



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE CÚMULOS CARBONÍLICOS
DE RUTENIO CON LIGANTES FOSFINA Y TIIOUREA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN QUÍMICA

PRESENTA

THANIA ALEXANDRA FERREIRA GARCÍA

ASESORES: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2015



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Licenciatura en Química

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química **Thania Alexandra Ferreira García**, quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio de la reactividad de cúmulos carbonílicos de rutenio con ligantes fosfina y tiourea**" 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:	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
PRIMER VOCAL:	Dr. Francisco Javier Zuno Cruz
SEGUNDO VOCAL:	Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
TERCER VOCAL:	Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza
SECRETARIO:	Dra. Verónica Salazar Pereda
PRIMER SUPLENTE:	Dra. Gloria Sánchez Cabrera
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 17 de agosto de 2015.

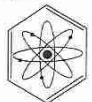
Dra. Susana Rojas Lima
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICAS

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma,
Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218
quimica.icbi@uah.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 el apoyo financiero del:

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.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes congresos de Química.

“5th International Workshop “Recent Advances in Chemistry” con el trabajo titulado: Síntesis de sales de imidazolio no simétricas. Trejo Maldonado, Melisa; Ferreira García, Thania A.; Zuno-Cruz Francisco J.; Alvarado-Rodríguez José G.; Sánchez Cabrera, Gloria. Universidad de Colima, Colima, México del 29 al 31 de agosto de 2012.

“Encuentro de Química Inorgánica 2013” con el trabajo titulado: Reacciones de sustitución nucleofílica en cúmulos trinucleares de rutenio con el ligante 1-etinilciclohexeno coordinado. Ferreira García, Thania A.; Munguía Lara, Abril I.; Zuno Cruz, Francisco J.; Alvarado Rodríguez, José G.; Sánchez Cabrera, Gloria. Complejo Cultural Universitario de la BUAP. Puebla, Puebla, México del 25 al 28 de junio del 2013.

“Simposio de Química Heterocíclica, en honor al 30 aniversario de la Dra. Angelina Flores Parra” con el trabajo titulado: Síntesis de tioureas disustituidas y su reactividad con cúmulos trinucleares de rutenio. Ferreira García, T. Alexandra; Trejo Maldonado, Melisa; Alvarado Rodríguez, José G.; Zuno Cruz, Francisco. J.; Sánchez Cabrera, Gloria. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., México, D.F., México el 28 y 29 de mayo del 2015.

Dedicatorias

¶ mi tía Lupi, porque a pesar de que ya no estás a mi lado físicamente, nunca me has dejado sola y a pesar de todo me apoyaste durante toda la vida, porque a pesar de las travessuras y los enojos nunca me perdiste la paciencia y la fe en lo que podía lograr.

¶ mi mamá porque gracias a todo el esfuerzo que has hecho durante toda mi vida me has dado lo mejor y gracias a eso estoy aquí hoy y por todo el amor que me das, porque a pesar de las diferencias de pensamiento siempre serás mi mami.

¶ mi abue Walterio, porque siempre me dio los ánimos para hacer las cosas, y por contagiarme su entusiasmo siempre,

¶ mi abue Mati porque desde que tengo memoria siempre has estado pendiente de mí y me has llenado de amor.

¶ José Luis, mi mayor inspiración y uno de los más grandes motivos que tengo para lograr mis objetivos y mirar siempre hacia adelante. Porque una vez me dijiste que el amor no es mirarse el uno al otro, si no, mirar juntos en la misma dirección.

¶ mis amigas Nan, Meli y Andy porque siempre están ahí aunque no las pueda ver.

Agradecimientos

Al Dios, por haberme guiado y haberme permitido alcanzar un sueño más, porque a pesar de los momentos difíciles, me dio la fortaleza de seguir adelante.

Al mi mamá por haber dado todo para darme lo mejor y por ayudarme a realizarme en el ámbito personal y profesional

Al mis amores, mi mamá, Lupi, y mis abuelos Mati y Walterio por el apoyo incondicional en todo momento y a mis decisiones, por nunca dejarme sola, por todo el amor, el cuidado, la compañía, el apoyo y las sonrisas que me han brindado siempre. Por ser el motor que le da sentido a mi vida.

Al José Luis, por ser la gasolina que le da energía a ese motor, porque nunca me has dejado sola y porque juntos hemos aprendido muchas cosas y hemos crecido de la mano, Gracias por tanto amor incondicional, por todo el apoyo que me das, y por hacer de cada día un motivo más para sonreír.

Al la familia Rosano Vera, por abrirme las puertas de su casa y considerarme parte de su familia, por siempre creer en mí.

Al mis mejores amigas, Andy, Nan, Meli, y mi prima Crili que han llenado de momentos felices mi vida y han estado ahí también en los momentos más difíciles, por hacer de este trayecto una experiencia increíble e inolvidable.

Al todos los profesores del AAQ que me compartieron todo su conocimiento durante la carrera, porque gracias a todos también aprendí un poquito más de la vida. En especial a la Dra Vero, por estar al pendiente de mí cuando más lo necesitaba.

A mis compañeros de laboratorio, Dany, Erik, Abril, Poncho, Mary, por todos los buenos momentos que pasamos en el laboratorio y por su paciencia en mis malos momentos.

De manera especial quiero agradecer a mis asesores: La Dra. Gloria Sánchez Cabrera y el Dr Francisco Zuno, por la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo, por todos los conocimientos que adquirí de ellos, por las oportunidades y por todo el apoyo que me brindaron, porque a pesar de que viví los momentos más difíciles de mi vida hasta ahora durante mi estancia en el laboratorio, me tuvieron mucha paciencia y me dieron su apoyo incondicional, Porque a pesar de todo no dejaron de creer en lo que podía lograr.

Resumen

En nuestro grupo de trabajo se han realizado estudios de la reactividad de alquinos terminales frente a cúmulos metálicos. En este trabajo se presenta el estudio de la reactividad del cúmulo carbonílico trinuclear de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente al ligante 1-etinilciclohexeno, lo que permitió obtener a los compuestos acetilénico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(II)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**3**) y acetiluro $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(I)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**4**), los cuales se hicieron reaccionar con el ligante PPh_2Me bajo condiciones suaves de reacción, dando a los compuestos isoméricos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(I)}\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**5** y **6**), además de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(II)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**7**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(I)}\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**8**). Además, se realiza una descripción detallada de las condiciones de reacción mediante las cuales se da la obtención de los compuestos, y la caracterización espectroscópica de los mismos para la determinación de los modos de coordinación del ligante alquino.

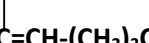
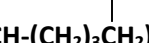
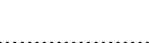
Por otra parte, debido a nuestro interés en el estudio de ligantes nitrogenados, en este caso, específicamente tioureas; se describe la síntesis de la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**), la cual se obtuvo bajo diferentes condiciones de reacción. Además se obtuvieron dos nuevos compuestos: la urea correspondiente *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea (**12**) y la 1,2,3-tris-(4-bromo-2-fluorofenil)guanidina (**13**).

Por otro lado, se informa acerca de la reactividad del ligante tiourea **11** frente al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) utilizando dos metodologías y se compararon los resultados obtenidos. De estas reacciones se logró caracterizar al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_6)]$ (**14**) y se propone la formación de un compuesto denominado **15**, por fragmentación y condensación del cúmulo trinuclear.

La caracterización de los compuestos **3-15** se realizó mediante técnicas espectroscópicas convencionales: RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F e IR. Para los compuestos **9** y **11-14** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal y los compuestos **5-8**, **10**, **11** y **13-15** fueron caracterizados por espectrometría de masas de alta resolución.

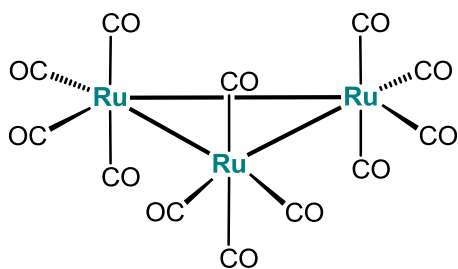
Índice general

Índice de compuestos.....	I
Abreviaturas, símbolos y acrónimos.....	II
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Marco teórico	2
1.1.1 Cúmulos metálicos	2
1.1.2 Ligantes	4
1.1.3 El carbonilo como ligante	5
1.1.4 Ligantes alquinos	8
1.1.5 Ligantes fosfina (PR ₃).....	12
1.1.6 Ligantes nitrogenados	15
1.1.7 El hidrógeno como ligante	17
1.1.8 Reactividad y selectividad de cúmulos metálicos	19
1.2 Antecedentes.....	21
1.2.1 Reactividad de cúmulos carbonílicos con ligantes insaturados.....	21
1.2.2 Reactividad de cúmulos carbonílicos con fosfinas	24
1.2.3 Síntesis de tioureas NR ₂ —CS—NR ₂ y de ureas NR ₂ —CO—NR ₂	26
1.2.4 Reactividad de cúmulos carbonílicos con tioureas	27
1.3 Objetivos.....	31
1.3.1 Objetivo General	31
1.3.2 Objetivos específicos	31
2. RESULTADOS	32
2.1. Materiales, reactivos, equipos e instrumentación.....	33

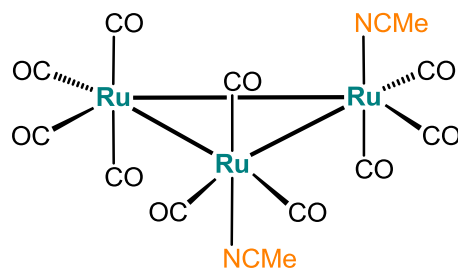
2.2 Parte experimental de derivados de rutenio con 1-etinilciclohexeno y PPh₂Me	34
2.2.1 Síntesis del Cúmulo activado [Ru ₃ (CO) ₁₀ (NCMe) ₂] (2)	34
2.2.2 Síntesis de [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-CO)(μ ₃ -η ² -()-HCCC=CH-(CH ₂) ₃ CH ₂)] (3) y [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-H)(μ ₃ -η ² -()-HCCC=CH-(CH ₂) ₃ CH ₂)] (4)	35
2.2.3 Síntesis de [Ru ₃ (CO) ₈ (μ-H)(μ ₃ -η ² -()-CCC=CH-(CH ₂) ₃ CH ₂) (PPh ₂ Me)] (5 y 6), [Ru ₃ (CO) ₈ ((μ-CO)(μ ₃ -η ² -()-HCCC=CH(CH ₂) ₃ CH ₂) (PPh ₂ Me)] (7) y [Ru ₃ (CO) ₇ (μ-H)(μ ₃ -η ² -()-CCC=CH-(CH ₂) ₃ CH ₂) (PPh ₂ Me) ₂] (8)	36
2.2.4 Síntesis de los compuestos [Ru ₃ (CO) ₁₁ (PPh ₂ Me)] (9) y [Ru ₃ (CO) ₁₀ (PPh ₂ Me) ₂] (10)	38
2.2.5 Síntesis del compuesto 9 utilizando [Ph ₂ CO]• ⁻ como catalizador	39
2.3 Reactividad del cúmulo activado [Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] (2) con 1-etinilciclohexeno y de [Ru₃(CO)₉(μ-CO)(μ₃-η²-()-HCCC=CH-(CH₂)₃CH₂)] (3) con PPh₂Me	40
2.3.1 Caracterización espectroscópica por RMN e IR de 3 y 4	42
2.3.2. Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de 5 y 6	45
2.3.3 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de 7	50
2.3.4 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de 8	55
2.4 Reactividad del cúmulo activado [Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] (2) con la PPh₂Me	59
2.4.1 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y difracción de rayos X de 9	61
2.4.2 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de 10	65
2.5 Parte experimental de derivados del 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato	70
2.5.1 Síntesis de los compuestos (C ₆ H ₃ BrFNH) ₂ CS (11), (C ₆ H ₃ BrFNH) ₂ CO (12) y (C ₆ H ₃ BrFNH) ₂ C=N(C ₆ H ₃ BrF) (13)	70
2.6 Reactividad de 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato con 1-metilimidazol	71
2.6.1 Caracterización espectroscópica por RMN, IR, difracción de rayos X y EM de la <i>N,N'</i> -bis(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (11)	76
2.6.2 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y difracción de rayos X de la <i>N,N'</i> -bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea (12)	83

2.6.3 Caracterización espectroscópica por RMN, difracción de rayos X y EM de la 1,2,3-tris(4-bromo-2-fluorofenil)guanidina (13).....	89
2.7 Parte experimental de derivados de rutenio con la tiourea 11.....	97
2.7.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_7)]$ (14) y (15) mediante activación térmica.....	97
2.7.2 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_7)]$ (14) a partir del precursor $[\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (2)	98
2.8 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (2) con la <i>N,N'</i> -bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (11).....	99
2.8.1 Caracterización espectroscópica por RMN, IR, difracción de rayos X y EM de 14	101
2.8.2. Caracterización espectroscópica por IR y EM de 15.....	110
Conclusiones	112
Bibliografía.....	114
Apéndice	118
A1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural	118
A2. Espectros de masas	123

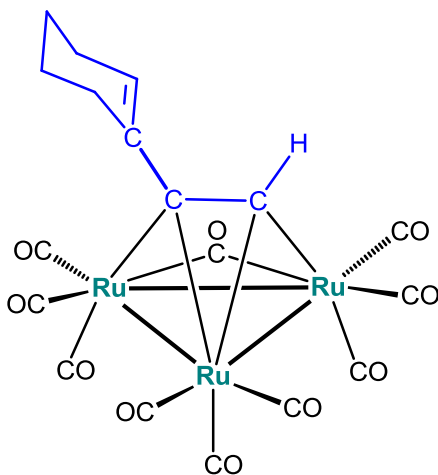
Índice de compuestos



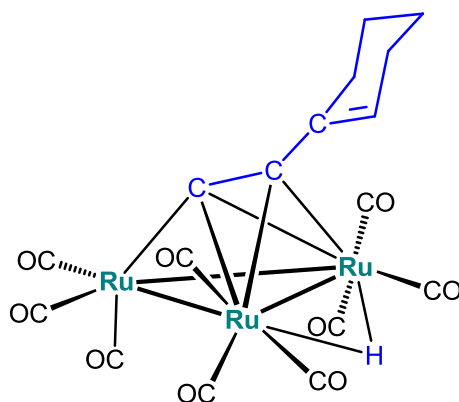
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$
(1)



$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$
(2)

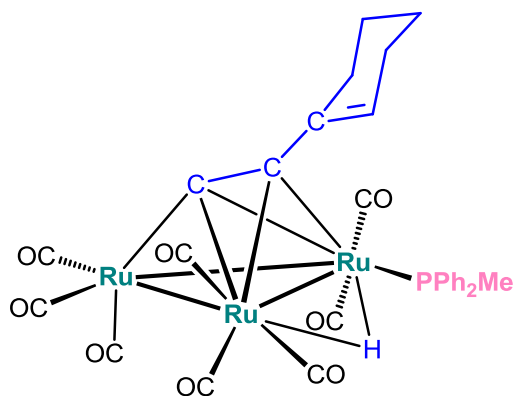


$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(II)-HCCC=CH-(CH}_2)_3\text{CH}_2)]$
(3)

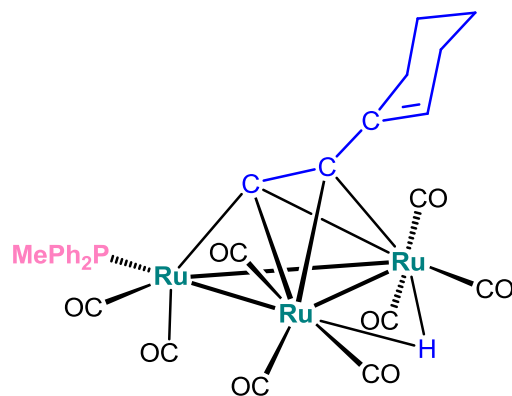


$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(I)-CCC=CH-(CH}_2)_3\text{CH}_2)]$
(4)

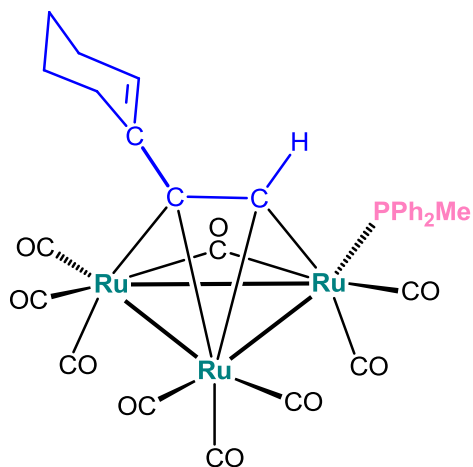




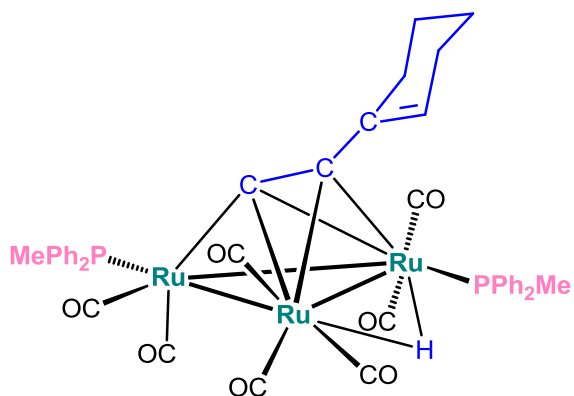
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{Me}]$
(5)



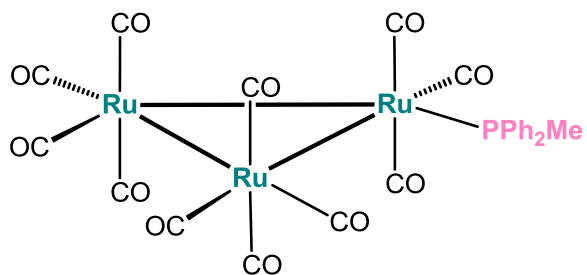
(6)



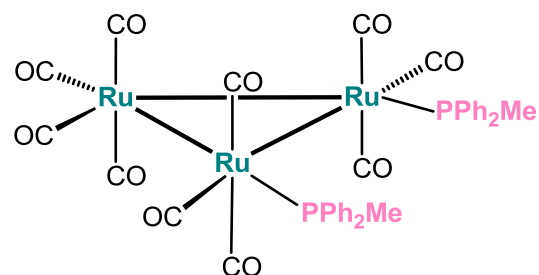
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(II)-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{Me}]$
(7)



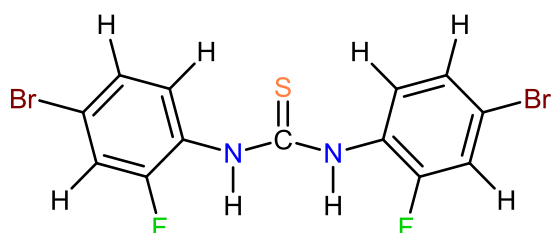
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$
(8)



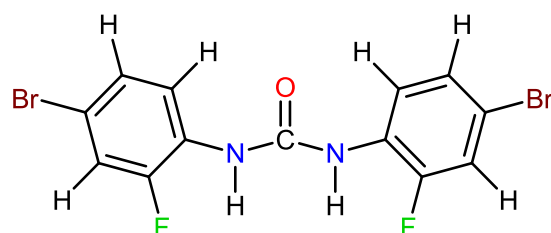
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Me})]$
(9)



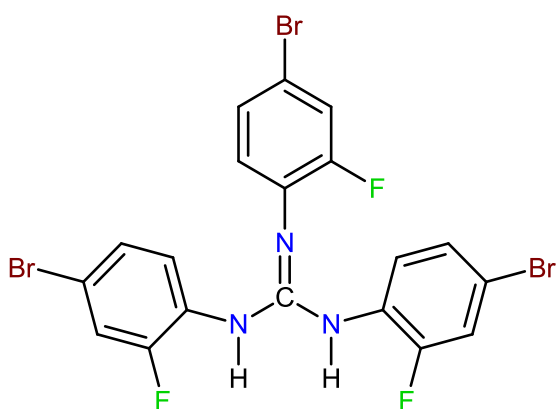
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$
(10)



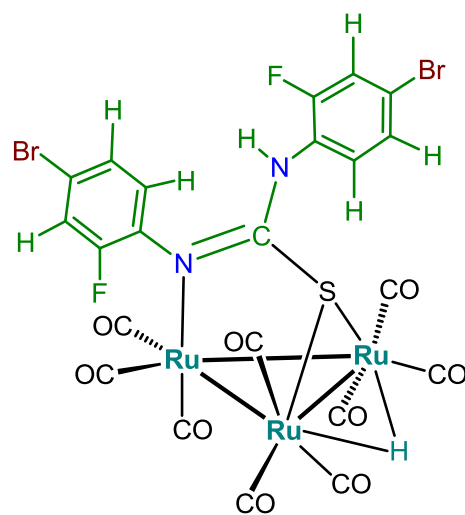
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFNH})_2\text{CS}$
N,N'-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea
(11)



$(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFNH})_2\text{CO}$
N,N'-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea
(12)



$(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFNH})_2\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF})$
1,2,3-tris-(4-bromo-2-fluorofenil)guanidina
(13)



$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_6)]$
(14)



Abreviaturas, símbolos y acrónimos

	Modo de coordinación paralelo
⊥	Modo de coordinación perpendicular
2-D	Experimento de dos dimensiones
°	Grados sexagesimales (difracción de rayos X)
°C	Grados Celsius
Å	Angstrom
θ	Ángulo
agit.	Agitación
¹³ C	Isótopo de carbono 13 (RMN)
CC	Cromatografía en columna
CCF	Cromatografía en capa fina
CO	Carbonilo
δ	Desplazamiento químico (RMN)
d	Señal doble (RMN) o banda débil (IR)
<i>d</i>	Orbital d
dd	Señal doble de dobles (RMN)
ddd	Señal doble de doble de dobles (RMN)
dppm	1,1-bis-(difenilfosfino)metano
dppe	1,2-bis-(difenilfosfino)etano
EM	Espectrometría de masas

^{19}F	Isótopo de flúor 19
f	Banda fuerte (IR)
f.a.	Banda fuerte y ancha (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 Correlation (por sus siglas en inglés)
gNOESY	Gradient Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
h	Horas u hombro (IR)
hm	Hombro mediano (IR)
^1H	Protón
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
L	Ligante
m	Señal múltiple (RMN), banda mediana (IR)
m.a.	Banda mediana y ancha (IR)
M	Metal
Me	Metilo
mf	Banda muy fuerte (IR)
min	Minutos



π	Orbital pi
π^*	Orbital pi de antienlace
p	Orbital p
^{31}P	Isótopo de fósforo 31
P_A	fósforo A
P_B	fósforo B
Ph	Grupo Fenilo
ppm	Partes por millón (RMN)
R	Grupo alquilo o arilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de ^{13}C desacoplado de protón
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de ^{31}P desacoplado de protón
σ	Sigma
s	Señal simple (RMN)
s	Orbital s
s.a.	Señal simple y ancha (RMN)
t	Señal triple (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
ν	Frecuencia en IR

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Marco teórico

1.1.1 Cúmulos metálicos

Los cúmulos metálicos de metales de transición conforman una de las áreas de investigación más importantes en las últimas décadas, debido a sus aplicaciones dentro de la química organometálica, la química de coordinación y la catálisis homogénea y heterogénea.^[1]

Es posible encontrar diferentes definiciones para un cúmulo metálico. Éste se puede definir como “un compuesto en el cual tres o más átomos metálicos se enlazan y cada átomo está unido mediante enlaces metal-metal a, al menos, otros dos átomos metálicos, siendo posible la existencia de átomos no metálicos asociados al cúmulo”.^[2] Cotton y colaboradores, definieron a los cúmulos metálicos como “aquellos compuestos formados por un grupo finito de átomos metálicos unidos entre sí por enlaces metal-metal”.^[1] Sin embargo, podemos observar que la definición es en esencia la misma y considera a tres o más átomos metálicos unidos entre sí mediante enlaces metal-metal, mientras que a estos átomos metálicos se encuentran unidos grupos con átomos donadores conocidos como ligantes, que pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, capaces de donar electrones a los orbitales *d* libres del metal, es decir, son bases de Lewis. Estos cúmulos metálicos tienen muchas ventajas si se hace una comparación con los complejos organometálicos mononucleares, debido a que poseen un mayor número de sitios de coordinación posibles para los ligantes, ^[1] abriendo una gama muy amplia de posibilidades para la formación de compuestos de interés dentro de la química de coordinación u organometálica y son además, capaces de poseer propiedades catalíticas.

De acuerdo con la ausencia o presencia del tipo de ligantes que se encuentran coordinados al cúmulo metálico se pueden diferenciar principalmente tres tipos de cúmulos. Se encuentran los cúmulos desnudos, que se componen meramente de átomos metálicos. Están los cúmulos halogenados, que poseen halógenos como

ligantes unidos a los átomos metálicos, como en el caso de $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}]$ y los cúmulos carbonílicos, por ejemplo $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$, los cuales se abordarán más ampliamente en este trabajo. (Ver Figura 1.1)

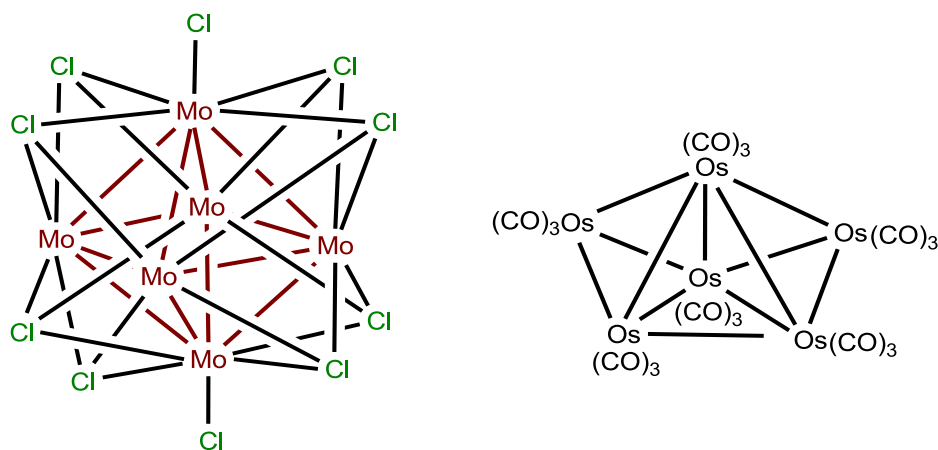


Figura 1.1. Ejemplos de cúmulos metálicos $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}]$ y $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$

Se les denomina cúmulos carbonílicos a los cúmulos metálicos que poseen monóxido de carbono como ligante en su estructura. Este tipo de cúmulos son ampliamente utilizados como precursores para muchos otros compuestos organometálicos, llevando a cabo reacciones de sustitución de los ligantes carbonilo.

Para fines de este proyecto el cúmulo de interés es el dodecacarbonilo de trirutenio(0) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ cuya estructura se muestra en la Figura 1.2.

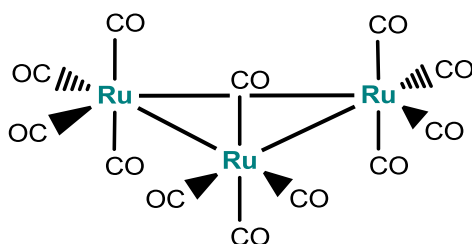
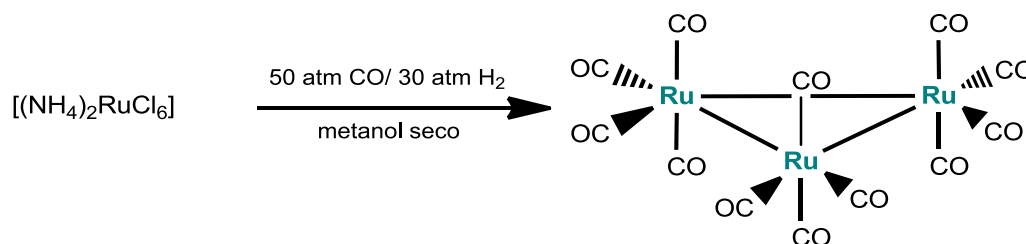


Figura 1.2. Cúmulo carbonílico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

Cúmulo carbonílico $[Ru_3(CO)_{12}]$

El cúmulo dodecacarbonil trirutenio(0) ha sido sintetizado durante mucho tiempo de acuerdo a un método propuesto por Johnson y colaboradores.^[3] El método consiste en utilizar $[RuCl_3 \cdot 3H_2O]$ como materia prima, sometiéndolo a presiones altas de CO en metanol como disolvente.

Recientemente se han encontrado diferentes métodos mediante los cuales es posible llevar a cabo la obtención de este cúmulo con rendimientos incluso del 96%. Chiririwa y colaboradores^[4] utilizan como materia prima el compuesto $[(NH_4)_2RuCl_6]$, que al someterse a una mezcla de 50 atm de CO y 30 atm de H_2 en presencia de metanol seco da como único producto el cúmulo deseado. Dicha reacción se ilustra en el Esquema 1.1. En el caso de usar otros disolventes se obtiene también como producto el cúmulo hidrogenado, sin embargo, bajo las condiciones descritas se obtiene únicamente el cúmulo carbonílico.



Esquema 1.1. Reacción para la obtención del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$

El cúmulo carbonílico de rutenio presenta muy buena solubilidad en muchos disolventes orgánicos y es insoluble en agua, se presenta en forma cristalina, como cristales de color naranja intenso y es muy estable a la oxidación, por lo que su manejo no requiere de atmósferas inertes.^[4, 5]

1.1.2 Ligantes

Algunos de los ligantes usados pueden ser bases de Lewis capaces de donar pares de electrones al cúmulo metálico y de acuerdo al tipo de interacción electrónica de los ligantes hacia los centros metálicos, se puede encontrar que existen tres tipos de ligantes: ligantes donadores σ , donadores π y aceptores π o combinaciones de éstos.

Los ligantes donadores σ son aquellos que se enlazan mediante interacciones σ al metal, formando un enlace sencillo; el amoníaco es un ejemplo. Los ligantes donadores π poseen sus orbitales p ocupados y son capaces de donar también estos electrones mediante una interacción π al metal; los ejemplos típicos de este tipo son el agua y los halógenos. En el caso de los ligantes aceptores π , ellos reciben densidad electrónica de orbitales d llenos del metal hacia orbitales vacíos, generalmente d ó p , además de la donación σ ó π del ligante al metal. ^[6] Estos últimos son de gran importancia para estabilizar estados de oxidación bajos. El ligante aceptor π de mayor relevancia es el monóxido de carbono, cuyo comportamiento como ligante se discutirá a continuación.

[7]

Es relevante mencionar que los ligantes insaturados son aquellos cuyo enlace involucra tanto interacciones σ como interacciones π y su comportamiento depende del estado de oxidación del metal. En el caso de los metales con altos estados de oxidación, es decir que poseen carga positiva importante, las olefinas actúan como donadores σ y donadores π y para complejos donde los metales poseen estados de oxidación bajos, actúan como aceptores π .

1.1.3 El carbonilo como ligante

Se sabe en la química organometálica que el monóxido de carbono es un ligante capaz de coordinarse a un centro metálico mediante la donación de un par de electrones de un orbital σ lleno del carbono, hacia un orbital d vacío del metal, lo que genera un exceso o aumento de densidad electrónica sobre el átomo metálico, y por consiguiente conlleva a la retrodonación de electrones de un orbital d lleno de vuelta a un orbital π^* del ligante carbonilo para compensar la carga, siguiendo el principio de electroneutralidad de Pauling, ^[8,9] el cual indica que en moléculas complejas la carga

se debe distribuir en valores cercanos a cero; los componentes σ y π de este enlace M-C se observan en la Figura 1.3.

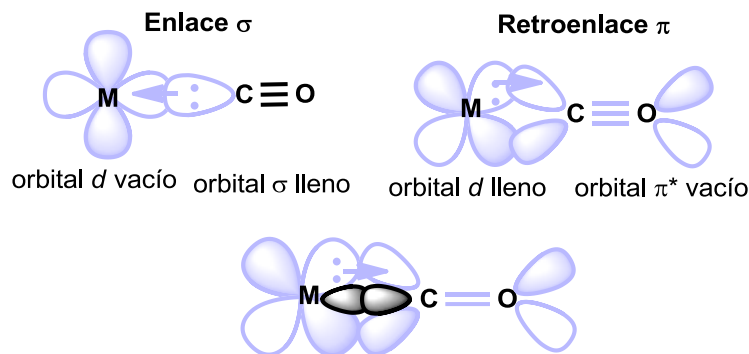


Figura 1.3. Componentes del enlace metal-carbonilo

Cuando el monóxido de carbono actúa como ligante, se observa que a mayor donación σ , la interacción π se fortalece, este efecto produce una disminución en la longitud del enlace M-C y por lo tanto un aumento en la longitud del enlace C-O y por ende disminución del orden de enlace de este último. [8]

La distancia del enlace M-CO disminuye en comparación con un enlace simple M-C, debilitando el enlace C-O en comparación con un enlace triple C-O (1.128 Å). [9] Un método sencillo y práctico para poder determinar el orden del enlace M-C es mediante espectroscopía de infrarrojo, tomando en cuenta el cambio en las frecuencias de vibración del grupo carbonilo, ya que al verse disminuido el orden de enlace C-O, (con lo que la distancia de enlace aumenta) se necesita de menor energía para hacerlo vibrar (disminuyendo la frecuencia en infrarrojo), infiriéndose un aumento del orden del enlace M-C. En base a este hecho se puede obtener información precisa de la manera en la que se encuentran enlazados los grupos carbonilo al cúmulo.

A pesar de no ser una base de Lewis fuerte, forma complejos estables con metales de transición, debido a su capacidad como aceptor π . Una vez coordinado, el ligante carbonilo forma compuestos que generalmente cumplen con la regla de los 18

electrones. Además, el ligante se polariza, por lo que es susceptible a ataques nucleofílicos. [5]

El monóxido de carbono, al actuar como ligante, es capaz de coordinarse al centro metálico de más de una forma y puede unirse a uno o más centros metálicos. Los carbonilos pueden coordinarse de manera lineal como un carbonilo terminal o formando puentes entre dos o tres átomos metálicos cuando existe un cúmulo metálico.

En la Figura 1.4 se muestran los diferentes modos de coordinación del ligante carbonilo con sus respectivas frecuencias de vibración en infrarrojo (ν), las cuales tienen unidades de cm^{-1} . [5, 8, 9]

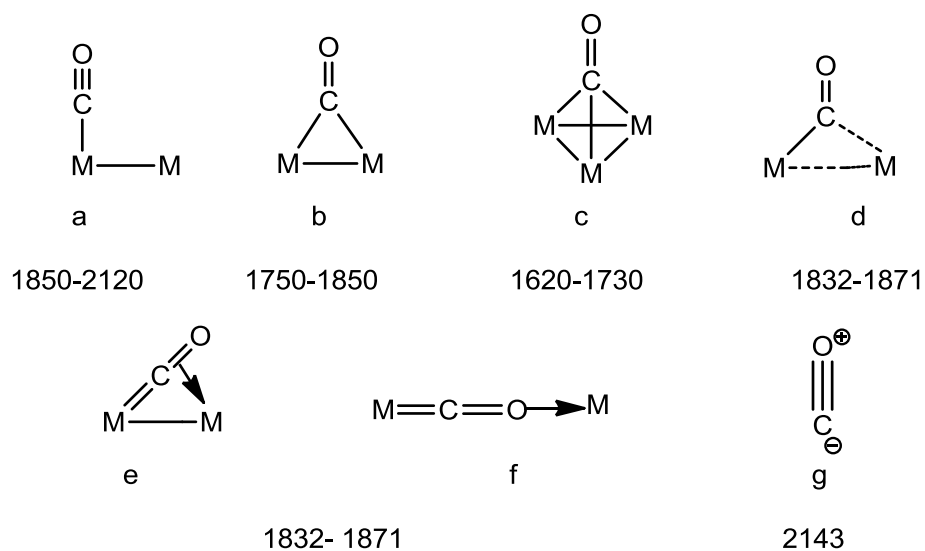


Figura 1.4. Modos de coordinación del ligante carbonilo. a) Carbonilo terminal b) μ_2 simétrico c) μ_3 simétrico d) y e) μ_2 asimétrico (variantes) g) carbonilo libre

Dentro de estas estructuras, para los carbonilos unidos de manera puente, se tiene que la forma más común es en la que se encuentra unido de forma simétrica a los átomos metálicos.

Otra característica del modo de enlace de los ligantes carbonilo es que poseen la capacidad para pasar de un átomo metálico a otro siendo intermediaria una forma puente (ver Figura 1.5).

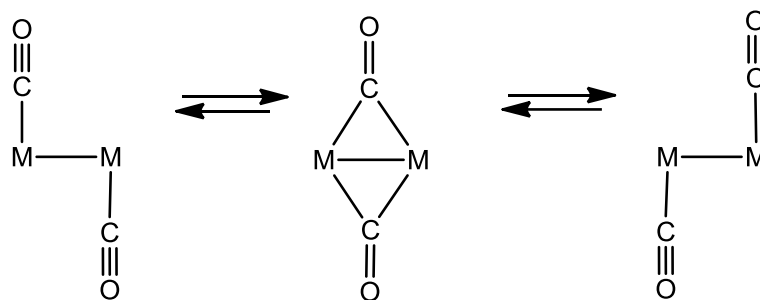


Figura 1.5. Cambio de átomo metálico en un carbonilo terminal

Los cúmulos carbonílicos trinucleares son excelentes precursores en la química de los cúmulos. Un campo de interés involucra su reactividad frente a ligantes que poseen átomos donadores capaces de unirse a más de un átomo metálico, y que además, pueden unirse de diversas maneras al cúmulo.

Es importante la pérdida de grupos carbonilo de la esfera de coordinación, sin embargo, suele verse comprometida la integridad del cúmulo, formando compuestos de diferentes nuclearidades, es por esto que el uso de ligantes puente, puede ayudar a mantener la integridad del mismo, como las fosfinas bidentadas o las tioureas.^[10]

Cuando se trata de reemplazar a los ligantes carbonilo, es sencillo desplazar un grupo CO por cada átomo metálico, pero múltiples sustituciones se ven favorecidas solo usando ligantes que sean buenos aceptores π , y, por el contrario, se dificulta con ligantes que son considerados como donadores σ .

1.1.4 Ligantes alquinos

Los alquinos son ligantes π que forman muchos complejos con metales de transición, y que también han sido ampliamente estudiados con anterioridad ya que forman enlaces M-alquino debido a la donación de los electrones π del enlace triple.

Puesto que los alquinos poseen dos pares de orbitales π , y estos orbitales se encuentran ubicados de manera perpendicular uno respecto al otro, se logra llevar a cabo la interacción adecuada de éstos con los orbitales d del metal, permitiendo que se lleve a cabo la unión, en la que el ligante es capaz de actuar como aceptor y donador π en lugar de solo ceder un par de electrones libre de un solo átomo donador, como es el caso de las fosfinas o de los ligantes nitrogenados. [9]

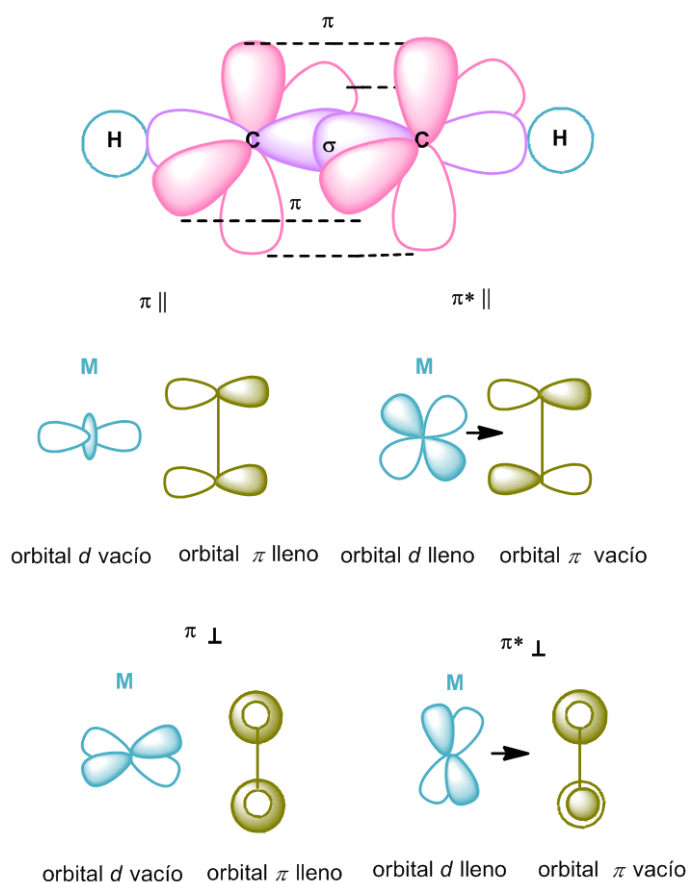


Figura 1.6. Representación de orbitales π de un alquino, y la interacción de éstos con los orbitales d del metal de acuerdo al plano del enlace C-C

En la Figura 1.6 se muestran los componentes de un enlace M-alquino de acuerdo a la orientación de los orbitales respecto al enlace C-C.

Además se ha observado que la retrodonación π es más fuerte que en el caso de los alquenos ya que los orbitales π^* del alquino poseen menor energía, lo que explica su capacidad de reducirse con mayor facilidad.

En la Figura 1.7 se muestran las formas más comunes de enlaces M-L para los alquinos, representadas de manera que se facilita el conteo de electrones. En estas formas de coordinación donan al cúmulo 2, 4 y 5 e^- . ^[11]

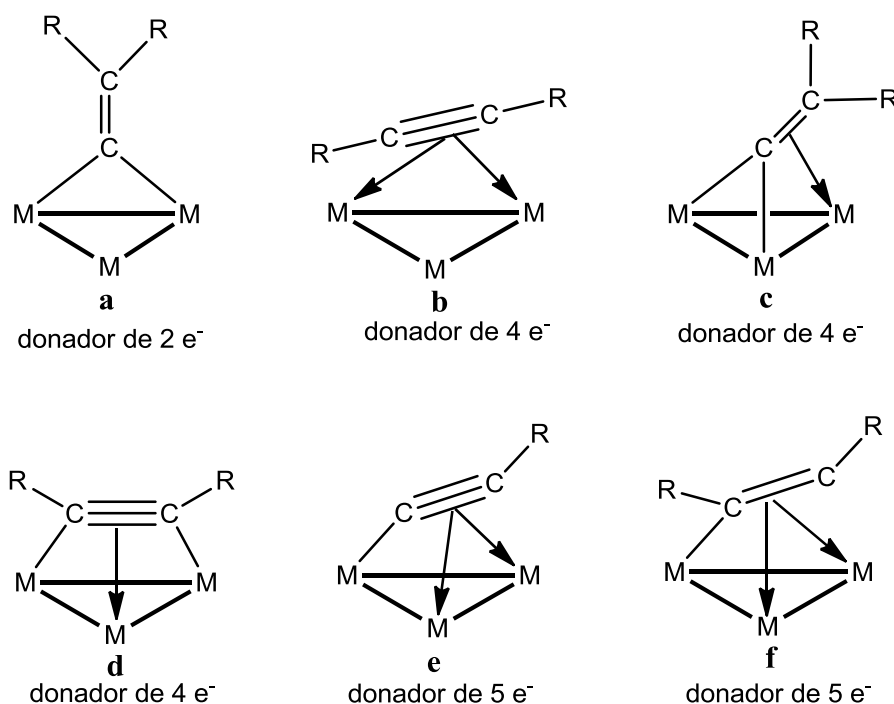


Figura 1.7. Formas de enlace más comunes M-L para los alquinos, indicando la donación electrónica

Este tipo de cúmulos metálicos con ligantes alquino unidos, se han utilizado como modelos de quimisorción de moléculas orgánicas pequeñas ^[12] para ejemplificar la unión de moléculas orgánicas sobre una superficie metálica.

Al llevarse a cabo reacciones de cúmulos metálicos con alquinos terminales, se ha observado la ruptura de enlaces C-H, debido a la acidez del hidrógeno acetilénico, lo que da lugar a la formación del acetiluro correspondiente, emigrando el hidrógeno al cúmulo metálico para obtener un hidruro puente, mientras que el fragmento C-C

acetilénico se enlaza por medio de un enlace σ a uno de los átomos metálicos, generando lo que se conoce como acetiluro y al mismo tiempo los otros átomos metálicos interactúan con los electrones π del alquino. ^[13]

En la Figura 1.8 se observan los dos tipos de modos de coordinación comúnmente observados para los ligantes acetilénicos. En el inciso a) se muestra que en la adición del alquino el enlace C-C está unido de forma perpendicular a uno de los enlaces M-M del cúmulo y se tiene la obtención del acetiluro al dar la migración del hidrógeno acetilénico, teniendo ahora la presencia de un hidruro. Esto da compuestos de tipo $[M_3(CO)_9(\mu-H)(\mu_3-\eta^2-(\perp)-CC-R)]$, además, esta forma de conectividad es consistente con la estructura **e** de la Figura 1.7. En el inciso b) se aprecia que la orientación del enlace C-C del alquino es paralela al enlace M-M y se muestra la retención del hidrógeno del acetileno, lo que da compuestos de tipo $[Ru_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-(\parallel)-HCC-R)]$ generalmente de menor estabilidad, esta forma de conectividad es consistente con la estructura **d** de la Figura 1.7.

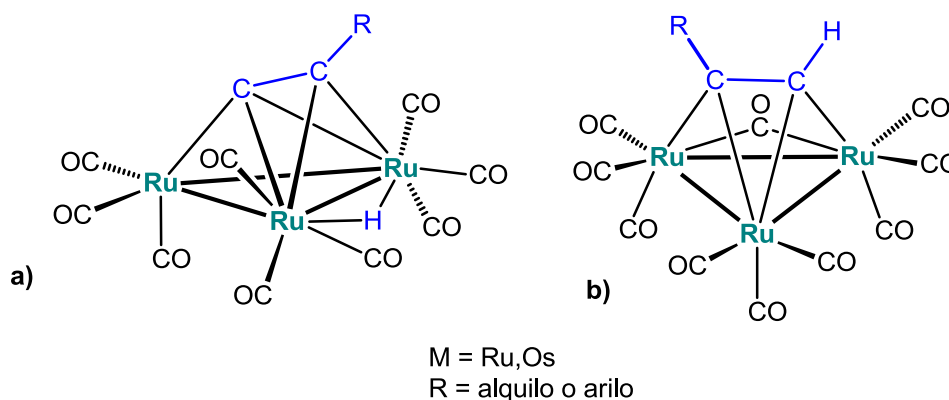


Figura 1.8. Ejemplos de modo de coordinación de un ligante alquino, representando la conectividad del ligante a los centros metálicos

Cuando dentro de la estructura del alquino se tiene como sustituyente la presencia de un enlace doble, se le conoce como enino.

El tipo de representación que se usará de ahora en adelante será el mostrado en la Figura 1.8 debido a que ilustra de mejor manera la conectividad para fines de este trabajo.

1.1.5 Ligantes fosfina (PR_3)

Las fosfinas como ligantes inorgánicos son de gran importancia dentro de la química organometálica y han sido ampliamente estudiadas debido a que participan en reacciones de sustitución nucleofílica de ligantes carbonilo, ya que presentan una mayor basicidad de acuerdo al concepto de Lewis, manteniendo las características electrónicas del cúmulo y manteniendo las distancias de enlace M-M. Sin embargo, la longitud de los enlaces M-C, con los carbonilos disminuye, ya que compensan la donación electrónica del átomo de fósforo de la fosfina, y su escasa propiedad como aceptor π .^[14]

Se han reportado un importante número de complejos derivados de fosfinas con metales de transición, esto incluye el uso de fosfinas monodentadas, bidentadas y polidentadas con una gran variedad de sustituyentes sobre el átomo de fósforo.^[7] Las fosfinas son ligantes que se coordinan al cúmulo metálico mediante donación del par de electrones libre del átomo de fósforo. Sin embargo, también pueden considerarse ligantes aceptores π .

Si se lleva a cabo la comparación de una fosfina con el ligante carbonilo, la retrodonación del metal se realiza hacia un orbital d del fósforo en lugar de a un orbital p como puede observarse en la Figura 1.9.

Esta capacidad de las fosfinas como aceptor π depende de la electronegatividad de los grupos sustituyentes unidos al átomo de fósforo y sólo se presentará cuando el grupo sea muy electronegativo, ya que estos grupos tienen carácter ácido π , como en el caso del flúor,^[9] lo que va a provocar la disminución de la longitud de enlace M-P. Este efecto no se observa para las fosfinas más comunes como PPh_3 ó PPh_2Me .

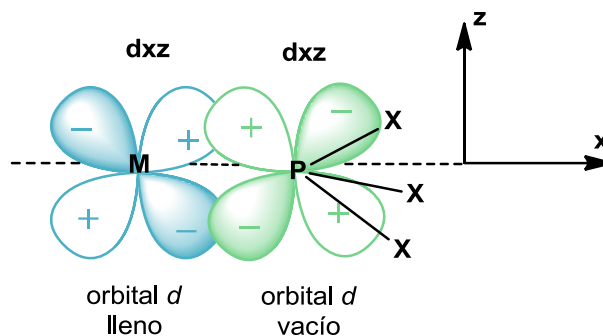


Figura 1.9. Superposición de los orbitales *d* del átomo metálico y de la fosfina

La capacidad aceptora π de las fosfinas se encuentra ordenada de mayor a menor de acuerdo al sustituyente, como se mencionó anteriormente de acuerdo con la siguiente escala:



Una de las características de gran relevancia que define a las fosfinas es su estereoquímica. Sus efectos estéricos pueden ser medidos mediante el ángulo de cono, característica que resulta de la unión del ligante con el átomo metálico y que varía de acuerdo al volumen ocupado en el espacio por los grupos sustituyentes del átomo de fósforo. Dicha propiedad se encuentra representada en la Figura 1.10. El ángulo de cono, también es conocido como ángulo de Tolman y depende del volumen de los grupos unidos a la fosfina. Además, esta característica es la responsable de definir las propiedades estéricas del ligante. ^[9]

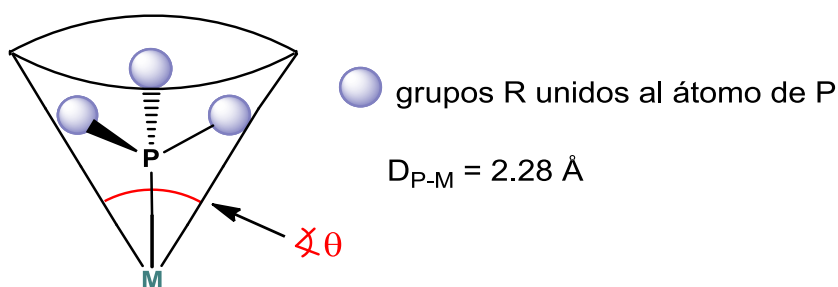


Figura 1.10. Ángulo de cono de las fosfinas

Se ha observado que la capacidad de disociación de las fosfinas es directamente proporcional al tamaño de los sustituyentes, lo que es de suma importancia en catálisis ya que esto implica la posible creación de espacios vacantes en el átomo metálico. [9]

En la siguiente Tabla se muestran algunos ejemplos de fosfinas con su respectivo ángulo de cono. [7]

Tabla 1.1. Ejemplos de ángulos de cono para fosfinas

Fosfina	Ángulo de cono Θ°
PH₃	87
PMe₃	118
PPh₂Me	136
PPh₃	145

En el caso de las reacciones de cúmulos carbonílicos que no poseen grupos CO unidos en forma de puente, es decir, que solamente poseen carbonilos terminales, con fosfinas terciarias se favorece la formación de estos carbonilos puente, ya que los carbonilos puente poseen mejor carácter ácido π , por lo que tienen mayor capacidad para estabilizar el incremento de densidad electrónica dentro del cúmulo, ocasionada por la donación electrónica del átomo de fósforo (Figura 1.11).

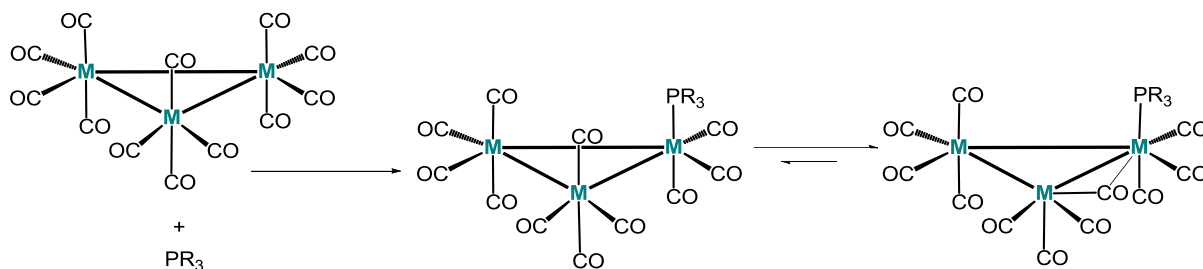


Figura 1.11

Figura 1.11. Formación de carbonilos puente en presencia de una fosfina terciaria

El cúmulo dodecacarbonilo de trirutenio reacciona fácilmente en presencia de exceso de ligantes donadores con átomos de fósforo dando complejos mono, di y trisustituidos. ^[15]

Las reacciones de sustitución sobre este tipo de complejos con alquinos pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente utilizando óxido de trimetilamina, generando una reacción de descarbonilación. ^[14]

1.1.6 Ligantes nitrogenados

Dentro de los compuestos nitrogenados se puede encontrar una gran variedad de ligantes. Los ejemplos son muy variados, como el óxido nítrico, los isocianatos (CNR), el amoníaco y sus compuestos derivados, aminas, nitrilos, etc. Para este proyecto, los ligantes que poseen importancia dentro de este grupo, son las tioureas, de las cuales se ha estudiado su reactividad frente a cúmulos carbonílicos.

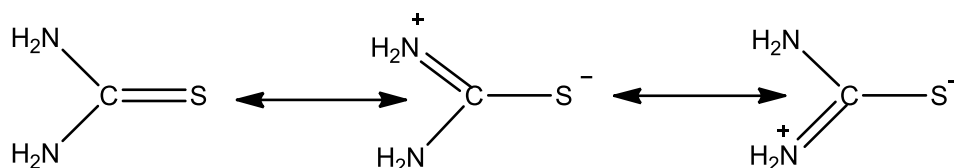
Tioureas $NR_2-CS-NR_2$

Las tioureas son ligantes muy versátiles derivados de los ácidos carbónicos, capaces de unirse a gran número de complejos metálicos ^[16] y a su vez, de coordinarse de diversas formas, ya que poseen tres átomos donadores con pares de electrones libres que pueden coordinarse a un centro metálico.

Se les considera reactivas al ser expuestas a un cúmulo metálico. La coordinación ocurre mediante ruptura de los enlaces N-H, C-S, C-H, C-N, o por interacción π C-S. ^[17]

En el Esquema 1.2 se observan las estructuras de resonancia de la tiourea, donde el átomo de S posee una carga parcial negativa gracias a la donación electrónica conjugada de los átomos de nitrógeno, ^[18] lo que puede explicar la donación hacia metales de transición. Las tioureas pueden actuar como ligantes monodentados, coordinados por el átomo de S. También pueden actuar como ligantes bidentados y

formar puentes o especies quelato. Además cuando se tienen tres centros metálicos, el ligante puede formar puentes a los tres; lo cual lo refiere como un ligante bidentado triconectivo.



Esquema 1.2. Estructuras de Resonancia de la tiourea

En la Figura 1.12 se presenta el modo de coordinación bidentado triconectivo. En el caso de la ruptura del enlace N-H el hidrógeno migra al cúmulo, desplazándose en total tres grupos carbonilo. ^[17] También es posible llevar a cabo la fragmentación del cúmulo para dar productos, tetra y hexanucleares principalmente, ^[17] involucrando la ruptura del enlace C-S como se abordará más adelante.

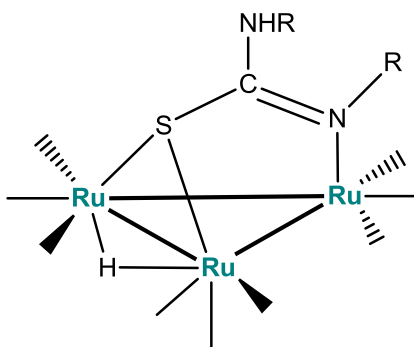


Figura 1.12. Modo de coordinación bidentado triconectivo de las tioureas

Las tioureas y sus derivados favorecen la retrodonación hacia ligantes ácidos π debido a sus propiedades electrodonadoras. La naturaleza de los sustituyentes tiene gran influencia en el tipo de cúmulo formado. ^[18]

En el diagrama de orbitales moleculares ^[18] (ver Figura 1.13) se muestra el enlace de una tiourea con un complejo carbonílico de Pd. En el inciso (a) está de manera cualitativa la interacción entre un ligante carbonilo y un átomo de Pd. En el inciso (b) se muestra la alteración debida a la presencia de la tiourea y la interacción por la cual las tioureas favorecen la retrodonación hacia ligantes ácidos π .

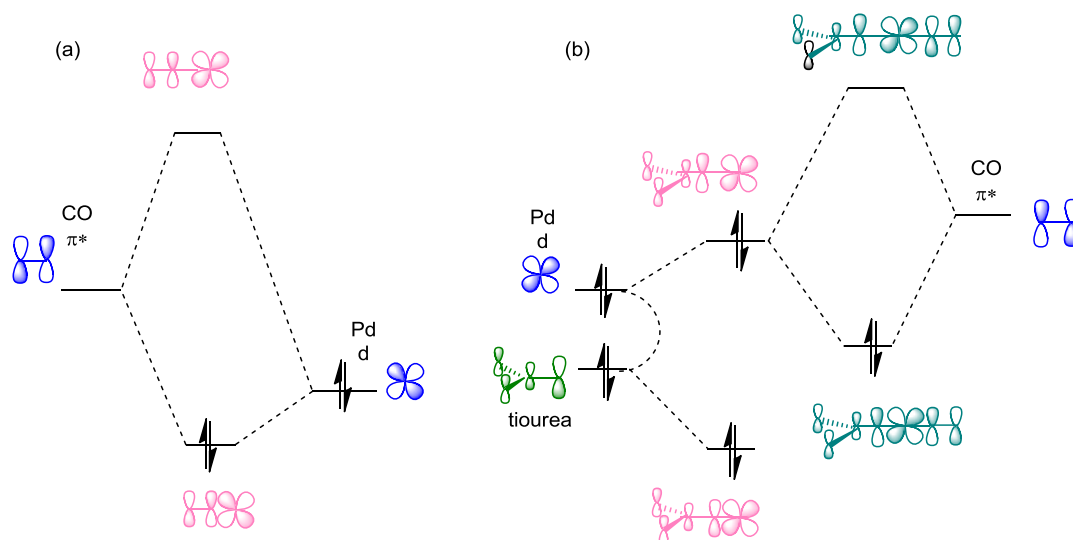


Figura 1.13. Diagrama cualitativo de orbitales moleculares del enlace tiourea-Pd-CO

1.1.7 El hidrógeno como ligante

El átomo de hidrógeno es común encontrarlo formando enlaces con metales en cúmulos y debido a que dona un electrón al mismo, se le conoce como hidruro.

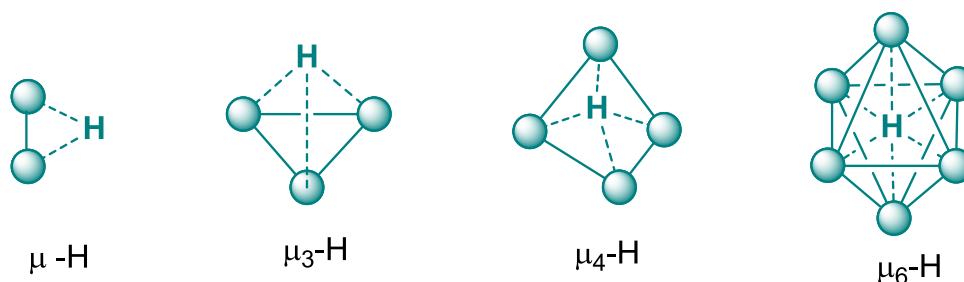


Figura 1.14. Ejemplos de modos de enlace de hidruros con diferentes arreglos polimetálicos

Los hidruros son de gran importancia dentro de la química organometálica y han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas como ligantes capaces de formar puentes entre dos o tres átomos metálicos (Figura 1.14)^[19], incluso de forma intersticial dentro de una jaula como en el caso de $[\text{HRu}_6\text{CO}_{18}]^-$, compuesto que se encuentra como ejemplo en la Figura 1.15.^[20]

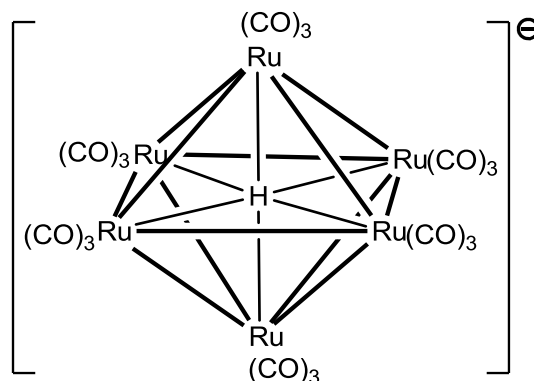


Figura 1.15. Estructura de $[\text{HRu}_6\text{CO}_{18}]^-$

Los hidruros puente entre dos átomos metálicos son muy comunes en cúmulos metálicos y conforman un enlace de tres centros-dos electrones M-H-M, en el cual el hidrógeno dona un electrón al cúmulo.

Los hidruros pueden ser sintetizados mediante diversas formas. Por adición oxidante de hidrógeno molecular al cúmulo, por la reacción del cúmulo con un ácido H-X^[7] ó mediante la ruptura de un enlace C-H durante la adición oxidante de un ligante alquilo insaturado. Esta ruptura, consiste en la transferencia de un hidrógeno del ligante al cúmulo metálico.^[6]

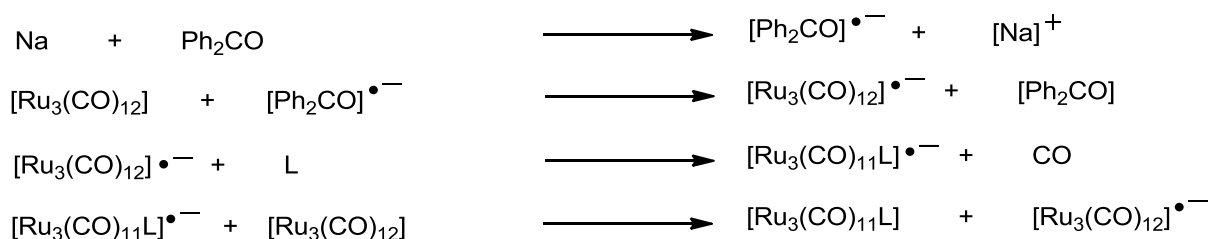
Los cúmulos de metales de transición que contienen hidrógeno son de gran importancia dentro de la catálisis, en especial en reacciones que involucran hidrogenaciones.^[19]

1.1.8 Reactividad y selectividad de cúmulos metálicos

Para llevar a cabo la reactividad de cúmulos metálicos se han utilizado dos métodos mediante activación química, que requieren condiciones suaves de reacción.

Uso de $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\bullet-}$ como catalizador

Se ha observado que es posible llevar a cabo reacciones de cúmulos carbonílicos con fosfinas bidentadas en las cuales se utiliza un catalizador de sodio/benzofenona.^[19] El uso de éste catalizador requiere de condiciones suaves para la activación. El mecanismo de esta reacción es vía radicales libres, ofreciendo una alternativa más selectiva. Fue propuesto por Bruce y colaboradores y se muestra en el Esquema 1.3. Éste se explica mediante la formación de radicales aniónicos, comenzando por la donación de un electrón del sodio hacia la benzofenona.^[21]



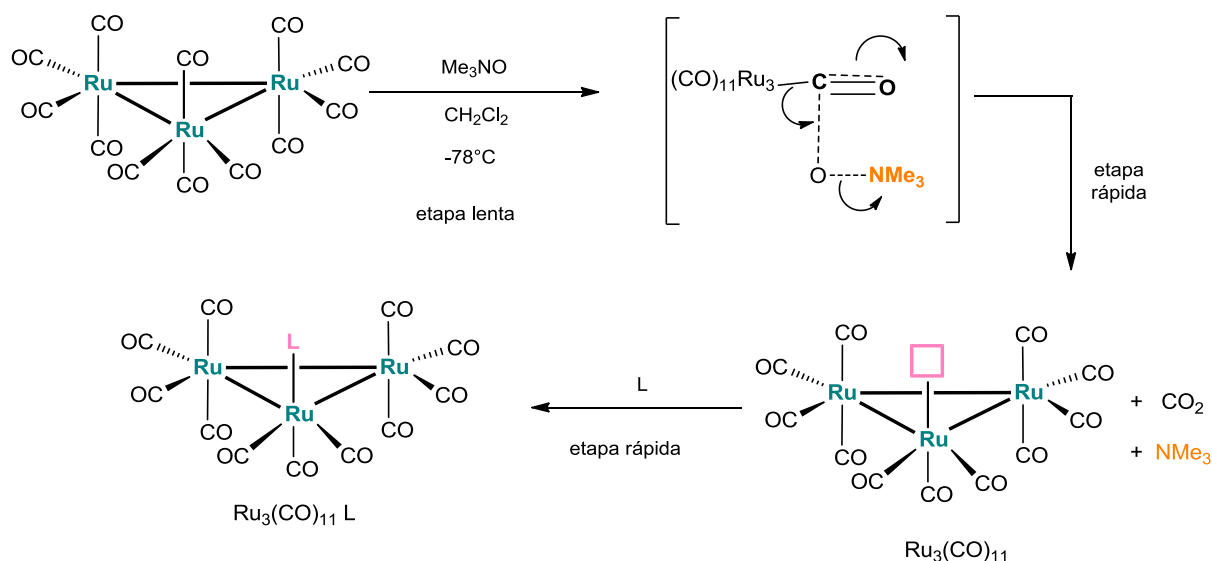
Esquema 1.3. Mecanismo vía radicales libres de una reacción con catalizador $\text{Na}/[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\bullet-}$

Activación Química con Me_3NO

La activación química mediante Me_3NO se lleva a cabo bajo condiciones de reacción suaves que no alteran la composición del cúmulo, controlando también la selectividad de la reacción. La pérdida de los grupos CO puede efectuarse a temperatura ambiente o menores por adición de Me_3NO , lo que da como resultado especies estabilizadas por un ligante coordinado débilmente.^[22]

El Me_3NO es un reactivo nucleófilo que favorece la sustitución de ligantes CO mediante una adición nucleofílica sobre el átomo de carbono, provocando su oxidación, lo que genera CO_2 , que al ser un buen grupo saliente, se libera del cúmulo dejando un sitio vacante y un cúmulo activo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]$ que incorpora un ligante. Dicha reacción de activación puede observarse en el Esquema 1.4. [11, 22]

En el caso de las reacciones presentadas en este trabajo se lleva a cabo la sustitución de los grupos CO por grupos acetonitrilo, un disolvente débilmente coordinante. Esto hace posible la salida del ligante con mayor facilidad, para posteriormente poder coordinar al cúmulo otro tipo de ligantes *in situ*, sin necesidad de aislar los intermediarios de acetonitrilo.



Esquema 1.4. Mecanismo de la reacción de activación química con Me_3NO

Las reacciones llevadas a cabo en este trabajo se realizaron mediante activaciones térmica y química, aunque con la activación térmica se tiene la ruptura de enlaces metal-metal dentro del cúmulo, lo que se propone, da origen a compuestos de diferente nuclearidad a la materia de partida. [23] Por lo anterior, la activación más usada es la activación química.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Reactividad de cúmulos carbonílicos con ligantes insaturados

Las primeras reacciones que se llevaron a cabo entre cúmulos carbonílicos y alquinos fueron reportadas por Reppe y colaboradores. ^[24] En cuanto a los modos de coordinación de los alquinos, Sappa y colaboradores, obtuvieron el complejo $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{II})-\text{C}_2\text{Ph}_2]$, cuya estructura se muestra en la Figura 1.16 la cual es, presumiblemente, el primer ejemplo reportado de un alquino coordinado de manera paralela a un cúmulo metálico, ^[24] arreglo que ahora es comúnmente observado para estos ligantes.

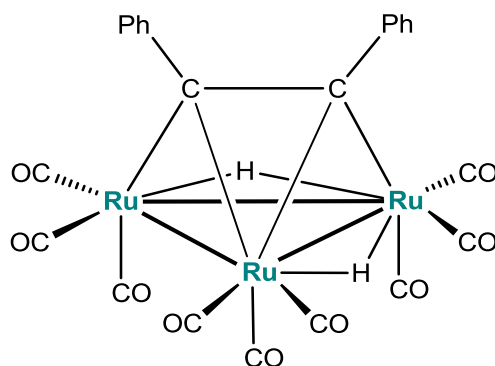
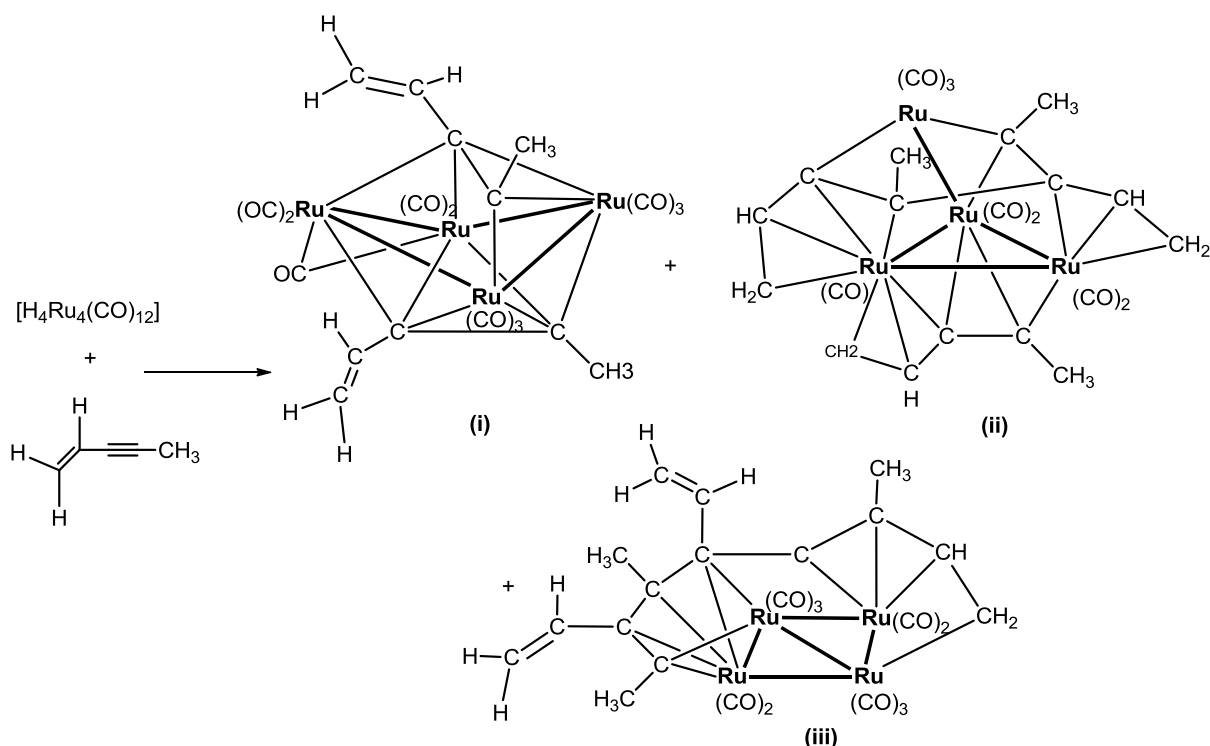


Figura 1.16. Estructura del complejo $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{II})-\text{C}_2\text{Ph}_2]$

Además de la capacidad que poseen los alquinos de coordinarse a un centro metálico, se han informado ejemplos más recientes, de que es posible la dimerización de estos ligantes al hacerlos reaccionar con cúmulos carbonílicos de rutenio. Zuno y colaboradores ^[25] llevaron a cabo reacciones con el cúmulo $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ en presencia del ligante enino 1-penten-3-ino, observando acoplamiento de los ligantes alquino, lo que condujo a la formación de enlaces C-C.



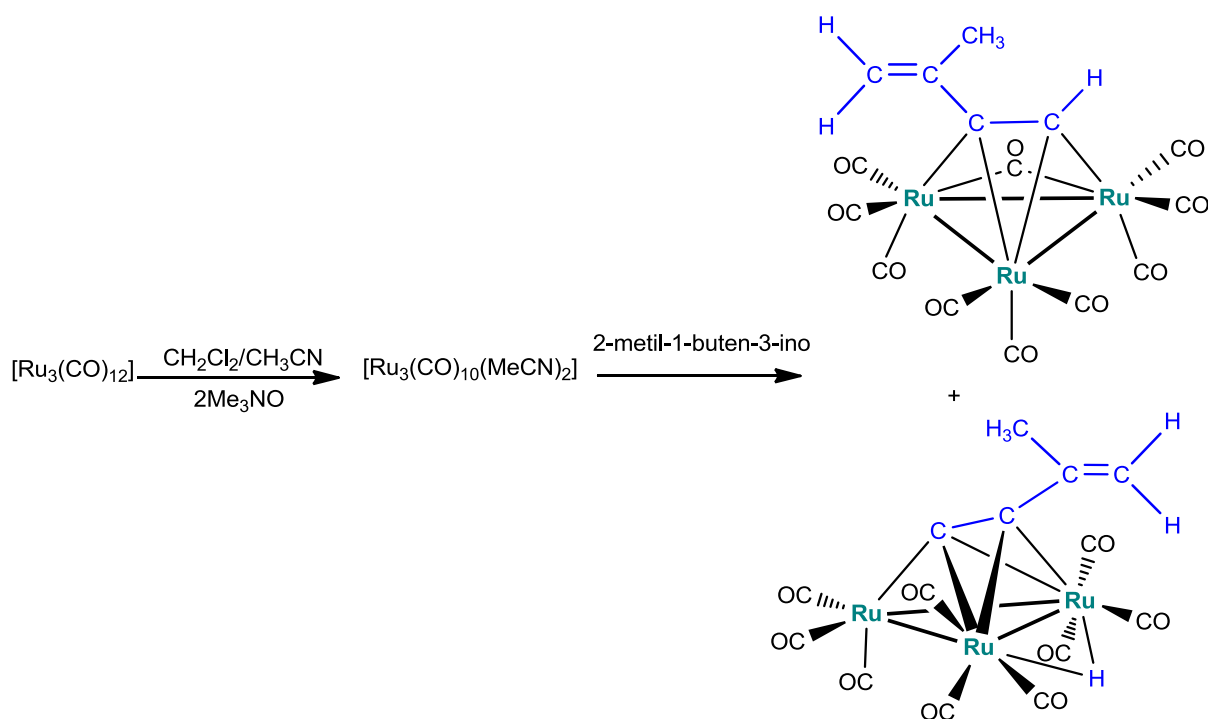
Esquema 1.5. Productos de dimerización del ligante enino 1-penten-3-ino

En el Esquema 1.5 se presenta la reacción, en donde se observa que el compuesto **i)** posee dos grupos enino unidos al centro metálico, mientras que no se observa interacción alguna del fragmento olefínico hacia los átomos metálicos. Para el caso del compuesto **ii)**, existen tres moléculas de enino coordinadas al cúmulo, separadas en dos cadenas, una de ellas formada por la dimerización del enino por acoplamiento cabeza-cola de los enlaces triples. Por otro lado, la otra cadena es una molécula de enino, de la misma manera se observa que el cúmulo contiene ocho grupos carbonilo. Para el caso del compuesto **iii)** se tiene también la presencia de tres moléculas de enino, dos de ellas unidas por acoplamiento del tipo cabeza-cola; sin embargo, se conservan los diez grupos carbonilo. De estas estructuras, se puede concluir que la coordinación al centro metálico, así como el acoplamiento entre las cadenas del enino se llevan a cabo por el enlace triple.

Con base en la bibliografía, este tipo de productos de dimerización, se obtienen bajo condiciones de activación térmica.

En los últimos años se ha incrementado el interés sobre el comportamiento de los alquinos como ligantes, con el fin de explicar de mejor manera las reacciones que se tienen en los procesos de catálisis.

En la actualidad existen un gran número de ejemplos que muestran alquinos coordinados de manera puente a tres átomos metálicos. ^[26] En el esquema 1.6 se muestra un ejemplo de reacción de un cúmulo carbonílico con un ligante alquino, que se ha reportado por el grupo de investigación, ^[5] en donde se pueden apreciar las dos formas de coordinación más comunes de los alquinos.



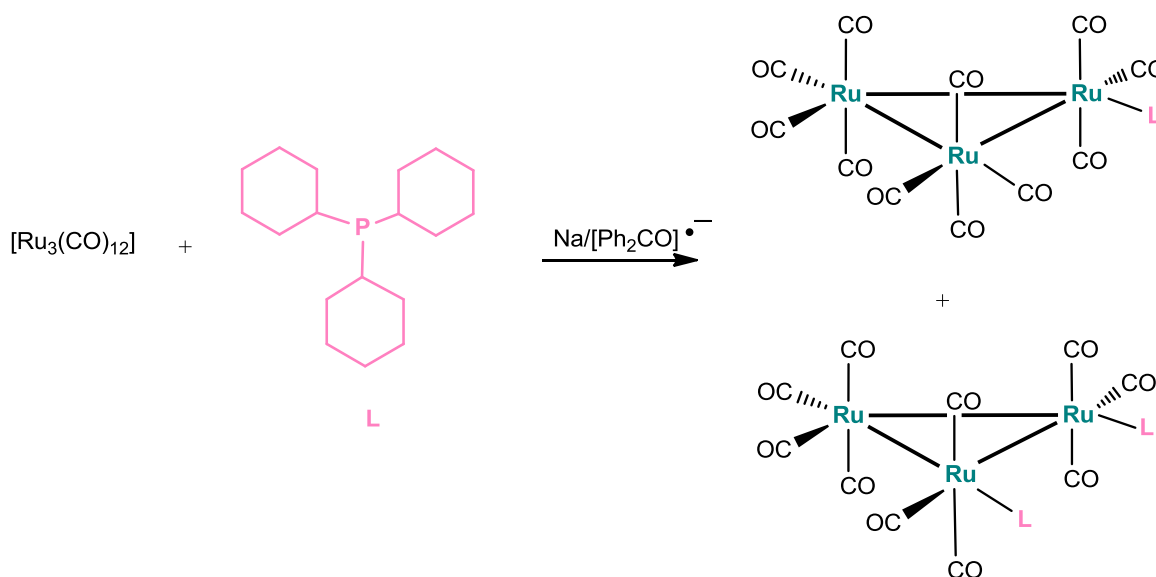
Esquema 1.6. Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 2-metil-1-buten-3-ino

Los alquinos terminales al reaccionar con el precursor activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ dan productos estables, sin embargo se ha observado que bajo condiciones suaves de reacción la formación del cúmulo paralelo, que no es muy estable, tiende a la ruptura del enlace C-H para dar la formación del acetiluro correspondiente, donde el alquino se une de forma perpendicular, dando la formación de productos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-CC-R})]$. ^[10]

1.2.2 Reactividad de cúmulos carbonílicos con fosfinas

Las fosfinas han tenido una importante aplicación en la química organometálica ya que es posible cambiar sus propiedades estéricas y electrónicas con el cambio de sustituyentes. Las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con fosfinas terciarias dan origen a productos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PR}_3)]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PR}_3)_2]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PR}_3)_3]$.^[27] Sin embargo este último no se observa si la fosfina es demasiado voluminosa.

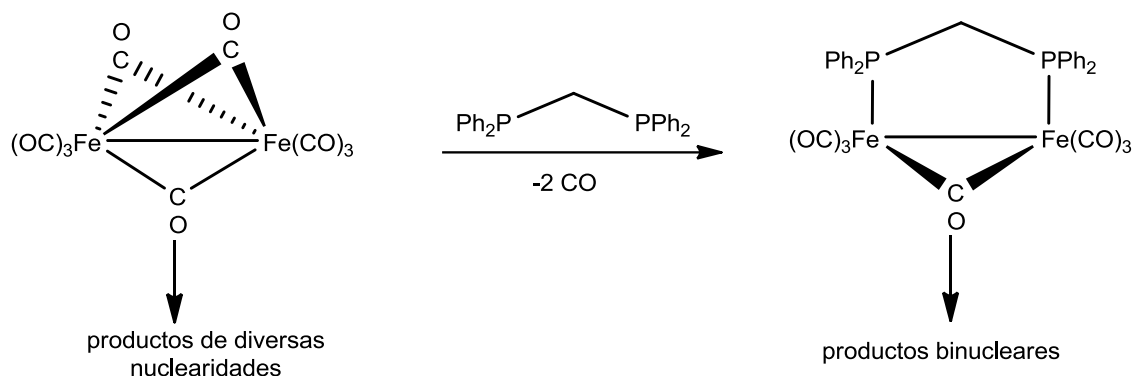
En el ejemplo de la reacción de triciclohexilfosfina con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia del catalizador $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]^\bullet$ sólo se obtienen los productos mono y disustituidos.^[27] (Esquema 1.7)



Esquema 1.7. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{P}(\text{Cy})_3$

Los cúmulos metálicos que poseen fosfinas sustituidas han sido estudiados en catálisis para llevar a cabo la isomerización de olefinas terminales,^[28, 29] especialmente utilizando fosfinas monodentadas. Así, se observó un ejemplo en el que la reacción de isomerización del 1-penteno con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en reflujo de hexano, generó como producto el trans-2-penteno.^[28] Estos cúmulos también se han utilizado para reacciones de hidrogenación de olefinas. Se reporta la reacción de hidrogenación de ciclohexeno utilizando los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$, y

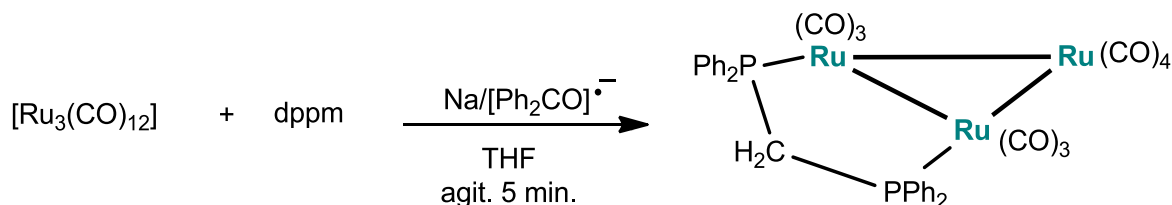
$[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]$.^[28] Es por esto que en este trabajo se propone el estudio de este tipo de cúmulos con el enino 1-etinilciclohexeno coordinado, en presencia de PPh_2Me . Las fosfinas son excelentes ligantes para la catálisis ya que son capaces de estabilizar al cúmulo, especialmente las fosfinas polidentadas, debido a su habilidad de formar puentes con los centros metálicos, lo que permite la retención de la nuclearidad del cúmulo durante la reacción a pesar de que uno de los enlaces M-M se rompa.^[10] Existen muchos ejemplos en los que el compuesto $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ es un precursor que da productos de diferentes nuclearidades, mientras que el compuesto $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\text{dppm})]$ da productos de reacción binucleares.^[10] (Esquema 1.8)



Esquema 1.8. Reacción de obtención de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6(\text{dppm})]$ a partir de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$

Fontal y colaboradores^[28] llevaron a cabo la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]$ a partir del precursor $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, de acuerdo al método reportado por Bruce mediante la utilización de $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\bullet-}$, en una estequiometría 1:1 respecto a la dppm, en THF seco, con agitación a 40°C .

La solución del catalizador es añadida gota a gota dando un compuesto cristalino rojizo; por este método se obtuvo un rendimiento del 94.2% (Esquema 1.9).



Esquema 1.9. Reacción de obtención de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]$

También, se ha encontrado que los cúmulos carbonílicos de rutenio con fosfinas en su estructura son catalizadores efectivos para las reacciones de hidrogenación de ácidos carboxílicos. ^[30] En el caso de los cúmulos sustituidos con fosfinas que contienen hidruros puente, éstos muestran un mejor comportamiento catalítico para las reacciones de isomerización de olefinas que aquellos que no los poseen; lo que indica que la reacción de isomerización se lleva a cabo por medio de la transferencia del hidruro metálico a la olefina coordinada. ^[29]

Por otro lado, el cambio de los sustituyentes de las fosfinas puede generar grandes cambios en el comportamiento del ligante, tanto de los efectos estéricos como de los electrónicos, ya que al aumentar el efecto estérico entre los sustituyentes, el carácter σ del par de electrones del fósforo disminuye, viéndose afectadas las distancias de enlace M-P.

En cuanto al modo de coordinación, las fosfinas terciarias se coordinan en posición ecuatorial al cúmulo, ya que sólo moléculas pequeñas como el acetonitrilo se coordinan de manera axial. Debido a los efectos estéricos que dominan en muchos casos, solo ligantes pequeños prefieren estas posiciones axiales. ^[30]

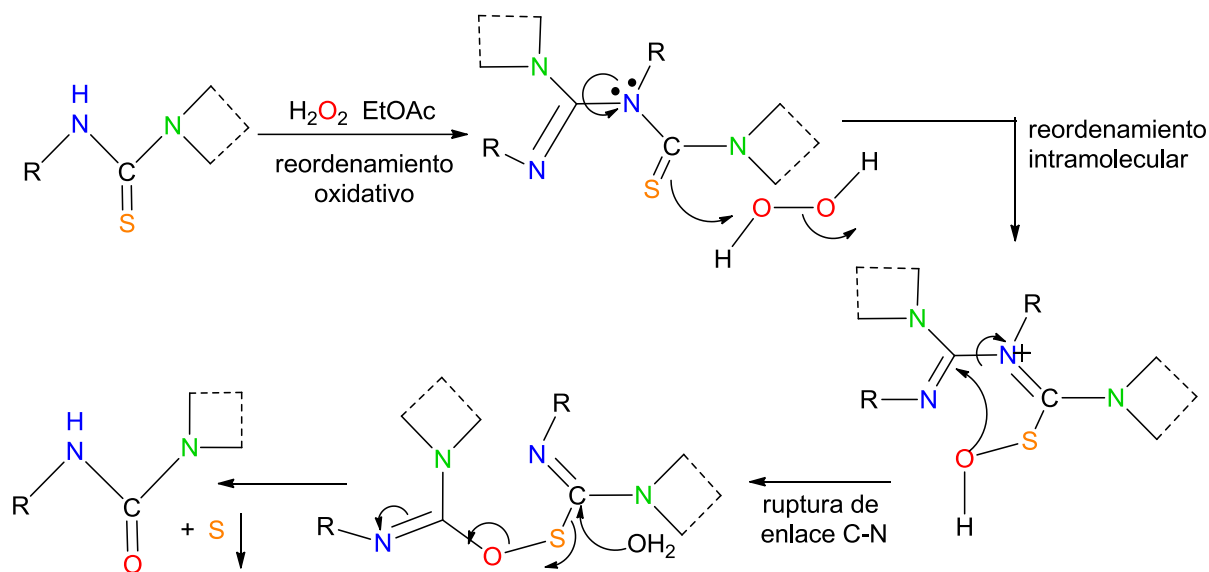
1.2.3 Síntesis de tioureas $\text{NR}_2\text{-CS-NR}_2$ y de ureas $\text{NR}_2\text{-CO-NR}_2$

El método más común de preparación para las tioureas es la reacción entre un isotiocianato y una amina, sin embargo, para el presente trabajo la obtención se da solamente a partir del precursor isotiocianato.

En el caso de las ureas, existen en la bibliografía muchos métodos para realizar la síntesis de éstas a partir de la correspondiente tiourea, mediante el uso de agentes oxidantes como yodatos y bromatos alcalinos, en presencia de fosgeno, peróxido de sodio o peróxido de hidrógeno entre otros. ^[31]

En el Esquema 1.10 se muestra la reacción de Jamir y colaboradores. ^[32] en la que proponen un mecanismo para esta transformación, libre de agentes como fosgeno ó CO, reactivos utilizados normalmente para la obtención de ureas, que sin embargo poseen desventajas principalmente en el ámbito ambiental. Este mecanismo presenta

una alternativa amigable con el medio ambiente y barata para la obtención de ureas a partir de la tiourea correspondiente, derivada a su vez de precursores isotiocianato.

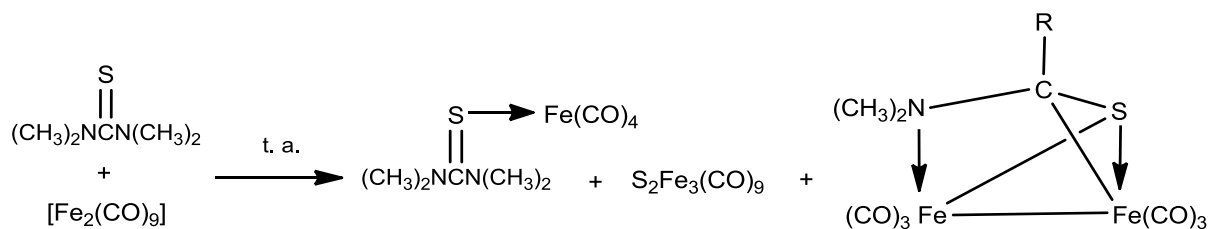


Esquema 1.10. Mecanismo propuesto en la bibliografía para la obtención de ureas sustituidas a partir de la tiourea correspondiente

En el mecanismo descrito por Jamir se propone que partiendo de la tiourea, obtenida previamente *in situ*, y bajo condiciones oxidantes (ya sea en presencia de peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular), se da lugar a la formación de una especie guanidina. Posteriormente, el enlace doble C=S de la especie guanidina ataca a una molécula de H₂O₂ y se lleva a cabo un reordenamiento en la estructura. Finalmente se tienen la ruptura de los enlaces C-N, C-S y S-O lo que lleva a la pérdida de azufre para la obtención de la urea correspondiente. El azufre precipita en el medio de reacción.

1.2.4 Reactividad de cúmulos carbonílicos con tioureas

Alper y colaboradores llevaron a cabo reacciones de cúmulos carbonílicos de hierro con tioureas en 1973, específicamente mediante el tratamiento de carbonilos de renio, manganeso y hierro, obteniendo complejos con ligantes donadores de azufre. En el Esquema 1.11 se tiene una de las reacciones trabajadas por Alper. [33]



Esquema 1.11. Ejemplo de reacción con una tiourea

Por otra parte se han estudiado reacciones del cúmulo carbonílico de trirutenio(0) con tioureas, en las cuales se ha observado la fragmentación de la molécula por medio de la ruptura de enlaces N-H, C-S, C-H y C-N e incluso la fragmentación del cúmulo.

Debido a la activación térmica utilizada para este tipo de reacciones entre cúmulos metálicos y tioureas, se lleva a cabo la ruptura de enlaces M-M y se obtienen como productos cúmulos de mayor nuclearidad, compuestos tetranucleares o hexanucleares como los que se presentan a manera de ejemplo en la Figura 1.17 obtenidos por Süss-Fink y colaboradores. [17,23]

Contrario a los ejemplos de la Figura 1.17, la mayoría de los cúmulos M_6 tienden a adoptar geometrías octaédricas; un ejemplo es el cúmulo $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$. Sin embargo, la reacción térmica de $[\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPPhNPh})_2]$, realizada por el grupo de Süss-Fink dio como resultado el cúmulo $[\text{Ru}_6\text{-(}\mu_2\text{-CO)}_2(\text{CO})_{14}(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPPhNPh})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NPhCNHPh})]$; en el cual los átomos metálicos poseen una conformación tipo bote. De la misma manera $[(\eta^2\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}(\mu_5\text{-S})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-SCNHPPhNPh})]$ posee una conformación de tipo silla. Ambas estructuras se muestran en la Figura 1.17. [34, 35]

Süss-Fink y colaboradores llevaron a cabo, además, específicamente la reacción que se presenta en el Esquema 1.12. En esta reacción se tiene el ligante unido de manera puente a los tres átomos de Ru, mientras que se lleva a cabo la ruptura de un enlace N-H y el átomo de hidrógeno se cede al cúmulo. [17, 36]

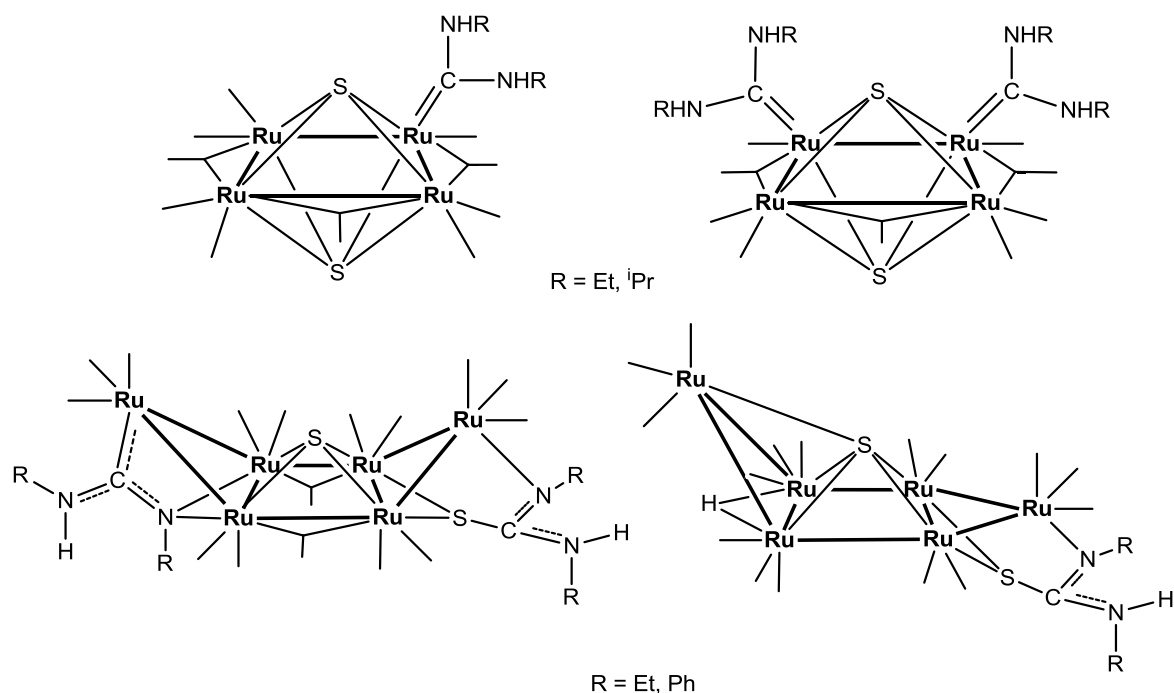
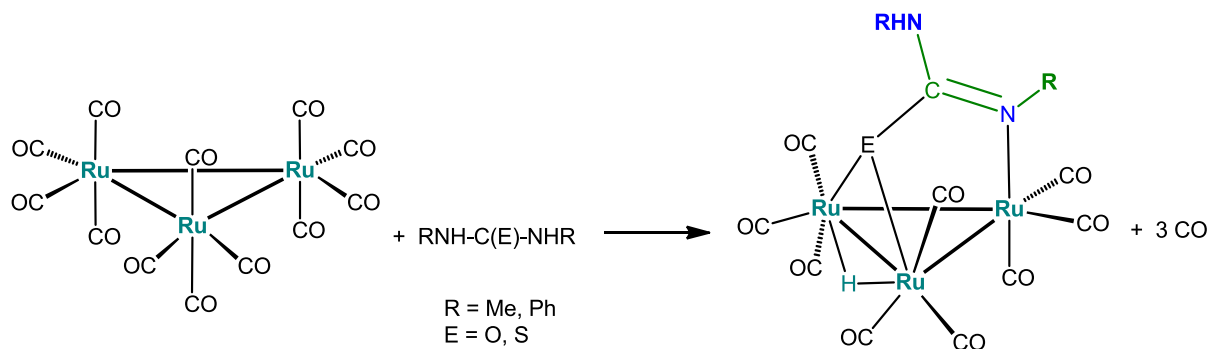


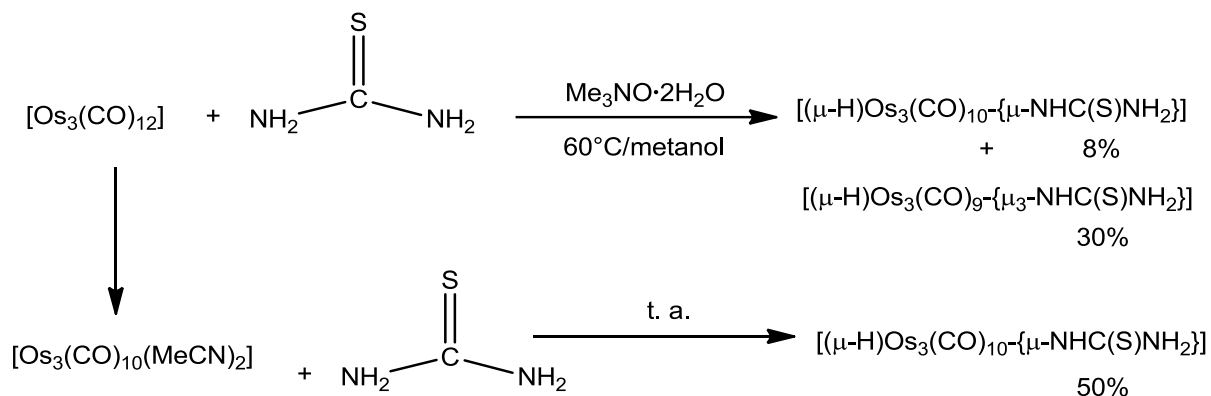
Figura 1.17. Ejemplos de cúmulos tetra y hexanucleares de rutenio



Esquema 1.12. Reacción realizada por Süss-Fink

Para estas reacciones se ha encontrado que el tipo de activación es importante para obtener los resultados esperados en rendimientos cuantitativos.

Es así que Azam y colaboradores ^[37] han descrito la reacción del cúmulo dodecacarbonílico de osmio con una tiourea por activación química, en donde el producto obtenido presenta un mayor rendimiento que al realizarla mediante activación térmica. En el Esquema 1.13 se muestra un comparativo entre las reacciones realizadas por este grupo.



Esquema 1.13. Comparación de rendimientos de una reacción mediante activación química y activación térmica

Los cúmulos de metales de transición con tioureas sustituidas, ó sus derivados fueron reportados por primera vez en 1894. Este tipo de ligantes, debido a la fuerza de enlace que poseen, eran considerados un veneno para catalizadores. Es por esto que hasta 1968 se comienzan a utilizar por Chiusoli y colaboradores ^[18] para reacciones catalíticas, como ligantes en cúmulos de metales de transición.

Por otro lado, también se han llevado a cabo estudios tanto teóricos como experimentales que comprueban la capacidad de las tioureas, como ligantes que permiten fortalecer los enlaces entre metales y otros ligantes aceptores π como carbonilos o ligantes insaturados, mismos que son de importancia dentro del campo de la catálisis. Se considera que los cúmulos que poseen tioureas, favorecen las reacciones con estos ligantes aceptores π . Esto lo explica Liu ^[18] mediante estudios teóricos de orbitales moleculares, mencionado en el apartado de generalidades.

Las interacciones existentes entre las tioureas y los metales de transición no han sido completamente estudiadas hasta la fecha, por lo que representa un amplio campo de investigación dentro de la catálisis. ^[18]

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Estudiar la reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes fosfinas, tioureas y alquinos, bajo diferentes métodos de activación, para determinar las formas de coordinación y activación de los ligantes empleados.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Realizar la reacción del ligante 1-etinilciclohexeno con el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**) bajo condiciones suaves de reacción, para la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\parallel\text{)-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**3**).
2. Llevar a cabo las reacciones de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**), y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\parallel\text{)-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**3**), con la fosfina PPh_2Me .
3. Estudiar la reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})_2]$ (**2**) con la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea, variando las condiciones de reacción.
4. Caracterizar a los compuestos sintetizados mediante técnicas analíticas y métodos espectroscópicos convencionales, como Resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{31}P , ^{13}C , Infrarrojo, difracción de rayos X y espectrometría de masas cuando sea posible.

2. RESULTADOS

2.1. Materiales, reactivos, equipos e instrumentación.

La mayoría de los compuestos organometálicos son sensibles a la humedad, por lo que para alcanzar los objetivos de este proyecto, las reacciones se llevaron a cabo empleando técnicas convencionales de Schlenk y bajo atmósfera inerte, manteniendo así sistemas cerrados. Además, se usó una línea doble de vacío-nitrógeno. Por otra parte, se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- El material de vidrio y de metal que se usó fue previamente lavado con acetona y secado en la estufa a 100°C durante al menos 12 h.
- Los disolventes que se utilizaron como THF, CH₂Cl₂, hexano, dioxano, acetonitrilo, metanol y DMF también fueron secados y purificados con anterioridad utilizando los agentes desecantes según las técnicas descritas. [38] Hidruro de calcio para el hexano y el diclorometano, Na y benzofenona para el THF y el dioxano y pentóxido de fósforo para el acetonitrilo y benceno para la DMF. Los disolventes se dejaron en agitación por al menos 12 horas para su posterior destilación y recuperación.
- Los reactivos empleados como materia prima son grado reactivo de la marca Aldrich y fueron usados sin mayor purificación. A excepción de la tiourea (**11**), la cual se obtuvo en el laboratorio y al Me₃NO, el cual se purificó y secó de acuerdo a técnicas reportadas [39]
- Las mezclas de reacción se separaron utilizando cromatografía en capa fina o cromatografía en columna, utilizando tanto sílica gel como alúmina de acuerdo a la reacción; lo cual se especifica en la parte experimental.
- La preparación del catalizador [Ph₂CO]⁺ se realiza agregando Na metálico y benzofenona a THF, el cual se deja en agitación bajo atmósfera de N₂ hasta la aparición de un color azul intenso, el cual indica la presencia del catalizador.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales de espectroscopía infrarroja, resonancia magnética multinuclear, difracción de rayos X de monocristal y espectrometría de masas de alta resolución.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system, empleando una película con ventanas de NaCl y CsI utilizando CH_2Cl_2 como disolvente.

Los espectros de RMN para los núcleos ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F se obtuvieron en un equipo Varian de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente acetona para los compuestos **9** y **12** y cloroformo para el resto de los compuestos; ambos deuterados de la marca Aldrich.

Los espectros de masas para los compuestos fueron obtenidos de un espectrómetro (HR-LC 1100/MDS TOF Agilent Technology equipment) en el CINVESTAV-México.

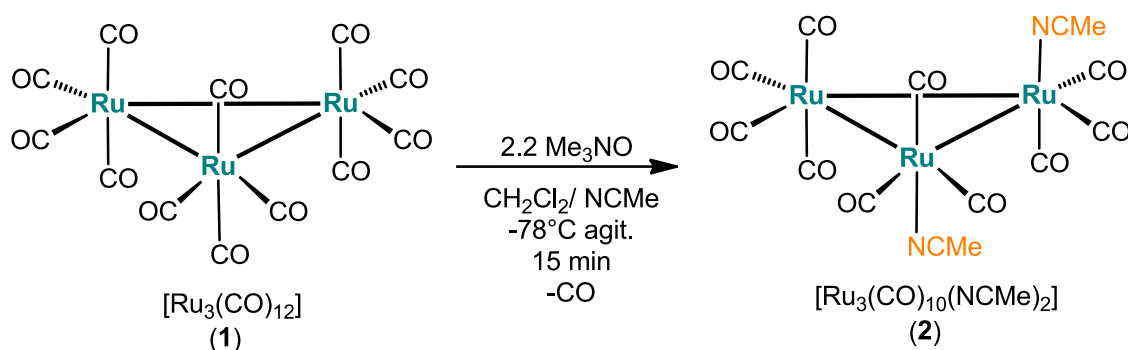
El análisis de la estructura del compuesto **9**, se realizó en un difractómetro Enraf-Nonius Cappa CCD usando radiación Mo-K α . Los compuestos **11-14** en un difractómetro Xcalibur, Atlas, Gemini usando radiación Mo-K α . Para todos los casos el refinamiento de las estructuras se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL.^[40]

2.2 Parte experimental de derivados de rutenio con 1-etinilciclohexeno y PPh_2Me

2.2.1 Síntesis del Cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**)

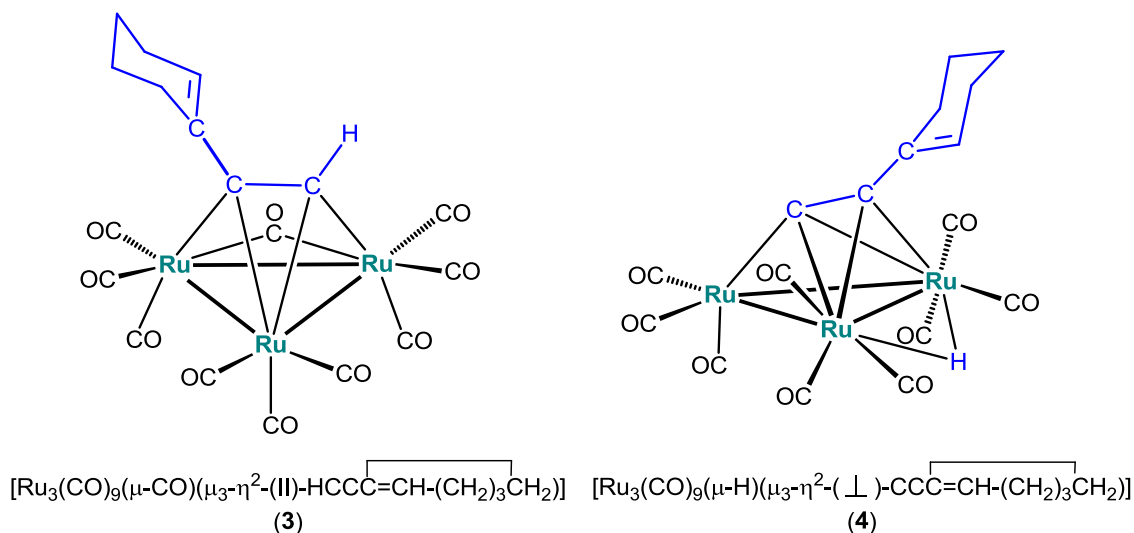
El cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**), precursor de algunas de las reacciones realizadas en el proyecto, fue preparado al hacer reaccionar el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) con un exceso de Me_3NO en presencia de NCMe. (Esquema 2.1). De acuerdo a métodos empleados por el grupo de trabajo.^[5] Con la finalidad de mantener el sistema cerrado, se usa un matraz Schlenk provisto de una barra magnética, donde se

disuelven 0.078 mmol (50 mg) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{NCMe}$ 15:2 mL a temperatura ambiente. Una vez disuelto se adicionan, con ayuda de un embudo de adición a presiones igualadas, 0.103 mmol (7.7 mg) de Me_3NO previamente disueltos en 5 mL de NCMe, (considerando una estequiometría 1 a 2.2) a -78°C y mediante un goteo lento durante 25 min, lo que lleva a la formación de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**), proceso que se monitorea por cambio de coloración de la mezcla de naranja a amarillo.



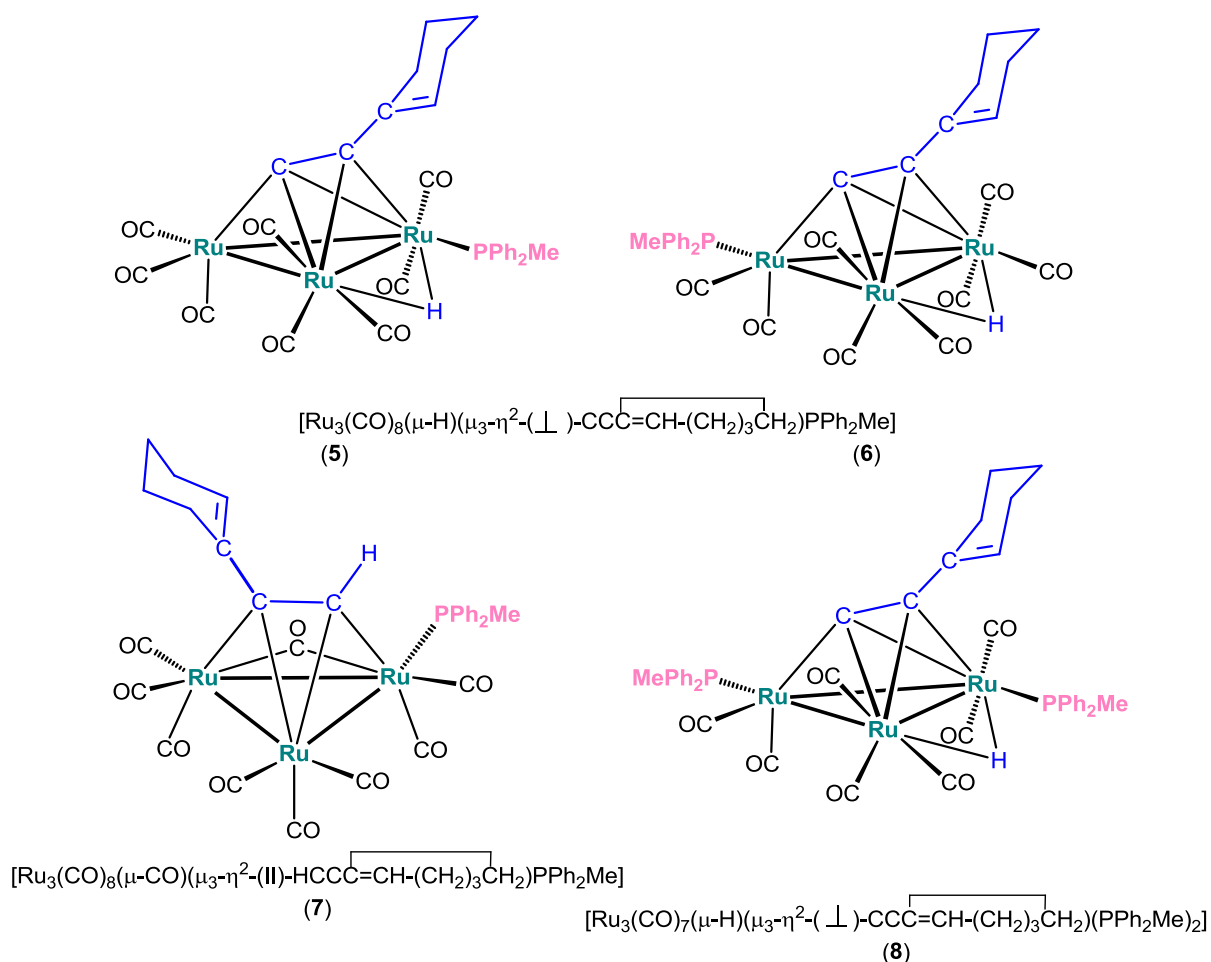
Esquema 2.1. Reacción para la obtención del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**)

2.2.2 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(II)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(I)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**4**)



Una vez obtenido el compuesto **2**, a temperatura ambiente, se adicionan *in situ* 0.282 mmol (50 μ l) del ligante 1-etinilciclohexeno, (relación 1:6) y se deja en agitación durante 25 min., lo que lleva a la obtención del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(||)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**3**) de manera cuantitativa. Esta reacción también se monitorea por cambio de coloración de la mezcla, que toma un color naranja. Cabe destacar que en solución, **3** se transforma para dar el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (**4**) en un 50.0%.

2.2.3 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**5** y **6**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8((\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(||)}\text{-HCCC=CH(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**7**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**8**)



Una vez formado el compuesto **3** se adicionan *in situ* 0.078 mmol (15.6 mg) de PPh₂Me, de acuerdo a una estequiometría 1:1 con el cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] (**1**) y se deja una hora más en agitación a temperatura ambiente, observándose un cambio en la coloración de la mezcla de anaranjado a rojo, de igual manera, se monitorea por cromatografía en capa fina posteriormente se lleva a sequedad a presión reducida en la línea doble de vacío-nitrógeno.

La mezcla de reacción se disuelve en CH₂Cl₂ y se separa mediante CCF, utilizando una mezcla 7:3 de hexano:CH₂Cl₂ para realizar la elución. De esta separación se obtienen cuatro fracciones.

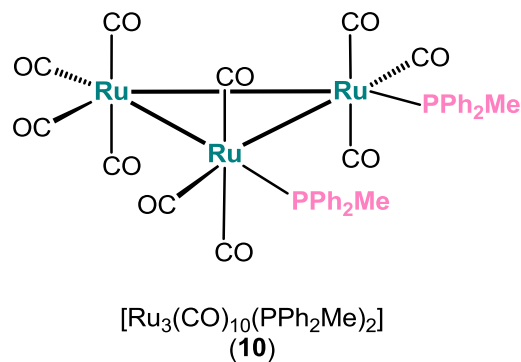
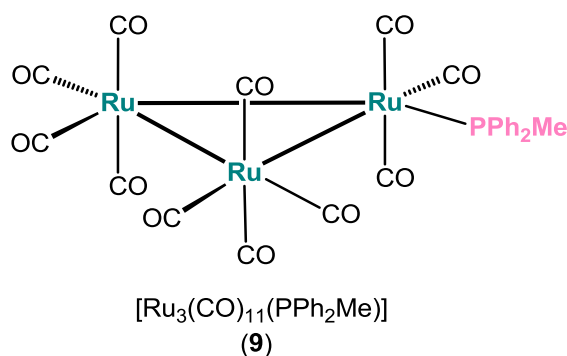
La primer fracción, de color naranja, corresponde a la mezcla de los compuestos [Ru₃(CO)₉(μ-CO)(μ₃-η²-(||)-HCCC=CH-(CH₂)₃CH₂)] (**3**) y [Ru₃(CO)₉(μ-H)(μ₃-η²-(⊥)-CCC=CH-(CH₂)₃CH₂)] (**4**) y se obtiene en un 14.7% de rendimiento.

La segunda fracción, también de color naranja, corresponde a los isómeros monosustituidos [Ru₃(CO)₈(μ-H)(μ₃-η²-(⊥)-CCC=CH-(CH₂)₃CH₂)(PPh₂Me)] (**5** y **6**), con un rendimiento del 6.8%, y donde los compuestos se encuentran en una relación 68:32 **5:6** de acuerdo a la integral de las señales de hidruros en RMN de ¹H.

La tercera fracción, de color amarillo, corresponde a [Ru₃(CO)₈((μ-CO)(μ₃-η²-(||)-HCCC=CHCH-(CH₂)₃CH₂)(PPh₂Me)] (**7**), el cual se obtuvo en un 8.4%.

La cuarta fracción, presenta un color naranja y corresponde al compuesto disustituido [Ru₃(CO)₇(μ-H)(μ₃-η²-(⊥)-CCC=CH-(CH₂)₃CH₂)(PPh₂Me)₂] (**8**) que se obtiene en un 1.4% de rendimiento. Además se advierte la presencia de una fracción de color rojo que descompone.

2.2.4 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**9**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**10**)



La síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**9**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**10**) se lleva a cabo bajo atmósfera de N_2 , siguiéndose inicialmente la metodología descrita para la formación del compuesto **2**, utilizando un matraz Schlenk para tener un sistema cerrado (método descrito en el apartado 2.2.1). Una vez obtenido **2** se adicionan *in situ* 0.156 mmol (30 μl) de PPh_2Me , de acuerdo a una estequiometría 1:2 con el cúmulo de rutenio **1** y se deja una hora a temperatura ambiente con agitación hasta obtener una mezcla de reacción de color rojo intenso.

Posteriormente se lleva a sequedad a presión reducida en la línea doble de vacío-nitrógeno. La mezcla de reacción se disuelve en CH_2Cl_2 y se separa mediante CCF, utilizando una mezcla 8:2 hexano: CH_2Cl_2 para realizar la elución, de esta separación se obtienen tres fracciones.

La primer fracción es el cúmulo precursor $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**), el cual se recupera con un 10.7% de rendimiento y presenta un color amarillo característico.

La segunda fracción, de color anaranjado, corresponde al compuesto **9** en un 9.0% de rendimiento y la tercera fracción, de color rojo, corresponde al compuesto **10** en un 14.0%, de rendimiento.

2.2.5 Síntesis del compuesto **9** utilizando $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\bullet-}$ como catalizador

En un matraz redondo de una boca con salida lateral, provisto de una barra magnética, se disuelven 0.078 mmol (50 mg) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en THF, para posteriormente adicionar 0.094 mmol (15 μL) de la PPh_2Me , tomando en cuenta una estequiometría 1:1.2. A la mezcla se le adicionan 8 gotas de $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\bullet-}$ como catalizador y dicha mezcla de reacción se deja una hora en agitación a temperatura ambiente. Una vez finalizada la reacción, la mezcla se lleva a sequedad en una línea doble de vacío-nitrógeno.

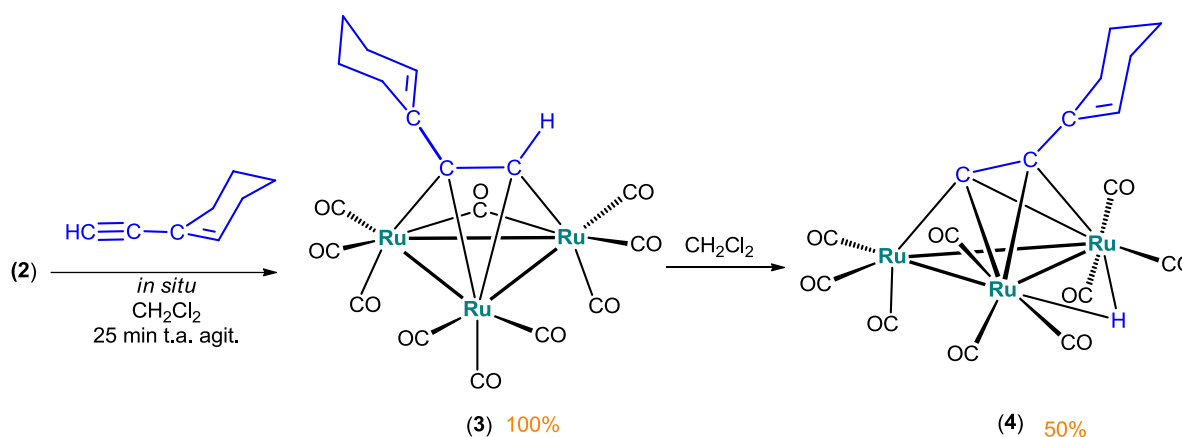
La mezcla se disuelve en CH_2Cl_2 y se realiza la separación mediante CC con sílica gel, utilizando una mezcla 8:2 hexano: CH_2Cl_2 para la elución. De esta separación se obtienen 2 fracciones.

La primera fracción corresponde al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) de color amarillo característico en un 39.0%. La segunda fracción corresponde al compuesto monosustituido **9**, con un rendimiento del 37.0%, mejor que el obtenido en la reacción anterior, en la cual se obtienen ambos compuestos (**9** y **10**).

2.3 Reactividad del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (2) con 1-etinilciclohexeno y de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(||)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (3) con PPh_2Me

Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (2) con 1-etinilciclohexeno

A partir de la síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (2), en presencia del ligante 1-etinilciclohexeno, se llega a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(||)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (3), el cual en solución se transforma al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(\perp)}\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (4), como se muestra en el Esquema 2.2, debido a la ruptura del enlace C-H acetilénico, para obtener la formación del acetiluro correspondiente y la migración del hidrógeno al cúmulo, lo que genera un hidruro puente.

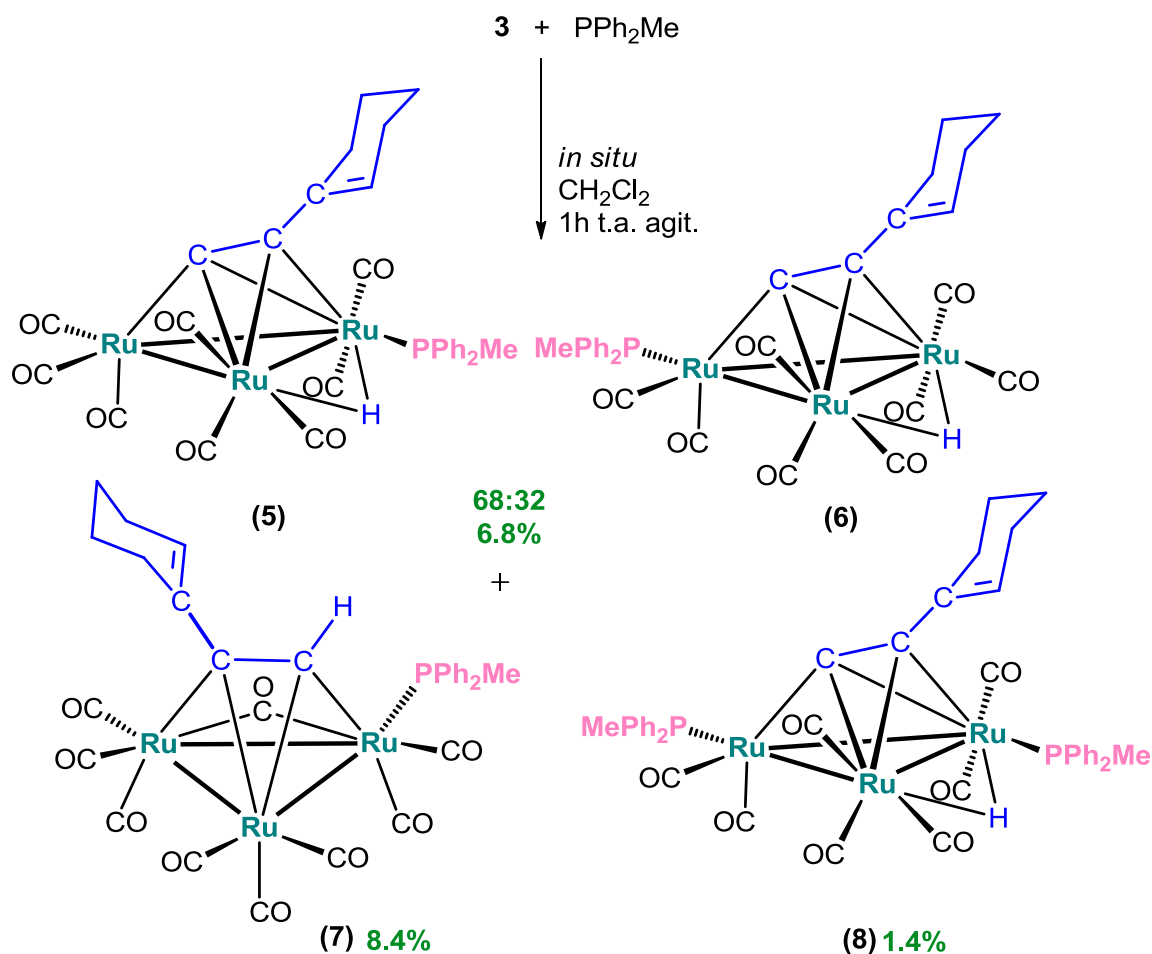


Esquema 2.2. Reacción para la obtención de los compuestos 3 y 4

Reactividad del cúmulo 3 con PPh_2Me

La reacción *in situ* de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(||)}\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)]$ (3) con la PPh_2Me da como resultado los compuestos 5-8, cuya formación se monitorea por

cromatografía en capa fina. Para la formación de los compuestos se promueve la sustitución de ligantes CO, por la fosfina PPh_2Me . Los compuestos **5** y **6** fueron obtenidos en un 6.8%, el compuesto **7** en un 8.4% y el compuesto **8** en un 1.4%. En el Esquema 2.3 se muestra la reacción. Los compuestos isoméricos **5** y **6** fueron caracterizados en mezcla, y se encuentran en una relación relativa **5** a **6** de 68:32 respectivamente, la cual es calculada con base en la integral en RMN de ^1H de las señales de hidruros. En los compuestos **5**, **6** y **8** se forma también un hidruro metálico y presentan el acetiluro coordinado por la ruptura del enlace C-H acetilénico, debido a la acidez de este hidrógeno; mientras que el compuesto **7** mantiene un modo de coordinación paralelo, y a su vez mantiene el hidrógeno acetilénico.

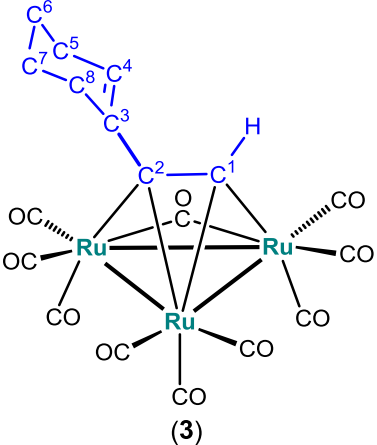
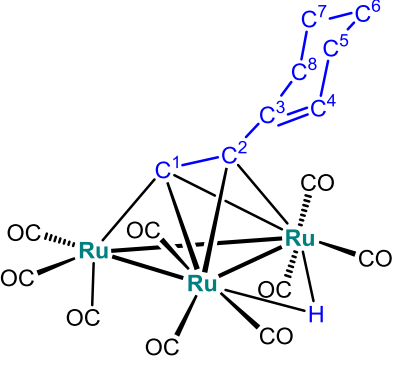


Esquema 2.3. Reacción para la obtención de los compuestos **5-8**.

También se recuperan los compuestos **3** y **4** con rendimientos del 6.0% y 8.7% respectivamente. Es importante comentar que la mayoría de la mezcla de reacción se retiene en la inyección o se pierde durante la extracción.

2.3.1 Caracterización espectroscópica por RMN e IR de **3** y **4**

Tabla 2.1. Desplazamientos de RMN de ^1H para los compuestos **3** y **4**

Compuesto	RMN ^1H
	δ (ppm)
 (3)	8.07 (s, 1H, H¹) 6.00 (m, 1H, H⁴) 2.18 (m, 2H, H⁵) 1.89 (a, 2H, H⁸) 1.57 (m, 4H, H⁶, H⁷)
 (4)	6.07 (m, 1H, H⁴) 2.31 (m, 2H, H⁸) 2.18 (m, 2H, H⁵) 1.75 (m, 2H, H⁶) 1.63 (m, 2H, H⁷) -20.81 (s, 1H, Ru-H-Ru)

En la Tabla 2.1 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H para los compuestos **3** y **4**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **3** que se presenta en la Figura 2.1 se observa en 8.07 ppm una señal simple, la cual se asignó al hidrógeno del acetileno (H^1), una señal múltiple en 6.00 ppm, para el H^4 , una señal múltiple en 2.18 ppm para H^5 , una señal ancha, que integra para 2 protones en 1.89 ppm que se asignó para el H^8 y una señal múltiple que integra para 4 protones en 1.57 ppm que corresponde a H^6 y H^7 . En el espectro también se observan señales correspondientes al compuesto **4**, ya que se sabe que en solución el compuesto **3** se transforma a **4**.

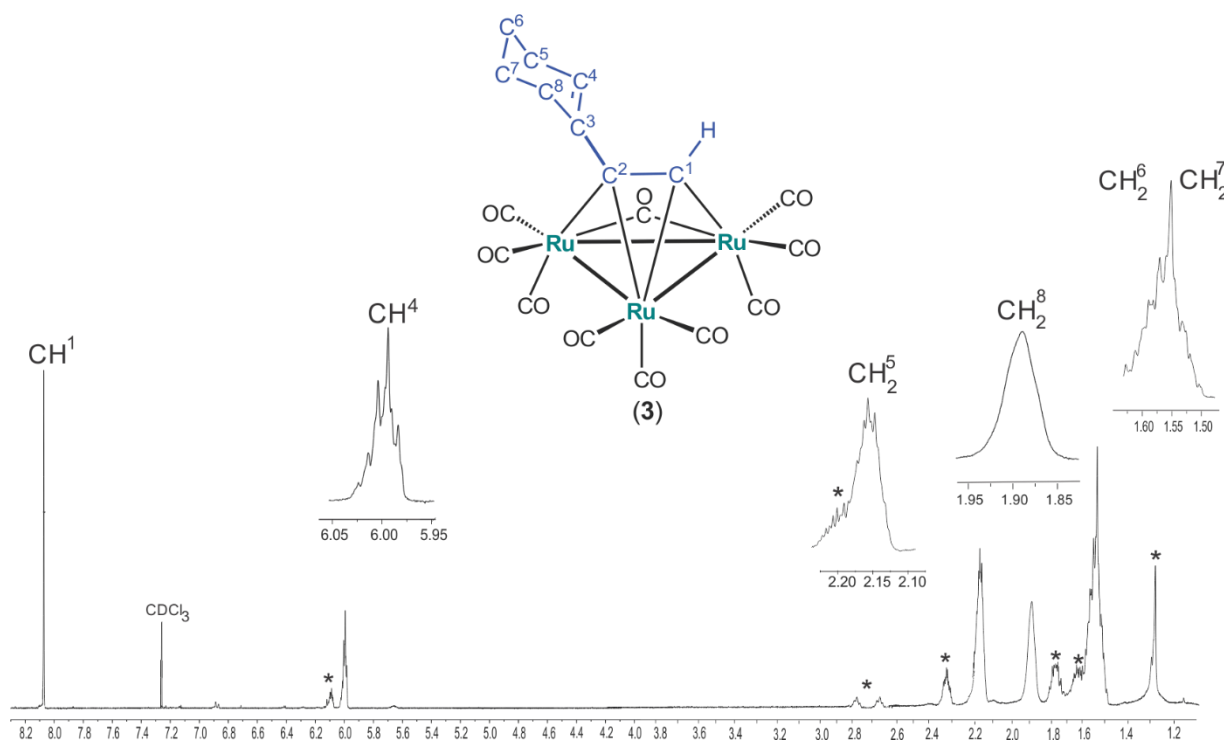


Figura 2.1. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **3**. Disolvente CDCl_3 . *Señales pertenecientes al compuesto **4**

En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **4** se observa la señal simple característica para el hidruro puente en -20.81 ppm, se observa para el H^4 en este caso, una señal múltiple en 6.07 ppm y otros cuatro sistemas, en 2.31 ppm que corresponde a H^8 , en 2.18 ppm para el H^5 , en 1.75 ppm para el H^6 y en 1.63 ppm para el H^7 . (Figura 2.2)

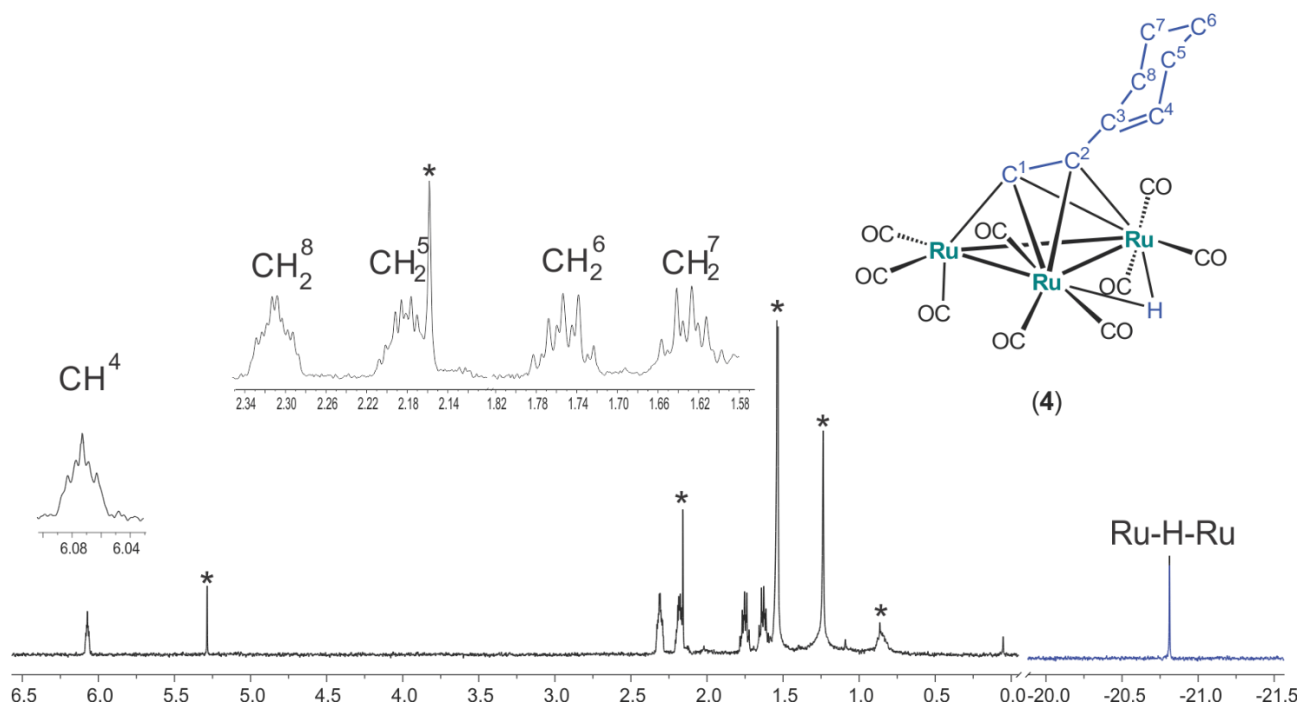


Figura 2.2. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **4**. Disolvente CDCl_3 * Impurezas

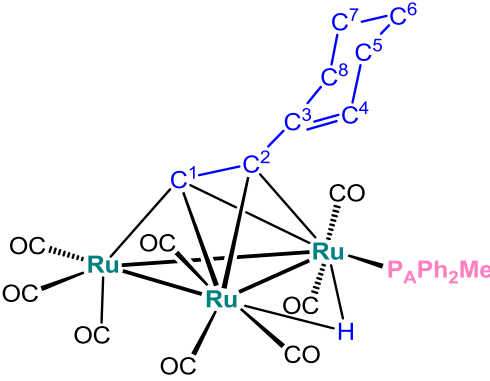
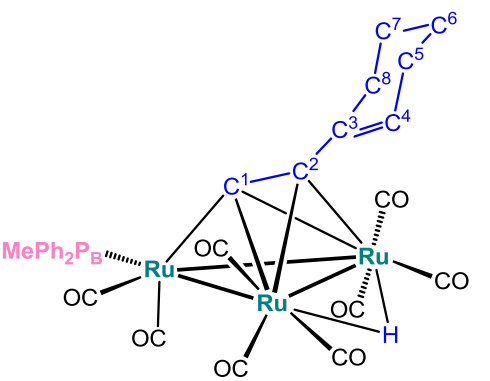
Ambos compuestos, fueron estudiados también por espectroscopía de infrarrojo con lo cual se corroboró la asignación de los mismos, debido a la presencia de una banda característica para un carbonilo puente a 1870 cm^{-1} para el espectro del compuesto **3**, misma que no se observa para el compuesto **4**. (Tabla 2.2)

Tabla 2.2. Frecuencias de vibración en la región carbonílica para los compuestos **3** y **4**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm^{-1})
3	2096 (m), 2066(h), 2054 (mf), 2014 (mf), 1988 (h), 1870 (m)
4	2096 (m), 2066 (mf), 2049 (mf), 2010 (mf), 1980 (mf)
En película de NaCl, disolvente CH_2Cl_2	

2.3.2. Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de 5 y 6

Tabla 2.3. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 5 y 6

Compuesto	RMN ^1H	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	δ (ppm) y J(Hz)	δ (ppm)
 (5)	7.69-7.42 (m, 10H, Ph) 5.63 (s, 1H, H⁴) 2.30 (m, 2H, H⁸) 2.08 (m, 2H, H⁵) 1.98 (d, 3H, Me); $^2J_{\text{H-P}} = 9.4$ 1.66 (m, 2H, H⁶) 1.54 (m, 2H, H⁷) -20.23 (d, 1H, M-H-M); $^2J_{\text{H-P}} = 9.4$	15.3 (s, P _A)
 (6)	7.69-7.42 (m, 10H, Ph) 5.63 (s, 1H, H⁴) 2.37 (m, 2H, H⁸) 2.17 (m, 2H, H⁵) 2.08 (d, 3H, Me); $^2J_{\text{H-P}} = 8.1$ 1.78 (m, 2H, H⁶) 1.54 (m, 2H, H⁷) -20.94 (sa, 1H, M-H-M)	35.4 (s, P _B)

En la Tabla 2.3 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 5 y 6.

Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente. Estos compuestos isoméricos fueron caracterizados en mezcla, ya que no fue posible su separación.

En el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de los compuestos **5** y **6** (Figura 2.3) se observan dos juegos de señales. Se observan dos señales en la zona de hidruros, una doble en -20.23 por acoplamiento a dos enlaces con el P_A de la fosfina ($^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}$ igual a 8.1) del compuesto **5** y otra señal simple ancha en -20.94 ppm, que no alcanza a acoplarse con el P_B del compuesto **6**.

Para el compuesto mayoritario **5** se observa una señal simple en 5.63 ppm, que se asignó al H^4 , y cuatro señales múltiples, que integran para dos protones en 2.30 ppm para H^8 , en 2.08 ppm para H^5 en 1.66 ppm para H^6 y en 1.54 ppm para H^7 . Además se observan señales múltiples para los fenilos, en el rango de 7.69-7.42 ppm y la señal doble del metilo, que se encuentra acoplado al ^{31}P en 1.98 ppm.

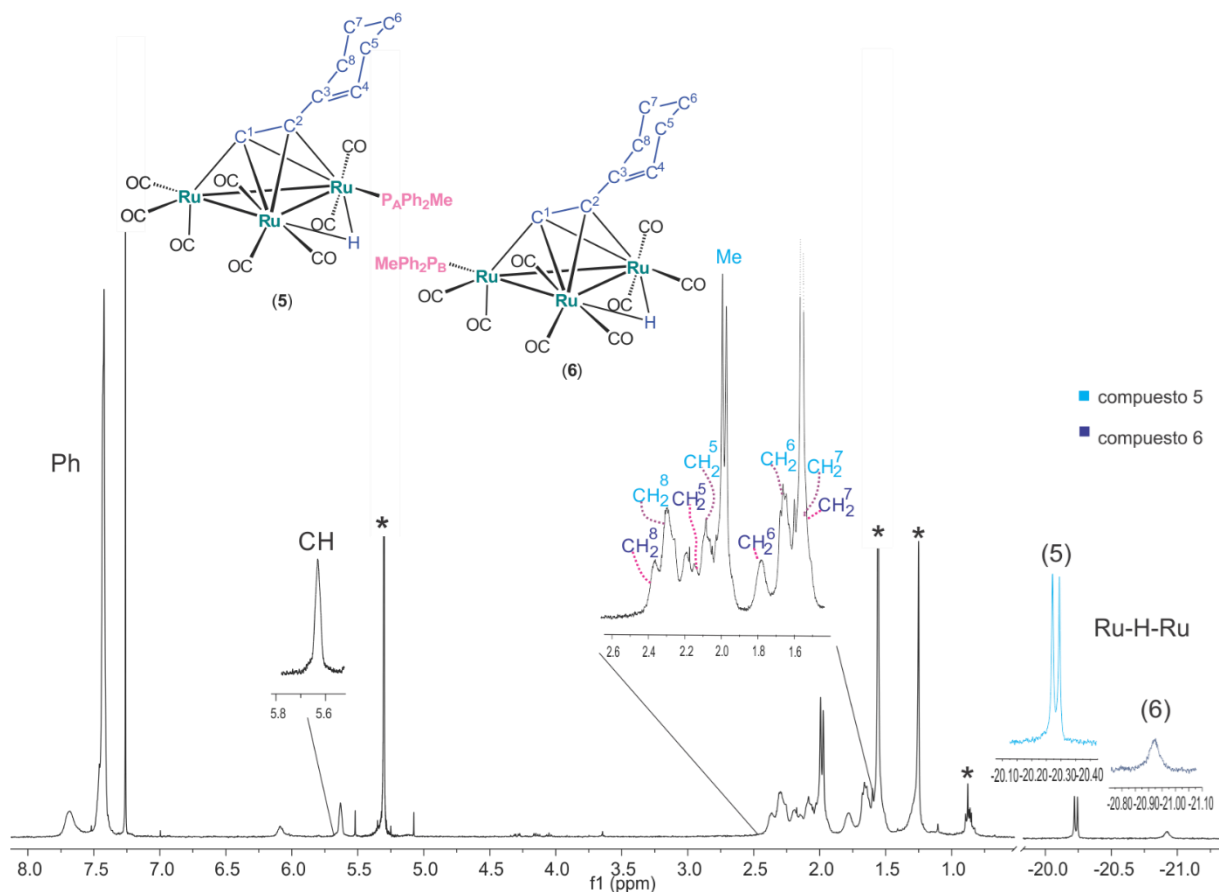


Figura.2.3. Espectro de RMN de ^1H para los compuestos **5** y **6**. Disolvente CDCl_3 . * Impurezas

Mediante un experimento de dos dimensiones gCOSY (Figura 2.4) es posible observar las correlaciones existentes entre átomos de hidrógenos vecinos, con lo cual fue posible asignar a los diferentes hidrógenos pertenecientes solo al compuesto mayoritario **5**. No fue posible observar en este experimento las correlaciones de las señales del compuesto **6**. Por esto, las asignaciones para el compuesto **6**, se realizaron por comparación con las señales del compuesto mayoritario y con el compuesto **4**.

Así, la señal de H⁴ en 5.63 presenta una correlación con la señal de H⁵, que se encuentra en 2.08 ppm, esta misma señal correlaciona con la señal en 1.66 de H⁶, ésta última a su vez correlaciona con la señal de H⁷ en 1.54 ppm y finalmente esta señal de H⁷ con la correspondiente a H⁸ en 2.30 ppm.

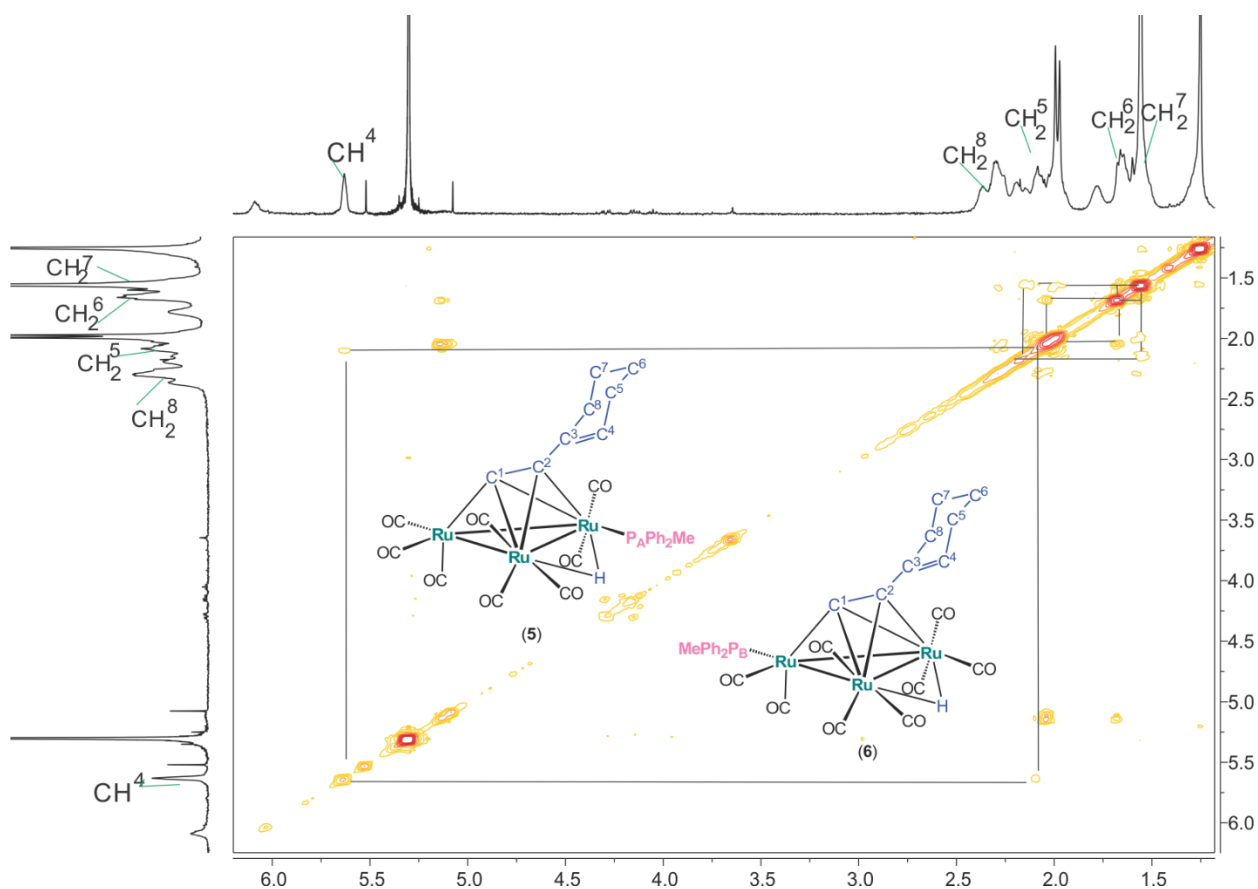


Figura.2.4. Espectro de dos dimensiones gCOSY para los compuestos **5** y **6**. Disolvente CDCl₃

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para la mezcla de compuestos **5** y **6** se observan dos señales simples que corresponden a los fósforos P_A y P_B , en 15.3 ppm para el P_A y en 35.4 ppm para el P_B , de acuerdo al espectro también se puede observar la relación entre ambos compuestos en la mezcla (Figura 2.5).

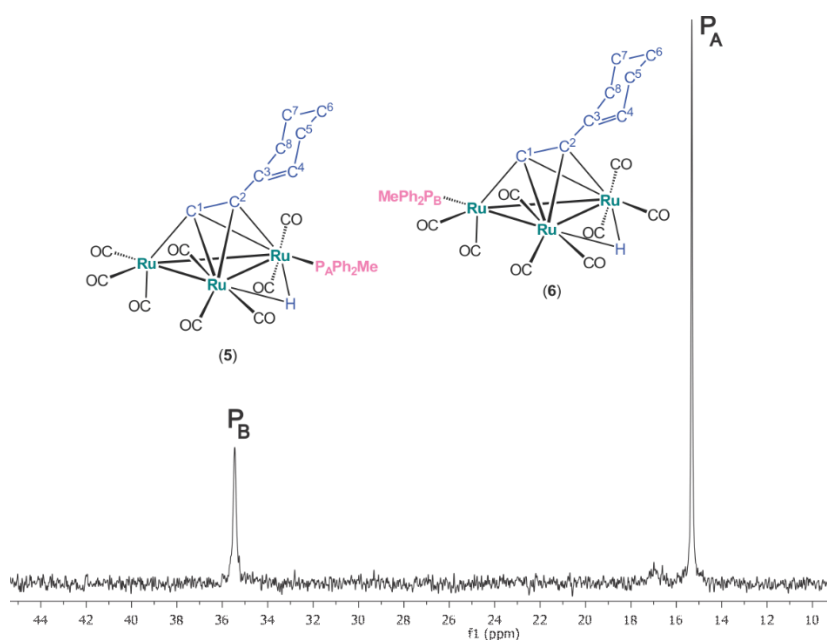


Figura 2.5. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los isómeros **5** y **6**

Para confirmar la existencia del acoplamiento, tanto del hidruro como de la señal doble que se asignó al metilo de la fosfina y la asignación de las señales de fósforo, se realizó un experimento de irradiación selectiva heteronuclear (Figura 2.6).

En la Figura 2.6a se muestra el espectro de RMN de ^1H sin irradiar, donde se aprecia la señal doble del hidruro correspondiente al compuesto **5**, por acoplamiento con el átomo de fósforo P_A , $^2J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}}$ igual a 9.4 Hz; así como la señal doble del metilo con una $^2J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}}$ igual a 9.4 Hz.

En la Figura 2.6b se muestra el espectro al irradiar la señal del ^{31}P en 15.3 ppm (P_A), y se puede ver que la señal del hidruro ahora es una señal simple, de la misma manera que la señal asignada para el metilo correspondiente a esta fosfina (Me^A).

En la Figura 2.6c, se muestra el espectro ahora irradiando la señal del ^{31}P en 35.4 ppm (P_B), la señal del hidruro perteneciente al compuesto **5**, para este caso, permanece como una señal doble, por lo que se descarta el acoplamiento con el P_B y se confirma la señal para el P_A , así como el acoplamiento de éste con el hidruro.

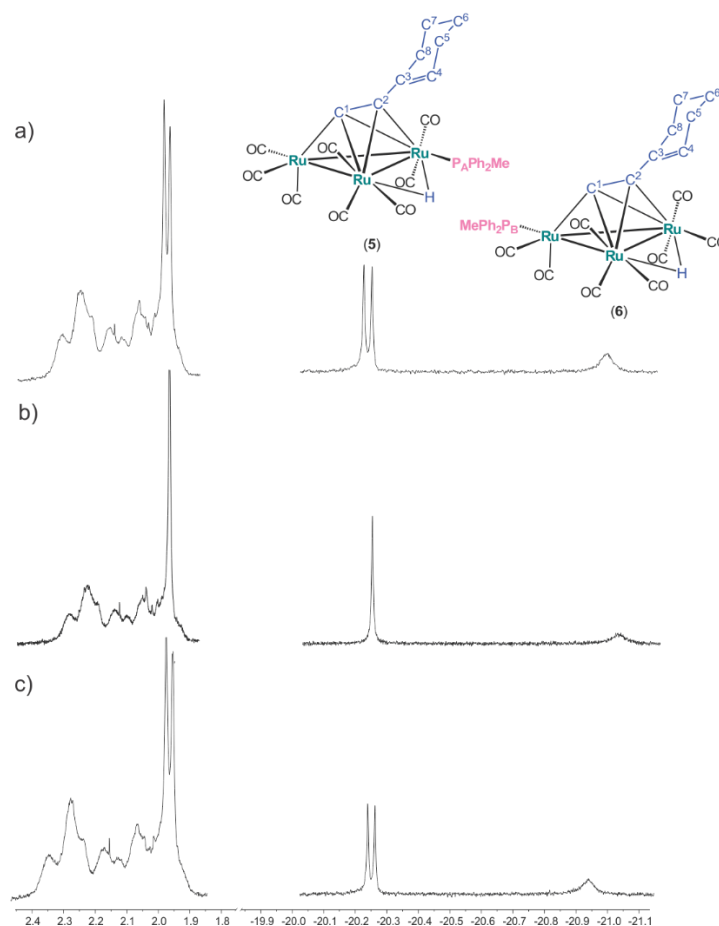


Figura. 2.6. a) Espectro de RMN de ^1H sin irradiar, b) Espectro obtenido con irradiación selectiva en 15.3 ppm c) Espectro obtenido con irradiación selectiva en 35.4 ppm. Potencia de irradiación 25 dB

También se realizó la espectroscopía de infrarrojo para los compuestos **5** y **6**, en el cual las frecuencias de vibración obtenidas corresponden únicamente a carbonilos terminales (Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Frecuencias de vibración en la región carbonílica para los compuestos **5 y 6**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm ⁻¹)
5 y 6	2078 (f), 2046 (mf), 2016 (mf), 1997 (mf), 1976 (mf), 1942 (h)
En película de CsI, disolvente CH ₂ Cl ₂	

En la tabla 2.5 se muestran los datos obtenidos por espectrometría de masas, lo que corrobora la fórmula condensada del compuesto, así como su masa molecular.

Tabla 2.5. Compuestos isoméricos [Ru₃(CO)₈(μ-H)(μ₃-η²-($\perp$)-CCC=CH-(CH₂)₃CH₂)(PPh₂Me)] **5 y 6**

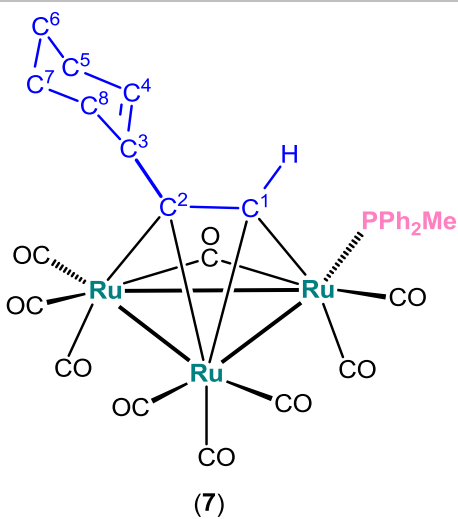
HR-MS (ESI-TOF); [M+H] ⁺	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C₂₉H₂₄O₈PRu₃	836.833375	+836.8336	0.309021

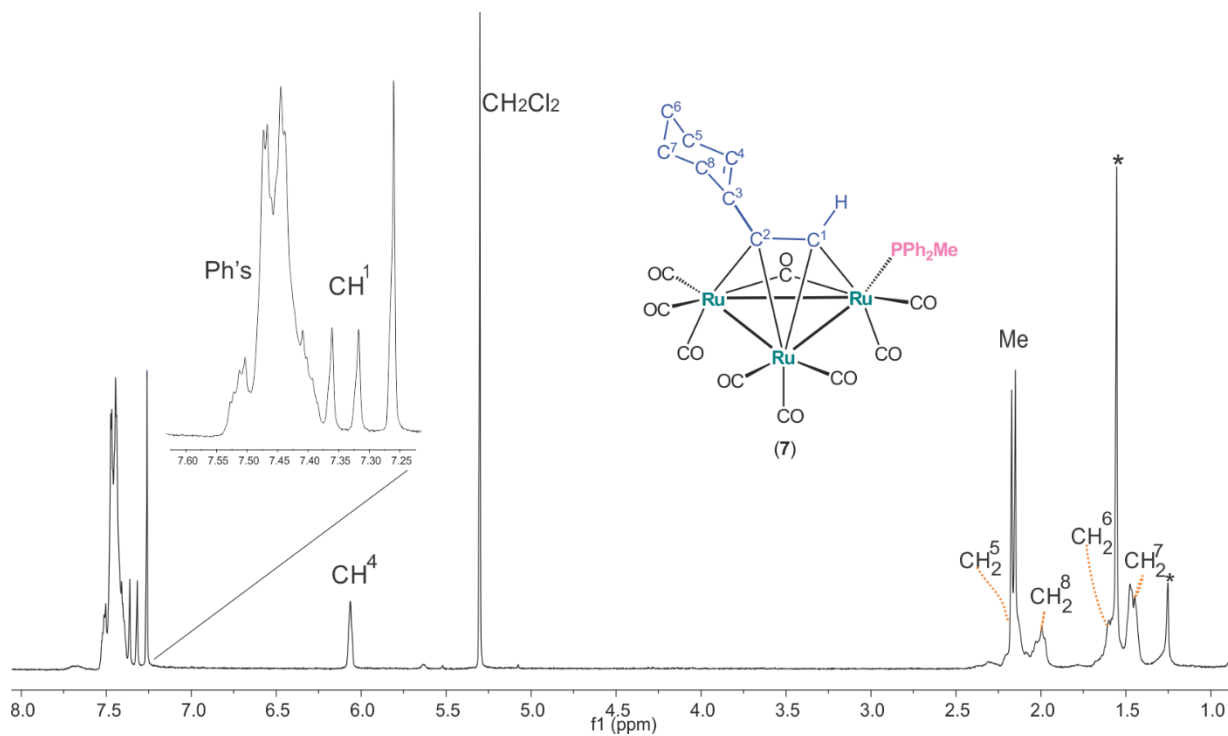
2.3.3 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de **7**

En la Tabla 2.6 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ¹H y de ³¹P{¹H} para el compuesto **7**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl₃ a temperatura ambiente.

En el espectro de RMN de ¹H de **7** (Figura 2.7) no se observan señales en la zona de los hidruros pero si se observa una señal doble que corresponde al hidrógeno acetilénico (H¹) en 7.34 ppm ya que se encuentra acoplada al ³¹P de la fosfina. También se observa una señal ancha en 6.06 ppm que se asignó para el H⁴ y cuatro señales múltiples, una en 2.14 ppm para H⁵, en 2.00 ppm para H⁸, en 1.59 ppm y la última en 1.46 ppm para H⁶ y H⁷. Además de la señal múltiple en la zona de aromáticos (7.46 ppm) y una señal doble en 2.16 que corresponde al metilo de la fosfina.

Tabla 2.6. Desplazamientos de RMN de ^1H y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **7**

Compuesto	RMN ^1H	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	δ (ppm) y J(Hz)	δ (ppm)
 (7)	7.46 (m, 10H, Ph) 7.34 (d, 1H, H¹); $^3J_{\text{H-P}} = 17.4$ 6.06 (s, 1H, H⁴) 2.16 (d, 3H, Me); $^2J_{\text{H-P}} = 8.6$ 2.14 (m, 2H, H⁵) 2.00 (m, 2H, H⁸) 1.59 (m, 2H, H⁶) 1.46 (m, 2H, H⁷)	23.2 (s)

Figura 2.7. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **7**. Disolvente CDCl_3 * Impurezas

Se realizó además un experimento de dos dimensiones gCOSY para asignar las señales de los protones en el compuesto. En el espectro (Figura 2.8) se pueden apreciar las correlaciones existentes entre los protones vecinos del ciclohexeno, la señal perteneciente a H⁴ en 6.06 ppm tiene correlación con H⁵ en 2.14 ppm. Esta señal de H⁵ con la señal en 1.59 ppm asignada a H⁶, la misma señal de H⁶ con la perteneciente a H⁷ en 1.46 ppm y esta misma con la señal de H⁸ en 2.00 ppm.

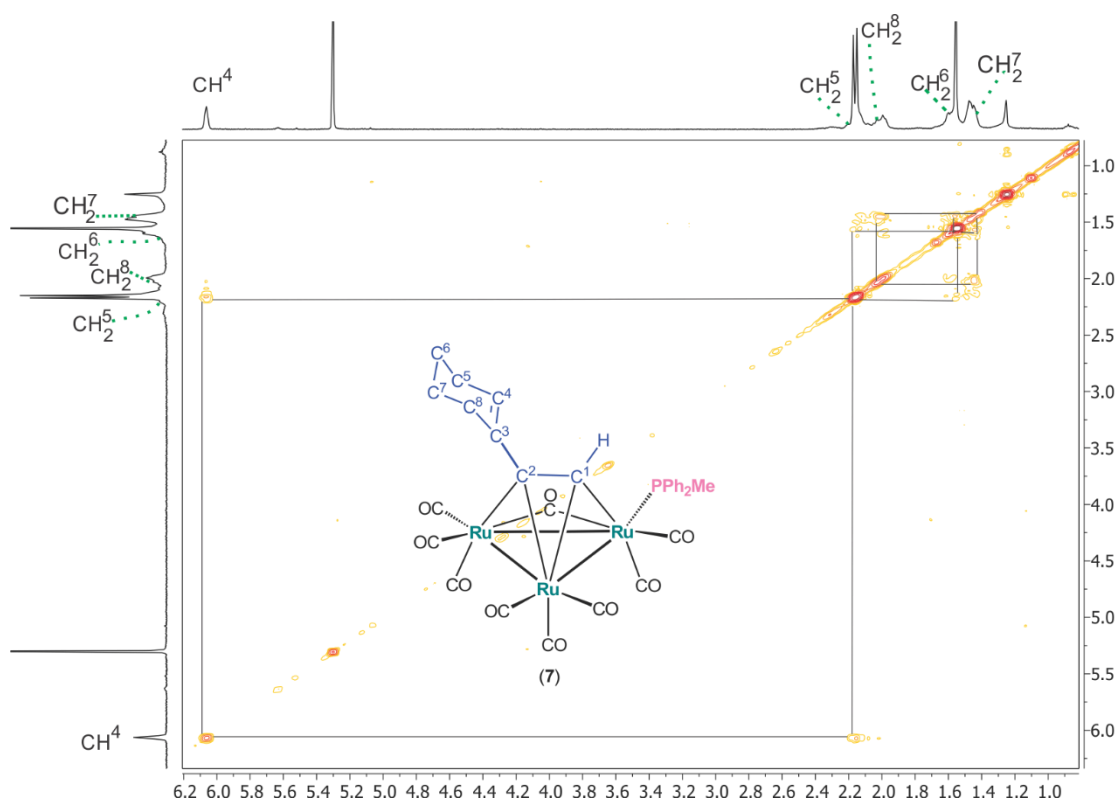


Figura 2.8. Espectro de dos dimensiones gCOSY para el compuesto **7**. Disolvente CDCl₃

Por otra parte, se realizó el espectro de RMN de ³¹P{¹H} para el compuesto en el cual se observa una señal simple para el único átomo de fósforo en 23.2 ppm. (Figura 2.9)

Para confirmar la existencia del acoplamiento de la señal doble perteneciente al hidrógeno acetilénico (H¹) del compuesto **7** con el átomo de fósforo, se realizó un experimento de irradiación selectiva heteronuclear (Figura 2.10).

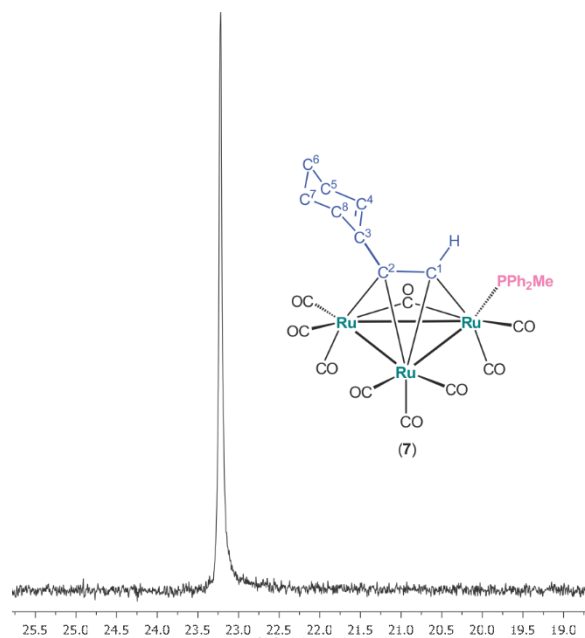


Figura 2.9. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **7**. Disolvente CDCl_3

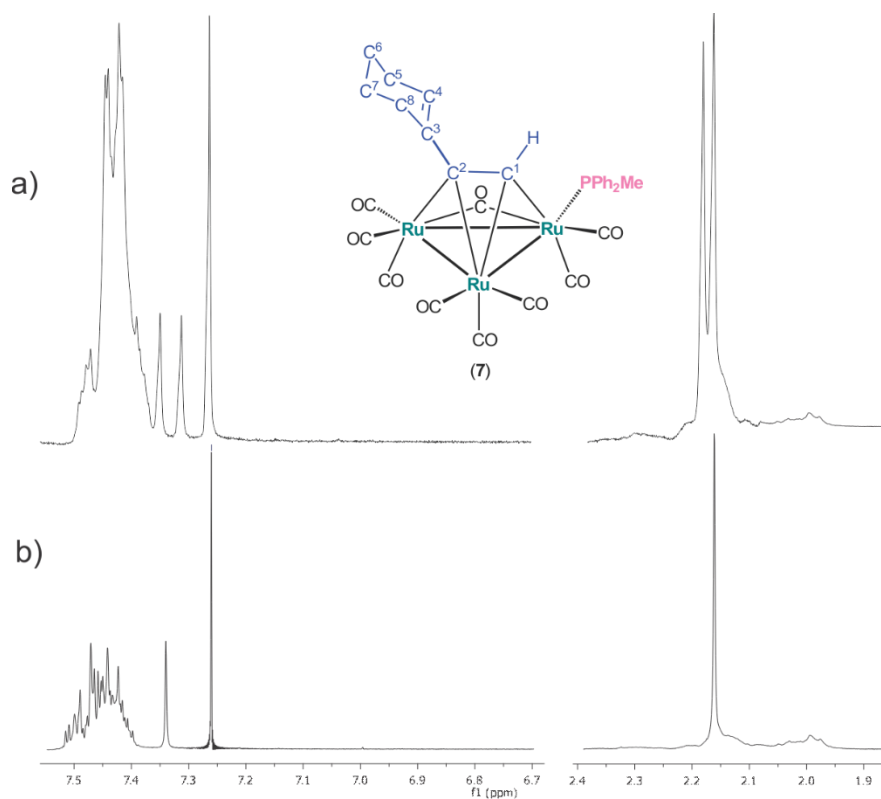


Figura 2.10. a) Espectro de RMN de ^1H sin irradiar, b) Espectro obtenido con irradiación selectiva en 23.2 ppm. Potencia de irradiación 25dB

En la Figura 2.10a se muestra el espectro de RMN de ^1H sin irradiar, donde se aprecia la señal doble del H^1 en 7.34 ppm, por acoplamiento con el átomo de fósforo (P), con $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}$ igual a 17.4 Hz así como la señal del metilo de la fosfina en 2.16 ppm, con una $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}$ igual a 8.6 Hz. En la figura 2.10b se muestra el espectro al irradiar la señal del ^{31}P en 23.2 ppm (P) y se tiene que la señal del H^1 ahora es una señal simple, al igual que la señal del metilo.

En el espectro de infrarrojo del compuesto **7** se aprecian frecuencias de vibración correspondientes a carbonilos terminales y una a menor frecuencia para el carbonilo puente (Tabla 2.7).

Tabla 2.7. Bandas de absorción en la región carbonílica para el compuesto **7**

Compuesto	Bandas de absorción ν (cm^{-1})
7	2076 (mf), 2045 (mf), 1999 (mf), 1980 (h), 1941 (h), 1888 (h)
En película de CsI, disolvente CH_2Cl_2	

En la Tabla 2.8 se muestran los datos obtenidos por espectrometría de masas, lo que corrobora la fórmula condensada del compuesto, así como su masa molecular expresada en uma.

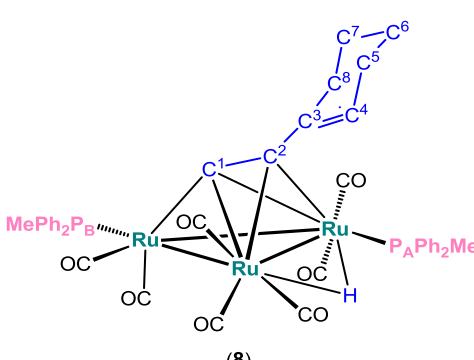
Tabla 2.8. Compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8((\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{I}))\text{-HCCC=CHCH-(CH}_2)_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**7**)

HR-MS (ESI-TOF); [M-COH] $^+$	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{PRu}_3$	836.833375	+836.8339	0.655565

2.3.4 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de 8

En la Tabla 2.9 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **8**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Tabla 2.9. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **8**

Compuesto	RMN ^1H	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	δ (ppm) y J(Hz)	δ (ppm)
 (8)	7.39(m, 20H, Ph)	
	5.66 (m, 1H, H ⁴)	
	2.29 (d, 3H, Me ^B); $^2J_{\text{H-P}} = 8.9$	14.3 (s, P _A)
	2.28 (m, 1H, H ⁸)	
	2.13 (m, 1H, H ⁵)	36.0 (s, P _B)
	1.95 (m, 1H, H ⁶)	
	1.92 (d, 3H, Me ^A); $^2J_{\text{H-P}} = 8.2$	
	1.60 (m, 1H, H ⁷)	
	-20.37 (d, 1H, Ru-H-Ru); $^2J_{\text{H-P}} = 10.3$	

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **8** (ver la Figura 2.11) se observa una señal doble en la zona de los hidruros, en -20.37 ppm por el acoplamiento con fósforo (P_A) a 2 enlaces. Se observan sistemas similares a los compuestos anteriores (**5** y **6**), se tiene una señal múltiple en 5.66 ppm correspondiente a H⁴ y cuatro señales múltiples a menores frecuencias; en 2.28 ppm, asignada para H⁸, otra en 2.13 ppm para H⁵, en 1.95 ppm para H⁶ y la última en 1.60 ppm para H⁷. Además de las señales

dobles para los metilos de las fosfinas en 2.29 y 1.92 ppm, y una señal múltiple para los hidrógenos aromáticos.

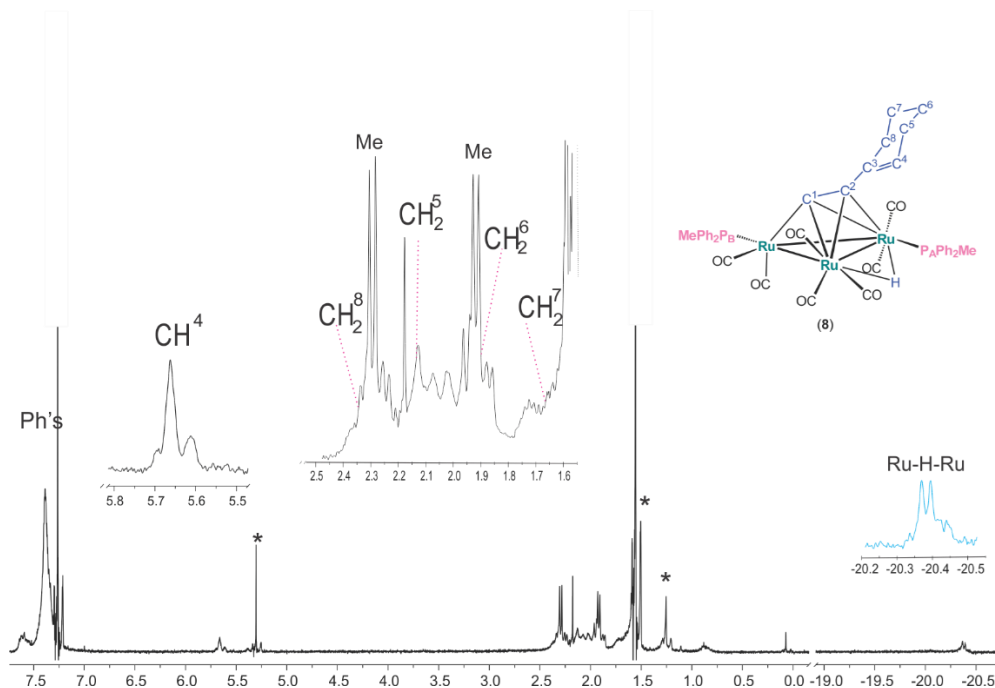


Figura 2.11. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **8**. Disolvente CDCl_3 * Impurezas

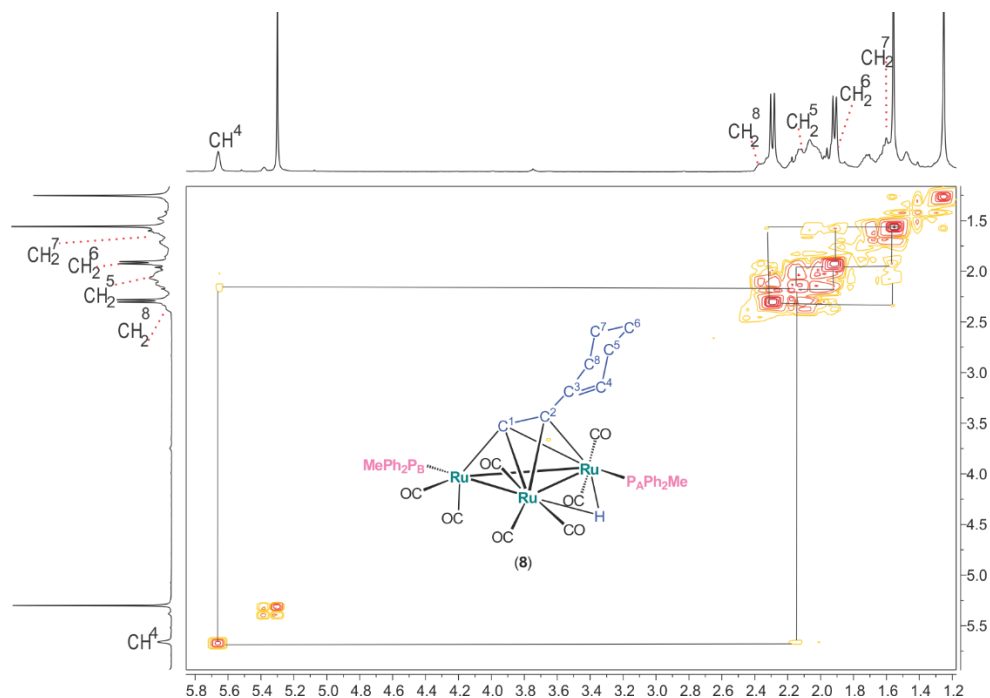


Figura 2.12. Espectro en dos dimensiones gCOSY para el compuesto **8**. Disolvente CDCl_3

Mediante el espectro de dos dimensiones gCOSY se pudieron llevar a cabo las asignaciones de los protones, En la Figura 2.12 se observa que la señal ubicada en 5.66 ppm que corresponde a H⁴ posee correlación con la señal de H⁵ ubicada en 2.13 ppm, ésta señal de H⁵, con la señal para H⁶ en 1.95 ppm, que también relaciona con la señal perteneciente a H⁷ en 1.60 ppm, H⁷ tiene relación además con la señal para H⁸ en 2.28 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, muestra dos señales, las cuales se asignan al P_A en 14.3 ppm y al P_B en 36.0 ppm. (Figura 2.13)

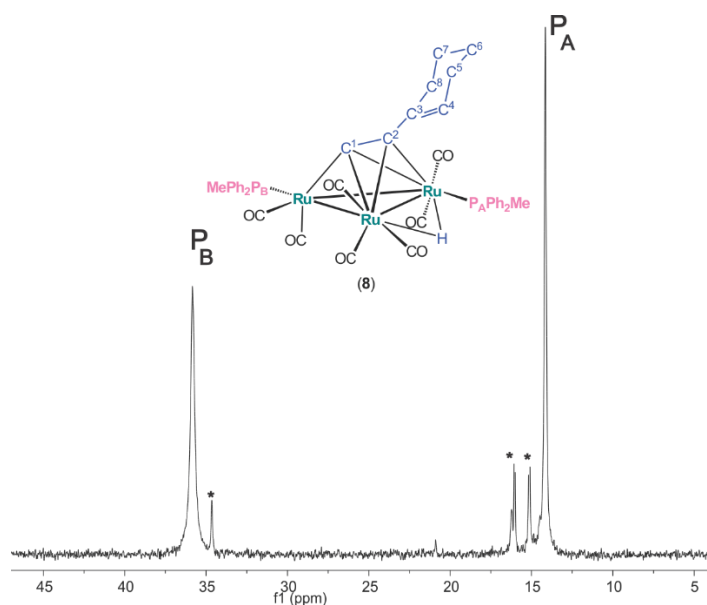


Figura 2.13. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **8**. Disolvente CDCl_3 * Impurezas

Para confirmar la existencia del acoplamiento de la señal doble perteneciente al hidruro y las señales de los dos grupos metilo Me^A y Me^B del compuesto **8**, así como el átomo del fósforo al cual se encuentra acoplado, se realizó un experimento de irradiación selectiva heteronuclear. En la Figura 2.14a se muestra el espectro de RMN de ^1H sin irradiar, donde se aprecia la señal doble del hidruro, por acoplamiento con el átomo de fósforo P_A, con $^2J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}}$ igual a 10.3 Hz así como las señales dobles asignadas para los metilos con una $^2J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}}$ igual a 8.9 Hz para el metilo (Me^B) del P_B y con una $^2J_{^1\text{H}-^{31}\text{P}}$ de 8.2 Hz para el metilo (Me^A) del P_A. En la figura 2.14b se muestra el espectro al irradiar

la señal del ^{31}P en 14.3 ppm (P_A), donde se observa que la señal del hidruro, al igual que la del metilo en 1.92 ppm, como señales simples; por lo que esta señal corresponde al Me^A . En la Figura 2.14c se muestra el espectro irradiando la señal del ^{31}P en 36.0 ppm (P_B), y se tiene que la señal del hidruro permanece como una señal doble, mientras que la del metilo a 2.29 ppm, ahora es una señal simple, y correspondería al Me^B , esto confirma también las asignaciones de los átomos de fósforo en la RMN de ^{31}P .

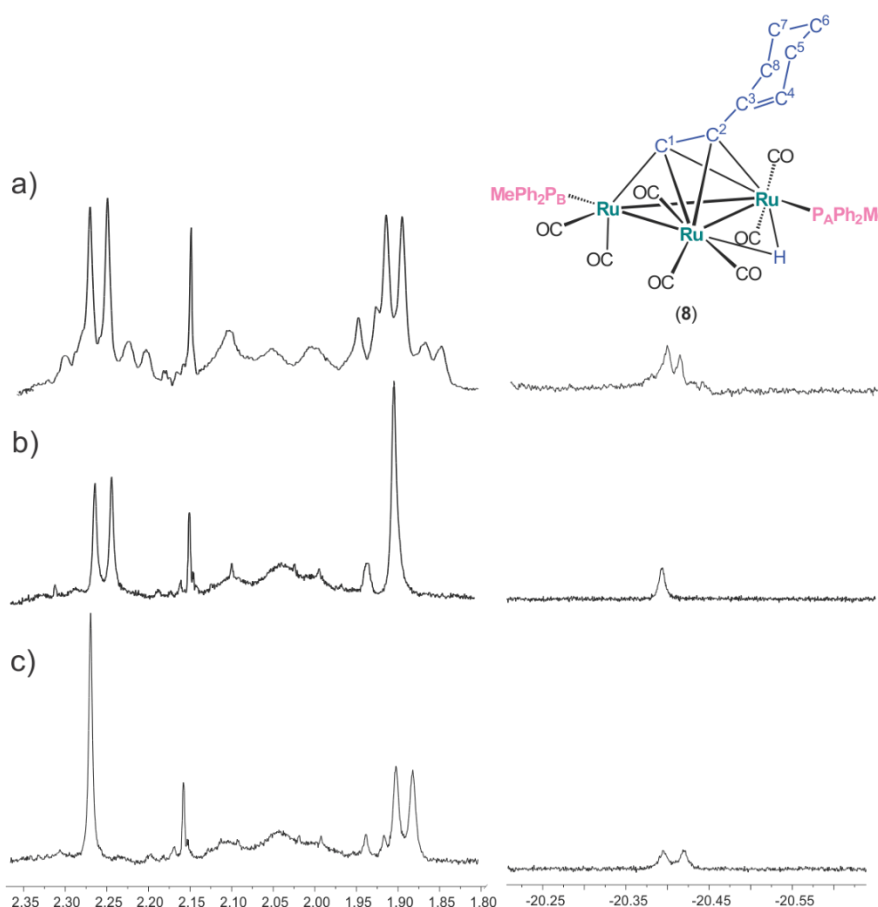


Figura 2.14. a) Espectro de RMN de ^1H sin irradiar, b) Espectro obtenido con irradiación selectiva en 14.3 ppm c) Espectro obtenido con irradiación selectiva en 36.0 ppm. Potencia de irradiación 25 dB

En el espectro de Infrarrojo del compuesto **8**, se muestran frecuencias de vibración correspondientes únicamente a carbonilos terminales. (Tabla 2.10)

Tabla 2.10. Frecuencias de vibración en la región carbonílica para el compuesto **8**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm ⁻¹)
8	2057 (mf), 2050 (h), 1986 (mf), 1979 (h), 1949 (mf), 1926 (h)
En película de CsI, disolvente CH ₂ Cl ₂ .	

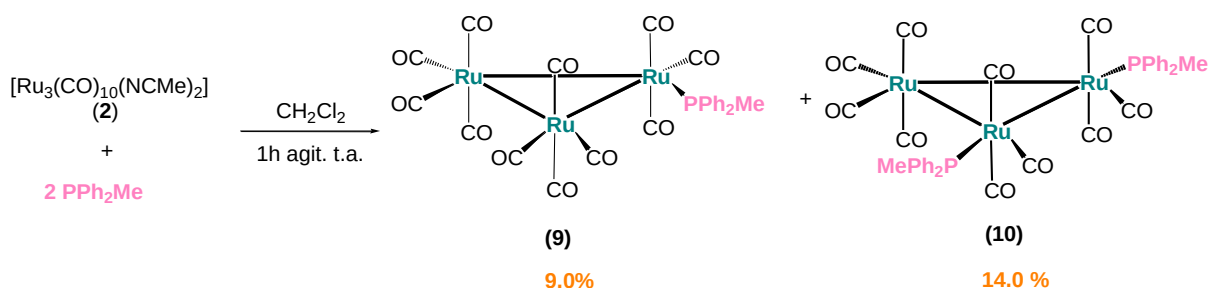
En la tabla 2.11 se muestran los datos obtenidos por espectrometría de masas, lo que corrobora la fórmula condensada del compuesto, así como su masa molecular expresada en uma.

Tabla 2.11. Compuesto [Ru₃(CO)₇(μ-H)(μ₃-η²-($\perp$)-CCC=CH-(CH₂)₃CH₂)(PPh₂Me)₂] (**8**)

HR-MS (ESI-TOF); [M] ⁺	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C₄₁H₃₆O₇P₂Ru₃	1007.906124	+1007.9071	1.008385

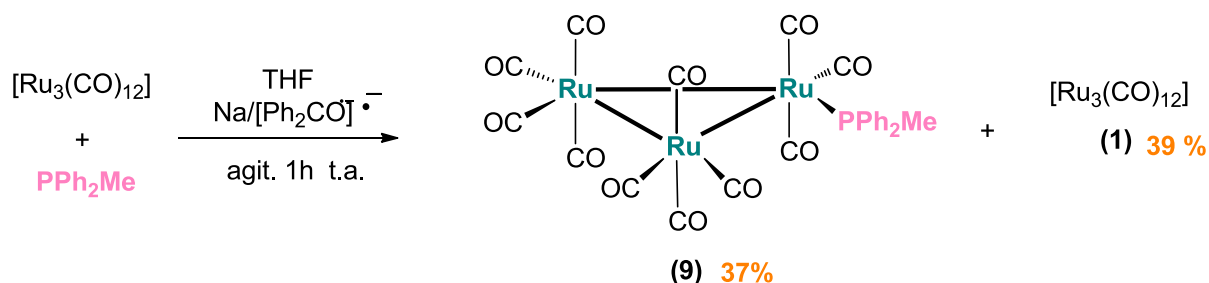
2.4 Reactividad del cúmulo activado [Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] (**2**) con la PPh₂Me

A partir del cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] (**2**) cuya obtención se describió en el apartado 2.2.1 se realiza la adición de 2 equivalentes de PPh₂Me *in situ* al matraz Schlenk que permanece como un sistema cerrado, obteniéndose los compuestos [Ru₃(CO)₁₁(PPh₂Me)] (**9**) y [Ru₃(CO)₁₀(PPh₂Me)₂] (**10**), además de [Ru₃(CO)₁₂] (**1**) en un 10.7% que no reacciona. Los rendimientos y las condiciones de la reacción se muestran en el Esquema 2.4.

Esquema 2.4. Reacción para la síntesis de los compuestos **9** y **10**

Por otra parte, empleando el método descrito por Sánchez-Cabrera y colaboradores ^[19] se obtiene el compuesto monosustituido $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**9**) en un 37.0% (ver Esquema 2.5). Se observan mejores rendimientos al utilizar el catalizador Na/benzofenona y aumenta la selectividad de la reacción.

A partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y la PPh_2Me bajo estas condiciones de reacción es posible obtener únicamente al compuesto monosustituido **9**. Además se recupera un 39.0% de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) que no reacciona.

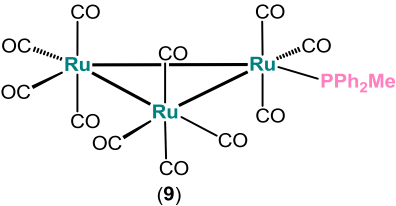
Esquema 2.5. Reacción para la obtención del compuesto **9** utilizando $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{\bullet-}$ como catalizador

Es importante enfatizar que la reacción de formación de los compuestos **9** y **10**, aunque ya se encuentra reportada en la bibliografía, se decidió llevarla a cabo ya que éstos reportes carecen de información espectroscópica, por lo que su síntesis era necesaria para poder llevar a cabo un análisis comparativo con los compuestos sintetizados **5-8**.

2.4.1 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y difracción de rayos X de **9**

En la Tabla 2.12 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **9**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Tabla 2.12. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **9**

<i>Compuesto</i>	<i>RMN ^1H</i>	<i>RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$</i>
	δ (ppm) y J(Hz)	δ (ppm)
	7.48 (m, 10H, Ph) 2.12 (d, 3H, Me); $^2J_{\text{H-P}} = 8.3$	15.3 (s)

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **9**, se observan las señales múltiples en la zona de aromáticos, en 7.48 ppm y la señal doble del metilo, en 2.12 ppm con una $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}}$ de 8.3 Hz como se puede ver en el espectro (ver Figura 2.15).

Se realizó un espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en el cual únicamente se observa una señal simple en 15.3 ppm. (Figura 2.16)

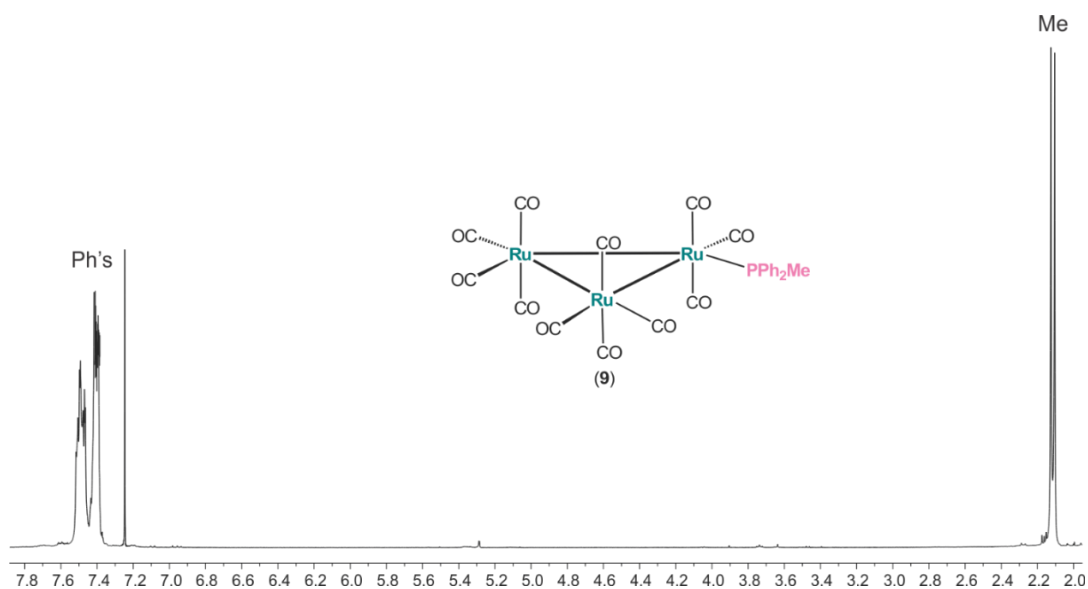


Figura 2.15. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **9**. Disolvente CDCl_3

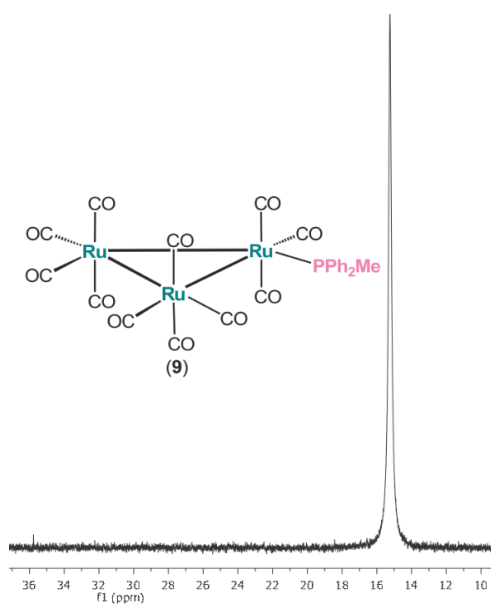


Figura 2.16. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **9**. Disolvente CDCl_3

En el espectro de infrarrojo del compuesto **9**, se observan las bandas en la región de tensión C-H además de las bandas características en la zona de carbonilos terminales. (Tabla 2.13)

Tabla 2.13 Frecuencias de vibración en la región carbonílica para el compuesto **9**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm^{-1})
9	Bandas de tensión C-H 2966 (mf), 2943 (mf), 2933 (mf), 2925 (mf), 2885 (h), 2880 (mf), 2872 (h), 2856 (h) Región carbinílica 2000 (hd), 1964 (f), 1942 (h), 1906 (hd)
En película de CsI, disolvente CH_2Cl_2 .	

De este compuesto se lograron obtener cristales adecuados para su análisis estructural mediante difracción de rayos X de monocristal a partir de la disolución del compuesto en CH_2Cl_2 y su posterior evaporación a baja temperatura (0°C), lo cual permitió confirmar su estructura en estado sólido (Figura 2.17). En las Tablas 2.14 y 2.15 se encuentran las distancias y los ángulos de enlace. Es importante mencionar que existen dos moléculas en la unidad asimétrica, y sólo se muestran los datos de una de las moléculas en la tabla ya que ambas son muy similares.

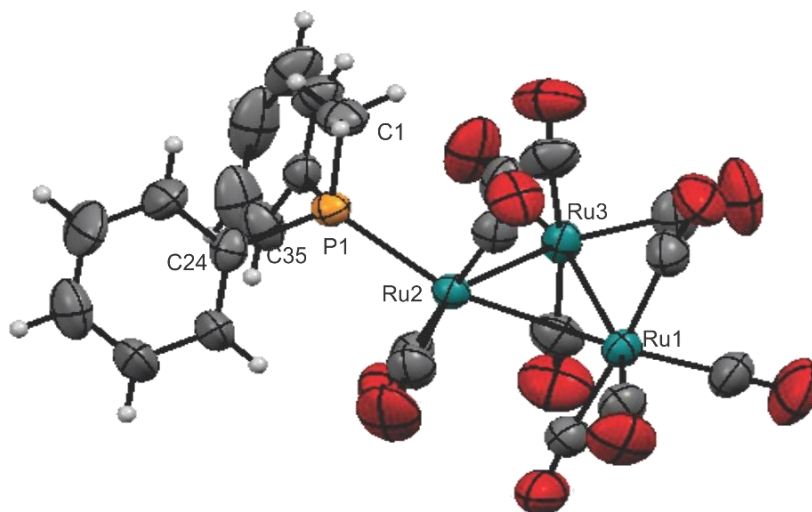


Figura 2.17. Estructura molecular del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{PPh}_2\text{Me}]$ (**9**) obtenida por difracción de rayos X de monocristal

Tabla 2.14. Distancias de enlace selectas para la estructura del compuesto **9**

Enlace	Distancia de enlace (Å)	Enlace	Distancia de enlace (Å)
C1-P1	1.834(5)	Ru1-Ru2	2.842(6)
C24-P1	1.829(3)	Ru1-Ru3	2.835(6)
C35-P1	1.831(3)	Ru2-Ru3	2.870(6)
P1-Ru2	2.354(13)		

Tabla 2.15. Ángulos seleccionados para la estructura del compuesto **9**

Átomos	Ángulos de enlace (°)	Átomos	Ángulos de enlace (°)
C24-P1-Ru2	116.7(12)	P1-Ru2-Ru3	104.9(4)
C35-P1-Ru2	116.9(10)	Ru1-Ru2-Ru3	59.5(15)
C1-P1-Ru2	113.1(2)	Ru1-Ru3-Ru2	59.7(14)
P1-Ru2-Ru1	161.9(4)	Ru3-Ru1-Ru2	60.7(14)

La estructura molecular muestra la existencia de la coordinación de la fosfina a uno de los átomos de rutenio del cúmulo, lo cual tiene una influencia en las distancias de enlace entre los átomos metálicos, que es significativamente mayor para el enlace Ru2-Ru3 de 2.870(6) Å, que para el enlace Ru1-Ru3 de 2.835(6) Å, el cual se encuentra a una mayor distancia de la fosfina, esto debido al efecto estérico de ésta dentro de la estructura.

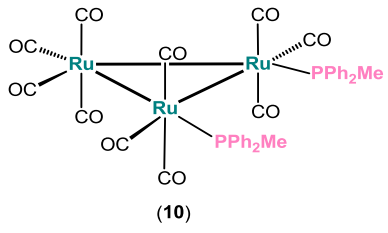
Lo planteado anteriormente también se ratifica por los ángulos de enlace, ya que de acuerdo a los mismos se puede deducir que la fosfina se encuentra ligeramente orientada hacia el átomo de Ru3, donde el ángulo P1-Ru2-Ru1 es de 161.9(4)° y el

ángulo P1-Ru2-Ru3 tiene un valor menor, de 104.9(4)° dichos ángulos, así como los más representativos, se encuentran en la Tabla 2.15. Cabe mencionar que estas distancias y ángulos de enlace son similares a los reportados en la bibliografía para compuestos similares. [41]

2.4.2 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y EM de 10

En la Tabla 2.16 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H para el compuesto **10**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Tabla 2.16. Desplazamientos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **10**

Compuesto	RMN ^1H	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	δ (ppm) y J(Hz)	δ (ppm)
 (10)	7.45 (m, 10H, Ph) 7.37 (m, 10H, Ph) 2.06 (d, 3H, Me); $^2J_{\text{H-P}} = 8.4$ 1.66 (d, 3H, Me); $^2J_{\text{H-P}} = 8.4$	13.3 (s) 14.6 (s)

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** se muestran las señales múltiples de los anillos aromáticos, en 7.45 y 7.37 ppm y las señales dobles de los metilos, en 2.06 y 1.66 ppm con $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}}$ igual a 8.4 Hz en ambas debidas al acoplamiento con el átomo de fósforo (ver Figura 2.18).

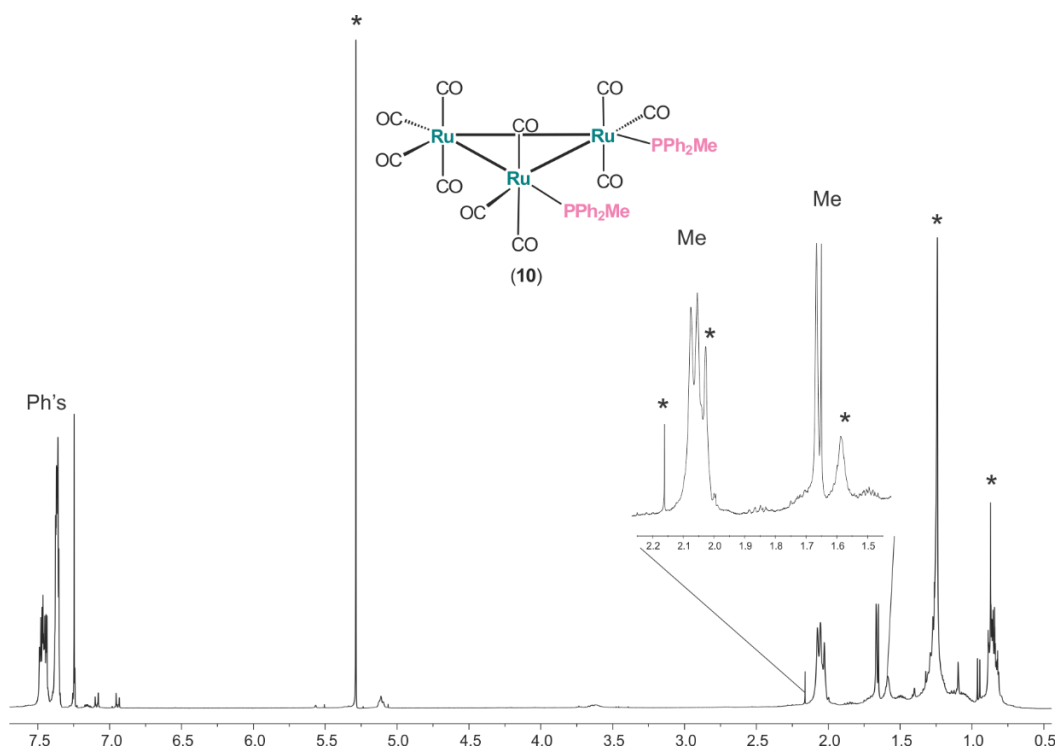


Figura 2.18. Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **10**. Disolvente CDCl₃ * Impurezas

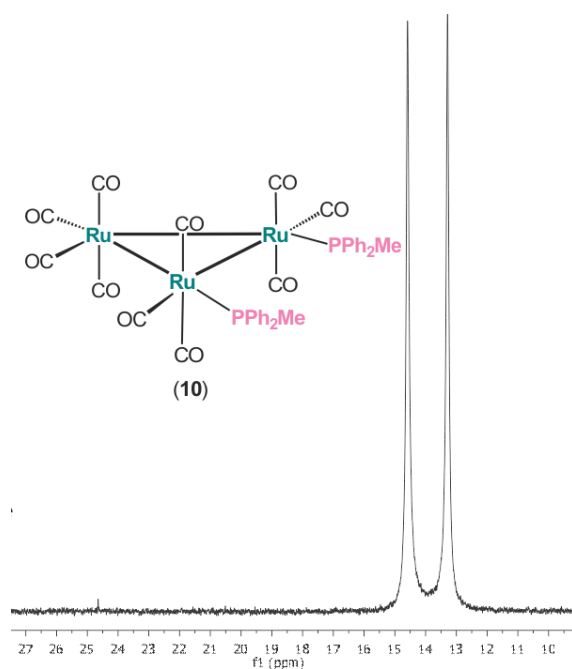


Figura 2.19. Espectro de RMN de ³¹P{¹H} para el compuesto **10**. Disolvente CDCl₃

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la Figura 2.19 para el compuesto **10** se observan dos señales simples en 13.29 y 14.59 ppm para los fósforos de ambas fosfinas, lo cual puede ser debido a que los átomos de fósforo son químicamente iguales, pero magnéticamente diferentes.

En la espectroscopía de infrarrojo realizada para el compuesto **10**, sólo se identifican frecuencias de vibración correspondientes a carbonilos terminales (Tabla 2.17).

Tabla 2.17. Frecuencias de vibración de la región carbonílica para el compuesto **10**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm^{-1})
10	2070 (m), 2005 (mf), 1994 (h), 1984 (mf), 1954 (h)
En película de CsI, disolvente CH_2Cl_2 .	

En la tabla 2.18 se muestran los datos obtenidos por espectrometría de masas, lo que corrobora la fórmula condensada del compuesto, así como su masa molecular expresada en uma.

Tabla 2.18. Compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**10**)

HR-MS (ESI-TOF); [M+H] ⁺	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C₃₆H₂₆O₁₀P₂Ru₃	985.812618	+985.8137	1.132911

Es importante mencionar, que al hacer una comparación entre los compuestos **5-8**, y **9-10**, los compuestos que contienen el ligante 1-etinilciclohexeno coordinado (**5-8**) poseen una mejor estabilidad a lo largo del tiempo de acuerdo a un seguimiento por RMN de ^1H . Los compuestos **9** y **10** se obtienen con mejores rendimientos, debido posiblemente al menor impedimento estérico en estos últimos, lo que facilita la coordinación de la fosfina.

Por otra parte hay que considerar que es difícil obtener únicamente el compuesto **4** a partir de **3** para usarlo como materia de partida de los compuestos perpendiculares **5**, **6** y **8** y con ello tener mejores rendimientos.

Se probó una vez obtenido el compuesto **3**, llevar a cabo un reflujo suave en CH_2Cl_2 , con agitación por tiempos variables para inducir la formación del compuesto **4**, sin embargo el rendimiento fue muy bajo (menor al 25%) y se obtienen muchos compuestos de descomposición, además de productos debidos a la posible dimerización del ligante enino, ^[25] sin embargo no se realizó el estudio de estos productos de reacción ya que no poseen al ligante fosfina en su estructura de acuerdo a lo observado en los espectros de RMN de ^1H .

La estabilidad de los compuestos **5-8**, puede explicarse ya que la fosfina favorece la retrodonación hacia ligantes ácidos π , aumentando también la estabilidad del cúmulo.

Por otra parte, la utilización del método catalítico, mejora considerablemente la selectividad de la reacción ya que únicamente se obtiene un producto. Esto permite tener mejores rendimientos de reacción, sin embargo en este caso sólo fue usado para estudiar la reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) con la PPh_2Me .

A continuación se muestran dos tablas comparativas de ^{31}P y de IR en las cuales se tienen los datos de los compuestos similares con y sin presencia del ligante enino, para ver de qué manera, éste afecta los desplazamientos observados. (Ver Tablas 2.19 y 2.20)

En la Tabla 2.19 se tienen los datos obtenidos para los compuestos similares monosustituídos **5**, **6** y **9**, en donde se puede ver que los δ de ^{31}P , para los compuestos **5** y **9** son iguales, indicativo de que no existe un efecto sobre el desplazamiento químico debido a la coordinación de tipo perpendicular del ligante acetiluro, enlace π Ru-C. Mientras que el δ de ^{31}P de **6**, si cambia, lo que implica que la forma de coordinación del acetiluro, enlace σ Ru-C, influye de forma significativa desplazándolo a frecuencias mayores. En cuanto al IR, se observa que existe un corrimiento a frecuencias menores para **9**, lo que implica que existe una mayor retrodonación hacia los ligantes CO; evidenciando el efecto que tiene el ligante acetiluro como aceptor y

donador π en la mezcla de compuestos **5** y **6**. Es importante recordar que el compuesto **9** tiene 11 ligantes CO, y **5**, **6** tienen sólo 9 CO.

Tabla 2.19. Tabla comparativa de datos de RMN de ^{31}P y de bandas de absorción de IR para los compuestos monosustituídos **5**, **6** y **9**

Compuesto Experimento	5	6	9
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	15.3 ppm	35.4 ppm	15.3 ppm
IR	2078, 2046, 2016, 1997, 1976, 1942		2000, 1964, 1942, 1906

En la Tabla 2.20, se tienen los datos obtenidos para los compuestos disustituídos análogos **8** y **10**, para ellos se observa que los δ de ^{31}P son similares para el P^{A} del compuesto **10**. Mientras que el desplazamiento químico del P^{A} de **8** es similar al del compuesto **6**, evidenciado que ocupan una posición similar ó con el mismo ambiente químico, mientras que el P^{B} nuevamente se ve afectado por la presencia del enlace σ Ru-C.

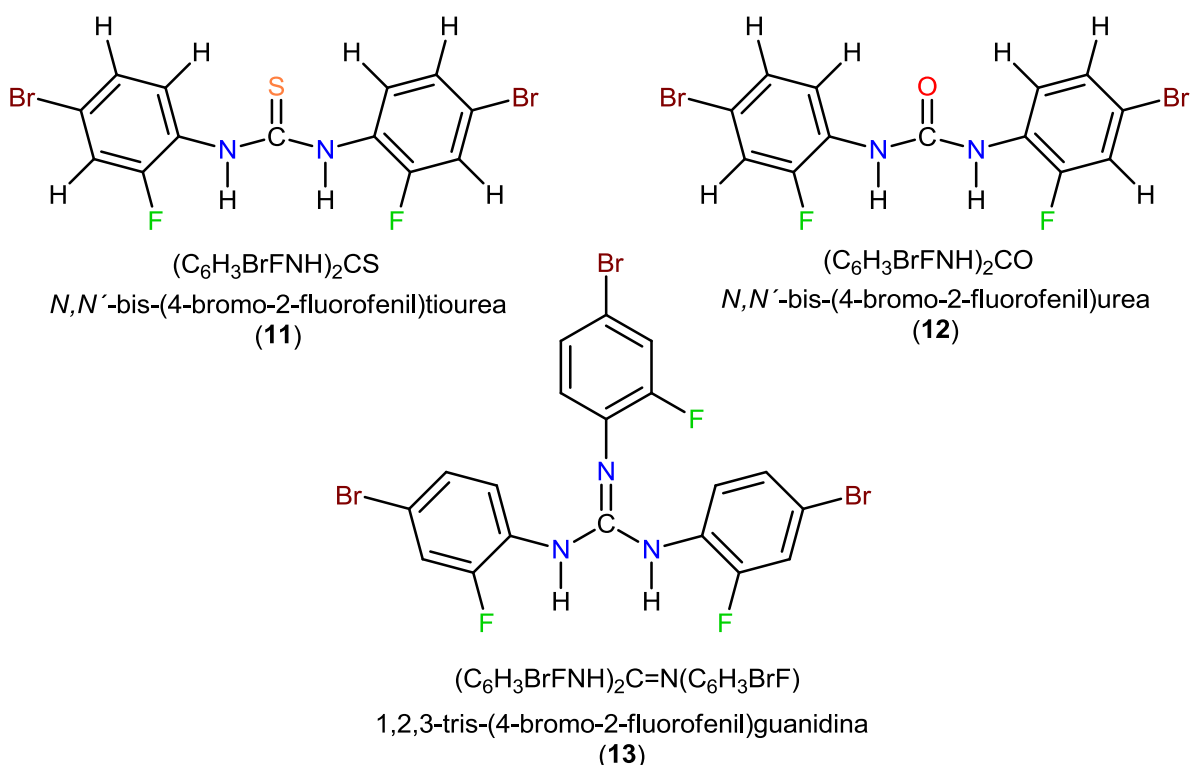
Para los datos de IR en este caso se observa que los carbonilos se encuentran a mayores frecuencias en el caso del compuesto disustituído **10**. Lo anterior muestra el comportamiento de la PPh_2Me como mejor aceptor π que el ligante acetiluro.

Tabla 2.20. Tabla comparativa de datos de RMN de ^{31}P y de bandas de absorción de IR para los compuestos disustituídos análogos **8** y **10**

Compuesto Experimento	8	10
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	14.3 (P^{A}) y 36.0 (P^{B}) ppm	13.3 y 14.6 ppm
IR	2057, 2050, 1986, 1979, 1949, 1926	2070, 2005, 1994, 1984, 1954

2.5 Parte experimental de derivados del 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato

2.5.1 Síntesis de los compuestos $(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFNH})_2\text{CS}$ (11), $(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFNH})_2\text{CO}$ (12) y $(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrFNH})_2\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF})$ (13)



En un matraz redondo de una boca con salida lateral provisto de una barra magnética se adicionan 6.09 mmol (500 μL) de 1-metilimidazol con 6.09 mmol (1.47 g) de 4-bromo-2-fluorofenil isotiocianato en 7 mL de dioxano. La mezcla se refluxe durante 20 h a 118°C. La mezcla de reacción se enfría y se lleva a sequedad en una línea doble de vacío-nitrógeno obteniéndose como producto un líquido viscoso color rojizo.

Se realizan lavados de hexano a la mezcla de reacción, en los cuales se logra caracterizar a la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea (12) en un rendimiento del 1.1% (traza). La parte de la mezcla de reacción que no es soluble en hexano se disuelve en

CH₂Cl₂ para realizar una separación por CC, empleando una columna de alúmina, de la cual se recuperan cuatro fracciones, usando como eluyente hexano para la primera fracción, una mezcla 8:2 hexano-CH₂Cl₂ para la segunda y una mezcla 6:4 hexano-CH₂Cl₂ para la tercera fracción.

La primera fracción corresponde a la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**), un polvo blanco, que se obtiene en un 19.5% de rendimiento. La segunda fracción, corresponde a la 1,2,3-tris-(4-bromo-2-fluorofenil)guanidina **13** en un 1.4%. Además se obtuvieron otros compuestos, los cuales no se abordan en este trabajo. ^[42]

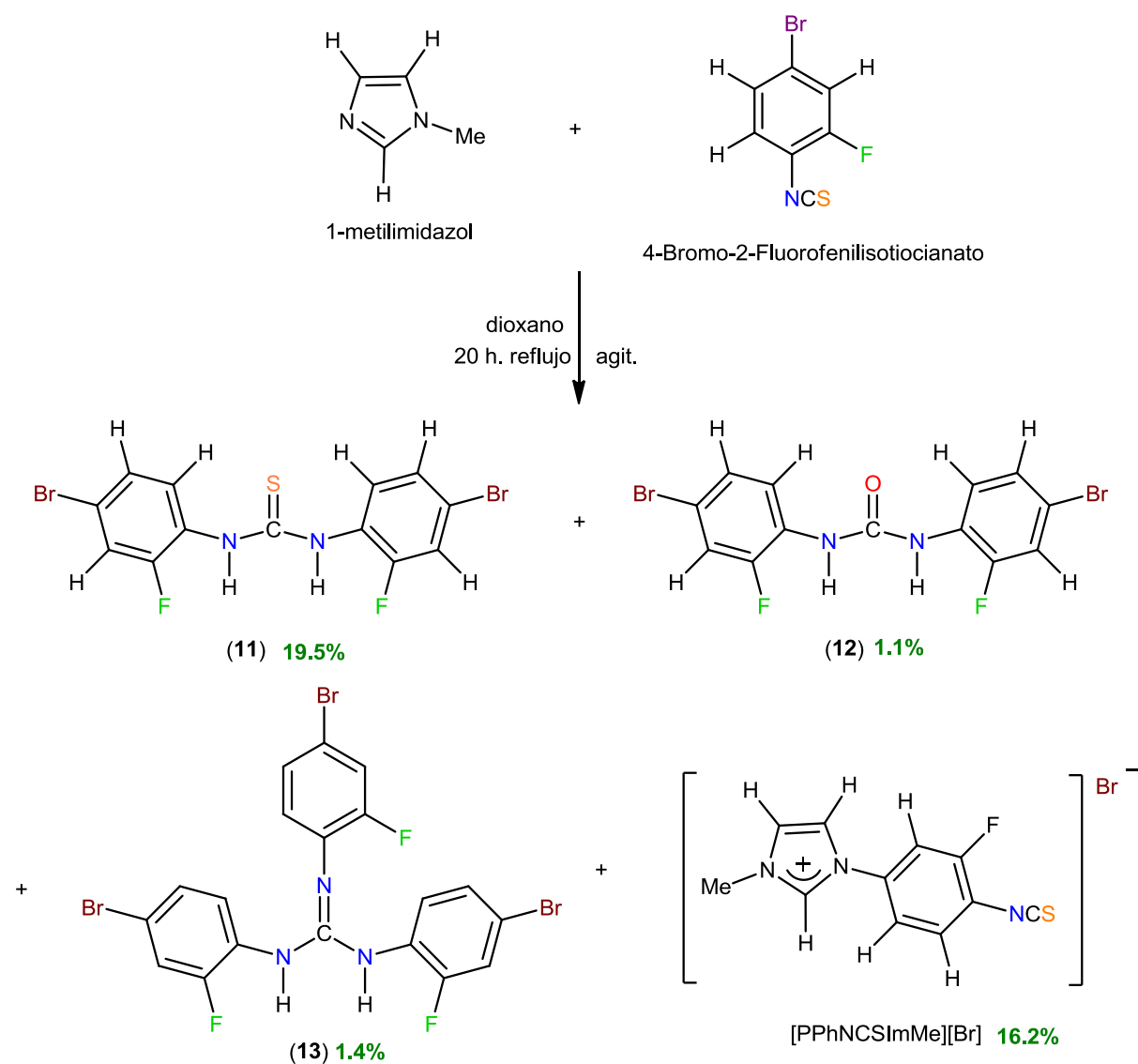
2.6 Reactividad de 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato con 1-metilimidazol

La reacción del 1-metilimidazol con 4-bromo-2-fluorofenil isotiocianato, llevó a la formación de los compuestos **11-13**, (ver Esquema 2.6) los cuales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Se obtuvo además el compuesto bromuro de 1-(3-fluorofenil)isotiocianato-3-metilimidazol [PPhNCSImMe][Br] en un 16.2% de rendimiento, cuya caracterización no se aborda. ^[42]

De dicha reacción se determinó que el compuesto principal es la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**). Cabe mencionar que en otros experimentos similares pero a temperaturas menores entre 70 y 100°C (sin llegar necesariamente a reflujo) también se observa la formación de la tiourea con rendimientos menores (10%).

Aún después de la separación la especie **11** se sigue formando en la mezcla y es posible extraerla nuevamente mediante lavados con hexano, o por precipitación mediante la adición de disolventes polares al medio como CH₂Cl₂. El compuesto *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea (**12**), se obtiene posteriormente en trazas, por la reacción de oxidación de la tiourea en presencia de oxígeno y posiblemente peróxidos, no como producto directo de la reacción. La formación del compuesto **13** se ve favorecida a mayores temperaturas de reacción, 118-128 °C y también se obtiene en muy bajo rendimiento.

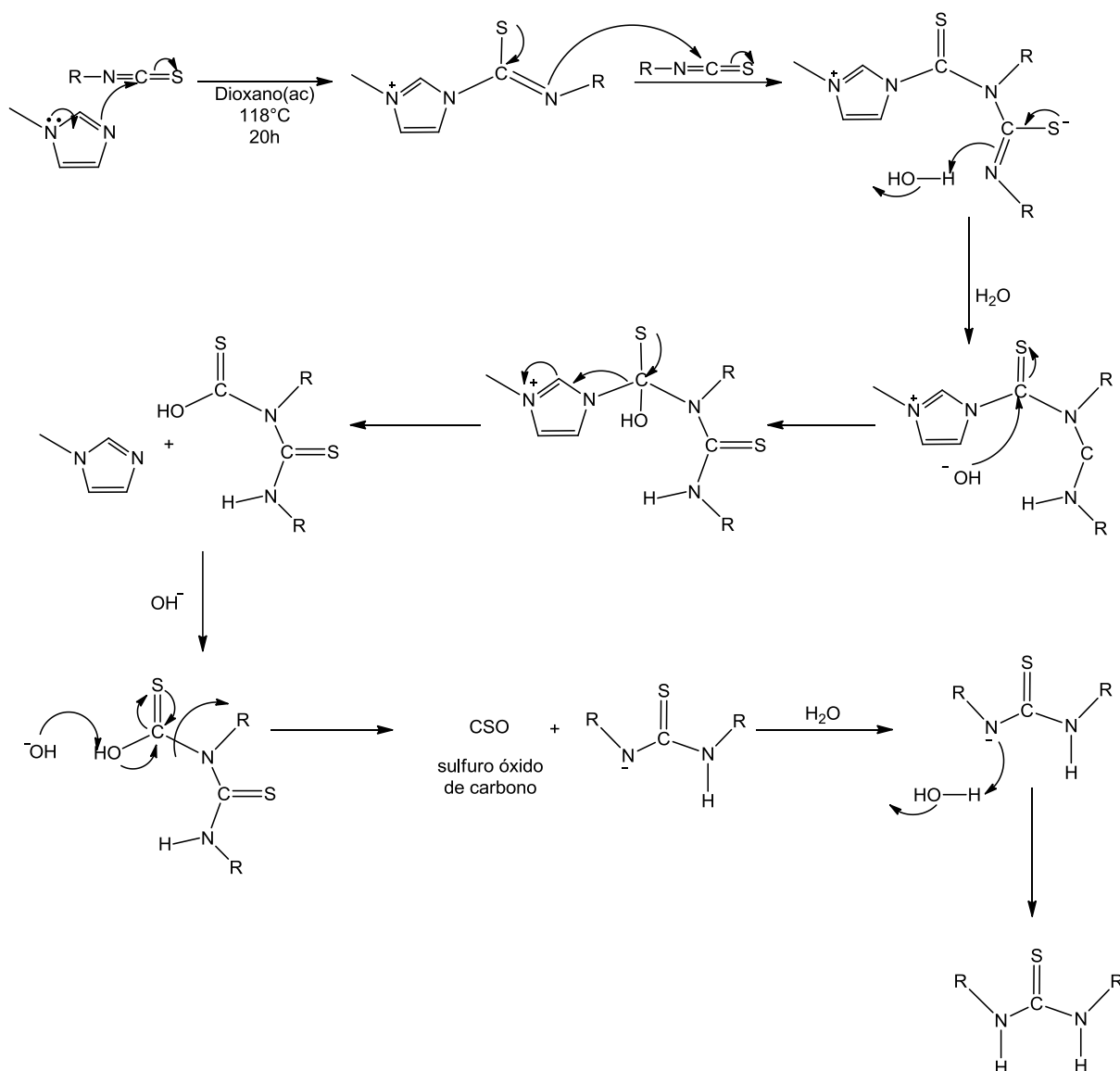
Es importante mencionar que se llevó a cabo también el reflujo únicamente del compuesto isotiocianato, bajo las mismas condiciones de reacción, que las descritas anteriormente para la obtención de los compuestos **11-13**; sin embargo, no se observó ningún cambio de la materia prima, por lo que el metilimidazol, forma parte del mecanismo de obtención de la tiourea **11** y sus derivados.



Esquema 2.6. Reacción para la obtención de los compuestos **11-13** y [PPhNCSImMe][Br]

Con base en la revisión bibliográfica realizada ^[43] y en un intento de explicar la formación de los compuestos **11-13** se propone un mecanismo de reacción para la

formación de los mismos, el cual considera la presencia de agua para la formación de la tiourea, ver Esquema 2.7. Experimentalmente mediante RMN de ^1H se determinó que existe agua en el medio de reacción, esta agua proviene del frasco que contiene al 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato, reactivo que se utiliza sin mayor purificación y es necesaria para la formación del compuesto **11**. Importante de resaltar es que el primer paso de reacción involucra el ataque nucleofílico del metilimidazol, lo cual explica porque de forma experimental la reacción no procede sin este reactivo. Como productos de reacción se obtienen la tiourea **11** y sulfuro óxido de carbono, y se recupera 1-metilimidazol, cuyo papel es actuar como catalizador. [43,44]



Esquema 2.7. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención del compuesto **11**.

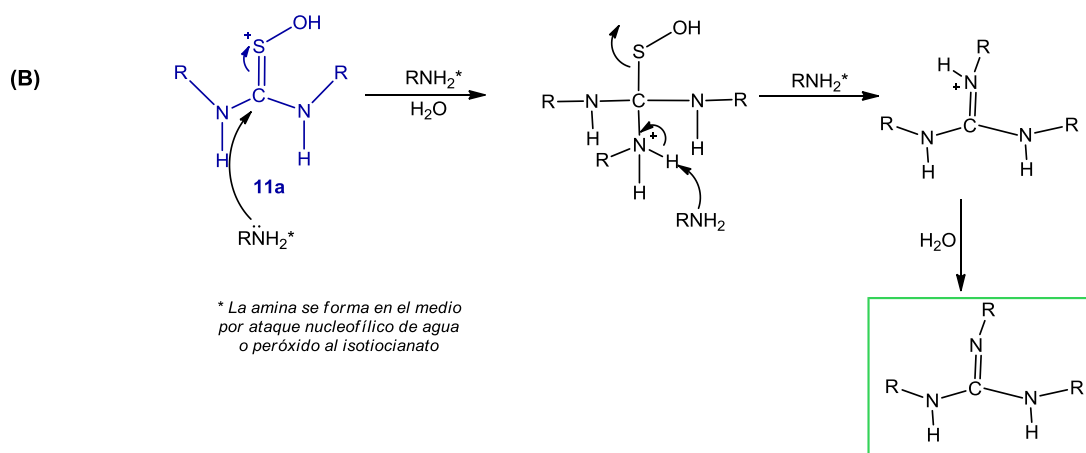
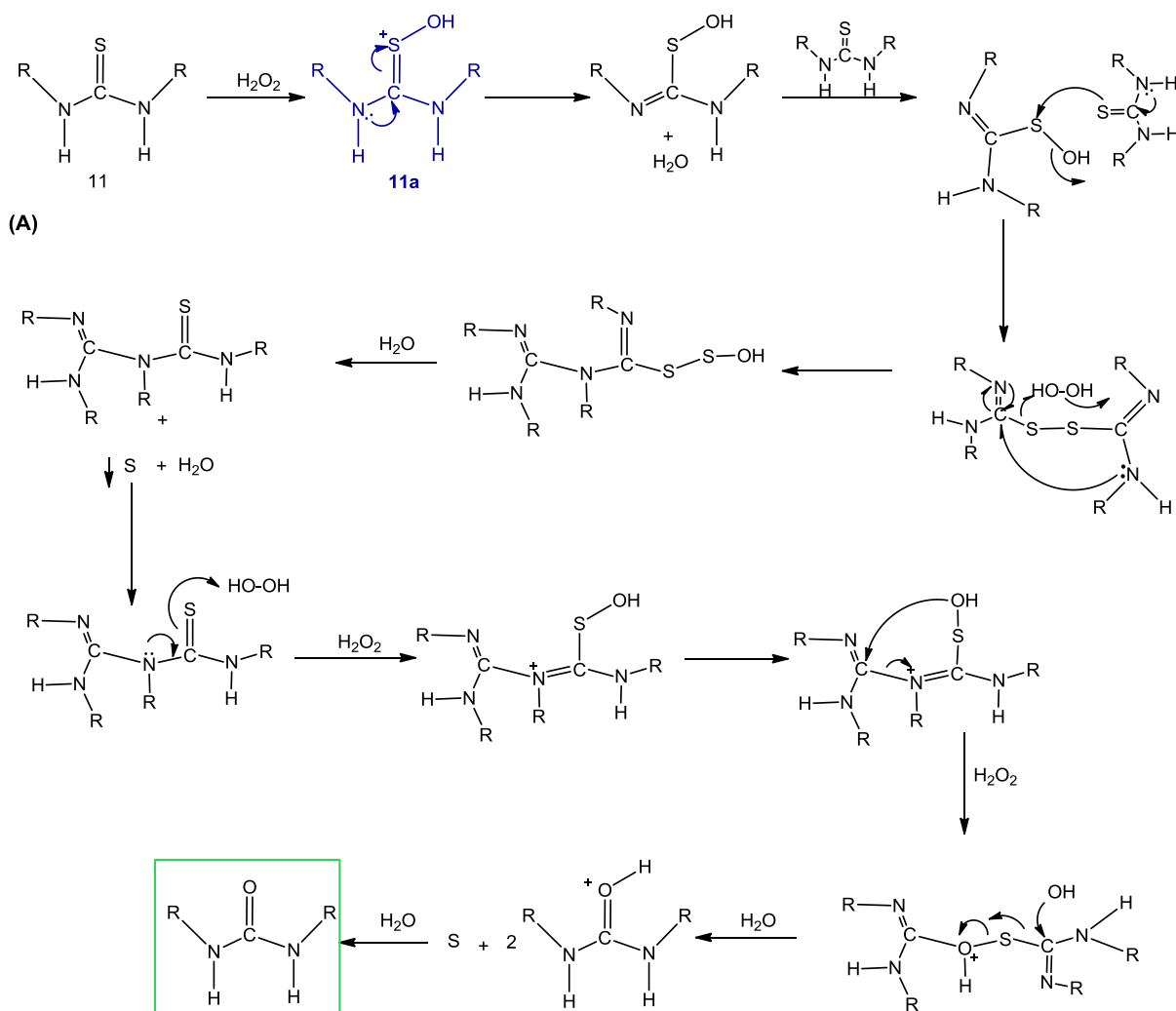
Por otro lado, en la bibliografía ^[45] se encuentra descrito el mecanismo para la formación de ureas a partir de tioureas, el cual se muestra en el Esquema 2.8, en el mecanismo se propone también la formación de especies de guanidina.

Este mecanismo involucra la presencia de peróxidos, y se sabe que los éteres son capaces de formarlos en el medio, por lo que se piensa que es el causante del proceso de oxidación. En nuestro caso el uso de dioxano como disolvente, podría ser la fuente de dichos peróxidos, sin embargo, hasta el momento no se ha encontrado evidencia experimental de que en el medio de reacción se formen peróxidos. A pesar de esto se incluye el peróxido en el mecanismo ya que explicaría lo observado experimentalmente al formarse la urea **12** y la guanidina **13**.

Es muy importante mencionar que la reacción que se realizó para la obtención de la tiourea **11** se realizó bajo distintas condiciones. Se realizó bajo reflujo de THF, dando muchos productos de descomposición, además de la tiourea en un 4.0% y el compuesto bromuro de 1-(3-fluorofenil)isotiocianato-3-metilimidazol [PPhNCSImMe][Br] en un 6.0%.

Se realizó también de manera comparativa en dioxano a 70°C, por este método el compuesto [PPhNCSImMe][Br] es mayoritario, con un 33.7% y la tiourea **11** sólo se obtiene en un 9.0%; en cambio, a mayor temperatura, bajo reflujo intenso (128°C) se llega a la formación de la tiourea **11** en un 15%, el compuesto [PPhNCSImMe][Br] en un 8.5% y el compuesto guanidina **13** en trazas (0.3%.)

Se propusieron los mecanismos de reacción para la formación de los compuestos **11-13**, de acuerdo a las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la reacción y lo encontrado en la bibliografía.

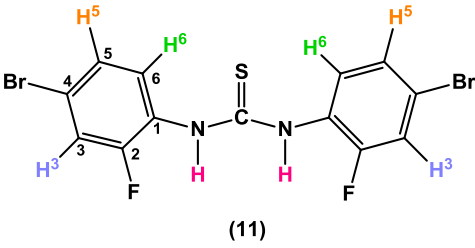


Esquema 2.8. Mecanismo propuesto de reacción para la obtención de los compuestos **12** (Mecanismo A) y **13** (Mecanismo B)

2.6.1 Caracterización espectroscópica por RMN, IR, difracción de rayos X y EM de la *N,N'*-bis(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**)

En la Tabla 2.21 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F para el compuesto **11**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Tabla 2.21. Desplazamientos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F para el compuesto **11**

Compuesto	RMN ^1H	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	RMN ^{19}F
	δ (ppm), J (Hz)	δ (ppm), $^n\text{J}^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ J (Hz)	δ (ppm)
 (11)	7.79 (dd, 1H, H⁶) $^3\text{J}_{\text{H-H5}} = 8.5$ $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 8.5$ 7.47 (dd, 1H, H³) $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 9.9$ $^4\text{J}_{\text{H-H5}} = 2.2$ 7.41 (ddd, 1H, H⁵) $^3\text{J}_{\text{H-H6}} = 8.5$ $^4\text{J}_{\text{H-H3}} = 2.2$ $^5\text{J}_{\text{H-F}} = 1.2$ 9.08 (sa, 1H, NH)	182.8 (s, 1C, C=S) 157.5 (d, 1C, C²); $^1\text{J} = 251.4$ 148.9 (d, 1C, C¹); $^2\text{J} = 22.3$ 130.8 (d, 1C, C⁶); $^3\text{J} = 12.5$ 128.3 (d, 1C, C⁵); $^4\text{J} = 3.8$ 120.2 (d, 1C, C³); $^2\text{J} = 23.2$ 119.7 (d, 1C, C⁴); $^3\text{J} = 9.5$	-120.6

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 2.20) se observaron sistemas bien definidos y se tienen una señal doble de dobles en 7.47 ppm que corresponde a H³, una señal doble de dobles, que se aprecia como triple, por las constantes de acoplamiento de la

misma magnitud, para H^6 en 7.79 ppm y una señal doble de doble de dobles para H^5 en 7.412 ppm, además se tiene una señal ancha en 9.08 ppm, la cual se asignó al hidrógeno del N-H.

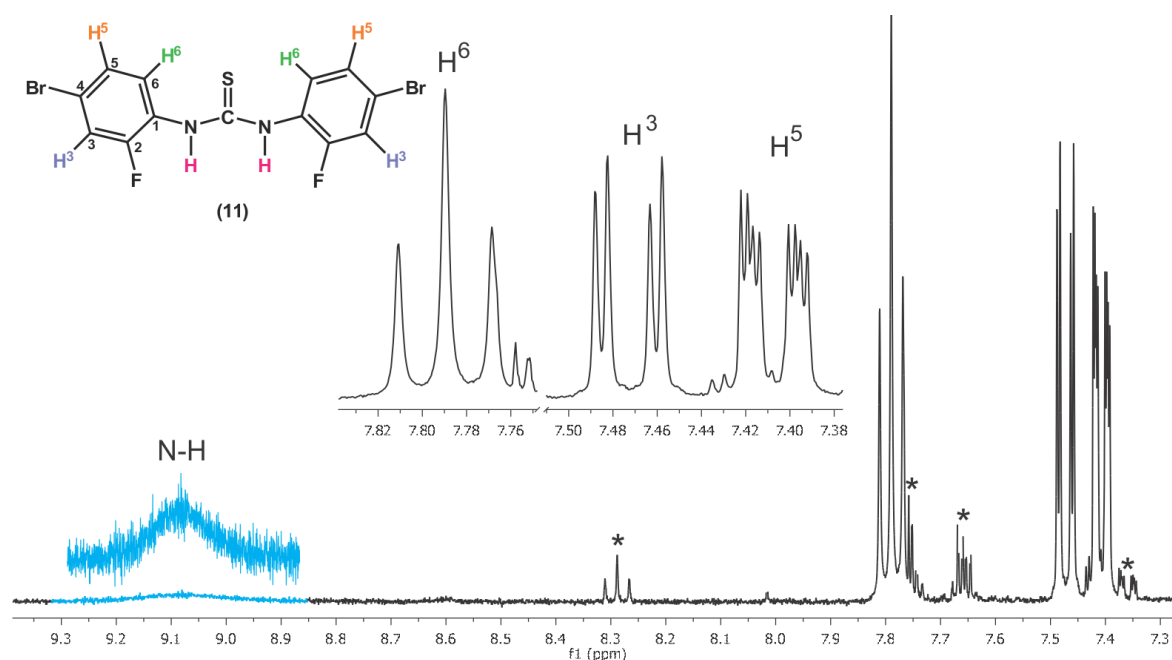


Figura 2.20. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **11**. Disolvente acetona- d_6 . * Impurezas

Para confirmar las asignaciones hechas para los protones del compuesto **11** se realizaron experimentos de dos dimensiones gCOSY y gNOESY

Para el espectro gCOSY (Figura 2.21) se analiza la correlación entre la señal doble de doble de dobles en 7.41 ppm para H^5 y la señal doble de dobles en 7.47 ppm para H^3 que se encuentran a 4 enlaces. También se observa una correlación entre H^6 , la señal triple en 7.79 ppm, con la señal de H^5 . Los datos para los desplazamientos de los protones para el compuesto **11** se encuentran en la Tabla 2.21.

Se realizó también el experimento de dos dimensiones gNOESY en cuyo espectro se observa la correlación de los protones en el espacio. Se tiene que existe correlación entre los protones H^6 y H^5 . (Figura 2.22)

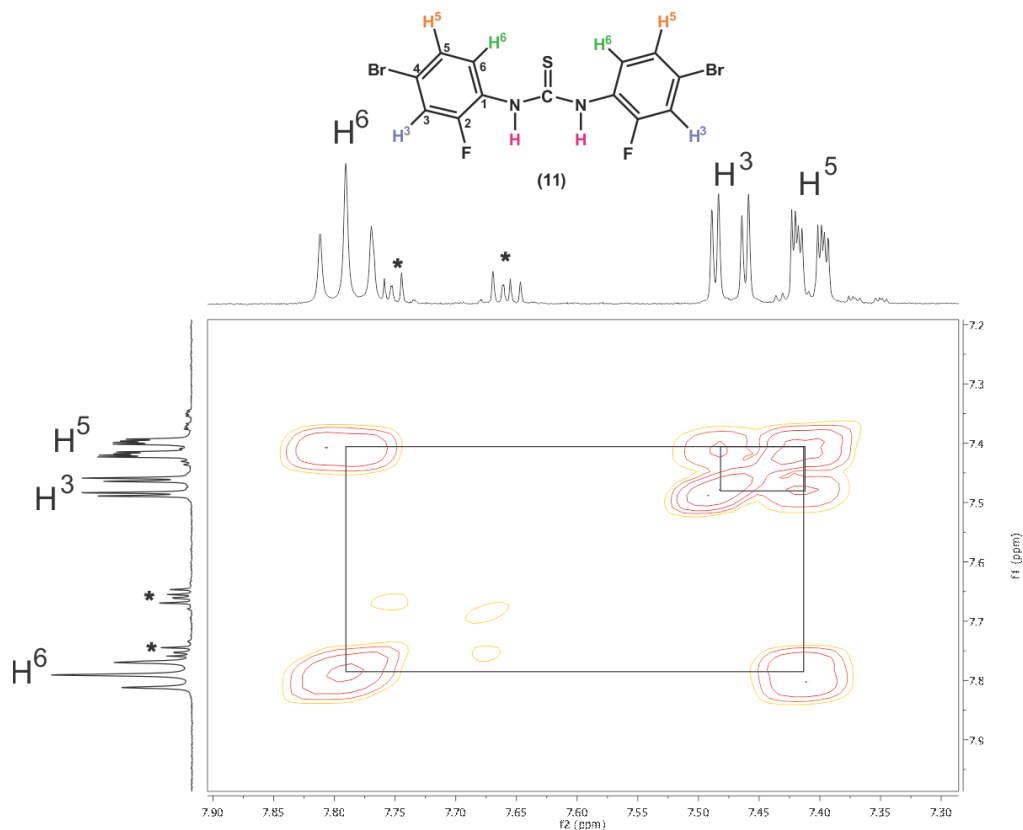


Figura 2.21. Espectro de dos dimensiones gCOSY para el compuesto **11**. Disolvente acetona-d₆

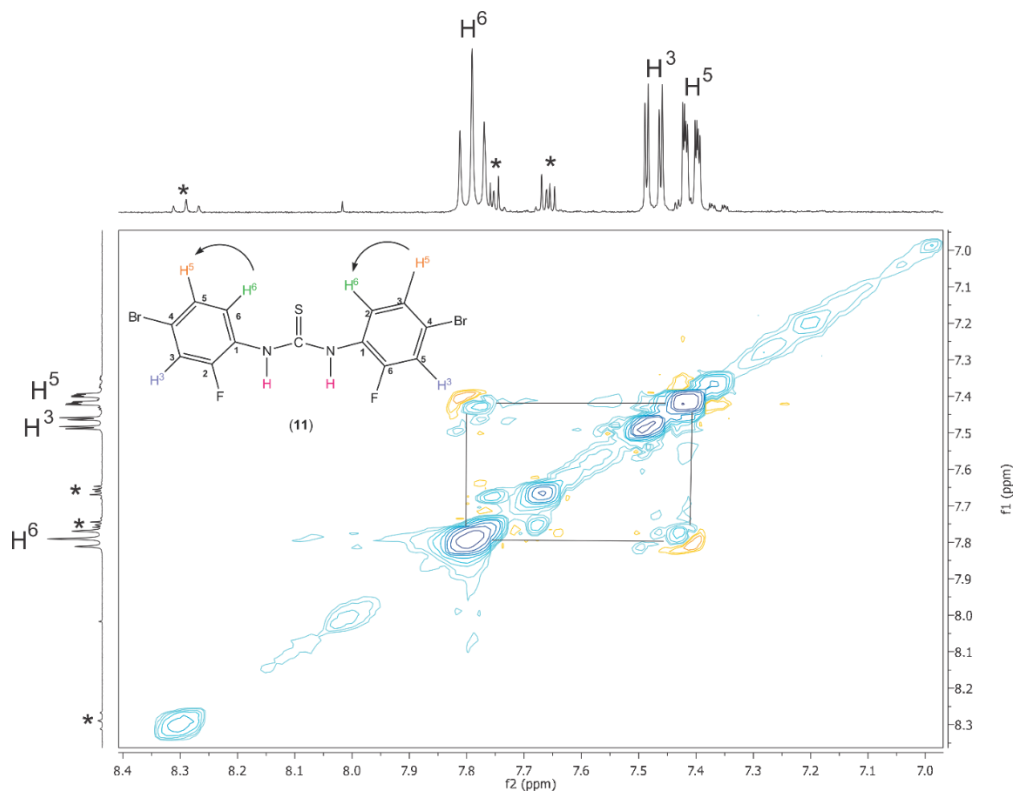


Figura 2.22. Espectro de dos dimensiones gNOESY para el compuesto **11**. Disolvente acetona-d₆

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **11** se observa la presencia de señales dobles, debido a un acoplamiento de los carbonos del anillo con el átomo de flúor.

Se tiene una señal doble en 148.9 ppm con $^2J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ igual a 22.3 Hz que se asigna para el C^1 , una señal doble en 130.8 ppm que corresponde a C^6 , con $^3J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ igual a 12.5 Hz. Una señal doble en 128.3 ppm, con $^4J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ igual a 3.8 Hz que se asigna a C^5 , una señal doble en 119.7 ppm con $^3J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ igual a de 9.5 Hz para C^4 , una señal doble en 120.2 ppm para C^3 con $^2J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ igual a de 23.5 Hz. Por último una señal doble en 157 ppm con $^1J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ igual a 251.4 Hz para C^2 . Se observa también una señal simple en 182.8 ppm, que corresponde al carbono del $\text{C}=\text{S}$ (Figura 2.23).

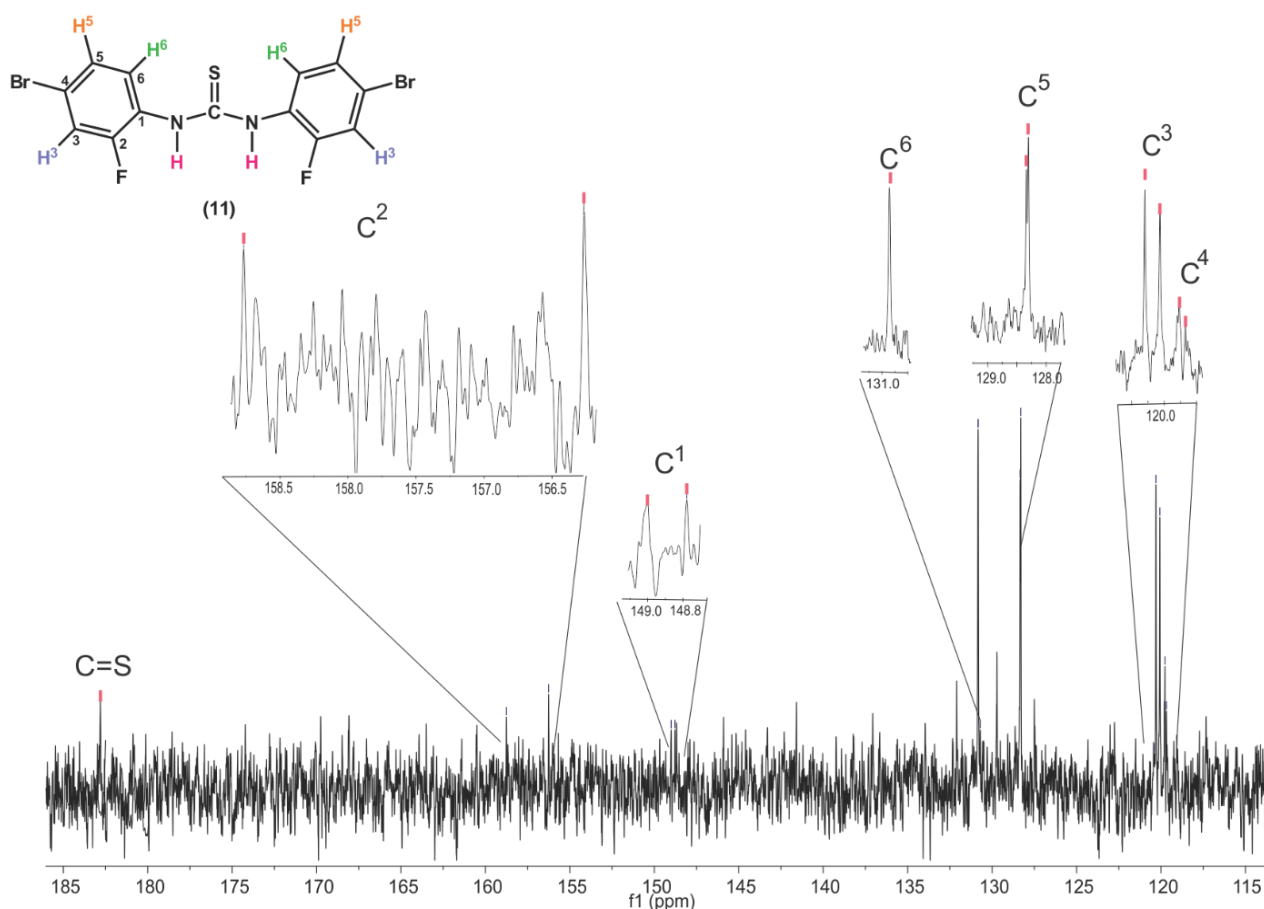


Figura 2.23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **11**. Disolvente acetona- d_6

La asignación de los carbonos se realizó con ayuda del experimento gHSQC para correlaciones heteronucleares ^1H - ^{13}C en el que se observan las correlaciones de los carbonos 6, 3 y 5 con sus respectivos hidrógenos. Como se observa en la Figura 2.24.

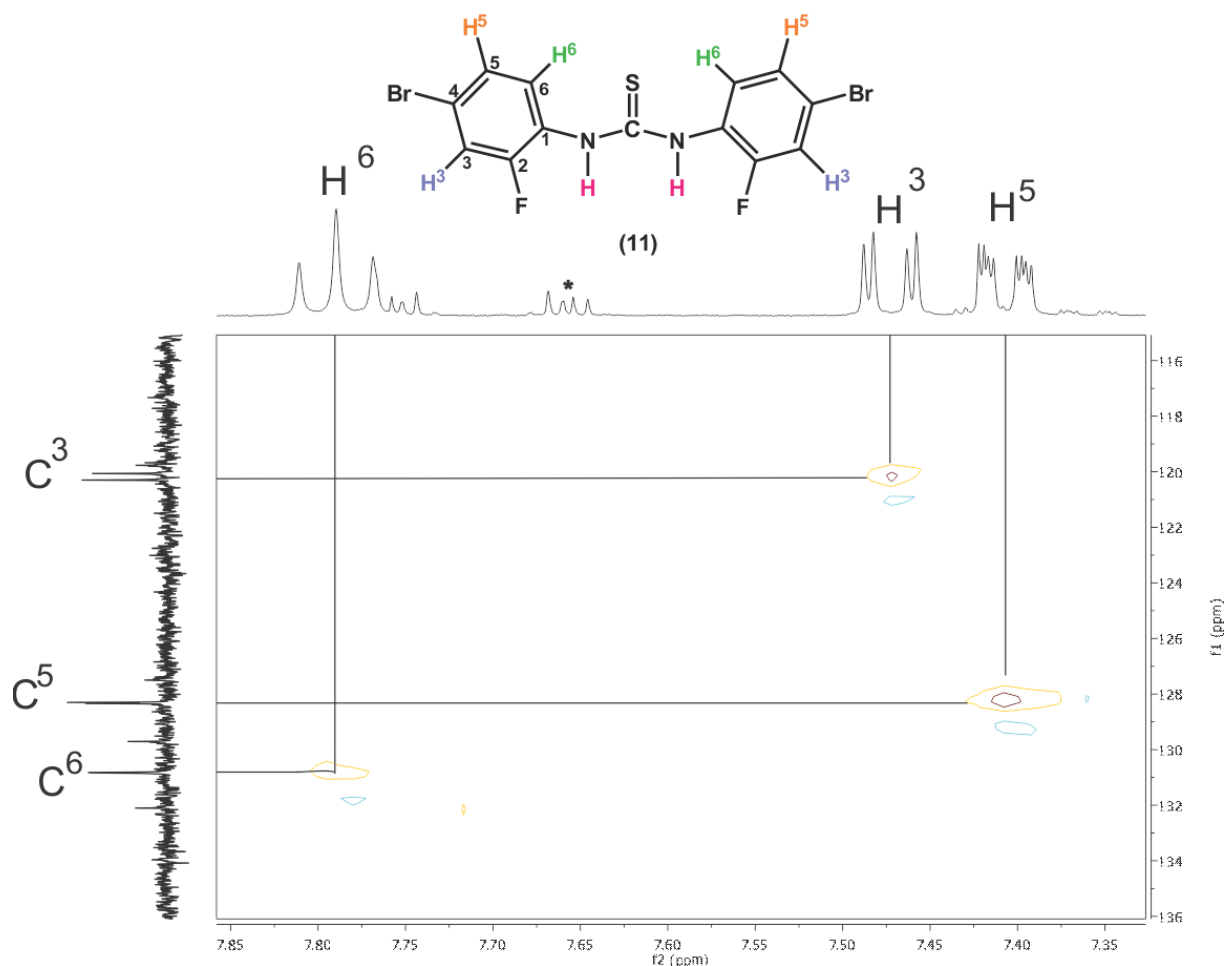


Figura 2.24. Espectro de dos dimensiones gHSQC para el compuesto **11**. Disolvente acetona- d_6

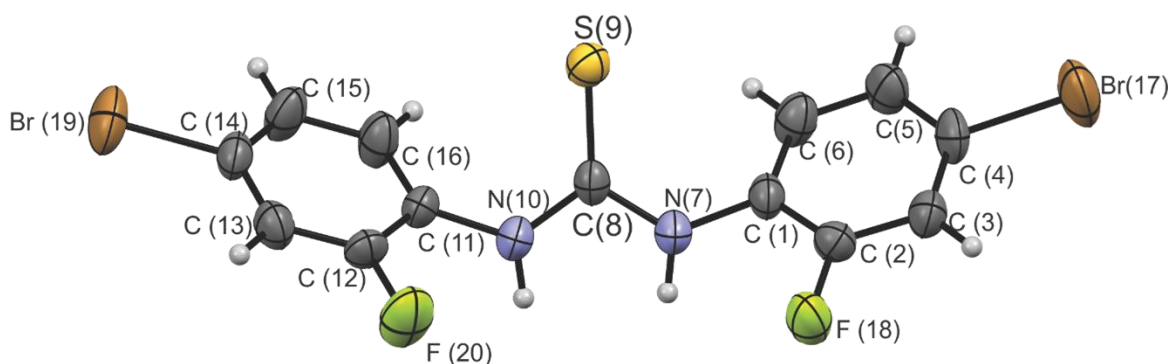
* Impurezas

En la espectroscopía de infrarrojo, dentro de las principales bandas en el espectro del compuesto **11**, se observa una banda ancha para el N-H, se tiene la banda del enlace $\text{C}=\text{S}$ y las bandas de los enlaces carbono-nitrógeno. (Tabla 2.22)

Tabla 2.22 Frecuencias de vibración representativas para el compuesto **11**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm ⁻¹)
11	N-H 3000 (f.a.), C-N 1489 (mf), C=S 1594 (f)
En película de CsI, disolvente CH ₂ Cl ₂	

Para el compuesto **11** se lograron obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, a partir de la disolución del compuesto en CH₂Cl₂ y su posterior evaporación a baja temperatura (0 °C). La estructura se observa en la Figura 2.25. También se muestran las distancias de enlace seleccionadas en la Tabla 2.23 y los ángulos de enlace en la Tabla 2.24.

Figura 2.25. Estructura molecular del compuesto *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**)

En la Tabla 2.23 se muestra que el enlace C8-S9 es de 1.672(6) Å, característico para un enlace doble C=S. Los enlaces C8-N7 y C8-N10 son de 1.355(7) y 1.346(7) Å respectivamente, lo que sugiere la presencia de una carga deslocalizada con el enlace doble C=S, ya que un enlace C-N, mide alrededor de 1.47 Å, y un enlace C=N mide alrededor de 1.28 Å. Sin embargo los enlaces C-N con los carbonos C1 y C11 presentan distancias de 1.414(8) Å (C1-N7) y 1.423(7) Å (N10-C11), más adecuadas para un enlace sencillo.

Tabla 2.23. Distancias de enlace seleccionadas para la estructura del compuesto **11**

Enlace	Distancia de enlace (Å)	Enlace	Distancia de enlace (Å)
Br17-C4	1.895(6)	N7-C1	1.414(8)
Br19-C14	1.892(6)	N7-C8	1.355(7)
S9-C8	1.672(6)	N10-C8	1.346(7)
F18-C2	1.354(7)	N10-C11	1.423(7)
F20-C12	1.348(6)		

Tabla 2.24. Ángulos de enlace para la estructura del compuesto **11**

Átomos	Ángulos de enlace (°)	Átomos	Ángulos de enlace (°)
C8-N7-C1	127.4(5)	N10-C8-S9	123.8(5)
C8-N10-C11	125.2(5)	N10-C8-N7	112.5(5)
C2-C1-N7	119.3(6)	C12-C11-N10	119.4(5)
C6-C1-N7	124.1(6)	C16-C11-N10	123.1(6)
F18-C2-C1	118.0(5)	F20-C12-C11	117.6(5)
F18-C2-C3	118.3(5)	F20-C12-C13	118.7(6)
C3-C4-Br17	118.4(5)	C13-C14-Br19	118.4(5)
C5-C4-Br17	120.4(5)	C15-C14-Br19	121.0(5)
N7-C8-S9	123.8(5)		

Para el caso de los ángulos de enlace, (Tabla 2.24) se tienen los valores más representativos, para los átomos N7-C8-S9 y N10-C8-S9 se tiene un valor de 123.8(5)° para ambos casos. Para N10-C8-N7 el ángulo es de 112.5(5)°. En cuanto a la

orientación de los anillos se tiene que el ángulo de enlace C8-N7-C1 es de 127.4(5)° y para C8-N10-C11 125.2(5)°.

Además en la Tabla 2.25 se presentan los datos obtenidos mediante espectrometría de masas, con lo que se logró confirmar la fórmula molecular y con ello, el peso del compuesto.

Tabla 2.25. Compuesto *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**)

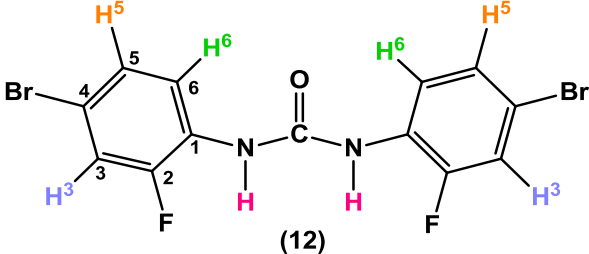
HR-MS (ESI-TOF); [M+H] ⁺	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C₁₃H₉N₂F₂SBr₂	420.8816	420.8820	0.4537

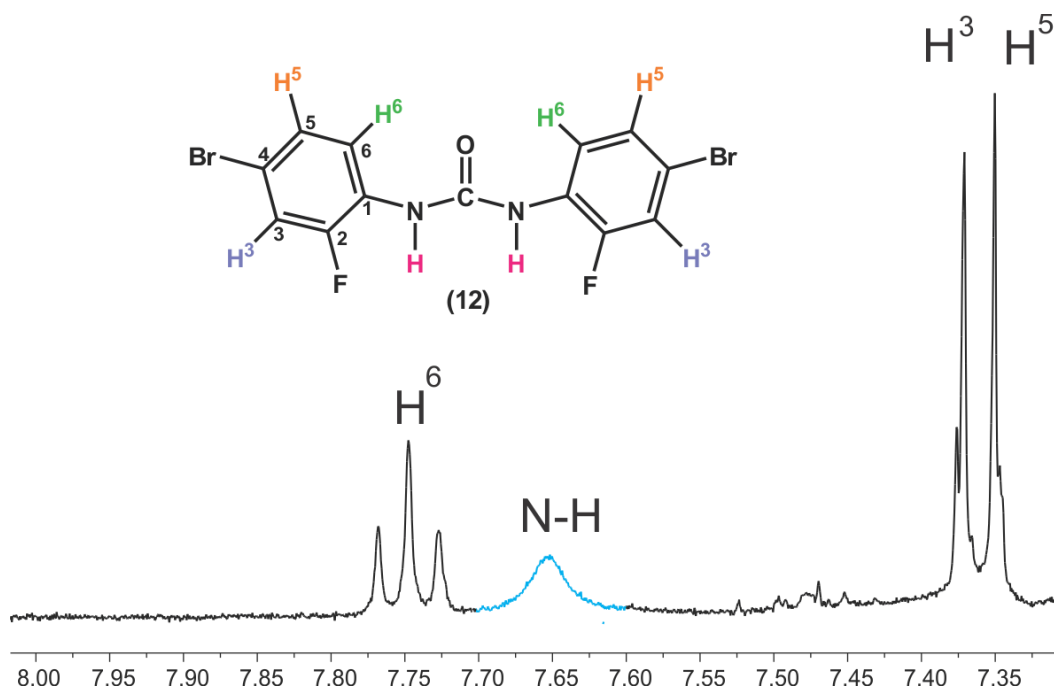
2.6.2 Caracterización espectroscópica por RMN, IR y difracción de rayos X de la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea (**12**)

En la Tabla 4.26 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ¹H para el compuesto **12**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl₃ a temperatura ambiente.

En el espectro de RMN de ¹H para el compuesto **12** (Figura 2.26) se puede observar una señal ancha en 7.65 ppm, asignada al hidrógeno del N-H. Se observa una señal doble de dobles, que al igual que en el caso de la tiourea (**11**), se visualiza como una señal triple, (debido a las constantes de acoplamiento iguales en magnitud con ¹H y ¹⁹F) que integra para un protón en 7.74 ppm y se asigna para H⁶, y una señal que integra para 2 protones en 7.35 que contiene a una señal doble de dobles para H⁵ y una señal doble para H³.

Tabla 4.26. Desplazamientos de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **12**

Compuesto	RMN ^1H
	δ (ppm) y J (Hz)
	7.74 (dd, 1H, H ⁶)
	$^3J_{\text{H-H}5} = 8.0$
	$^4J_{\text{H-F}} = 8.0$
	7.65 (sa, 1H, N-H)
	7.35 (d, 2H, H ³)
	$^3J_{\text{H-F}} = 7.9$
	7.35 (dd, 2H, H ⁵)
	$^3J_{\text{H-H}6} = 8.0$
	$^5J_{\text{H-F}} = 1.7$

Figura 2.26. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **12**. Disolvente CDCl_3

En el espectro de gCOSY se observa claramente una correlación entre la señal triple de H^6 y la señal donde se encuentra la doble de dobles para H^5 en 7.35 ppm, (Figura 2.27) que son las interacciones esperadas de acuerdo a las constantes de acoplamiento.

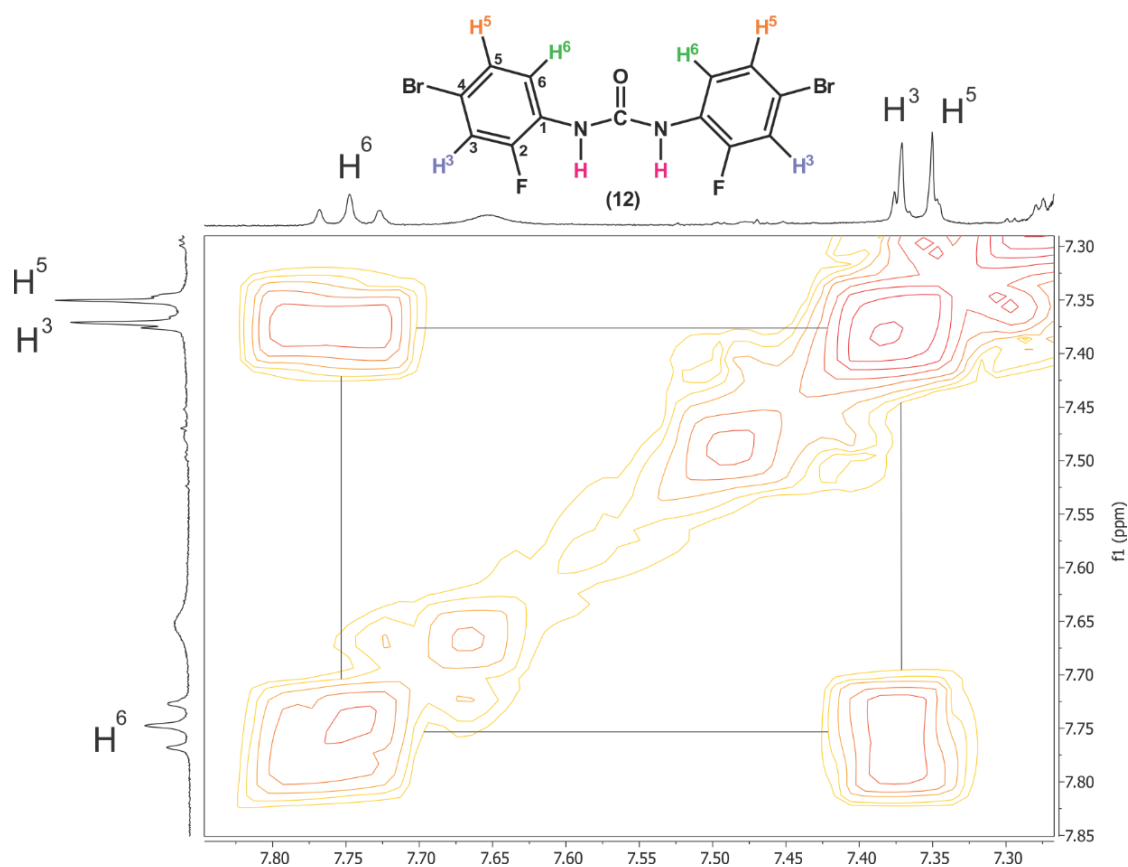


Figura 2.27. Espectro de dos dimensiones gCOSY para el compuesto **12**. Disolvente $CDCl_3$

Para el caso del gNOESY (Figura 2.28) también se observa únicamente correlación entre las señales correspondientes a H^5 y a H^6 .

Para este compuesto no fue posible realizar la caracterización mediante espectroscopía de RMN de ^{13}C , debido a que su obtención se logró únicamente en trazas y la cantidad no fue suficiente para poder visualizar las señales de este espectro.

Se realizó también la espectroscopía de infrarrojo para el compuesto **12**, en cuyo espectro se tiene la frecuencia de vibración característica para el N-H a 2921 cm^{-1} ,

además de una banda a 1600 cm^{-1} para el carbonilo y las bandas en la región para carbonos aromáticos. (Tabla 2.27)

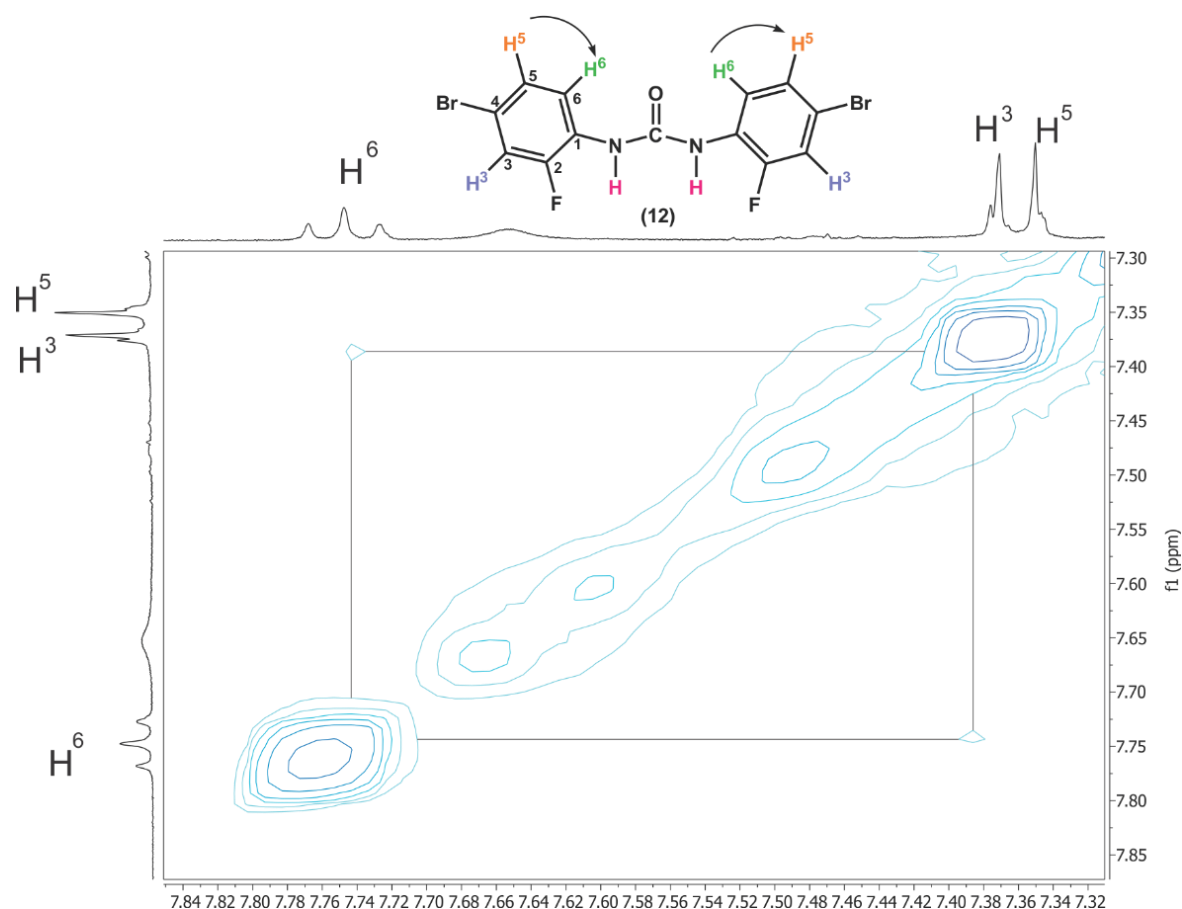


Figura 2.28. Espectro de dos dimensiones gNMR para el compuesto **12**. Disolvente CDCl_3

Tabla 2.27. Frecuencias de vibración representativas para el compuesto **12**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm^{-1})
12	N-H 2920 (f.a.), C=O 1600 (mf), C-N 1487 (mf)
En película de CsI, disolvente CH_2Cl_2 .	

Para el compuesto **12** se lograron obtener cristales a partir de su disolución en CH_2Cl_2 y posterior evaporación a baja temperatura ($0\text{ }^\circ\text{C}$), adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 2.29). Se muestran las distancias de enlace seleccionadas en la Tabla 2.28 y los ángulos en la Tabla 2.29.

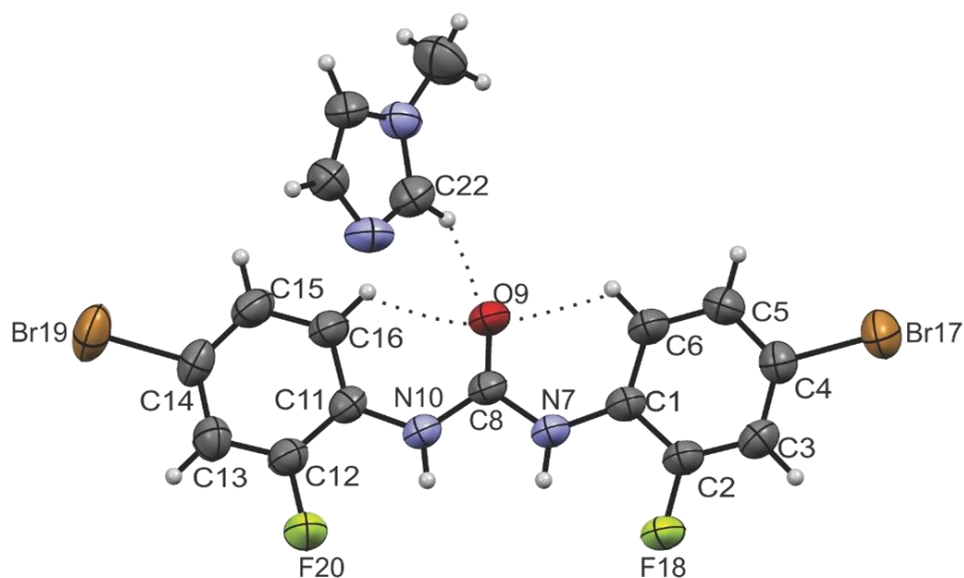


Figura 2.29. Estructura molecular del compuesto *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea (**12**) obtenida por difracción de rayos X de monocristal

Tabla 2.28. Distancias de enlace selectas para la estructura del compuesto **12**

Enlace	Distancia de enlace (Å)	Enlace	Distancia de enlace (Å)
Br17-C4	1.899(3)	N7-C8	1.366(4)
Br19-C14	1.905(3)	N10-C8	1.367(4)
F18-C2	1.352(3)	N10-C11	1.402(4)
F20-C12	1.354(4)	H6---O9	2.25
O9-C8	1.220(4)	H16---O9	2.24
N7-C1	1.400(4)	H22---O9	2.47

*Interacciones con hidrógeno sólo tienen dos cifras significativas.

Para el enlace C8-O9, se tiene una distancia de 1.220 Å, característica de un enlace doble C=O. Las distancias de enlace N10-C8 y N7-C8 son prácticamente iguales

(1.366(4) y 1.367(4) Å), de la misma manera que los enlaces entre Nitrógeno y los carbonos del anillo aromático, 1.400(4) Å para N7-C1 y 1.402(4) Å para N10-C11. Se puede observar en la estructura que la molécula co-cristalizó con una molécula de 1-metilimidazol, con la cual interactúa mediante puentes de hidrógeno. Las distancias de dichas interacciones también se presentan en la Tabla 2.28.

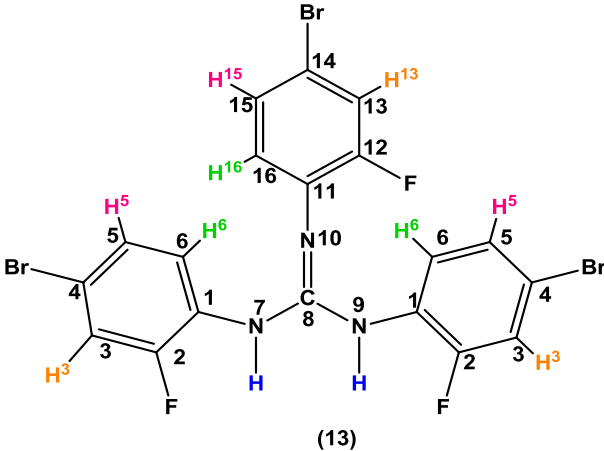
Tabla 2.29. Ángulos de enlace selectos para el compuesto **12**

Átomos	Ángulos de enlace (°)	Átomos	Ángulos de enlace (°)
C8-N7-C1	126.5(2)	N7-C8-N10	112.2(2)
C8-N10-C11	126.5(2)	C12-C11-N10	118.1(3)
C2-C1-N7	117.9(3)	C16-C11-N10	125.3(3)
C6-C1-N7	126.0(3)	F20-C12-C11	117.5(3)
F18-C2-C1	117.4(3)	F20-C12-C13	118.0(3)
F18-C2-C3	118.5(3)	C13-C14-Br19	119.1(3)
C3-C4-Br17	119.1(2)	C15-C14-Br19	119.3(2)
C5-C4-Br17	120.0(2)	N21-C22-N23	112.5(3)
O9-C8-N7	123.7(3)	C25-C24-N23	106.7(3)
O9-C8-N10	124.1(3)	C24-C25-N21	110.1(3)

Para los ángulos encontrados para la molécula, se advierte que los enlaces principales C8-N10-C11 y C8-N7-C1, poseen un valor idéntico de 126.5(2)°, significativamente diferentes a los análogos en la tiourea (C8-N10-C11 de 125.2(5)° y C8-N7-C1 de 127.4(5)°) debido a la presencia de la molécula de metilimidazol, su ubicación y la interacción por puentes de hidrógeno. De igual manera los ángulos C6-C1-N7 con 126.0(3)° y C16-C11-N10 con 125.3(3)° se encuentran ligeramente más grandes que los ángulos análogos (C6-C1-N7 con 124.1(6)° y C16-C11-N10 con 123.1(6)°) encontrados para el compuesto **11**, debido nuevamente al efecto estérico del imidazol.

2.6.3 Caracterización espectroscópica por RMN, difracción de rayos X y EM de la 1,2,3-tris(4-bromo-2-fluorofenil)guanidina (13)

Tabla 2.30. Desplazamientos de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **13**

Compuesto	RMN ^1H	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	δ (ppm) y J (Hz)	δ (ppm) y $^n\text{J } ^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ (Hz)
 (13)	8.49 (sa, 1H, NH)	
	7.48 (ddd, 1H, H ¹³)	
	$^3\text{J}_{\text{H-F}} = 9.1$	182.9 (s, 1C, C ⁸)
	$^4\text{J}_{\text{H-H15}} = 1.0$	157.5 (d, 1C, C ¹²); $^1\text{J} = 256.6$
	7.47 (dd, 1H, H ¹⁶)	153.0 (d, 1C, C ²); $^1\text{J} = 238.4$
	$^3\text{J}_{\text{H-H15}} = 9.0$	144.5 (d, 1C, C ¹¹); $^2\text{J} = 12.8$
	$^4\text{J}_{\text{H-F}} = 9.0$	134.4 (d, 1C, C ¹); $^2\text{J} = 12.4$
	7.28 (dd, 1H, H ³)	128.5 (d, 1C, C ¹⁶) $^3\text{J} = 3.6$
	$^3\text{J}_{\text{H-F}} = 9.6$	128.2 (s, 1C, C ¹⁵)
	$^4\text{J}_{\text{H-H5}} = 2.1$	127.8 (d, 1C, C ⁵); $^4\text{J} = 3.2$
	7.24 (dd, 1H, H ¹⁵)	124.30 (d, 1C, C ¹⁴) $^3\text{J} = 8.6$
	$^3\text{J}_{\text{H-H16}} = 9.1$	123.9 (s, 1C, C ⁶)
	$^4\text{J}_{\text{H-H13}} = 1.0$	120.8 (d, 1C, C ¹³) $^2\text{J} = 22.4$
	7.23 (ddd, 1H, H ⁵)	120.1 (d, 1C, C ³) $^2\text{J} = 22.9$
	$^3\text{J}_{\text{H-H6}} = 8.4$	117.9 (d, 1C, C ⁴) $^3\text{J} = 8.4$
	$^4\text{J}_{\text{H-H3}} = 2.0$	
	$^5\text{J}_{\text{H-F}} = 1.0$	
	6.84 (dd, 1H, H ⁶)	
	$^3\text{J}_{\text{H-H5}} = 8.4$	
	$^4\text{J}_{\text{H-F}} = 8.4$	

En la Tabla 2.30 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **13**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **13** (Figura 2.30) se confirman los dos sistemas de señales, compuestos por una señal triple, una dd que se aprecia como triple y una ddd. Para el primer sistema se encuentra la señal ddd en 7.48 ppm, y se asignó a H^{13} , la señal triple en 7.47 ppm, para H^{16} y la dd en 7.24 ppm para H^{15} . Para el otro sistema de señales, se encuentra la señal dd en 7.28 ppm, para H^3 , la señal ddd para H^5 en 7.23 ppm y la señal triple en 6.84 ppm para H^6 . Se asignaron las señales a frecuencias más altas al anillo que se encuentra unido al enlace doble $\text{C}=\text{N}$, ya que además integran para un protón, las señales a frecuencias más bajas integran para dos protones y son para los anillos equivalentes.

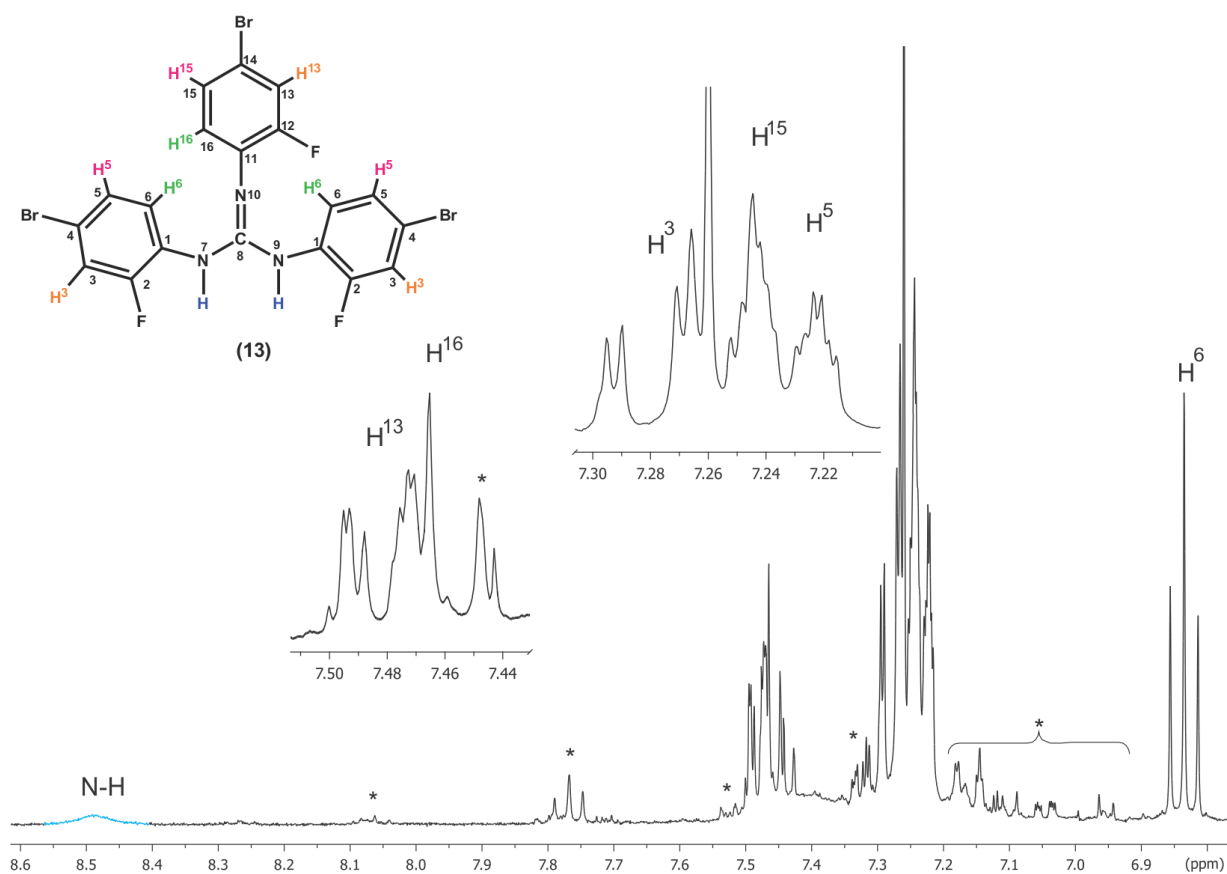


Figura 2.30. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **13**. Disolvente CDCl_3 . * Impurezas.

Se realizó un experimento de dos dimensiones gCOSY, para corroborar que la asignación de los protones fuera la adecuada. En la Figura 2.31 se observan las correlaciones, entre los protones H¹³ y H¹⁶, que se encuentran dentro del mismo grupo de señales, en 7.48 ppm y 7.47 ppm respectivamente, así mismo estos protones correlacionan con H¹⁵ cuya señal se encuentra en 7.24 ppm.

Para el otro conjunto de señales, se tienen relaciones entre los protones H³ y H⁵ en 7.28 y 7.23 ppm entre sí y con la señal triple en 6.84 para H⁶.

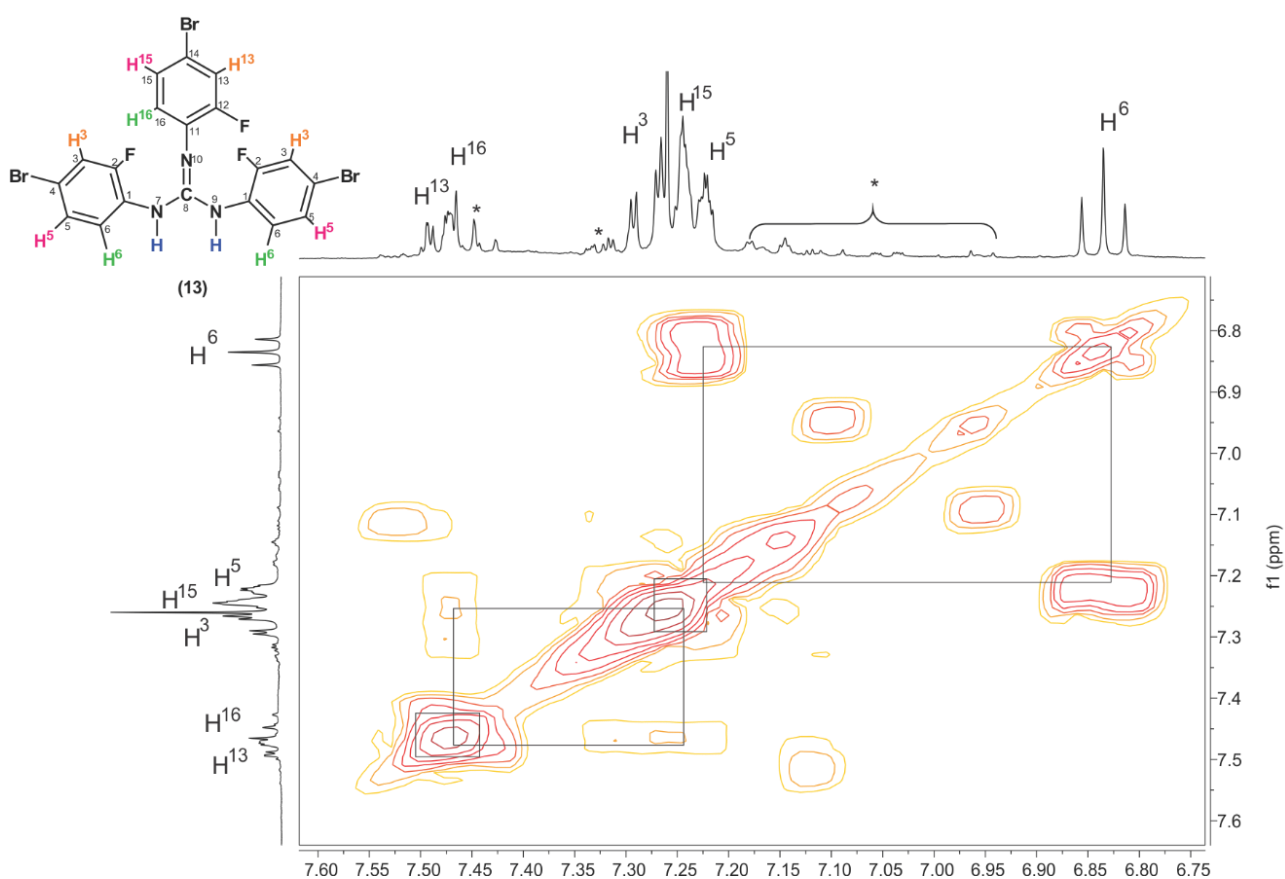


Figura 2.31. Espectro de dos dimensiones gCOSY para el compuesto **13**. Disolvente CDCl₃

Se realizó la espectroscopía de RMN de ¹³C para este compuesto, el cual se muestra en la Figura 2.32. Para el compuesto **13** se tienen al igual que para el compuesto **11**, señales dobles para carbono, también por acoplamiento con flúor. Para el carbono cuaternario C⁸ y para C¹⁵ y C⁶, no se alcanzan a observar los acoplamientos y en

algunos casos, se tiene la disminución de la constante de acoplamiento a la esperada (C^{11} , C^1 y C^{16} , que se muestran en la Tabla 2.30). Se realizaron experimentos de dos dimensiones para correlaciones heteronucleares confirmando las asignaciones hechas a las señales.

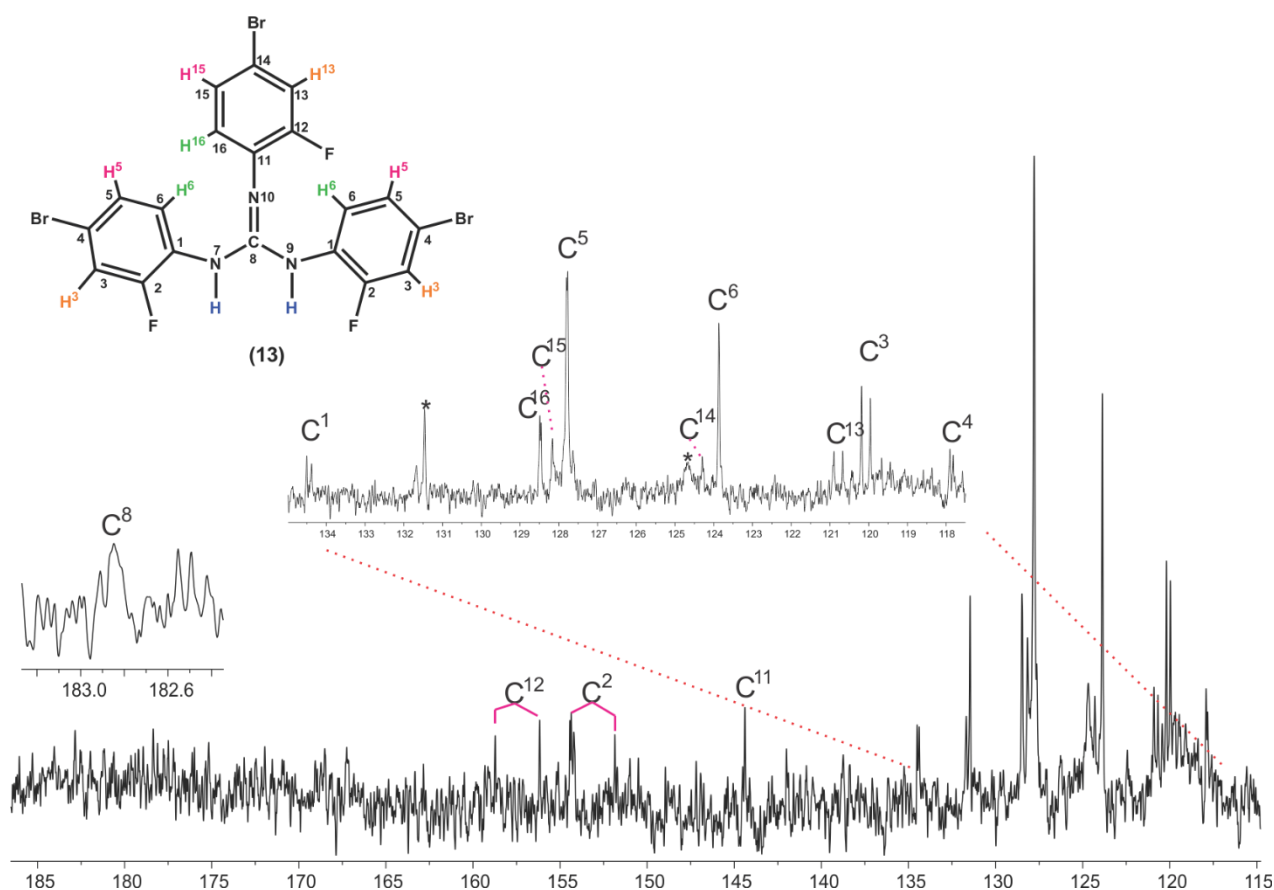


Figura 2.32. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **13**. Disolvente CDCl_3

En la Figura 2.33 se encuentra el espectro de dos dimensiones gHSQC, en el cual claramente se distinguen las señales para cada uno de los protones y su átomo de carbono correspondiente. El átomo de carbono C^3 , en 120.1 ppm, correlaciona con H^3 en 7.28 ppm. La señal para C^{13} tiene correlación con H^{13} en 7.48 ppm. La señal de C^6 , en 123.9 ppm, correlaciona con la señal en 6.84 ppm de H^6 . Las señales para C^5 en 127.8 ppm y C^{15} en 128.2 ppm correlacionan con sus respectivos protones en 7.23

(H⁵) y 7.24 ppm (H¹⁵) y por último la señal correspondiente a C¹⁶, con la señal triple en 7.47 ppm para H¹⁶.

En el experimento de dos dimensiones gHMBC (Figura 2.34), se tienen las correlaciones a dos y tres enlaces de protón con carbono. Se aprecia que la señal para H¹³, en 7.48 ppm, tiene correlación con los carbonos C¹⁴, C¹⁵ y C¹², de la misma manera que el protón H¹⁶ en 7.47 ppm. El hidrógeno H³ correlaciona con C⁴, C⁵, C¹ y C². El hidrógeno H⁵, correlaciona con los carbonos C⁴, C³ y C¹ y finalmente el hidrógeno H⁶, a simple vista correlaciona con las señales para los carbonos C⁴ y C².

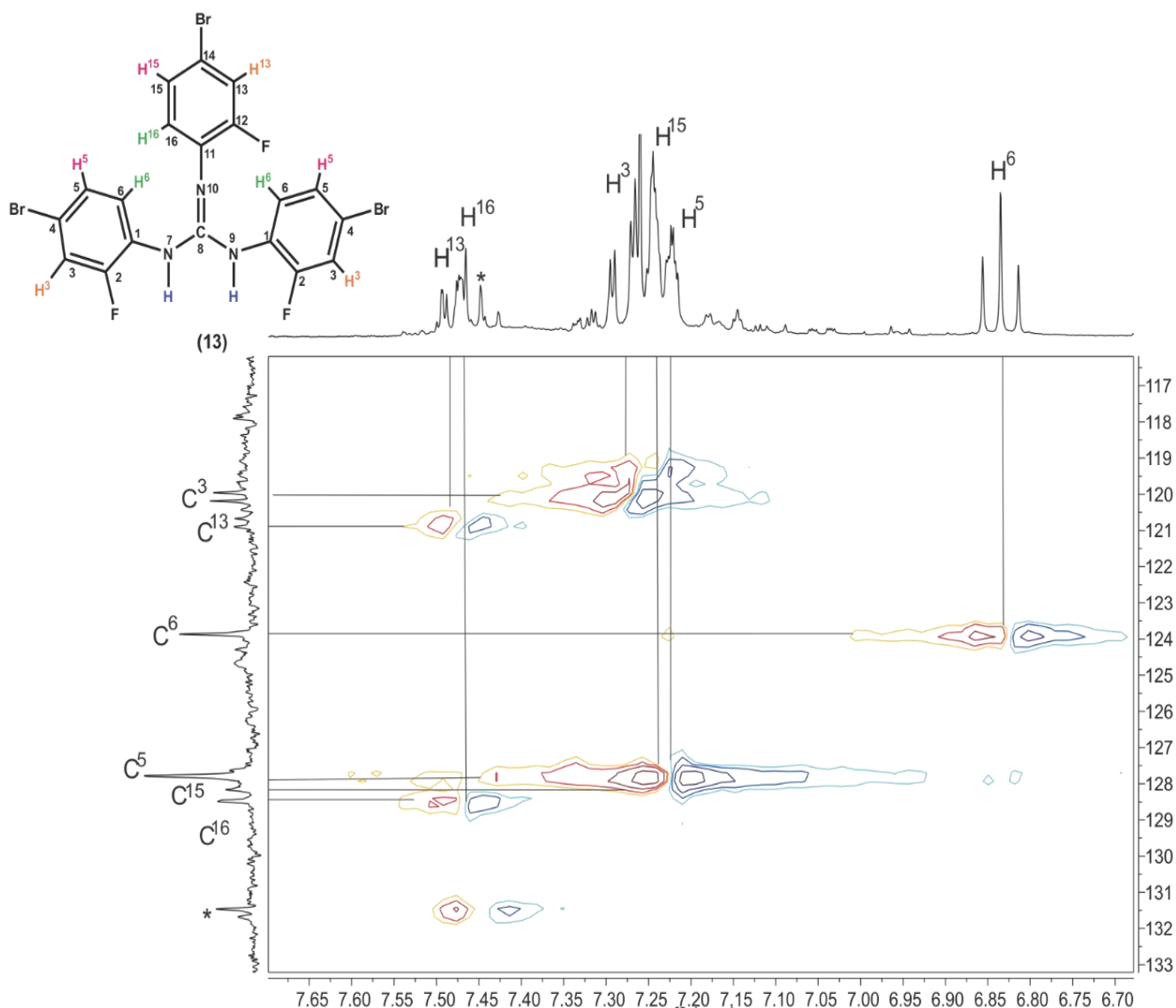


Figura 2.33. Espectro de dos dimensiones gHSQC para el compuesto **13**.

Disolvente CDCl₃

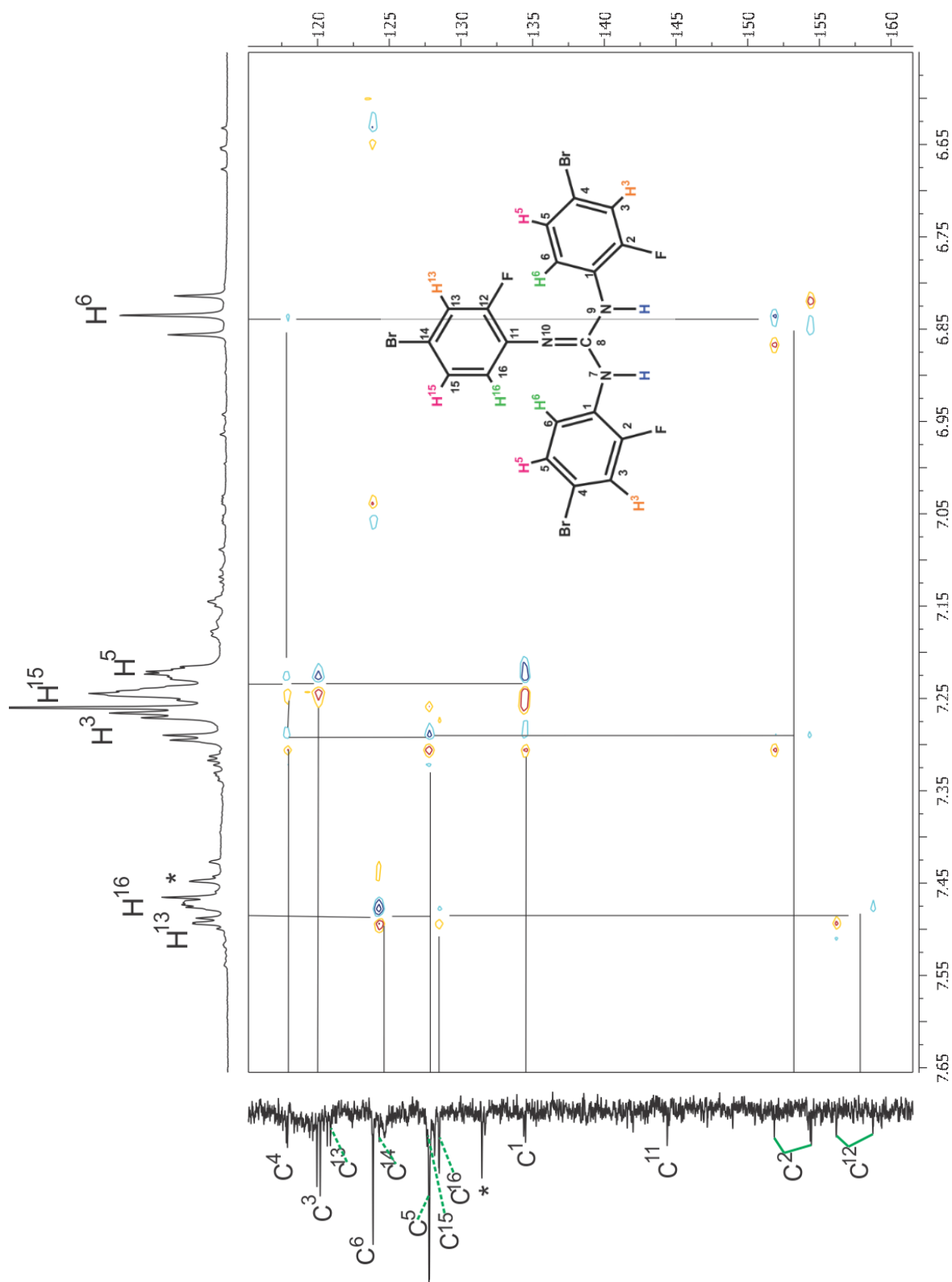


Figura 2.34. Espectro de dos dimensiones gHMBC para el compuesto **13**. Disolvente CDCl_3

Para el compuesto **13** se obtienen cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal; a partir de su disolución en CH_2Cl_2 y posterior evaporación a baja temperatura ($0\text{ }^\circ\text{C}$), la estructura se observa en la Figura 2.35.

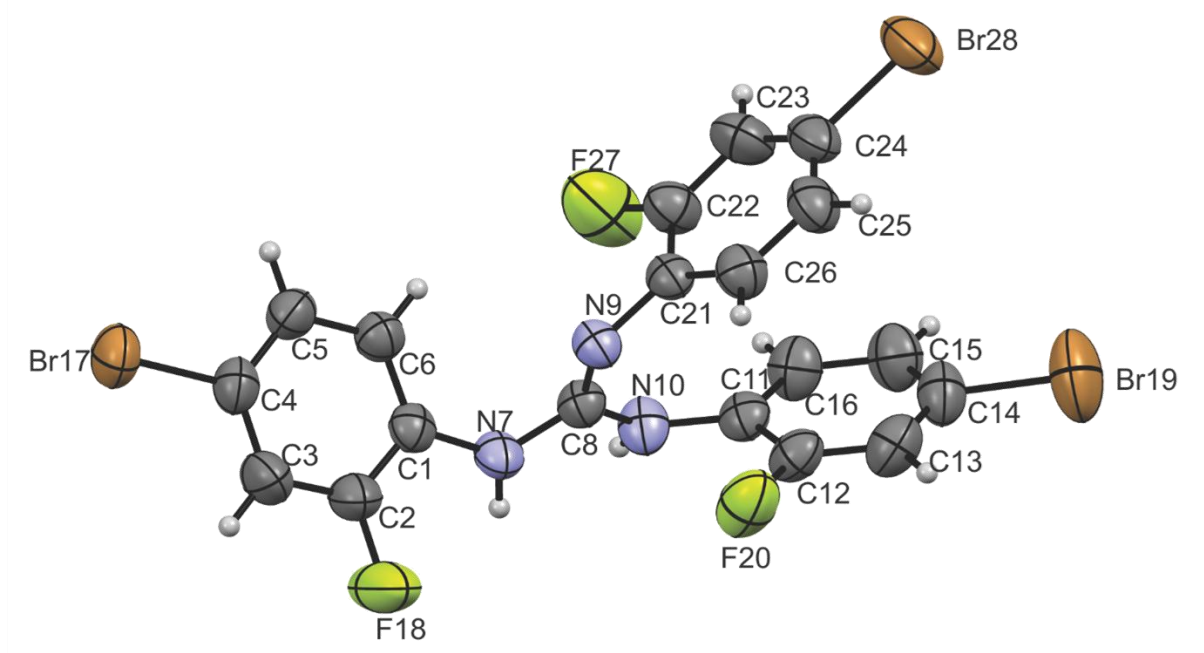


Figura 2.35. Estructura molecular del compuesto **13**

Se muestran las distancias de enlace seleccionadas en la Tabla 2.31 y los ángulos en la Tabla 2.32

De acuerdo a la estructura y a las distancias de enlace, se puede concluir que el enlace C8-N9 es efectivamente un enlace doble, con una longitud de enlace de $1.300(6)\text{ \AA}$ mientras que las distancias para C8-N7 y C8-N10 son de $1.373(6)\text{ \AA}$ y $1.357(6)\text{ \AA}$, similares a las esperadas para un enlace sencillo.

Además se observa que para las distancias de enlace correspondientes a los nitrógenos con átomos de carbono de los anillos aromáticos C11-N10 de $1.404(6)\text{ \AA}$, C1-N7 $1.404(6)\text{ \AA}$ y C21-N9, $1.398(6)\text{ \AA}$, son más grandes en comparación con las distancias con el átomo de carbono C8. Además la distancia C8-N9 posee un valor de $1.300(6)\text{ \AA}$, por efecto del enlace doble.

Tabla 2.31. Distancias de enlace selectas para el compuesto **13**

Enlace	Distancia de enlace (Å)	Enlace	Distancia de enlace (Å)
C1-N7	1.404(6)	C11-N10	1.404(6)
C2-F18	1.343(7)	C12-F20	1.341(7)
C4-Br17	1.894(5)	C14-Br19	1.900(5)
C8-N7	1.373(6)	C21-N9	1.398(6)
C8-N9	1.300(6)	C22-F27	1.342(7)
C8-N10	1.357(6)	C24-Br28	1.891(5)

Tabla 2.32. Ángulos de enlace selectos para el compuesto **13**

Átomos	Ángulos de enlace (°)	Átomos	Ángulos de enlace (°)
C2-C1-N7	121.5(5)	C16-C11-N10	123.8(4)
C6-C1-N7	121.1(5)	C22-C21-N9	122.6(4)
N9-C8-N7	126.9(4)	C26-C21-N9	120.8(4)
N9-C8-N10	120.0(4)	C8-N7-C1	124.0(4)
N10-C8-N7	113.0(4)	C8-N9-C21	121.3(4)
C12-C11-N10	118.3(4)	C8-N10-C11	124.4(4)

Respecto a los ángulos N9-C8-N7 de 126.9(4)° y N9-C8-N10 de 120.0(4)° se deduce que el N9, está ligeramente orientado hacia el N10, los anillos equivalentes, se encuentran orientados hacia la parte de abajo, con un ángulo N10-C8-N7 de 113.0(4)°, sin embargo éste ángulo es un poco mayor que para el equivalente en las estructuras **11** y **12**, los cuales tienen valores alrededor de 112.0°, debido a la orientación espacial del tercer anillo. Por otra parte, de acuerdo a la suma de los ángulos N9-C8-N7, N9-C8-N10 y N10-C8-N7, se concluye que el átomo C8 presenta una geometría trigonal.

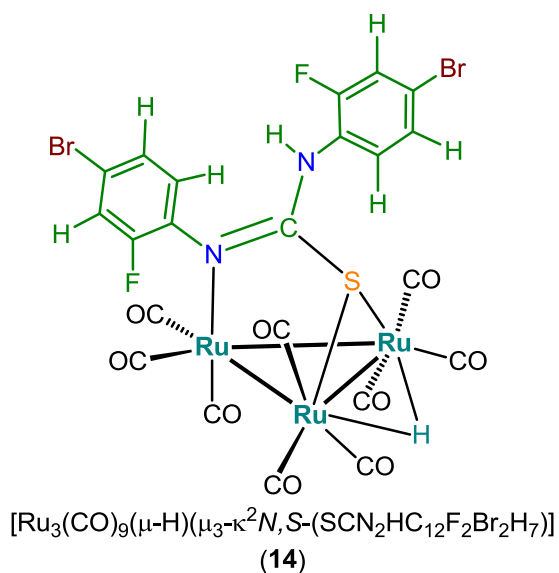
En la Tabla 2.33 se presentan los datos obtenidos mediante espectrometría de masas, lo que ayudó a confirmar el peso del compuesto y su fórmula molecular.

Tabla 2.33. Compuesto $C_{19}H_{12}N_3F_3Br_3$

HR-MS (ESI-TOF); [M+H] ⁺	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
$C_{19}H_{12}N_3F_3Br_3$	575.8528	+575.8531	0.3020

2.7 Parte experimental de derivados de rutenio con la tiourea 11

2.7.1 Síntesis de los compuestos $[Ru_3(CO)_9(\mu-H)(\mu_3-\kappa^2N,S-(SCN_2HC_{12}F_2Br_2H_7))]$ (14) y (15) mediante activación térmica



La reacción de la tiourea **11** con el cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en una estequiometría 1:1.2, se lleva a cabo en un matraz redondo de una boca con salida lateral, provisto de una barra magnética, en donde se colocan 0.031 mmol (20 mg) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) con 10 mL de hexano y se adicionan 0.038 mmol (16.3 mg) de tiourea la cual es soluble en hexano. La mezcla de reacción inicial es de color amarillo, se deja en agitación a 78°C durante 1 h y se aprecia una coloración rojiza. Al finalizar se hacen placas comparativas con la materia prima, donde se observa la formación de tres compuestos. La mezcla se lleva a sequedad empleando la línea doble de vacío-nitrógeno.

La mezcla de reacción se disuelve en CH_2Cl_2 y su separación se lleva a cabo mediante CCF utilizando una mezcla 7:3 hexano: CH_2Cl_2 para la elución, obteniéndose finalmente cuatro fracciones.

La primer fracción corresponde al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) que es de color amarillo en un 20%. La segunda fracción, también de color amarillo, no fue estudiada ya que no posee el ligante tiourea coordinado de acuerdo a su caracterización por RMN de ^1H . La tercera fracción corresponde al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\kappa^2\text{N},\text{S}-(\text{SN}_2\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_2))]$ (**14**) de color naranja con un 38.3% de rendimiento, y una cuarta fracción de color verde, la cual se propone que pertenece a un compuesto **15** de diferente nuclearidad, obtenida en un 2.2%.

2.7.2 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3-\kappa^2\text{N},\text{S}-(\text{SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_7))]$ (**14**) a partir del precursor $[\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**)

Debido a la posible fragmentación del cúmulo por la activación térmica en la reacción anterior se optó por probar un método mediante activación química con Me_3NO .

Se siguió la metodología descrita para la formación del compuesto **2** descrita en el apartado 2.2.1. En un matraz Schlenk y manteniendo un sistema cerrado. Una vez obtenido **2** se adicionan *in situ* 0.047 mmol (19.8 mg) de la tiourea **11** y se deja una hora en agitación; lo que da lugar a una mezcla de reacción anaranjada.

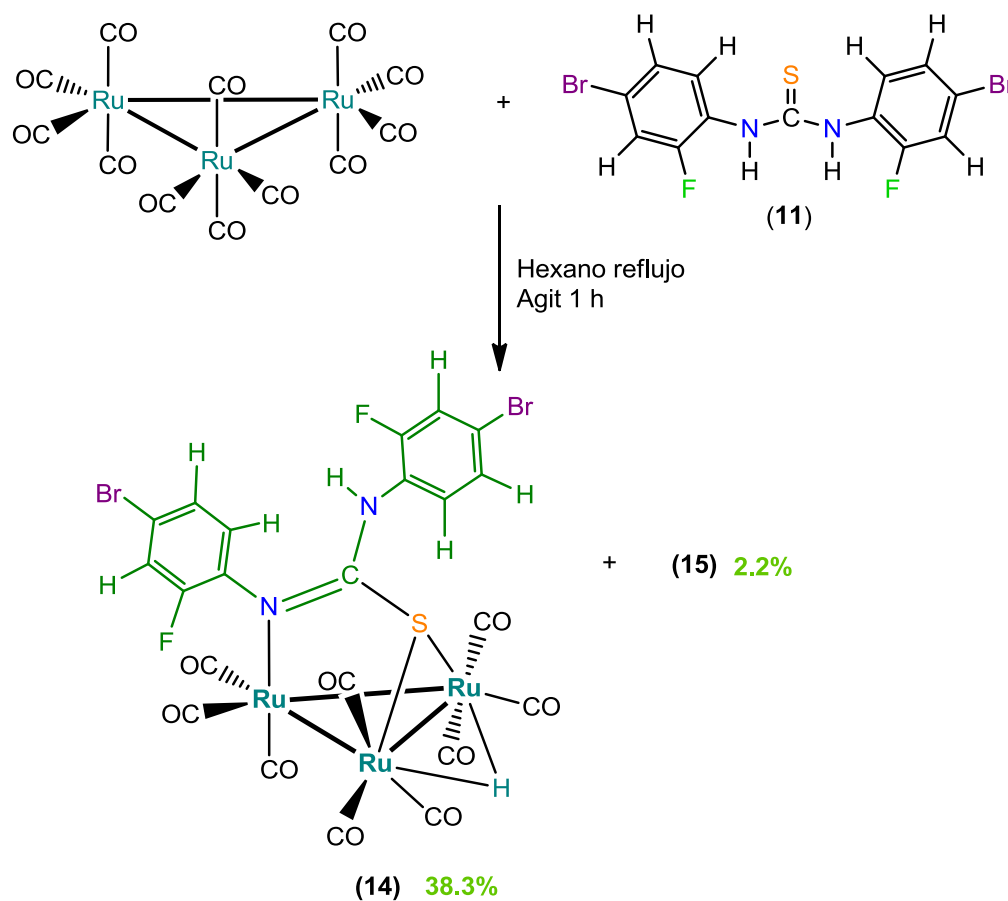
La mezcla se disuelve en CH_2Cl_2 y se realiza la separación mediante CCF con una mezcla 7:3 hexano: CH_2Cl_2 para la elución, lo que dio como resultado tres fracciones.

La primera fracción, de color amarillo corresponde a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**). La segunda fracción, también de color amarillo, no contiene al ligante tiourea de acuerdo a su espectro de RMN de protón por lo que no se estudia más a fondo. La tercera fracción, corresponde al compuesto **14** de color naranja, esta vez en un 44.9%, lo que implica un rendimiento mayor que el obtenido en la reacción realizada mediante activación térmica.

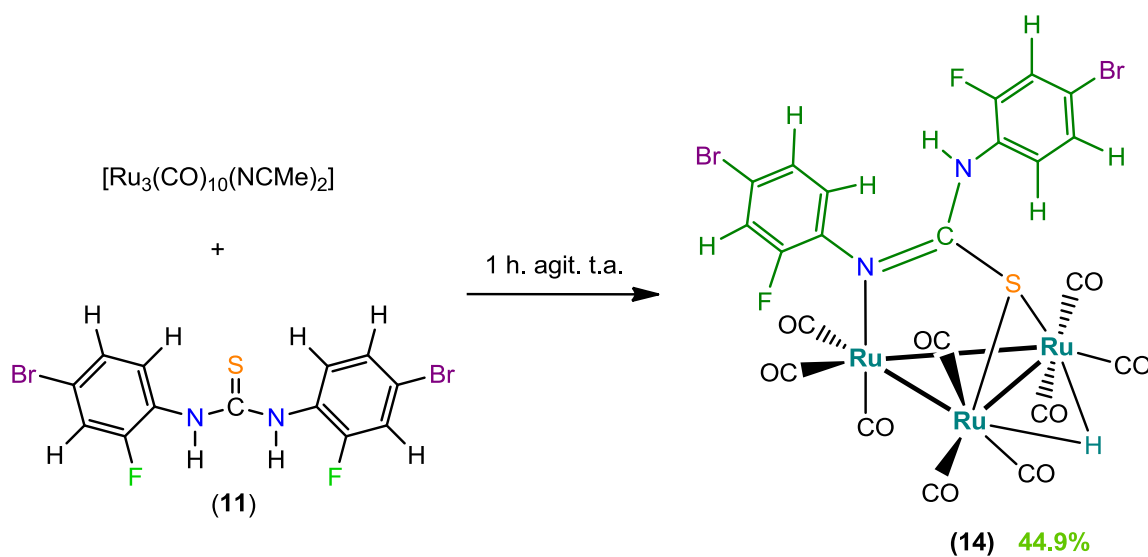
2.8 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**) con la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**)

Debido a la estabilidad que presenta la tiourea se decidió estudiar su reactividad frente al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**). La reacción se realizó en hexano, debido a la solubilidad del ligante, de donde se obtuvo al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\kappa^2\text{N},\text{S}-(\text{SN}_2\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_2))]$ (**14**), en un 36.6% de rendimiento (Ver Esquema 2.9). En la reacción se observó la ruptura de uno de los enlaces N-H, para formar una especie hidruro y la coordinación de la tiourea de forma $\mu_3-\kappa^2\text{N},\text{S}$, para la formación del compuesto **14**. Además se observó la formación de otro compuesto denominado **15** cuya caracterización se discute más adelante.

Para evitar la formación del compuesto **15** y con esto la aparente fragmentación y condensación del cúmulo, se propuso otra ruta de síntesis, en donde el precursor es el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**) (Esquema 2.10). Este método permitió obtener al compuesto **14** a temperatura ambiente, en un rendimiento del 44.9%, observándose mejores rendimientos que los obtenidos mediante activación térmica. Además se recuperó $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en un 8.3%.



Esquema 2.9. Reacción para la obtención de los compuestos **14** y **15** a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) mediante activación térmica.



Esquema 2.10. Reacción para la obtención del compuesto **14** mediante activación química a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**)

Para la reactividad de la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea **11** con el cúmulo trinuclear de rutenio **2**, se realizó también la reacción análoga a la llevada a cabo para la obtención de los compuestos **3-8**, en presencia del ligante 1-etinilciclohexeno coordinado, y con la posterior adición del ligante tiourea, sin embargo no se obtuvieron productos con ambos ligantes coordinados, como para el caso de la fosfina. En este caso sólo se obtienen los compuestos ya caracterizados, **3**, **4** y **14**.

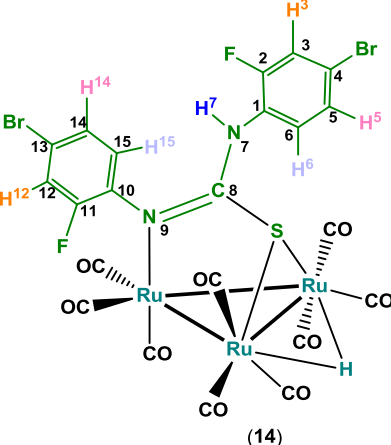
2.8.1 Caracterización espectroscópica por RMN, IR, difracción de rayos X y EM de **14**

En la Tabla 2.34 se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F para el compuesto **14**. Los espectros fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente.

En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **14** (Figura 2.36) se observa una señal simple en -13.17 ppm que corresponde al hidruro puente, se tiene una señal ancha en 8.58 ppm asignada para el N-H y dos sistemas de señales que se aprecian como triples en 7.17 y 7.02 ppm, para los hidrógenos H^6 y H^{15} , se observa una señal doble en 7.51 ppm para H^{14} , una señal doble en 7.36 ppm para H^5 y otras dos señales dobles de dobles para H^{12} y H^3 en 7.52 y 7.50 ppm respectivamente

Se obtuvo un experimento de dos dimensiones gCOSY, que se presenta en la Figura 2.37, en la cual se observan las correlaciones entre la señal perteneciente a H^{15} en 7.02 ppm y la señal para H^{14} en 7.51 ppm. De la misma manera se tiene que el hidrógeno H^5 cuya señal se encuentra en 7.36 ppm se acopla tanto con la señal que corresponde al H^6 en 7.17 ppm, a tres enlaces, como con la que corresponde a H^3 en 7.50 ppm a cuatro enlaces.

Tabla 2.34. Desplazamientos de RMN de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F para el compuesto **14**

Compuesto	RMN ^1H	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	RMN ^{19}F
	δ (ppm) y J (Hz)	δ (ppm) y $^n\text{J}_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ (Hz)	δ (ppm)
 (14)	8.58 (sa, 1H, N-H)		
	7.52 (dd, 1H, H^{12})		
	$^3\text{J}_{\text{H-F}} = 8.5$	200.4 (s, 1C, C^8)	
	$^4\text{J}_{\text{H-H}^{14}} = 2.1$	158.4 (d, 1C, C^2); $^1\text{J} = 252.8$	
	7.51 (d, 1H, H^{14})	155.2 (d, 1C, C^{11}); $^1\text{J} = 252.2$	
	$^3\text{J}_{\text{H-H}^{15}} = 8.2$	136.8 (d, 1C, C^1); $^2\text{J} = 12.7$	
	7.50 (dd, 1H, H^3)	131.5 (s, 1C, C^6)	-120.69
	$^3\text{J}_{\text{H-F}} = 9.2$	130.2 (d, 1C, C^{14}) $^4\text{J} = 3.8$	
	$^4\text{J}_{\text{H-H}^5} = 2.6$	129.1 (d, 1C, C^5) $^4\text{J} = 3.9$	-129.18
	7.36 (d, 1H, H^5)	128.4 (d, 1C, C^{10}) $^2\text{J} = 3.7$	
	$^3\text{J}_{\text{H-H}^6} = 8.2$	127.4 (s, 1C, C^{15})	
	7.17 (dd, 1H, H^6)	122.6 (d, 1C, C^4) $^3\text{J} = 9.0$	
	$^3\text{J}_{\text{H-H}^5} = 8.4$	122.0 (d, 1C, C^{12}) $^2\text{J} = 23.0$	
	$^4\text{J}_{\text{H-F}} = 8.4$	121.1 (d, 1C, C^{13}) $^3\text{J} = 8.7$	
	7.02 (dd, 1H, H^{15})	120.6 (d, 1C, C^3) $^2\text{J} = 23.5$	
	$^3\text{J}_{\text{H-H}^{14}} = 8.2$		
	$^4\text{J}_{\text{H-F}} = 8.2$		
	-13.17 (s, 1H, Ru-H-Ru)		

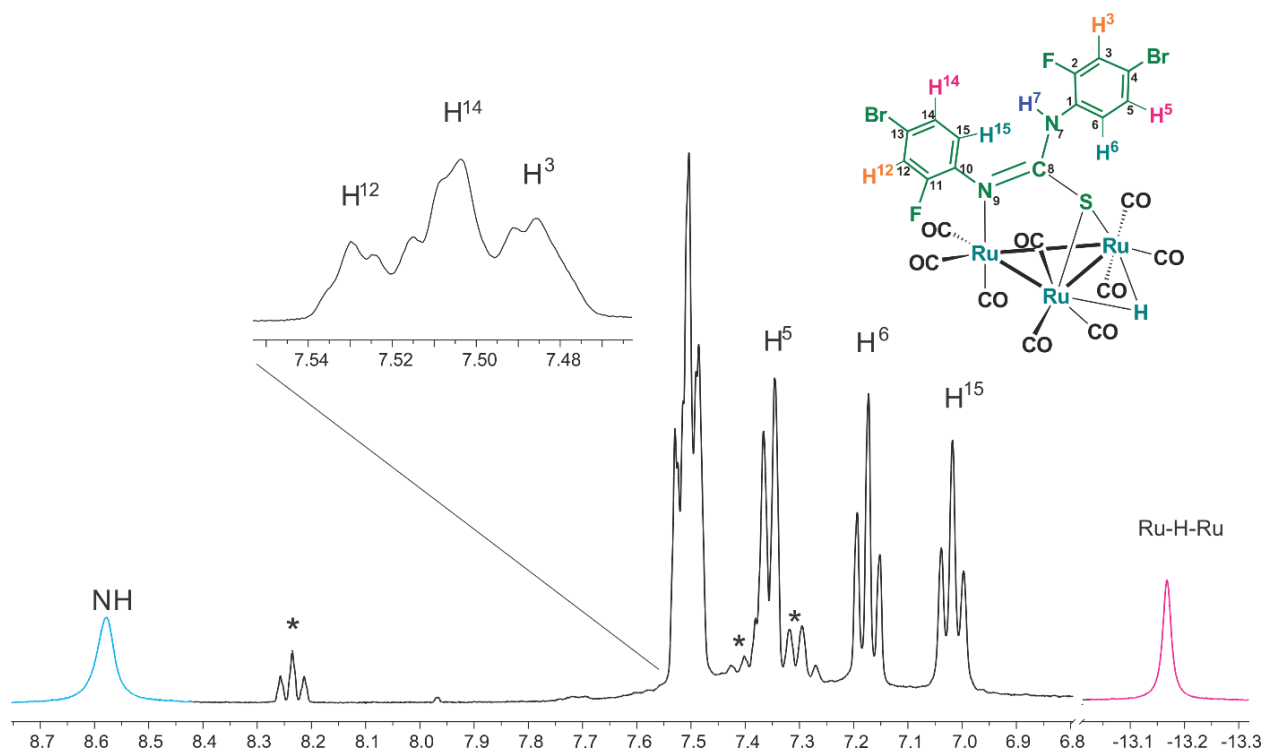


Figura 2.36. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **14**. Disolvente acetona- d_6 * Impurezas

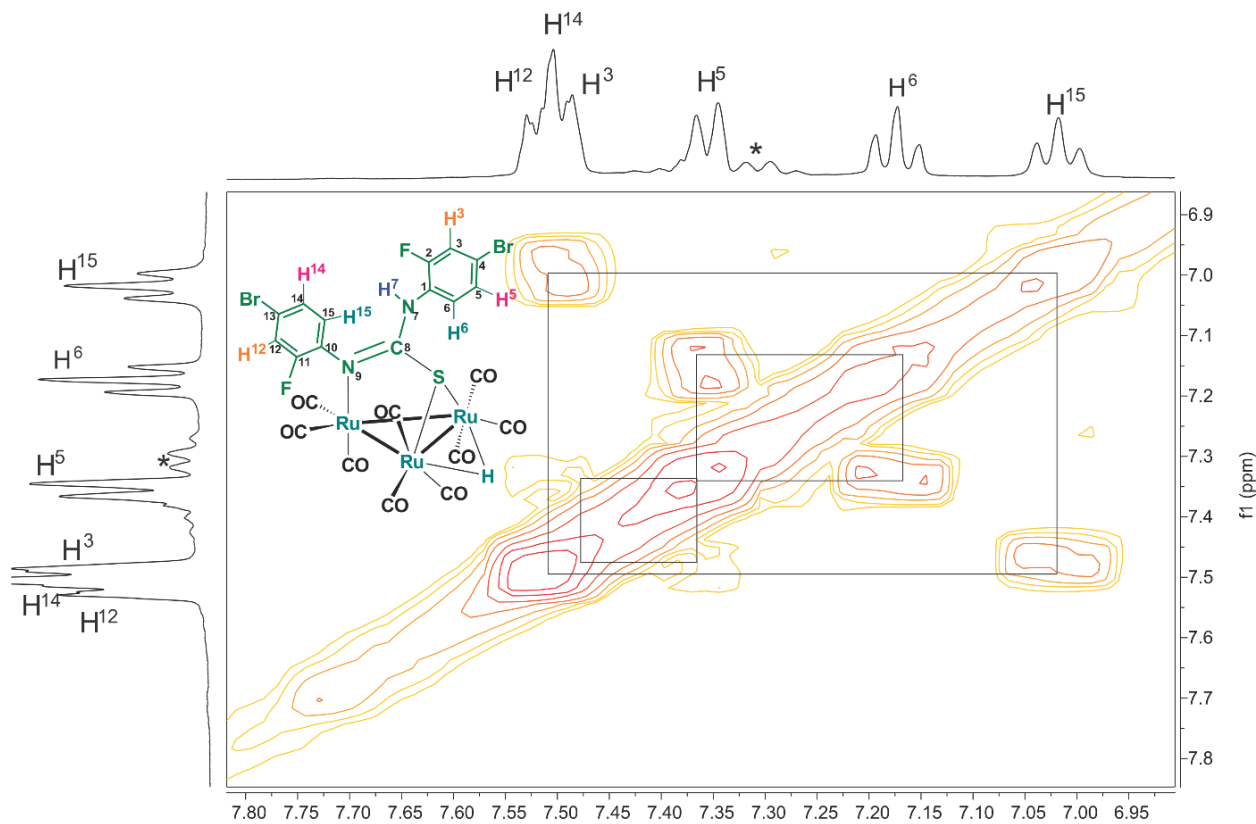


Figura 2.37. Espectro de dos dimensiones gCOSY para el compuesto **14**. Disolvente acetona- d_6

También se realizó la espectroscopía de RMN de ^{13}C , así como los experimentos de dos dimensiones gHSQC y gHMBC para correlaciones heteronucleares, para confirmar las asignaciones tanto de carbono como de protón en la estructura.

En la Figura 2.38 se observa el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el cual se tienen las señales dobles de cada carbono debido al acoplamiento con flúor, así como señales simples ya que no alcanzan el acoplamiento con el flúor una vez que la tiourea se encuentra coordinada al cúmulo. Se puede apreciar que la mayoría de las señales de los carbonos para el anillo que se encuentra unido al NH^7 (a excepción de H^3 y H^5) se encuentran desplazados a mayores frecuencias, que sus análogos del otro anillo lo cual coincide con lo reportado en la literatura para compuestos similares. [38]

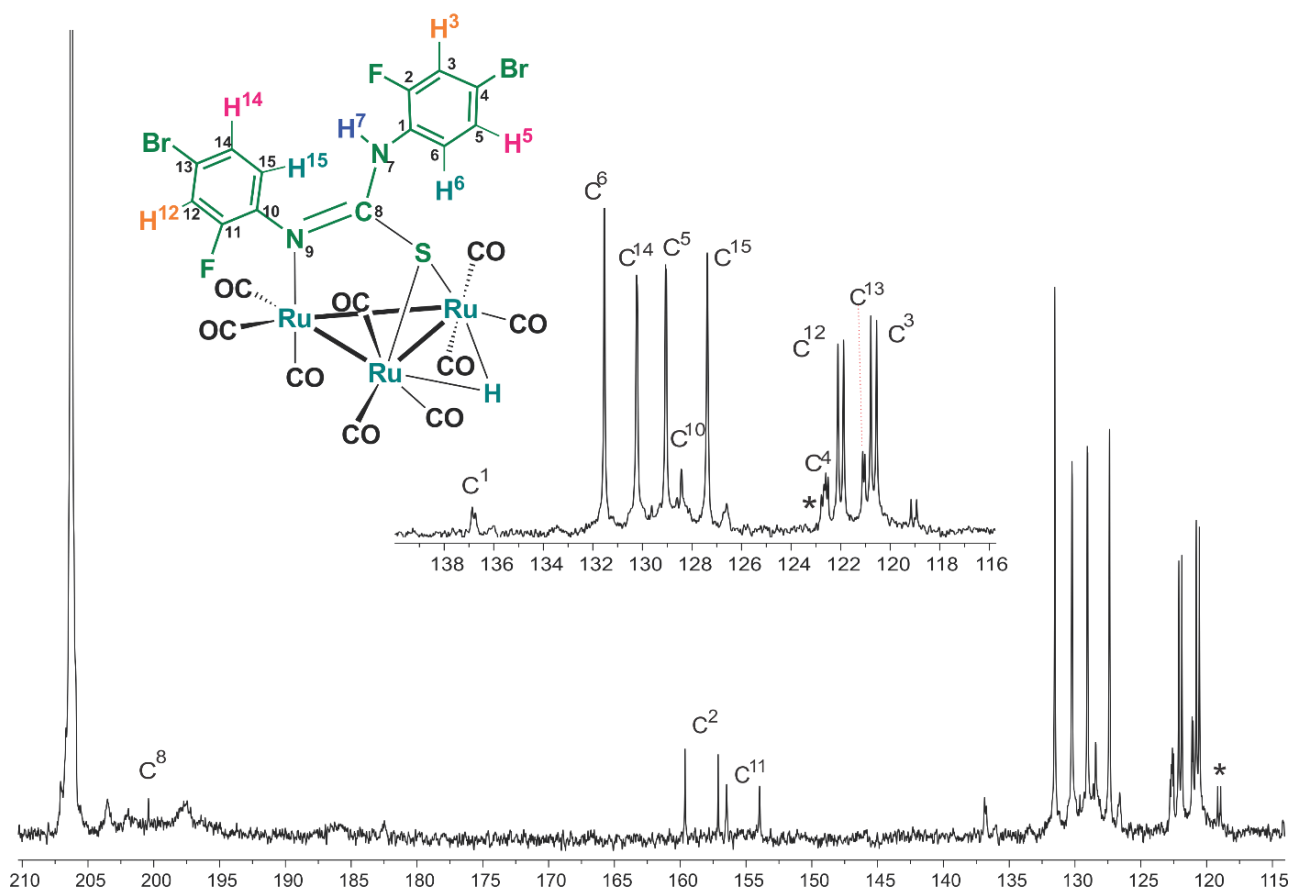


Figura 2.38. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **14**. Disolvente acetona- d_6

Se realizaron también los espectros de dos dimensiones para correlaciones heteronucleares, los cuales se presentan en las Figuras 2.39 y 2.40. Con esto se corrobora la asignación realizada, tanto para los átomos de hidrógeno como para los carbonos de la estructura.

En el espectro gHSQC (Figura 2.39) se muestran las correlaciones entre los seis hidrógenos de la estructura y sus respectivos átomos de carbono, la señal asignada al H^{12} , en 7.52 ppm con la señal para C^{12} en 122 ppm, la señal de H^{14} en 7.51 ppm, con la señal en 130.2 ppm, para C^{14} , la señal del H^3 en 7.50 ppm con la señal en 120.7 ppm para el C^3 , la señal doble en H^5 , en 7.36 ppm, con la señal en 129.1 ppm correspondiente a C^5 , y las señales triples en 7.17 y 7.02 ppm para los hidrógenos H^6 y H^{15} respectivamente, con los carbonos C^6 en 131.5 ppm y C^{15} en 127.4 ppm.

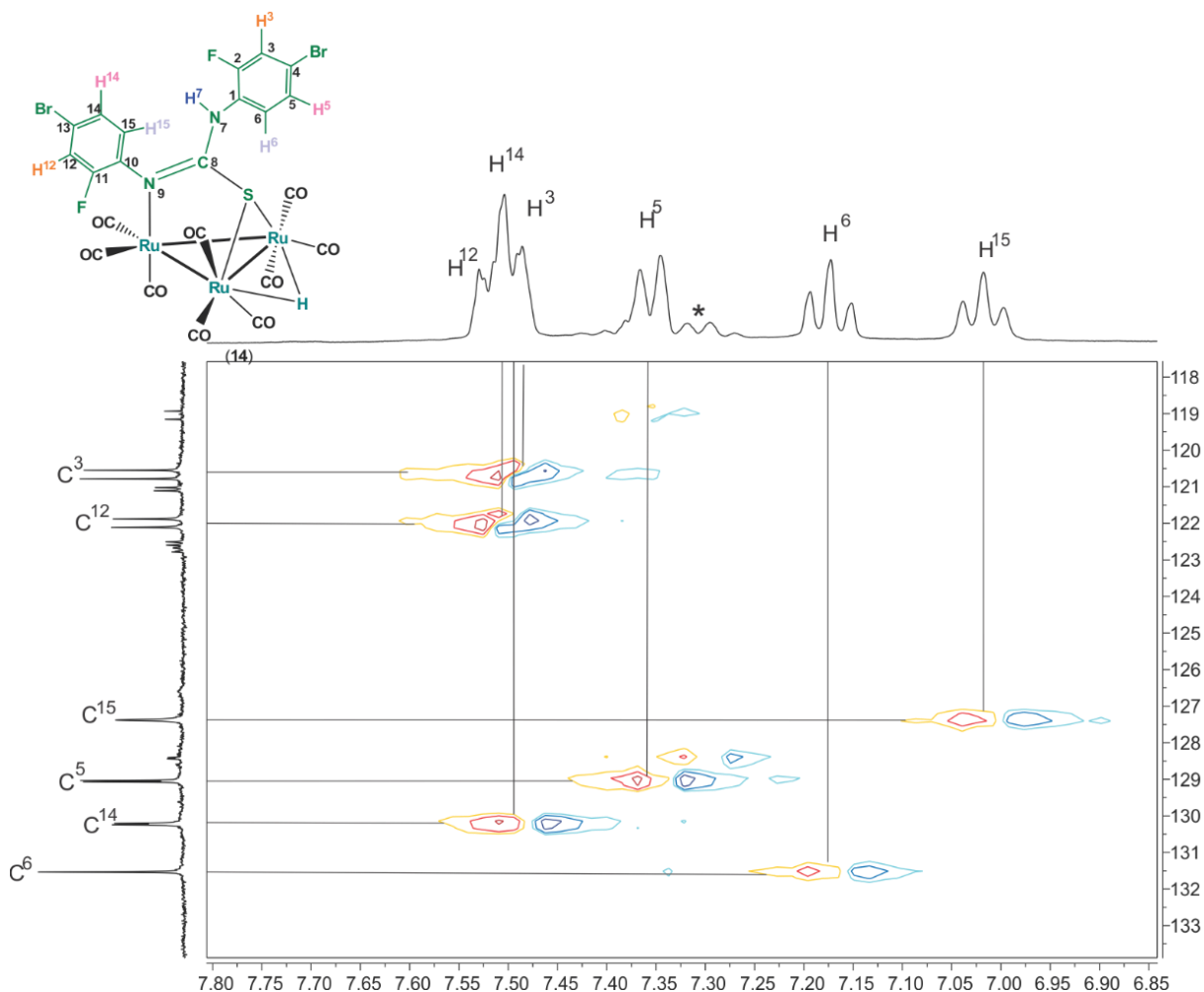


Figura 2.39. Espectro de dos dimensiones gHSQC para el compuesto **14**. Disolvente acetona-d6

En el espectro de dos dimensiones gHMBC (Figura 2.40) se observan las correlaciones a 2 y 3 enlaces de carbono con protón deduciendo que el carbono C^{12} correlaciona con H^{14} , C^3 está correlacionado con H^5 , C^4 correlaciona con H^3 , H^5 y H^6 , C^{11} y C^{14} a su vez correlacionan con H^{12} , C^5 , está correlacionado con H^3 , los carbonos C^{14} y C^{11} , ven a H^{12} , C^1 se correlaciona a H^3 , C^2 tiene correlación con H^3 , y con H^6 y por último C^{11} se correlaciona con H^{15} . Los desplazamientos para cada señal se mostraron anteriormente en la Tabla 2.34.

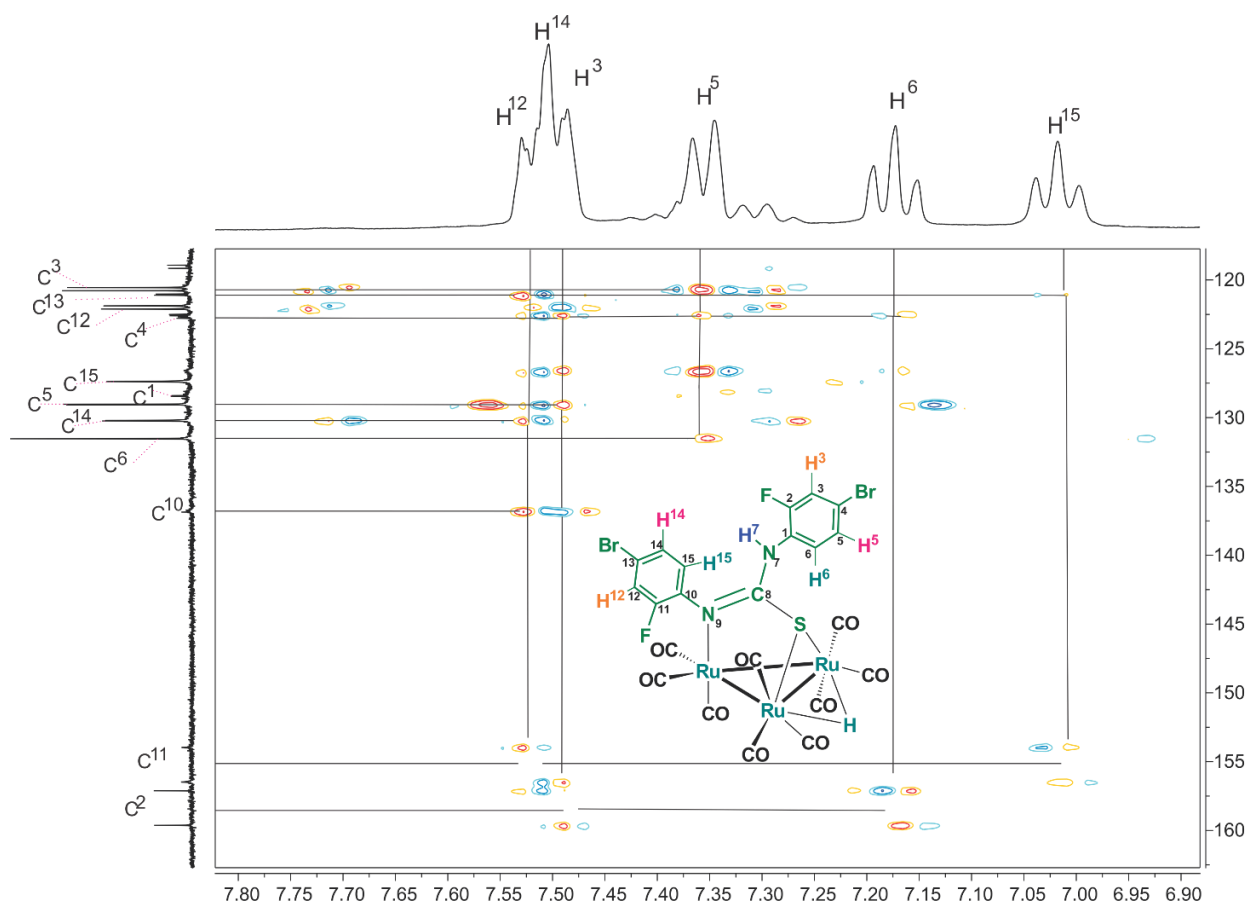


Figura 2.40. Espectro de 2 dimensiones gHMBC para el compuesto **14**. Disolvente acetona-d6

En el espectro de infrarrojo para el compuesto **14** se aprecian principalmente las bandas en la zona de carbonilos y éstos son únicamente terminales. Por otra parte, se tiene la señal mediana ancha para el enlace N-H a 2922 cm^{-1} (Tabla 2.35).

Tabla 2.35. Frecuencias de vibración representativas para el compuesto **14**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm^{-1})
14	N-H 2922 (m.a.), región carbonílica, 2082 (h), 2051 (mf), 2027 (mf), 2000 (mf), 1999 (mf), 1987 (mf), 1979 (h) C=N 1716, C-N, 1485
En película de CsI, disolvente CH_2Cl_2 .	

Para el compuesto **14** se lograron obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal a partir de su disolución en CH_2Cl_2 y posterior evaporación a baja temperatura (Figura 2.41). En la estructura se observa el modo de coordinación de la tiourea, donde el átomo de azufre forma un puente a dos átomos de rutenio y el átomo de nitrógeno se encuentra coordinado al tercer centro metálico. Se confirma que la tiourea actúa en este caso como un ligante bidentado triconectivo. Además el N10 mantiene el enlace N-H, mientras que el enlace N7-H7 se rompe para dar la formación de un hidruro puente.

En la Tabla 2.36 se muestran las distancias de enlace seleccionadas, se puede ver que las distancias entre los átomos de rutenio, son más cortas que en el caso del compuesto **9**, donde se encuentra una fosfina coordinada. Esto se debe a la forma de coordinación puente de la tiourea sobre el cúmulo metálico, fortaleciendo los enlaces M-M. Se tiene que las distancias Ru1-Ru2, Ru1-Ru3 y Ru2-Ru3, son muy similares a las reportadas en la bibliografía por el grupo de Süss-Fink para compuestos similares ^[36, 41] al igual que las distancias Ru-S. Sin embargo, en este caso se observa que la distancia Ru2-S9 es ligeramente más corta que la Ru1-S9. También se observa semejanza con lo reportado en la referencia anterior para el enlace Ru3-N7 que en este caso es mayor.

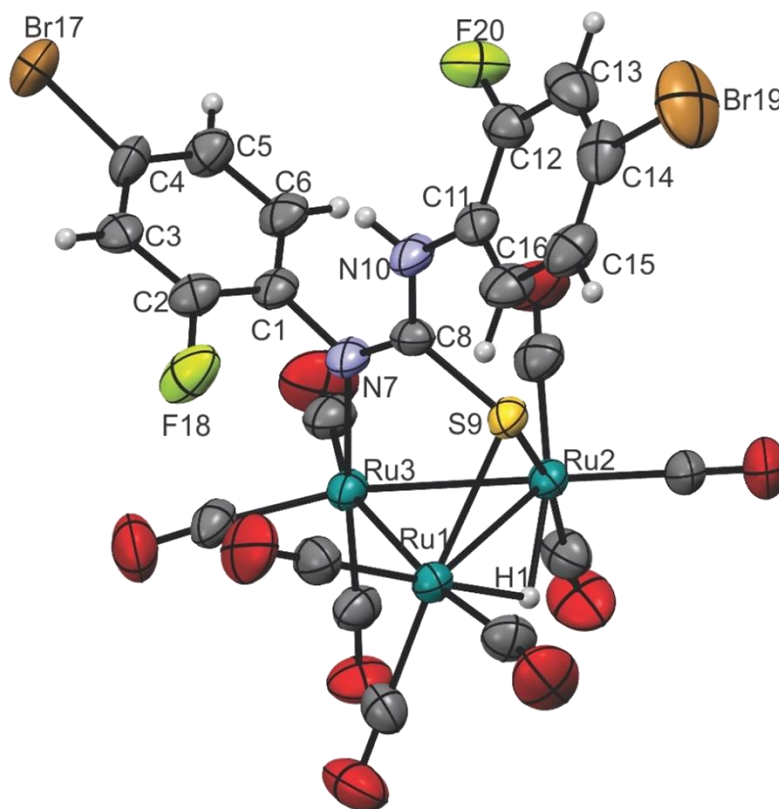


Figura 2.41. Estructura molecular del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_7)]$ (**14**)

Tabla 2.36. Distancias de enlace selectas para la estructura del compuesto **14**

Enlace	Distancia de enlace (Å)	Enlace	Distancia de enlace (Å)
Ru1-Ru2	2.846(7)	S9-C8	1.773(6)
Ru1-Ru3	2.779(7)	N10-C8	1.365(7)
Ru1-S9	2.412(15)	N10-C11	1.409(8)
Ru2-Ru3	2.774(7)	C8-N7	1.297(8)
Ru2-S9	2.406(16)	N7-C1	1.421(12)
Ru3-N7	2.165(5)		

También se puede realizar una comparación entre las distancias de enlace N10-C8, de 1.365(7) Å que es el nitrógeno correspondiente al NH, con el enlace N7-C8, de 1.297(8) Å, característico de un enlace doble C-N, lo que indica también el enlace de coordinación de este nitrógeno hacia el cúmulo.

De la misma manera, en la Tabla 2.37 se muestran los ángulos más representativos.

Tabla 2.37. Ángulos de enlace selectos para la estructura del compuesto **14**

Átomos	Ángulos de enlace (°)	Átomos	Ángulos de enlace (°)
Ru3-Ru1-Ru2	59.1(17)	Ru2-S9-Ru1	72.4(4)
S9-Ru1-Ru2	53.7(4)	C8-S9-Ru1	105.2(2)
S9-Ru1-Ru3	79.8(4)	C8-S9-Ru2	106.9(2)
C11-Ru1-Ru2	113.1(2)	C8-N10-C11	129.5(5)
C11-Ru1-Ru3	172.1(2)	N10-C8-S9	117.7(5)
Ru3-Ru2-Ru1	59.3(17)	N7-C8-S9	119.1(4)
S9-Ru2-Ru1	53.9(4)	N7-C8-N10	123.3(5)
S9-Ru2-Ru3	80.0(4)	C8-N7-Ru3	122.8(4)
Ru2-Ru3-Ru1	61.6(17)	C8-N7-C1	116.9(6)
N7-Ru3-Ru1	87.6(14)	C1-N7-Ru3	120.3(5)
N7-Ru3-Ru2	87.9(13)		

Se aprecia que el ángulo Ru2-S9-Ru1 de 72.4(4)° es un ángulo amplio y corresponde a la distancia Ru-Ru más larga. Se observa también que el N7 se encuentra prácticamente en un ángulo recto respecto al cúmulo, tomando como ejemplo el ángulo N7-Ru3-Ru1, que es de 87.6(14)°. Esto también coincide con lo reportado en la bibliografía. [36, 45] Se tiene que el ángulo N7-C8-N10 es de 123.3(5)° y el N10-C8-S9 tiene un valor de 117.7(5)° por lo que se puede decir que el enlace C=N se encuentra

muy ligeramente orientado hacia el frente del cúmulo, viéndolo por el enlace Ru1-Ru2, mientras que el anillo aromático unido a N7, se encuentra ligeramente hacia atrás, (C1-N7-Ru3 de 120.3(5)°) esto debido al impedimento estérico de ambos anillos.

En la tabla 2.38 se presentan los datos obtenidos mediante espectrometría de masas, lo que ayudó a corroborar la fórmula molecular y el peso del compuesto.

Tabla 2.38. $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_7)]$ (**14**)

HR-MS(ESI-TOF); [M-H] ⁻	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
C₂₂H₇N₂O₉F₂SBr₂Ru₃	976.5343	+976.5345	0.1913

2.8.2. Caracterización espectroscópica por IR y EM de **15**

En el espectro de infrarrojo para el compuesto **15** se obtienen las frecuencias de vibración de la región carbonílica, en donde únicamente se observaron bandas correspondientes a carbonilos terminales. (Tabla 2.39)

Tabla 2.39. Bandas de absorción en la región carbonílica para el compuesto **15**

Compuesto	Frecuencias de vibración ν (cm ⁻¹)
15	2094 (h), 2069 (f), 2050 (mf), 2037 (h), 2020 (mf), 1998 (h), 1983 (mf) 1955 (h), 1946 (h), 1927 (h)
En película de CsI, disolvente CH ₂ Cl ₂	

Por su parte, en el espectro de RMN de ¹H para el compuesto **15**, no se observaron señales del ligante tiourea, ni en la zona de hidruros metálicos.

Fue posible realizar un estudio por espectrometría de masas para el compuesto **15**, el cual mostró que el cúmulo aumentó su nuclearidad, de acuerdo al pico del ion molecular obtenido (Tabla 2.40). Este peso podría estar asociado a la fórmula $C_{16}O_{16}S_4Ru_6$, con un peso de 1183.236 g/mol; pero no hay una buena coincidencia entre el espectro calculado con el experimental. La existencia del compuesto **15** como una especie hexanuclear se propuso por comparación con otros compuestos similares descritos en la literatura en reacciones con tioureas ^[17,35, 36] En donde se propone que este tipo de compuestos se obtienen por la fragmentación y condensación del cúmulo trinuclear de partida y por la activación térmica, lo que conduce a la formación de cúmulos de mayor nuclearidad. ^[17]

Sin embargo, con la información obtenida hasta el momento no fue suficiente para proponer una estructura ni la composición exacta para el compuesto **15**.

Tabla 2.40. Compuesto (**15**)

HR-MS(ESI-TOF); [M-H] ⁻	Peso calculado (uma)	Peso experimental (uma)	Error (ppm)
-----	---	+1181.454	---

Conclusiones

- Se sintetizó el cúmulo trinuclear **3** a partir del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ en presencia del ligante 1-etinilciclohexeno. En solución **3** se transforma para dar el acetiluro correspondiente **4**.
- De la reacción *in situ* de **3** con la PPh_2Me sólo se llevan a cabo reacciones de sustitución nucleofílica de ligantes CO en los compuestos obtenidos **5** a **8**. En todos los compuestos a excepción de **7**, se observa la ruptura de un enlace C-H para dar la formación de un hidruro puente y un rearrreglo en la coordinación paralela del acetileno, transformándose al acetiluro perpendicular.
- Los compuestos **5** al **8**, que contienen a los ligantes 1-etinilciclohexeno y PPh_2Me son más estables que los compuestos **9** y **10**, que descomponen con mayor facilidad, ya que la densidad electrónica, provocada por la donación de la fosfina hacia el cúmulo se ve estabilizada por la presencia del ligante insaturado ácido π .
- Los compuestos trinucleares **9** y **10** se sintetizaron a partir del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el ligante PPh_2Me . Para el compuesto **9** se prueba un método catalítico con base en la literatura, en presencia de $[\text{Ph}_2\text{CO}]^+$ y se observa un mejor rendimiento de reacción.
- A partir de la reacción entre el metilimidazol y el 4-bromo-2-fluorofenil isotiocianato, se obtienen los compuestos **11** al **13**, en donde se identificó que el metilimidazol actúa solo como catalizador.
- Se observa que el compuesto **11**, es el producto más estable de la reacción. La obtención del compuesto **12**, se da a partir de la oxidación del compuesto **11**, mientras que la formación del compuesto **13**, se ve favorecida a elevadas temperaturas.

- Se propusieron los mecanismos de reacción correspondientes para la formación de la tiourea **11**, de la urea **12** y de la guanidina **13**, con base en la literatura.
- El estudio de la reactividad del compuesto **11**, frente al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**), da como productos de reacción a los compuestos **14** y **15**. En el compuesto **14** se observó la sustitución nucleofílica de ligantes carbonilo, por la tiourea, la cual se coordina de forma $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S}$.
- La presencia del compuesto **15**, se propone con base a su análisis espectroscópico mediante RMN de ^1H , IR, y espectrometría de masas y se considera que las condiciones de activación térmica son capaces de causar la fragmentación y condensación del cúmulo trinuclear de partida.
- La reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ (**2**) frente a la tiourea **11** produce sólo el compuesto **14**, debido a las condiciones de reacción suaves utilizadas al usar el cúmulo activado de rutenio, lo que no permite la fragmentación del cúmulo.

Bibliografía

- [1] Braunstein, P.; Oro, L.A.; Raithby, P.R.; **1999**, *Metal clusters in Chemistry*. Alemania: Wiley-VCH.
- [2] Metal cluster compound. (n. d.) *McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms*, 6E, Copyright © 2003 by The McGraw-Hill Companies, Inc., Recuperado el 3 de enero del 2015 de <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/metal+cluster+compound>.
- [3] Eady, C. R.; Jackson, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Malatesta, M. C.; Mcpartlin, M.; Nelson, W. J. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 383-392.
- [4] Chiririwa, H.; Moss, J. R.; *Zim. J. Sci. & Tech.*, **2013**, 8, 1-8.
- [5] Cerón, A.; Tesis de Licenciatura: Sustitución nucleofílica de ligantes carbonilo por trifenilfosfina en el cúmulo trinuclear de rutenio con 2-metil-1-buten-3-ino, **2013**, Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, Pachuca, México.
- [6] Miessler, G. L.; Tarr, D. A.; **1998**, *Inorganic Chemistry*. Estados Unidos. Ed. Prentice Hall, 2ª Ed., pp 138-139.
- [7] Collman, J. P.; **1976**, *Principles and applications of organotransition metal chemistry*. Estados Unidos. University science books. pp. 36-39, 66-70, 80-85, 110, 739.
- [8] Carbonyl Complexes, Organometallic HyperTextBook, **2003**, recuperado el 4 de enero del 2015, de <http://www.ilpi.com/organomet/carbonyl.html>.
- [9] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; **1999**. *Química Inorgánica Avanzada*. México Ed. Limusa, pp 110-119, 126-130, 1262-1268.
- [10] Kabir, S. E.; Hogarth, G.; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1285-1315.
- [11] Raithby, P. R.; Rosales, M. J.; *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.* **1985**, Ed. Academic Press, 29, 194-200.

- [12] Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Gallup, M.; Martinelli, M.; *Faraday Discuss.* **1991**, 92, 241-254.
- [13] Moskovits, M.; **1986**, *Metal Clusters*; Nueva York; Ed. Wiley Interscience; p. 111.
- [14] Went, M. J.; **1997**, *Synthesis and reactions of polynuclear cobalt-alkyne complexes*; *Advances in organometallic Chemistry*; Reino Unido; Academic Press Department of chemistry University of Kent; vol. 41; pp 82-83, 89,119.
- [15] Cabeza, J. A.; Fernández-Colinas, J. M.; *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 126, 319-336.
- [16] Henderson, W.; Nicholson, B. K.; Dinger, M. B.; Bennett, R. L.; *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 338, 210-218.
- [17] Süss-Fink, G.; Bodensieck, U.; Hoferkamp, L.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; *J. Clust. Sci.*, **1992**, 3, 469-478.
- [18] Song Liu, Yu Lei, Zhen Yang, Yu Lan; *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1074, 527-533.
- [19] Sánchez-Cabrera, G.; Leyva, M. A.; Zuno-Cruz, F. J.; Hernández-Cruz, M. G.; Rosales-Hoz, M. J.; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1949–1958.
- [20] Eady, C. R.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Malatesta, M. C.; Mcpartlin, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 945-946.
- [21] Hernández Cruz, M. G.; Tesis de Licenciatura: Estudios de reactividad de cúmulos homo y heteronucleares de rutenio y oro con el ligante 4-mercaptopiridina, **2007**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México. pp 35-36.
- [22] Shen, J-K.; Shi, Y-L.; Gao, Y-C.; Shi, Q-Z.; Basolo, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2414-2418.
- [23] Bodensieck, U.; Hoferkamp, L.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G.; *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1993**, 127-133
- [24] Sappa E.; *J. Clust. Sci.*, **1994**, 5, 211-263.
- [25] Zuno-Cruz, F. J.; Sánchez-Cabrera, G.; Rosales-Hoz, M. J.; Nöth, H.; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 43-49.

- [26] Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuki, H.; *Organometallics* **2004**, *23*, 6090-6093.
- [27] Karmel, I. S. R.; Botoshansky, M.; Tamm, M.; Eisen, M. S.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 694–696.
- [28] Fontal, B.; Reyes, M.; Suárez, T.; Bellandi, F.; Díaz, J. C.; *J. Molecular Catal. A: Chem.*, **1999**, *149*, 75-85.
- [29] Dallmann, K.; Buffon, R.; *J. Molecular Catal. A: Chem.*, **2001**, *172*, 81-87.
- [30] Matteoli, U.; Menchi, G.; Frediani, P.; Bianchi, M.; Piacenti, F.; *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *285*, 281-292.
- [31] Kalm, M J.; Peroxide Desulfurization of Thioureas; Contribution from the *Chemical Research Division of G.D. Searle & Co*, **1961**, *26*, 2925-2929.
- [32] Jamir, L.; Khatun, N.; Patel, B. K.; *RSC*, **2011**, *1*, 447-451.
- [33] Alper, H.; Chan, A. S. K; *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 225-232
- [34] Hoferkamp, L.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5786-5790.
- [35] Hoferkamp, L.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G.; *Organometallics* **1996**, *15*, 1122-1127.
- [36] Bodensieck, U.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G.; *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 1603-1606.
- [37] Azam, K. A.; Dilshad, R.; Kabir, S. E.; Miah, R.; Shahiduzzaman, M.; Rosenberg, E.; Hardcastle, K. I.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; *J. Clust. Sci.*, **1996**, *7*, 49-70.
- [38] Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; **1988**, *Purification of Laboratory Chemicals*, Ed. Pergamon Press, 3^a Ed, U.K., pp. 68, 91, 121, 145, 194, 290.
- [39] Hernández Sandoval, M.; Tesis de licenciatura: Síntesis y caracterización de cúmulos homo y heteronucleares de rutenio y oro con acetilenos terminales, **2006**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México, p. 90.
- [40] Sheldrick, G.M.; *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112-122.

- [41] Hoferkamp, L.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink G.; *Organometallics* **1996**, *15*, 704-712.
- [42] Trejo Maldonado, M.; Tesis de Licenciatura: Síntesis, caracterización estructural y evaluación catalítica de líquidos iónicos derivados de metilimidazolio, **2015**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México. pp 27, 45-53.
- [43] Díez González, S.; Nolan, S. P.; Marion, N.; *Angew. Chem. Int., Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [44] Mohanta, P. K.; Dhar, S.; Samal, S. K.; Ila, H.; Junjappa, H.; *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 629-637.
- [45] Yella R.; Murru, S.; Rezzak, A.; Patel B. K.; *Org. Biomol. Chem.*; **2010**, *8*, 3389-3393.

Apéndice

A1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural

Tabla A1.1. Compuesto [Ru₃(CO)₁₁PPh₂Me] (9)

Fórmula empírica	C₂₄ H₁₃ O₁₁ P Ru₃
Peso molecular	811.52
Temperatura K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P 21/a
Dimensiones de celda unitaria	a = 17.7831(4) Å α = 90° b = 10.7163(3) Å β = 105.8770(1) c = 30.3754(8) Å γ = 90°
Volumen/ Å³	5567.8(2)
Z	8
δ_{calc} g/cm³	1.936
F(000)	3136
Tamaño del cristal/mm³	0.290 x 0.250 x 0.160 mm
Radiación y longitud de onda	MoKα λ=0.71073 Å
Intervalo 2 Θ	6.09 a 54.93°
Intervalo de índices	-18 ≤ h ≤ 23 -13 ≤ k ≤ 12 -38 ≤ l ≤ 39
Reflexiones colectadas	23727
Reflexiones independientes	25.000 (R _{int} = 0.0622)
Reflexiones observadas	8126 (F>4σ(F))
Método de refinamiento	Matriz completa, mínimos cuadrados en F ²
Datos, restricciones, parámetros	11324 / 447 / 819
Índices finales R [F>4σ(F)]	R1 = 0.0535, wR2 = 0.1431
Índices finales (todos los datos)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.1596
Bondad de ajuste en F²	1.120
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	eÅ ⁻³ / 1.046 -1.428



Tabla A1.2. Compuesto *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (11)

Fórmula empírica	C₁₃H₈N₂F₂SBr₂
Peso molecular	422.09
Temperatura K	293 (2)
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	Pna2 ₁
Dimensiones de celda unitaria	$a/\text{\AA}$ 14.4367 (11) $\alpha/^\circ$ 90 $b/\text{\AA}$ 13.8138 (9) $\beta/^\circ$ 90 $c/\text{\AA}$ 7.3024 (7) $\gamma/^\circ$ 90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	1456.3 (2)
Z	4
δ_{calc} g/cm ³	1.925
Coeficiente de absorción μ/mm^{-1}	5.721
F(000)	816.0
Tamaño del cristal/mm³	0.5X0.1X0.1
Radiación y longitud de onda	MoK α ($\lambda=0.71073$)
Intervalo 2 Θ	5.898 a 52.742
Intervalo de índices	$-18 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -8 \leq l \leq 9$
Reflexiones colectadas	11659
Reflexiones independientes	2943 [$R_{\text{int}} = 0.0428, R_{\sigma} = 0.0433$]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2
Datos, restricciones, parámetros	2943/1/182
Índices finales R [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0379, wR_2 = 0.0599$
Índices finales (todos los datos)	$R_1 = 0.0669, wR_2 = 0.0682$
Bondad de ajuste en F^2	1.038
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	$e \text{\AA}^{-3} 0.40/-0.38$

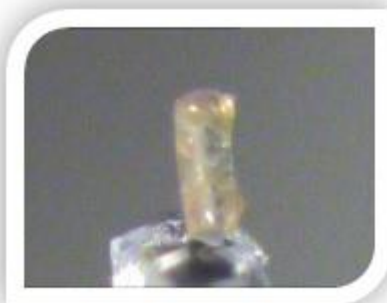


Tabla A1.3. Compuesto *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)urea (12)

Fórmula empírica	C₁₃H₉N₂F₂OBr₂
Peso molecular	407.04
Temperatura K	295
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda unitaria	a/Å 7.8857(7) α/° 72.846(7) b/Å 10.5025(8) β/° 83.378(7) c/Å 12.2148(9) γ/° 79.211(7)
Volumen/ Å³	947.59(13)
Z	3
δ_{calc} g/cm³	2.140
Coeficiente de absorción μ/mm⁻¹	8.365
F(000)	591.0
Tamaño del cristal/mm³	0.3 × 0.2 × 0.2
Radiación y longitud de onda	CuKα (λ = 1.54184)
Intervalo 2 θ	7.59 a 148.992
Intervalo de índices	-6 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones colectadas	7650
Reflexiones independientes	3867 [R _{int} = 0.0271, R _σ = 0.0325]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F ²
Datos, restricciones, parámetros	3867/0/237
Índices finales R [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0418, wR ₂ = 0.1100
Índices finales (todos los datos)	R ₁ = 0.0491, wR ₂ = 0.1171
Bondad de ajuste en F²	1.035
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	e Å ⁻³ 0.76/-0.54

Tabla A1.4. Compuesto 1,2,3-tris-(4-bromo-2-fluorofenil) guanidina (13)

Fórmula empírica	C₁₉H₁₁Br₃N₃F₃
Peso molecular	578.846
Temperatura K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de celda unitaria	a/Å 11.7124(4) α/° 90 b/Å 24.5178(9) β/° 104.589(4) c/Å 7.8728(3) γ/° 90
Volumen/ Å³	2187.89(14)
Z	6
δ_{calc} g/cm³	1.979
Coeficiente de absorción μ/mm⁻¹	8.876
F (000)	1260.0
Tamaño del cristal/mm³	0.4 × 0.3 × 0.25
Radiación y longitud de onda	CuKα (λ = 1.54184)
Intervalo 2 θ	7.212 a 154.82
Intervalo de índices	-14 ≤ h ≤ 14, -30 ≤ k ≤ 28, -9 ≤ l ≤ 8
Reflexiones colectadas	10593
Reflexiones independientes	4568 [R _{int} = 0.0229, R _σ = 0.0263]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados
Datos, restricciones, parámetros	4568/0/272
Índices finales R [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0672, wR ₂ = 0.2031
Índices finales (todos los datos)	R ₁ = 0.0776, wR ₂ = 0.2189
Bondad de ajuste en F²	1.054
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	e Å ⁻³ 1.52/-0.74



Tabla A1.5. Compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_7)]$ (14)

Fórmula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9\text{F}_2\text{SBr}_2\text{Ru}_3$
Peso molecular	977.39
Temperatura K	295
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de celda unitaria	$a/\text{\AA}$ 10.5616(5) $\alpha/^\circ$ 90 $b/\text{\AA}$ 25.6967(12) $\beta/^\circ$ 98.122(5) $c/\text{\AA}$ 10.6717(5) $\gamma/^\circ$ 90
Volumen/ $\text{\AA}^3$	2867.2(2)
Z	4
δ_{calc} g/cm³	2.264
Coeficiente de absorción μ/mm^{-1}	4.484
F(000)	1848.0
Tamaño del cristal/mm³	$0.3 \times 0.2 \times 0.2$
Radiación y longitud de onda	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Intervalo 2θ	5.988 a 52.744
Intervalo de índices	$-13 \leq h \leq 13, -32 \leq k \leq 32, -13 \leq l \leq 13$
Reflexiones colectadas	47009
Reflexiones independientes	5867 [$R_{\text{int}} = 0.0638, R_{\sigma} = 0.0372$]
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2
Datos, restricciones, parámetros	5867/347/447
Índices finales R [$l \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0424, wR_2 = 0.0986$
Índices finales (todos los datos)	$R_1 = 0.0651, wR_2 = 0.1113$
Bondad de ajuste en F^2	1.106
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	$e \text{ \AA}^{-3}$ 1.06/-0.80

A2. Espectros de masas

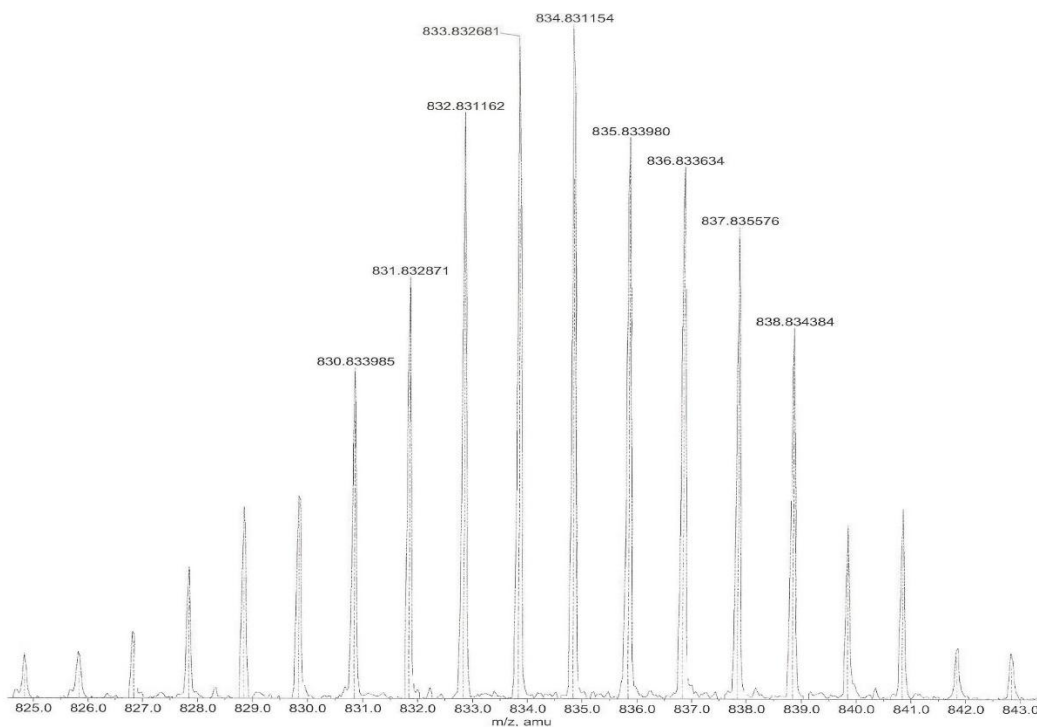


Figura A2.1. Espectro se masas para $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (5 y 6)

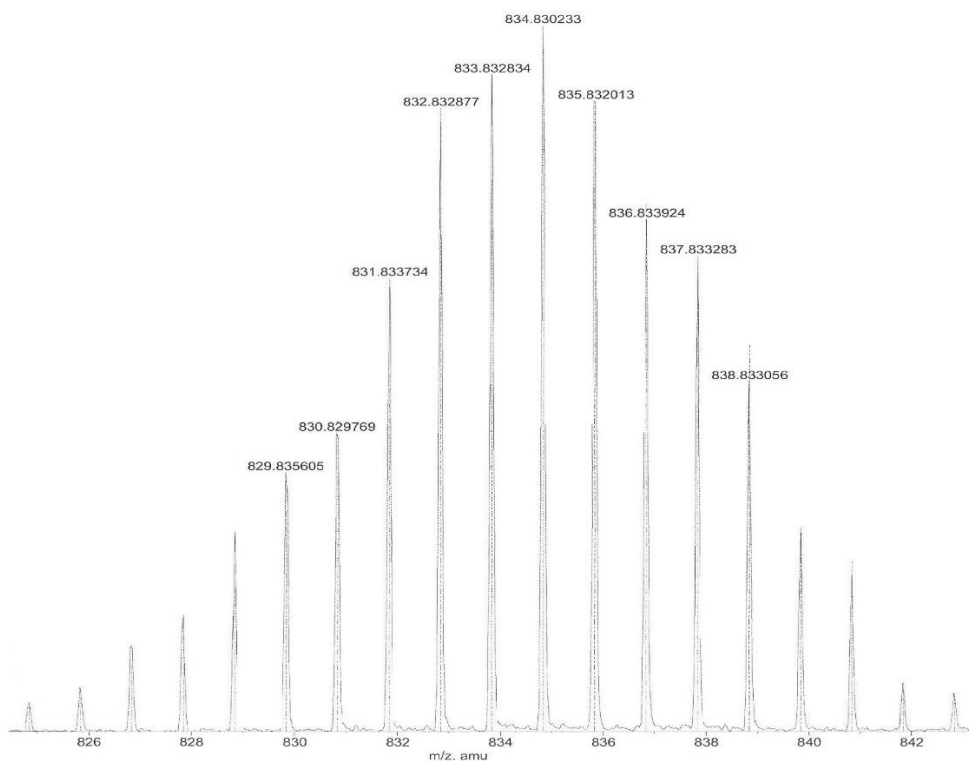


Figura A2.2. Espectro se masas para $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\parallel\text{)-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (7)

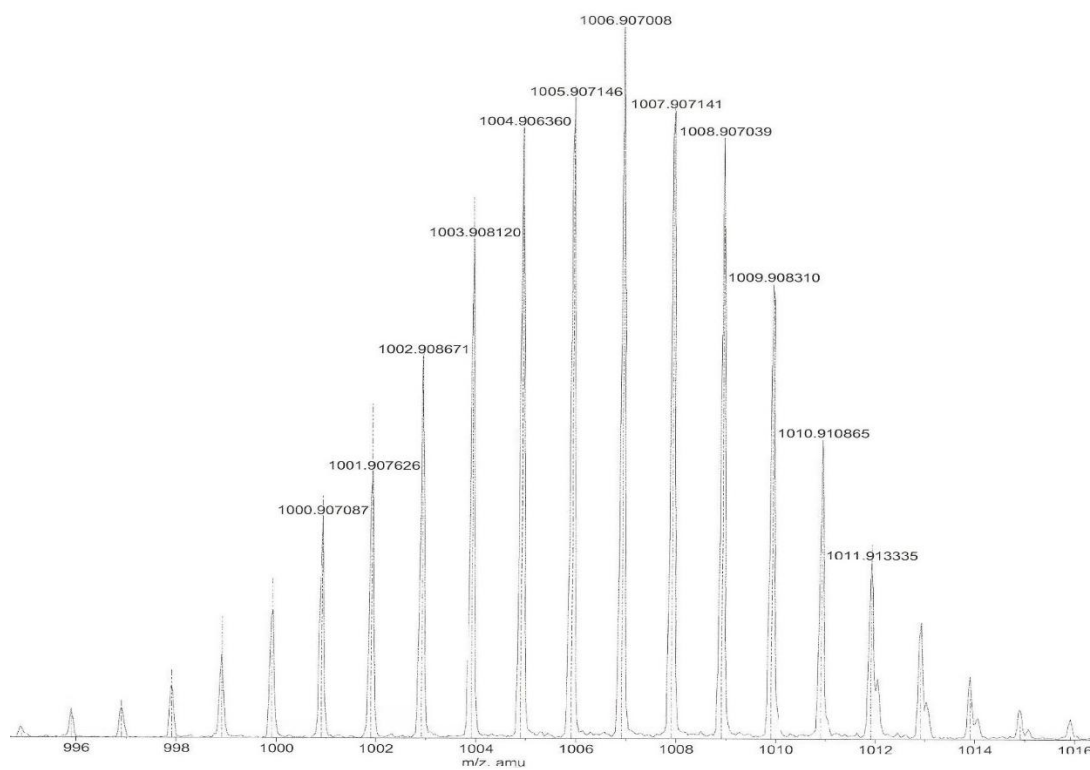


Figura A2.3. Espectro se masas para $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**8**)

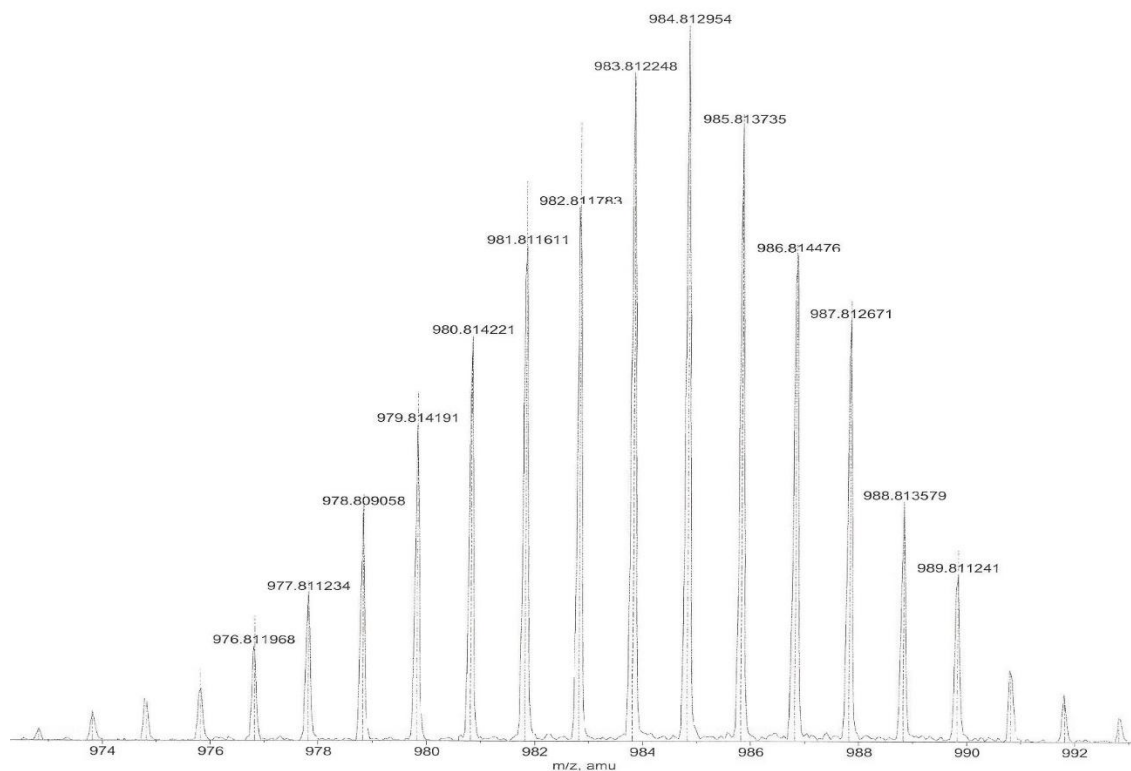


Figura A2.4. Espectro se masas para $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**10**)

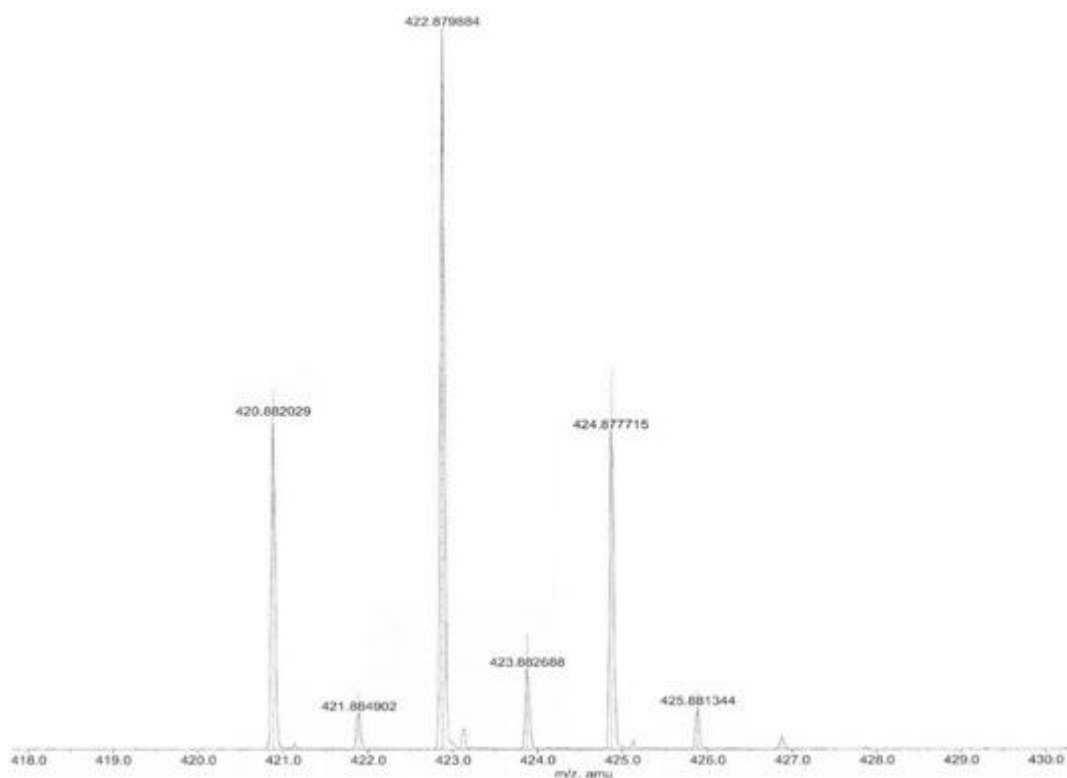


Figura A2.5. Espectro se masas para la *N,N'*-bis-(4-bromo-2-fluorofenil)tiourea (**11**)

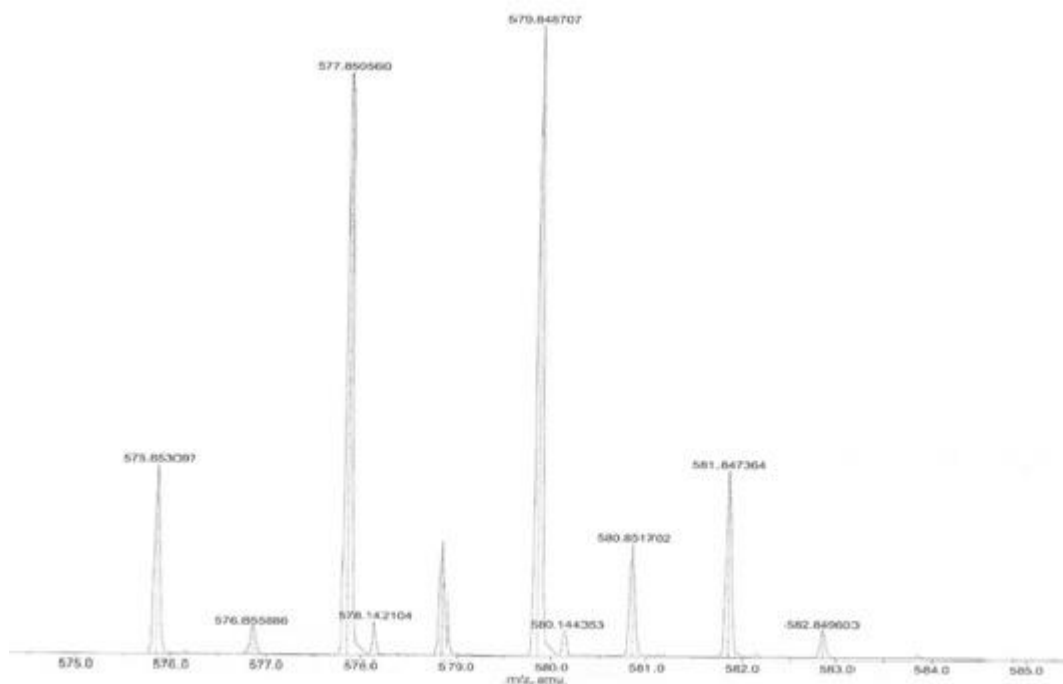


Figura A2.6. Espectro de masas para el compuesto 1,2,3-tris-(4-bromo-2-fluorofenil) guanidina (**13**)

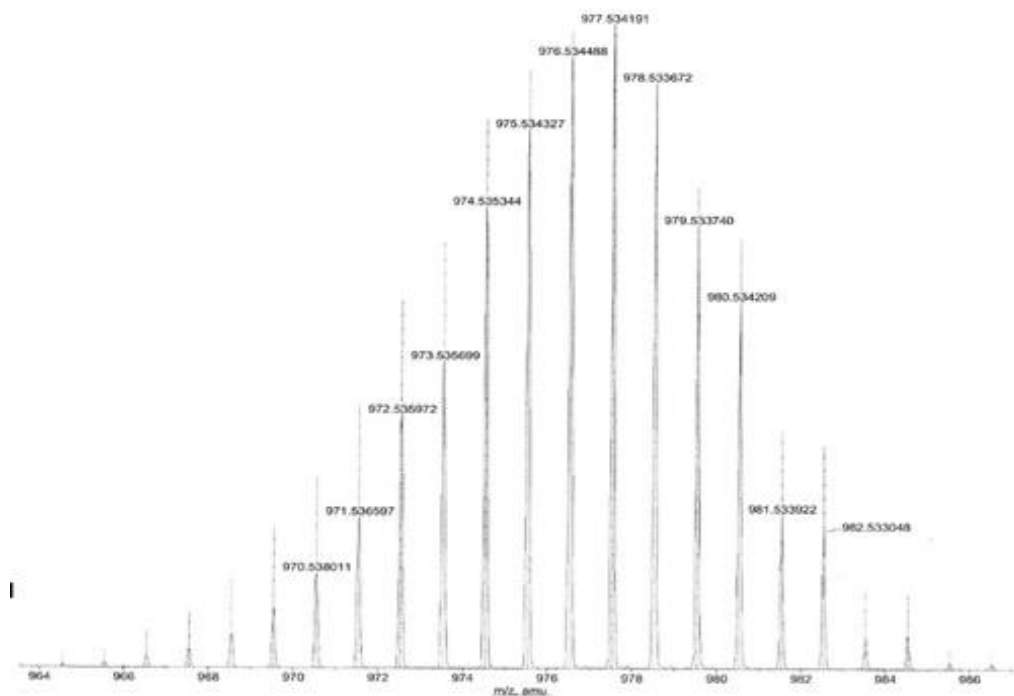


Figura A2.7. Espectro de masas para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-(SCN}_2\text{HC}_{12}\text{F}_2\text{Br}_2\text{H}_7)]$ (**14**)

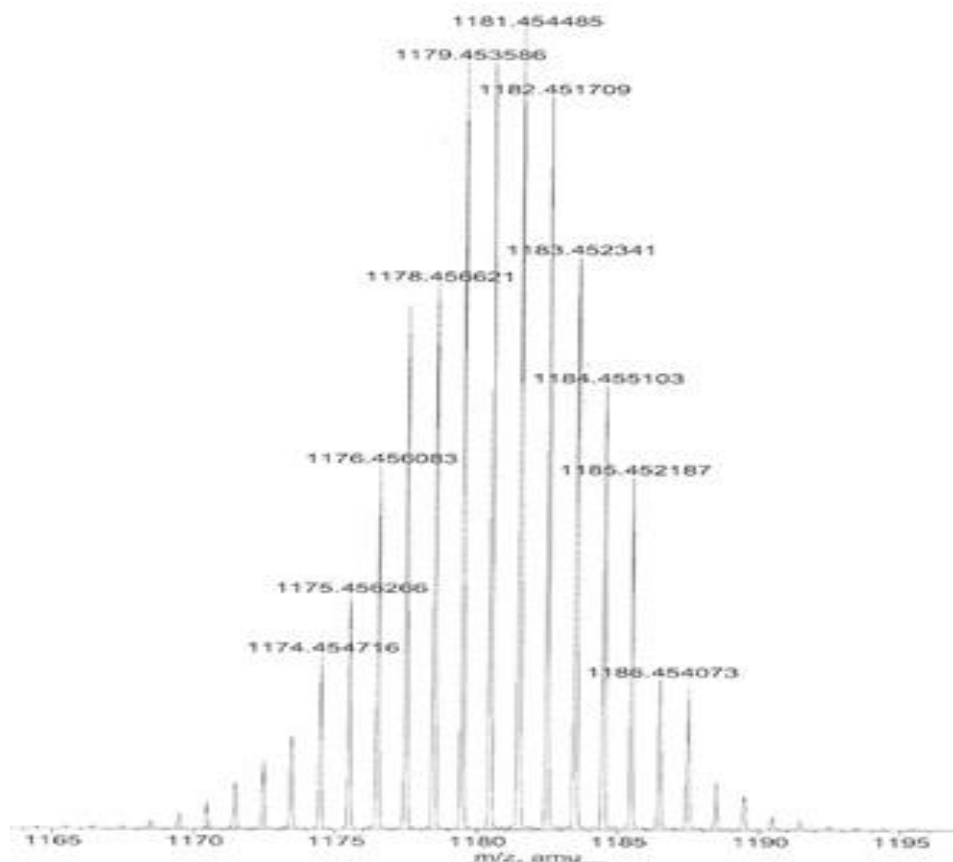


Figura A2.8. Espectro de masas para el compuesto **15**.