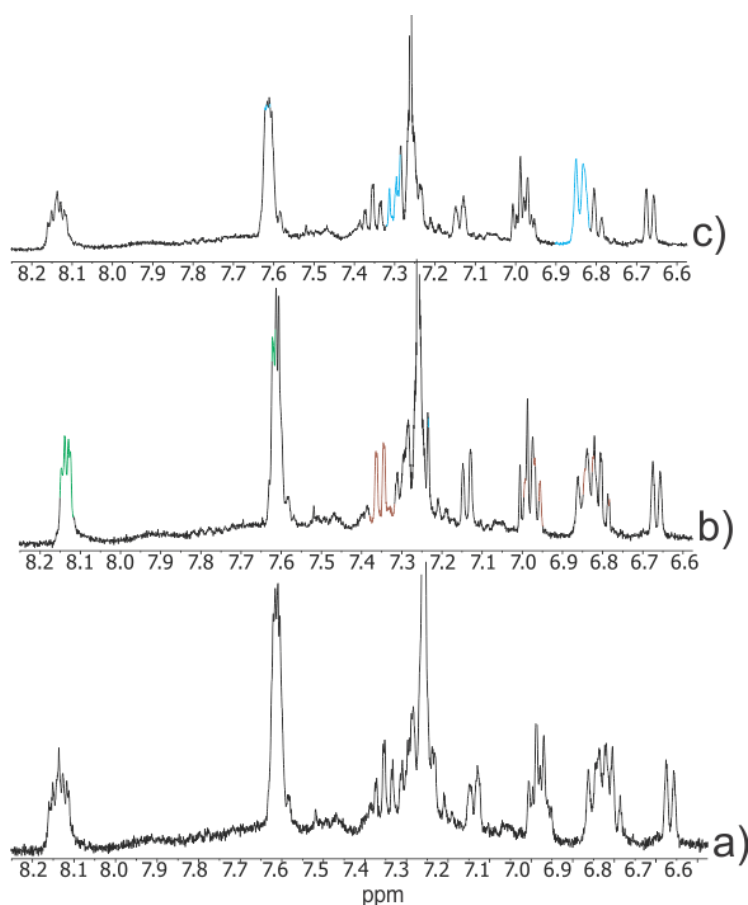


**Figura.2.31. a)** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidrógenos alifáticos del compuesto **5a**; **b)** espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 71.9 ( $P^A$ ); **c)** espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 61.6 ( $P^B$ ). Poder de irradiación 25 dB. (\*= impureza)

En la figura 2.32a se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros del compuesto **6a**, en donde se observa una señal doble de dobles en  $-12.00$  ppm asignada al ligante hidruro puente, esta señal presenta acoplamiento a dos enlaces de  $^2J = 13.4$  y  $12.0$  Hz con los fósforos no equivalentes de este compuesto. En la figura 2.32b se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en  $71.9$  ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal del hidruro del compuesto **6a** es una señal doble en  $-12.00$  ppm con una  $^2J = 12.0$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 13.4$  Hz se ha perdido; en la figura 2.32c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en  $61.6$  ppm en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ , se puede observar que la señal del hidruro **6a** es una señal doble en  $-12.00$  ppm con una  $^2J = 13.4$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 12.0$  Hz se ha perdido, con lo que se corrobora que el hidruro puente se encuentra unido al mismo enlace Ru-Ru que el ligante difosfina.



Por otro lado, en la figura 2.33a se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de aromáticos, en donde se pueden observar las señales que corresponden a los hidrógenos de los anillos del ligante difosfina, así como del ligante piridina. En la figura 2.33b se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de aromáticos obtenido al irradiar la señal de  $^{31}\text{P}$  en 71.9 ppm, debido a que los hidrógenos aromáticos del ligante difosfina presentan acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  podemos observar cambios en las multiplicidades en las señales de los hidrógenos de los anillos aromáticos A y B, lo cual significa que estos anillos aromáticos se encuentran unidos al fósforo de la señal en 71.9 ppm, lo que permite asignarla al fósforo  $\text{P}^{\text{A}}$ .



**Figura 2.33. a)** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de aromáticos del compuesto **6a**; **b)** espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 71.9 ( $\text{P}^{\text{A}}$ ); **c)** espectro obtenido al irradiar la señal en  $^{31}\text{P}$  en 61.6 ( $\text{P}^{\text{A}}$ ). Poder de irradiación 25 dB.

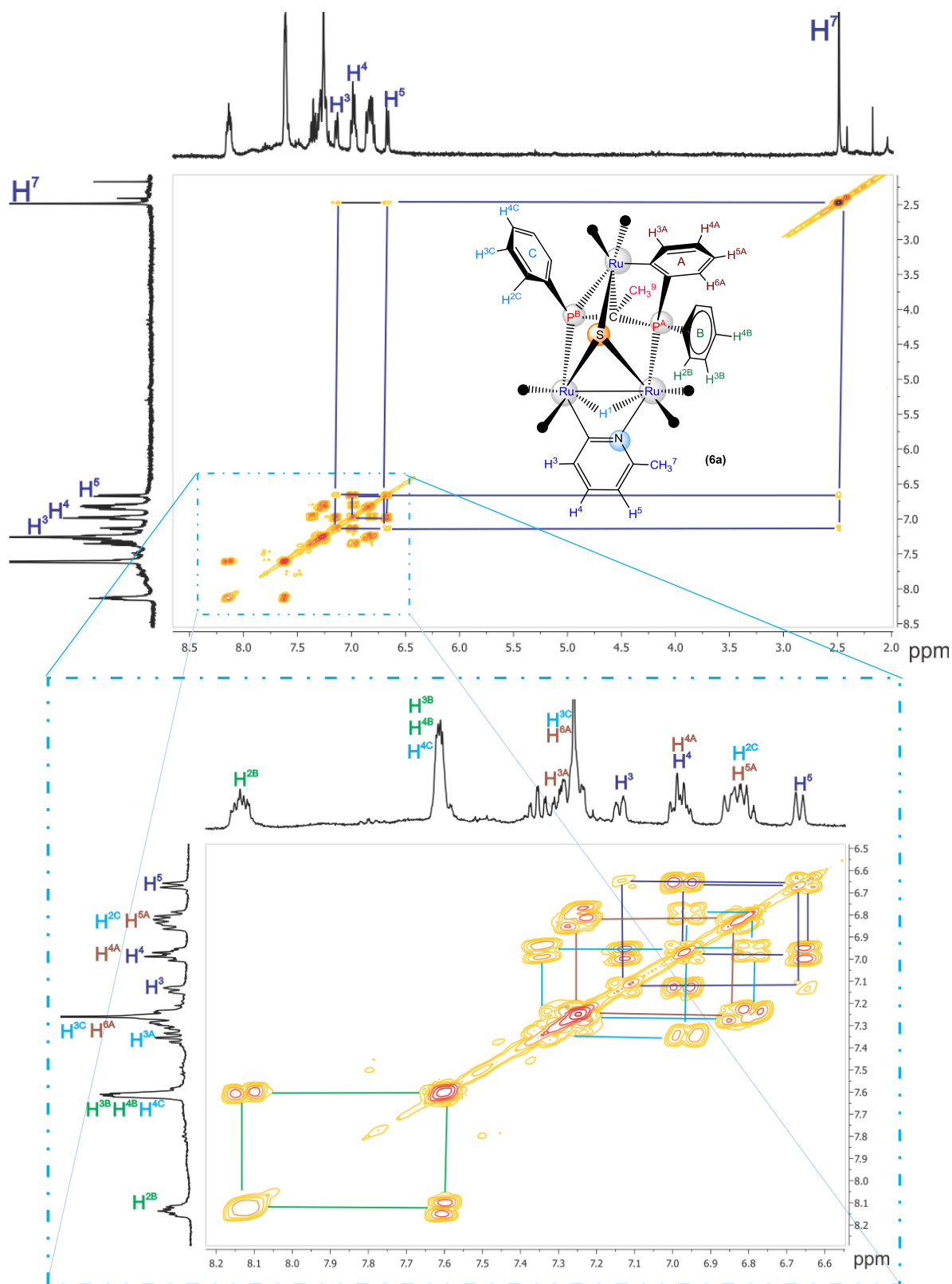
En la figura 2.33c se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de aromáticos obtenido al irradiar la señal en 61.6 ppm en donde se observan cambios en las multiplicidades en las señales de los hidrógenos del anillo aromático C, lo cual

significa que éste se encuentra unido al fósforo en 61.6 ppm, permitiendo asignarla al fósforo P<sup>B</sup>.

Por otro lado, mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H del compuesto **6a** (Figura 2.34), se pudieron observar correlaciones entre las señales en 7.14, 6.99, 6.67 y 2.45 ppm, con lo que se pudo determinar que estas señales pertenecen al mismo ligante piridina; en este mismo espectro también se pudieron ver correlaciones entre las señales en 7.35, 7.23, 6.98 y 6.80 ppm con lo que se pudo determinar las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo A del ligante difosfina el cual se encuentra ortometalado a un átomo de rutenio; se observan correlaciones entre las señales en múltiples en 8.14 y 7.62 las cuales corresponden a los hidrógenos aromáticos del anillo B del ligante difosfina y finalmente se observan correlaciones entre las señales en 7.27 y 6.85 ppm con lo que se pudo determinar las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo C del ligante difosfina.

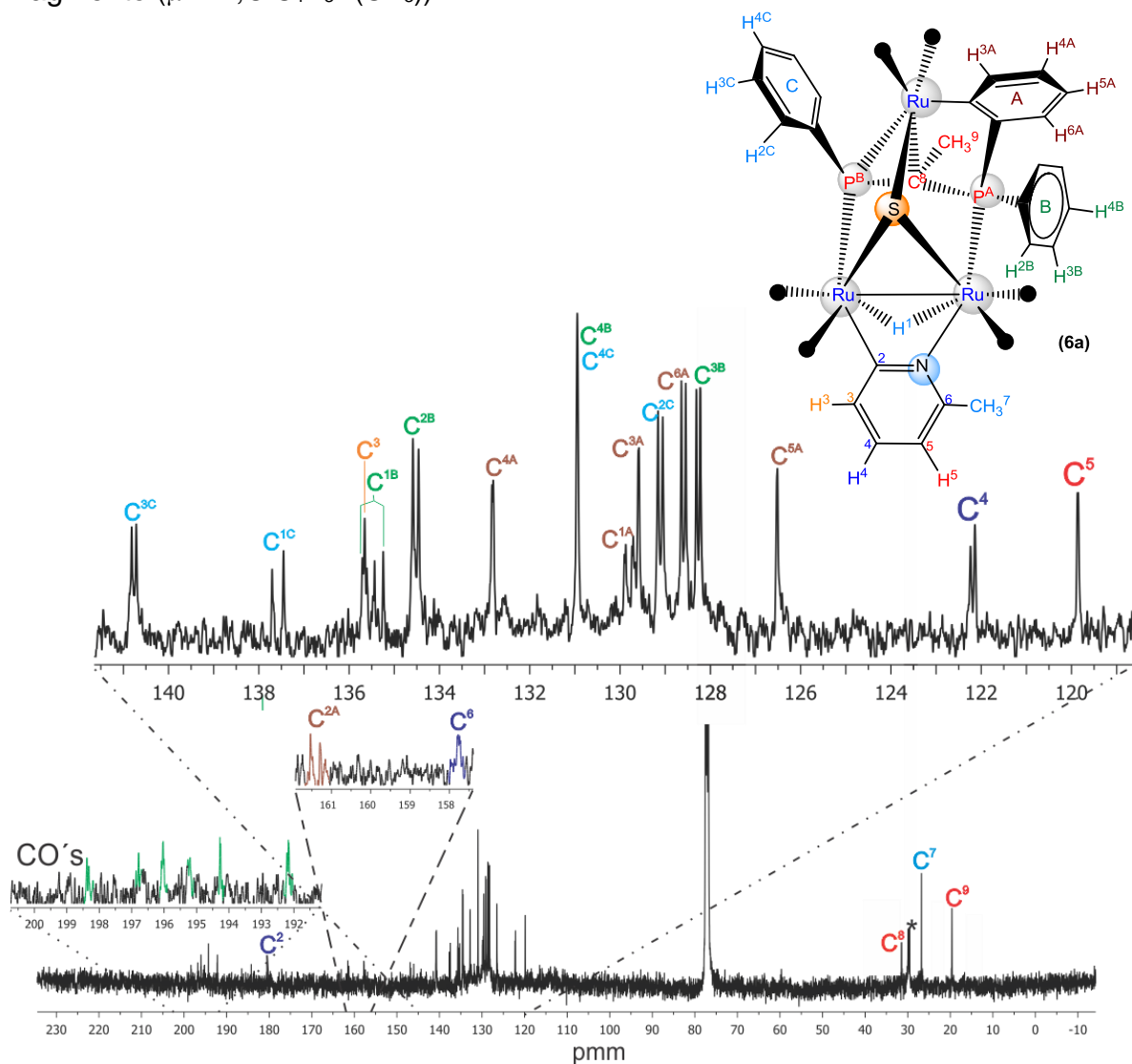
En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Figura 2.35) del compuesto **6a**, en la zona de carbonilos metálicos se observaron 6 señales diferentes que corresponden a los carbonos de los 6 ligantes CO presentes en la molécula. En la zona de carbonos aromáticos, se observaron dos señales simples en 184.2 y 157.7 ppm que corresponden a los carbonos cuaternarios (C<sup>2</sup> y C<sup>6</sup>) del fragmento ( $\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-C}_4\text{H}_3\text{N(CH}_3\text{)}$ ). Las señales en 129.8, 161.4, 129.6, 132.8, 126.5 y 128.6 ppm fueron asignadas a los carbonos C<sup>1A</sup>, C<sup>2A</sup>, C<sup>3A</sup>, C<sup>4A</sup>, C<sup>5A</sup>, y C<sup>6A</sup> del anillo A ortometalado de la difosfina. Las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos de la difosfina fueron asignadas de acuerdo al valor de las constantes de acoplamiento que presentan los carbonos C<sub>i</sub>, C<sub>o</sub>, y C<sub>m</sub> con <sup>31</sup>P a 1, 2, y 3 enlaces respectivamente, de modo tal que las dos señales con acoplamiento con <sup>31</sup>P a un enlace en 135.5 y 137.6 ppm fueron asignadas a los carbonos *ipso* (C<sup>1B</sup> y C<sup>1C</sup>). Las señales en 134.5 y 129.1 ppm se asignaron a los carbonos *orto* C<sup>2B</sup> y C<sup>2C</sup> de acuerdo a la magnitud de las constantes de acoplamiento <sup>2</sup>J<sub>C-<sup>31</sup>P</sub> observadas entre 10-12 Hz. La señal en 131.0 ppm fue asignada a los carbonos *para* C<sup>4B</sup> y C<sup>4C</sup>; Las señales dobles en 128.3, y en 140.8 ppm fueron asignadas a los carbonos *meta* C<sup>3B</sup> y C<sup>3C</sup>, con constantes de acoplamiento a 3 enlaces <sup>3</sup>J<sub>C-<sup>31</sup>P</sub> con valores entre 9.0 y 10.0 Hz.





**Figura 2.34.** Espectro gCOSY del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C'-[PPh}(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**6a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

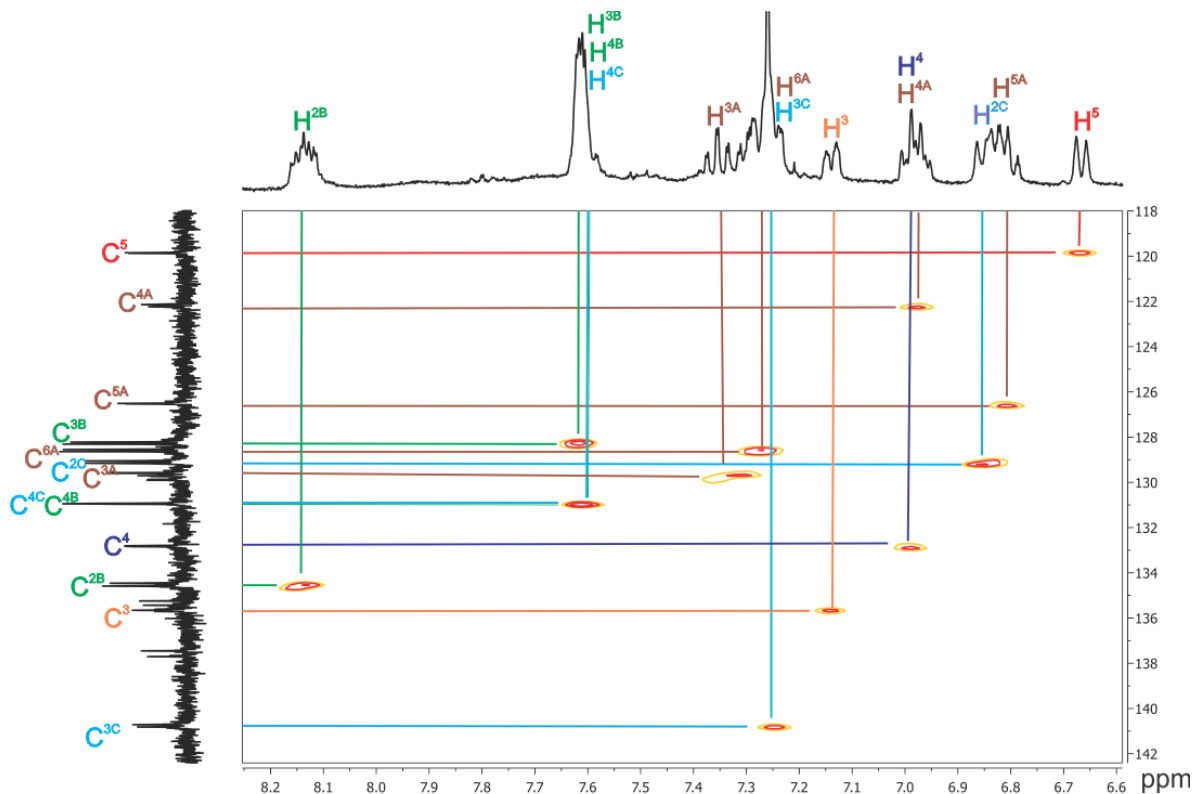
También se observaron dos señales simples y una doble en 135.7, 122.2 y 119.9 ppm las cuales fueron asignadas a los carbonos C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> respectivamente; la señal doble en 31.4 ppm fue asignada al carbono cuaternario (C<sup>8</sup>) del ligante difosfina; en 19.6 ppm se observa una señal simple que corresponde al carbono (C<sup>9</sup>) del ligante difosfina; y finalmente la señal simple en 26.8 ppm se asignó al carbono C<sup>7</sup> del metilo del fragmento ( $\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-C}_4\text{H}_3\text{N(CH}_3\text{)}$ ).



**Figura 2.35.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2\text{,C,C'-[PPh(CCH}_3\text{)PPh (C}_6\text{H}_4\text{)]}\}]$  (**6a**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el anillo piridínico, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C. En donde se

observó (Figura 2.36) que las señales en 7.14, 6.99 y 6.67 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup> y H<sup>5</sup> presentan correlación con las señales en 135.7, 122.2 y 119.9 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos C<sup>3</sup>; C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup>; en este mismo experimento se observó la correlación de la señal dd en 1.43 ppm correspondientes a los hidrógenos H<sup>9</sup> con la señal en 19.6 ppm, corroborándose la asignación del carbono C<sup>9</sup> perteneciente al =CH<sub>2</sub> exocíclico del ligante difosfina.

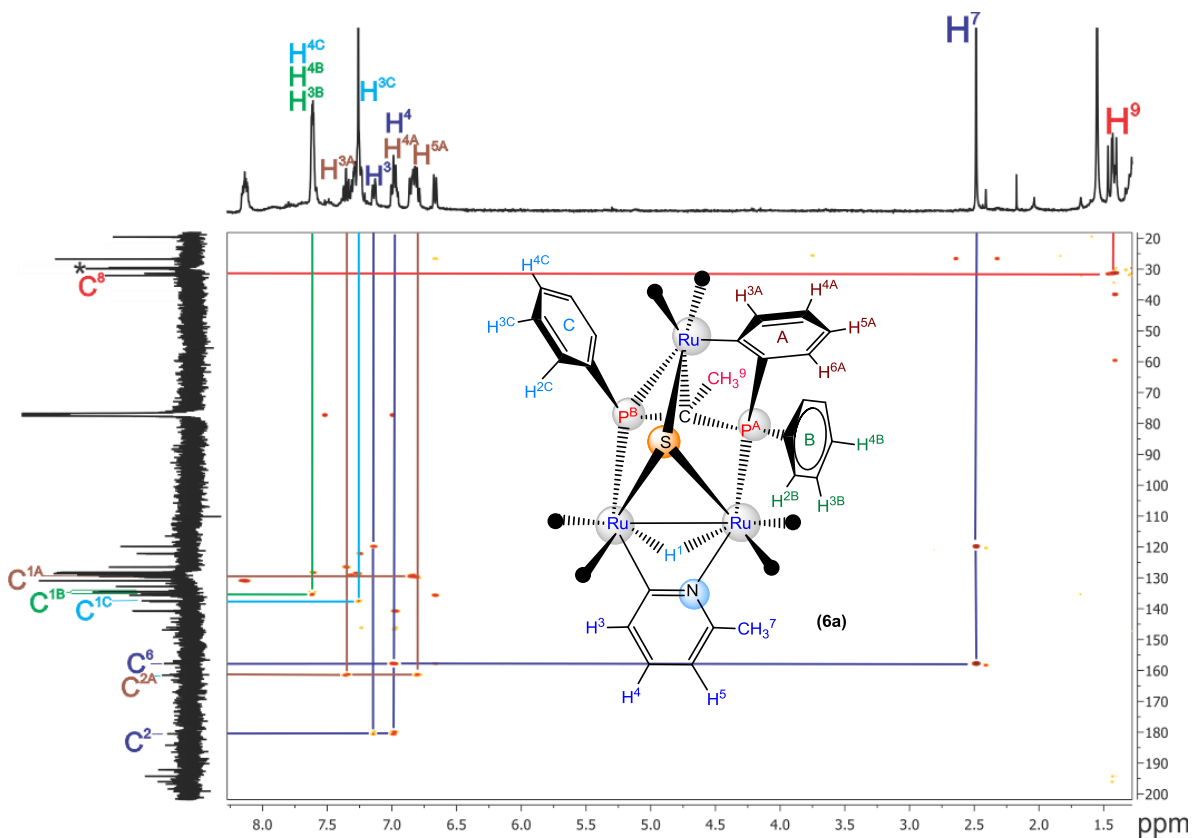


**Figura 2.36.** Espectro gHSQCAD del compuesto  $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$  (**6a**), en  $CDCl_3$  y a t.a.

En el espectro también se observa la correlación de la señal de los hidrógenos H<sup>7</sup> en 2.45 ppm con la señal en 26.8 ppm, corroborándose la asignación del C<sup>7</sup>, también se observaron las correlaciones de las señales de los hidrógenos H<sup>3A</sup>, H<sup>4A</sup>, H<sup>5A</sup> y H<sup>6A</sup> en 7.35, 6.98, 6.85 y 7.27 con las señales en 129.6 , 132.8, 126.5 y 128.6 respectivamente, con lo que se pudo corroborar la asignación de los carbonos C<sup>3A</sup>, C<sup>4A</sup>, C<sup>5A</sup> y C<sup>6A</sup>, además se observaron las correlaciones de las señales múltiples en 8.14 y 7.62 ppm de los hidrógenos H<sup>2B</sup>, H<sup>3B</sup> y H<sup>4B</sup> con las señales en 134.5, 128.6 y

131.0 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos  $C^{2B}$ ,  $C^{3B}$  y  $C^{4B}$ ; y finalmente se observaron las correlaciones de las señales múltiples en 6.85, 7.27 y 7.62 ppm de los hidrógenos  $H^{2C}$ ,  $H^{3C}$  y  $H^{4C}$  con los carbonos en 129.1, 140.8 y 131.0 ppm, con lo que se pudo corroborar la asignación de los carbonos  $C^{2C}$ ,  $C^{3C}$  y  $C^{4C}$ , dichas señales presentaron acoplamiento con  $^{31}P$  a 1, 2 y 3 enlaces.

En el experimento en 2D gHMBCAD  $^1H$ - $^{13}C$  se observa (Figura 2.37) que la señal en 2.45 ppm, asignada al  $H^7$ , tiene correlación con las señales en 119.9 y 157.8 ppm, por lo que estos carbonos corresponden al carbono  $C^5$  y al carbono base del grupo  $CH_3$ ,  $C^6$ . Además la señal en 6.67 ppm, asignada al  $H^5$  tiene correlación con la señal en 157.8 ppm del  $C^6$ ; en este mismo experimento se observa la correlación de las señales en 7.14 y 6.99 de los hidrógenos  $H^3$  y  $H^4$  con la señal simple en 180.6 ppm asignada al carbono  $C^2$ , con lo que se asignaron inequívocamente los carbonos cuaternarios del anillo de piridina.



**Figura 2.37.** Espectro gHMBCAD del compuesto  $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)\}\{\mu_3-\kappa^4P_2,C,C'-[PPh(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$  (**6a**), en  $CDCl_3$  y a t.a.

En este mismo experimento se observaron las correlaciones entre las señales en 6.85 y 7.35 ppm asignadas a los hidrógenos H<sup>5A</sup> y H<sup>3A</sup> con la señal en 161.4 ppm, corroborándose la asignación del carbono C<sup>2A</sup>; también se observa la correlación entre la señal en 6.98 ppm del hidrógeno H<sup>4A</sup> con la señal en 129.8 ppm, corroborándose la asignación del carbono C<sup>1A</sup> y finalmente se observan las correlaciones de las señales en 8.14 y 7.27 ppm asignadas a los hidrógenos H<sup>2B</sup> y H<sup>3C</sup> con las señales de los carbonos en 135.5 y 137.6 con lo que se pudo corroborar la asignación de los carbonos *ipso* C<sup>1B</sup> y C<sup>1C</sup> respectivamente.

### 2.3.5 Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del compuesto [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-H)(μ<sub>3</sub>-S){μ<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>N,C-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)}{μ<sub>3</sub>-κ<sup>4</sup>P<sub>2</sub>,C,C'-[PPh<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)PPh(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]}] (5b) y [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-H)(μ<sub>3</sub>-S){μ<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>N,C-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)}{μ<sub>3</sub>-κ<sup>4</sup>P<sub>2</sub>,C,C'-[PPh(CCH<sub>3</sub>)PPh(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]}] (6b)

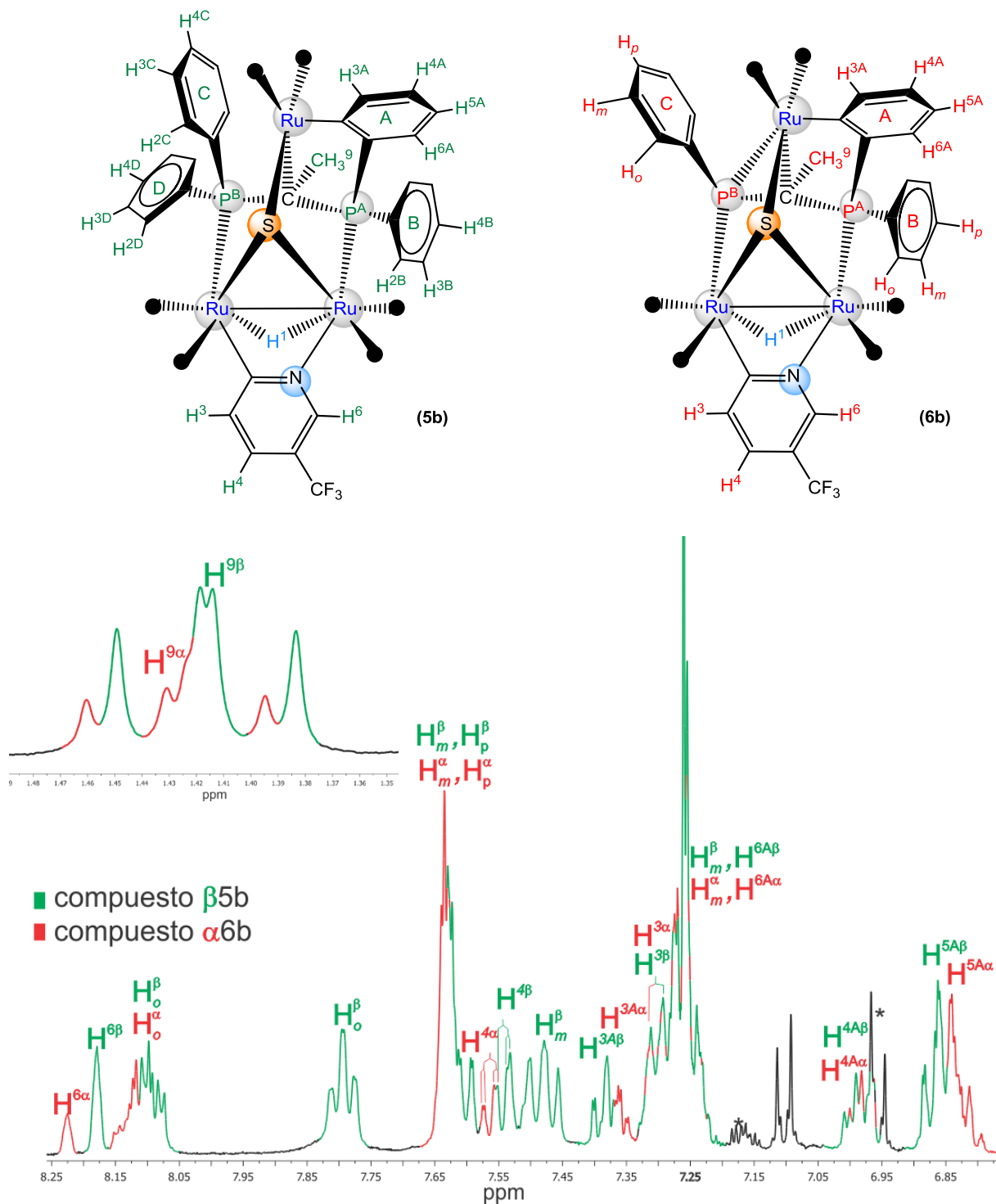
Las señales de los compuestos **5b** y **6b** fueron asignadas en base a los desplazamientos y constantes de acoplamiento de los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, así como por comparación con los compuestos análogos **5a** y **6a**. En la tabla 2.8, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de la mezcla de los compuestos **5b** y **6b** que no pudieron ser separados. En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.38), para el compuesto **5b**, se observan señales múltiples en 8.10, 7.79, 7.62 y 7.38 ppm las cuales fueron asignadas a los hidrógenos H<sub>o</sub><sup>α</sup>, H<sub>m</sub><sup>α</sup>, y H<sub>p</sub><sup>α</sup> de los anillos del ligante difosfina; en 7.38, 7.26, 6.99 y 6.87 ppm se encuentran los hidrógenos H<sup>3Aα</sup>, H<sup>6Aα</sup>, H<sup>4Aα</sup>, y H<sup>5Aα</sup> del anillo de la difosfina que se encuentra ortometalado; también se observan las señales de los hidrógenos H<sup>6α</sup>, H<sup>4α</sup>, y H<sup>3α</sup> del fragmento (μ-κ<sup>2</sup>N,C-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N(CF<sub>3</sub>)) en 8.18, 7.54, y 7.30 ppm respectivamente, a frecuencias menores se observó una señal doble de dobles en -12.03 ppm que fue asignada al hidruro metálico la cual presentó acoplamiento con <sup>31</sup>P a 2 enlaces, todas estas señales corresponden al compuesto **5b**; por otro lado, en este mismo espectro fueron asignadas las señales de los hidrógenos del compuesto **6b** donde en 8.12, 7.62 y 7.26 ppm se observan señales múltiples las cuales fueron asignadas a los hidrógenos H<sub>o</sub><sup>α</sup>, H<sub>m</sub><sup>α</sup>, y H<sub>p</sub><sup>α</sup> de los anillos del ligante difosfina, en 7.36, 7.26, 6.99, y 6.83 ppm se encuentran

los hidrógenos H<sup>3Aα</sup>, H<sup>6Aα</sup>, H<sup>4Aα</sup>, y H<sup>5Aα</sup> del anillo de la difosfina que se encuentra ortometalado; también se observan las señales de los hidrógenos H<sup>6α</sup>, H<sup>4α</sup>, y H<sup>3α</sup> del fragmento ( $\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-C}_4\text{H}_3\text{N(CF}_3\text{)}$ ) en 8.23, 7.56, y 7.30 ppm respectivamente; en 1.42 y 1.43 ppm se observan dos señales dobles de dobles asignadas a los hidrógenos H<sup>9β</sup> y H<sup>9α</sup> del grupo metilo exocíclico del ligante difosfina de los compuestos **5b** y **6b** respectivamente, las cuales presentan acoplamiento con los dos fósforos no equivalentes a 3 enlaces y finalmente a frecuencias bajas se observó una señal doble de dobles en -12.04 ppm que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto **6a**, la señal también mostró acoplamiento con <sup>31</sup>P a 2 enlaces.

**Tabla 2.8** Datos espectroscópicos de RMN de los compuestos **5b** y **6b**.

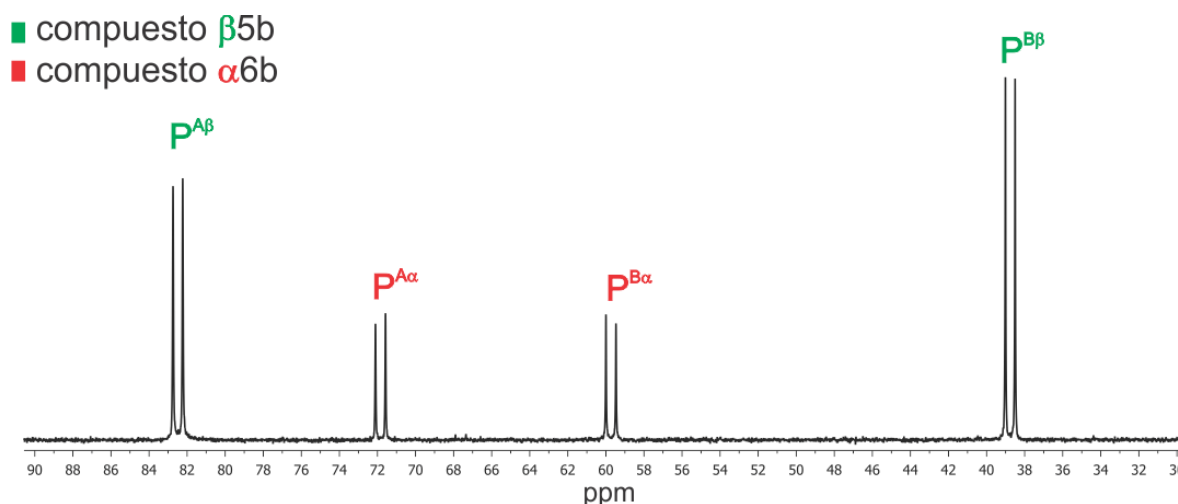
	<sup>31</sup> P δ (ppm), J(Hz)	<sup>1</sup> H δ (ppm), J(Hz)	
<b>β: 5b</b>	82.5(d, P <sup>Aβ</sup> ) 38.8 (d, P <sup>Bβ</sup> ) <sup>2</sup> J <sup>β</sup> <sub>PB-<sup>31</sup>PA=82.5</sub>	8.18 (s,a, H <sup>6β</sup> ) 8.10 (m, H <sub>o</sub> <sup>β</sup> ) 7.79 (m, H <sub>o</sub> <sup>β</sup> ) 7.62 (m, H <sub>m</sub> <sup>β</sup> , H <sub>p</sub> <sup>β</sup> ) 7.54 (dd, H <sup>4β</sup> ) <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =8.0 <sup>5</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =2.0 7.38 (t, H <sub>m</sub> <sup>β</sup> ) <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =8.7 7.38 (m, H <sup>3Aβ</sup> )	7.30 (d, H <sup>3β</sup> ) <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =7.6 7.26 (m, H <sub>m</sub> <sup>β</sup> , H <sup>6Aβ</sup> ) 6.99 (m, H <sup>4Aβ</sup> ) 6.87 (m, H <sup>5Aβ</sup> ) 1.42 (dd, 3H, H <sup>9β</sup> ) <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =14.0 <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =12.3 -12.03 (dd, 1H, H <sup>1β</sup> ) <sup>2</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =11.9, <sup>2</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =15.9
<b>α: 6b</b>	71.8(d, P <sup>Aα</sup> ) 59.3 (d, P <sup>Bα</sup> ) <sup>2</sup> J <sup>β</sup> <sub>PB-<sup>31</sup>PA=85.2</sub>	8.23 (s,a, H <sup>6α</sup> ) 8.12 (m, H <sub>o</sub> <sup>α</sup> ) 7.62 (m, H <sub>m</sub> <sup>α</sup> , H <sub>p</sub> <sup>α</sup> ) 7.56 (dd, H <sup>4α</sup> ) <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =7.65 <sup>5</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =1.69 7.36 (m, H <sup>3Aα</sup> ) 7.30 (d, H <sup>3α</sup> ) <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>1</sup>H</sub> =7.6	7.26 (m, H <sub>m</sub> <sup>α</sup> , H <sup>6Aα</sup> ) 6.99 (m, H <sup>4Aα</sup> ) 6.83 (m, H <sup>5Aα</sup> ) 1.43 (dd, 3H, H <sup>9α</sup> ) <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =14.6 <sup>3</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =11.8 -12.04 (dd, 1H, H <sup>1α</sup> ) <sup>2</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =13.2, <sup>2</sup> J <sub>H-<sup>31</sup>P</sub> =14.3

En CDCl<sub>3</sub>. s(simple), d(doble), dd(doble de doble), t(triple), m(múltiple).



**Figura 2.38.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C'}$ - $[\text{PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**5b**) y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C'}$ - $[\text{PPh}(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$  (**6b**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla, (Figura 2.39) se observaron dos señales dobles en 38.8 y 82.5 ppm, debido a que presentan desplazamientos y constantes de acoplamiento similares a las del compuesto **5a** fueron asignadas a los fósforos  $\text{P}^{\text{A}}$  y  $\text{P}^{\text{B}}$  del compuesto **5b**; en este mismo espectro se observaron otras dos señales dobles en 59.3 y 71.8 ppm, de igual manera, debido a que ambas señales presentan desplazamientos y constantes de acoplamiento similares a las del compuesto **6a** fueron asignadas a los  $\text{P}^{\text{A}}$  y  $\text{P}^{\text{B}}$  respectivamente del compuesto **6b**.



**Figura 2.39.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-[PPH}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]]$  (**5b**) ( $\beta$ ) y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-[PPh}(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]]$  (**6b**) ( $\alpha$ ), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

Se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de  $^{31}\text{P}$  para llevar a cabo la elucidación de los hidrógenos de los compuestos **5b** y **6b**, así como de los fósforos de estos compuestos.

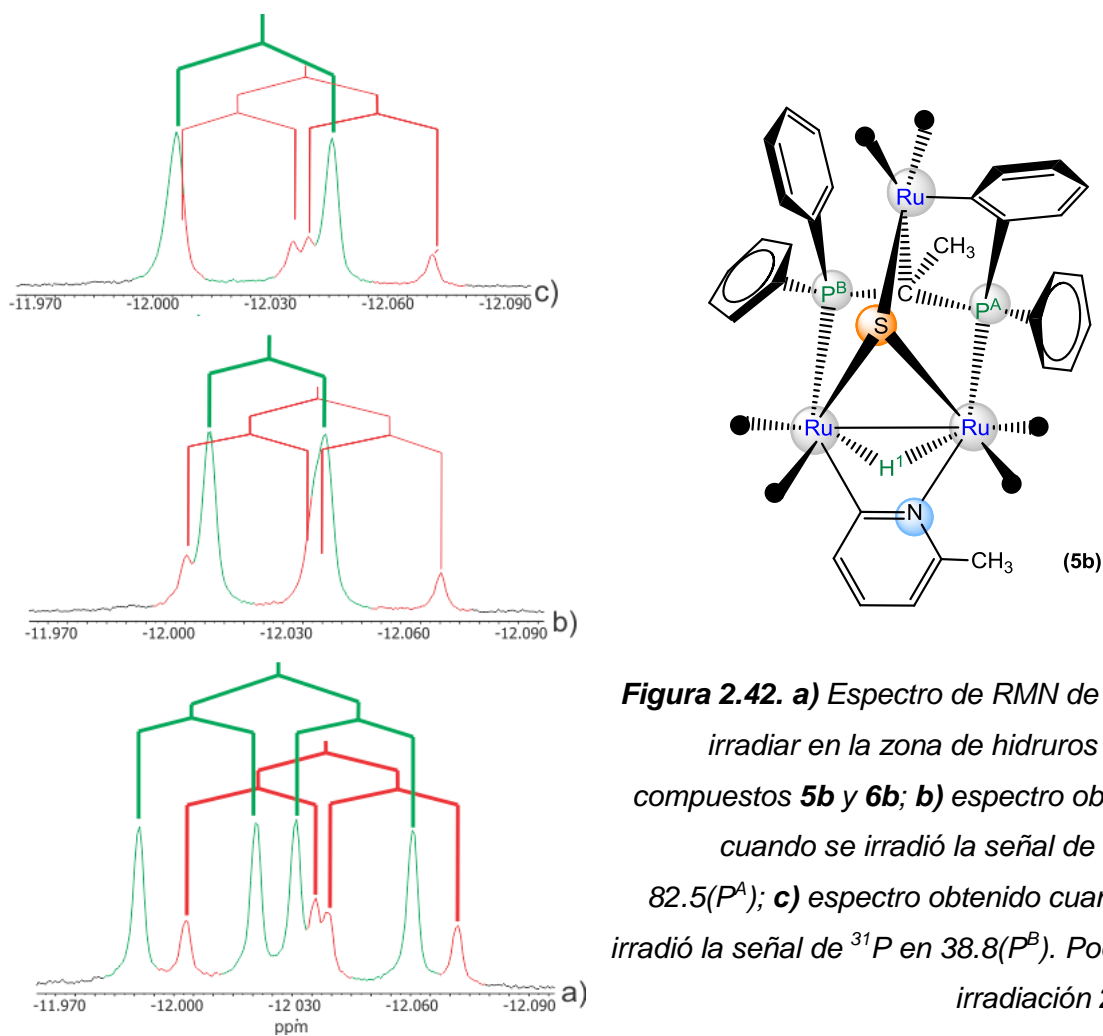
En la figura 2.40a se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de aromáticos, en donde se pueden observar las señales que corresponden a los hidrógenos de los anillos del ligante difosfina, así como del ligante piridina. En la figura 2.40b se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de aromáticos obtenido al irradiar la señal de fósforo en 82.5 ppm; En la figura 2.40c se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de aromáticos obtenido al irradiar la señal en 38.8 ppm, debido a que los hidrógenos aromáticos del ligante







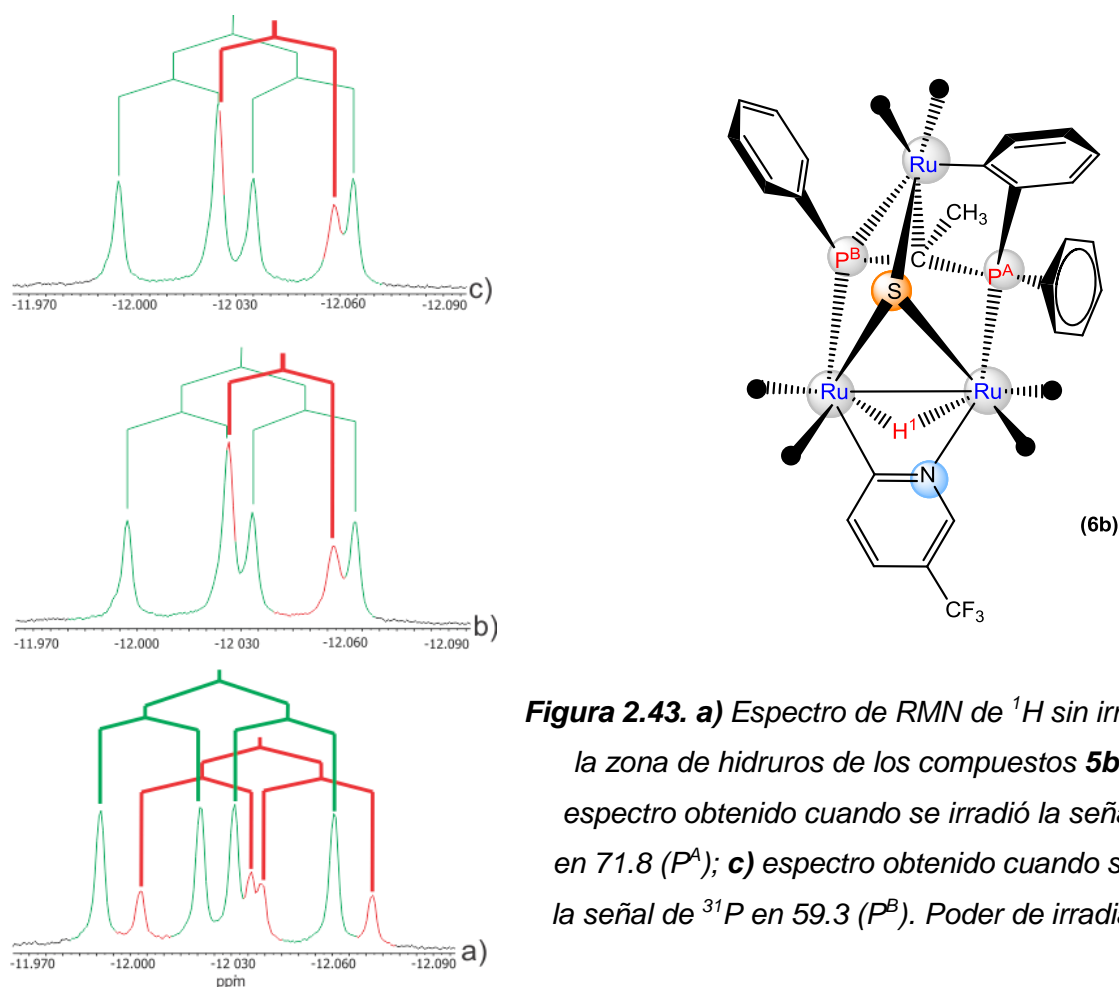
compuesto **5b**, cabe mencionar que la señal asignada al hidruro del compuesto **6a** no presenta cambio en su multiplicidad.



**Figura 2.42.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros de los compuestos **5b** y **6b**; b) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 82.5( $\text{P}^{\text{A}}$ ); c) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 38.8( $\text{P}^{\text{B}}$ ). Poder de irradiación 25 dB.

En la figura 2.42c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido al irradiar la señal en 38.8 ppm, en él se puede observar que la señal del hidruro **5b** es una señal doble en -12.03 ppm con una  $^2J = 15.9$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 11.9$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal en 38.8 ppm fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{B}}$  del compuesto **5b** y del mismo modo, la señal asignada al hidruro del compuesto **6a** no presenta cambio en su multiplicidad.

En la figura 2.43a se muestra nuevamente el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros de los compuestos **5b** y **6b**; En la figura 2.43b se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de hidruros obtenido al irradiar la señal de  $^{31}\text{P}$  en 71.8 ppm, en donde se puede observar que la señal del hidruro del compuesto **6b** es una señal doble en  $-12.04$  ppm con una  $^2J = 12.2$  Hz, lo cual significa que el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 14.1$  Hz se ha perdido, debido a ello la señal de  $^{31}\text{P}$  fue asignada al fósforo  $\text{P}^{\text{A}}$  del compuesto **6b**, la señal asignada al hidruro del compuesto **5a** no presento cambio en su multiplicidad. En la figura 2.43c se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la zona de hidruros obtenido al irradiar la señal en 59.3 ppm, se puede observar que la señal del hidruro **6b** es una señal doble en  $-12.04$  ppm con una  $^2J = 13.4$  Hz, el acoplamiento a dos enlaces  $^2J = 13.2$  Hz se ha perdido, por lo que la señal en 59.3 ppm fue asignad al fósforo  $\text{P}^{\text{B}}$  del compuesto**6b**, la señal asignada al hidruro del compuesto **5b** no presento cambio en su multiplicidad.



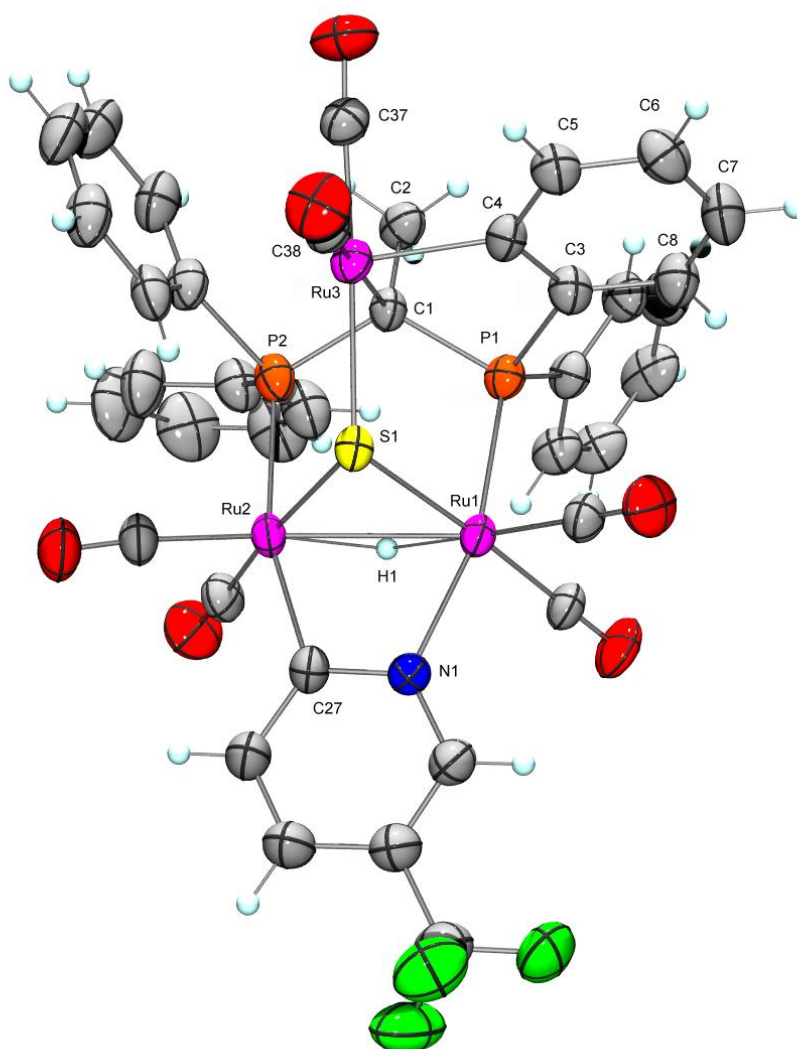
**Figura 2.43.** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sin irradiar en la zona de hidruros de los compuestos **5b** y **6b**; b) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 71.8 ( $\text{P}^{\text{A}}$ ); c) espectro obtenido cuando se irradió la señal de  $^{31}\text{P}$  en 59.3 ( $\text{P}^{\text{B}}$ ). Poder de irradiación 25 dB.

### 2.3.6 Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C,C}'\text{-[PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{]}\}]]$ (**5b**)

Los cristales adecuados para poder llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **5b** fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de cloroformo:pentano. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **5b** se muestran en la tabla 2.9 y su estructura molecular se muestra en la figura 2.44. Se puede observar la existencia de una especie con tres centros metálicos pero uno de ellos no se encuentra unido a los otros dos, de acuerdo a la definición de un cúmulo trinuclear se puede considerar que existe la fragmentación del cúmulo para dar paso a una especie trimetálica.

La integridad del complejo metálico se mantiene por la coordinación del ligante difosfina, puente a los 3 centros metálicos mediante cuatro átomos distintos; es así que la coordinación de este ligante se da a través de los dos átomos de fósforo, de un átomo de carbono derivado de la ortometalación de un grupo fenilo, y por la coordinación del carbono cuaternario del grupo puente en la difosfina. Esto último derivó en la pérdida del doble enlace exocíclico mediante su hidrogenación para llevar a la obtención de un grupo  $-\text{CH}_3$ . La coordinación de los carbonos C4 y C1 llevó a la formación de un metalaciclo de 5 miembros formado por los átomos Ru3-C1-P1-C3-C4, que de acuerdo a sus ángulos diedros tiene una conformación de sobre. De igual manera se observa un segundo metalaciclo de cinco miembros formado por los átomos Ru1-Ru2-P2-C1-P1, igualmente en una conformación de sobre (ver tabla 2.9). Asimismo, se observa la fragmentación del grupo mercaptopiridina, para llevar a la formación de un grupo sulfuro metálico puente a los tres átomos de rutenio ( $\mu_3\text{-S}$ ), y la coordinación, a dos centros metálicos, de un fragmento piridina; el cual está unido a través del átomo de nitrógeno N1 y del carbono C27, (que originalmente era base del S en el fragmento 2-mercaptopiridina-5- $\text{CF}_3$ ). También se observa la formación de un hidruro puente al único enlace Ru1-Ru2 presente y la presencia de solamente 6 grupos CO terminales, dos en cada átomo de rutenio. Se puede observar que el Ru3 se encuentra pentacoordinado con una geometría local de pirámide de base cuadrada, también se observa que no cumple con la regla de los 18 electrones, mientras que los

átomos de Ru1 y Ru2 presentan una geometría de octaedro distorsionado, de acuerdo a sus ángulos de enlace y cada átomo de rutenio (Ru1 y Ru2), ambos cumplen con la regla de los 18 electrones (tabla 2.10).



**Figura 2.44.** Estructura molecular del compuesto  $[Ru_3(CO)_6(\mu-H)(\mu_3-S)\{\mu_2-\kappa^2 N, C-NC_5H_3(CF_3)\}\{\mu_3-\kappa^4 P_2, C, C'-[PPh_2(CCH_3)PPh(C_6H_4)]\}]$  (**5b**).

**Tabla 2.9** Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto **5b**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
<b>Ru1-Ru2</b>	2.8129(13); [2.8098(13)]	Ru1-P1-C1	111.6(2); [112.0(2)]
<b>Ru2---Ru3</b>	3.996; [3.978]	Ru2-P2-C1	115.8(2); [113.5(2)]
<b>Ru1---Ru3</b>	4.067; [4.063]	P1-C1-P2	119.2(3); [119.8(3)]
<b>Ru1-S1</b>	2.399(5); [2.403(2)]	P1-Ru1-Ru2	95.38(6); [94.23(8)]
<b>Ru2-S1</b>	2.422(4); [2.425(3)]	P2-Ru2-Ru1	92.45(6); [93.91(8)]
<b>Ru3-S1</b>	2.482(5); [2.474(3)]	Ru1-S1-Ru2	71.4(1); [71.17(7)]
<b>Ru3-C1</b>	2.222(5); [2.223(5)]	Ru1-S1-Ru3	112.4(2); [112.78(13)]
<b>Ru3-C4</b>	2.036(5); [2.016(6)]	Ru3-S1-Ru2	109.2(2); [108.55(13)]
<b>Ru1-P1</b>	2.355(2); [2.375(3)]	C37-Ru3-S1	177.6(2); [178.18(19)]
<b>Ru2-P2</b>	2.328(2); [2.332(3)]	C38-Ru3-C1	174.0(2); [172.9(2)]
<b>Ru1-N1</b>	2.151(7); [2.163(6)]	C38-Ru3-C4	91.5(2); [90.0(6)]
<b>Ru1-C27</b>	2.08(2); [2.068(7)]	C38-Ru3-S1	90.0(2); [89.47(17)]
<b>C1-C2</b>	1.536(8); [1.535(7)]	C27-Ru2-P2	162.6(2); [164.5(2)]
<b>C3-C4</b>	1.411(7); [1.413(7)]	N1-Ru1-P1	164.2(2); [163.21(19)]
<b>C4-C5</b>	1.400(8); [1.409(8)]	Ángulos diedros (°)	
<b>C5-C6</b>	1.388(9); [1.385(8)]	P1-Ru1-Ru2-P2	-1.08; [-1.67]
<b>C6-C7</b>	1.38(1); [1.388(9)]	Ru2-Ru1-P1-C1	13.77; [12.18]
<b>C7-C8</b>	1.375(9); [1.384(9)]	Ru1-Ru2-P2-C1	12.31; [15.61]
<b>C8-C3</b>	1.400(8); [1.410(8)]	P1-C3-C4-Ru3	-4.7(6); [-5.8(8)]
<b>N1-C27</b>	1.34(2); [1.350(10)]	C3-P1-C1-Ru3	-45.1(3); [-45.8(3)]
<b>P1-C3</b>	1.807(6); [1.804(6)]	C1-P1-C3-C4	35.1(5); [36.1(6)]
<b>P1-C1</b>	1.831(5); [1.820(5)]	Ru1-N1-C27-Ru2	-1.70; [-1.8(6)]
<b>P2-C1</b>	1.802(5); [1.815(5)]		

\*[ ] Indica el valor obtenido de la colección a temperatura baja (-100 °C)

El átomo de azufre S1 se encuentra a 1.157 Å por arriba del plano formado por los tres átomos de rutenio. Las distancias de enlace Ru-S son todas diferentes y tiene valores más grandes que aquellas observadas para compuestos que contiene grupos  $\mu_3$ -S en cúmulos trinucleares de Ru que mantienen sus enlaces M-M [39], la distancias más

grande es Ru3-S1, esto debido a la ruptura de los dos enlaces Ru-Ru. La distancia de enlace Ru3-C1(C1-CH<sub>3</sub>) de 2.222(5) Å es más larga que la observada para la distancia Ru3-C4 del anillo ortometalado, de 2.036(5) Å.

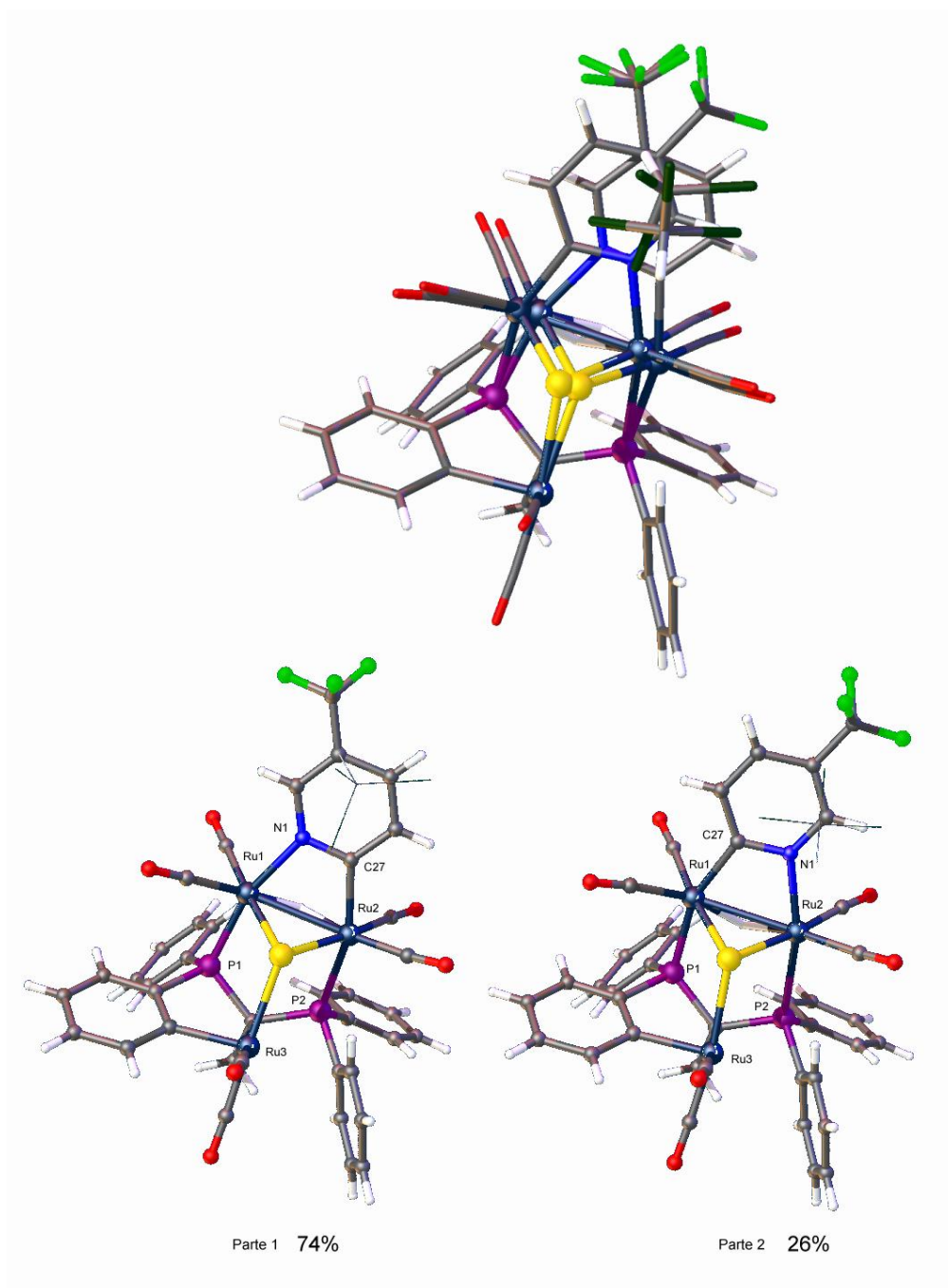
**Tabla 2.10.** Conteo de electrones para cada átomo de rutenio en el cumulo [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-H)(μ<sub>3</sub>-S){μ<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>N,C-NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)}{μ<sub>3</sub>-κ<sup>4</sup>P<sub>2</sub>,C,C'-[PPh<sub>2</sub>(CCH<sub>3</sub>)PPh(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]}] (**5b**).

M1	e <sup>-</sup>	M2	e <sup>-</sup>	M3	e <sup>-</sup>
Ru1	8	Ru2	8	Ru3	8
2CO	4	2CO	4	2CO	4
Ru-Ru	1	Ru-Ru	1	C1	1
P2	2	P2	2	C4	1
S1	1	S1	1	S1	2
N1	2	H1	1		
		C27	1		
<b>TOTAL</b>	18	<b>TOTAL</b>	18	<b>TOTAL</b>	16

M = Rutenio

Cabe mencionar que la estructura presenta un desorden en las posiciones de los átomos de rutenio en una relación 74/26. En donde el 74% de las veces el átomo de N1 se encuentra unido al Ru1 y el 26% se encuentra unido al átomo de Ru2. Adicionalmente el grupo -CF<sub>3</sub> presenta desorden sobre desorden en una relación 51/23 lo que da el 74% de la posición principal, ver figura 2.45. Además se tiene una molécula de CHCl<sub>3</sub> como disolvente, la cual se desdobra en 2 posiciones en una relación 58/42.





**Figura 2.45.** Estructura molecular del compuesto **5b** que muestra el desorden posicional.

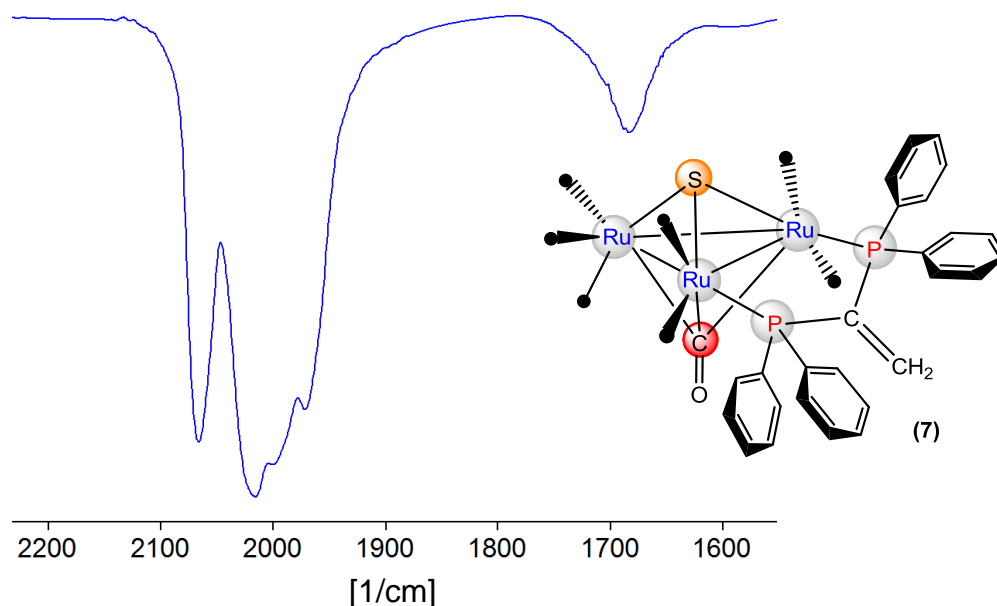
### 2.3.7 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**7**)

En la tabla 2.11 se muestran los datos de las bandas de vibración de carbonilos de los espectros de IR del compuesto **7**, en donde se observan 4 bandas de vibración para carbonilos terminales y una banda de vibración a frecuencia extremadamente baja, en  $1681\text{ cm}^{-1}$ , lo cual podría deberse a la presencia de un carbonilo puente a tres átomos metálicos. Cabe resaltar que el espectro de infrarrojo (Figura 2.46) obtenido para **7**, es similar, al espectro reportado en la literatura [44, 45] para el compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ , lo que sugiere que **7** podría ser isoestructural al compuesto ya descrito.

**Tabla 2.11:** Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, del compuesto **7**.

compuesto	IR $\nu\text{COcm}^{-1}$
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ ( <b>7</b> )	2066(m), 2017(mf), 1998(f), 1970(m), 1681(a).

En celdas de NaCl en ciclohexano, f (fuerte), mf (muy fuerte), h (hombro)



**Figura 2.46.** Espectro de infrarrojo del cúmulo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**7**) en la zona de carbonilos terminales y puente.

### 2.3.8 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (7)

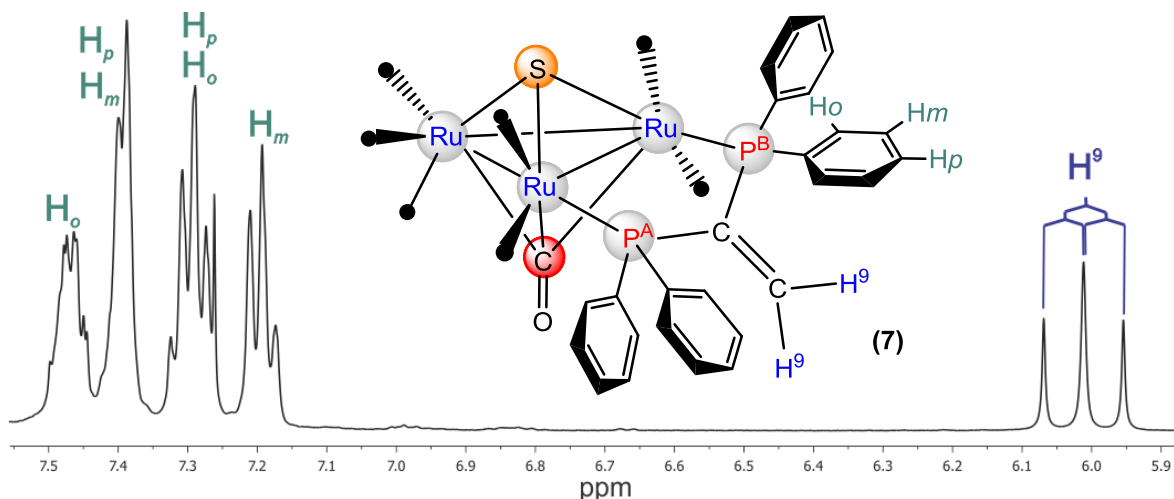
En la tabla 2.12, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto 7. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.47), se observa una señal múltiple en 7.47 ppm la cual corresponde a hidrógenos  $\text{H}_o$ ; en 7.39 ppm se observa una señal múltiple que fue asignada a los hidrógenos  $\text{H}_m$  y  $\text{H}_p$ ; en 7.29 ppm se observa una señal múltiple la cual fue asignada a hidrógenos  $\text{H}_o$  y  $\text{H}_p$ ; en 7.19 ppm se observa una señal triple que fue asignada a los hidrógenos  $\text{H}_o$ ; y finalmente en la zona de hidrógenos alifáticos se observa una señal doble de dobles en 6.01 ppm correspondiente a los hidrógenos  $\text{H}^9$ , la señal mostró acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a 3 enlaces.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.48) se observaron dos señales dobles, una señal en 71.8 ppm y otra en 61.6 ppm, las cuales corresponden a los fósforos no equivalentes ( $\text{P}^A$  y  $\text{P}^B$ ) ambas señales presentan acoplamiento entre sí a dos enlaces.

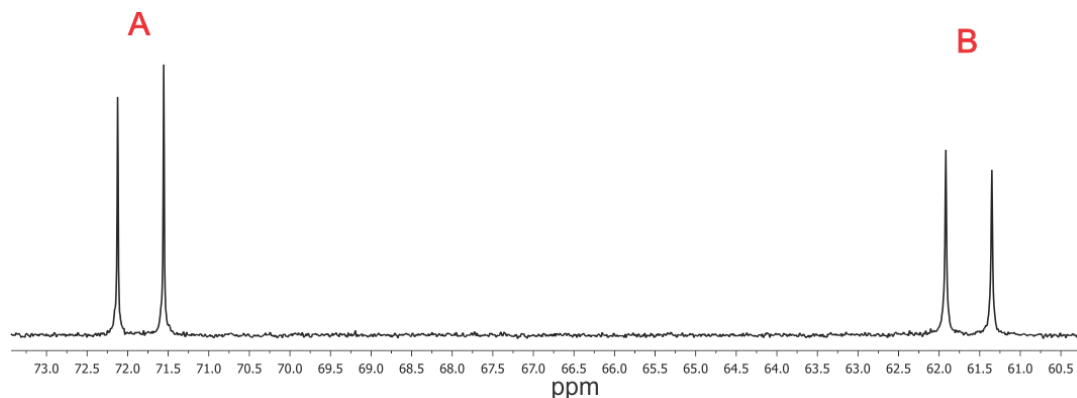
**Tabla 2.12.** Datos espectroscópicos de RMN del compuesto 7.

$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm), J(Hz)	$^{31}\text{P}$ $\delta$ (ppm), J(Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
		$\delta$ (ppm), J(Hz) $\{^1J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}\}$ $\{^2J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}\}$ $[^3J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}]$ $^4J^{13}\text{C-}^{31}\text{P}$	
7.47 (m, 4H, $\text{H}_o$ )	71.8(d, $\text{P}^A$ )	199.1 (s, CO)	131.2 (t, $\text{C}_i$ ) {24.0}
7.39 (m, 6H, $\text{H}_{m,p}$ )	61.6 (d, $\text{P}^B$ )	149.7(t, $\text{C}^8$ ) {25.4}	130.9(t, $\text{C}_p$ ) 1.0
7.29 (m, 6H, $\text{H}_{o,p}$ )	$^2J^{31}\text{P}^B\text{-}^{31}\text{P}^A=91.9$	136.8 (t, $\text{C}^9$ ) (3.5)	130.3(t, $\text{C}_p$ ) 1.0
7.19 (m, 4H, $\text{H}_m$ )		136.5(t, $\text{C}_i$ ) {25.9}	128.7 (t, $\text{C}_m$ ) [5.4]
6.01 (dd, 2H, $\text{H}^2$ )		133.6(t, $\text{C}_o$ ) (6.2)	128.4(d, $\text{C}_m$ ) [5.4]
$^3J^{1}\text{H-}^{31}\text{P}=22.9$		133.0 (t, $\text{C}_o$ ) (5.9)	
$^3J^{1}\text{H-}^{31}\text{P}=24.0$			

En  $\text{CDCl}_3$ . s(simple), d(doble), dd(doble de doble), t(triple), m(múltiple).



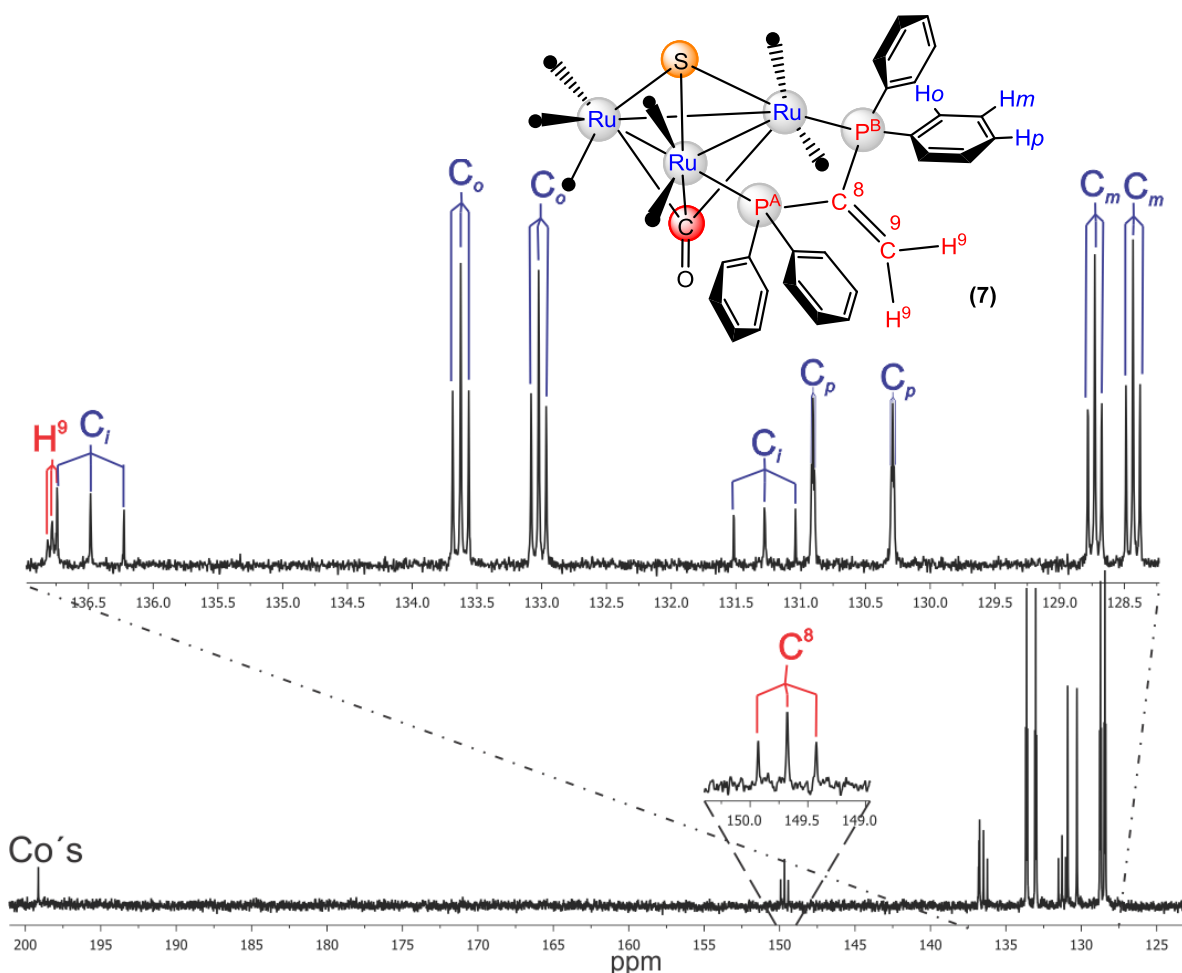
**Figura 2.47.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**7**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.



**Figura 2.48.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**7**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 2.49) del compuesto **7**, en la zona de carbonilos metálicos se observó una señal simple en 199.1 ppm asignada a los carbonos de los siete ligantes CO presentes en la molécula; en 149.7 ppm se observa una señal triple con una constante de acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a un enlace de 25.4 Hz asignada al carbono cuaternario  $\text{C}^8$ , en 136.8 ppm se encuentra igualmente una señal triple con acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a dos enlaces de 3.5 Hz la cual corresponde al carbono  $\text{C}^9$  del grupo  $=\text{CH}_2$  exocíclico.

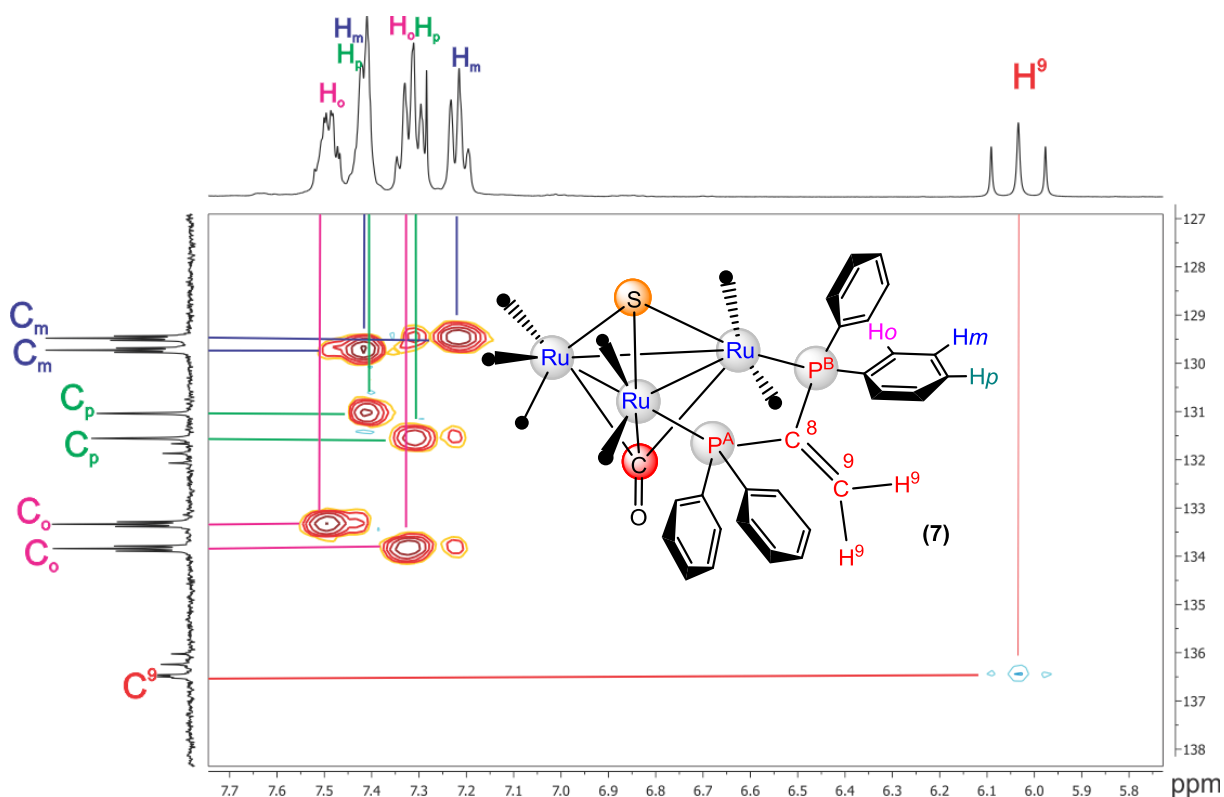
En la zona de carbonos aromáticos se observaron 6 señales triples en 133.6, 133.0, 130.9, 130.3, 128.7, y 128.4 ppm las con constantes de acoplamiento a dos, tres y cuatro enlaces con  $^{31}\text{P}$ , que corresponden a los átomos de carbono  $\text{C}_o$ ,  $\text{C}_m$ , y  $\text{C}_p$ ; en este mismo espectro también se observaron 2 señales triples en 136.5 y 131.2 ppm asignadas a los carbonos  $\text{C}_i$ , las cuales presentaron acoplamiento con  $^{31}\text{P}$  a un enlace



**Figura 2.49.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (7), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en los anillos aromáticos del ligante dppee y del carbono del grupo  $=\text{CH}_2$  exocíclico, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ . En donde se observó (Figura 2.50) que las señales en 7.39 y 7.19 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como  $\text{H}_m$  presentan correlación con las señales en 128.7, y 128.4, corroborándose la asignación de los carbonos  $\text{C}_m$ ; también se observó la correlación de las señales

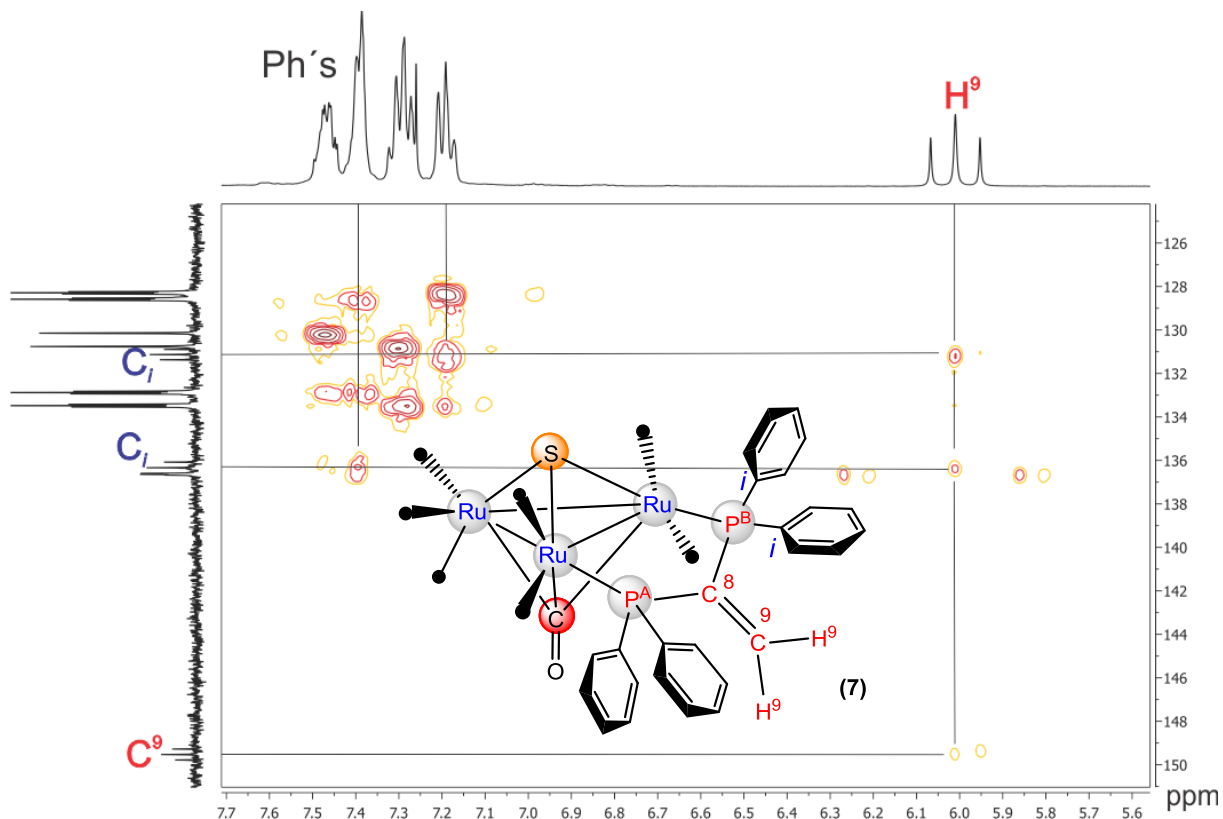
múltiples en 7.39 y 7.29 ppm correspondientes a los  $H_p$  con las señales en 130.9 y 130.3 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos  $C_p$ ; las señales en 7.47 y 7.29 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como  $H_o$  presentan correlación con las señales en 133.6 y 133.0 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos  $C_o$  y finalmente en este mismo experimento se observó la correlación de la señal triple en 6.01 ppm correspondientes a los hidrógenos  $H^9$  con la señal en 136.8 ppm, corroborándose la asignación del carbono  $C^9$ .



**Figura 2.50.** Espectro gHSQCAD del compuesto  $[Ru_3(CO)_7(\mu_3-S)(\mu_3-CO)(\mu-\kappa^2P_2-dppe)]$  (7), en  $CDCl_3$  y a t.a.

Para corroborar las asignaciones de los carbonos cuaternarios se llevó a cabo el experimento en 2D gHMBCAD  $^1H$ - $^{13}C$ . En el espectro gHMBCAD  $^1H$ - $^{13}C$  (Figura 2.51) se observa que la señal en 6.01 ppm, asignada a los hidrógenos  $H^9$  tiene correlación con la señal en 149.7 por lo que se confirma la asignación del carbono  $C^8$ , esta misma señal también presenta correlación a cuatro enlaces con las señales en 136.5 y 131.2 ppm por lo que se corrobora la asignación de los carbonos  $C_i$ . Además se observa una

correlación entre las señales de RMN de  $^1\text{H}$  de los anillos aromáticos en 7.39 y 7.19 y las señales de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en 136.5 y 131.2, de los carbonos  $\text{C}_i$ .

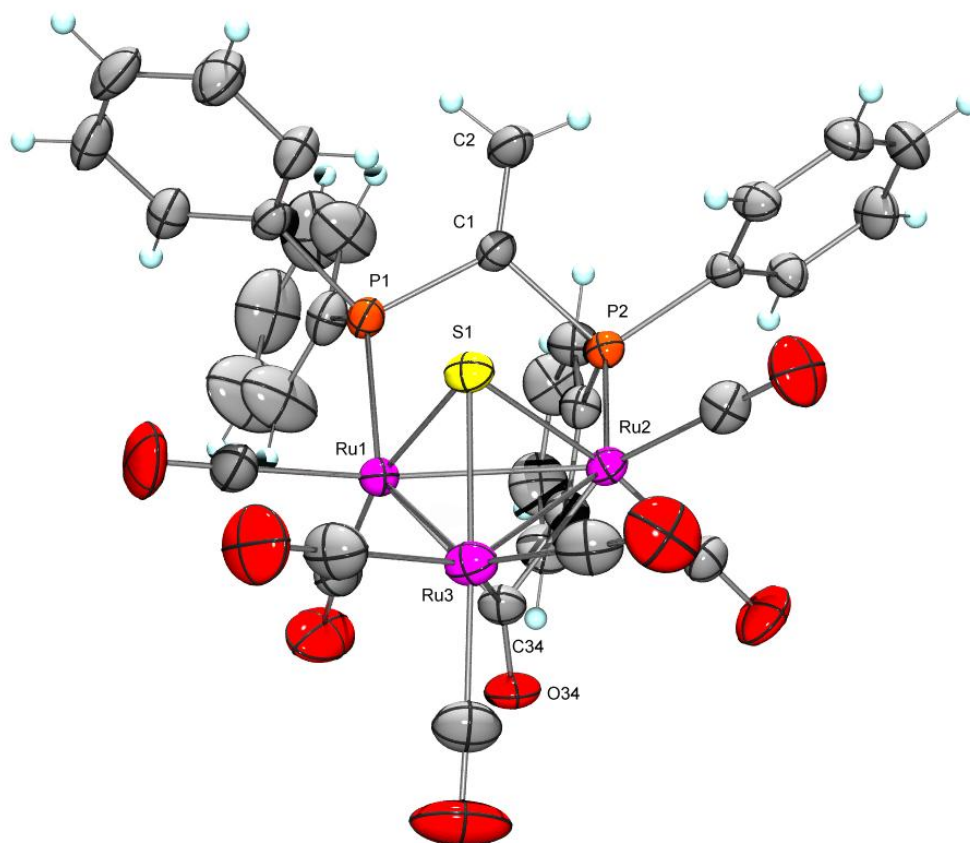


**Figura 2.51.** Espectro gHMBCAD del compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**7**), en  $\text{CDCl}_3$  y a t.a.

### 2.3.9 Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**7**)

La estructura del compuesto **7** en estado sólido fue determinada mediante un estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de cloroformo:pentano. La estructura molecular de **7** se muestra en la figura 2.52, en donde se puede observar que la estructura está formada por un triángulo de átomos metálicos el cual tiene un grupo sulfuro metálico enlazado de forma puente  $\mu_3$  a una cara del triángulo metálico, además de un grupo carbonilo puente enlazado igualmente  $\mu_3$  en la cara opuesta del triángulo metálico. También se puede observar que el ligante difosfina dppee se

mantiene coordinado de manera puente a dos átomos de rutenio a través de los dos átomos de fósforo.



**Figura 2.52.** Estructura molecular del compuesto  $[Ru_3(CO)_7(\mu_3-S)(\mu_3-CO)(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$  (**7**).

Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **7** se muestran en la tabla 2.13, en donde se puede observar que todas las distancias de enlace Ru-Ru son diferentes; en donde la distancia Ru1-Ru2 es la más larga, y es la que contiene a la dppee coordinada de manera puente. Las distancias de enlace Ru-S son todas diferentes, la distancia Ru1-S1 es la más corta. Por otro lado, las distancias de enlace Ru-C( $\mu$ -CO) tienen valores diferentes, 2.177(5), 2.122(5) y 2.236(5) Å, y son más largas que las distancias de enlace Ru-C(CO terminal) que tienen un promedio de 1.902 Å. Los átomos de fósforo se encuentran por encima del plano que contiene a los



tres átomos de rutenio, del mismo lado donde se encuentra el sulfuro puente, de acuerdo a sus ángulos diedros P1-Ru1-Ru2-Ru3 de 147.49° y P2-Ru2-Ru1-Ru3 de 166.99°, mientras que el P1 se encuentra a 1.254 Å por arriba del plano de los rutenios, el P2 solo se encuentra a una distancia de 0.520 Å. El átomo de azufre S1 se encuentra a 1.725 Å y el átomo de C1 del  $\mu_3$ -CO se encuentra a 1.456 Å alejados del plano de rutenios. La distancia de enlace C8-C9 con un valor de 1.318(6), es ligeramente menor que una distancia de enlace C=C (1.34 Å).

**Tabla 2.13** Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto 7.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru1-Ru2	2.8091(5)	Ru3-Ru1-Ru2	59.767(13)
Ru2-Ru3	2.7959(5)	Ru3-Ru2-Ru1	59.998(14)
Ru1-Ru3	2.8025(6)	Ru2-Ru3-Ru1	60.235(13)
Ru1-S1	2.360(1)	P1-Ru1-S1	87.99(4)
Ru2-S1	2.372(1)	P2-Ru2-S1	97.02(4)
Ru3-S1	2.365(1)	P1-Ru1-Ru2	96.79(3)
Ru1-C34	2.177(5)	P1-Ru1-Ru3	141.54(4)
Ru2-C34	2.122(5)	P2-Ru2-Ru1	85.78(3)
Ru3-C34	2.236(5)	P2-Ru2-Ru3	143.58(3)
Ru1-P1	2.3509(13)	Ru1-S1-Ru2	72.84(4)
Ru2-P2	2.3135(12)	Ru1-S1-Ru3	72.76(4)
C1-C2	1.318(6)	Ru3-S1-Ru2	72.35(4)
Ángulos diedros (°)		Ru1-C34-Ru3	78.83(17)
P1-Ru1-Ru2-Ru3	147.49	Ru2-C34-Ru1	81.58(17)
P2-Ru2-Ru1-Ru3	166.99	Ru2-C34-Ru3	79.76(17)

## CONCLUSIONES

- La reacción entre el compuesto **2** y el ligante dppee dio lugar a la formación del compuesto **3** con rendimientos moderados, mientras que la reacción del compuesto **1** con el ligante dppee en presencia del catalizador di aniónico de la benzofenona permitió mejorar el rendimiento del compuesto **3**; en ambas reacciones se lleva a cabo la sustitución de dos ligantes CO por el ligante dppee.
- Se sintetizaron a los compuestos análogos **4a** y **4b** a partir de la reacción entre el cúmulo **3** y los ligantes HSPyCH<sub>3</sub> o HSPyCF<sub>3</sub> respectivamente en THF a una temperatura de 55-60°C, los cuales contienen al ligante dppee coordinado de manera puente y a los ligantes mercaptopiridina (HSPyCH<sub>3</sub> o HSPyCF<sub>3</sub>) coordinados a través del átomo de azufre de manera puente además de la formación de un hidruro.
- Se llevó a cabo la reacción entre el cúmulo **3** y los ligantes HSPyCH<sub>3</sub> o HSPyCF<sub>3</sub> respectivamente, utilizando el mismo disolvente (THF) pero bajo condiciones de reacción más fuertes, aumentando la temperatura de reacción a 70-75°C y durante cinco horas, lo que favorece la formación de los compuestos **5a**, **6a**, y **7** o **5b**, **6b** y **7** respectivamente.
- Las condiciones de reacción fuertes (70-75°C), empleadas en la formación de los compuestos **5a**, **6a**, y **7** o **5b**, **6b** y **7**, permiten que se lleve a cabo la desulfuración de las mercaptopiridinas correspondientes.
- Fue posible determinar la estructura molecular en estado sólido del compuesto **5b** por difracción de rayos X de monocristal, lo cual permitió confirmar la

ortometalación de uno de los anillos del ligante difosfina, así como del fragmento piridina y la metalación del carbono que está unido a los dos átomos de fósforo, adicionalmente se pudo determinar la formación de un sulfuro y con la consecuente ruptura de dos enlaces Ru-Ru en el cúmulo metálico.

- También fue posible determinar la estructura en estado sólido del compuesto **7** por difracción de rayos X de monocristal, lo cual permitió confirmar la formación de un sulfuro y de un carbonilo puente a los tres átomos de rutenio. Con todo lo anterior se pueden establecer los patrones de reactividad de los ligantes mercaptopiridina utilizados dependiendo de las condiciones de reacción usadas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### **Materiales y reactivos**

- Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando técnicas convencionales Schlenk. La evaporación de disolventes se realizó a presión reducida en una línea de doble vacío-nitrógeno.
- El material de vidrio y cánulas empleado en las reacciones fue previamente lavado con acetona y secado en la estufa a 100 °C durante 12 horas, para asegurar las mejores condiciones anhidras.
- Los disolventes empleados, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y hexano, fueron secados utilizando hidruro de calcio como agente desecante, el acetonitrilo fue secado empleando pentóxido de fósforo como agente desecante y finalmente el THF fue secado con benzofenona y sodio metálico. Los disolventes se dejaron en agitación por 12 horas con sus respectivos agentes desecantes, previo a su posterior destilación y recuperación.
- Los reactivos empleados son grado reactivo de la marca Aldrich y fueron utilizados sin requerir ningún tipo de purificación a excepción del (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO el cual se purificó y seco de acuerdo a la técnica reportada. [49]

### **Equipos e instrumentación**

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X de monocristal y espectrometría de masas de alta resolución.

- Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system, empleando una película en celdas de NaCl.
- Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se obtuvieron en los equipos Varian de 400 MHz y Bruker de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich.

- Los espectros de masas de los compuestos fueron obtenidos en un espectrómetro (HR-LC 1100/MDS TOF Agilent Technology equipment) en Cinvestav México.
- El análisis estructural en estado sólido de los compuestos **5a** y **7**, se realizó en un difractómetro Xcalibur, Atlas, Gemini. El refinamiento de las estructuras se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL.

### Preparación del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**2**)

En un matraz Schlenk se disolvieron 50.0 mg (0.078 mmol) de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (**1**) en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 4 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  bajo atmósfera de nitrógeno y en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. En un vial se prepara una solución de  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  (11.7mg, 0.156 mmol) en 5 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , y se coloca vía cánula a un embudo de adición a presión igualada, previamente colocado en el Schlenk. El sistema se coloca en un ultra enfriador a  $-73^\circ\text{C}$  y se deja alcanzar la temperatura durante aproximadamente 15 min, la solución inicialmente roja se torna de color amarillo. A continuación se adiciona la solución de  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  en un goteo lento durante 25 min. Una vez completada la adición del  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  el sistema se deja alcanzar la temperatura ambiente, lo que permite la síntesis de compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$  (**2**) con un 98.0% de rendimiento.

### Preparación del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{2-}$

En un matraz balón de 100 mL se adicionaron 10 mL de THF recién secado, seguido de 4.5 mg (0.25 mol) de benzofenona y tres placas pequeñas de sodio metálico, la mezcla se dejó agitar en atmósfera de nitrógeno, hasta la obtención de una solución morada, indicativo de la presencia del catalizador  $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{2-}$ .

### Síntesis del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{dppee})]$ ; dppee=1,1-bis(difenilfosfino)etileno (**3**)

#### Método A:

A la mezcla de reacción del compuesto **2** se le adicionaron *in situ* 30.8 mg (0.078 mmol) del 1,1-bis (difenilfosfino) etileno, en una estequiometria 1:1 y se dejó en agitación durante 1 hora. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna; la primera fracción de color amarillo fue eluída con hexano, que correspondió al  $[\text{Ru}_3\text{CO}_{12}]$  (**1**) (3.7 mg, 7.4%) que no reaccionó, la segunda fracción de color rojo se recuperó utilizando una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80:20) como eluyente, que corresponde al producto principal  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$  (**3**) (34.0 mg, 44.6%) y finalmente la tercera y cuarta fracción que corresponden a compuestos minoritarios que no fueron caracterizados.

#### Método B:

En un matraz balón de 100 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disolvieron 50.0 mg (0.078 mmol) de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (**1**) en 15 mL de THF y se dejó disolver a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, a la solución se le agregaron 8 gotas del catalizador  $[\text{Ph}_2\text{CO}]^2$ , enseguida se le agregaron 34.0 mg (0.086 mmol) del ligante dppee, estequiometria 1:1. e inmediatamente se le agregan 7-10 gotas más del catalizador, se dejó en agitación por 10 min; el cambio de coloración de naranja a rojo/vino en la solución es instantáneo. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80:20) como eluyente, donde la primera fracción de color amarillo correspondió al  $[\text{Ru}_3\text{CO}_{12}]$  (1.0 mg, 2.0%) que no reaccionó, la segunda fracción de color rojo correspondió al producto principal  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$  (**3**) (52.1 mg, 69.0%) y finalmente la tercera fracción corresponde a un compuesto minoritario que no fue caracterizado.

### Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4a**)

En un matraz balón de 50 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven 30.0 mg (0.031 mmol) de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$  (**3**) y 3.9 mg (0.031 mmol) de 2-mercapto-6-metilpiridina ( $\text{HSPyCH}_3$ ) en 10 mL de THF, se coloca un refrigerante de espiral y se calienta a una temperatura de 55-60°C durante una hora, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a naranja. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en capa fina, utilizando una mezcla hexano:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70:30 v/v) como eluyente. Se obtuvieron 5 fracciones, la segunda, cuarta y quinta fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la primera fracción corresponde a materia prima que no reaccionó (**3**) (3.8 mg, 12.5%) y la tercera fracción corresponde al compuesto  $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4a**) (11.6 mg, 35.6%),

	HR-MS (ESI-TOF) [M]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
<b>4a</b>	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{NO}_8\text{P}_2\text{SRu}_3$	1051.829234	1051.8294	0.171274

### Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**4b**)

En un matraz balón de 50 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven 30.0 mg (0.031 mmol) de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$  (**3**) y 5.6 mg de 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina ( $\text{HSPyCF}_3$ ) en 10 mL de THF, se coloca un refrigerante de espiral y se calienta a una temperatura de 55-60°C durante una hora, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a naranja.

La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla hexano:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70:30 v/v) como eluyente. Se obtuvieron seis fracciones, la primera, cuarta, quinta y sexta fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la segunda fracción corresponde a materia prima que no reaccionó (**2**) (5.8 mg, 19.2%) y la tercera fracción correspondió al compuesto  $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{S-SpyMe})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$  (**4b**) (8.7 mg, 25.4%)

### Síntesis de los compuestos 5a, 6a y 7

En un matraz balón de 50 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven 30.0 mg (0.031 mmol) de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$  (**2**) y 3.9 mg (0.031 mmol) de 2-mercapto-6-metilpiridina en 10 mL de THF, se coloca un refrigerante de espiral y la solución se pone bajo reflujo a 70-75°C durante cinco horas, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a naranja.

La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla hexano:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60:40 v/v) como eluyente. Se obtuvieron 7 fracciones, la primera, segunda, tercera y séptima fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la quinta fracción corresponde al compuesto **6a** (9.2 mg, 33.7%), la sexta fracción corresponde al compuesto **7** (3.6 mg, 12.3%), posteriormente la cuarta fracción fue re-purificada mediante cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :éter (60:30:10 v/v) como eluyente donde se obtuvieron dos fracciones, la fracción 4.1 corresponde al compuesto (**5a**) (3.0 mg, 9.7 %) mientras que la fracción 4.2 no fue identificada.

	HR-MS (ESI-TOF) [M]	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
<b>5a</b>	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{NO}_6\text{P}_2\text{SRu}_3$	995.840502	995.8406	0.047469
<b>7</b>	$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{P}_2\text{SRu}_3$	958.771385	958.7750	3.736474

### Síntesis de los compuestos 5b, 6b y 7

En un matraz balón de 50 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven 30.0 mg (0.031mmol) de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$  y 5.6 mg (0.031mmol) de 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina en 10 mL de THF, se coloca un refrigerante de espiral y la mezcla se pone bajo reflujo a 70-75°C durante cinco horas, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a naranja.

Al término de la reacción la solución se evapora a presión reducida. La mezcla de reacción se purifica mediante cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla



hexano: diclorometano (70:30 v/v) como eluyente. Se obtuvieron 5 fracciones, la segunda y tercera fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la segunda fracción corresponde a materia prima que no reaccionó (**2**) (5.8 mg, 19.2%), la cuarta fracción corresponde a la mezcla de los compuestos **5b** (9.8 mg, 30.4%) y **6b** (4.3 mg, 14.6%), los cuales fueron medidos espectroscópicamente en RMN) y finalmente la fracción 5 corresponde al compuesto **7** (4.1mg, 13.9%).

## REFERENCIAS

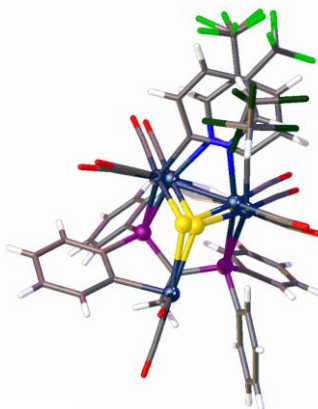
- [1] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry*; Harper Collins Collage Publishers, **1993**, pp 623
- [2] [http://chem.libretexts.org/Core/Inorganic\\_Chemistry/Organometallic\\_Chemistry/Introduction\\_to\\_Organometallic\\_Chemistry/What\\_is\\_Organometallic\\_Chemistry%3F](http://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Organometallic_Chemistry/Introduction_to_Organometallic_Chemistry/What_is_Organometallic_Chemistry%3F)
- [3] Douglas, B. E., Alexander, J. J.; *Conceptos y modelos de química inorgánica*, Editorial reverté España, **1994**, pp 387.
- [4] R. H. Crabtree, E. P. Fajarnes; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons,inc., publications, **2009**, pp 19-20, 397-398, 435.
- [5] Dyson, P. J., McIndoe, J. S.; *Transition metal carbonyl cluster chemistry*; University of Cambridge, UK, **2000**, pp 1,2,19.
- [6] Cotton, F. A.: *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20, 389.
- [7] Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R.; *Metal clusters in chemistry*; Wiley-VCH: Alemania, **1999**, pp 1-9
- [8] Shriver, D. F., Kaesz, H. D., Adams, R. D.; *The Chemistry of Metal Clusters Complexes*; Ed. VCH Publisher, New York, EUA, **1990**, pp 15-28, 78- 123-129, 252, 258.
- [9] Mingos, D. M. P., Wallis, D. J.; *Introduction to Cluster Chemistry*; Prentice Hall, Inc, New Jersey, EUA, **1990**, pp. 13-46, 87, 91, 261.
- [10] Gonzalez-Moraga, G.; *Cluster Chemistry: Introduction to the Chemistry of Transition Metal and Main Group Element Molecular Clusters*; Springer Science & Business Media, **1993**, pp 55,56.
- [11] Miesler, G. L, Tarr, D. A.; *Inorganic Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed. Prentice Hall, Inc., **1999**, pp 127,343, 344.

- [12] Astruc, D.; *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer Science & Business Media, **2007**, pp 41-43.
- [13] Cotton, F. A., Wilkinson, G.; *Química inorgánica avanzada*; Ed. Limusa, Mexico, **1999**, pp 112-115, 1290-1296.
- [14] Verkade, J. G., Quin, L. D.; *Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis*; VCH publishers, Florida, EUA, **1987**, pp 547.
- [15] Scherer, J., Jungmann, H; *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 208,153.
- [16] Kandala, S., Richmond, M. G., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5976.
- [17] Shariff E. K., K.M. Abdul Malik, Elias Molla M., & Abdul Mottalib; *J. Organomet.Chem.*; **2000**, 616, 157.
- [18] Yat-Kun Au, Kung-Kai Cheung and Wing-Tak Wong; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1995**, 228, 267.
- [19] Shen J. K., Shy, Y.L., Gao, Y. C., Shi, Q. Z., Basolo, F.; *Coord. Chem. Rev*, **1993**,128,69.
- [20] Shariff, E., & Hogarth, G.; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253,1285.
- [21] Connelly, N. G., Geiger, & W. E.; *Chem. Rev.*, **1996**, 96,877.
- [22] Bin Shawkataly, O., Syaida, S., Mustaqim M., & Abdul, I.; *Polyhedron*, **2016**, 117, 193.
- [23] Bruce, M.I., Hambley, T.W., Nicholson, B.K., & Snow, M. R.; *J. Organomet. Chem*, **1982**, 235, 83.
- [24] Lozano Diz, E., Neels, A., Stoeckli-Evans, H., & Süss-Fink, G.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 2771.
- [25] Chacon, S.T., Cullen W.R., Bruce, M. I., Bin Shawkata, O., Einstein, F W B., Jones, R. H., & Willis, A. C; *Can. J. Chem.*, **1990**, 68, 2001.

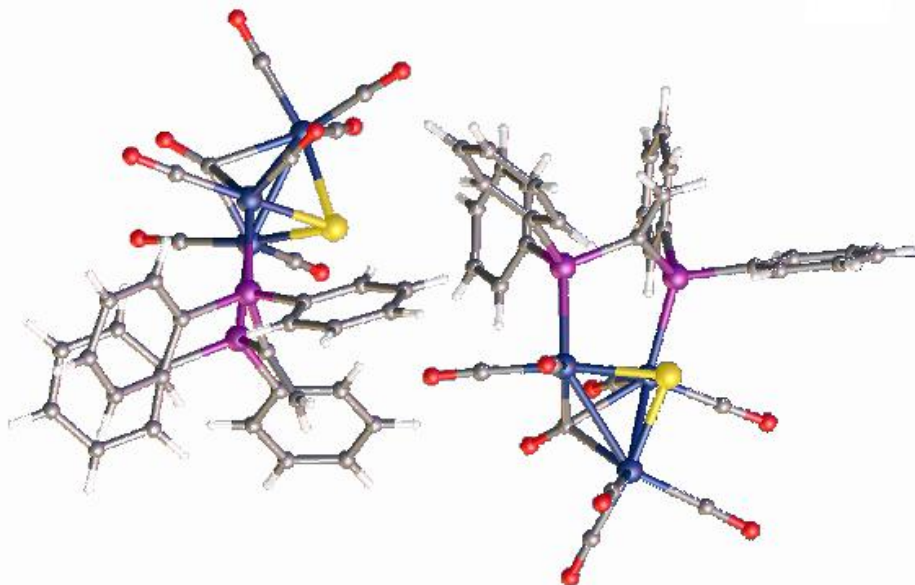
- [26] Cotton, F.A., & Hanson, B.E., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3369.
- [27] Torabi, A., Humphreys, A., Koutsantoinis, G., Skeleton, B., & White, A., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655, 227.
- [28] Sánchez Cabrera, G., García Báez, E. V., & Rosales Hoz, M. J.; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 599, 313.
- [29] Bruce, M.I., Matisons, J.G., Nicholson, B.K.; *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 247, 321.
- [30] William H. Watson, Tao Chen, Michael G. R.; *J. of Chem. Crystallography*, **2004**, 247, 797.
- [31] Shariff E. Kabir, K.M. Abdul Malik, Elias Molla M., & Abdul M.; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 616, 157
- [32] Deeming, A., Hardcastle, K. I., & Karim, M.; *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4792.
- [33] Jeannin, S., Jeannin, Y., & Lavigne, G.; *Inorg. Chem.*, **1978** 17, 2103
- Triruthenium and Triosmium Carbonyl Cluster Complexes Containing Deprotonated
- [34] Cabeza, J. A., del Río, I., García Granda, S., Riera, V. & Suárez, M., *Organometallics*, **2002**, 21, 2540.
- [35] Cabeza, J. A., del Río, I., Pérez-Carreño, E., & Pruneda, V., *Organomet.*, **2011**, 30, 1148.
- [36] Cifuentes, M. P., Humphrey M. G., Skelton B. W., & White, A. W.; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, 201.
- [37] Hernández-Cruz, M. G., Zuno-Cruz, F. J., Alvarado-Rodríguez, J. G., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M., Salazar, V., & Sánchez-Cabrera, G.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2177.
- [38] Kabir, S.E, Abdul Malik, K.M, Edward Rosenberg, Rosenberg, E., Siddiquee, T. A. *Inorg. Chem. Comm.*, **2000**, 3, 140.

- [39] Hernández-Cruz, M. G., Sánchez-Cabrera, G., Hernández-Sandoval, M., Leyva, M. A., Rosales-Hoz, M. J., Ordoñez-Flores, B. A., Salazar, V., Guevara-Lara, A., Zuno-Cruz, F. J., *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2177.
- [40] Hernández-Cruz, M. G., **2012**, Tesis doctoral. “*Estudio de la coordinación de ligantes aminosulfurados con cúmulos tri- y tertanucleares de rutenio*”, UAEH. México.
- [41] Dilshad, R., Hanif K. M., Hursthouse M. B., Kabir, S.E., Abdul Malik, K.M, Rosenberg, E.; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 100.
- [42] Lukan, N., Bonnet, J. J., & Ibers, J. A. *Organometallics*, **1988**, 7, 1538.
- [43] Begum, N., Hyder, M. I., Hassan, M. R., Kabir, S. E., Bennett, D. W., Haworth, D. T., Siddiquee, T. A., Rokhsana, D., Sharmin, A., Rosenberg, E.; *Organometallics*, **2008**, 27, 1550.
- [44] Syed J. A., Hyder, M. I., Shariff E. K., Miah, M. A., Deeming, A. J., Nordlander, E.; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 309.
- [45] Azam, K. A., Hanif, K. M., Ghosh, A. C., Kabir, S. E., Karmakar, S. R., Malik, K. M. A., Parvin, S., Rosenberg, E.; *Polyhedron*, **2002**, 21, 885.
- [46] Pérez Sánchez, S. G., **2013**, Tesis De licenciatura. “*activación de enlaces P-C por hidrogenación térmica y su reactividad con el ligante 3,5-bis(trifluorometil)bencentiol del cúmulo trinuclear [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(dppee)]*”, UAEH. México.
- [47] Harding, M. M., Maginn, S., J., Smith A. K. :Acta Cryst, **1988**. 44,237
- [48] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson y M. R. Snow; *J Organomet Chem.* **1982**, 235, 83.
- [49] D. D. Perrin & L. W. F. Armarengo, *Purification of laboratory Chemicals*; 3 ed.; Pergamon press **1998**.

# APÉNDICE

Estructura del compuesto **5b**.**Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 5b.**

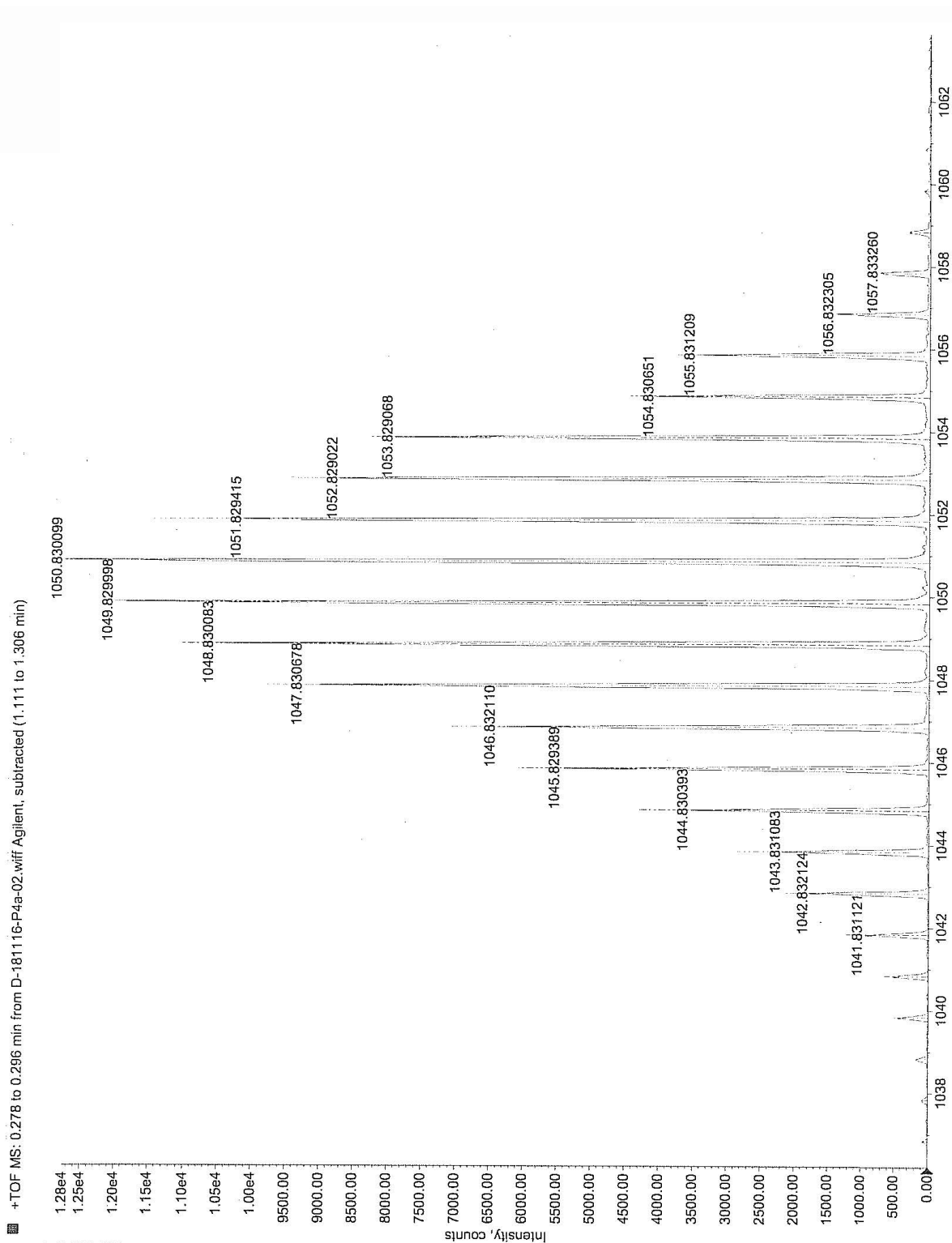
Fórmula empírica	$C_{39}H_{27}NO_6F_3P_2SCl_3Ru_3$	
Peso molecular	1166.17	
Tamaño del cristal $mm^3$	0.40 x 0.30 x 0.10	0.405 x 0.235 x 0.102
Color y forma del cristal	Prisma amarillo	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P-1$	
Dimensiones de la celda (Å y °)	$a = 9.9465(2)$ $\alpha = 90.648(2)$	$a = 9.8272(3)$ $\alpha = 90.6105(12)$
	$b = 13.1992(2)$ $\beta = 103.453(2)$	$b = 12.9768(4)$ $\beta = 103.2863(12)$
	$c = 17.0932(3)$ $\gamma = 100.340(2)$	$c = 16.9693(5)$ $\gamma = 100.8077(11)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2143.77(7)	2065.47(11)
Z	2	
Densidad calculada $\rho$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.807	1.875
Coefficiente de Absorción $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	11.845	1.466
F (000)	1144.0	
Difractorómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini	Bruker APEX-II CCD
Radiación y longitud de onda	$CuK\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ )	$MoK\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Temperatura [K]	293(2)	100 (2) K
Intervalo de índice	$-12 \leq h \leq 12$ , $-15 \leq k \leq 16$ , $-21 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 12$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-22 \leq l \leq 22$
Rango $2\theta$ para los datos colectados [°]	6.818 a 148.99	1.966 a 27.445
Reflexiones colectadas	27811	36066
Reflexiones independientes o únicas	8723 [R <sub>int</sub> = 0.0342, R <sub>sigma</sub> = 0.0311]	9434 [R(int) = 0.0234]
Datos / restricciones / parámetros	8723 / 1194 / 786	9434 / 1922 / 874
GOOF en F <sup>2</sup>	1.204	1.350
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0515$ , $wR_2 = 0.1234$	$R_1 = 0.0501$ , $wR_2 = 0.1119$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0549$ , $wR_2 = 0.1254$	$R_1 = 0.0525$ , $wR_2 = 0.1128$
Dif. más larga Max/Min/ eÅ <sup>-3</sup>	0.74/-0.60	1.274/-1.172



Estructura del compuesto 7.

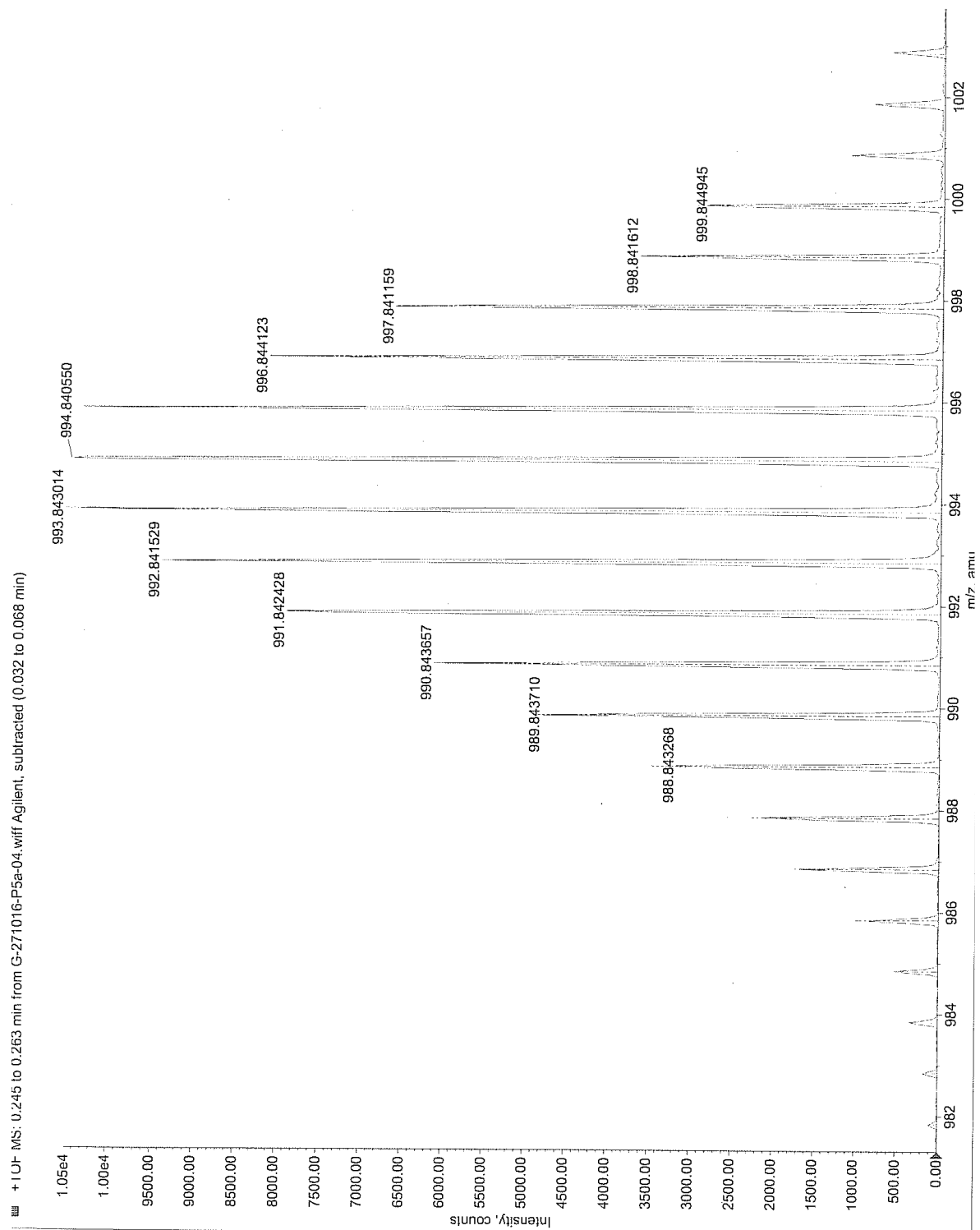
**Tabla A2: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 7.**

Fórmula empírica	C <sub>68</sub> H <sub>44</sub> O <sub>16</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> ClRu <sub>6</sub>
Peso molecular	1911.45
Tamaño del cristal	0.5 × 0.45 × 0.06 mm <sup>3</sup>
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Dimensiones de la celda	a. = 13.2779(4) Å b = 13.8929(5) Å    β = 94.548(3)° c = 38.3371(15) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	7049.7(4)
Z	4
Densidad calculada ρ [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.801
Coefficiente de Absorción μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.468
F (000)	3744.0
Difractómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	294
Intervalo de índice	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -47 ≤ l ≤ 47
Rango 2θ para los datos colectados [°]	5.96 a 52.744
Reflexiones colectadas	180519
Reflexiones independientes o únicas	14401 [R <sub>int</sub> = 0.0944, R <sub>sigma</sub> = 0.0455]
Corrección por absorción	1.062
Datos / restricciones / parámetros	14401 / 0 / 865
GOOF en F <sup>2</sup>	1.094
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0418, wR <sub>2</sub> = 0.0650
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0731, wR <sub>2</sub> = 0.0748
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ <sup>-3</sup>	0.67/-0.56

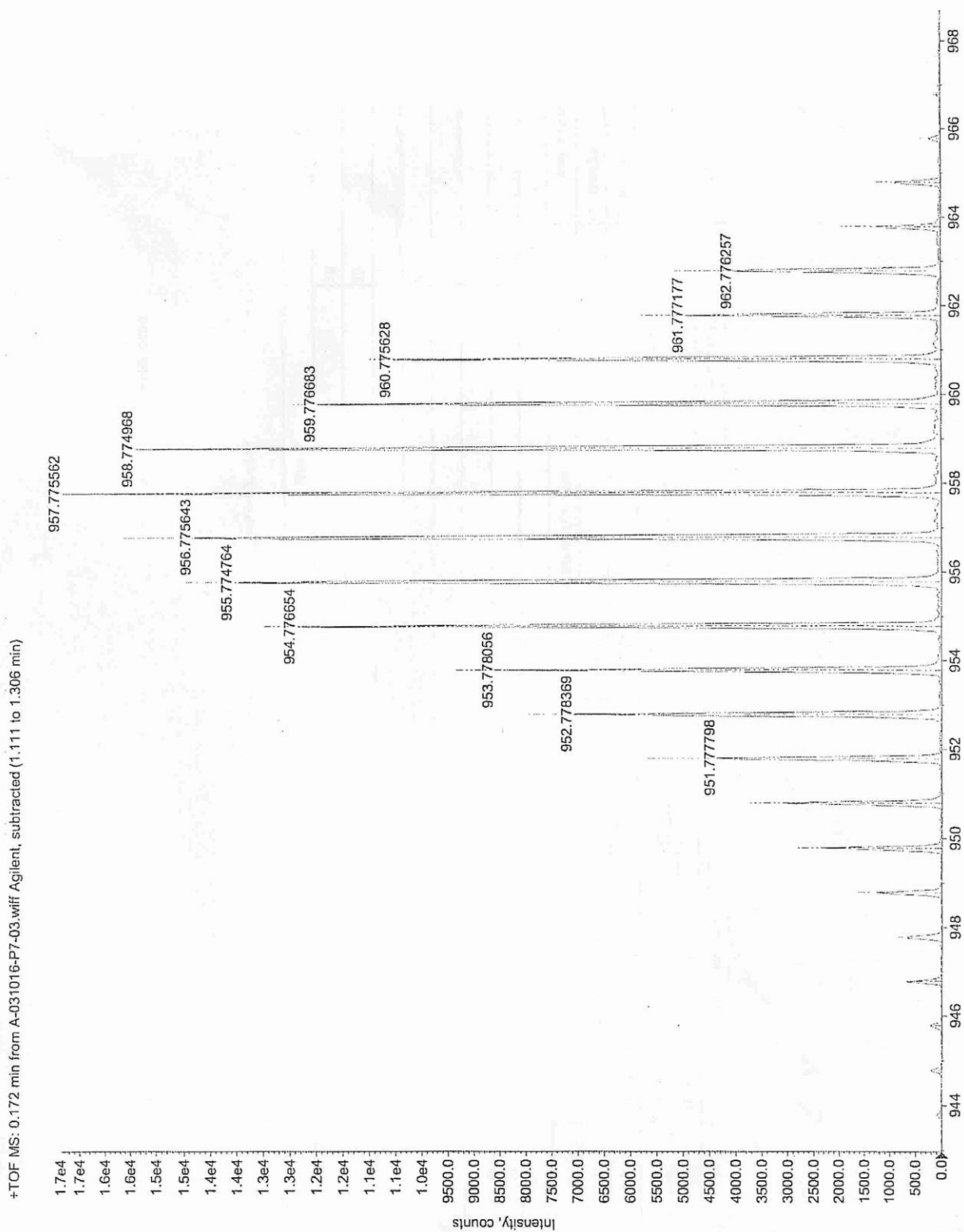


Espectro de masas del compuesto **4a**.





Espectro de masas del compuesto **5a**.



Espectro de masas del compuesto 7.