

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA
LICENCIATURA EN QUÍMICA

**ESTUDIOS DE REACTIVIDAD DE CÚMULOS HOMO Y
HETERONUCLEARES DE RUTENIO Y ORO CON EL
LIGANTE 4-MERCAPTOPYRIDINA**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

MARÍA GUADALUPE HERNÁNDEZ CRUZ.

ASESORA: Dra. GLORIA SÁNCHEZ CABRERA

DEDICATORIA

A Dios por el camino recorrido, porque me dio la fortaleza espiritual y física.

A mi mamá por su infinito apoyo y su cariño incondicional, por creer en mí y por ser la mejor.

A mi papá por brindarme los medios para salir adelante y por su apoyo y confianza.

A mi hermana Carmina por saber escucharme por ser mi confidente y por todo su cariño.

A mis hermanos Alex y Emi por todos los momentos compartidos.

A Tony por ser mi fuerza y mi templanza, por todo el apoyo brindado y por permanecer siempre a mi lado. Recuerda eres muy importante para mí.

A mi asesora Dra. Gloria Sánchez por el enorme apoyo que me brindo durante el desarrollo de este trabajo.

Agradecimientos

Detrás de cada línea de llegada hay una de partida.

Detrás de cada logro, hay otro desafío.

Si extrañas lo que haces, vuelve a hacerlo.

Sigue aunque todos esperen que abandones.

Gracias a dios por darme vida y permitirme el término de este trabajo.

A mis padres y hermanos por estar junto a mí.

A mis amigas Míka, Alida y Gaby por el tiempo y la amistad brindada, por su apoyo y comprensión.

A mi amiga Bere por su apoyo incondicional, por transmitirme sus conocimientos y por ser como es gracias.

A tony por su infinito apoyo paciencia y comprensión por sus consejos y su cariño muchas gracias.

A los sinodales por las aportaciones a mi trabajo y por aceptar formar parte del jurado.

A mis compañeritos de laboratorio, Rosita, Juanito, Yaneth, Eli y Lorena por los momentos vividos.

A todas aquellas personas que en este momento escapan a mi memoria gracias.

Doy infinitas gracias a mi asesora Dra. Gloria Sánchez y al Dr. Francisco J. Zuno por permitirme estar en este proyecto, así como todo su apoyo incondicional y por depositar su confianza en mí. Admiro su calidad humana.

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

Proyecto PROMEP UAEHGO-PTC-256 en apoyo a la incorporación de nuevos profesores 2004.

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en los siguientes eventos de química.

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

8º Taller de Química Cinvestav “Jóvenes en la Investigación”, organizado por el Departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados, celebrado del 8 al 10 de Noviembre de 2006 en la Ciudad de México.

*Aquel que tiene un "porque" para vivir
Se puede enfrentar a todos los "comos"*

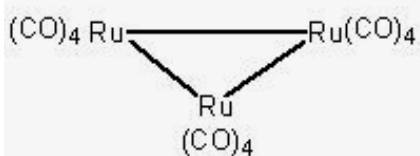
Friedrich Nietzsche.

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE COMPUESTOS	iv
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	vi
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. GENERALIDADES.	2
2.1 Cúmulos metálicos.	4
2.2 Tipos de cúmulos de acuerdo a los sustituyentes.	6
2.3 Tipos de ligantes.	7
2.3.1 El ligante CO.	8
2.3.2 El ligante PR ₃ .	9
2.4 Estados de oxidación en cúmulos metálicos.	10
2.5 Métodos de síntesis y reactividad de cúmulos carbonílicos.	11
2.6 Regla de los 18 electrones.	16
2.7 Teoría de los Pares Electrónicos del Esqueleto Poliédrico (PSEPT).	17
2.8 Cúmulos homonucleares y heteronucleares.	19
2.9 Analogía isolobal.	20
3. ANTECEDENTES.	22
3.1 Cúmulos heteronucleares de los grupos 8 y 11.	22
3.1.1 Síntesis de cúmulos heteronucleares a partir de precursores aniónicos.	22
3.1.2 Síntesis de cúmulos heteronucleares a partir de precursores neutros.	24
3.1.3 Síntesis de cúmulos heteronucleares a partir de precursores que contienen hidruros.	26
3.2 Síntesis del cúmulo heteronuclear [Ru ₃ (μ-AuPPh ₃)(μ-Cl)(CO) ₁₀] (2).	27
3.3 Cúmulos heteronucleares que contienen azufre en su estructura.	27

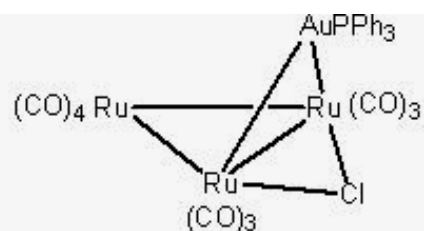
3.4 Ligantes mercaptoaminas y piridinas y su reactividad con cúmulos metálicos.	30
4. OBJETIVOS	37
4.1 Objetivo general	37
4.2 Objetivos particulares	37
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
5.1 Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (2).	38
5.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (2).	39
5.3 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (6).	44
5.4 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (6).	45
5.5 Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).	52
5.6 Análisis estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).	57
5.7 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CNMe}_3)]_2$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el ligante 4- mercaptopiridina.	60
5.8 Reacción de protonación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).	61
5.8.1 Seguimiento de la reacción de protonación del compuesto 5 mediante RMN de ^1H y ^{31}P .	61
5.9 Reacción de hidrogenación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).	67
5.10 Síntesis del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (4) (dppe = 1,2 bis(difenilfosfino)etano).	67
5.11 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (4) (dppe = 1,2 bis(difenilfosfino)etano).	68
5.12 Síntesis del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (10).	70
5.13 Caracterización espectroscópica del $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (10).	70

5.14 Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (10) y el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.	85
6. CONCLUSIONES	86
7. PARTE EXPERIMENTAL	87
7.1 Instrumentación y reactivos.	87
7.2 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (3).	88
7.3 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (2).	88
7.4 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (5) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (6).	89
7.5 Seguimiento de reacción de protonación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (5).	90
7.6 Preparación del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]$.	90
7.7 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (4) (dppe = 1,2 bis(difenilfosfino)etano).	91
7.8 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (10).	91
8. BIBLIOGRAFÍA	93
9. APÉNDICE	96
Tabla A.1. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (5).	96
Tabla A.2. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 5 .	97
Tabla A.3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el compuesto 5 .	100

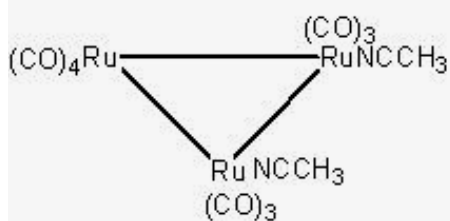
ÍNDICE DE COMPUESTOS



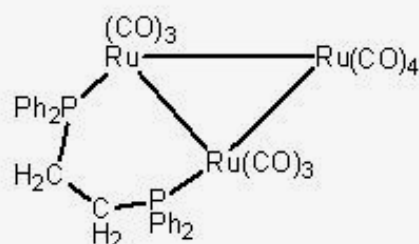
$[Ru_3(CO)_{12}]$ (1)



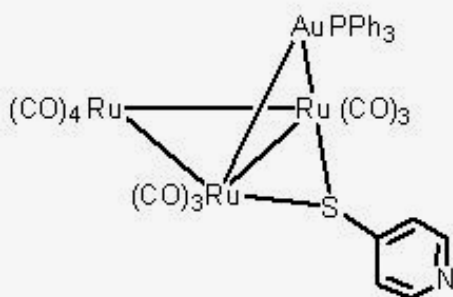
$[Ru_3(\mu-Cl)(\mu-AuPPh_3)(CO)_{10}]$ (2)



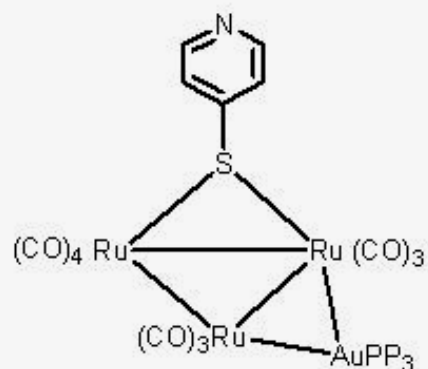
$[Ru_3(CO)_{10}(CNMe_3)_2]$ (3)



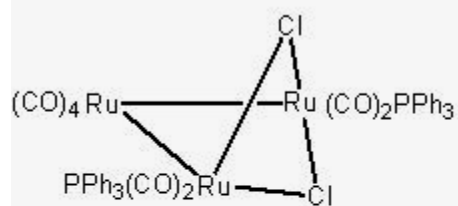
$[Ru_3(CO)_{10}(dppe)]$ (4)



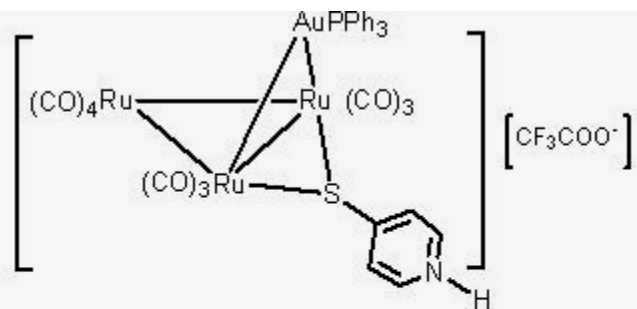
$[Ru_3(\mu-AuPPh_3)(\mu-4-SC_5H_4N)(CO)_{10}]$ (5)



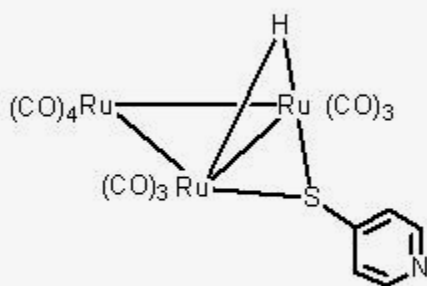
$[Ru_3(\mu-AuPPh_3)(\mu-4-SC_5H_4N)(CO)_{10}]$ (6)



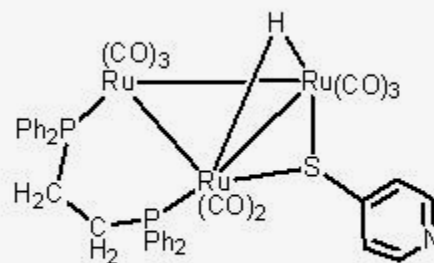
$[Ru_3(\mu-Cl)_2(PPh_3)_2(CO)_8]$ (**7**)



$[Ru_3(\mu-AuPPh_3)(\mu-4-SC_5H_5N)(CO)_{10}][CF_3COO^-]$ (**8**)



$[Ru_3(\mu-H)(\mu-4-SC_5H_4N)(CO)_{10}]$ (**9**)



$[Ru_3(\mu-H)(\mu-4-SC_5H_4N)(dppe)(CO)_8]$ (**10**)

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$^{13}\text{C}-^1\text{H}$	Espectro de ^{13}C acoplado a ^1H .
2-pyS	2-mercaptopiridina.
4-pyS	4-mercaptopiridina.
a	Señal ancha.
Å	Angstrom.
CCF	Cromatografía en capa fina.
C_i	Carbono- <i>ipso</i> .
C_m	Carbono- <i>meta</i> .
C_o	Carbono- <i>orto</i> .
C_p	Carbono- <i>para</i> .
Δ	Calor.
d	señal doble ó banda débil.
δ	Desplazamiento químico.
dB	debye.
$\delta\Delta$	Diferencia de desplazamiento químico.
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano.
f	Banda fuerte.
h	Hora, hombro.
HETCOR	Del inglés Heteronuclear Correlation.
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple-Bond Correlation.
HMQC	Del inglés Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence.
Hz	Hertz.
hv	Luz ultravioleta.
IR	Infrarrojo.
J	Constante de acoplamiento.
L	L = CO o PPh_3 .
μ	Puente entre 2 átomos metálicos.
M	Metal.
m	Banda media ó señal múltiple.

μ_3	Puente entre 3 átomos metálicos.
mf	Banda muy fuerte.
min	Minutos.
ML _n	Complejo metal-ligante.
NAE	Número Atómico Efectivo
$^n\Delta^{13/12}\text{C}$	Desplazamiento isotopomérico.
NOESY	Del inglés Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy.
°	Grados.
°C	Grados Celsius.
Ph	Grupo fenilo.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.
PSEPT	Del inglés Polyhedral Skeleton Electron Pair Theory.
pi	piridina.
R	R = aril o alquil.
RMN de ^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C .
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .
RMN de ^{31}P	Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P .
s	Señal simple.
t. a.	Temperatura ambiente.
^t Bu	terbutilo.
THF	Tetrahidrofurano.
X	Halógeno.
—●	Grupo carbonilo.

1. INTRODUCCIÓN

La química organometálica es un subcampo dentro de la química de coordinación la cual se define como la química de los compuestos que presentan enlaces metal-carbono con ligantes orgánicos; estos enlaces metal-carbono pueden ser de tipo σ o π [1]. En estos compuestos también puede existir otro tipo de enlaces de importancia como son los enlaces metal-hidrógeno (hidruros), metal-oxígeno (oxo), metal-nitrógeno (imido), metal-azufre (sulfuro), metal-fósforo (fosfinas), entre otros [2]. Dentro de la química organometálica, se encuentra la química de los “Cúmulos de metales de transición” que son compuestos que contienen enlaces metal-metal, la cual abarca una gran variedad de compuestos químicos y sus reacciones [1].

Muchos compuestos organometálicos mono y polinucleares han tenido una de sus aplicaciones más importantes en la catálisis homogénea y heterogénea, lo que ha permitido la obtención de nuevos compuestos, con alta selectividad y condiciones de reacción suaves, a través de reacciones novedosas y métodos de síntesis efectivos que se emplean en el campo de la química orgánica y en procesos industriales [2].

Por otro lado se han empezando a realizar estudios de compuestos de metales de transición con ligantes que puedan presentar características electrónicas importantes y necesarias en la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares [3]. Para la fabricación de estos dispositivos electrónicos, sensores y material óptico es necesaria la presencia de capas inorgánicas formadas por moléculas de tamaño moderado, que se caracterizan por una fuerte transferencia de carga a través de la molécula o que tengan una deslocalización electrónica importante en ella [4,5].

Por lo anterior en este trabajo se presentan los estudios de reactividad de cúmulos heteronucleares de rutenio y oro con el ligante 4-mercaptopiridina (4-pyS), los cuales incluyen la síntesis en condiciones suaves de reacción del cúmulo tetranuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ y la reactividad de este cúmulo heteronuclear y el cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$, dppe= 1,2-bis(difenilfosfino)etano, con la 4-mercaptopiridina.

2. GENERALIDADES

El primer compuesto organometálico descrito fue sintetizado en 1827 por W.C Zeise, a partir de $[\text{PtCl}_4]$, $[\text{PtCl}_2]$ con KCl en etanol; el producto de color amarillo, no fue identificado sino hasta algunos años después y se dio a conocer como un compuesto iónico de fórmula $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6]. Los primeros compuestos sintetizados que contenían monóxido de carbono (CO) como ligante fueron sintetizados alrededor de los años 1870 y son los complejos de cloruro de platino: $[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$. Veinte años después, Mond describió la preparación de los carbonilos $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ este último es comercialmente útil para la purificación de níquel [2,6].

En 1951, Kealy, Pauson y Miller describieron la reacción entre el compuesto $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ y FeCl_3 usando dietiléter anhidro como disolvente para la obtención del compuesto llamado ferroceno $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. En un principio la formulación estructural del compuesto fue errónea, figura 2.1a pero con la introducción de la “Regla de los 18 Electrones” formulada por Sidgwick, Wilkinson, Woodward y Fischer propusieron la primera estructura de tipo *sándwich* para el bisciclopentadienilhierro, ver figura 2.1b. [2].

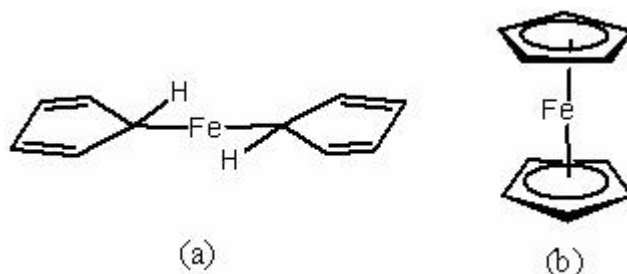


Figura 2.1. a) Estructura σ errónea y b) Estructura π sándwich del ferroceno $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$.

En 1965, Wilkinson y Coffey descubrieron el compuesto $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, conocido como el “catalizador de Wilkinson”, el cual se ha utilizado en la hidrogenación de olefinas. En 1972, Kagan publicó el primer catalizador de hidrogenación asimétrica de rodio con el ligante 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano (DIOP), de fórmula $[\text{Rh}(\text{DIOP})_2(\text{disolvente})_2]$ [2]. Dentro de esta línea, el complejo de rodio que contiene en su estructura al

ligante (1R, 2R)-(-)-bis[(2-metoxifenil)fenilfosfino]etano (DIMAP) ha sido utilizado, en la catálisis asimétrica a nivel industrial y comercial, para la producción del aminoácido L-DOPA (3,4-dihidroxifenilalanina), que es usado en el tratamiento del mal de Parkinson [7], figura 2.2.

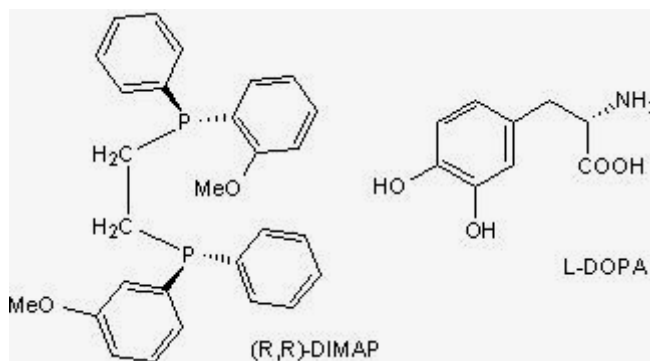


Figura 2.2. Estructura de la fosfina (R, R)-DIMAP y del aminoácido L-DOPA.

Por otro lado, el estudio de la química de cúmulos organometálicos tuvo su inicio con el descubrimiento de compuestos como $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, figura 2.3, en la primera mitad del siglo XX, Walter Hieber contribuyó con el descubrimiento de compuestos carbonílicos aniónicos y neutros que contienen más de un átomo metálico [8].

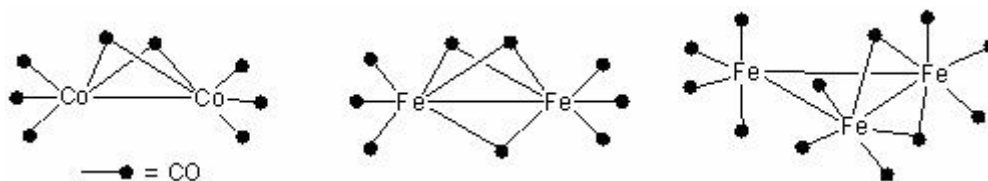


Figura 2.3. Estructuras de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

Los cúmulos metálicos han sido empleados en catálisis homo y heterogénea y se ha considerado que tienen la ventaja de presentar efectos cooperativos entre los diferentes átomos metálicos, además de tener la habilidad de controlar la reactividad y selectividad de la reacción [9], por ejemplo, cúmulos mixtos como los compuestos $[\text{Os}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-AuPPh}_3)_4(\text{CO})_{11}]$ han sido empleados en la carbonilación oxidativa de anilina para la obtención de carbamatos, figura 2.4. La síntesis de carbamatos es una área de interés sintético e industrial ya que son precursores para la obtención de isocianatos, los cuales son intermediarios en la fabricación de polímeros [10,11].

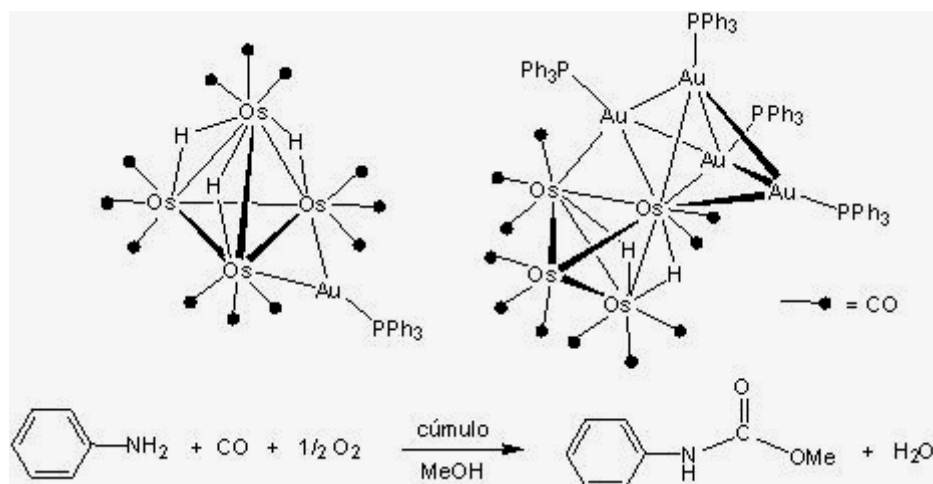


Figura 2.4. Cúmulos penta- y octanucleares de osmio y oro usados en la reacción catalítica para la conversión de anilina en carbamato.

2.1. Cúmulos metálicos.

La química de cúmulos de metales de transición pueden ser considerados como una unión entre la química organometálica de compuestos mononucleares y la química de los metales pesados, debido a que el arreglo de varios átomos metálicos rodeados de ligantes orgánicos modela una superficie metálica en donde las moléculas adsorbidas pueden interactuar para formar nuevas moléculas, de ahí que se les ha considerado como modelos en catálisis [9].

Los cúmulos metálicos presentan una ventaja importante sobre los compuestos mononucleares y es que pueden proveer diferentes sitios de enlace para la coordinación de grupos orgánicos o inorgánicos. Esta diferencia, se debe a las características electrónicas específicas de cada uno de los átomos metálicos y a las diferentes geometrías que puede adoptar el esqueleto metálico en un cúmulo, lo que tiene un efecto sobre la coordinación y organización de los ligantes alrededor de los átomos metálicos ocasionando una diversidad en los enlaces metal ligante [9].

Los cúmulos de metales de transición, fueron definidos por F. A. Cotton, como “un grupo finito de átomos metálicos (al menos 3 átomos) que se encuentran unidos directamente entre ellos”.

Estos compuestos se han estudiado extensamente durante los últimos 40 años, lo que ha hecho de esta área, una química relativamente nueva que ha enriquecido el campo de la química inorgánica y organometálica [9,12].

En lo que respecta a su estructura, los boranos, metalocboranos y los cúmulos metálicos presentan estructuras poliédricas de caras triangulares, algunas de estas geometrías son tetraédricas, octaédricas, icosaédricas, entre muchas otras, figura 2.5 [12].

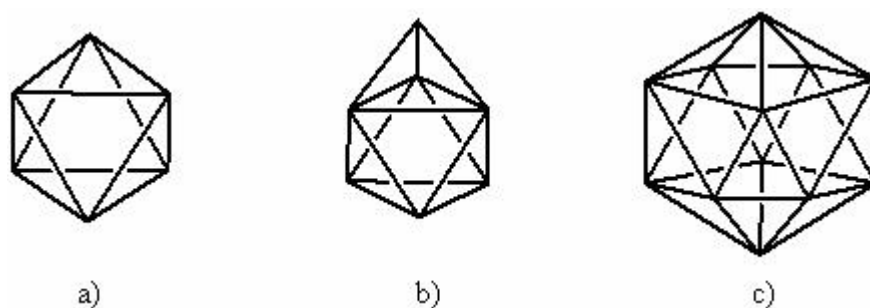


Figura 2.5. Arreglos poliédricos de: a) $B_6H_6^{2-}$ [12], b) $[Os_7(CO)_{21}]$ [12], c) $C_2B_9H_{11}Ru(CO)_3$ [6].

Los cúmulos metálicos pueden tener coordinados diferentes tipos de ligantes, por ejemplo, CO, CN^- , PR_3 , RS^- y $RC\equiv CR$ entre otros ligantes orgánicos e inorgánicos, estos ligantes pueden coordinarse de manera terminal, puente a dos o más átomos metálicos o de forma intersticial, algunos ejemplos de cúmulos metálicos que contienen diferentes ligantes se muestran en la figura 2.6 [13,14].

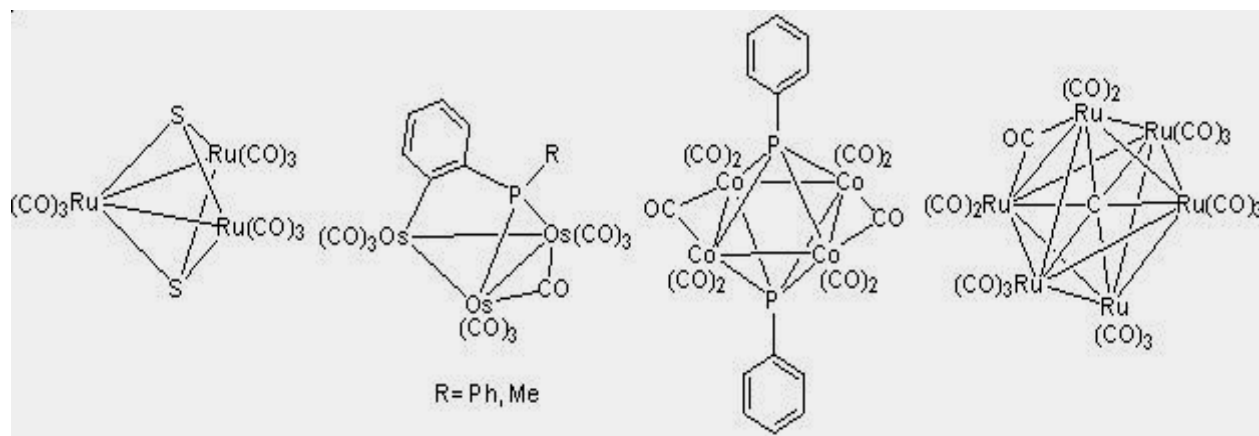


Figura 2.6. Estructuras de los compuestos $[Ru_2(\mu_3-S)_2(CO)_9]$ [13], $[Os_3(\mu_3-R)(\mu-CO)(CO)_9]$ [14], $[Co_4(\mu-CO)_2(\mu_4-PPh)_2(CO)_8]$ [6] y $[Ru_6(\mu-CO)(\mu_6-C)(CO)_{16}]$ [6].

2.2. Tipos de cúmulos de acuerdo a los sustituyentes.

En la actualidad los cúmulos se dividen en dos tipos diferentes: *los cúmulos metálicos carbonílicos* y *los cúmulos metálicos halogenados*. Existe otro tipo de cúmulos formados por metales de grupo principal que han sido menos estudiados y son *los cúmulos metálicos desnudos*, llamados así, ya que no contienen ningún tipo de ligante unido al átomo metálico, ver figura 2.7 [12].

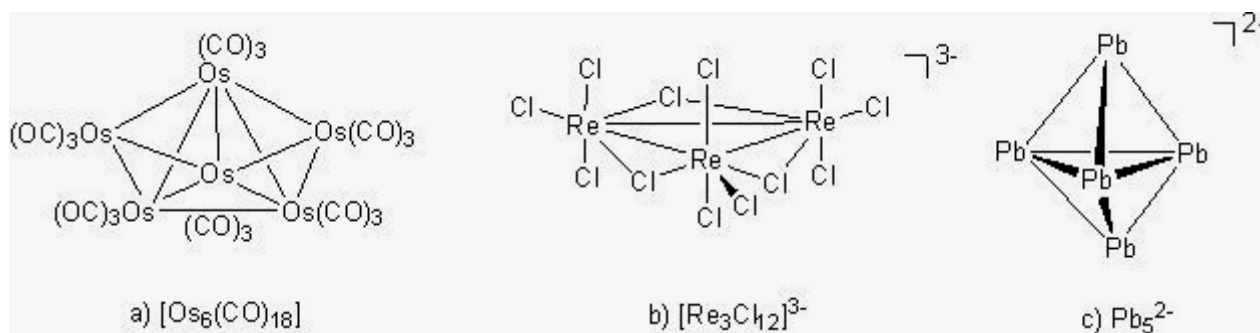


Figura 2.7. Ejemplos de cúmulos metálicos a) carbonílicos, b) halogenados y c) desnudos [12].

Los cúmulos carbonílicos son aquellos que tienen moléculas de monóxido de carbono (CO) unidas a los átomos metálicos. Algunos cúmulos que además de tener ligantes CO contienen a otro tipo de ligantes coordinados como fosfinas, alquinos, aminas, tioles, entre otros, también se les considera carbonílicos [12]. Estos han sido los más estudiados debido a que los ligantes carbonilo le proporcionan estabilidad al cúmulo [15].

Los cúmulos halogenados son cúmulos de metales de transición que tienen principalmente átomos de halógeno (Cl^- , Br^- , I^-) unidos a los átomos metálicos, aunque pueden tener asociados ligantes como O^{2-} , S^{2-} y OR^- . Los metales usualmente tienen estados de oxidación de $2+$ o $3+$. La geometría del esqueleto metálico está basada en una geometría triangular metálica como $[\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{L}_3]$ u octaédrica como $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ ó $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^{2+}$ (L representa un ligante donador) [12].

2.3. Tipos de ligantes

Los ligantes son generalmente clasificados de acuerdo al tipo de donación electrónica que presentan con los átomos metálicos, estos pueden ser donadores y aceptores σ o π [6].

Ligantes donadores σ

Este tipo de ligantes sólo usa orbitales s para enlazarse a los átomos metálicos de manera σ y no poseen orbitales con geometría adecuada y con energía suficientemente baja para formar un enlace π ; algunos ejemplos de este tipo de ligantes son: NH_3 , $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{R}$ y $-\text{H}$.

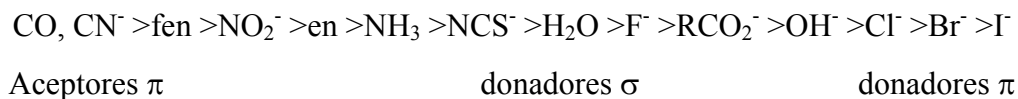
Ligantes donadores σ -donadores π

Son aquellos ligantes que tienen orbitales p ocupados, que donan sus electrones hacia el metal a través de un orbital p lleno con simetría π , los ejemplos más comunes son los siguientes aniones Cl^- , Br^- , I^- y F^- . Algunos otros ligantes principalmente donadores σ que podrían actuar también como donadores π son: H_2O , OH^- y RCO_2^- .

Ligantes donadores σ -aceptores π

Estos ligantes son los que tienen orbitales π^* u orbitales d vacantes, esto da la posibilidad de formar un enlace de retrodonación π con el metal por lo cual se les conoce como ligantes π . Los ligantes más eficientes de este tipo, aceptores π , incluyen CN^- y al CO y en menor grado la 1,10-fenantrolina, NO_2^- y NCS^- .

Cuando la lista de ligantes se combina se obtiene la serie espectroquímica que describe los efectos donadores y aceptores σ y/o π de los ligantes.



2.3.1. El ligante CO

Respecto del ligante CO se puede decir que [16]:

- 1) El CO no es considerado una base de Lewis fuerte, no obstante, forma un enlace fuerte con el metal en compuestos que contienen metales de transición.
- 2) Los metales se encuentran en estados de oxidación bajos, frecuentemente en un estado de oxidación de cero y algunas veces en un estado de oxidación positivo o negativo bajo.
- 3) La regla de los 18 electrones es obedecida la mayoría de las veces por aquellos compuestos que lo contienen como ligante.

El ligante CO tiene orbitales vacíos π^* los cuales pueden interactuar con orbitales d del átomo metálico, lo que lleva a la formación de un enlace π simultáneamente, el par de electrones libres del ligante es donado al orbital vacío del átomo metálico generando el enlace σ ; este enlace es complementado por un segundo enlace π , llamado de *retrodonación*, donde un orbital d lleno contiene un par de electrones que se traslapan con un orbital de antienlace π^* vacío del CO, figura 2.8.

La extensión del enlace π de retrodonación varía en los derivados de metales carbonílicos y depende de la densidad electrónica sobre el átomo metálico, la cual es afectada por varios factores, tal como otros ligantes unidos al átomo metálico [16].

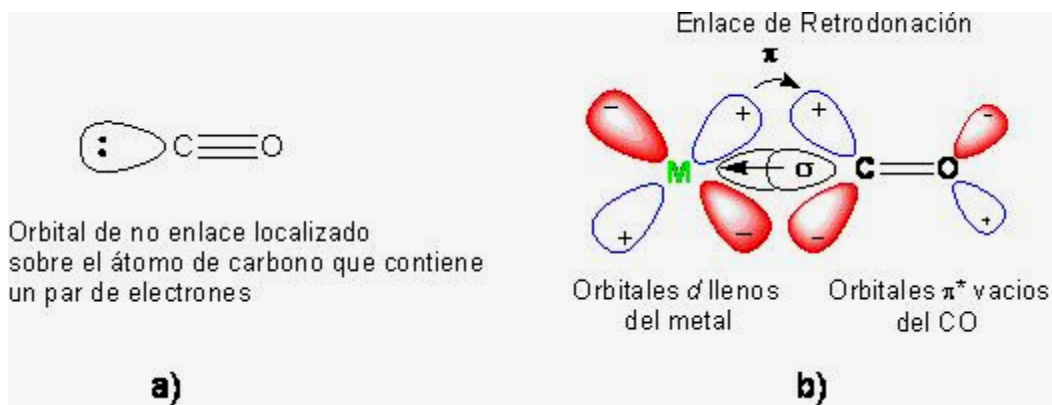


Figura 2.8. a) Orbital de no enlace sobre el átomo de C. b) Enlace de retrodonación M-CO.

El CO es un ligante muy flexible cuando se enlaza a los átomos metálicos ya que puede coordinarse de manera terminal a un átomo metálico, de forma puente a un enlace metal-metal y puente a 3 átomos metálicos (en una cara triangular) en un cúmulo metálico, este ligante puede donar 2 electrones por cada enlace que forme, coordinado de manera terminal y puente a 2 átomos metálicos; también puede donar 3 electrones cuando se encuentra coordinado de manera puente a 3 átomos metálicos [13], figura 2.9.

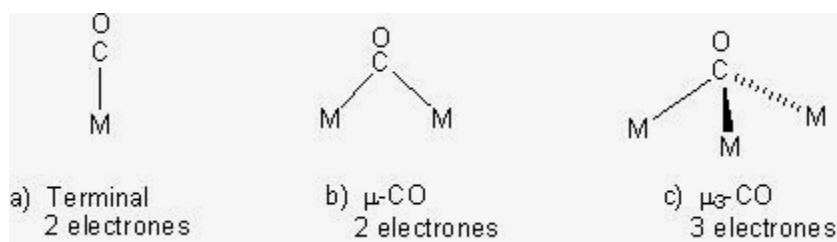


Figura 2.9. Formas de coordinación del ligante CO a átomos metálicos.

2.3.2. El ligante PR_3 .

Los metales de transición exhiben tendencia para formar complejos con compuestos trivalentes de fósforo. El número de complejos de metales de transición que contienen ligantes como fosfinas terciarias es muy grande e incluye ejemplos de fosfinas monodentadas, bidentadas y polidentadas, así como una gran variedad de sustituyentes en los átomos de fósforo, algunas de ellas se muestran en la figura 2.10 [16].

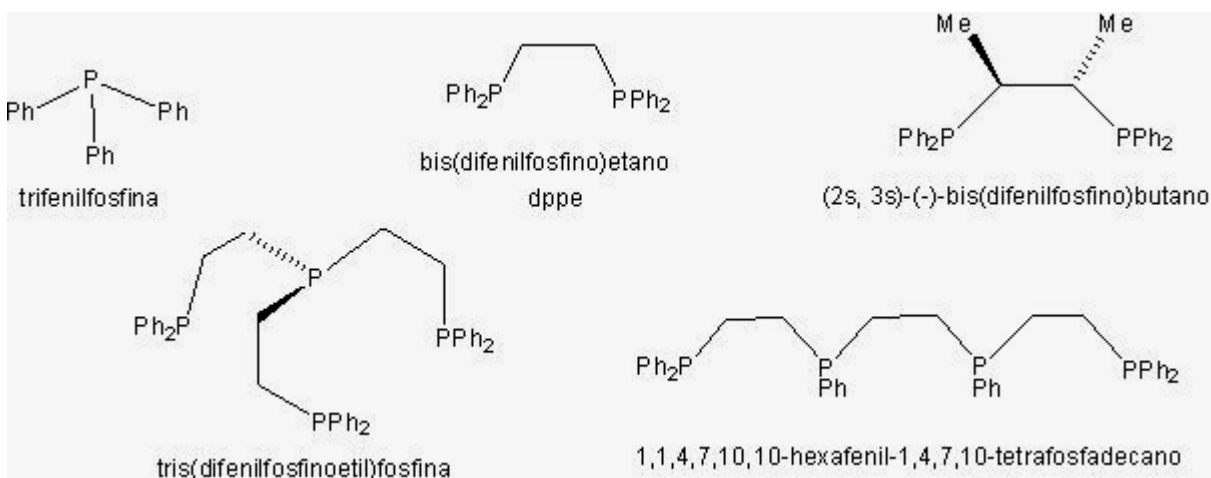


Figura 2.10. Ligantes fosfinas terciarias mono, di, tri y tetradentadas [16].

Las fosfinas son consideradas como ligantes donadores σ y aceptores π y se ha considerado que emplean orbitales d vacíos para actuar como orbitales aceptores π ; esta capacidad depende de los sustituyentes sobre el átomo de fósforo. Son consideradas excelentes ligantes donadores suaves con una amplia variedad de factores estéricos y electrónicos, figura 2.11.

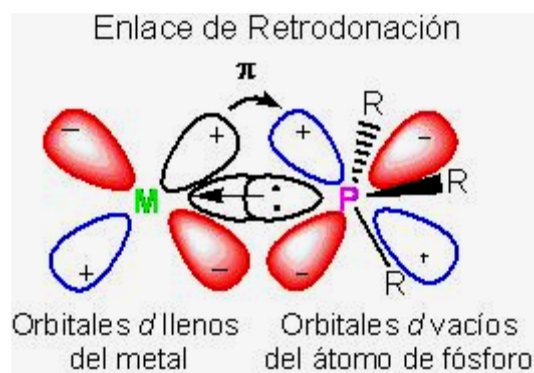


Figura 2.11. Enlace de retrodonación M-P.

Los sustituyentes R sobre las fosfinas pueden causar diferentes efectos electrónicos, los cuales varían la capacidad donador/aceptor de la misma y pueden ir desde ser excelentes donadores y débiles aceptores π o débiles donadores y excelentes aceptores π . En el primer caso el grupo sustituyente R puede ser CH₃, Et, Ph, Cy, ^tBu, y en el segundo R puede ser OCH₃, OEt, OPh, F, C₆F₅, de tal forma que si los sustituyentes son grupos electroattractores la capacidad de retrodonación de la fosfina aumenta.

2.4. Estados de oxidación en cúmulos metálicos.

Los estados de oxidación de los átomos metálicos son importantes para la formación de cúmulos estables. En particular es importante que el átomo metálico pueda tener un estado de oxidación bajo para maximizar los efectos de enlace metal-metal, de tal forma que, el carácter aceptor π y donador π de los ligantes tiene que estar acompañado de su habilidad para estabilizar bajos estados de oxidación [17].

En los cúmulos metálicos, los ligantes modifican la configuración electrónica de los metales, para los cúmulos de metales de transición de los grupos 3 al 5, con estados de oxidación elevados, los ligantes donadores π contribuyen con electrones adicionales que permiten estabilizar este tipo de compuestos, y para los cúmulos de metales de los grupos 6 al 10, con bajos estados de oxidación, los ligante aceptores π remueven densidad electrónica para estabilizar al cúmulo [17]. El ligante CO es el más importante ligante donador σ – aceptor π que estabiliza cúmulos de metales de transición en bajos estados de oxidación [12].

2.5. Métodos de síntesis y reactividad de cúmulos carbonílicos.

Una característica importante de los átomos metálicos enlazados a ligantes orgánicos, especialmente CO, es que exhiben la capacidad para formar enlaces covalentes con otros átomos metálicos lo que lleva a la formación de cúmulos [6].

Chini y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de un gran número de cúmulos metálicos carbonílicos a través de reacciones de condensación rédox [8]. Una de las principales metodologías sintéticas de cúmulos involucra la eliminación de ligantes, la cual puede ser lograda mediante [13]:

- 1) *Reacciones de Eliminación de ligante*
- 2) *Reacciones de desplazamiento o sustitución del ligante*
- 3) *Reacciones las cuales llevan a la formación y eliminación de moléculas pequeñas*

Reacciones de Eliminación de ligante

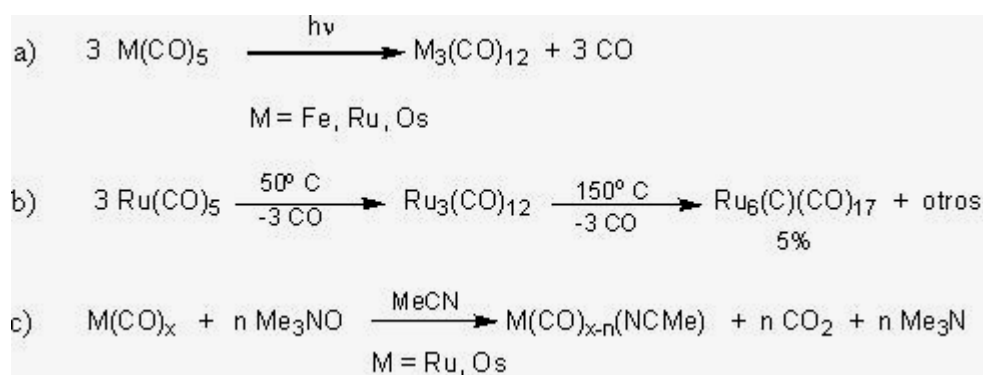
Las reacciones de eliminación del ligante CO es uno de los métodos generales para la preparación de cúmulos carbonílicos. La eliminación de CO mediante un proceso disociativo se puede llevar a cabo por tres procesos:

- a) Fotólisis
- b) Pirólisis
- c) Eliminación inducida químicamente.

En el proceso de fotólisis los compuestos metálicos carbonílicos en presencia de radiación ultravioleta sufren una eliminación secuencial de ligantes CO, lo que genera especies deficientes de electrones, las cuales combinadas con complejos no activados de 18 electrones forman enlaces M-M donador-aceptor, ver esquema 2.1a [13].

La eliminación inducida térmicamente de ligantes es el método más conveniente para formar este tipo de compuestos, pero no es lo suficientemente bueno para llevar el control de la eliminación de los ligantes, esto debido al control de la temperatura. En casos no favorables, todos los ligantes son perdidos dando como resultado especies metálicas sin ligantes coordinados. Esta dificultad es comúnmente encontrada en los elementos de la primera serie de los metales de transición. Si la temperatura es controlada es posible obtener como productos cúmulos selectos como se muestra en el esquema 2.1b [13].

La reacción de óxido de trimetilamina (Me_3NO) con un compuesto metálico carbonílico es un método efectivo para la remoción de un número selecto de ligantes CO, bajo condiciones suaves de reacción y de forma estequiométrica, esquema 2.1c. Los mejores resultados se obtienen cuando se lleva a cabo en disolventes que pueden funcionar como ligantes débilmente coordinantes (acetonitrilo) que pueden estabilizar intermediarios descarbonilados altamente reactivos [13].



Esquema 2.1. Métodos de síntesis de cúmulos carbonílicos a) Fotólisis, b) Pirólisis y c) Eliminación química.

La reacción de $M_3(CO)_{12}$ $M = Ru, Os$ con Me_3NO/Me_3CN produce los cúmulos activados $M_3(CO)_{12-x}(Me_3CN)_x$, $x = 1, 2$, en donde, el ligante acetonitrilo es un buen grupo saliente [18,19]. Estos cúmulos activados han hecho que la química del grupo 8 sea más rica y atractiva de estudiar.

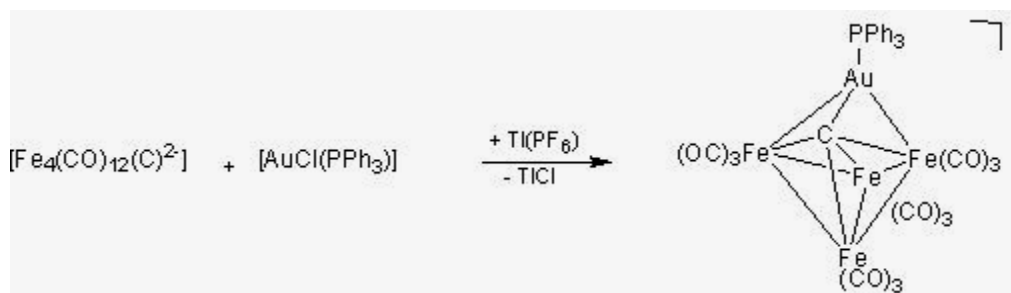
2) Reacciones de desplazamiento o sustitución del ligante

El tipo de reacciones de desplazamiento o sustitución del ligante, son divididas en tres categorías:

- Desplazamiento de ligantes aniónicos.
- Desplazamiento de CO.
- Desplazamiento de ligantes débilmente coordinados.

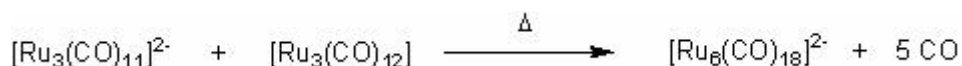
Los halógenuros son los ligantes aniónicos más comunes y fácilmente desplazables. Cuando un ligante haluro es desplazado de un complejo metálico por otro complejo metálico aniónico se forma un enlace metal-metal. Braunstein y colaboradores prepararon una variedad de cúmulos heteronucleares que contienen platino y paladio a partir de reacciones entre aniones carbonílicos metálicos del tipo $[Co(CO)_4]^-$ y $[MoCp(CO)_3]^-$ y haluros de paladio como $[PdCl_2(py)_2]$ y platino como $[PtCl_2(PR_3)_2]$, lo que lleva a la síntesis de cúmulos carbonílicos mixtos de mayor nuclearidad [13].

Se ha encontrado que el compuesto $[AuX(PR_3)]$, $X =$ haluro o nitrato, reacciona con una variedad de aniones metálicos carbonílicos. Ocasionalmente los halógenuros tales como $[AuCl(PR_3)]$ no reaccionan y pueden ser activados con el uso de algunos reactivos como $Ag[BF_4]$ o $Tl[PF_6]$, que facilitan la abstracción del ligante X, esquema 2.2 [13].



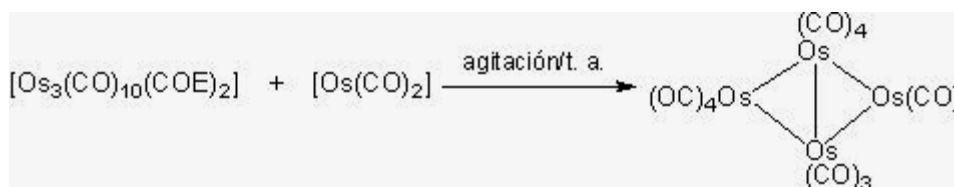
Esquema 2.2 Reacción de desplazamiento de ligantes aniónicos para la formación de cúmulos de mayor nuclearidad.

El desplazamiento de CO en un complejo sin carga por un anión metálico carbonílico es otro método efectivo para aumentar la nuclearidad de un complejo en un sistema. El anión puede ser mononuclear o polinuclear e involucra el desplazamiento de ligantes CO y la formación de nuevos enlaces metal-metal. Estas son reacciones de condensación rédox, ver esquema 2.3 [13].



Esquema 2.3 Reacción de desplazamiento de CO para la formación de cúmulos de mayor nuclearidad.

En las reacciones de desplazamiento de ligantes débilmente coordinados podemos encontrar algunos ejemplos como: THF, NCMe, COD (ciclooctadieno), COE (cicloocteno), pi, acetona. Los complejos que contienen este tipo de ligantes son frecuentemente preparados a partir de un precursor carbonílico por la aplicación de uno de los métodos anteriormente mencionados. Los complejos que contiene ligantes débilmente coordinados son llamados “complejos débilmente estabilizados”. Una de las razones por la cuales es importante la preparación de este tipo de ligantes es por que se puede controlar la estequiometría de la reacción y formación del cúmulo y puede ser llevada a cabo bajo condiciones suaves las cuales pueden ser más adecuadas para la formación y el aislamiento del producto. Cuando más de un ligante se desplaza, más enlaces metal-metal pueden estar presentes, esquema 2.4 [13].



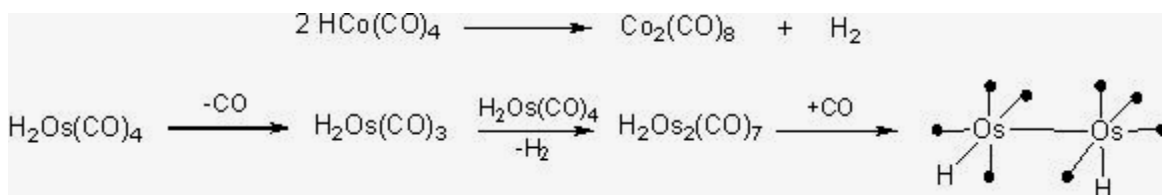
Esquema 2.4 Reacción de desplazamiento de ligantes débilmente coordinados para la formación de cúmulos de mayor nuclearidad.

3) Reacciones que llevan a la formación y eliminación de moléculas pequeñas.

En reacciones de este tipo, dos ligantes, uno de cada complejo, son combinados para producir una molécula pequeña y estable la cual puede ser aislada de forma independiente al cúmulo. Al ser

eliminados estos ligantes, entre los cúmulos se forma un enlace metal-metal con el fin de cumplir con la regla de los 18 electrones lo que permite la formación de complejos estables. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la formación y eliminación de H₂ en la reacción entre dos complejos hidruro metálicos [13].

Norton [13] ha estudiado la naturaleza de la eliminación de H₂ para [H₂Os(CO)₄] y encontró que esta ocurre por un proceso bimolecular, la cual es precedida por la descarbonilación de una de las moléculas de [H₂Os(CO)₄], ver esquema 2.5.



Esquema 2.5 Reacción de eliminación de moléculas pequeñas para la formación de nuevos enlaces M-M.

Por otro lado, los estudios de reactividad de los cúmulos metálicos carbonílicos con ligantes orgánicos e inorgánicos ha tenido un gran avance en los últimos años, los cambios en las condiciones de reacción y el empleo de diferentes cúmulos de partida han sido la razón de este aumento [14]. Algunos de los métodos que se utilizan para la síntesis de cúmulos metálicos, se emplean en las reacciones de transformación de los ligantes que ya se encuentran coordinados a uno o más centros metálicos en el cúmulo.

La activación de los cúmulos metálicos permite emplear condiciones de reacción suaves y un mayor control de la selectividad de la reacción. Compuestos nucleofílicos se han empleado para activar cúmulos carbonílicos, así como también cúmulos metálicos insaturados. Así mismo, ciertos ligantes puente como los fosfuros o fosfinidenos juegan un papel importante en la estabilización de los sitios de coordinación en el cúmulo [14]. De tal forma, la selectividad en una reacción de sustitución de ligante en cúmulos carbonílicos depende de los siguientes puntos [14]:

- 1) Que el cúmulo sea electrónicamente insaturado.
- 2) Que el cúmulo haya sido modificado para tener buenos grupos salientes.

- 3) Que el cúmulo contenga coordinados grupos puente.
- 4) Que en la reacción se involucren agentes químicos externos como catalizadores.

2.6. Regla de los 18 electrones.

En química organometálica las estructuras electrónicas de muchos compuestos están basadas en un conteo total de 18 electrones de valencia en el átomo metálico central [6]. Estos 18 electrones corresponden al llenado de los 9 orbitales moleculares (un par de electrones en cada uno) que provienen de los 9 orbitales atómicos del metal de transición (5 orbitales $(n-1)d$, 1 orbital ns y 3 orbitales np), lo que lleva a la obtención de un complejo metálico estable, con la configuración electrónica del gas noble siguiente [2]. Esta regla es de gran utilidad para los compuestos organometálicos especialmente los que contienen ligantes aceptores π fuertes [6].

El conteo de electrones se puede realizar mediante 2 métodos [6]:

Método A (Método iónico): Este método considera los pares de electrones donados por los ligantes al metal. Para determinar el conteo total de electrones, se debe tomar en cuenta la carga de cada ligante y determinar el estado de oxidación formal del metal.

Método B (Método covalente). Este método usa el número de electrones que podrían ser donados por los ligantes si estos fueran neutros. Para ligantes inorgánicos simples esto significa que los ligantes son considerados que donan el número de electrones igual al número de cargas negativas que tienen como iones libres,

En ligantes tales como CO que pueden interactuar de diferentes formas con los átomos metálicos, el conteo de electrones es usualmente basado en la donación σ , aunque el CO es un ligante donador σ y aceptor π [6]. Un ejemplo de un compuesto mononuclear que cumple con la regla de los 18 electrones se muestra en la figura 2.12a.

En cúmulos de alta nuclearidad la regla de los 18 electrones algunas veces no se sigue ya que se tiene una mayor deslocalización electrónica alrededor del esqueleto metálico, por ejemplo, en el

compuesto $[\text{Os}_4(\text{CO})_{15}]$, sólo los átomos de Os(1) y Os(2) cumplen con la regla de los 18 electrones, mientras que los átomos de Os(3) y Os(4) tienen 17 y 19 electrones respectivamente, ver figura 2.12b. Por lo anterior es que se tienen métodos alternativos de conteo de electrones en cúmulos metálicos, como es la Teoría de los Pares Electrónicos del Esqueleto Poliédrico (PSEPT).

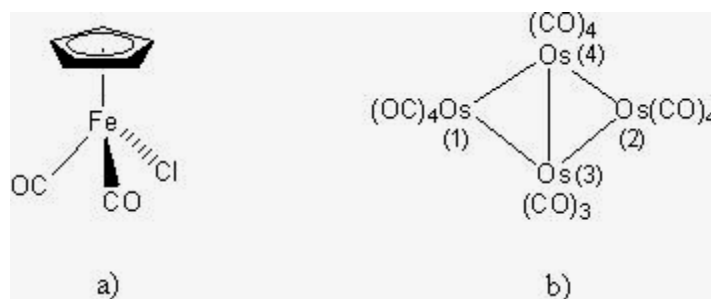


Figura 2.12. a) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}]$ y b) $[\text{Os}_4(\text{CO})_{15}]$.

2.7. Teoría de los Pares Electrónicos del Esqueleto Poliédrico (PSEPT) [12].

Esta teoría fue desarrollada por Williams, Wade, Mingos y Rudolph y se refiere a los pares de electrones involucrados en el enlace metálico en un compuesto poliédrico. Dentro de este esquema el enlace en cúmulos se describe en términos de un enlace de 2 centros-2 electrones. A través de la formación de esos enlaces los átomos metálicos en los vértices de un poliedro pueden llegar a adquirir una configuración de gas noble, de tal forma que el número de electrones de valencia (EV) en un cúmulo está dado por:

$$\text{EV} = 18n - 2E$$

En donde:

n = número de átomos metálicos (vértices)

E = número de enlaces en el cúmulo.

Esta es la llamada regla del Número Atómico Efectivo (NAE).

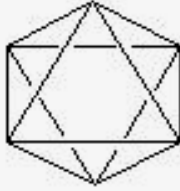
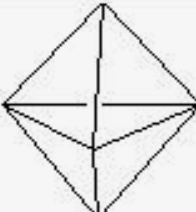
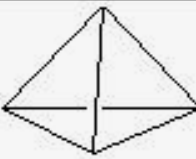
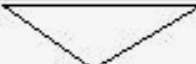
La regla 5 de la PSEPT describe que [17]:

Moléculas deltaédricas de tipo cioso, nido y aracno basadas en n vértices de metales de transición son caracterizados por $14n+2$, $14n+4$ y $14n+6$ electrones de valencia respectivamente.

Las moléculas deltaédricas cioso tienen exclusivamente caras triangulares y los átomos situados en una superficie esférica sencilla. Las estructuras nido correspondientes son similares excepto que uno de los vértices se ha perdido. Los cúmulos aracno están también estructuralmente relacionados con una geometría cioso, pero tienen 2 vértices menos.

Por ejemplo, el cúmulo $[\text{H}_2\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ con 86 EV y considerando la regla del NAE, cumple con la fórmula $14n+2$ y adopta una estructura cioso, así como el cúmulo $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$ con 72 EV considerando la regla NAE, cumple con la fórmula $14n+2$ y también adopta una estructura cioso. El cúmulo $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ con 60 EV y considerando la regla NAE, cumple con la fórmula $14n+4$ por lo tanto adopta una estructura nido, mientras que el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 48 EV cumple con la fórmula $14n+6$ con $n=3$, por lo que se considera que tiene una estructura de tipo arachno, ver tabla 2.1 [17].

Tabla 2.1 Ejemplos de cúmulos metálicos con diferentes estructuras y geometrías.

Compuesto	EV	EV de acuerdo al número de vértices (n)	Estructura	Geometría
$[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^2$	86	$14n+2$	cioso	
$[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$	72	$14n+2$	cioso	
$[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$	60	$14n+4$	nido	
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	48	$14n+6$	aracno	

2.8. Cúmulos homonucleares y heteronucleares.

Las clases de cúmulos pueden llegar a ser muy diversas y la síntesis de nuevos cúmulos con diferentes átomos metálicos, permite obtener 2 tipos diferentes de cúmulos metálicos: los cúmulos homonucleares y los cúmulos heteronucleares, cuya clasificación se basa en los tipos de átomos metálicos que contienen.

Los cúmulos homonucleares son aquellos que están compuestos por un solo tipo de átomos metálicos, estos compuestos pueden ser neutros, aniónicos o catiónicos. Por ejemplo, los cúmulos homonucleares de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ tienen una geometría triangular y las distancias de enlace metal-metal son de 2.85 Å para Ru y 2.69 Å para Fe [12].

Los cúmulos heteronucleares son aquellos que poseen en su estructura a dos o más diferentes tipos de átomos metálicos, figura 2.13. Una especial atención en el estudio de los cúmulos carbonílicos de metales de transición la han tenido los cúmulos heteronucleares formados por metales de los grupos 8 (Fe, Ru y Os), 9 (Co, Rh e Ir) y 10 (Ni, Pd y Pt). Dentro de sus estudios de reactividad se encuentran las reacciones con compuestos del grupo 11, que contienen átomos metálicos de Cu, Ag y Au [20,21].

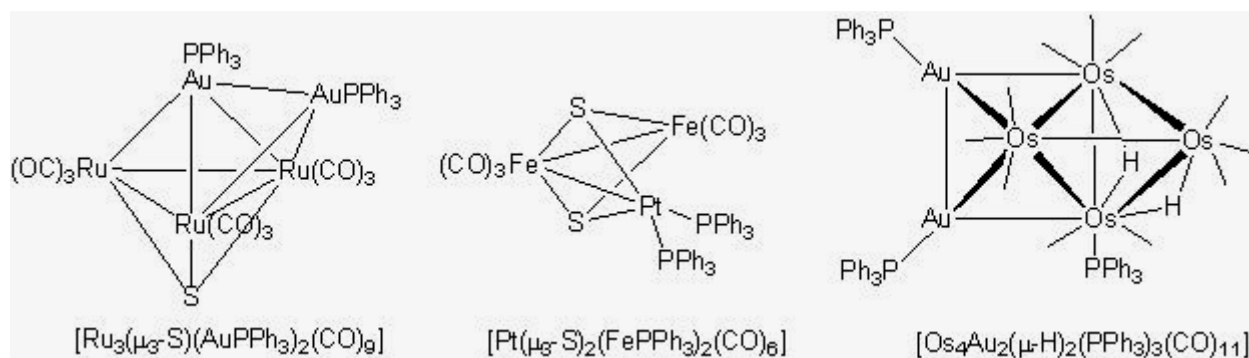


Figura 2.13. Ejemplos de cúmulos heteronucleares.

El interés en los cúmulos heteronucleares se ha atribuido a la polaridad inherente del enlace heterometálico que incrementa la polaridad de la molécula, lo cual puede resultar en un aumento de su actividad catalítica y por lo tanto de un mayor uso en catálisis homogénea. Han sido

estudiados cúmulos heteronucleares que contienen unidades $\text{Au}(\text{PR}_3)$ [20], el interés en ellos se ha atribuido a sus propiedades estructurales novedosas, a la relación de analogía isolobal entre las especies H^+ y $[\text{AuPR}_3]^+$ y a su uso potencial en catálisis homogénea [18]. Algunos ejemplos de catálisis por cúmulos heterometálicos son los que contienen grupos $\text{Au}(\text{PPh}_3)$, como el caso del compuesto $[\text{Os}_4(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ que cataliza la carbonilación oxidativa de la anilina para dar metilfenilcarbamato en metanol con una excelente conversión y selectividad [10,11].

2.9. Analogía isolobal.

El principio de analogía isolobal propuesto por Hoffman y colaboradores [22] es particularmente útil para entender estructuras complicadas y el comportamiento de cúmulos metálicos. Además ésta puede ser útil en ciertos casos como una herramienta predictiva para la síntesis de nuevos compuestos. Hoffman propone que dos especies son isolobales si tienen el mismo número de orbitales de enlace, mismo número de electrones y si la simetría de sus orbitales moleculares frontera, forma y energía son similares [23]. En esta aproximación se introdujo el concepto de fragmentos metálicos del tipo $[\text{ML}_n]$, como $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$. El símbolo para relacionar 2 fragmentos isolobales es una flecha de doble punta con un lóbulo en la parte media, como se muestra en la figura 2.14.

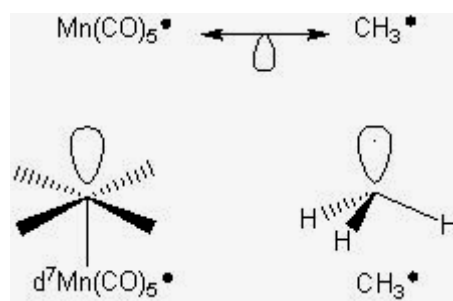


Figura 2.14. Fragmentos isolobales

Existen diferentes tipos de fragmentos que son isolobales entre sí:

- Si un fragmento es isolobal de un fragmento que a su vez es isolobal de un tercero, el primero también es isolobal del último. Por ejemplo $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ son

isoelectronicos de $\text{Mn}(\text{CO})_5^\bullet$ e isolobales de CH_3^\bullet , y, por lo tanto, isolobales de $\text{Mn}(\text{CO})_5^\bullet$ y entre ellos.

- El número cuántico principal influye poco en la forma del orbital de enlace, $\text{Tc}(\text{CO})_5^\bullet$ y $\text{Re}(\text{CO})_5^\bullet$ son también isolobales de CH_3^\bullet .
- Como el ligante Cp es equivalente a 3CO, por ejemplo, $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ es isolobal de $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ y, por tanto, de $\text{Mn}(\text{CO})_5^\bullet$.
- Todos los fragmentos de 17 electrones ML_5 como $\text{Mn}(\text{PR}_3)_5$ son isolobales de $\text{Mn}(\text{CO})_5^\bullet$, figura 2.15.



Figura 2.15. Fragmentos isolobales

El término isolobal no está únicamente reservado a los fragmentos, sino también a complejos constituidos por fragmentos isolobales. Por ejemplo, el ciclopropano es isolobal con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y con el carbeno puente de Herrmann $[\{\text{RhCp}(\text{CO})\}_2(\mu_2\text{-CH}_2)]$ [22], figura 2.16.

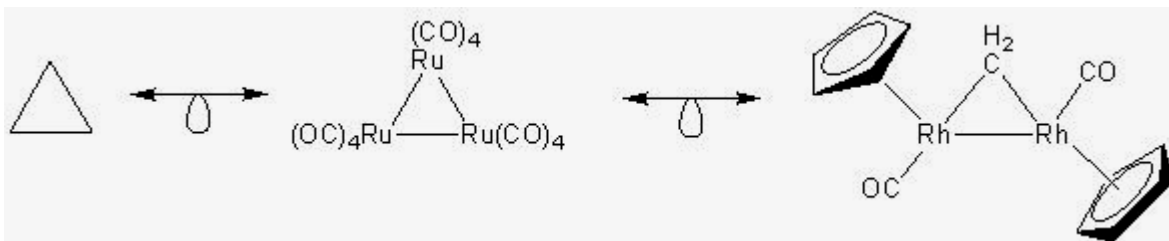


Figura 2.16. Fragmentos isolobales al carbeno de Herrmann.

3. ANTECEDENTES

3.1. Cúmulos heteronucleares de los grupos 8 y 11.

La química de cúmulos metálicos mixtos que contienen Cu, Ag y Au atrajeron considerable interés desde principios del año 1980 y desde entonces se han sintetizado y estudiado un gran número de cúmulos metálicos heteronucleares del grupo 11 [20].

Los complejos de oro son particularmente interesantes debido a que tienen un nivel energético bajo, orbitales desocupados y disponibles que podrían ser atacados nucleofílicamente. Un ligante común en los cúmulos heteronucleares que contienen metales del grupo 1B son las fosfinas del tipo PR_3 que es un ligante donador de 2 electrones.

A pesar de la gran importancia y del interés que se tiene en los cúmulos heteronucleares con metales de transición, son raros los métodos de preparación de dichas especies. Sin embargo hay rutas de preparación aplicables a éstas [20].

3.1.1. Síntesis de cúmulos heteronucleares a partir de precursores aniónicos.

Los cúmulos heteronucleares que contienen $M(PR_3)$ ($M = Cu, Ag, o Au$) ($R =$ alquilo o arilo) fueron sintetizados por tratamiento de un precursor aniónico mono, di, o polinuclear, con complejos de este tipo $[MX(PR_3)]$ ($X = Cl, Br, I$).

Nyholm describió el primer ejemplo de un cúmulo metálico con Au que fue preparado por tratamiento de un anión $[Fe(CO)_4]^{2-}$ con el complejo $[AuCl(PPh_3)]$, para dar el siguiente compuesto: $[Fe(AuPPh_3)_2(CO)_4]$, ver figura 3.1.

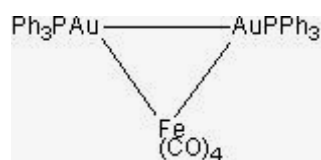
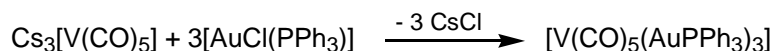


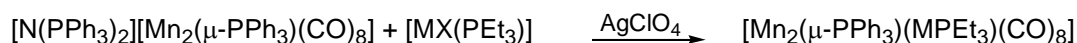
Figura 3.1. Estructura del cúmulo heteronuclear $[Fe(AuPPh_3)_2(CO)_4]$.

Algunos ejemplos de productos principales de reacciones entre complejos $[MX(PR_3)]$ y compuestos aniónicos.

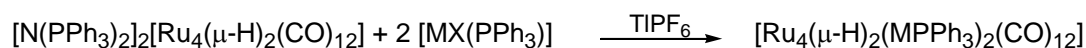
- 2 o 3 fragmentos de $AuPR_3$ pueden ser adicionadas a un complejo aniónico monomérico, de acuerdo a:



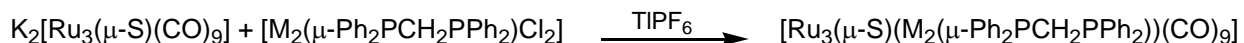
- Un fragmento de MPR_3 , ($M = Cu$ o Au , $X = I$; $M = Au$, $X = Cl$) puede ser adicionado a un complejo aniónico dimérico.



- 2 grupos MPR_3 , ($M = Cu$ o Au , $X = Cl$; $M = Ag$, $X = I$) pueden ser introducidos en un cúmulo dianiónico ya formado.



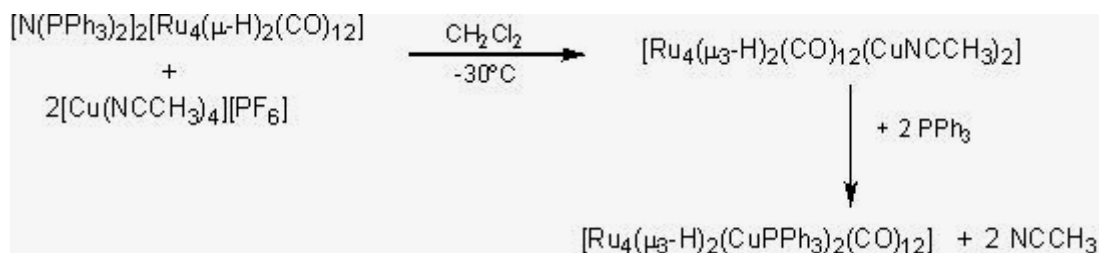
- Una unidad de $M_2(\mu-L)$ ($M = Au$ o Cu ; $\mu-L$ = ligantes bidentados como fosfinas o arsinas) puede ser introducida en un cúmulo dianiónico ya formado.



- 2 grupos MPR_3 ($M = Cu$, $M' = Ag$ o Au ; $M = Ag$, $M' = Au$; $X = Cl$ o I) que contengan 2 metales diferentes pueden ser introducidos en un cúmulo dianiónico formado.

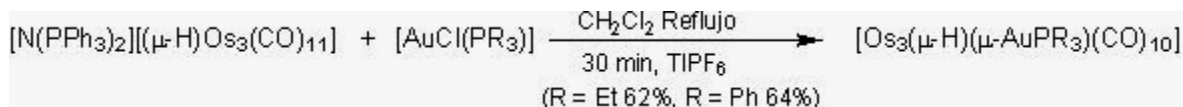


Salter y colaboradores [24] han utilizado la labilidad del ligante $NCCH_3$ en cúmulos metálicos mixtos y proponen una ruta de síntesis versátil para especies que contienen uno o dos fragmentos de $Cu(PR_3)$. La síntesis involucra primero la incorporación de una o dos unidades $Cu(NCCH_3)$ dentro de un cúmulo mono o dianiónico usando $[Cu(NCCH_3)][PF_6]$ para formar el cúmulo activado $[Ru_4(\mu_3-H)_2(CO)_{12}(CuNCCH_3)_2]$ que posteriormente reacciona con el ligante trifenilfosfina para obtener el cúmulo $[Ru_4(\mu_3-H)_2(CO)_{12}(CuPPh_3)_2]$, como se muestra en el esquema 3.1.



Esquema 3.1. Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\text{CuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}]$ mediante la incorporación de unidades de $\text{Cu}(\text{NCCH}_3)$.

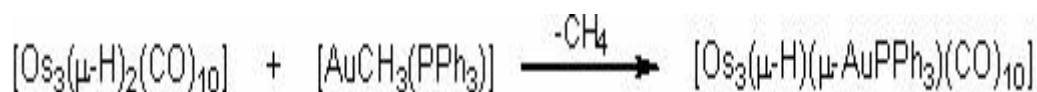
Johnson y colaboradores describieron un método alternativo para sintetizar cúmulos mixtos de Os-Au [18]. Como se mencionó un halogenuro puede ser desplazado de un complejo mononuclear por reacción con un cúmulo aniónico, o de manera similar por la reacción de un catión mononuclear con un cúmulo aniónico, de tal forma que la reacción de $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{11}]$ con $[\text{AuClPR}_3]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$) en reflujo de CH_2Cl_2 lleva a la formación del complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{AuPR}_3)(\text{CO})_{10}]$ como único producto neutro. La inclusión de la sal TIPF_6 en la reacción aumenta considerablemente el rendimiento, por la remoción del ión Cl , ver esquema 3.2.



Esquema 3.2. Preparación del cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-AuPR}_3)(\text{CO})_{10}]$ usando precursores aniónicos [18].

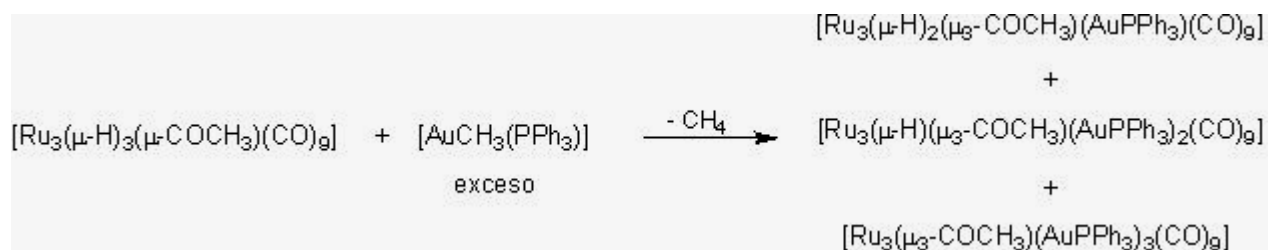
3.1.2. Síntesis de cúmulos heteronucleares a partir de precursores neutros [20].

Stone y colaboradores [25] describieron un método para introducir fragmentos de AuPR_3 en cúmulos neutros, el cual involucra reacciones de condensación entre un cúmulo que contiene ligantes hidruro y el complejo $[\text{AuCH}_3(\text{PR}_3)]$, con eliminación de metano, ver esquema 3.3.



Esquema 3.3. Reacción de condensación entre el cúmulo insaturado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ y el complejo $[\text{AuCH}_3(\text{PR}_3)]$.

Además se ha llevado a cabo la preparación de cúmulos metálicos mixtos que incluyen dos o tres fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ a partir del complejo $[\text{AuCH}_3(\text{PPh}_3)]$, como se muestra en el esquema 3.4 [26].



Esquema 3.4. Reacción de condensación entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-COCH}_3)(\text{CO})_9]$ y el complejo $[\text{AuCH}_3(\text{PR}_3)]$.

La reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ o SCN) también lleva a la formación de cúmulos estables del tipo $[\text{Os}_3(\mu\text{-X})(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ [27]. Estos cúmulos metálicos mixtos son sistemas saturados con cada átomo de Os obedeciendo la regla de los 18 electrones. Datos preliminares de rayos-X en los derivados de Cl y Br muestran que el cúmulo consiste de un arreglo triangular de 3 átomos de Os, en donde los grupos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ y el halógeno se encuentran coordinados de forma puente a dos átomos de Os.

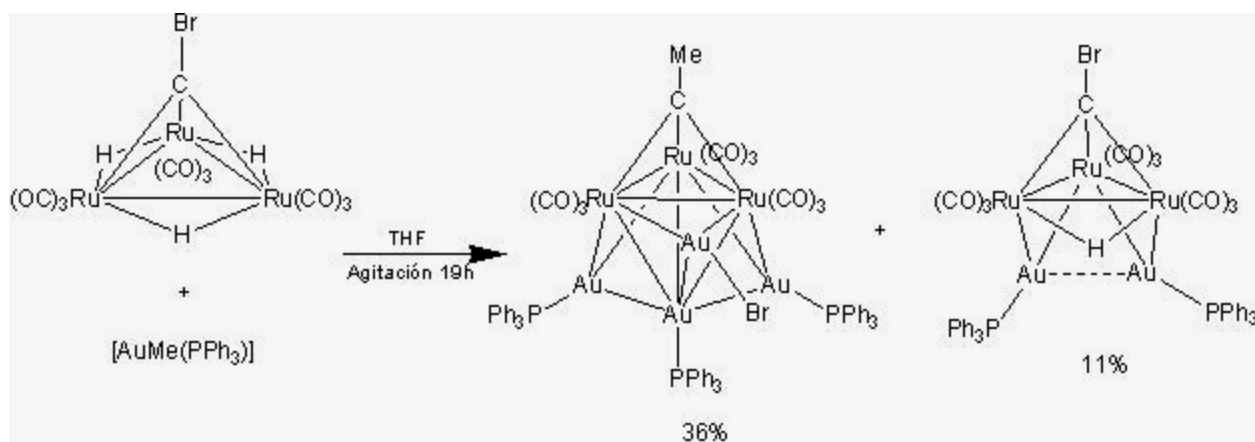
También se han llevado a cabo reacciones de adición oxidativa para la síntesis de cúmulos heteronucleares con metales del grupo 11 [20]. Las reacciones de adición oxidativa no siempre producen solo el producto esperado, por ello, Bruce y colaboradores [28] mostraron otro tipo de reacción entre un cúmulo y un complejo vía adición oxidativa y migración de hidrógenos que proporcionan productos con un alto rendimiento, como el ejemplo mostrado en el esquema 3.5.



Esquema 3.5. Reacción de adición oxidativa para la síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Os}_3(\mu\text{-CH=CHC}_6\text{F}_5)_2(\text{MPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$.

3.1.3. Síntesis de cúmulos heteronucleares a partir de precursores que contienen hidruros.

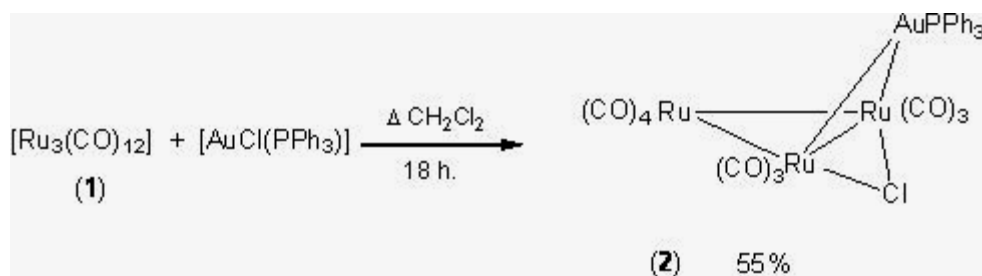
Uno de los principales métodos usados para reemplazar átomos de H por fragmentos de AuPR_3 es la desprotonación de los cúmulos, con la eliminación de las especies hidruro mediante el empleo de bases como NaOCH_3 , KO^tBu o LiBu , y la adición de especies $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ o $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$. A través de esta técnica, Bruce y colaboradores prepararon el primer cúmulo de metales de transición con Au en 1964 [29]. Ellos llevaron a cabo la reacción entre el compuesto $[\text{AuCH}_3(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CBr})(\text{CO})_9]$ para dar como producto un cúmulo heptanuclear $[\text{Au}_4\text{Ru}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)(\text{Br})(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_9]$ con una estructura de pirámide trigonal Au/Ru₃/Au con dos gupos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ y un ligante CCH₃ coordinado de forma puente a las caras del cúmulo. En esta reacción se obtuvo también el análogo isolobal del cúmulo de partida, por el reemplazo de dos de los tres átomos $\mu\text{-H}$ por grupos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]$, en donde se observa que existe una interacción débil Au-----Au, como se muestra en el esquema 3.6.



Esquema 3.6. Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CBr})(\text{CO})_9]$ y el fragmento isolobal $[\text{AuCH}_3(\text{PPh}_3)]$ [29].

3.2. Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ (**2**).

Bonnet y colaboradores [5] llevaron a cabo la síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ a partir del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ con un rendimiento del 55%, esquema 3.7. El cúmulo adopta un esqueleto metálico con arreglo de “mariposa” con el átomo de Au ocupando una de las alas de la mariposa. En términos de analogía isolobal la estructura molecular es similar a la del hidruro metálico $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})(\text{CO})_{10}]$ con un ligante hidruro puente reemplazando al grupo $[\text{AuPPh}_3]$.



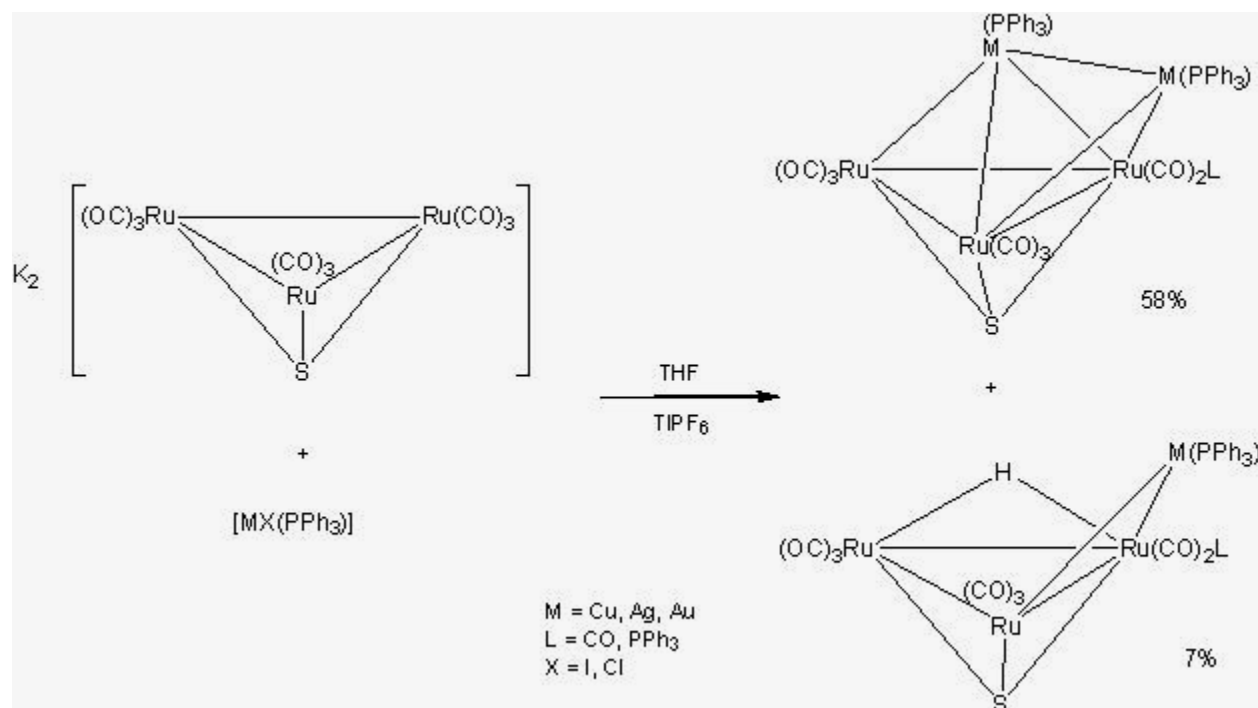
Esquema 3.7. Reacción de sustitución entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el complejo $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ [5].

Se llevaron a cabo estudios de estabilidad térmica para este compuesto, los cuales muestran que al realizar la termólisis de **2** en reflujo de ciclohexano por 24 h, se observa la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_8]$ como producto mayoritario, en donde se ha perdido el átomo de Au del cúmulo y la fosfina se encuentra directamente coordinada a los átomos de rutenio, además se observan trazas del compuesto análogo isolobal $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ [5].

3.3. Cúmulos heteronucleares que contienen azufre en su estructura.

Salter y colaboradores [30] han estudiado las estructuras y propiedades químicas de cúmulos heteronucleares que contienen fragmentos MPR_3 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $\text{R} =$ alquil o aril) por lo que han descrito la reacción entre el cúmulo $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$ que contiene un heteroátomo coordinado como S con $[\text{MX}(\text{PPh}_3)]$. Esta reacción lleva a la formación de una mezcla de

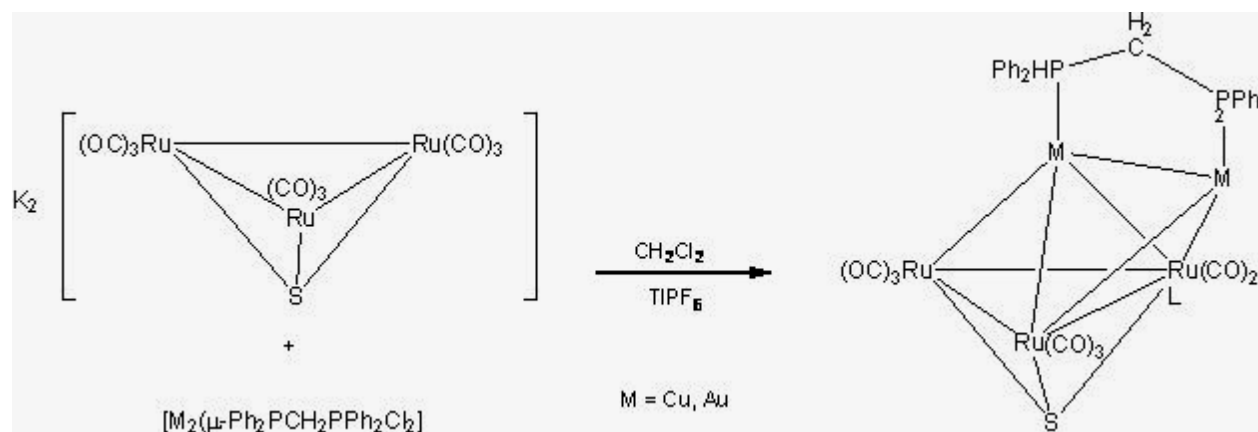
compuestos, $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_7\text{L}]$, $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})(\text{MPPh}_3)(\text{CO})_8\text{L}]$ y $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\text{MPPh}_3)_2(\text{CO})_8\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}$ o PPh_3). Mediante un estudio por difracción de Rayos X [20,30], se determinó que el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\text{AuPPh}_3)_2(\text{CO})_8\text{L}]$ presenta un esqueleto metálico con una geometría bipirámide trigonal, con un átomo de Au ocupando un sitio ecuatorial y el otro en un sitio axial y el cúmulo tetranuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8\text{L}]$ exhibe un esqueleto metálico con arreglo de “mariposa” con el átomo de Au ocupando una posición en una de las alas de la misma, como se muestra en el esquema 3.8. Además estudios de RMN muestran que en solución a diferentes temperaturas, los cúmulos pentanucleares $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\text{AuPPh}_3)_2(\text{CO})_8\text{L}]$ experimentan un comportamiento dinámico involucrando un intercambio de los átomos de Au entre las dos posiciones axial y ecuatorial.



Esquema 3.8. Reacción entre el cúmulo $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$ y el complejo $[\text{AuX}(\text{PPh}_3)]$ [30].

Se ha encontrado que las estructuras y el comportamiento dinámico de este tipo de cúmulos es afectado cuando dos átomos metálicos están unidos por una fosfina bidentada. Por lo cual se llevaron a cabo estudios para la síntesis de los cúmulos pentanucleares de $[\text{M}_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_9]$ ($\text{M} = \text{Cu, Au}$) entre la reacción $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$ y $[\text{M}_2(\mu\text{-$

$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{Cl}_2$] usando TIPF_6 . Estudios de difracción de rayos X en las especies pentanucleares que contienen fosfinas bidentadas como Cu_2Ru_3 y su análogo Au_2Ru_3 revelan dos diferentes estructuras metálicas. El cúmulo de Cu tiene una geometría de bipirámide trigonal, con una de las dos fosfinas puente a los átomos de Cu ocupando un sitio ecuatorial y el otro en un sitio axial, esquema 3.9. En la especie de Au la estructura metálica es un intermediario entre una bipirámide trigonal y una pirámide de base cuadrada [30].



Esquema 3.9. Reacción entre el cúmulo $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$ y el complejo $[\text{M}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{Cl}_2)]$ [30].

En comparación existe un menor número de cúmulos heteronucleares que contienen 3 unidades ML respecto de los que contienen 1 o 2 unidades ML. Los compuestos que contienen 3 unidades AuPR_3 pueden ser clasificados en 3 tipos de estructuras [20]:

- Cúmulos que contienen fragmentos AuPR_3 en 3 de las caras de un tetraedro de átomos metálicos, ver Figura 3.2a.
- Cúmulos que contienen una estructura tetraédrica, en donde los 3 fragmentos AuPR_3 se encuentran en 3 de los vértices del mismo, Figura 3.2b.
- Cúmulos que contienen una estructura plana o casi plana, en donde los 3 fragmentos AuPR_3 se encuentran en 3 de los vértices del mismo, figura 3.2c.

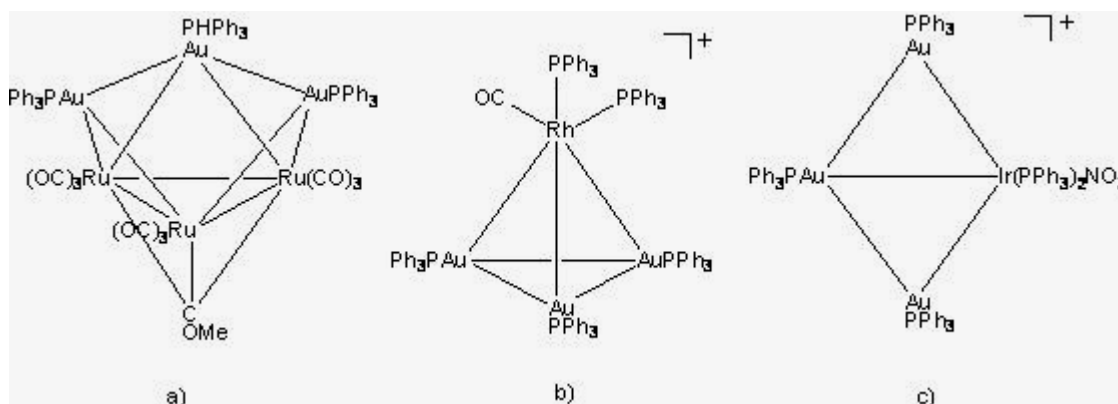


Figura 3.2. Cúmulos heteronucleares que contienen 3 unidades ML. a) $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-COMe})(\text{AuPPh}_3)_3(\text{CO})_9]$, b) $[\text{Au}_3\text{Rh}(\mu\text{-H})(\text{PPh}_3)_5(\text{CO})]^+$ y c) $[\text{Au}_3\text{Ir}(\text{PPh}_3)_5(\text{NO}_3)]^+$.

3.4. Ligantes mercaptoaminas y piridinas y su reactividad con cúmulos metálicos.

El tautomerismo tiona-tiol de la 4 mercaptopiridina (4-pyS) ha sido estudiado anteriormente y se ha demostrado que solo la forma tiona existe en estado sólido [31], figura 3.3.

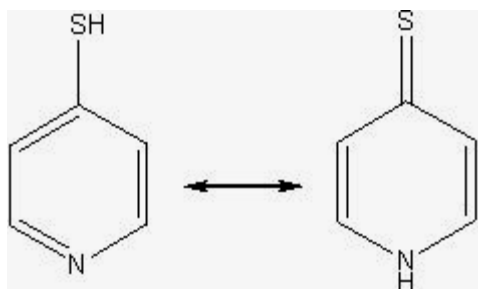


Figura 3.3. Tautomerismo tiona-tiol de la 4 mercaptopiridina.

Recientemente Vittal y colaboradores [32] describieron que la 4-pyS presenta polimorfismo debido a interacciones $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{S}$. El polimorfismo puede ser definido como la existencia de un compuesto en más de una estructura cristalina. En general, las estructuras polimorfas dependen de un balance delicado de diferentes tipos de interacciones supramoleculares. Ellos observaron que este ligante puede tener un proceso de tautomerización en etanol a dos temperaturas diferentes que lleva a la formación de 2 polimorfos. En el polimorfo 1, obtenido en reflujo de etanol, las moléculas son arregladas en una conformación helicoidal a través de enlaces

hidrógeno N—H•••S, figura 3.4; mientras que, el polimorfo 2 presenta una cadena en forma de zig-zag en la cual se observan enlaces N—H•••S y puede ser obtenido a partir de una mezcla de EtOH-Et₂O a 5 °C, o también a partir de una solución de tolueno [31], figura 3.4.

Los enlaces de hidrógeno C—H•••S entre las cadenas vecinas y las interacciones π ••• π entre los anillos de la 4-piridintiona de hélices adyacentes (izquierda y derecha) estabilizan a la estructura 1 y hacen una diferencia significativa entre las 2 estructuras [32].

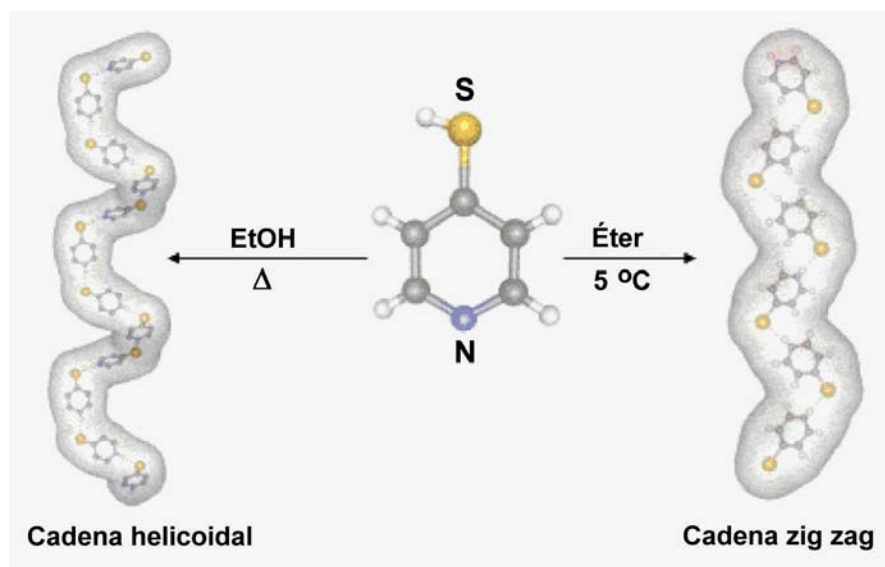


Figura 3.4. Esquema de dos diferentes polimorfos de 4-mercaptopiridina.

Se han realizado estudios de reactividad de compuestos de metales de transición con ligantes tiolato o mercaptoamino que pueden presentar características electrónicas importantes y necesarias en la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares [3,33].

Para la fabricación de este tipo de dispositivos, sensores y material óptico es necesaria la presencia de capas inorgánicas formadas por moléculas de tamaño moderado, que se caracterizan por una fuerte transferencia de carga a través de la molécula, o que tenga una deslocalización electrónica importante en ella. Para ello se requieren moléculas que tengan una fuerte afinidad por superficies metálicas como los tiolatos RS^- , los cuales se han estudiado con el uso de los derivados fenilnetinilenos que tiene propiedades de transporte electrónico [33].

Se ha comprobado que compuestos de Fe y Ru mononucleares que contienen el ligante 4-mercaptopiridina presentan características de deslocalización electrónica y pueden coordinarse a superficies metálicas de oro, a través del átomo de azufre formando una monocapa o arreglo ordenado de moléculas (SAM), condición indispensable en la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares [3].

Nogueira y colaboradores determinaron que los compuestos $[(CN)_5M(pyS)]^{4+}$, M = Fe y Ru, forma monocapas estables en superficies de oro. El ligante 4-pyS se coordina al centro metálico a través del átomo de nitrógeno del anillo de la piridina, figura 3.5. Una vez coordinado el ligante a los centros metálicos de Ru(II) y Fe(II) el átomo de azufre del ligante tiolato de la piridina queda disponible para ser adsorbido en la superficie de oro. La funcionalidad de una variedad de monocapas inorgánicas formadas por moléculas de tamaño moderado, las cuales son caracterizadas por transferencia de carga intramolecular ha sido una demanda en la fabricación de dispositivos electrónicos, sensores y material óptico [3].

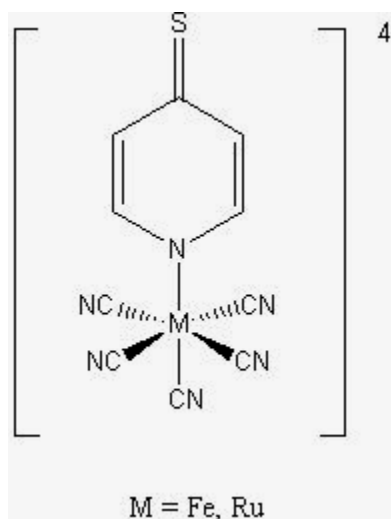


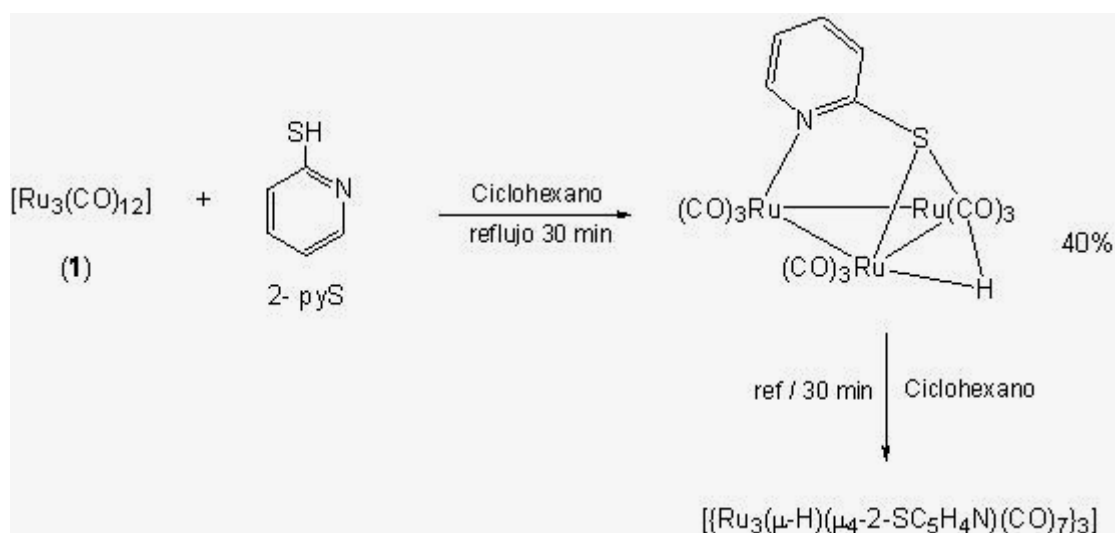
Figura 3.5. Representación de la estructura del complejo iónico $[M(CN)_5(pyS)]^{4+}$ [3].

Por otro lado, el ligante 2-mercaptopiridina (2-pyS) puede enlazarse a [34]:

- un átomo metálico a través del átomo de S (donando 1 electrón) o a través de ambos átomos de S y N (donando 3 electrones).

- dos átomos metálicos a través de solo el átomo de S (donando 3 electrones) o a través de ambos heteroátomos en diferentes modos (donando 3 o 5 electrones).
- tres átomos metálicos a través de ambos heteroátomos (donando 5 electrones).

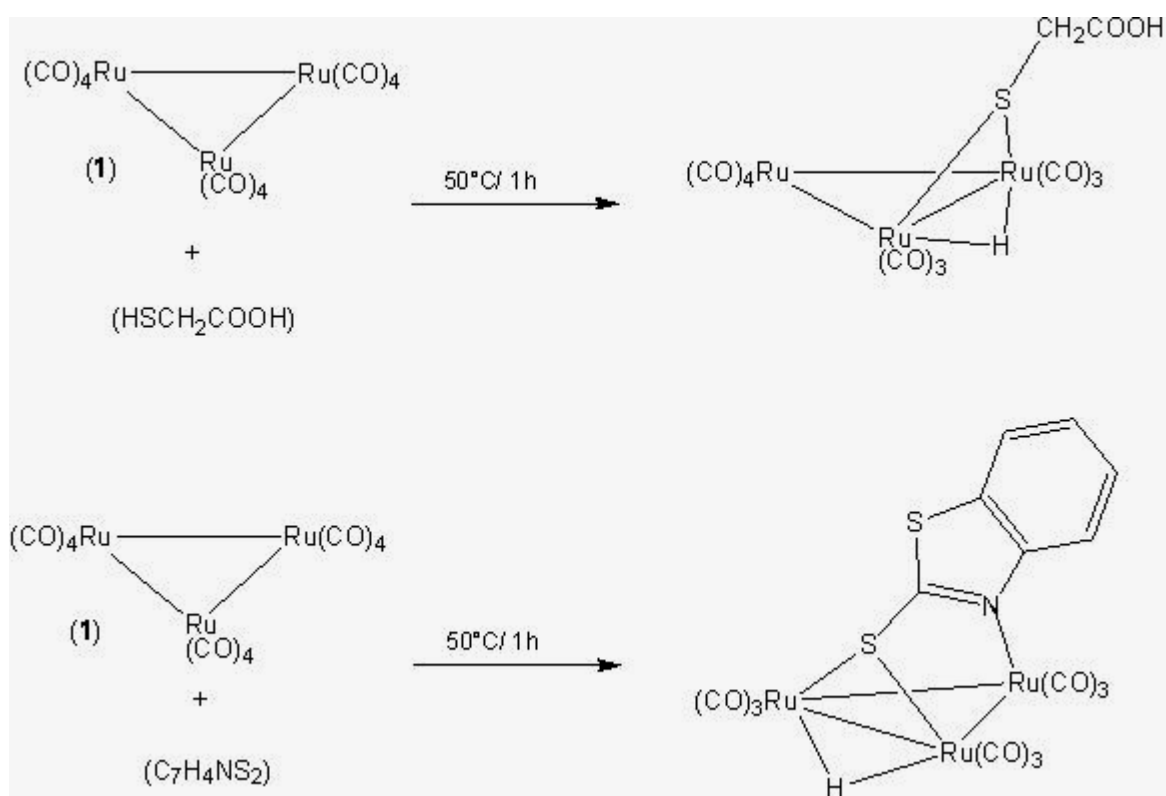
En la literatura son pocos los ejemplos descritos de cúmulos trinucleares del grupo 8 con ligantes mercaptoaminas. Uno de estos ejemplos fue descrito por Deeming y colaboradores [34], los cuales llevaron a cabo la reacción entre el cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligante 2-pyS obteniendo al cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-2-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_9]$ en el cual se observa la coordinación del ligante de manera puente a los tres átomos metálicos, a través de ambos heteroátomos del ligante, además se observó que si el tiempo de reacción se prolonga se tiene la trimerización del producto obtenido, esquema 3.10.



Esquema 3.10. Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligante 2-mercaptopiridina [34].

Jeannin y Lavigne [35] estudiaron la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 2 ligantes que contienen azufre, el ácido mercaptoetanoico y mercaptobenzotiazol, en los cuales podría ocurrir una posible competencia por la coordinación al centro metálico entre los átomos donadores del ligante S, N, y/o O. La reacción entre el cúmulo trinuclear y el ácido mercaptoetanoico llevó a la formación de la especie trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-SCH}_2\text{COOH})(\text{CO})_{10}]$, ver esquema 3.11, esta reacción fue llevada a cabo bajo condiciones suaves para evitar la descomposición del cúmulo. El

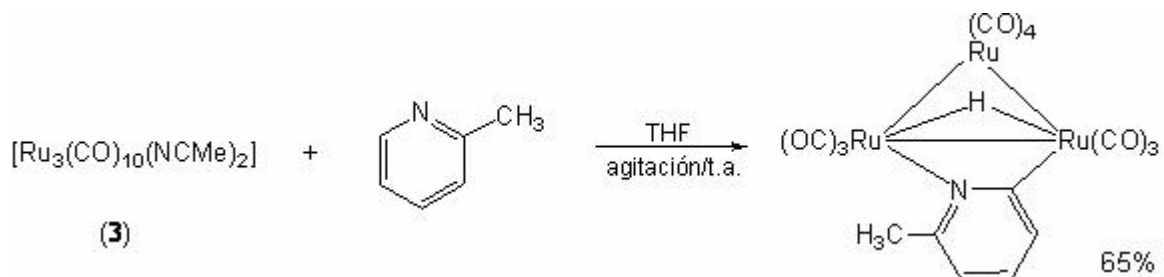
compuesto obtenido muestra la coordinación del átomo de S de manera puente a dos centros metálicos, de acuerdo con el modelo propuesto por Lewis y colaboradores para derivados tiolato. Las mismas condiciones de reacción fueron aplicadas a la reacción con el mercaptobenzotiazol, lo que llevó a la formación del nuevo complejo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-SNSC}_7\text{H}_4)(\text{CO})_9]$ en el cual se observó que uno de los átomos de S se enlaza puente a dos átomos de Ru y además se tiene la coordinación del átomo de N al tercer átomo de Ru, ver esquema 3.11, en ambos casos se observa también la ruptura del enlace S-H para llevar a la formación de una especie hidruro puente a dos átomos metálicos.



Esquema 3.11. Reacción entre el cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y los ligantes ácido mercaptoetanoico y mercaptobenzotiazol [35].

Entre otros tipos de reacciones se encuentran las reacciones de ortometalación, las cuales son llamadas de esta forma ya que se observa en el ligante la ruptura del enlace C-H en posición *orto* en un sistema heteroaromático, como en los derivados de piridinas, para dar la coordinación del átomo de C a un centro metálico con la formación de un hidruro puente. Este tipo de reacciones

lleva a la formación de cúmulos de tipo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\text{L})]$ ($\text{L} = 2\text{-}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$, $3\text{-}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$, $4\text{-}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). Estos compuestos han sido preparados por la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ con ligantes heterocíclicos donadores, usando condiciones suaves de reacción, como la 2-, 3- y 4-metilpiridina, lo que ha permitido la síntesis de cúmulos de rutenio ciclometalados. En el esquema 3.12 se muestra un ejemplo con la 2-metilpiridina, en donde se observa la coordinación de la metilpiridina a través del átomo de N y el carbono *orto* a este [19].



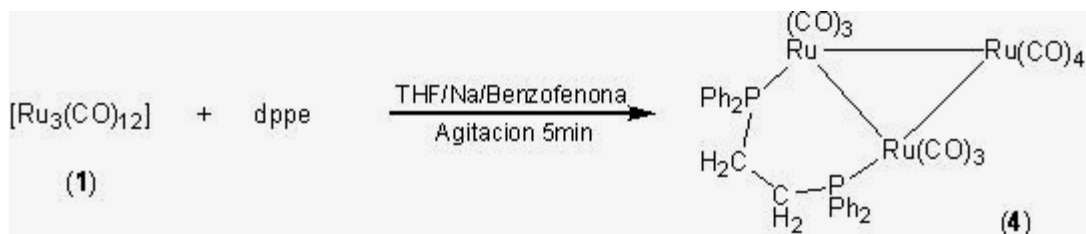
Esquema 3.12. Reacción de ortometalación entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y la 2-metilpiridina [19].

Algunos de los estudios en cúmulos metálicos carbonílicos involucran reacciones de sustitución de carbonilos por diferentes ligantes. Entre los más estudiados están las fosfinas de todo tipo. La habilidad de un cúmulo metálico para transformar una fosfina coordinada por la activación de los enlaces C-H y C-P, ha sido ampliamente documentada desde 1972 [17].

La activación de ligantes conteniendo fosfinas promovidas por cúmulos metálicos es un ejemplo en donde se necesita la participación de un centro metálico adyacente. El estudio de los pasos básicos involucrados en tales transformaciones es importante en el conocimiento de las reacciones de cúmulos.

Por otra parte, en la literatura [36] se ha encontrado que mediante un método catalítico es posible llevar a cabo la coordinación de fosfinas a través del átomo de fósforo al cúmulo metálico, por ejemplo, la forma de preparar al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ ($\text{dppe} = 1,2$ bis(difenilfosfino)etano), requiere el empleo de un catalizador de benzofenona/sodio en

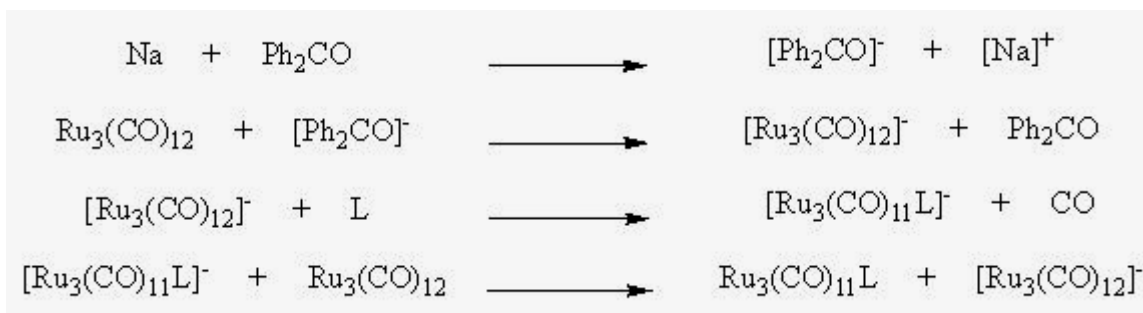
tetrahidrofurano ($\text{Ph}_2\text{CO}/\text{Na}/\text{THF}$), en donde la especie activa es un radical aniónico del tipo $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$, esquema 3.13.



Esquema 3.13. Reacción entre el cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y la dppe vía catalítica [36].

La reactividad entre cúmulos metálicos de rutenio con fosfinas bidentadas como la dppe se ha estudiado ampliamente. Entre las más importantes se han descrito las reacciones de sustitución de CO y el estudio de las propiedades quelatantes o puente de estas fosfinas.

Se ha observado que la reacción vía radicales libres es más selectiva, el mecanismo vía radiales libres ha sido propuesto por Bruce y colaboradores, ver esquema 3.14 [37]. Este mecanismo involucra la transferencia de un electrón del Na metálico a la benzofenona, lo que lleva a la formación del radical aniónico de ésta, con la posterior transferencia del electrón al cúmulo metálico y la formación de la especie radical aniónica del cúmulo.



Esquema 3.14. Mecanismo vía radicales libres de la reacción entre el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y un ligante donador L (L = dppe) [37].

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis de cúmulos hetero y homonucleares de rutenio y oro que contengan al ligante 4-mercaptopiridina en su estructura, a través de la síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) (dppe=1,2-bis(difenilfosfino)etano), para estudiar el enlace formado entre los metales de transición y los heteroátomos en el ligante.

4.2. Objetivos particulares

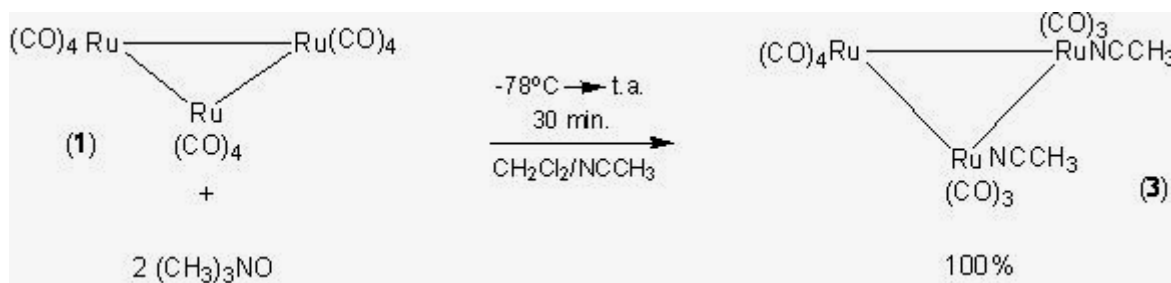
1. Sintetizar el compuesto heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**) a partir del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ bajo condiciones de reacción suaves.
2. Estudiar la reactividad del cúmulo heteronuclear **2** con el ligante 4-mercaptopiridina (4-pyS), para obtener el cúmulo sustituido $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_{10}]$ (**5**).
3. Sintetizar el cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) (dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano) a partir del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligante dppe mediante la utilización de un catalizador.
4. Estudiar la reactividad del cúmulo heteronuclear **4** con el ligante 4-mercaptopiridina (4-pyS), para obtener el cúmulo sustituido $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_8(\text{dppe})]$ (**10**).
5. Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales como Espectroscopía Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , además de Difracción de Rayos X de monocristal cuando sea posible.

5. DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta la síntesis de los cúmulos heteronucleares $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**), pruebas de estabilidad térmica y reacciones de protonación e hidrogenación para el compuesto **5**; así como la síntesis de los compuestos homonucleares $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_8(\text{dppe})]$ (**10**) y el análisis espectroscópico y estructural de los compuestos obtenidos.

5.1. Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**).

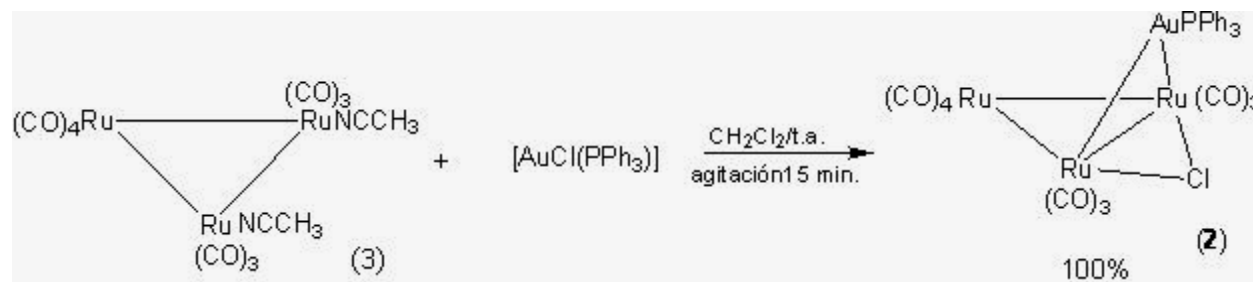
Para realizar la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**) se preparó el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CNMe}_3)_2]$ bajo las condiciones de reacción descritas en la literatura [38], como se muestra en el esquema 5.1. La síntesis del compuesto **3** permitió el empleo de condiciones de reacción más suaves que las descritas para la síntesis del compuesto **2** [5].



Esquema 5.1. Esquema de reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y el $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ para formar el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CNMe}_3)_2]$ (**3**).

Una vez sintetizado el compuesto **3** se adicionó *in situ* al compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y se dejó agitado por 15 min. Posteriormente por cromatografía en capa fina (CCF) se observó la transformación cuantitativa del compuesto **3** (color amarillo) al compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**) (color morado). El exceso de óxido de trimetilamina se conservó para obtener una reacción cuantitativa. En **2** se propone que se ha llevado a cabo la sustitución de los grupos NCCH_3 por los fragmentos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ y Cl^- . Estos fragmentos se coordinan de manera puente al mismo enlace

Ru-Ru, como se muestra en el esquema 5.2. Lo anterior se propone en base a la caracterización espectroscópica y por comparación con la literatura [5].



Esquema 5.2. Reacción entre el cúmulo $[Ru_3(CO)_{10}(NCCCH_3)_2]$ (3) y el compuesto $[AuCl(PPh_3)]$.

5.2. Caracterización espectroscópica de $[Ru_3(\mu-Cl)(\mu-AuPPh_3)(CO)_{10}]$ (2).

Las bandas de vibración en la zona carbonílica del espectro de IR del compuesto 2 se muestran en la tabla 5.1, en donde se observaron solo bandas de vibración para carbonilos en posición terminal.

Al comparar con el compuesto análogo $[Os_3(\mu-Cl)(\mu-AuPPh_3)(CO)_{10}]$ se observó una similitud en la simetría de las bandas de vibración, lo que sugiere la semejanza estructural entre estos compuestos.

Tabla 5.1. Bandas de vibración en la zona de carbonilos del compuesto 2.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (CO) cm^{-1}
$[Ru_3(\mu-Cl)(\mu-AuPPh_3)(CO)_{10}]$ (2)	2090(m), 2036(mf), 2006(mf), 1987(f, h), 1960(f, h).
$[Os_3(\mu-Cl)(\mu-AuPPh_3)(CO)_{10}]^*$	2095(m), 2040(mf), 2008(mf), 1980(f), 1961(f).

* [39,40]. (m) media, (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (h) hombro.

En la tabla 5.2 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de 1H , ^{31}P y ^{13}C para el compuesto 2. En el espectro de RMN de 1H del compuesto 2 a temperatura ambiente se observó una señal múltiple en 7.48 ppm correspondiente a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina.

Tabla 5.2. Datos de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **2**.

compuesto	^1H δ (ppm)	^{31}P δ (ppm) J (Hz)	^{13}C - ^{31}P δ (ppm) J (Hz)	
2	7.48 (m) Ph	71.2 (s) $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 46.9$ $^1\Delta^{13/12}\text{C} = -42.8$ ppb	208.4 CO	134.0 (d) Co
			205.0 CO	$^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 14.6$
			203.6 CO	131.4 (d) Cp
			196.0 CO (d)	$^4\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 2.3$
			$^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 13.8$	131.2 (d) Ci
			194.2 CO	$^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 46.9$
			191.2 CO	129.3 (d) Cm
				$^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 10.8$

(s) simple, (d) doble, (m) múltiple, Ph fenilo, *o* orto, *m* meta, *p* para, *i* ipso.

El espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **2** a temperatura ambiente, figura 5.1, muestra una señal simple en 71.2 ppm, la cual está a frecuencias mayores respecto a la del compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ($\delta = 33.8$ ppm) lo que indica la coordinación del fragmento AuPPh_3 a los átomos de Ru. Además en el espectro se observan las señales correspondientes al acoplamiento ^{31}P - ^{13}C , estas señales presentan un efecto isotópico carbono-13/carbono-12 sobre la señal de ^{31}P por lo cual se encuentran distribuidas asimétricamente alrededor de dicha señal.

Fue posible determinar el desplazamiento isotopomérico ($^n\Delta^{13/12}\text{C}$), el cual se refiere a la diferencia del desplazamiento químico entre los dos isótopos, en donde n es el número de enlaces a los cuales presenta acoplamiento. De acuerdo a la literatura [41,42], el efecto isotópico refleja los cambios rotacionales y vibracionales en la molécula, los cuales no pueden ser evaluados independientemente; para el compuesto **2** el $^1\Delta^{13/12}\text{C}$ presentó un valor de -42.8 ppb.

En el espectro de RMN de ^{13}C a temperatura ambiente del compuesto **2** en solución, figura 5.2, se observaron cuatro señales dobles que corresponden a los carbonos *orto*, *meta*, *para* e *ipso* de los tres anillos aromáticos de la PPh_3 , los cuales son equivalentes. Las señales dobles se deben al

acoplamiento con ^{31}P a 1, 2, 3 y 4 enlaces. También se observan 6 señales para los carbonilos metálicos, figura 5.3, en el intervalo esperado para grupos CO terminales en cúmulos metálicos, por simetría estas señales corresponden a 6 diferentes tipos de ligantes CO, etiquetados como 1, 2, 3, 4, 5 y 6. sin embargo, no fue posible asignar inequívocamente todas las señales que corresponderían a las 6 señales observadas en el espectro, pero sí se puede asignar que la señal doble en 196.0 ppm con acoplamiento $^3J_{\text{C}-^{31}\text{P}}$ corresponde al $\text{CO}_{(2)}$ y ocuparía la posición *trans* al átomo de Au, las señales en 191.2 y 203.6 ppm corresponden a los $\text{CO}_{(1)}$ y $\text{CO}_{(3)}$ y las señales restantes en 194.2, 205.0, 208.4 ppm corresponden a los $\text{CO}_{(4)}$, $\text{CO}_{(5)}$, $\text{CO}_{(6)}$ debido a la intensidad relativa de las señales de ^{13}C .

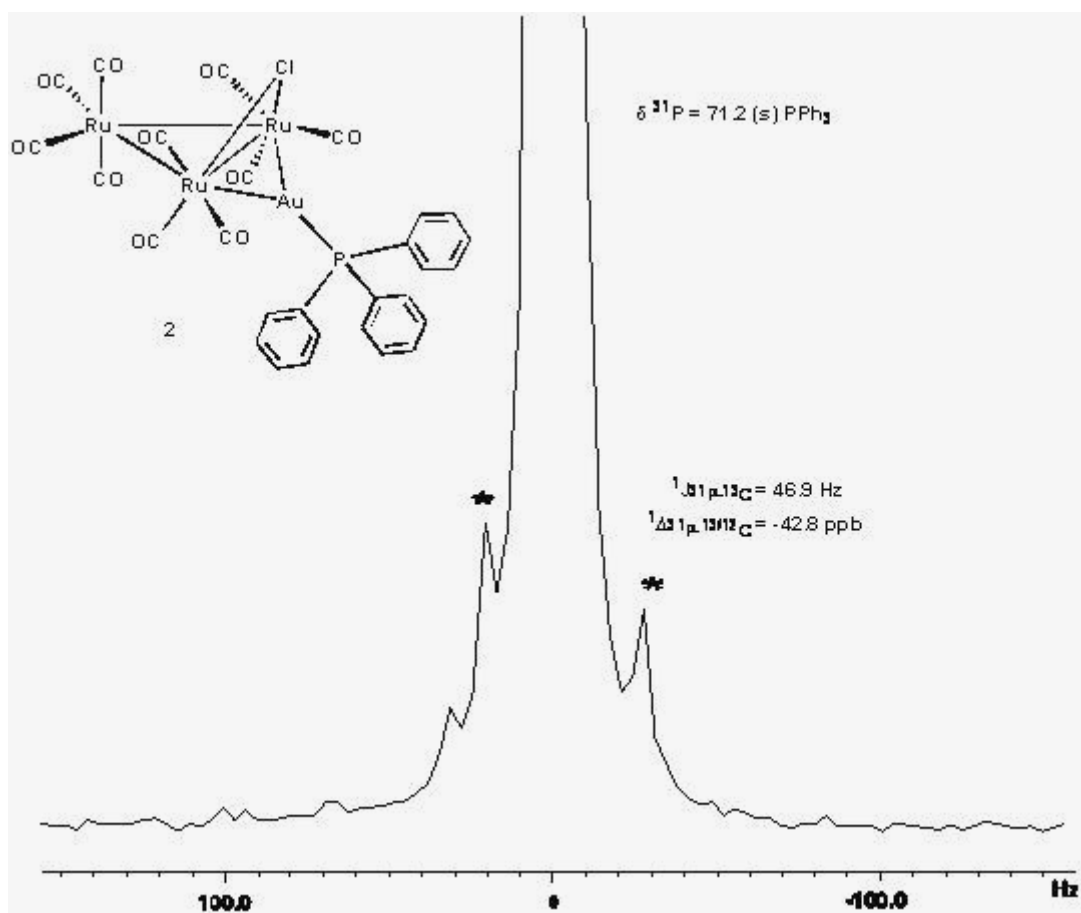


Figura 5.1 Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**).

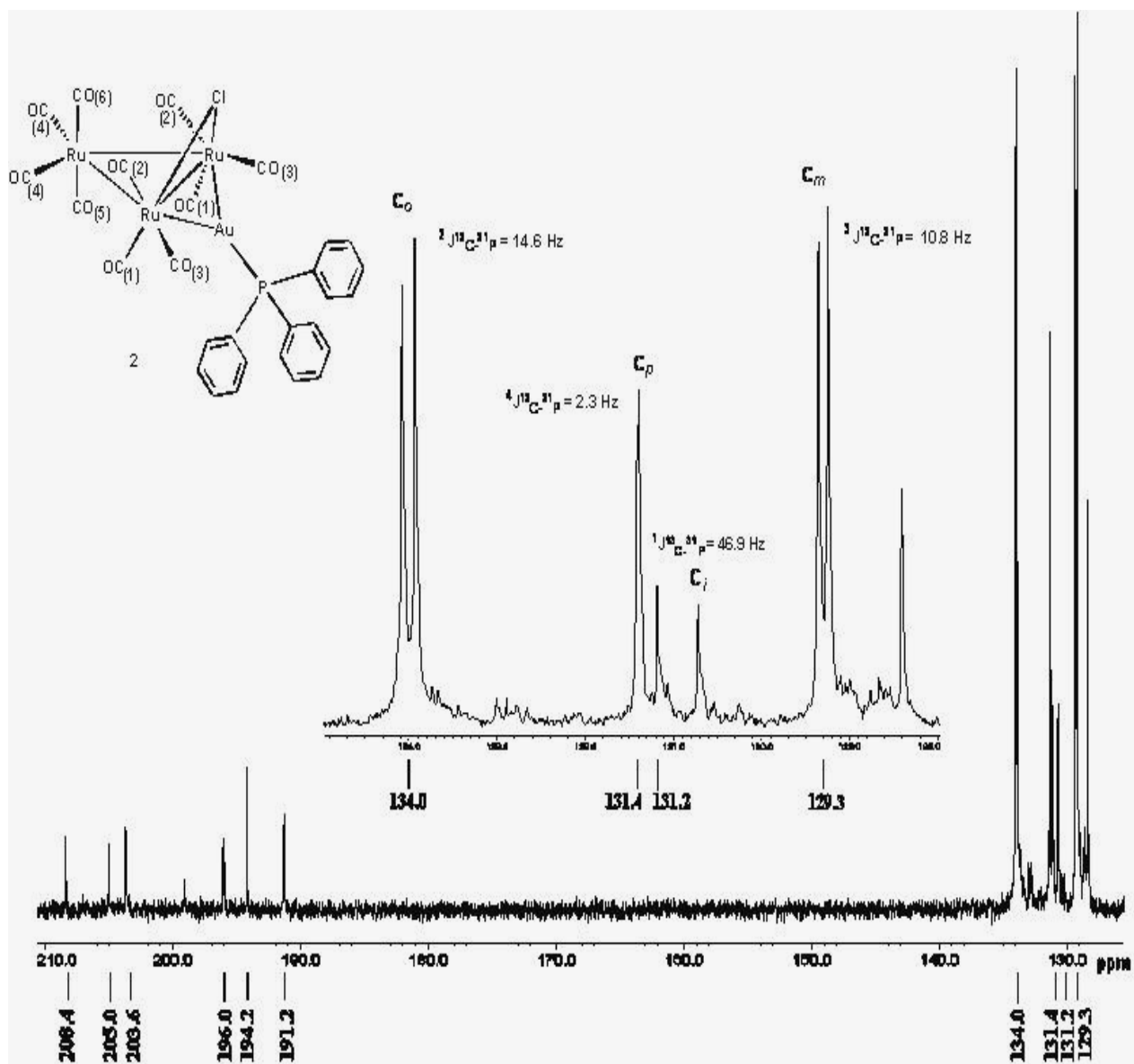


Figura 5.2. Espectro de RMN de ^{13}C obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (2).

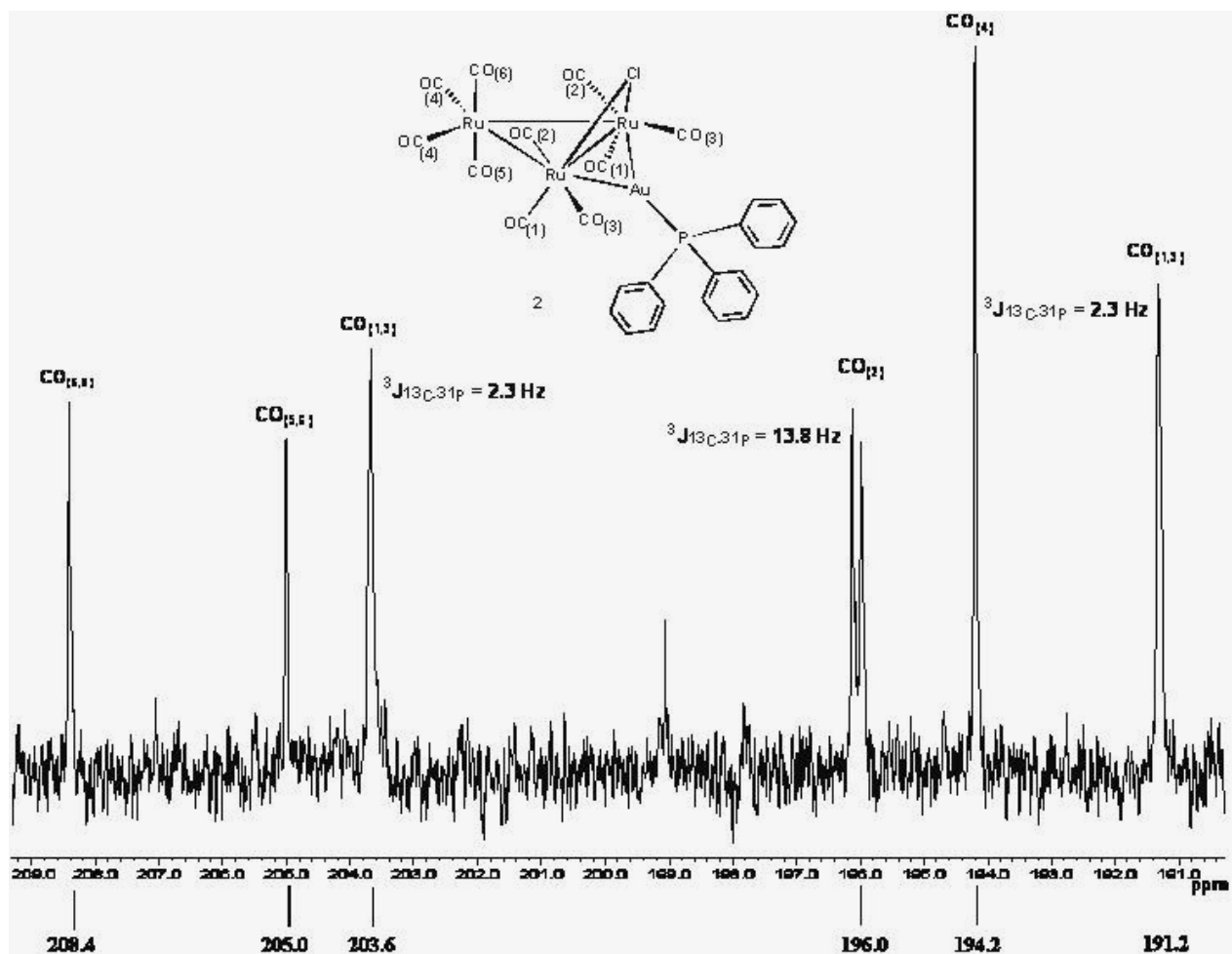
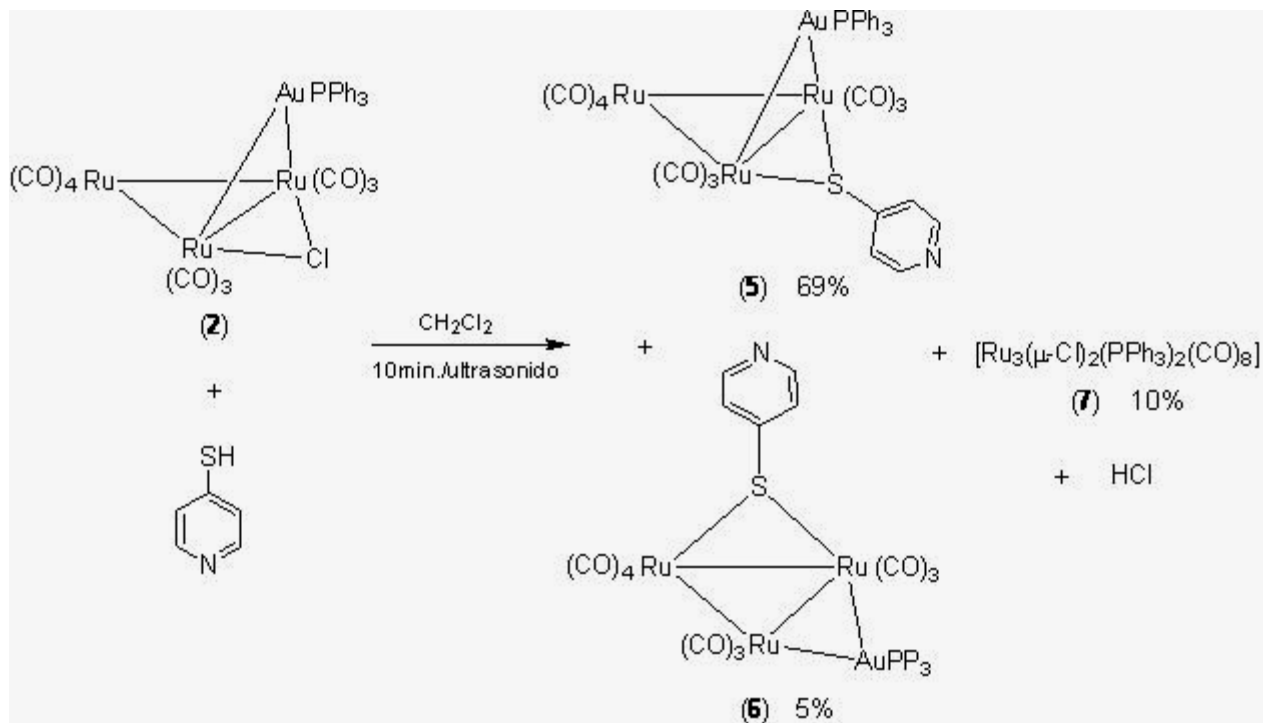


Figura 5.3. Espectro de RMN de ^{13}C obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente correspondiente a la zona de carbonilos del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (2).

5.3. Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**).

La reacción entre el cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**) en proporción estequiométrica (1:1) con el ligante 4-mercaptopiridina (4-pyS) se realizó en un baño de ultrasonido por 10 minutos, al término de la reacción se observó la formación de tres compuestos, los cuales fueron separados y purificados por CCF empleando una mezcla de CHCl_3 : Hexano 7:3 como eluyente. Se obtuvo el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**) como producto mayoritario en un 69.0 % de rendimiento, el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**) en un 5.2%, de rendimiento y el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**7**) en un 10.1 % de rendimiento, este último ya ha sido descrito en la literatura [5], como un compuesto producto de la descomposición del cúmulo heteronuclear **2**, como se muestra en el esquema 5.3.



Esquema 5.3. Reacción entre el cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**) y el ligante 4-pyS.

De acuerdo a su caracterización espectroscópica en el compuesto **5** se observó la sustitución del átomo de Cl puente por el fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ en la misma posición, conservándose el fragmento de AuPPh_3 , el cual sería el producto de sustitución esperado. Mientras que el compuesto **6** se propone como un isómero de **5**, en el que igualmente ha ocurrido el reemplazo del átomo de cloro por el fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$, el cual se ha coordinado a través del átomo de azufre, pero en este caso, éste se encuentra coordinado de forma puente a un enlace Ru-Ru diferente al que contiene al átomo de oro puente, esto se propone en base a su caracterización espectroscópica, la cual se analiza a continuación.

5.4. Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**).

Las bandas de vibración en la zona de carbonilos de los compuestos **5** y **6** se muestran en la tabla 5.3. En ambos espectros sólo se observan bandas de vibración para CO terminales, para el compuesto **5** se muestra un menor número de bandas lo que indica una mayor simetría con respecto del compuesto **6**, por lo cual se propone que el fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ se coordina de diferente forma al cúmulo metálico, haciendo la diferencia estructural entre estos compuestos.

Tabla 5.3. Bandas de vibración en la zona de carbonilos de los compuestos **5** y **6**.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (CO) cm^{-1}
$[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5)	2087(m), 2034(mf), 2005(f), 1978(m).
$[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (6)	2132(m), 2089(mf), 2067(f), 2034(m), 2006(m), 1982(h), 1967(h).

(m) media, (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (h) hombro.

En la tabla 5.4 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C para el compuesto **5** y **6**. En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **5** a temperatura ambiente, figura 5.4, se observó una señal múltiple en 7.50 ppm perteneciente a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina así como un juego de señales en 8.31 y 7.36 ppm correspondientes a un sistema del tipo AA'XX' para los hidrógenos del anillo piridínico. El espectro de RMN de ^1H para el compuesto **6**, figura 5.5, muestra que la señal múltiple

correspondiente a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina se encuentra en 7.49 ppm y el juego de señales del sistema de tipo AA'XX' se observa en 8.45 y 7.34 ppm. La diferencia de desplazamientos del sistema AA'XX' entre los compuestos **5** y **6** es de 0.14 y 0.02 ppm, por lo cual se propone que la diferencia estructural entre estos compuestos no es significativa. Las constantes de acoplamiento para estos sistemas fueron calculadas mediante el programa de simulación de espectros de RMN, FTNMR simulation [43], los valores obtenidos fueron optimizados mediante prueba y error hasta obtener visualmente el mejor ajuste respecto a las señales experimentales, los espectros simulados se muestran en la figura 5.6 y 5.7 para los compuestos **5** y **6** respectivamente

Tabla 5.4. Datos de RMN de ^1H , ^{31}P , ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para los compuestos **5** y **6**.

Compuesto	^1H δ (ppm) J (Hz)	^{31}P δ (ppm) J (Hz)	^{13}C - ^1H δ (ppm) J (Hz)	
5	7.50 (m) Ph (15H)	73.0 (s)	208.6 CO	134.0 (d) Co
	8.31 CH_{XX} (2H)	$^1\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = 45.1$	205.6 CO	$^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 14.6$
	7.36 CH_{AA} (2H)	$^1\Delta^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = -$	204.9 CO	131.4 (d) Cp
	$J_{\text{AA}} = 5.0$	22.3ppb	197.5 CO (d)	$^4\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 2.3$
	$J_{\text{XX}} = 1.0$		$^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 13.1$	131.2 (d) Ci
	$J_{\text{AX}}, J_{\text{AX}'} = 6.2$		194.1 CO	$^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 46.1$
			193.7 CO	129.4 (d) Cm
				$^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 10.8$
				157.8 C-S
				149.1 CH_{XX}
			127.7 CH_{AA}	
6	7.49 (m) Ph (15H)	73.3 (s)	-	-
	8.45 CH_{XX} (2H)			
	7.34 CH_{AA} (2H)			
	$J_{\text{AA}} = 6.0$			
	$J_{\text{XX}} = 1.0$ $J_{\text{AX}}, J_{\text{AX}'} = 7.2$			

(s) simple, (d) doble, (m) múltiple, Ph fenilo, o orto, m meta, p para, i ipso.

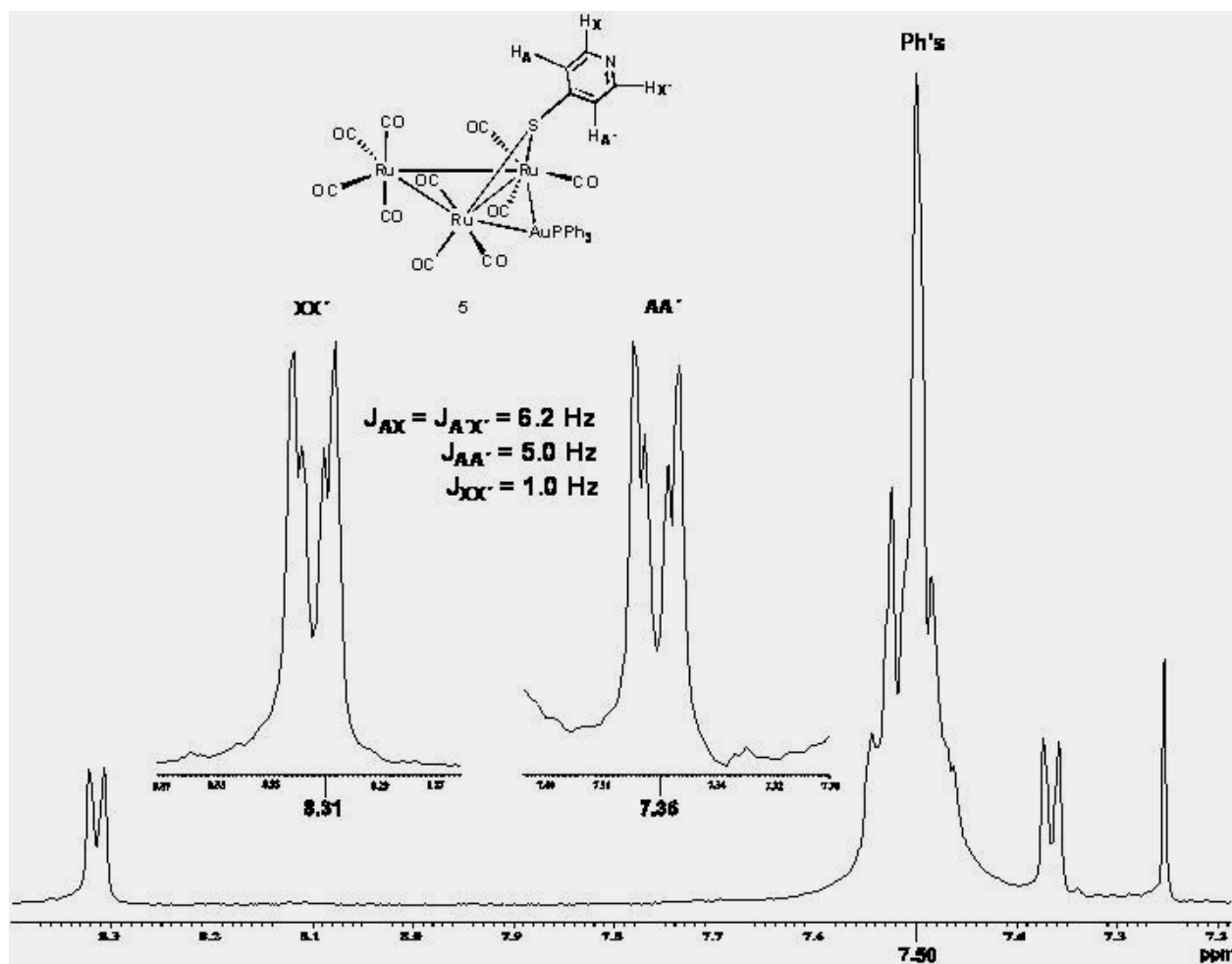


Figura 5.4. Espectro de RMN de ^1H obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente del sistema AA'XX' de los protones del anillo piridinico del compuesto $[(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).

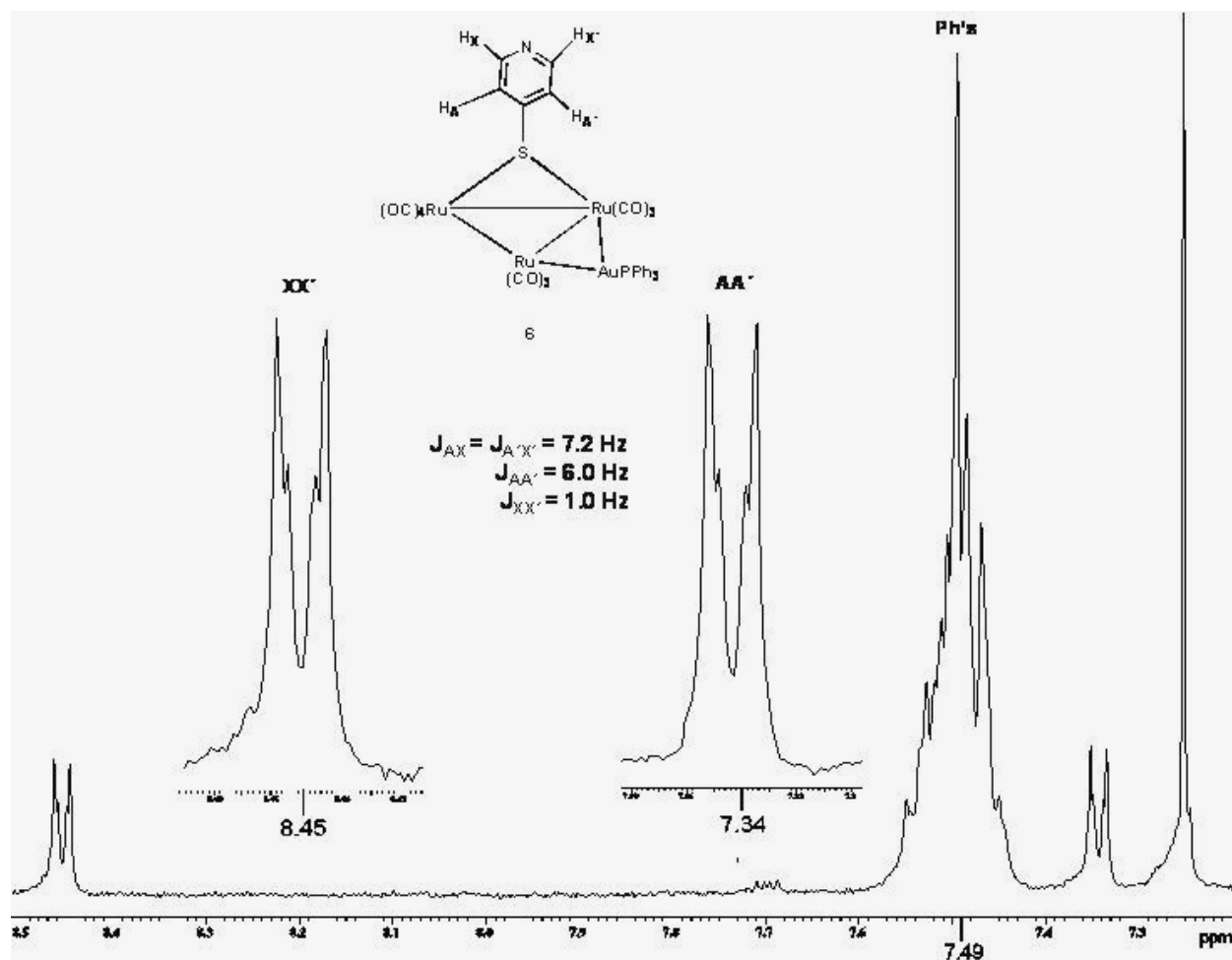


Figura 5.5. Espectro de RMN de 1H obtenido en $CDCl_3$ a temperatura ambiente del sistema $AA'XX'$ de los protones del anillo piridinico del compuesto $[(\mu-AuPPh_3)(\mu-4-SC_5H_4N)(CO)_{10}]$ (**6**).

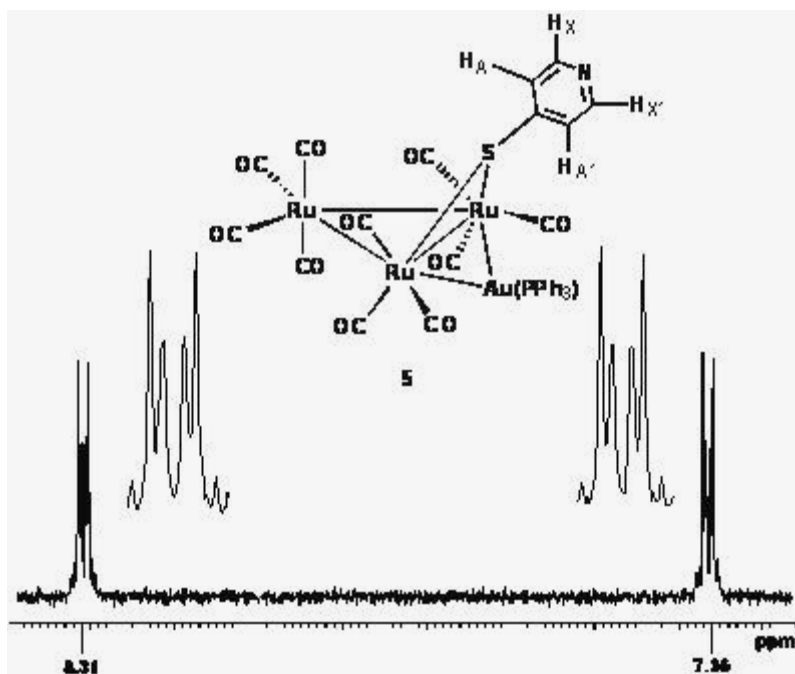


Figura 5.6. Espectro de RMN simulado de ^1H del sistema AA'XX' de los hidrógenos correspondientes al anillo piridínico del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

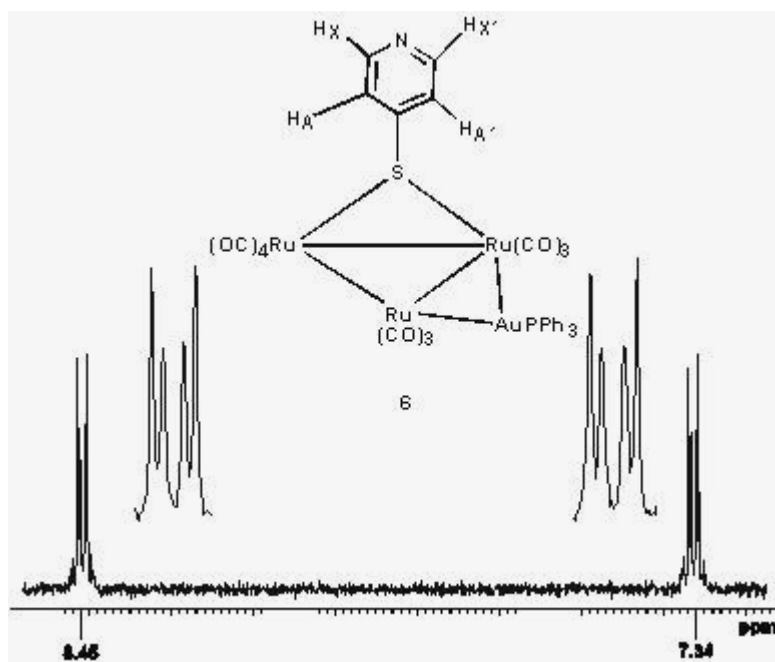


Figura 5.7. Espectro de RMN simulado de ^1H del sistema AA'XX' de los hidrógenos correspondientes al anillo piridínico del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**).

El espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto **5** a temperatura ambiente, figura 5.8, muestra una señal simple en 73.0 ppm, la cual se encuentra a frecuencias mayores respecto del compuesto **2**, lo cual indica que el fragmento AuPPh_3 se mantiene unido a los átomos de Ru. Además en el espectro se observan las señales correspondientes al acoplamiento ^{31}P - ^{13}C , estas señales presentan un efecto isotópico carbono-13/carbono-12 por lo cual se encuentran distribuidas asimétricamente alrededor de la señal. Se determinó el desplazamiento isotopomérico ($^1\Delta^{13/12}\text{C}$) para el compuesto **5**, el cual tiene un valor de -22.3 ppb.

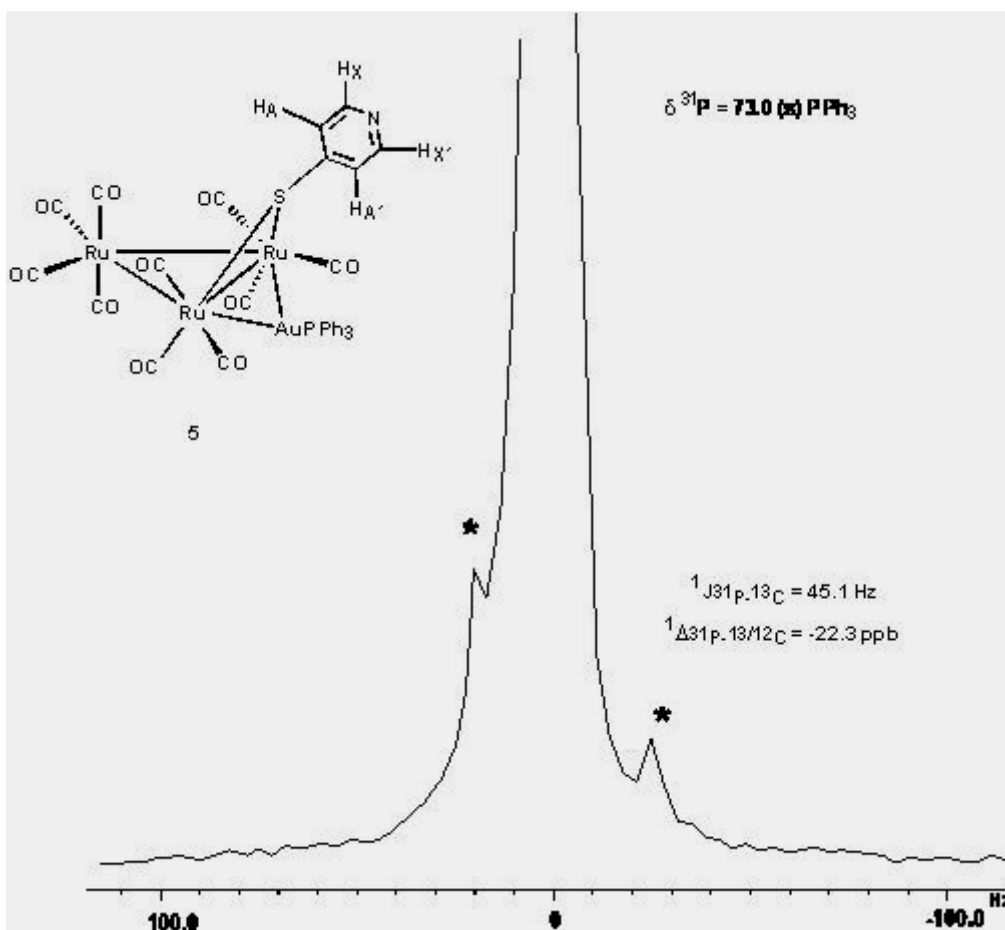


Figura 5.8. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

El espectro de RMN de ^{31}P para el cúmulo **6** a temperatura ambiente, figura 5.9, muestra una señal simple en 73.3 ppm, pero debido al bajo rendimiento en que se obtuvo el compuesto no fue posible determinar el desplazamiento isotopomérico en la señal, ni obtener el espectro de RMN de ^{13}C .

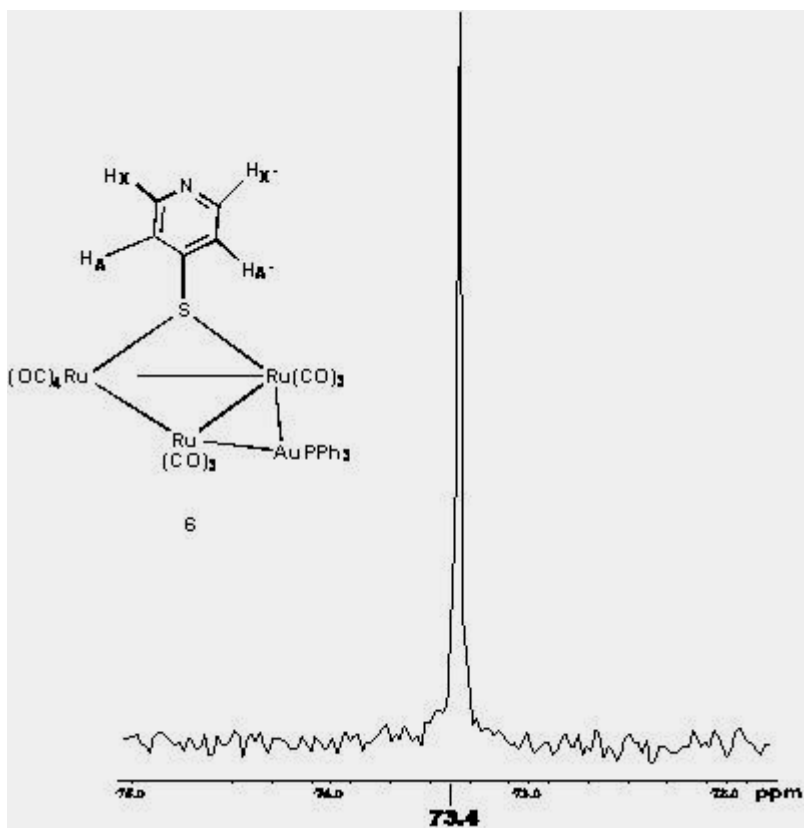


Figura 5.9. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_3\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**).

En el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **5** a temperatura ambiente, figura 5.10, se observan señales correspondientes a los carbonos *orto*, *meta*, *para* e *ipso* de los fenilos de la trifenilfosfina, las cuales se observan como señales dobles debido a que presentan acoplamiento con el átomo de fósforo, tal y como sucede para el cúmulo **2**. Además se observan 6 señales para carbonilos metálicos de manera similar al compuesto **2**, por simetría esas señales corresponden a seis diferentes tipos de carbonilos. La señal doble en 197.5 ppm con una $^3J_{\text{C-}^{31}\text{P}} = 13.1$ Hz corresponde al $\text{CO}_{(2)}$ que ocuparía la posición *trans* al átomo de Au, las señales en 194.1 y 204.9 ppm corresponden a los $\text{CO}_{(1)}$ y $\text{CO}_{(3)}$ y las señales restantes en 193.7, 205.6 y 208.6 ppm corresponden a los restantes CO, debido a la intensidad relativa de las señales de ^{13}C , figura 5.11.

Mediante un espectro en 2 dimensiones HMQC, figura 5.12, que permite correlacionar espines heteronucleares acoplados a través de un enlace fue posible la asignación de los átomos de

carbono del sistema AA'XX' correspondientes el anillo piridínico. En el espectro se puede observar que la señal en ^1H en 7.36 ppm que corresponde al $\text{H}_{\text{AA}'}$ tiene correlación con la señal en ^{13}C en 127.7 ppm, por lo que esa señal se asignó al átomo de carbono $\text{C}_{\text{AA}'}$ y la señal en 8.31 ppm que corresponde al $\text{H}_{\text{XX}'}$ tiene correlación con la señal en ^{13}C en 149.1 ppm, por lo que esa señal se asignó al átomo de carbono $\text{C}_{\text{XX}'}$.

Se llevó a cabo un experimento en 2 dimensiones HMBC el cual permite correlacionar espines heteronucleares acoplados a través de 2 o 3 enlaces, para realizar la asignación inequívoca del carbono cuaternario del anillo piridínico, como se muestra en la figura 5.13. La señal en ^{13}C en 157.8 ppm tiene correlación con el $\text{H}_{\text{XX}'}$ a 3 enlaces por lo que corresponde al carbono base del azufre.

5.5. Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

Los estudios de reactividad de cúmulos metálicos comprenden reacciones como la termólisis, que permite conocer la estabilidad térmica que posee el compuesto, ya que se ha descrito que a temperaturas elevadas el cúmulo se fragmenta, lo que origina un incremento o disminución de su nuclearidad o un arreglo estructural [44].

Así, para conocer la estabilidad térmica que el compuesto **5** tendría al someterlo a temperaturas elevadas, se realizó la reacción en reflujo de tolueno por 1 hora. Los resultados que se obtuvieron indican la descomposición de **5**, ya que se observaron 3 compuestos, mediante CCF, los cuales de acuerdo al análisis espectroscópico por RMN ^1H de la mezcla de reacción indican que el ligante 4-pys ya no se encuentra coordinado al cúmulo, además de que se presume la ruptura del enlace Ru-Au ya que mediante RMN de ^{31}P se observaron δ en la zona de 60 a 70 ppm, característicos para la coordinación del átomo de fósforo directamente unido a átomos de rutenio. Con lo que se puede concluir que el compuesto **5** no es estable a altas temperaturas, esto debido probablemente a la ruptura del enlace Ru-Au, cabe mencionar que los productos observados no pudieron ser caracterizados debido a su bajo rendimiento y a que cuando se intentó separarlos mediante CCF descomponen, adhiriéndose a la sílica.

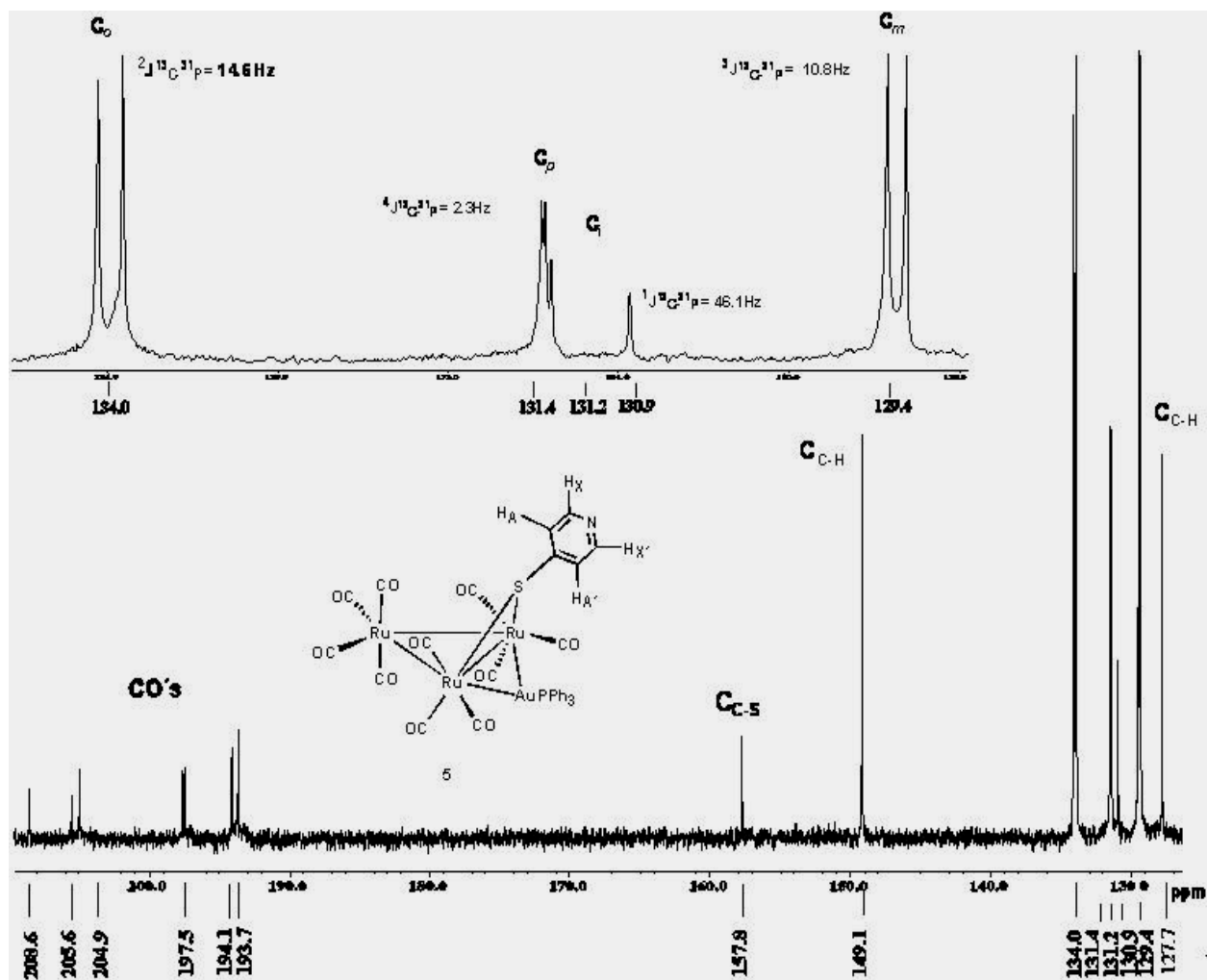


Figura 5.10. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).

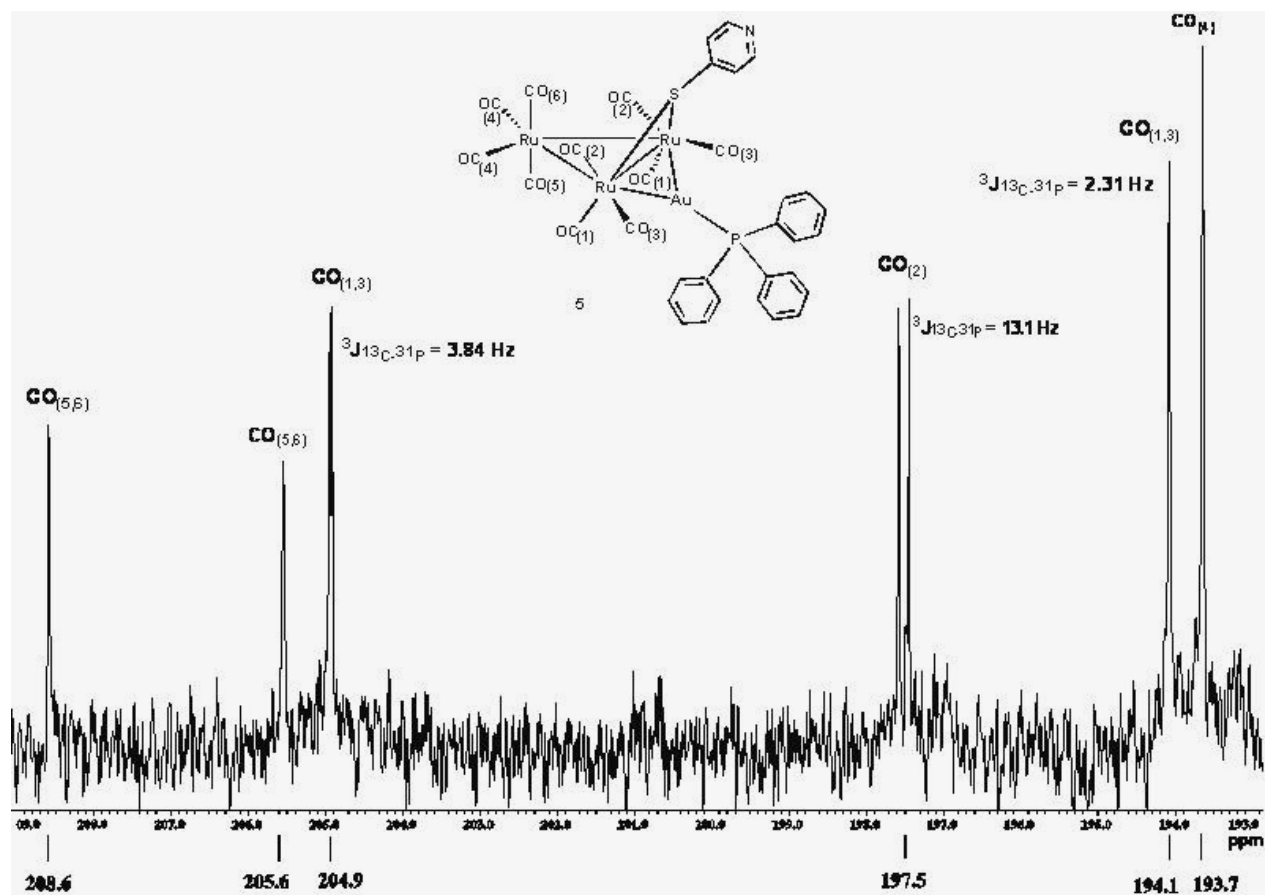


Figura 5.11. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para la zona de carbonilos del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

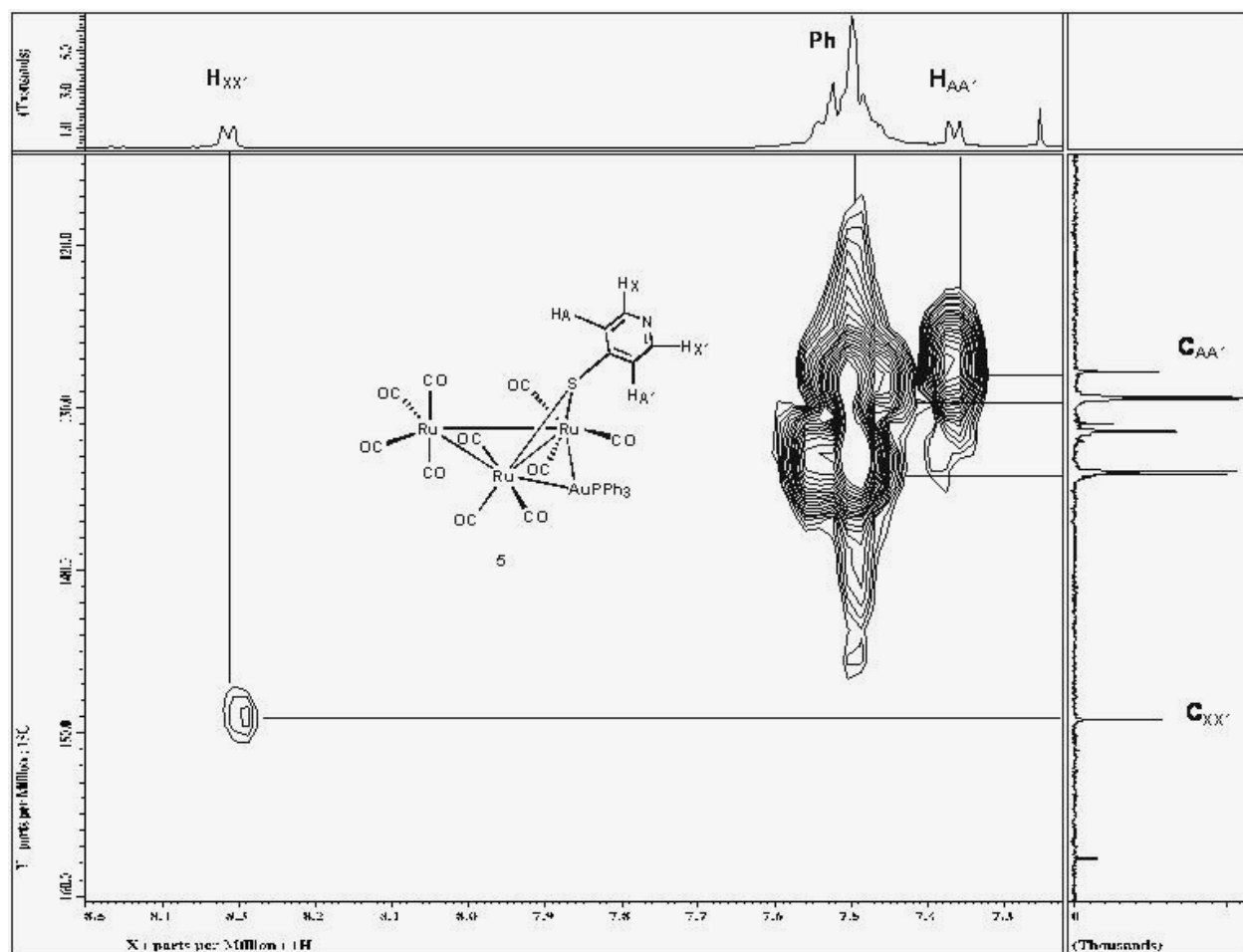


Figura 5.12. Espectro HMQC en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).

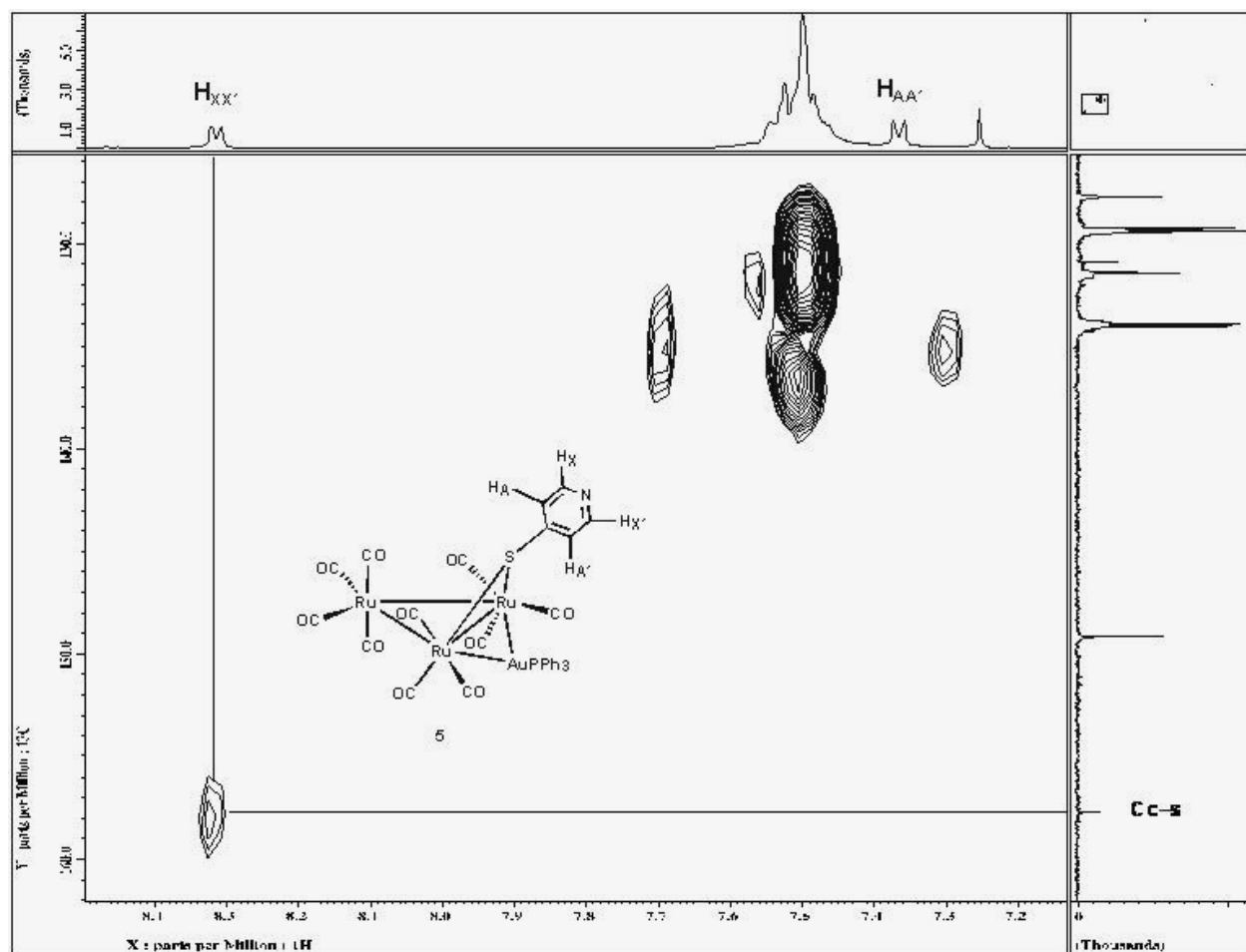


Figura 5.13. Espectro HMBC en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

5.6. Análisis estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

Fue posible obtener cristales adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **5**, en la figura 5.14 se muestra la estructura molecular de este compuesto. En la estructura se puede observar la sustitución del átomo de Cl del compuesto **2** por el fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ del ligante 4-pyS, el cual está coordinado de manera puente a los átomos de Ru(1) y Ru(2) y se conserva la estructura con arreglo de “mariposa” entre los átomos metálicos Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-Au(1).

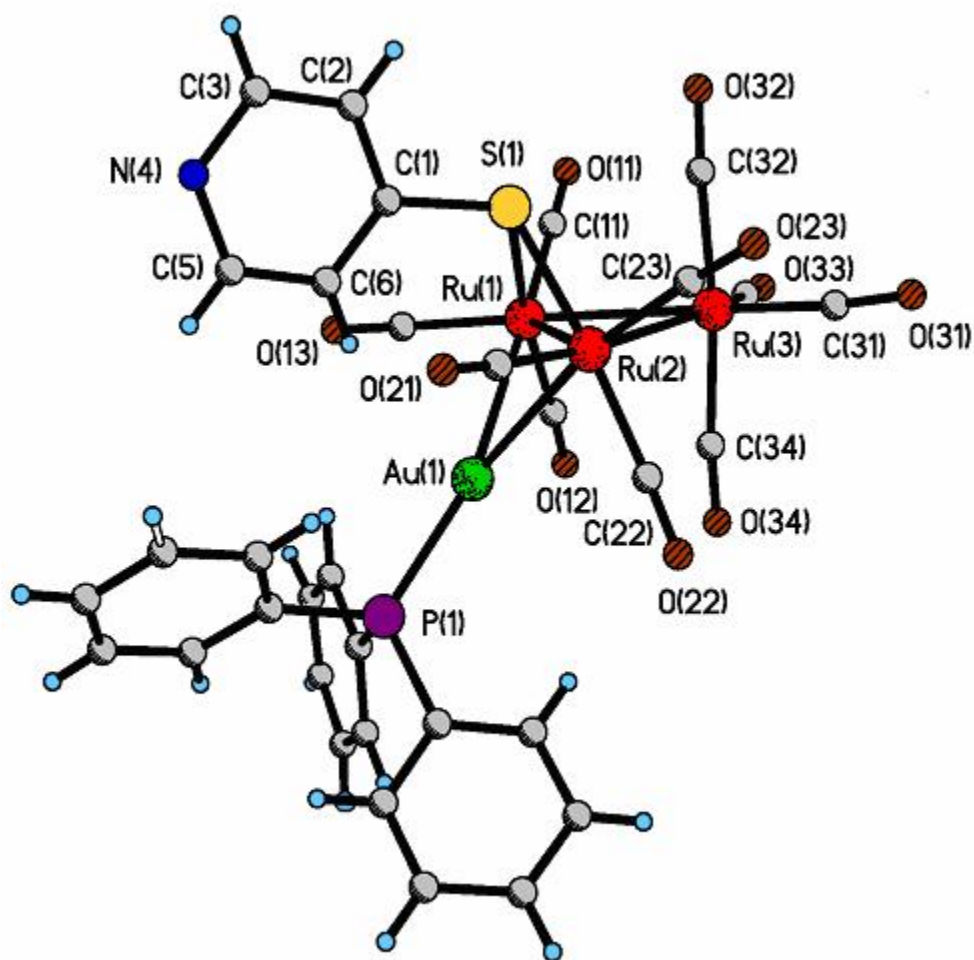


Figura 5.14. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

De acuerdo al conteo de electrones del NAE, se aportan 8 electrones de cada átomo metálico más 2 electrones por cada ligante CO, 3 electrones por el átomo de S coordinado de manera puente y 1 electrón por el fragmento de Au puente, con lo que se obtiene que el compuesto sea un cúmulo de 48 electrones.

En la tabla 5.5 se muestran las distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros seleccionados para el compuesto **5**. Se observa que la distancia de enlace entre los átomos de Ru(1)-Ru(2) de 2.892(1) Å en **5** que contienen a los ligantes puente es mayor respecto a la que muestra el cúmulo **2** (Ru-Ru = 2.874(6) Å) [5] y respecto a la observada para el compuesto derivado de la 2-mercaptopiridina, [Ru₃(μ-H)(μ₃-2-SC₅H₄N)(CO)₉] (Ru-Ru = 2.892(1) Å), (Ru-Ru = 2.841(2) Å) [34], de tal forma que el compuesto **5** presenta la mayor distancia de enlace Ru-Ru, que tiene coordinados a los ligantes puente, esto puede ser debido a que en **5** se tienen fragmentos más voluminosos, AuPPh₃ y SC₅H₄N en lugar de un hidruro y un átomo de cloro puente.

Por otro lado, las distancias de los enlaces Ru-Au son mayores en el compuesto **5** con respecto al compuesto **2**, y al analizar las distancias de enlace de los grupos carbonilo se observa que los dos carbonilos que se encuentran en posición trans al átomo de Au muestran distancias de enlace más pequeñas C(11)-Ru(1) 1.899 (12), C(23)-Ru(2) 1.890(15) Å, que el par de ligantes carbonilo que se encuentran en posición ecuatorial C(13)-Ru(1) 1.910 (12), C(22)-Ru(2) 1.916 (13) Å, esto está influenciado por el fragmento metálico de Au.

Respecto de los ángulos, se observa que el ángulo diedro formado entre los planos Ru(2)-Ru(3)-Ru(1) y Ru(1)-Ru(3)-Au(1) 127.92° es mayor en el compuesto **5** que en **2** (117.20°) [5] y el encontrado entre los planos Ru(2)-Ru(3)-Ru(1) y Ru(1)-Ru(3)-S(1) 106.28° es menor, en base a esto se puede decir que aunque el sustituyente SC₅H₄N es más voluminoso que el átomo de cloro, tiene una menor repulsión electrónica del par libre del átomo de azufre con los pares libres de oxígeno de los ligantes CO, lo que indica que un efecto electrónico puede ser más importante que un efecto estérico.

Los ángulos de enlace que presentan los grupos carbonilo que se encuentran en posición *trans* al átomo de Au, C(11)-Ru(1)-Au(1) 171.3 (4)° , C(23)-Ru(2)-Au(1) 167.1 (4)° son mayores que los

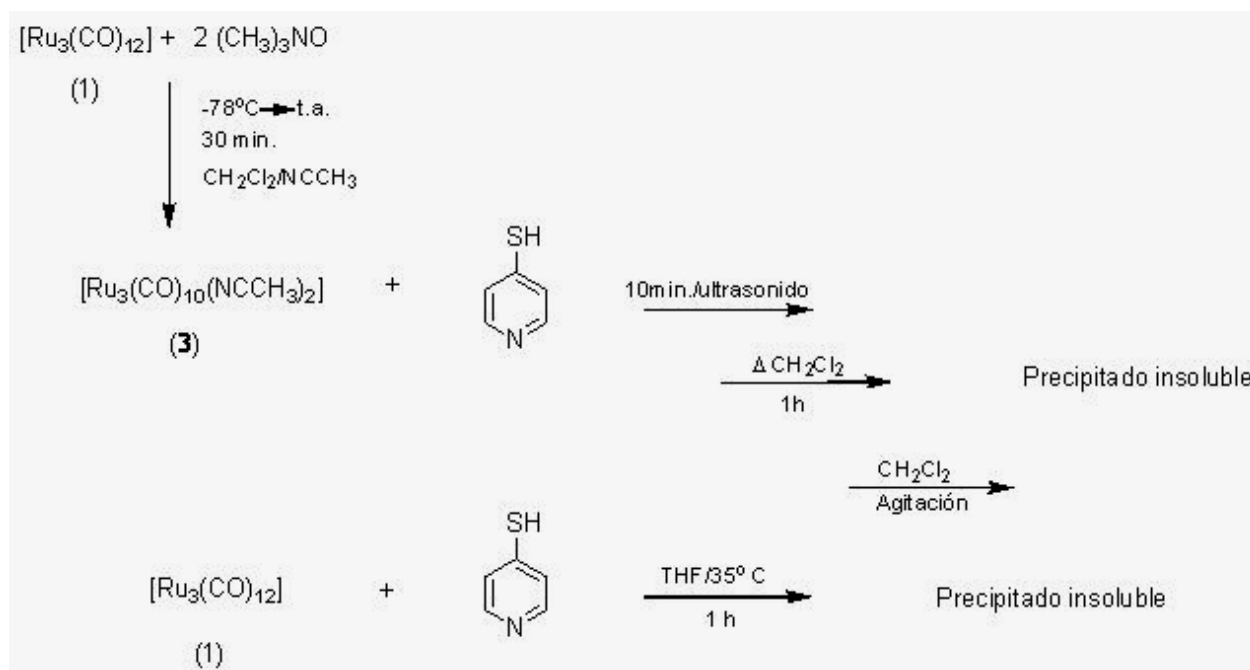
que están en posición *cis*, C(13)-Ru(1)-Au(1) 78.4 (4)°, C(22)-Ru(2)-Au(1) 75.8 (3)°, estos se ven afectados por los grupos puente en el enlace Ru(1)-Ru(2), lo que induce enlaces semiaxiales para los ligandos carbonilo que ocupan la posición *trans* al átomo de Au.

Tabla 5.5. Distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros selectos de la molécula de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

Distancias de enlace (Å)			
Au(1)-P(1)	2.311(3)	C(11)-Ru(1)	1.899(12)
Au(1)-Ru(1)	2.765(9)	C(12)-Ru(1)	1.885(14)
Au(1)-Ru(2)	2.764(1)	C(13)-Ru(1)	1.910(12)
Ru(1)-S(1)	2.395(3)	C(21)-Ru(2)	1.892(14)
Ru(2)-S(1)	2.401(3)	C(22)-Ru(2)	1.916(13)
Ru(1)-Ru(3)	2.836(1)	C(23)-Ru(2)	1.890(15)
Ru(1)-Ru(2)	2.892(1)		
Ru(2)-Ru(3)	2.853(1)		
Ángulos de enlace (°)			
P(1)-Au(1)-Ru(1)	146.00(8)	C(11)-Ru(1)-Au(1)	171.3 (4)
P(1)-Au(1)-Ru(2)	150.78(8)	C(23)-Ru(2)-Au(1)	167.1 (4)
Ru(1)-Au(1)-Ru(2)	63.07(3)	C(13)-Ru(1)-Au(1)	78.4 (4)
S(1)-Ru(1)-Au(1)	94.78(8)	C(22)-Ru(2)-Au(1)	75.8 (3)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.74(3)	C(21)-Ru(2)-Au(1)	82.7 (4)
S(1)-Ru(2)-Au(1)	94.68(7)	C(12)-Ru(1)-Au(1)	78.8 (4)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	59.16(3)		
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.11(3)		
Ru(1)-S(1)-Ru(2)	74.16(8)		
Ángulos diedros (°)			
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1) y Ru(1)-Ru(3)-Au(1)		127.92	
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1) y Ru(1)-Ru(3)-S(1)		106.28	

5.7. Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CNMe}_3)_2]$ (3) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1) con el ligante 4-mercaptopiridina.

Debido a que no se obtuvo la formación del análogo isolobal del compuesto 5 se llevaron a cabo diversas reacciones con el objetivo de obtener este compuesto. En primer lugar se realizó la reacción entre el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CNMe}_3)_2]$ y el ligante 4-mercaptopiridina en una relación estequiométrica 1:1 en CH_2Cl_2 por 10 min en un baño de ultrasonido, observando la formación de un precipitado insoluble, razón por la cual no pudo ser caracterizado. En un segundo experimento, se llevó a cabo la misma reacción en el mismo disolvente pero se dejó refluir por 1 hora, observando nuevamente la formación del precipitado insoluble; otra variante consistió en llevar a cabo la reacción en agitación de CH_2Cl_2 por 2 h, observando la formación del precipitado insoluble, como se muestra en el esquema 5.4.



Esquema 5.4 Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CNMe}_3)_2]$ y el ligante 4-mercaptopiridina, y entre el cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el mismo ligante.

También se hizo reaccionar al cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el mismo ligante en THF como disolvente, en un primer experimento se puso a refluir por 1 h, observando la formación del

precipitado mencionado y en un segundo llevando a cabo un control de la temperatura tratando de evitar la formación del precipitado, pero a 35°, se formó dicho precipitado insoluble, esquema 5.4.

Por lo cual, se concluye que mediante los métodos mencionados no fue posible la obtención del análogo isolobal de **5**, probablemente debido a la poca estabilidad que este compuesto pueda tener o a que el ligante polimeriza en presencia del cúmulo metálico, ya que el ligante libre en reflujo de THF no sufre ningún cambio. Es necesario mencionar que los disolventes empleados se seleccionaron en base a que el ligante es soluble en THF, moderadamente soluble en CH₂Cl₂, e insoluble en otros disolventes como hexano, tolueno u octano.

5.8. Reacción de protonación del compuesto [Ru₃(μ-4-AuPPh₃)(μ-4-SC₅H₄N)(CO)₁₀] (**5**).

Existe una variedad de cúmulos que contienen ligantes hidruro. En su mayoría los ligantes hidruro ocupan posiciones puente más que sitios terminales, por lo que el enlace en estos compuestos es multicéntrico y se puede describir formalmente como una protonación del enlace metal-metal [45].

Para obtener al compuesto [Ru₃(μ-H)(μ-4-SC₅H₄N)(CO)₁₀] (**9**) isolobal a **5** se llevo a cabo la reacción de protonación de **5** en medio ácido, lo que de acuerdo al principio de analogía isolobal llevaría al reemplazo del fragmento [AuPPh₃]⁺ por H⁺. La reacción realizada fue seguida mediante RMN de ¹H y ³¹P.

5.8.1. Seguimiento de la reacción de protonación del compuesto **5** mediante RMN de ¹H y ³¹P.

La reacción se realizo a temperatura ambiente en CDCl₃.utilizando un exceso de CF₃COOH como medio ácido. En los espectros de RMN de ¹H del seguimiento de la reacción mostrados en las figuras 5.15 y 5.16, para la zona de hidrógenos aromáticos y la zona de hidruros metálicos

respectivamente, se puede observar en la figura 5.15b, que a los 10 minutos de iniciada la reacción, la señal que inicialmente se encontraba en 7.36 ppm se desplaza a frecuencias altas a 7.98 ppm, y que la señal en 8.31 ppm también se desplaza ligeramente a frecuencias altas en 8.39 ppm, esto se mantiene sin cambios significativos hasta 30 minutos después de iniciada la reacción, figura 5.15c.

En la literatura [46] se ha descrito que cuando el anillo piridínico se protona, las señales para los diferentes hidrógenos se desplaza a frecuencias altas respecto de las señales de la piridina libre, y especialmente el H en posición 3 sufre el mayor desplazamiento, aproximadamente de 1.5 ppm. Con base a esto y a lo observado experimentalmente se propone que inicialmente el H⁺ se une al átomo de nitrógeno de la piridina, lo que llevaría a la formación del compuesto catiónico [Ru₃(μ-AuPPh₃)(μ-4-SC₅H₅N)(CO)₁₀][CF₃COO] (**8**). La formación del compuesto **8** se confirmó al analizar el espectro de RMN de ³¹P, figura 5.17b, en donde se puede observar que a los 10 minutos de iniciada la reacción la señal que inicialmente se encontraba en 73.0 ppm se desplaza a 73.3 ppm, lo que correspondería al nuevo compuesto formado. Además en este mismo espectro se observa que empieza a crecer una señal en 45.8 ppm, esto concuerda con el espectro de RMN de ¹H a los 10 minutos, en donde empieza a aparecer una señal en -15.71 ppm que correspondería a una especie hidruro puente a dos átomos metálicos de Ru, figura 5.16, esta señal incrementa su intensidad conforme transcurre el tiempo de reacción.

Asimismo en el espectro de RMN de ¹H a frecuencias altas, se observa que después de 1 hora de reacción figura 5.15d, aparecen nuevas señales entre 7.86 y 8.60 ppm correspondientes a nuevos sistemas del tipo AA'XX'. Después de 11 horas de reacción la intensidad de la señal en 73.3 ppm en ³¹P ha disminuido y la señal en 45.8 ppm ha aumentado, esta última señal correspondería, de acuerdo con los estudios realizados en nuestro grupo de investigación, al compuesto [AuPPh₃][CF₃COO] lo que implicaría que el fragmento de [AuPPh₃]⁺ ha sido reemplazado del compuesto **8** para dar paso a la formación del análogo isolobal de **5**, el compuesto [Ru₃(μ-H)(μ-4-SC₅H₄N)(CO)₁₀] (**9**), de tal forma que la señal a frecuencias bajas en ¹H confirma la presencia del hidruro metálico **9**. No fue posible asignar las señales correspondientes al sistema piridínico de **8** debido a que en la reacción se formaron otros compuestos, ninguno de los cuales pudieron ser purificados ni identificados.

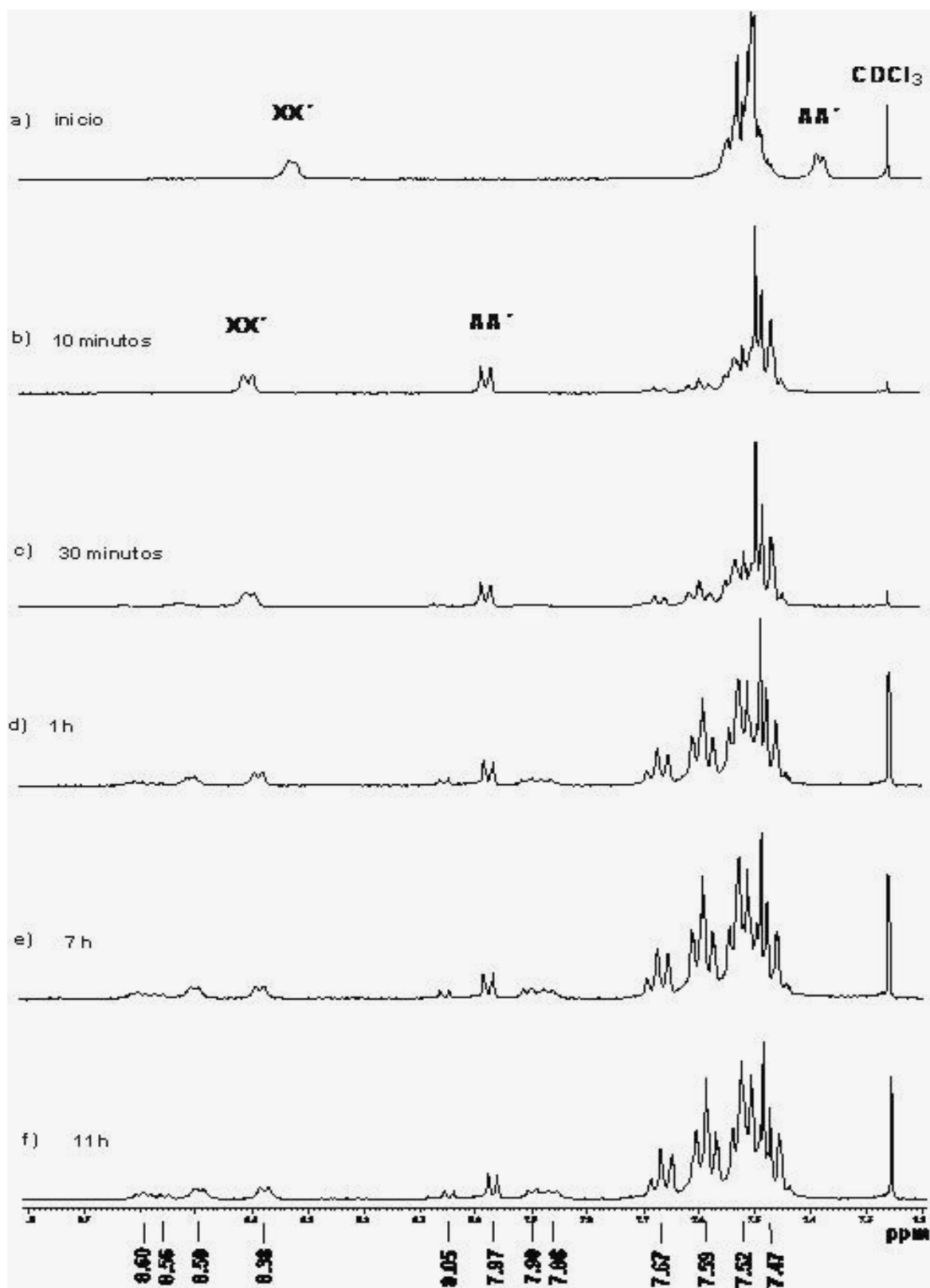


Figura 5.15. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente del seguimiento de reacción de protonación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).

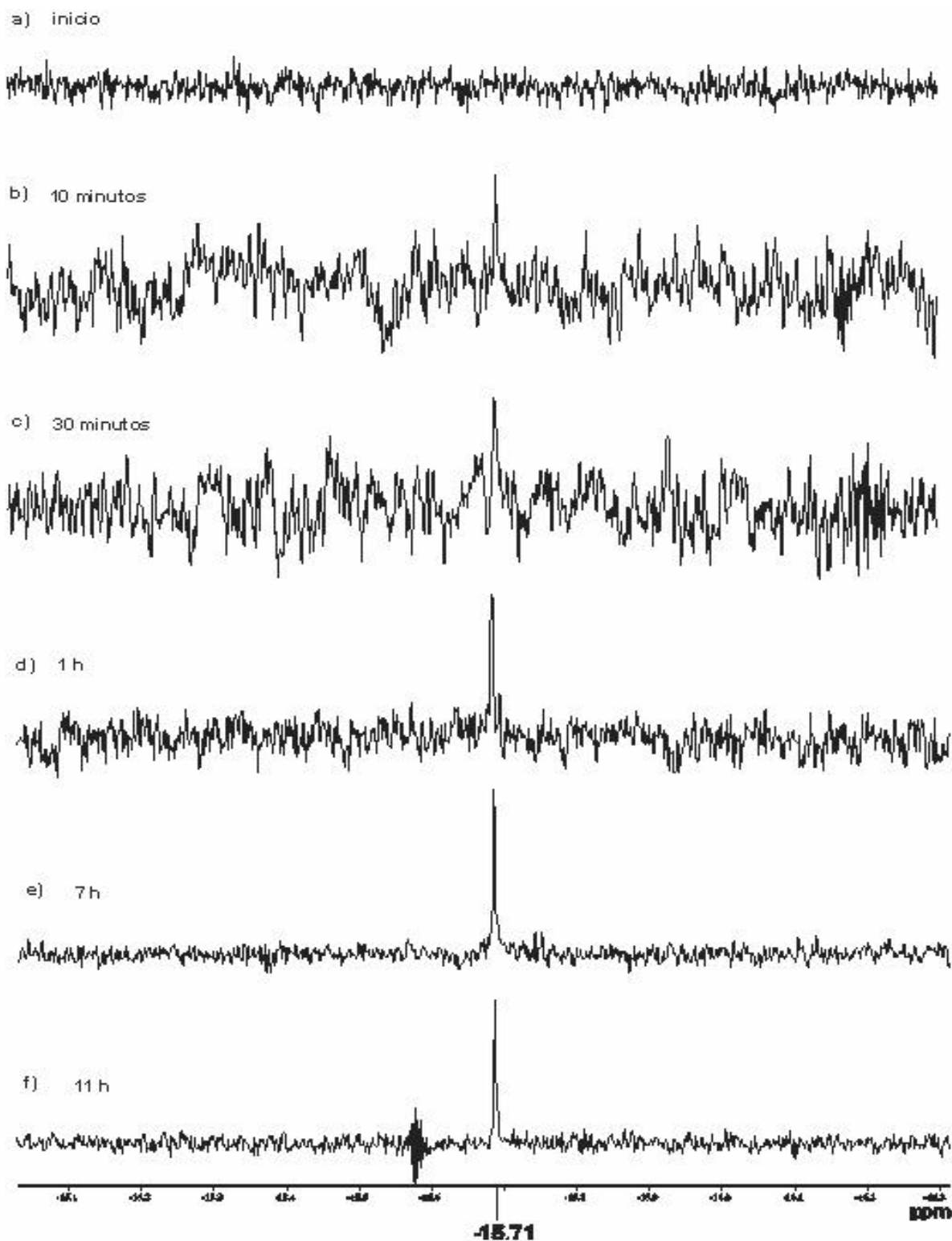


Figura 5.16. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente del seguimiento de reacción de protonación en la zona de hidruros para el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

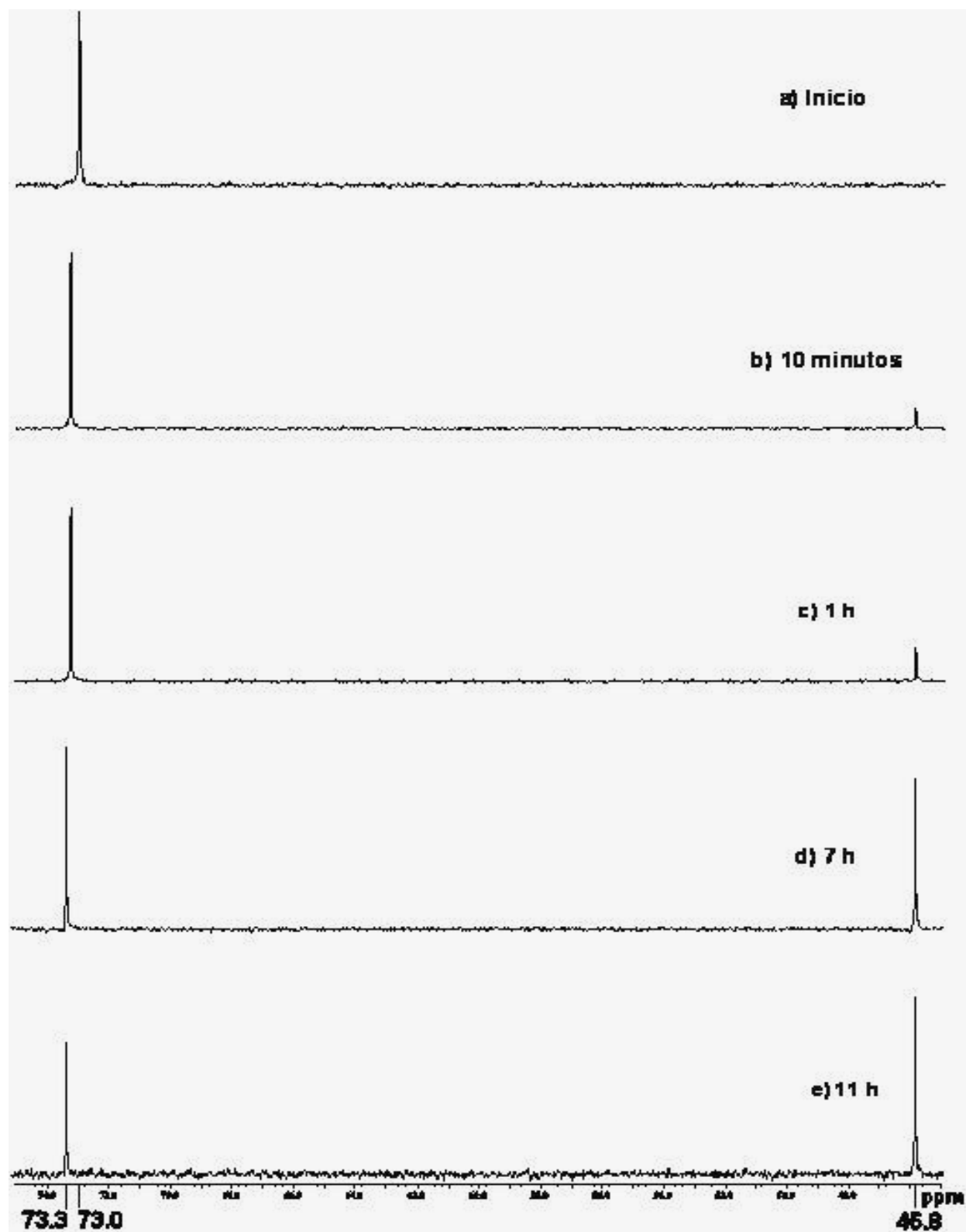
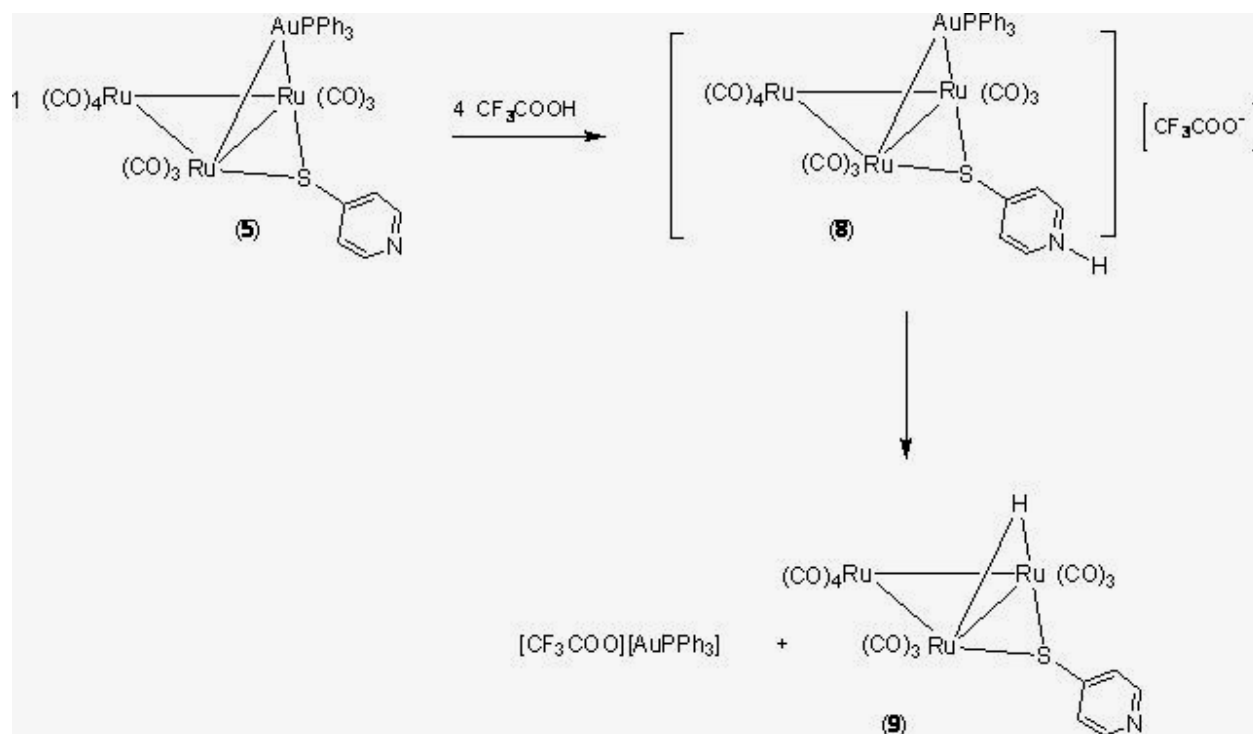


Figura 5.17. Espectro de RMN de ^{31}P en CDCl_3 a temperatura ambiente del seguimiento de reacción de protonación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).

Con base en el estudio realizado es posible formular el siguiente esquema de reacción, esquema 5.5, en donde se propone que el compuesto **5** en presencia de medio ácido lleva a la formación cuantitativa de la especie catiónica **8**, la cual presenta baja estabilidad y da paso a la formación principal del compuesto **9**, análogo isolobal de **5**.



Esquema 5.5. Propuesta de formación de los compuestos **8** y **9** a partir de la reacción de protonación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**).

Cabe mencionar que al paso de 15 días en el medio de reacción, se observa que los compuestos formados **8** y **9** se descomponen. Esta reacción se repitió y se detuvo a las 6 horas de reacción para ver si era posible aislar a los compuestos **8** y **9**, sin embargo, esto no se logró debido posiblemente a la poca estabilidad de los compuestos ya que durante el proceso de purificación fue necesario realizar extracciones con agua para eliminar el exceso de ácido.

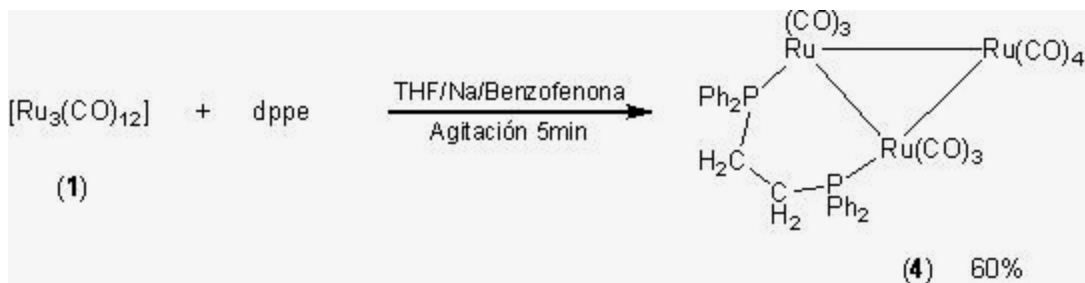
5.9. Reacción de hidrogenación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (5).

Otro experimento que se llevó a cabo con el compuesto **5** fue una reacción de hidrogenación en reflujo de tolueno durante 1 hora, con lo cual se esperaba el reemplazo del fragmento AuPPh_3 , para formar el análogo isolobal $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**9**). Sin embargo, no se observó la formación de tal compuesto, el análisis por RMN de ^1H y ^{31}P de la mezcla de reacción indica que el compuesto **5** sufre descomposición, dando paso a la formación de al menos 4 compuestos, en los cuales ya no se tiene coordinado el fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ ni el fragmento AuPPh_3 , el cual ha sido sustituido por ligantes hidruros y el fragmento PPh_3 en uno de ellos se ha coordinado a los átomos de rutenio de manera terminal. La transformación de **5** produce compuestos en bajos rendimientos y baja estabilidad, que no pudieron ser separados mediante CCF ya que estos descomponen al adherirse a la sílica.

5.10. Síntesis del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (4) (dppe = 1,2 bis(difenilfosfino)etano).

Debido a que no se obtuvo el análogo isolobal del compuesto **3**, se decidió emplear a un cúmulo que tuviera una fosfina bidentada coordinada que le diera estabilidad a éste. Por lo cual, realizo la síntesis del cúmulo trinuclear de Ru con la fosfina bidentada dppe, para formar al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) descrito en la literatura [36].

La reacción entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y la dppe se hizo en condiciones de reacción suaves, empleando el catalizador de Na/benzofenona/THF para obtener al cúmulo **4** en un rendimiento del 60%. La reacción procede por la sustitución de 2 grupos CO por los átomos de fósforo de la fosfina bidentada la cual se coordina al cúmulo metálico trinuclear de forma puente. Como se muestra en el esquema 5.6.



Esquema 5.6. Síntesis del cúmulo homonuclear $[Ru_3(CO)_{10}(dppe)]$ ($dppe = 1,2$ bis(difenilfosfino)etano) (4).

5.11. Caracterización espectroscópica de $[Ru_3(CO)_{10}(dppe)]$ (4) ($dppe = 1,2$ bis(difenilfosfino)etano).

En las tablas 5.6 y 5.7 se muestran los datos espectroscópicos de IR, RMN de 1H , ^{31}P y ^{13}C del compuesto 4. En el espectro de IR del compuesto solo se observaron bandas correspondientes a grupos CO terminales.

Tabla 5.6. Bandas de vibración en la zona de carbonilos del compuesto 4.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (CO) cm^{-1}
$[Ru_3(CO)_{10}(dppe)]$ (4)	2080 (m), 2014 (mf), 1999 (f), 1981 (d), 1935 (d).

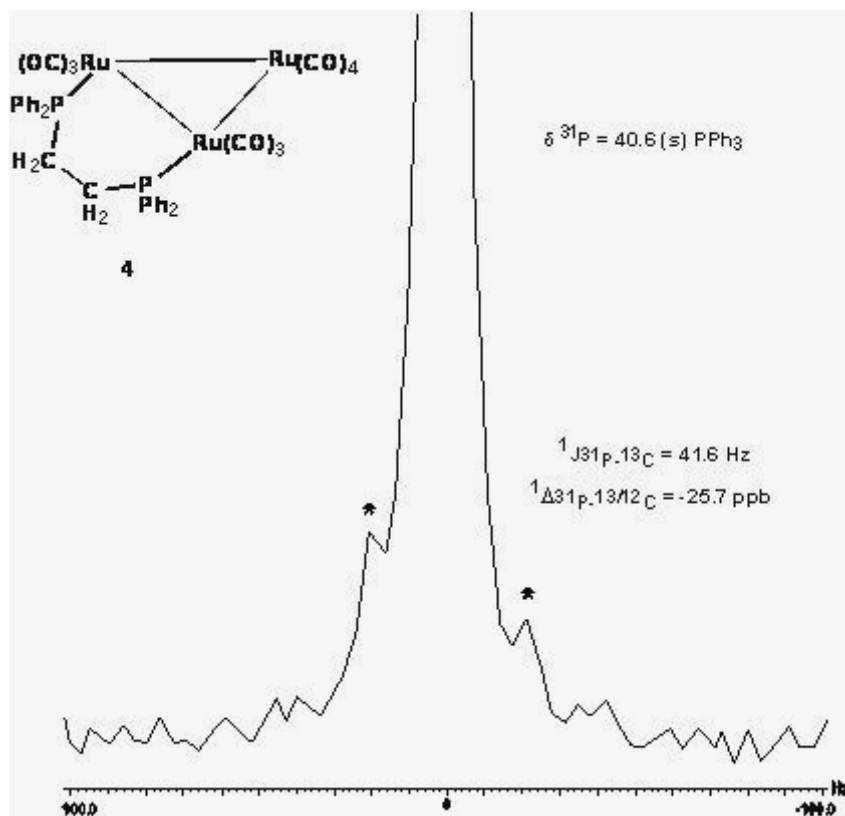
(m) media, (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (d) débil.

En el espectro de RMN de 1H del compuesto 4 a temperatura ambiente se observó una señal múltiple en 7.53 ppm correspondiente a los anillos aromáticos de la dppe. En el espectro de RMN ^{31}P a temperatura ambiente, figura 5.18, se observa una señal en 40.6 ppm que corresponde a los átomos de fósforo equivalentes de la fosfina. En el espectro se observan las señales correspondientes al acoplamiento ^{31}P - ^{13}C , estas señales muestran un efecto isotópico carbono-13/carbono-12 por lo cual se encuentran distribuidas asimétricamente alrededor de la señal. El desplazamiento isotopomérico, ($^n \Delta^{13/12}C$) [41,42], para el compuesto 4 fue de -25.7 ppb.

Tabla 5.7. Datos de RMN de ^1H , ^{31}P , ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **4**.

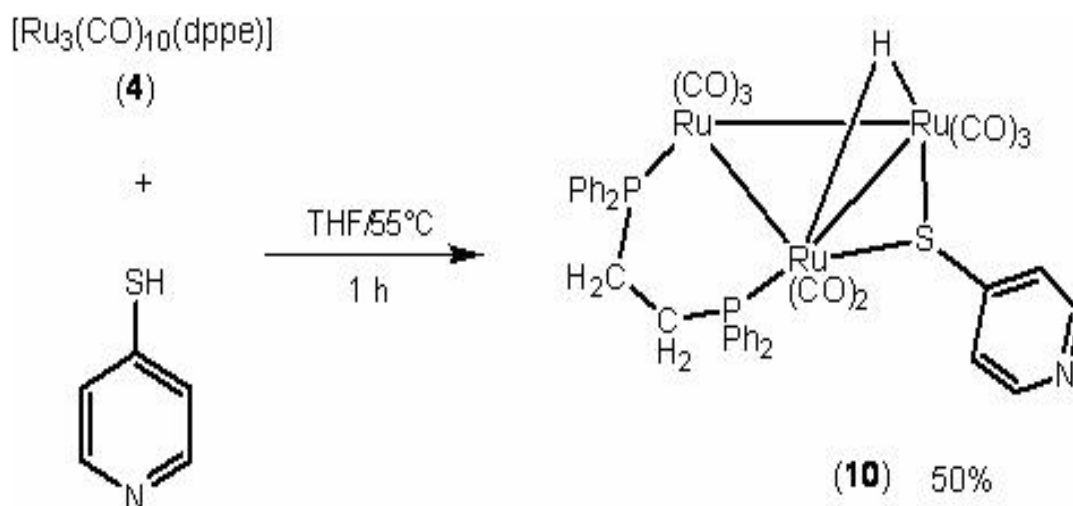
compuesto	^1H δ (ppm)	^{31}P δ (ppm) J (Hz)	^{13}C δ (ppm)* J (Hz)
4	7.53 (m) Ph (20H)	40.6 (s) dppe	135.0 (d) Ci
	2.24 (a) (CH ₂) (4H)	$^1J^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = 41.6$	$^1J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 41.5$
	2.18 (a) (CH ₂) (4H)	$^1\Delta^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = -25.7$ ppb	131.6 (d) Co
			$^2J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 10.4$
			130.6 (s) Cp
			129.0 (d) Cm
			$^3J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 8.3$
			25.5 (d) CH ₂
		$^1J^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 26.9$	

* [39]. (s) simple, (d) doble, (a) ancha, (m) múltiple, Ph fenilo, *o* orto, *m* meta, *p* para, *i* ipso.

**Figura 5.18.** Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**).

5.12. Síntesis del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**).

El cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) se hizo reaccionar con el ligante 4-mercaptopiridina mediante condiciones suaves de reacción lo que permitió obtener al cúmulo sustituido $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**) en un rendimiento del 50%, en el cual se propone la coordinación del ligante a través del átomo de S, además de la formación de un hidruro metálico por la sustitución de 2 ligantes CO, como se muestra en el esquema 5.7. La reacción se realizó a temperatura controlada ya que si se excede de 55°C se observa la formación de un precipitado insoluble.



Esquema 5.7. Síntesis del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**).

5.13. Caracterización espectroscópica del $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**).

En el espectro de IR para el compuesto **10** se observan los valores de las bandas de vibración en la zona de carbonilos para CO terminales, tabla 5.8. Se puede observar que en general las bandas de vibración del enlace C-O se encuentran desplazadas a frecuencias menores en comparación con las del compuesto **4**, lo que puede indicar una mayor densidad electrónica en el compuesto **10** y por lo tanto una mayor retrodonación hacia los ligantes carbonilo. Esto puede ser debido a que existe un menor número de carbonilos, además del efecto inductivo que presenta el sustituyente $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ en el compuesto **10**.

Tabla 5.8. Bandas de vibración para carbonilos del compuesto **10**.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (CO) cm^{-1}
$[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (10)	2065(mf), 2023(f), 1993(mf), 1953(m), 1946(h).

(mf) muy fuerte, (f) fuerte, (m) media, (h) hombro

En la tabla 5.9 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C del compuesto **10**. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** a temperatura ambiente, figura 5.19, se observa un juego de señales en 8.11 y 6.56 ppm perteneciente al sistema de tipo AA'XX' que corresponde a los protones del anillo piridínico del ligante 4-pyS, se observan señales múltiples correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la dppe y también se observan dos señales múltiples para los hidrógenos de los CH_2 , además a frecuencias bajas se observa una señal doble de doble en -15.00 ppm que correspondería a una especie hidruro metálico en el compuesto, la señal presenta acoplamiento con ^{31}P a 2 y 3 enlaces.

Las constantes de acoplamiento del sistema AA'XX' para el compuesto **10** también fueron calculadas mediante el programa de simulación de espectros de RMN [43]. El espectro simulado se muestra en la figura 5.20, y se observa que las constantes obtenidas son similares a las encontradas experimentalmente en el compuesto **5**.

En espectro de RMN de ^{31}P se observan 2 señales simples en 45.2 y 44.4 ppm que corresponden a 2 diferentes tipos de átomos de fósforo en el compuesto, figura 5.21.

En el espectro de RMN de ^{13}C a temperatura ambiente, figura 5.22, se observa a frecuencias altas 8 señales correspondientes a 8 diferentes tipos de CO en la molécula, en la zona de los carbonos aromáticos, se observan señales dobles por acoplamiento con ^{31}P , correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos de la fosfina, también se observan señales simples para los carbonos metínicos y el carbono cuaternario pertenecientes al anillo piridínico, además de dos señales dobles de dobles (dd) por acoplamiento con ^{31}P a 2 y 3 enlaces correspondientes a los carbonos metilénicos de la fosfina.

Tabla 5.9. Datos de RMN de ^1H , ^{31}P , ^{13}C en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **10**.

compuesto	^1H δ (ppm)	^{31}P δ (ppm)	^{13}C δ (ppm)	
	J (Hz)		J (Hz)	
10	7.79 (m) Ho ₁ (2H)	45.5 (s) P ₁	214.5 CO (s)	131.2 Cp _{1,4} (d)
	7.71 (m) Ho ₄ (2H)	44.4 (s) P ₂	209.3 CO (d)	$^4\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 2.3$
	7.55 (m) Hm ₄ y Hp ₄ (3H)		$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 3.1$	130.4 Cm ₂ (d)
	7.52 (m) Hm ₁ y Hp ₁ (3H)		209.2 CO (d)	$^3\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 9.2$
	7.34 (m) Ho ₃ Hp _{2,3} (4H)		$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 7.7$	129.9 Cm ₃ (d)
	7.30 (m) Hm ₃ (2H)		201.0 CO (s)	$^3\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 10.0$
	7.23 (m) Ho ₂ (2H)		198.8 CO (d)	129.8 Cp _{2,3} (s)
	7.20 (m) Hm ₂ (2H)		$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 4.6$	129.1 Cm _{1,4} (d)
			196.0 CO (s)	$^3\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 10.0$
	8.11 H _{XX'} (2H)		192.0 CO (d)	128.8 CO ₃ (d)
	6.56 H _{AA'} (2H)		$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 8.5$	$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 10.0$
	$J_{AA'} = 5.0$		188.2 CO (s)	128.5 CO ₂ (d)
	$J_{XX'} = 1.0$			$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 10.0$
	$J_{AX}, J_{A'X'} = 6.1$		140.2 Ci _{2,3} (d)	
	-15.00 (d,d) (1H)		$^1\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 46.1$	159.7 C-S
	M-H-M		138.2 Ci _{2,3} (d)	148.4 CH _{XX'}
	$^2\text{J}_{\text{H}^{31}\text{P}} = 34.6$		$^1\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 43.1$	126.7 CH _{AA'}
	$^3\text{J}_{\text{H}^{31}\text{P}} = 2.8$		134.2 Ci _{1,4} (d)	28.4 CH ₂ (d,d)
			$^1\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 39.2$	$^1\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 30.0$
			133.9 CO ₁ (d)	$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 5.4$
		$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 10.8$	25.1 CH ₂ (d,d)	
		133.5 CO ₄ (d)	$^1\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 27.7$	
		$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 11.53$	$^2\text{J}^{13}\text{C}^{31}\text{P} = 3.8$	

(s) simple, (d) doble, (d,d) doble de doble, (m) múltiple, Ph fenilo, *o* orto, *m* meta, *p* para, *i* ipso.

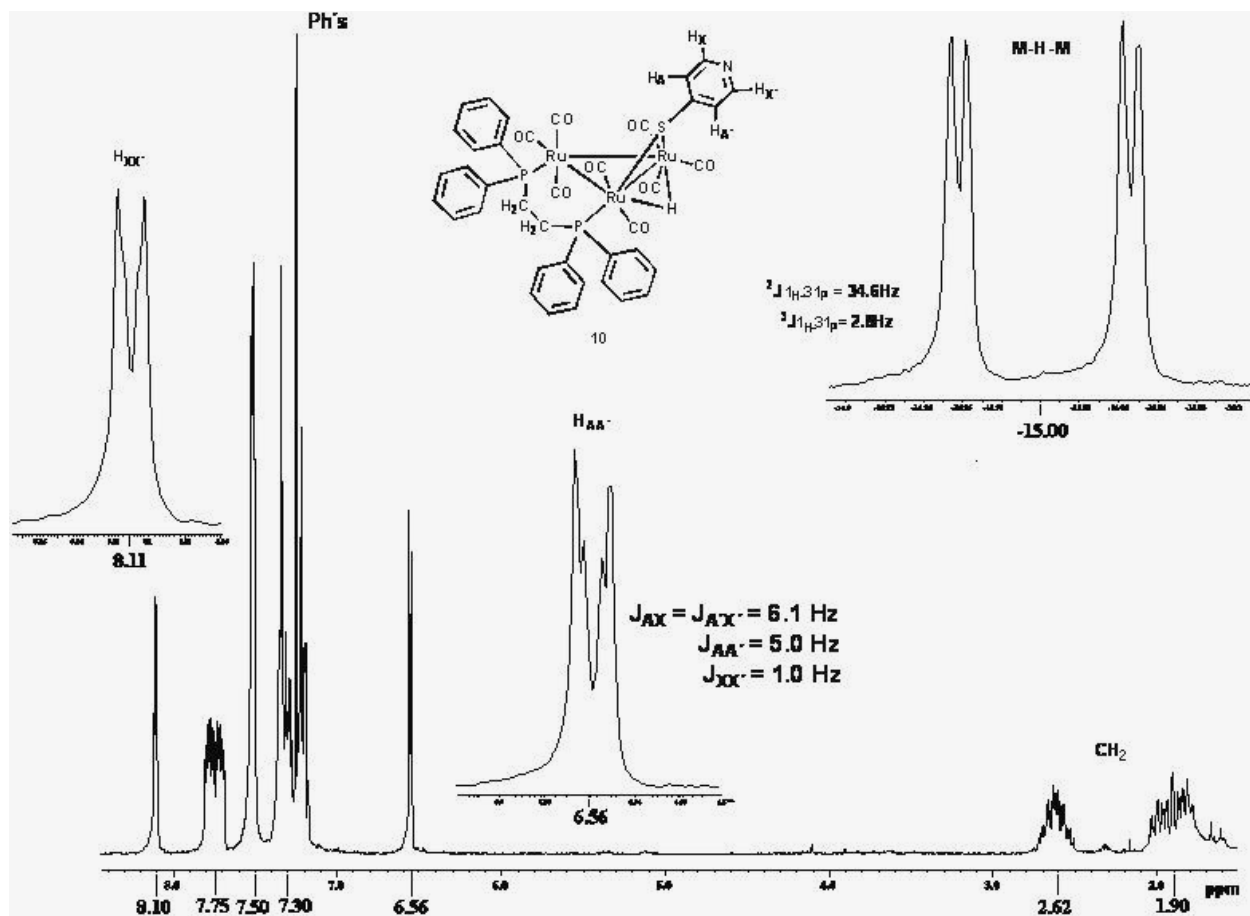


Figura 5.19. Espectro de RMN de ^1H obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente del sistema AA'XX' de los protones del anillo piridinico del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**).

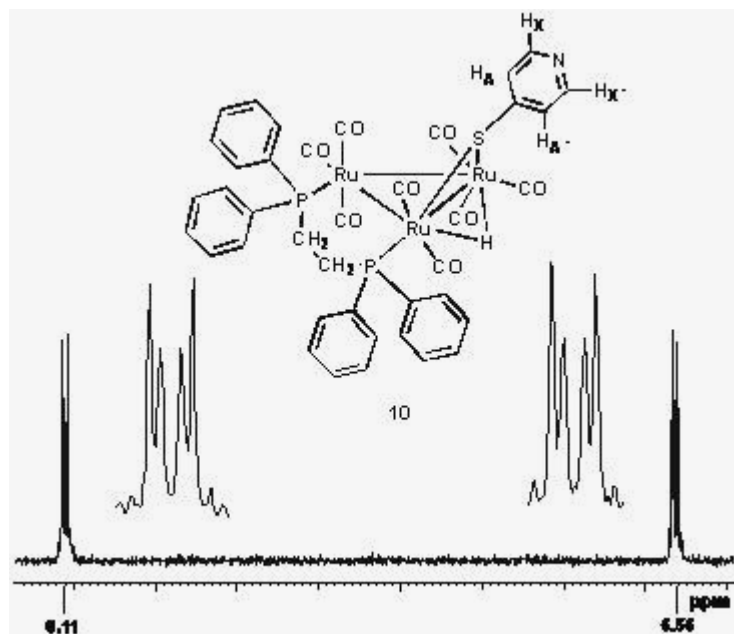


Figura 5.20. Espectro de RMN simulado de ^1H del sistema AA'XX' de los hidrógenos correspondientes al anillo piridínico del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**).

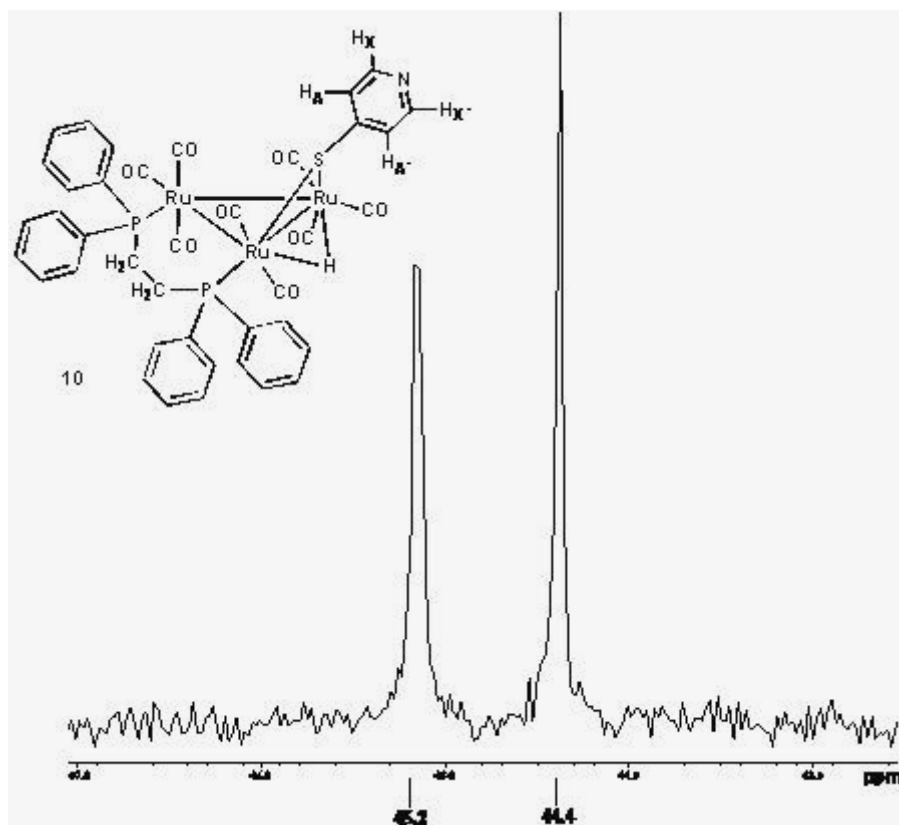


Figura 5.21. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**).

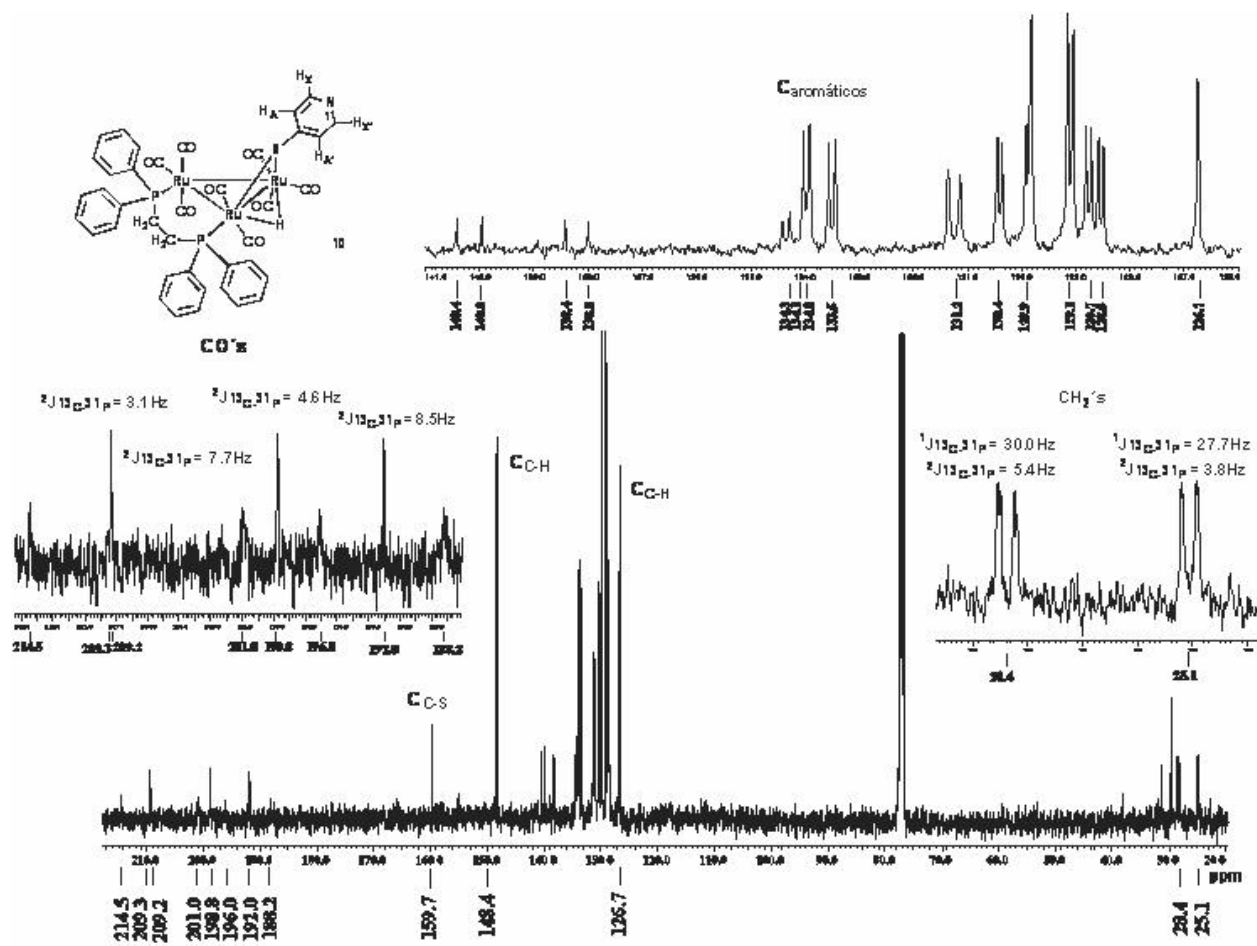


Figura 5.22. Espectro de RMN de ¹³C en CDCl₃ a temperatura ambiente para el compuesto [Ru₃(μ-H)(μ-4-SC₅H₄N)(dppe)(CO)₈] (**10**).

Para llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales de fósforo para el hidruro metálico se realizaron experimentos de irradiación selectiva heteronuclear para el compuesto **10**. En la figura 5.23a se muestra el espectro de ^1H acoplado correspondiente a la señal del hidruro metálico, en el cual se observa una señal doble de doble (dd). En la figura 5.23b se muestra el espectro de ^1H obtenido al irradiar la señal de ^{31}P en 44.4 ppm y se observa que la señal doble de doble se convirtió en una señal doble con una $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 34.6$, lo que indica la pérdida del acoplamiento a tres enlaces, por lo que la señal en 44.4 ppm corresponde al átomo de fósforo asignado como 2 en el espectro y que se encuentra a tres enlaces del hidruro.

En la figura 5.23c se muestra el espectro de ^1H obtenido al irradiar la señal de ^{31}P en 45.2 ppm y se observa que la señal doble de doble se convirtió en una señal simple ancha, lo que indica que se ha perdido el acoplamiento a 2 enlaces, por lo que esta señal corresponde al átomo de fósforo asignado como 1. Debido a que las señales de ^{31}P tienen muy poca diferencia en desplazamiento químico ($\Delta\delta = 0.8$ ppm), al irradiar la señal en 45.2 ppm se afecta la señal en 44.4 ppm, por lo que no fue posible observar en la figura 5.23c a la señal como señal doble con el acoplamiento a tres enlaces de $^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 2.8$. El poder de irradiación óptimo utilizado fue de 35 dB.

De igual manera se realizaron experimentos de irradiación homo y heteronuclear para llevar a cabo la asignación de los distintos hidrógenos de los anillos aromáticos. En la figura 5.24a se muestra el espectro acoplado de ^1H del compuesto **10** en el cual se observan las señales múltiples correspondientes a los 4 diferentes tipos de anillos aromáticos.

En la figura 5.24b se muestra el espectro de ^1H que se obtiene al irradiar la señal de ^{31}P en 44.4 ppm (P_2), en el cual se observa un cambio en la multiplicidad de las señales en 7.71 y 7.55 ppm, por lo que con este experimento se puede decir que estas señales corresponden a los H_o , H_m y H_p , de acuerdo a su integración, de uno de los anillos unidos al átomo de P_2 , anillos 3 y 4. También se observa que se afectan las señales en 7.34 y 7.30 ppm por lo que estas señales deben corresponder a los hidrógenos del otro anillo aromático (3 o 4), de acuerdo a su integración, que está unido al átomo de P_2 . Es conveniente mencionar que al irradiar esta señal en ^{31}P , se afecta ligeramente las señales en 7.79 y 7.52 ppm debido a la cercanía de las señales de fósforo.

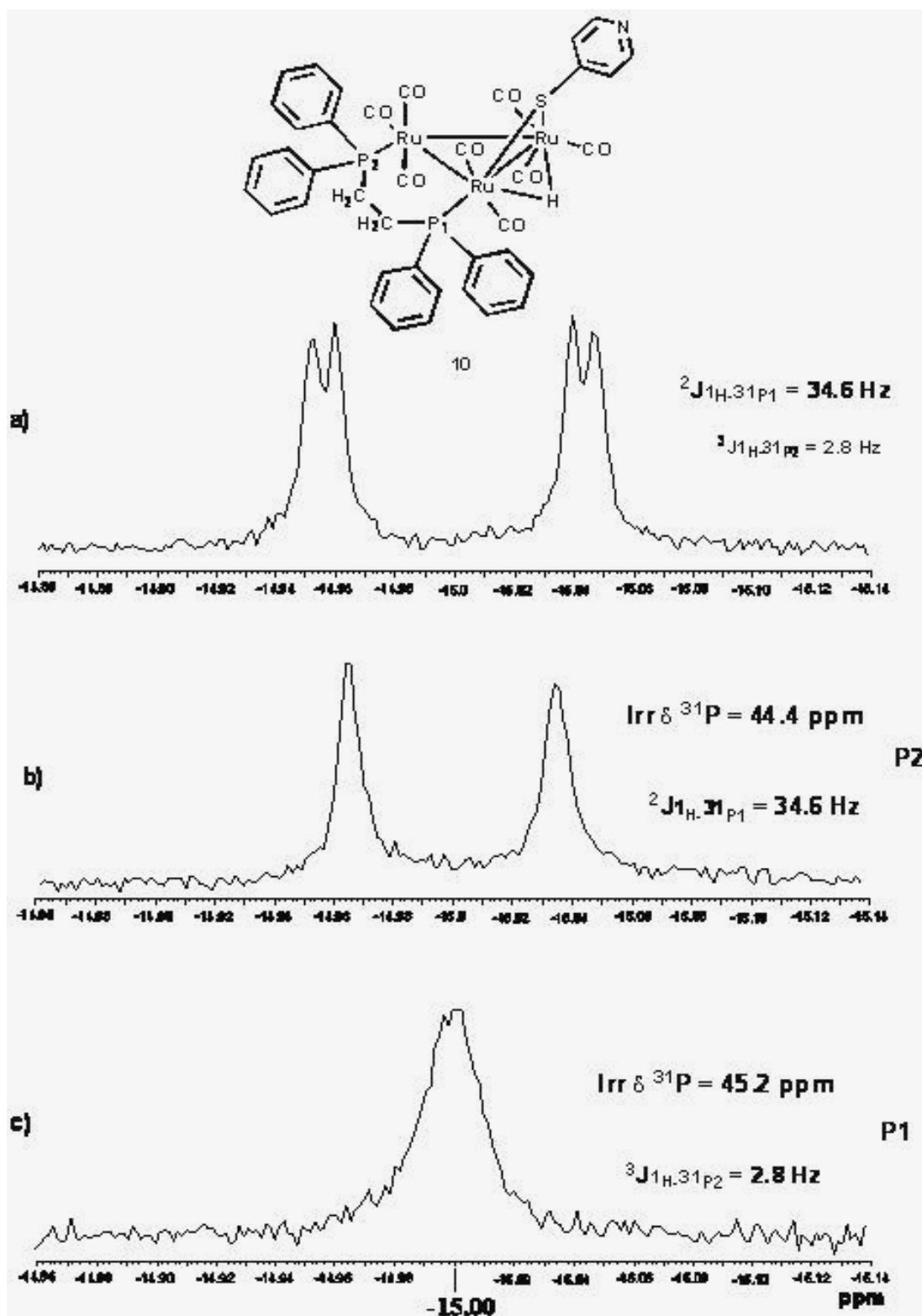


Figura.5.23. Espectro de RMN de ^1H de irradiación selectiva heteronuclear (^{31}P) del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dpppe})(\text{CO})_8]$ (**10**). a) espectro acoplado, b) al irradiar en 44.4 ppm, c) al irradiar en 45.2. Poder de irradiación, 35 dB.

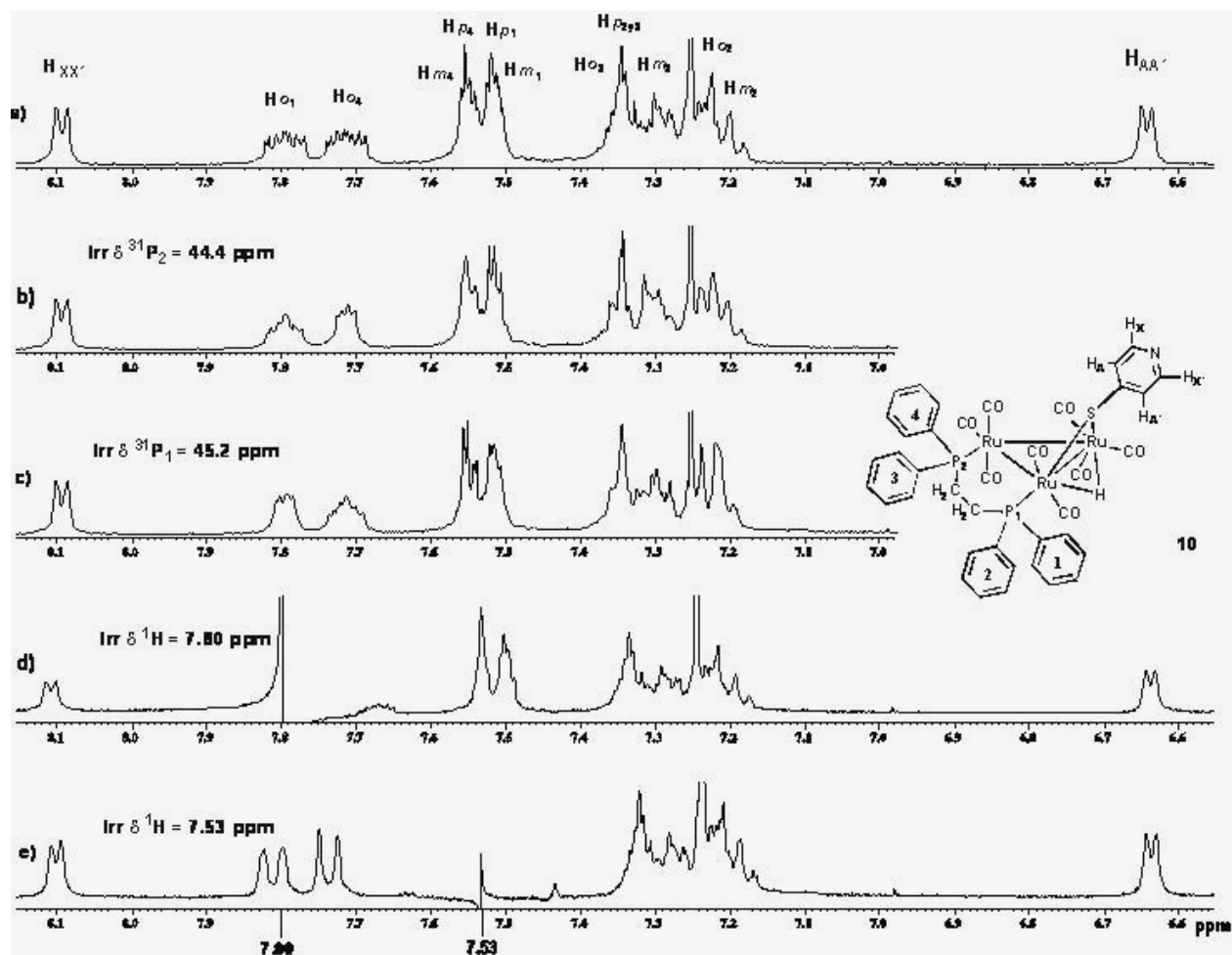


Figura 5.24. Espectro de RMN de irradiación selectiva homo (1H) y heteronuclear (^{31}P) en $CDCl_3$ a temperatura ambiente del compuesto $[Ru_3(\mu-H)(\mu-4-SC_5H_4N)(dppe)(CO)_8]$ (**10**). Poder de Irradiación b) y c) 35 dB y d) y e) 30 dB.

En la figura 5.24c se muestra el espectro de ^1H que se obtiene al irradiar la señal de ^{31}P en 45.2 ppm (P_1), en el cual se observa un cambio en la multiplicidad de las señales en 7.79 y 7.52 ppm, por lo que con este experimento se puede decir que estas señales corresponden a los H_o , H_m y H_p , de acuerdo a su integración, de uno de los anillos unidos al átomo de P_1 , anillos 1 y 2. También se observa que se afectan las señales en 7.34, 7.23 y 7.20 ppm por lo que estas señales deben corresponder a los hidrógenos del otro anillo aromático (1 o 2), de acuerdo a su integración, que está unido al átomo de P_1 . Es conveniente mencionar que al irradiar esta señal en ^{31}P , se afecta ligeramente las señales en 7.71 y 7.55 ppm debido a la cercanía de las señales de fósforo.

En la figura 5.24d se muestra el espectro de ^1H que se obtiene al irradiar la señal de ^1H en 7.80 ppm, en el espectro se observa que la señal en 7.52 ppm cambian su multiplicidad, aunque también se ve afectada la señal en 7.55 ppm, por lo que por lo cercano de la irradiación no es posible determinar a partir de este experimento ningún acoplamiento.

En la figura 5.24e se muestra el espectro de ^1H que se obtiene al irradiar la señal de ^1H en 7.53 ppm. En el espectro se observa que las señales en 7.71 y 7.85 ppm cambia su multiplicidad, y se convierten en señales dobles con constantes de acoplamiento a 3 enlaces con ^{31}P de 9.7 y 10.5 ppm respectivamente.

Mediante estos experimentos no fue posible llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales de los diferentes anillos etiquetados del 1 al 4, por lo que se decidió llevar a cabo un experimento en dos dimensiones ^1H - ^1H NOESY. En el espectro mostrado en la figura 5.25, se observa que la señal en 7.52 ppm tiene correlación con la señal en 6.56 ppm asignada al H_{AA} del anillo piridínico, por lo que se propone que la señal en 7.52 ppm correspondería a los hidrógenos en posición *meta*, H_m , del anillo asignado como 1, ya que esta correlación sugiere que este anillo se encuentra por arriba del plano de los átomos metálicos para poder tener acoplamiento a través del espacio con los átomos de hidrógeno del sistema piridínico y de igual forma el anillo 4 se encontraría por arriba del plano de los átomos de rutenio y los restantes anillos 2 y 3 se encontrarían por debajo del plano de los átomos metálicos, en base a esto se propone la asignación mostrada en la tabla 5.9 y las figuras 5.24 y 5.25.

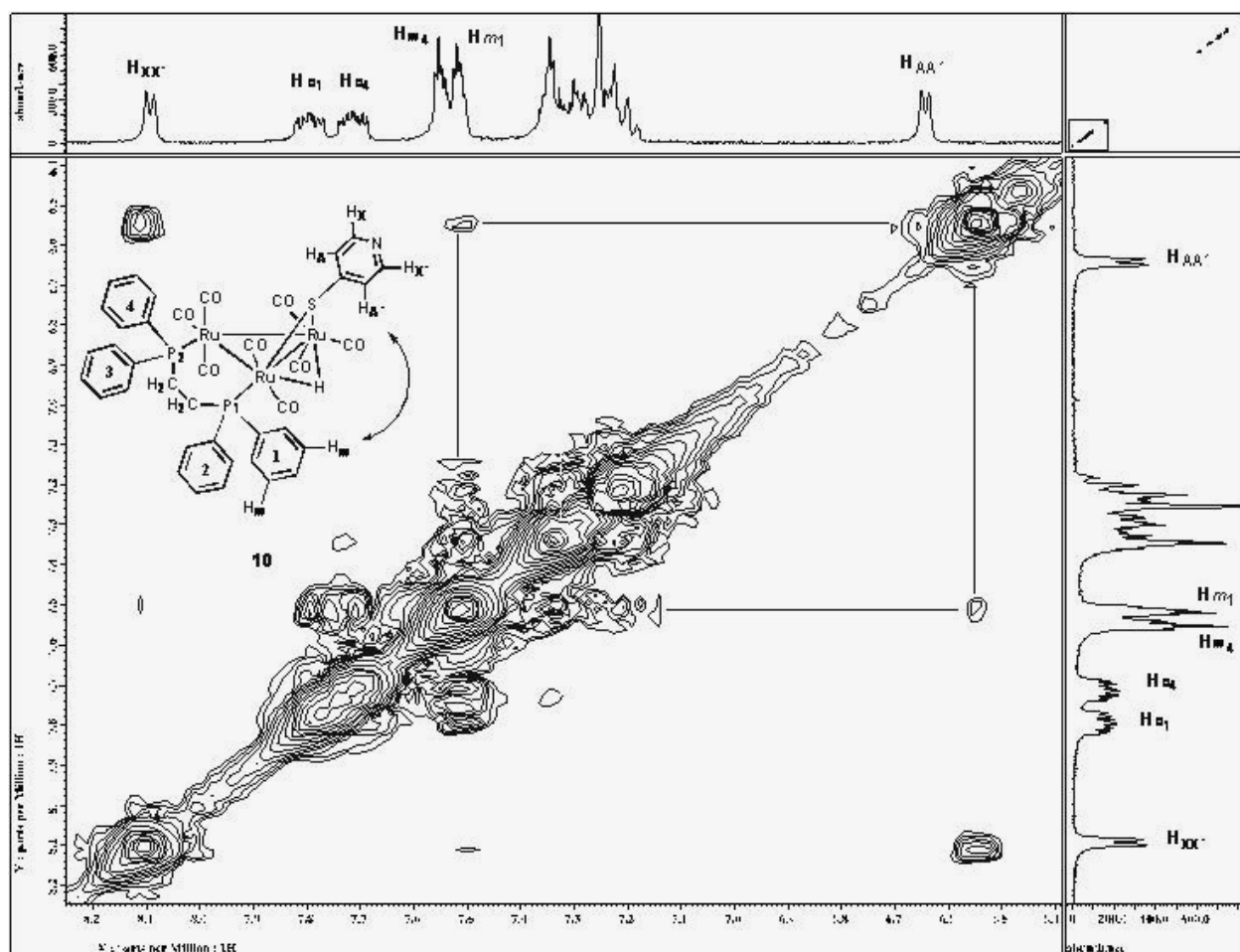


Figura 5.25. Espectro de RMN ^1H - ^1H NOESY en CDCl_3 a temperatura ambiente del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**). $\tau_m = 0.8$ seg.

Se realizó un experimento en dos dimensiones ^1H - ^{13}C HETCOR, el cual permite correlacionar espines heteronucleares directamente para la asignación inequívoca de los átomos de carbono del compuesto **10**. Como se ve en la figura 5.26, en donde se observa la correlación que existe entre la señal en ^1H en 8.11 ppm y la señal en ^{13}C en 148.3 ppm indicando que esta señal pertenece al C_{XX} , de igual forma se asignó como C_{AA} como la señal en 125.8 ppm la cual tiene correlación con H_{AA} en 6.56 ppm.

Mediante este experimento se confirma la asignación de los carbonos para la zona de los anillos aromáticos correspondientes a la fosfina en donde se observa la correlación existente entre los carbonos *orto*, *meta* y *para* con los hidrógenos *orto*, *meta* y *para* de los 4 diferentes anillos.

La señal en ^1H en 7.79 ppm que se asignó a los H_{O_1} tiene correlación con la señal en ^{13}C en 133.9 ppm por lo que esta señal se asignó a los C_{O_1} , la señal en ^1H en 7.71 ppm que corresponde a los H_{O_4} y que tiene correlación con la señal en ^{13}C en 133.5 ppm de esta forma esta señal se asignó a los C_{O_4} , la señal en ^1H alrededor de 7.52 – 7.55 ppm que se asignó a los $\text{H}_{\text{p}_{1,4}}$ tiene correlación con la señal en ^{13}C en 131.2 ppm así correspondería a los dos átomos de carbono $\text{C}_{\text{p}_{1,4}}$, así mismo la señal en ^1H alrededor de 7.52 – 7.55 ppm correspondiente a los $\text{H}_{\text{m}_{1,4}}$ y tiene correlación con la señal en ^{13}C en 129.1 ppm de tal forma que esta señal se asignó a los cuatro átomos de carbono $\text{C}_{\text{m}_{1,4}}$, la señal en ^1H en 7.34 ppm que se asignó a los $\text{H}_{\text{p}_{2,3}}$ tiene correlación con la señal en ^{13}C en 129.8 ppm por lo que correspondería a los dos átomos de carbono $\text{C}_{\text{p}_{2,3}}$, la señal en ^1H en 7.34 ppm que se asignó a los H_{O_3} tiene correlación con la señal en ^{13}C en 128.8 ppm asignándola a los C_{O_3} , la señal en ^1H en 7.30 ppm para los H_{m_3} tiene correlación con la señal en ^{13}C en 129.9 ppm debe pertenecer a los C_{m_3} , la señal en ^1H en 7.23 ppm que se asignó a los H_{O_2} tiene correlación con la señal en ^{13}C en 128.5 ppm asignándose a los C_{O_2} y finalmente la señal en ^1H en 7.20 ppm de los H_{m_2} tiene correlación con la señal en ^{13}C en 130.4 ppm por lo que se asigna a los C_{m_2} ,

Las señales traslapadas correspondientes a los $\text{H}_{\text{p}_{1,4}}$ y $\text{H}_{\text{m}_{1,4}}$ y $\text{H}_{\text{p}_{2,3}}$ y H_{O_3} , fueron asignadas de acuerdo a la constante de acoplamiento observada en las señales dobles de ^{13}C para cada uno de los diferentes átomos de carbono, ya que las señales presentan diferente magnitud de la constante de acoplamiento $^n\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$, con $n = 1(\text{Ci})$, $2(\text{Co})$, $3(\text{Cm})$, $4(\text{Cp})$, estas constantes disminuyen su valor al ir de $n=1>2>3>4$, en la tabla 5.9 se resumen las asignaciones realizadas.

Se llevó a cabo un experimento en dos dimensiones HMBC el cual permite correlacionar espines heteronucleares acoplados a través de 2 o 3 enlaces, para llevar a cabo la asignación inequívoca del carbono cuaternario perteneciente al anillo piridínico y de los carbonos *ipso* de los anillos aromáticos de la fosfina, como se muestra en la figura 5.27.

La señal en ^{13}C en 159.7 ppm tiene correlación con el H_{XX} en 8.11 ppm a 3 enlaces por lo que corresponde al carbono base del azufre, también se observa que la señal alrededor en 7.52 – 7.55 ppm en ^1H que corresponden a los H_p y H_m de los anillos 1 y 4, tiene correlación a tres enlaces con las señales dobles traslapadas en 134.2 ppm en ^{13}C , lo que indica que esta señal corresponde a los carbonos *ipso* de los anillos 1 y 4, además de que se observa la correlación que existe entre la señal múltiple en protón en 7.34 ppm que corresponde a los H_p de los anillos 2 y 3 y las señales dobles en ^{13}C en 138.2 y 140.2 ppm por lo que estas señales se asignan a los carbonos *ipso* de los anillos 2 y 3, sin embargo no es posible determinar inequívocamente a cual de los dos corresponde debido al traslape de las señales.

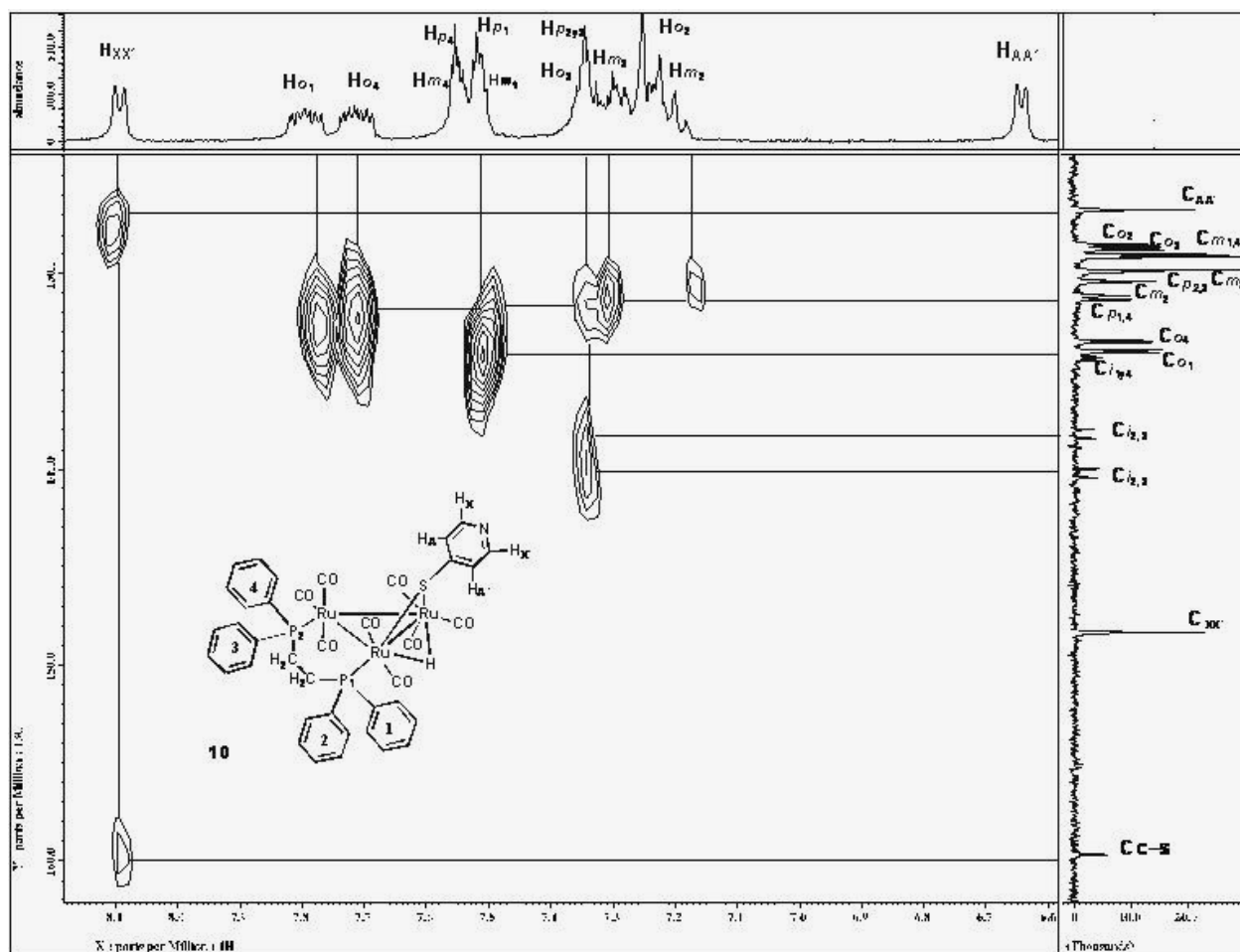
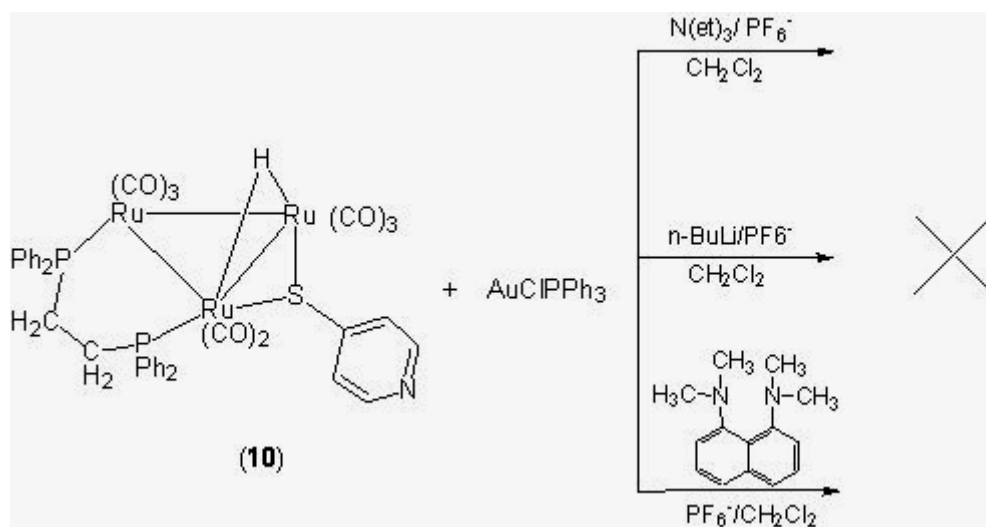


Figura 5.27. Espectro HMBC en CDCl₃ a temperatura ambiente para el compuesto [Ru₃(μ-H)(μ-4-SC₅H₄N)(dppe)(CO)₈] (**10**).

5.14. Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**) y el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.

Una vez que se obtuvo el compuesto **10** se llevaron a cabo estudios de reactividad con el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ para obtener al análogo isolobal, ya que se esperaría la sustitución del H^+ por el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$. Las reacciones se llevaron a cabo mediante la utilización de diferentes bases para abstraer al hidruro, como se muestra en el esquema 5.8, sin embargo ninguna de ellas procedió, por lo que no se pudo preparar al compuesto heteronuclear de Ru-Au lo cual puede ser atribuido a efectos estéricos, debido al tamaño de los sustituyente en el cúmulo.



Esquema 5.8. Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**) y el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.

6. CONCLUSIONES

1. El uso del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**3**) permitió obtener de manera cuantitativa al cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**2**) bajo condiciones de reacción suaves y de manera cuantitativa.
2. La reacción entre el cúmulo **2** y el ligante donador 4-pyS llevó a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**) mediante la sustitución del átomo de cloro puente por el átomo de azufre proveniente del fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ sin ruptura del enlace Ru-Au.
3. Se estudió la reacción de protonación en medio ácido del compuesto **5**, en donde se observó la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**9**) y de las especies iónicas $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{NH})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{COO}]$ (**8**) y $[\text{AuPPh}_3][\text{CF}_3\text{COO}]$.
4. No fue posible obtener el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**9**) análogo isolobal de **5** mediante las reacciones realizadas, y sólo se observó en solución al realizar la reacción de protonación de **5**, a través del intercambio de las especies isolobales $[\text{AuPPh}_3]^+$ y H^+ .
5. La reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{dppe})(\text{CO})_{10}]$ (**4**) con el ligante 4-pyS permitió obtener al compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N}(\text{dppe})(\text{CO})_8)]$ (**10**) selectivamente, en éste se propone la coordinación del fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ a través del átomo de azufre, además de la ruptura del enlace H-S para dar la formación de un hidruro puente.
6. Se realizaron los estudios espectroscópicos de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P los cuales permitieron caracterizar a los compuestos obtenidos.
7. Fue posible obtener cristales adecuados del compuesto **5** para llevar a cabo el estudio de difracción de rayos X de monocristal, lo que permitió confirmar su estructura.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Instrumentación y reactivos.

Todas las reacciones se llevaron a cabo usando técnicas Schlenk bajo atmósfera inerte y empleando una línea doble de vacío - nitrógeno. Todo el material de vidrio y cánulas se usaron en condiciones anhidras, y se secaron previamente en una estufa a una temperatura de 100° C durante 12 h. La evaporación de disolvente se hizo a presión reducida en la línea doble de vacío - nitrógeno.

Los disolventes utilizados CH_2Cl_2 , hexano CHCl_3 , NCCH_3 y DMF fueron previamente secados y purificados de acuerdo a las técnicas descritas por Perrin y Armarego [47].

Los reactivos empleados fueron grado reactivo de la casa Strem y Aldrich y se utilizaron sin previa purificación, a excepción del $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ el cual se purificó y secó como se describe a continuación: se disolvieron 4.9 g (0.065 mmol) en 100 mL de DMF seca, la mezcla se destiló a presión atmosférica hasta que se concentró, aproximadamente a 15-20 mL, se dejó enfriar y el producto se lavó 3 veces con DMF seca. Las agujas blancas obtenidas se filtraron y colocaron en un Schlenk y se sublimaron a presión reducida, usando un baño de aceite mineral a 100° C.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system. Los compuestos fueron aplicados en solución de CHCl_3 en ventanas de CsI, el disolvente se dejó evaporar hasta formar una película sólida para llevar a cabo el experimento.

Los espectros de RMN de los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{31}P se obtuvieron en un equipo JEOL Eclipse-400. Las frecuencias de observación fueron 399.7782, 100.5354 y 161.8347 MHz respectivamente. En todos los casos se utilizó al CDCl_3 como disolvente.

El análisis estructural del compuesto **5** se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de monocristal en un difractómetro Enraf-Nonius Kappa CCD de detección de área usando radiación de $\text{MoK}\alpha$. La muestra fue montada en un capilar de vidrio y la estructura fue resuelta por

métodos directos (DIRDIF99) [48] usando mapas de diferencia de Fourier y refinados por la metodología de mínimos cuadrados con el programa SHELXL-97 [49]. Todos los átomos fueron refinados anisotrópicamente excepto los hidrógenos, los cuales fueron fijados en posiciones ideales y se incluyeron en el refinamiento con coordenadas fijas. Todos los programas cristalográficos fueron utilizados con el programa WINGX [50].

Los puntos de fusión de los cristales se tomaron en un equipo Büchi B-250 y se reportan sin corrección.

Los análisis elementales fueron determinados en un analizador elemental Perkin Elmer series II Analyzer 2400.

7.2. Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**3**).

En un matraz de 100 mL con salida lateral provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron (30mg, 0.047 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 18 mL de CH_2Cl_2 y 5 mL de NCCH_3 la solución resultante se agitó bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente, al matraz se le colocó un embudo de adición a presión en el cual se adicionaron (8.3 mg, 0.11 mmol) de Me_3NO disueltos en 3mL de NCCH_3 los cuales fueron adicionados gota a gota bajo atmósfera de N_2 . Se observó un cambio de coloración de la solución de naranja a amarillo, y se dejó agitar durante 30 min llevando a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**3**) cuantitativamente.

7.3. Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**2**).

Una vez formado el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**3**) se adicionaron *in situ* (23.2 mg, 0.47mmol) del compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ la mezcla se dejó agitar bajo atmósfera de N_2 durante 15 min a temperatura ambiente, la reacción viró de amarillo a rojo oscuro, observándose la formación de un compuesto morado mediante CCF, el cual fue posteriormente identificado como $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**2**), se obtuvo en rendimiento cuantitativo.

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**2**).

IR: 2090 (m), 2036 (mf), 2006 (mf), 1987 (f,h), 1960 (f,h).

RMN ^1H : $\delta^1\text{H} = 7.48$ (m) Ph. RMN ^{31}P : $\delta^{31}\text{P} = 71.2$ (s).

RMN ^{13}C : 208.4 (s, 1C, CO), 205.0(s, 1C, CO), 203.6 (s, 2C, CO), 196.0 (d, 2C, CO), 194.2 (s, 2C, CO), 191.2 (s, 2C, CO), 134.0 (d, 6C, Co), 131.4 (d, 3C, Cp), 131.2 (d, 3C, Ci), 129.3 (d, 6C, CO).

7.4. Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**5**) y del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**6**).

En la solución resultante de la preparación del compuesto **2** se adicionó *in situ* (5.2 mg, 0.047mmol) del ligante 4-mercaptopiridina ($\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$) y se llevó a un baño en ultrasonido por 10 min. La mezcla de reacción resultante de color rojo se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de cloroformo: hexano 7:3 como eluyente. Se obtuvieron 3 compuestos, en la tercera fracción se obtuvo al compuesto rojo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**5**) en un 69 % de rendimiento (22.6 mg), en la segunda fracción se obtuvo al compuesto rojo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{10}]$ (**6**) en un 5 % de rendimiento (2.9 mg) y en la primera fracción se obtuvo al compuesto naranja $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_8]$ (**7**) en un rendimiento del 10% (4.0 mg). Los cristales del compuesto **5** se obtuvieron por evaporación lenta de una mezcla de disolventes pentano:cloroformo (1:3) a 5° C y descomponen a 120.2° C. Análisis elemental de **5**: $\%C_{\text{exp}} = 33.65$ ($\%C_{\text{calc}} = 34.38$), $\%H_{\text{exp}} = 1.83$ ($\%H_{\text{calc}} = 1.66$), $\%N_{\text{exp}} = 1.11$ ($\%N_{\text{calc}} = 1.22$). El punto de fusión para el compuesto **6** fue de 175.9° C.

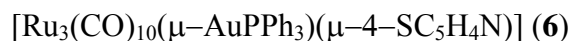
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**5**)

IR: 2087 (m), 2034(mf), 2005 (f), 1978 (m).

RMN ^1H : 7.5 (m, 15H, C_6H_5), 8.31 (AA'XX', 2H, $J_{\text{XX}'} = 1.0$ Hz, J_{AX} , $J_{\text{A'X}'} = 6.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{XX}'}$), 7.36 (AA'XX', 2H, $J_{\text{AA}'} = 5.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{AA}'}$).

RMN ^{31}P : 73 (s, P, PPh_3).

RMN ^{13}C : 208.6 (s, 1C, CO), 205.6 (s, 1C, CO), 204.9 (s, 2C, CO), 197.5 (d, 2C, CO), 194.1 (s, 2C, CO), 193.7 (s, 2C, CO), 134.0 (d, 6C, Co), 131.4 (d, 3C, Cp), 131.2 (d, 3C, Ci), 129.4 (d, 6C, CO), 157.8 (s, 1C, Cc-s), 149.1 (s, 2C, $\text{C}_{\text{C-H}_{\text{XX}'}}$), 127.7 (s, 2C, $\text{C}_{\text{C-H}_{\text{AA}'}}$).



IR: 2132 (m), 2089(mf), 2067(f), 2034(m), 2006(m), 1982(h), 1967(h)

RMN ^1H : 7.49 (m, 15H, C₆H₅), 8.45 (AA'XX', 2H, J_{XX'} = 1.0 Hz, J_{AX}, J_{A'X'} = 7.2 Hz, CH_{XX'}), 7.34 (AA'XX', 2H, J_{AA'} = 6.0 Hz, CH_{AA'}).

RMN ^{31}P : 73.3 (s P, PPh₃)

7.5. Seguimiento de reacción de protonación del compuesto



Se preparó un tubo de resonancia con (13 mg, 0.0113 mmol) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (5) disuelto en CDCl₃ y se adicionó *in situ* el ácido trifluoroacético (CF₃COOH) en una relación de 1:4 a temperatura ambiente, para adquirir los espectros correspondientes en los cuales se observó la formación de 3 especies.



RMN ^{31}P : 73.3 ppm



RMN ^1H : -15.7 ppm



RMN ^{31}P : 45.8 ppm

7.6. Preparación del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$.

La preparación se realizó mediante la técnica reportada por Bruce y colaboradores [36]. En un matraz de 100 mL se adicionaron 10 mL de THF recién secado, seguido de (45 mg, 0.250 mmol) de benzofenona y tres placas pequeñas de Na metálico, la mezcla se dejó agitación en atmósfera de N₂ hasta la obtención de una solución morada, de esta manera se obtuvo al catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$.

7.7. Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) (dppe = 1,2 bis(difenilfosfino)etano).

En un matraz de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron (50 mg, 0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 5 mL de THF y se dejó agitar a temperatura ambiente y atmósfera de N_2 , a la solución se le agregaron 8 gotas del catalizador Ph_2CO^- y en seguida se le agregaron (31.1 mg, 0.078 mmol) de dppe, inmediatamente después se le agregaron otras 7-8 gotas del catalizador, se dejó agitar por 5 min, el cambio de coloración de naranja a rojo fue instantáneo.

La mezcla que contiene 3 productos se llevó a sequedad a presión reducida, el sólido se disolvió en CHCl_3 y se separó mediante columna cromatográfica utilizando una mezcla de hexano CH_2Cl_2 8:2 como eluyente. La primera y tercera fracción no fueron identificadas y la segunda de color naranja intenso fue la correspondiente al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) que se obtuvo con un 60.0 % de rendimiento (46mg).

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**)

IR: 2080 (m), 2014 (mf), 1999 (f), 1981 (d), 1935 (d).

RMN ^1H : 7.53 (m) Ph, 7.53 (m) Ph (20H), 2.24 (a) (CH_2) (4H), 2.18 (a) (CH_2) (4H)

RMN ^{31}P : 40.6 (s) dppe.

7.8. Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**).

En un matraz de 100 mL provisto de una barra magnética, termómetro y refrigerante, se disolvieron (30 mg, 0.031 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**4**) en 15 mL de THF, en seguida se le adicionaron (3.4 mg, 0.031 mmol) del ligante 4-mercaptopiridina ($\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$); la mezcla se calentó hasta una temperatura no mayor de 55°C durante 1 h, (ya que si se deja elevar la temperatura se observa la formación de un precipitado insoluble). La mezcla de reacción se llevó a sequedad a presión reducida, el sólido obtenido se disolvió en CHCl_3 y se separó mediante CCF utilizando una mezcla de CH_2Cl_2 :hexano 8:2 como eluyente. Esta reacción fue selectiva. En la segunda fracción se obtuvo al compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-4-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{dppe})(\text{CO})_8]$ (**10**) en un 50% de rendimiento (15.8 mg), y en la primera fracción se recuperó materia prima (**4**) en un 50% de

rendimiento (14 mg). Este compuesto descompone a 125.1° C. Análisis elemental de **10**: %C_{exp} = 49.32 (%C_{calc} = 45.18), %H_{exp} = 3.18 (%H_{calc} = 2.82), %N_{exp} = 2.31 (%N_{calc} = 1.35).

[Ru₃(μ-H)(μ-4-SC₅H₄N)(dppe)(CO)₈] (**10**)

IR: 2065 (mf), 2023 (f), 1993 (mf), 1953 (m), 1946 (h).

RMN ¹H: 7.53 (m, 15H, C₆H₅), 8.11(AA'XX', 2H, J_{XX'} = 1.0 Hz, J_{AX}, J_{A'X'} = 6.1 Hz, CH_{XX'}), 6.56 (AA'XX', 2H, J_{AA'} = 5.0 Hz, CH_{AA'}). 7.79 (m) Ho₁ (2H), 7.71 (m) Ho₄ (2H), 7.55 (m) Hm₄ y Hp₄ (3H), 7.52 (m) Hm₁ y Hp₁ (3H), 7.34 (m) Ho₃ Hp_{2,3} (4H), 7.30 (m) Hm₃ (2H), 7.23 (m) Ho₂ (2H), 7.20 (m) Hm₂ (2H), -15.00 (dd) (1H).

RMN ³¹P: 45.2 (s) P₁ (1P), 44.4 (s) P₂ (1P).

RMN ¹³C: 214.5 (s, 1C, CO), 209.3 (s, 1C, CO), 209.2 (s, 1C, CO), 201.0 (s, 1C, CO), 198.8 (s, 1C, CO), 196.0 (s, 1C, CO), 192.0 (s, 1C, CO), 188.2 (s, 1C, CO), 140.2 (d, 1C, Ci_{2,3}), 138.2 (d, 1C, Ci_{2,3}), 134.2 (d, 1C, Ci_{1y4}), 133.9 (d, 1C, Co₁), 133.5 (d, 1C, Co₄), 131.2 (d, 1C, Cp_{1,4}), 130.4(d, 1C, Cm₂), 129.9 (d, 1C, Cm₃), 129.8 (d, 1C, Cp_{2,3})129.1 (d, 1C, Cm_{1,4}), 128.8 (d, 1C, Co₃), 128.5 (d, 1C, Co₂), 159.7 (s, 1C, Cc-s), 148.4 (s, 2C, Cc-H_{XX'}), 126.7 (s, 2C, Cc-H_{AA'}), 28.4 (d,d, 1C, CH₂), 25.1 (d,d, 1C, CH₂).

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Yamamoto; *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, (1986), pp. 1-3.
- [2] D. Austruc; *Química Organometálica*, Reverté, S. A., (2003), pp. 13-29, 46.
- [3] I. C. Nogueira-Diógenes, J. Rodrigues de Sousa, I. M. Moreira de Carvalho, M. L. A. Temperini, A. A. Tanaka, I. de Sousa Moreira; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (2003), 2231-2236.
- [4] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour; *J. Am. Chem. Soc.*; (1999), **121**, 411-416.
- [5] G. Lavigne, F. Papageorgiou, J-J. Bonnet; *J. Am. Chem. Soc.*; (1984), **23**, 609-613.
- [6] G. L. Miessler, D. A. Tarr; *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, (1999), pp. 422, 423, 425-431, 542.
- [7] W. S. Knowles; *Acc. Chem. Res.*; (1983), **16**, 106-112.
- [8] H. D. Kaesz, D. F. Shriver; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, VCH Publisher, Inc., E. U. A., (1990), pp. 1-7.
- [9] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby; *Metal Clusters in Chemistry*, Ed., Wiley-VCH, Germany, (1999), pp. 8, 9, 348, 606.
- [10] Y. Li, W.-T. Wong; *Eur. J. Inorg. Chem.*; (2003), 2651-2662.
- [11] Y. Li, W.-X. Pan, W.-T. Wong; *J. Cluster Sci.*; (2002), **13**, 223-233.
- [12] D. M. P. Mingos, D. J. Wales; *Introduccion to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Inc, (1990), pp. 13-46, 87-91, 261.
- [13] R. D. Adams; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, VCH Publisher, Inc., E. U. A., (1990), pp. 121-170.
- [14] G. Lavigne; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, VCH Publisher, Inc., E. U. A., (1990), pp. 201-302.
- [15] J. M. Fernández-G, M. Rosales-Hoz; *Informacion Científica y Tecnológica*; (1988), **10**, 36-39.
- [16] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke; *Principles and applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, E. U. A., (1987), pp. 38, 66-68.

- [17] D. M. P. Mingos, A. S. May; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Ed. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, VCH Publisher, Inc., E. U. A., (1990), pp. 15, 25, 35, 44, 81-84, 90, 112, 113.
- [18] B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby; *J. Organomet. Chem.*; (1981), **215**, C33-C37.
- [19] G. A. Foults, B. F. G. Johnson, J. Lewis; *J. Organomet. Chem.*; (1985), **294**, 123-129.
- [20] I. D. Salter; *Adv. in Organomet. Chem.*, Ed., Elsevier, Inc, (1989), pp. 251-343.
- [21] I. D. Salter; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Ed., Pergamon Press., (1994), pp. 255.
- [22] Hoffmann, R.; conferencia nobel, "Building Bridges between Inorganic and Organic Chemistry" (1981), Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y.
- [23] R. Hoffmann; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*; (1982), **21**, 711-724.
- [24] S. S. D. Brown, I. D. Salter, B. M. Smith; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1985), 1439-1441.
- [25] L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1978), 260-262.
- [26] L. W. Batsman, M. Green, K. A. Mead, R. M. Mills, I. D. Salter, F. G. A. Stone, P. Woodward; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1983), 2599-2608.
- [27] C. W. Bradford, W. van Bronswijk, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm; *J. Chem. Soc. A*; (1970), 2889-2899.
- [28] M. I. Bruce, E. Horn, J. G. Matison, M. R. Snow; *J. Organomet. Chem.*; (1985), **286**, 271-287.
- [29] M. I. Bruce, P. A. Humhrey, B. W. Skelton, A. H. White; *J. Organomet. Chem.*; (2004), **689**, 2558-2561.
- [30] S. D. Brown, S. Hudson, I. D. Salter; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1987), 1967-1975.
- [31] M. C. Etter, J. C. MacDonald, R. A. Wanke; *J. Phys. Org. Chem.*; (1992), 191-200.
- [32] S. Muthu, J. J. Vittal; *J. Am. Chem. Soc.*; (2004), **4**, 1181-1184.
- [33] F. R. F. Fan, J. P. Yang, S. M. Dirk, D. W. Price, D. Kosynkin, J. M. Tour, A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*; (2001), **123**, 2454-2455.
- [34] A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. Karim; *Inorg. Chem.*; (1992), **31**, 4792-4796.
- [35] S. Jeannin, Y. Jeannin, G. Lavigne; *J. Am. Chem. Soc.*; (1978), **17**, 2103.

- [36] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. k. Nicholson, M. R. Snow; *J. Organomet. Chem.*; (1982), **235**, 83-91.
- [37] G. Sánchez-Cabrera; Tesis de Doctorado, Depto. de Química, México, D. F., (2001), 35, 36.
- [38] G. A. Foulds, B. F. G. Johnson, J. Lewis; *J. Organomet. Chem.*; (1985), **296**, 147-153.
- [39] B. A. Ordoñez Flores; Tesis de Licenciatura, "Síntesis y estudios de reactividad de cúmulos de osmio y oro con ligantes que contienen azufre y nitrógeno" (2005), CIQ-UAEH, Pachuca, Hgo., pp. 46, 47, 84.
- [40] G. Sánchez-Cabrera, F. J. Zuno-Cruz, B. A. Ordóñez-Flores, M. J. Rosales-Hoz, M. A. Leyva; *J. Organomet. Chem.*; (2007), aceptado.
- [41] S. Kersch, A. Sebal, B. Wrackmeyer; *Mag. Res. Chem.*; (1985), **23**, 514-520.
- [42] R. E. Wasylishen; *Can. J. Chem.*; (1982), **60**, 2194-2197.
- [43] H. M. Bell; FTNMR simulation, 2003, Chemistry Department, Virginia Tech., Blacksburg, VA.
- [44] J. S. Field, R. J. Haines, F. Mulla; *J. Organomet. Chem.*; (1990), **389**, 227-249.
- [45] A. J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi, S. E. Kabir; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1987), 1869-1875.
- [46] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter; *Structure Determination of Organic Compounds*, Spinger - Verlag, Alemania, (2000), pp. 187.
- [47] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego; *Purification of laboratory chemicals*; 3 ed., Pergamon, Press., (1988), pp. 68, 91, 121, 145, 194, 290.
- [48] P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, S. Garcia-Granada, R. Israel, R.O. Gould, J. M. M. Smits (1999) DIRDIF99, program system, Crystallography Laboratory. Univeristy of Ninjmegen, The Netherlands.
- [49] G. M. Sheldrick (1997), SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). University of Göttingen, Germany.
- [50] L. J. Farrugia; *J. Appl. Cryst.*; (1999), **32**, 837.

9. APÉNDICE.

Tabla A.1. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**5**).

Fórmula empírica	$\text{C}_{33} \text{H}_{19} \text{Au} \text{N} \text{O}_{10} \text{P} \text{Ru}_3 \text{S}$	
Peso molecular	1152.70	
Tamaño del cristal	0.12 x 0.09 x 0.07 mm	
Forma y color del cristal	cubo naranja	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.2521(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 12.0304(2) \text{ \AA}$	$\beta = 97.641(1)^\circ$
	$c = 33.8088(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$3729.7 (1) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	2.053 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	5.266 mm^{-1}	
F(000)	2184	
Radiación y longitud de onda	$\text{MoK}\alpha$ con $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega\text{-}\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	5.84 to 57.42°	
Intervalo de índices	$-12 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-44 \leq l \leq 43$	
Reflexiones colectadas	26340	
Reflexiones independientes	8934 ($R_{\text{int}} = 0.1147$)	
Reflexiones observadas	5021 ($F > 4\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Datos / restricciones / parámetros	8934 / 0 / 439	
Relación de datos - parámetros	20.4 : 1 (11.4 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.0687$, $wR2 = 0.1593$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.1428$, $wR2 = 0.1975$	
Bondad del ajuste F^2	1.015	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	1.728 y -1.896 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabla A.2. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **5**.

C(1)-C(6)	1.3900	C(1)-C(2)	1.3900
C(1)-S(1)	1.813(5)	C(6)-C(5)	1.3900
C(6)-H(6)	0.9300	C(5)-N(4)	1.3900
C(5)-H(5)	0.9300	N(4)-C(3)	1.3900
C(3)-C(2)	1.3900	C(3)-H(3)	0.9300
C(2)-H(2)	0.9300	C(11)-O(11)	1.133(13)
C(11)-Ru(1)	1.899(12)	C(12)-O(12)	1.147(15)
C(12)-Ru(1)	1.885(14)	C(13)-O(13)	1.113(13)
C(13)-Ru(1)	1.910(12)	C(21)-O(21)	1.155(15)
C(21)-Ru(2)	1.892(14)	C(22)-O(22)	1.125(13)
C(22)-Ru(2)	1.916(13)	C(23)-O(23)	1.149(15)
C(23)-Ru(2)	1.890(15)	C(31)-O(31)	1.158(16)
C(31)-Ru(3)	1.893(14)	C(32)-O(32)	1.147(14)
C(32)-Ru(3)	1.954(13)	C(33)-O(33)	1.116(18)
C(33)-Ru(3)	1.910(17)	C(34)-O(34)	1.110(14)
C(34)-Ru(3)	1.940(14)	C(51)-C(52)	1.358(16)
C(51)-C(56)	1.380(15)	C(51)-P(1)	1.813(11)
C(52)-C(53)	1.434(17)	C(52)-H(52)	0.9300
C(53)-C(54)	1.369(19)	C(53)-H(53)	0.9300
C(54)-C(55)	1.35(2)	C(54)-H(54)	0.9300
C(55)-C(56)	1.392(17)	C(55)-H(55)	0.9300
C(56)-H(56)	0.9300	C(61)-C(66)	1.360(16)
C(61)-C(62)	1.396(16)	C(61)-P(1)	1.812(11)
C(62)-C(63)	1.349(19)	C(62)-H(62)	0.9300
C(63)-C(64)	1.35(2)	C(63)-H(63)	0.9300
C(64)-C(65)	1.37(2)	C(64)-H(64)	0.9300
C(65)-C(66)	1.37(2)	C(65)-H(65)	0.9300
C(66)-H(66)	0.9300	C(71)-C(72)	1.369(17)
C(71)-C(76)	1.40(2)	C(71)-P(1)	1.794(12)
C(72)-C(73)	1.42(3)	C(72)-H(72)	0.9300
C(73)-C(74)	1.34(3)	C(73)-H(73)	0.9300
C(74)-C(75)	1.32(3)	C(74)-H(74)	0.9300
C(75)-C(76)	1.31(3)	C(75)-H(75)	0.9300
C(76)-H(76)	0.9300	Au(1)-P(1)	2.311(3)
Au(1)-Ru(2)	2.7641(10)	Au(1)-Ru(1)	2.7651(9)
Ru(1)-S(1)	2.395(3)	Ru(1)-Ru(3)	2.8359(11)
Ru(1)-Ru(2)	2.8918(14)	Ru(2)-S(1)	2.401(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.8528(13)		
C(6)-C(1)-C(2)	120.0	C(6)-C(1)-S(1)	124.2(4)
C(2)-C(1)-S(1)	115.8(4)	C(5)-C(6)-C(1)	120.0
C(5)-C(6)-H(6)	120.0	C(1)-C(6)-H(6)	120.0
N(4)-C(5)-C(6)	120.0	N(4)-C(5)-H(5)	120.0
C(6)-C(5)-H(5)	120.0	C(5)-N(4)-C(3)	120.0
C(2)-C(3)-N(4)	120.0	C(2)-C(3)-H(3)	120.0

N(4)-C(3)-H(3)	120.0	C(3)-C(2)-C(1)	120.0
C(3)-C(2)-H(2)	120.0	C(1)-C(2)-H(2)	120.0
O(11)-C(11)-Ru(1)	178.3(12)	O(12)-C(12)-Ru(1)	174.9(14)
O(13)-C(13)-Ru(1)	172.9(14)	O(21)-C(21)-Ru(2)	174.9(14)
O(22)-C(22)-Ru(2)	174.5(12)	O(23)-C(23)-Ru(2)	176.4(12)
O(31)-C(31)-Ru(3)	174.5(14)	O(32)-C(32)-Ru(3)	176.1(9)
O(33)-C(33)-Ru(3)	178.7(16)	O(34)-C(34)-Ru(3)	174.0(12)
C(52)-C(51)-C(56)	118.7(10)	C(52)-C(51)-P(1)	118.7(9)
C(56)-C(51)-P(1)	122.5(9)	C(51)-C(52)-C(53)	120.0(12)
C(51)-C(52)-H(52)	120.0	C(53)-C(52)-H(52)	120.0
C(54)-C(53)-C(52)	119.4(13)	C(54)-C(53)-H(53)	120.3
C(52)-C(53)-H(53)	120.3	C(55)-C(54)-C(53)	120.5(12)
C(55)-C(54)-H(54)	119.7	C(53)-C(54)-H(54)	119.7
C(54)-C(55)-C(56)	119.8(13)	C(54)-C(55)-H(55)	120.1
C(56)-C(55)-H(55)	120.1	C(51)-C(56)-C(55)	121.6(12)
C(51)-C(56)-H(56)	119.2	C(55)-C(56)-H(56)	119.2
C(66)-C(61)-C(62)	118.1(11)	C(66)-C(61)-P(1)	120.4(9)
C(62)-C(61)-P(1)	121.5(9)	C(63)-C(62)-C(61)	121.9(14)
C(63)-C(62)-H(62)	119.1	C(61)-C(62)-H(62)	119.1
C(62)-C(63)-C(64)	118.1(16)	C(62)-C(63)-H(63)	120.9
C(64)-C(63)-H(63)	120.9	C(63)-C(64)-C(65)	122.5(15)
C(63)-C(64)-H(64)	118.7	C(65)-C(64)-H(64)	118.8
C(64)-C(65)-C(66)	118.4(16)	C(64)-C(65)-H(65)	120.8
C(66)-C(65)-H(65)	120.8	C(61)-C(66)-C(65)	121.0(15)
C(61)-C(66)-H(66)	119.5	C(65)-C(66)-H(66)	119.5
C(72)-C(71)-C(76)	119.1(14)	C(72)-C(71)-P(1)	123.1(10)
C(76)-C(71)-P(1)	117.8(11)	C(71)-C(72)-C(73)	117.9(17)
C(71)-C(72)-H(72)	121.0	C(73)-C(72)-H(72)	121.0
C(74)-C(73)-C(72)	121(2)	C(74)-C(73)-H(73)	119.7
C(72)-C(73)-H(73)	119.7	C(75)-C(74)-C(73)	119(2)
C(75)-C(74)-H(74)	120.6	C(73)-C(74)-H(74)	120.6
C(74)-C(75)-C(76)	125(2)	C(74)-C(75)-H(75)	117.7
C(76)-C(75)-H(75)	117.7	C(75)-C(76)-C(71)	118.7(18)
C(75)-C(76)-H(76)	120.7	C(71)-C(76)-H(76)	120.7
P(1)-Au(1)-Ru(2)	150.78(8)	P(1)-Au(1)-Ru(1)	146.00(8)
Ru(2)-Au(1)-Ru(1)	63.07(3)	C(71)-P(1)-C(61)	106.4(5)
C(71)-P(1)-C(51)	103.9(5)	C(61)-P(1)-C(51)	104.6(5)
C(71)-P(1)-Au(1)	114.3(4)	C(61)-P(1)-Au(1)	113.1(4)
C(51)-P(1)-Au(1)	113.6(4)	C(12)-Ru(1)-C(11)	94.4(5)
C(12)-Ru(1)-C(13)	92.3(6)	C(11)-Ru(1)-C(13)	96.6(5)
C(12)-Ru(1)-S(1)	167.6(4)	C(11)-Ru(1)-S(1)	92.9(3)
C(13)-Ru(1)-S(1)	96.8(4)	C(12)-Ru(1)-Au(1)	78.8(4)
C(11)-Ru(1)-Au(1)	171.3(4)	C(13)-Ru(1)-Au(1)	78.4(4)
S(1)-Ru(1)-Au(1)	94.78(8)	C(12)-Ru(1)-Ru(3)	87.2(4)
C(11)-Ru(1)-Ru(3)	84.0(3)	C(13)-Ru(1)-Ru(3)	179.2(4)
S(1)-Ru(1)-Ru(3)	83.69(7)	Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	100.87(3)
C(12)-Ru(1)-Ru(2)	114.9(4)	C(11)-Ru(1)-Ru(2)	130.0(4)

C(13)-Ru(1)-Ru(2)	120.1(5)	S(1)-Ru(1)-Ru(2)	53.01(7)
Au(1)-Ru(1)-Ru(2)	58.45(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.74(3)
C(23)-Ru(2)-C(21)	97.1(7)	C(23)-Ru(2)-C(22)	91.3(5)
C(21)-Ru(2)-C(22)	93.0(5)	C(23)-Ru(2)-S(1)	98.2(4)
C(21)-Ru(2)-S(1)	92.2(4)	C(22)-Ru(2)-S(1)	168.5(4)
C(23)-Ru(2)-Au(1)	167.1(4)	C(21)-Ru(2)-Au(1)	82.7(4)
C(22)-Ru(2)-Au(1)	75.8(3)	S(1)-Ru(2)-Au(1)	94.68(7)
C(23)-Ru(2)-Ru(3)	80.8(5)	C(21)-Ru(2)-Ru(3)	174.6(4)
C(22)-Ru(2)-Ru(3)	92.0(4)	S(1)-Ru(2)-Ru(3)	83.23(7)
Au(1)-Ru(2)-Ru(3)	100.48(4)	C(23)-Ru(2)-Ru(1)	130.6(4)
C(21)-Ru(2)-Ru(1)	120.0(4)	C(22)-Ru(2)-Ru(1)	115.8(4)
S(1)-Ru(2)-Ru(1)	52.83(8)	Au(1)-Ru(2)-Ru(1)	58.48(3)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	59.16(3)	C(31)-Ru(3)-C(33)	97.2(7)
C(31)-Ru(3)-C(34)	94.3(6)	C(33)-Ru(3)-C(34)	91.7(6)
C(31)-Ru(3)-C(32)	90.4(6)	C(33)-Ru(3)-C(32)	93.2(5)
C(34)-Ru(3)-C(32)	172.8(5)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	166.3(5)
C(33)-Ru(3)-Ru(1)	96.4(5)	C(34)-Ru(3)-Ru(1)	85.8(4)
C(32)-Ru(3)-Ru(1)	88.4(3)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	105.3(5)
C(33)-Ru(3)-Ru(2)	157.1(5)	C(34)-Ru(3)-Ru(2)	82.7(4)
C(32)-Ru(3)-Ru(2)	90.8(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.11(3)
C(1)-S(1)-Ru(1)	110.3(3)	C(1)-S(1)-Ru(2)	111.2(3)
Ru(1)-S(1)-Ru(2)	74.16(8)		

Tabla A.3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto **5**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2219(9)	4099(6)	831(2)	51(3)
C(6)	2641(10)	3068(5)	700(3)	72(4)
C(5)	3513(10)	3003(5)	396(3)	93(5)
N(4)	3962(9)	3969(7)	223(2)	77(3)
C(3)	3540(10)	5000(6)	353(3)	84(5)
C(2)	2669(10)	5065(5)	657(3)	70(4)
C(11)	2434(13)	4020(10)	2116(3)	52(3)
C(12)	1690(16)	1783(11)	2116(4)	71(4)
C(13)	3482(14)	2479(10)	1583(4)	70(4)
C(21)	-770(15)	2765(11)	607(4)	72(4)
C(22)	-2270(13)	1809(10)	1174(4)	58(3)
C(23)	-2459(15)	4053(11)	1077(5)	77(4)
C(31)	-3019(16)	4000(12)	1986(5)	87(5)
C(32)	-558(14)	5124(11)	1862(3)	60(3)
C(33)	-399(18)	3703(11)	2524(5)	77(4)
C(34)	-1427(17)	2005(12)	2013(4)	76(4)
C(51)	2272(12)	-669(8)	610(3)	49(3)
C(52)	1825(14)	65(9)	314(4)	63(3)
C(53)	2426(16)	16(12)	-55(4)	78(4)
C(54)	3485(16)	-752(12)	-100(5)	80(4)
C(55)	3922(15)	-1487(12)	194(5)	78(4)
C(56)	3330(14)	-1437(10)	551(4)	62(3)
C(61)	-165(12)	-1532(8)	956(3)	49(3)
C(62)	-205(15)	-2391(10)	677(4)	71(4)
C(63)	-1388(18)	-3046(12)	589(6)	92(5)
C(64)	-2550(02)	-2868(15)	788(7)	104(6)
C(65)	-2554(17)	-2057(15)	1071(7)	103(6)
C(66)	-1347(15)	-1388(11)	1150(4)	73(4)
C(71)	2675(13)	-1351(9)	1422(3)	52(3)
C(72)	2498(18)	-2436(14)	1528(5)	95(5)
C(73)	3590(03)	-2921(19)	1809(6)	133(8)
C(74)	4730(03)	-2320(03)	1976(8)	150(9)
C(75)	4880(02)	-1290(02)	1848(7)	133(8)
C(76)	3914(19)	-768(15)	1595(6)	105(6)
Au(1)	824.3(5)	1138.0(3)	1250.8(1)	52.7(1)
O(11)	2920(10)	4647(8)	2346(3)	78(3)
O(12)	1817(15)	1094(9)	2352(3)	110(4)
O(13)	4599(11)	2221(9)	1533(4)	111(4)
O(21)	-744(13)	2685(10)	268(3)	109(4)
O(22)	-3070(11)	1100(7)	1154(3)	83(3)
O(23)	-3443(12)	4643(9)	1025(4)	116(4)

O(31)	-4185(12)	4341(11)	1994(5)	135(5)
O(32)	-311(12)	6047(7)	1817(3)	87(3)
O(33)	9(17)	3762(9)	2849(4)	116(4)
O(34)	-1741(15)	1127(8)	2054(4)	106(4)
P(1)	1411(3)	-634(2)	1061.5(9)	48.5(7)
Ru(1)	1660.9(9)	2936.4(6)	1737.2(3)	44.9(2)
Ru(2)	-921.2(10)	3008.6(7)	1152.9(3)	48.3(2)
Ru(3)	-1056.7(10)	3583.7(7)	1965.8(3)	52.9(3)
S(1)	1082(3)	4294(2)	1222.2(9)	51.6(7)