

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CÚMULOS HOMO Y HETERONUCLEARES DE
RUTENIO Y ORO CON ACETILENOS
TERMINALES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

P. D. Q. MICAELA HERNÁNDEZ SANDOVAL

ASESOR: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Dedicatorias.

A mis amados padres: H. Roberto Hernández Patzyro y Ma. de la Paz Sandoval Pérez por su incondicional amor, apoyo y comprensión que me han brindado desde el día de mi existencia.

A mi amado hermano J. Enrique Hernández Sandoval por ser mi alma gemela y estar presente en cada momento de mi vida.

A mis queridas amigas Rika, Lupita y Chely por ser unas personas maravillosas.

A mi querido asesor el Dr. Francisco J. Zuno Cruz y a la Dra. Gloria Sánchez Cabrera por creer en mi.

Agradecimientos.

A mi mami por enseñarme los grandes valores que forjan a una persona que hace de ella una triunfadora en todos los propósitos de su vida. Así como su estupenda paciencia y fuerza que me ha demostrado tener cuando se está frente a un reto.

A mi papi por darme el ejemplo de vivir cada día intensamente y de disfrutar de todo aquello que me rodea; gracias por permanecer a mi lado.

A mi hermano enri por todos los momentos llenos de diversión, ternura y comprensión, gracias por ser mi confidente.

A mis amigas kika, lupita y chely por permanecer a mi lado hasta en los momentos más difíciles en mi vida.

A mis compañeros de laboratorio: bery, rosita, ganeth, juanita, pio, arian, martín y john, por todos los buenos momentos compartidos.

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

A mi asesor el Dr. Francisco J. Zuno Cruz y la Dra. Gloria Sánchez Cabrera por haberme aceptado en su grupo de trabajo y brindarme una oportunidad para desempeñarme en este campo de la química, así como haberme transmitido sus valiosos conocimientos; gracias por su gran paciencia, apoyo y su inmensa capacidad de entrega.

El presente trabajo se llevo a cabo en el laboratorio de Usos Especiales del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Francisco J. Zuno Cruz con apoyo financiero de:

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

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en ls siguientes encuentros 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. Quim. de Mex. 2005, **49**, 65.

XLI Congreso Mexicano de Química y XXV Congreso Nacional de Educación Química, celebrado del 24-28 de Septiembre de 2006 en el Palacio de Minería, Centro Histórico, México, D.F. J. Mex. Chem. Soc. **50**, 2, 244, 2006.

*Dios procedeme Serenidad
para aceptar las cosas que no puedo
cambiar, Valor para cambiar las que si puedo
y Sabiduria para distinguir la diferencia.*

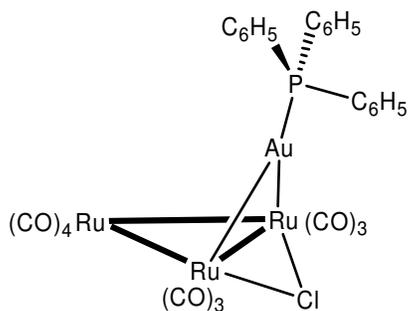
ÍNDICE.	i
ÍNDICE DE COMPUESTOS.	v
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.	vi
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. GENERALIDADES.	4
2.1 Cúmulos metálicos carbonílicos.	4
2.1.1 Descripción del enlace metal-carbonilo.	4
2.2 Reactividad de los cúmulos carbonílicos.	7
2.2.1 Ligantes alquinos y descripción del enlace metal-alquino.	8
2.2.2 Ligantes hidruro y descripción del enlace M-H.	9
2.3 Conteo de electrones para cúmulos metálicos.	11
2.3.1 Regla de los 18 electrones.	12
2.3.2 Teoría de Pares de Electrones del Esqueleto Poliédrico	13
2.4 Analogía isolobal.	16
2.5 Tipos de activación usados en cúmulos carbonílicos.	18
2.5.1 Activación térmica.	18
2.5.2 Activación química con CH ₃ NO.	19
3. ANTECEDENTES.	20
3.1 Cúmulos metálicos de Au.	20
3.2 Síntesis de cúmulos heteronucleares.	21
3.2.1 Usando precursores aniónicos.	21
3.2.2 Usando precursores neutros.	21
3.3 Cúmulo metálico [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-Cl)(μ-AuPPh ₃)] (21).	22
3.4 Cúmulos metálicos de Ru ₃ con ligantes acetilénicos.	24
3.4.1 Tipos de coordinación del ligante al cúmulo metálico.	25
3.4.2 Reactividad de cúmulos trinucleares de Ru y Os con ligantes	

acetilénicos.	25
3.5 Cúmulos metálicos homonucleares de Ru.	29
3.5.1 Reacciones de sustitución en el cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (6).	30
4. OBJETIVOS.	33
4.1 Objetivo general.	33
4.1.1 Objetivos particulares.	33
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
5.1 Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (21).	34
5.1.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (21).	35
5.1.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{31}P y ^{13}C del compuesto 21 .	35
5.2 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32).	42
5.2.1 Caracterización por IR del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32).	43
5.2.2 Caracterización por RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C en una y dos dimensiones del compuesto 32 .	43
5.2.3 Análisis estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32).	56
5.3 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$ (33).	60
5.3.1 Caracterización por IR del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$ (33).	61
5.3.2 Caracterización por RMN de ^1H , ^{31}P , ^{29}Si y ^{13}C en una y dos dimensiones del compuesto 33 .	61
5.3.3 Análisis estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$ (33).	72
5.4 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (34).	77

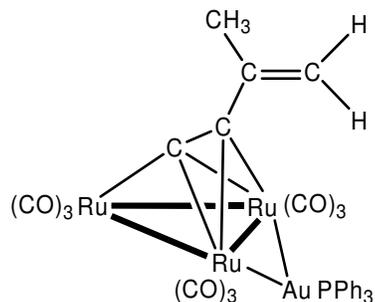
5.4.1 Caracterización por IR del compuesto [Ru ₄ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² -HC ₂ C(CH ₃)=CH ₂)] (34).	78
5.4.2 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C en una y dos dimensiones del compuesto 34 .	78
5.5 Síntesis del compuesto [Ru ₄ (CO) ₁₀ (μ-CO)(μ ₄ -η ² -HC ₂ SiMe ₃) ₂] (35).	86
5.5.1 Caracterización por IR del compuesto [Ru ₄ (CO) ₁₀ (μ-CO)(μ ₄ -η ² -HC ₂ SiMe ₃) ₂] (35).	87
5.4.2 Caracterización por RMN de ¹ H, ²⁹ Si y ¹³ C en una y dos dimensiones del compuesto 35 .	88
6. CONCLUSIONES	97
7. PARTE EXPERIMENTAL	98
7.1 Instrumentación y reactivos.	98
7.2 Preparación del compuesto [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-Cl)(μ-AuPPh ₃)] (21).	99
7.3 Preparación del compuesto [(μ-H) ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂] (6).	100
7.4 Preparación del compuesto [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-AuPPh ₃)(μ ₃ -η ² -C ₂ C(CH ₃)=CH ₂)] (32).	100
7.5 Preparación del compuesto [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-AuPPh ₃)(μ ₃ -η ² -C ₂ Si(CH ₃) ₃)] (33).	100
7.6 Preparación del compuesto [Ru ₄ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² -HC ₂ C(CH ₃)=CH ₂)] (34).	101
7.7 Preparación del compuesto [Ru ₄ (CO) ₁₀ (μ-CO)(μ ₄ -η ² -HC ₂ Si(CH ₃) ₃) ₂] (35).	101
8. BIBLIOGRAFÍA	102
9. APÉNDICE.	106
Tabla A.1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-AuPPh ₃)(μ ₃ -η ² -C ₂ C(CH ₃)=CH ₂)] (32).	106
Tabla A.2 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 32 .	107
Tabla A.3 Coordenadas atómicas (x 10 ⁴) y parámetros	

de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 32 .	110
Tabla A.4 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (33).	111
Tabla A.5 Distancias [\AA] y ángulos de enlace [$^\circ$] para el compuesto 33 .	112
Tabla A.6 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 33 .	115
Tabla A.7. Tabla comparativa de las bandas de vibración en la región carbonílica para los compuestos 21 , 23 , 32 – 35 .	116
Tabla A.8. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ^1H para los compuestos 21 , 32 – 35 .	116
Tabla A.9. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ^{13}C para los compuestos 21 , 32 – 35 .	117
Tabla A.10. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ^{31}P para los compuestos 21 , 32 y 33 .	118
Tabla A.11. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ^{29}Si para los compuestos 33 y 35 .	118

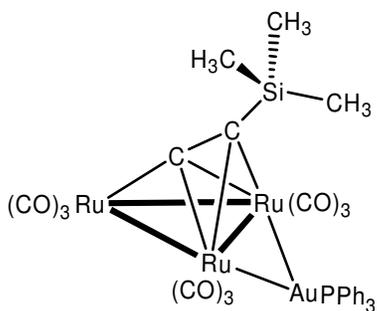
ÍNDICE DE COMPUESTOS.



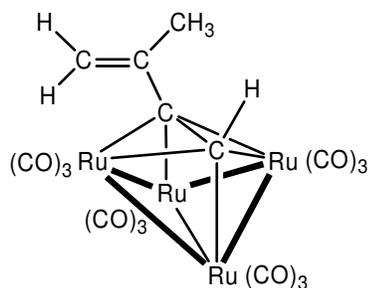
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (21).



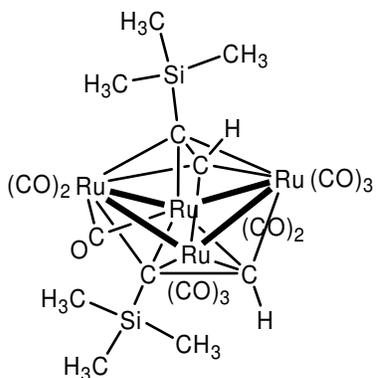
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32).



$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (33).



$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (34).



$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)]$ (35).

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$^{13}\text{C}-^1\text{H}$	Espectro de ^{13}C acoplado a ^1H .
a	Señal ancha.
Agit.	Agitación.
CCF	Cromatografía en capa fina.
CH_3	Grupo metilo.
C_α	Carbono alfa.
C_β	Carbono beta.
C_i	Carbono- <i>ipso</i> .
C_m	Carbono- <i>meta</i> .
C_o	Carbono- <i>orto</i> .
C_p	Carbono- <i>para</i> .
Cp	Ciclopentadienilo.
d	Señal doble ó banda débil.
DMF	Dimetilformamida.
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
EV	Electrones de valencia.
f	Banda fuerte.
h	Hora, hombro.
HETCOR	Del inglés Heteronuclear Correlation.
HOMO	Del inglés Highest Occupied Molecular Orbital.
Hz	Hercios.
IR	Infrarrojo.
J	Constante de acoplamiento.
L	Ligante donador.
LUMO	Del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
m	Banda media.
M	Metal.
mf	Banda muy fuerte.

ML_n	Complejo metal-ligante.
NEV	Número de electrones de valencia.
tBu	Grupo terc-butilo.
Ph	Grupo fenilo.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.
PSEPT	Del inglés Polyhedral skeleton electron pair theory.
R	Grupo 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 .
RMN de ^{29}Si	Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si .
s	Señal simple.
t. a.	Temperatura ambiente.
TMSA	Trimetilsililacetileno.
Å	Angstrom.
Δ	Calor.
$^n\Delta^{13/12}C$	Desplazamiento isotopomérico.
δ	Desplazamiento químico.
$\bar{\nu}$	Número de onda.
\perp	Perpendicular.
//	Paralelo.

1. INTRODUCCION.

La química organometálica es considerada un puente entre la química orgánica y la química inorgánica puesto que su estudio involucra compuestos que tienen enlaces metal-carbono. Dentro de esta área de estudio se encuentran los cúmulos de metales de transición [1].

Los cúmulos metálicos se definen como “aquellos compuestos con un grupo finito de átomos metálicos que se encuentran unidos entre ellos por enlaces directos metal-metal, aunque algunos pueden ser átomos no metálicos que están íntimamente asociados con el cúmulo” [1].

También se ha propuesto la utilización de la palabra “jaula” en la definición de este tipo de compuestos, ya que en algunas ocasiones los cúmulos pueden contener o encapsular átomos no metálicos (usualmente C, N e H) [1], de tal manera que la formación de insaturaciones en fragmentos metal-carbono bajo termólisis o fotólisis lleva a la generación de cúmulos de alta nuclearidad, en donde a menudo se incorporan átomos intersticiales como carbenos, nitruros, hidruros u óxidos. Sin embargo, esto no es posible para muchos cúmulos, por ejemplo, un triángulo de átomos metálicos en dos dimensiones o un cúmulo tridimensional, con geometría de mariposa no pueden encapsular ningún átomo figura 1.1 [2].

El estudio de la química de los cúmulos metálicos carbonílicos se ha ido incrementando, debido al descubrimiento de los primeros cúmulos carbonílicos como los del tipo $M_3(CO)_{12}$, $M = Fe, Ru, Os$, cuyas estructuras se conocen desde hace más de medio siglo [3]. El interés en estudiar cúmulos metálicos se basa en tratar de explicar el tipo de enlace, las estructuras que adoptan, el adquirir un mayor conocimiento del tipo de interacciones que existen entre moléculas pequeñas, generalmente orgánicas y estos cúmulos metálicos, ya que son considerados como modelos útiles en el análisis de la quimisorción de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas [4-6]. De esta forma los estudios realizados con compuestos de este tipo han tenido un gran auge gracias al avance de los diversos métodos instrumentales, como son, la Resonancia Magnética Multinuclear y particularmente la Difracción de Rayos X, los cuales han sido empleados para su caracterización.

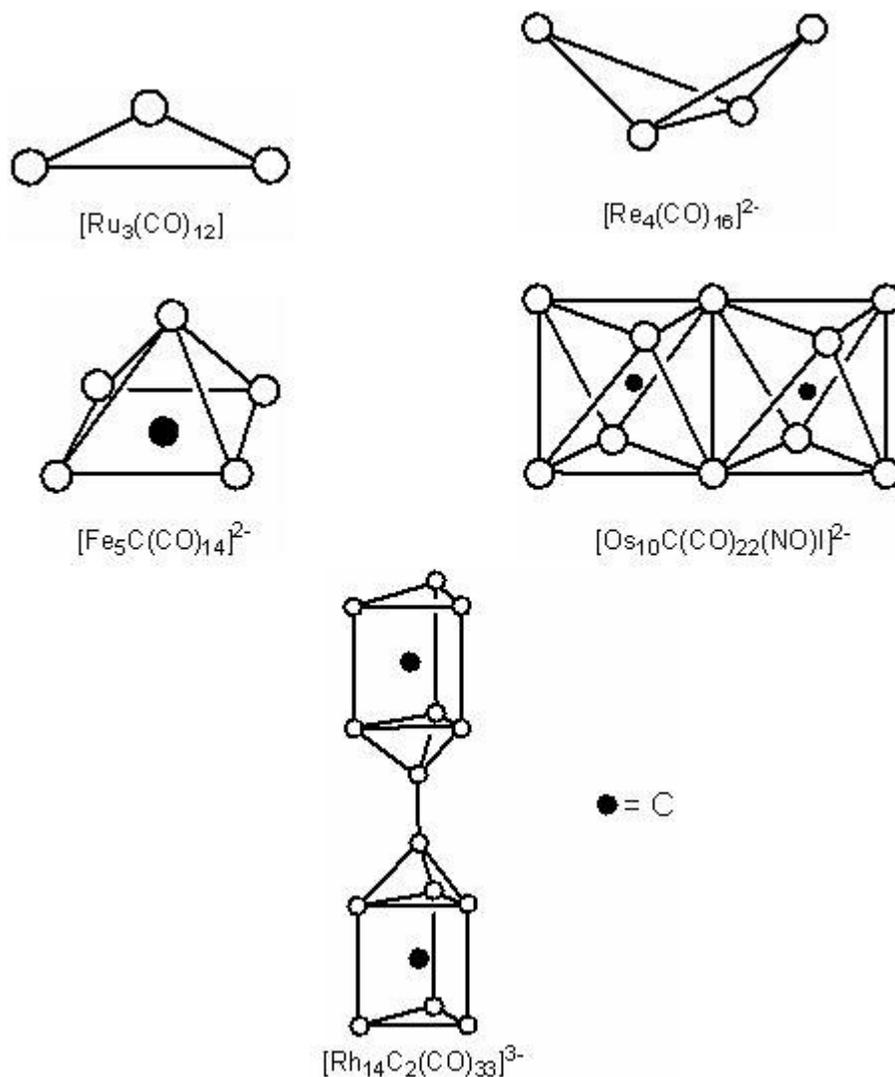


Figura 1.1 Diferentes estructuras para cúmulos metálicos [7].

La ventaja de la química de los cúmulos metálicos sobre complejos organometálicos mononucleares es que proveen de un número de sitios de coordinación mayor para grupos orgánicos ó inorgánicos. En cúmulos con cuatro ó más átomos metálicos las propiedades estéricas y electrónicas pueden diferenciarse entre los centros metálicos no equivalentes en el compuesto, así como en su conectividad metal-metal y en las interacciones metal-ligante; de esta manera los cúmulos proveen de modelos útiles para estudiar las interacciones metal-ligante en reacciones catalíticas [1,5,6].

La alta reactividad de los cúmulos metálicos carbonílicos pueden activar una variedad de pequeñas moléculas orgánicas, particularmente especies insaturadas como alquenos y alquinos [7]. De esta forma los cúmulos metálicos han tenido una potencial aplicación en la catálisis homogénea, la química bioinorgánica, en síntesis de nanopartículas o para obtener nuevos materiales, por consiguiente la química de cúmulos metálicos es un tema de actualidad con gran interés científico [8].

En este trabajo se presentan los estudios sobre cúmulos tetranucleares de rutenio y oro y ligantes insaturados. Se describe la síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**21**) y los estudios de reactividad de los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y trimetilsililacetileno (TMSA) con los cúmulos tetranucleares $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ (**21**) y $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}]$ (**6**).

2 GENERALIDADES.

2.1 Cúmulos metálicos carbonílicos.

Una de las grandes clases de los cúmulos metálicos son aquellos con grupos carbonilo, en donde los átomos metálicos están en estados de oxidación formales positivos bajos, cero o negativos, los cuales son estabilizados por ligantes que poseen orbitales π vacantes, además de pares de electrones no compartidos, estos ligantes son conocidos como ligantes π aceptores, de los cuales se destaca el monóxido de carbono, siendo uno de los más importantes este tipo de ligantes [9].

Se ha establecido que el monóxido de carbono no es una base de Lewis particularmente fuerte, ya que forma un aducto inestable con el ácido de Lewis BH_3 [10], sin embargo, se sabe que existe una gran cantidad de complejos carbonílicos de metales de transición termodinámicamente estables. Lo anterior puede ser explicado al analizar el enlace M-CO.

2.1.1 Descripción del enlace metal-carbonilo.

Dewar [11], Chatt y Duncanson [12] han descrito un esquema de enlace para la interacción M-CO que explica exitosamente la formación y propiedades de esos carbonilos metálicos. Los metales de transición en estados de oxidación bajos poseen capas d llenas o parcialmente llenas, y cuando el CO actúa como un ligante, el orbital σ funciona como un donador muy débil hacia un orbital p vacío o un orbital híbrido y forma un enlace σ con éste, figura 2.1.

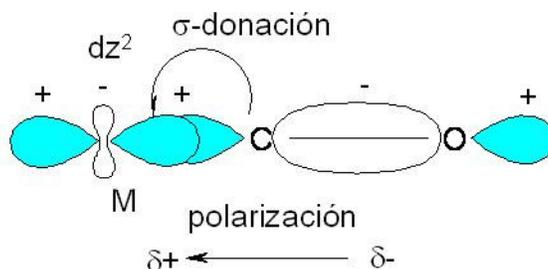


Figura 2.1 Habilidad σ -donadora del CO.

Así mismo los orbitales LUMO π^* del CO juegan un papel crucial en el enlace M-CO debido a que pueden traslaparse con orbitales d del metal con la simetría adecuada. Esta interacción π conduce a la deslocalización de los electrones desde orbitales llenos d del metal (por ejemplo d_{xz} , d_{yz}) hacia los orbitales π^* del CO, de manera que este ligante también actúa como un ligante π -ácido, figura 2.2 [13,14].

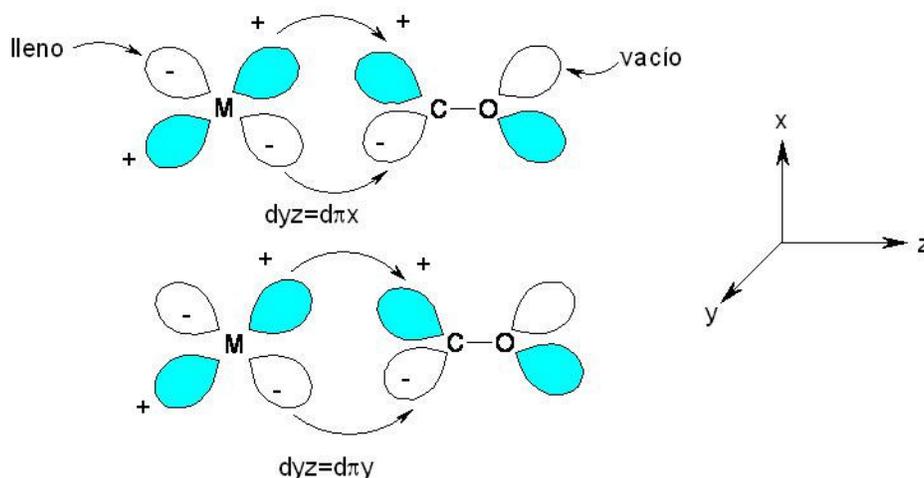


Figura 2.2 Interacciones π entre el CO y el átomo metálico.

El efecto global es cíclico o sinérgico, el CO puede donar densidad electrónica vía un orbital σ al átomo metálico, lo que ocasiona una acumulación de carga negativa en el metal, el cual se encuentra ahora más efectivamente habilitado para regresar densidad electrónica a los orbitales π^* del CO, figura 2.3 [10,13].

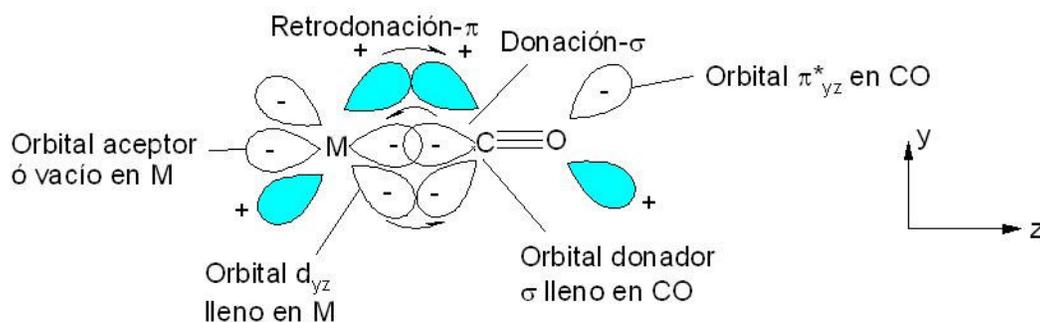


Figura 2.3 Enlaces σ y π en un compuesto típico metal-carbonilo que contiene enlaces M-CO terminales.

El CO es un ligante muy versátil debido a que además de unirse de manera terminal a un átomo metálico, es capaz de formar puentes entre dos o más metales tanto de manera simétrica como asimétrica. Aunque la descripción del enlace es ahora más complicada los conceptos de basicidad- σ y acidez- π continúan siendo útiles. En los casos en que el ligante CO forma un puente entre dos átomos metálicos, ambos metales pueden contribuir con densidad electrónica hacia el orbital π^* del CO debilitando el enlace C-O, resultando entonces en una frecuencia de estiramiento C-O menor que para carbonilos terminales, figura 2.4 [15].

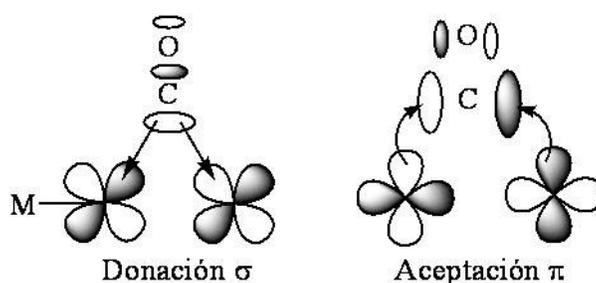


Figura 2.4 Representación de la interacción CO puente entre dos átomos metálicos.

Los anteriores tipos de enlace M-CO descritos pueden ser caracterizados mediante espectroscopía infrarroja (IR) y con esta técnica, dar información específica de la forma en que los grupos CO se encuentran coordinados a uno o más átomos metálicos. El cambio en la frecuencia de vibración C-O (ν_{CO}) es característico y se ha observado que el C-O libre aparece a frecuencias mayores que cualquier ligante CO coordinado como debería esperarse. En la figura 2.5 se muestran los rangos característicos para las frecuencias de vibración de diferentes tipos de CO coordinados [16].

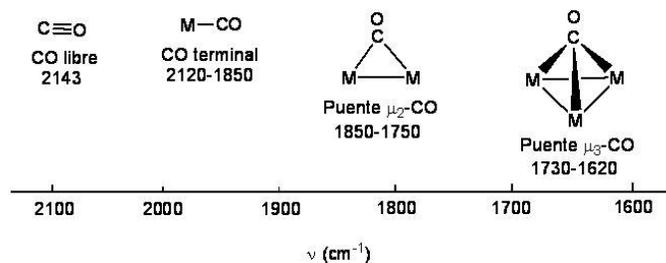


Figura 2.5 Intervalo aproximado para las frecuencias de estiramiento del CO en moléculas neutras de carbonilos metálicos.

2.2 Reactividad de los cúmulos carbonílicos.

Los cúmulos carbonílicos de metales de transición han sido utilizados como materias primas de partida en el estudio de un gran número de reacciones de sustitución de ligantes debido a su estabilidad termodinámica; entre los ligantes más utilizados se encuentran ligantes electrodonadores, como: ligantes fosfinas (PR_3), aminas (NR_3), tioles (HSR) y moléculas orgánicas insaturadas como son arenos, alquenos y alquinos [7].

Los alquinos exhiben una reactividad muy versátil en sus reacciones con cúmulos carbonílicos, debido a que éstos presentan una gran variedad de modos de coordinación, mayor que la de cualquier otra molécula insaturada sencilla [17], lo cual se debe básicamente al tipo de enlace que se observa entre los átomos metálicos y el alquino [18].

Comparados a los alquenos, los alquinos tienden a ser más electrodonadores y por lo tanto tienden a enlazarse más fuertemente a los metales. En particular, la química de los cúmulos trinucleares con acetilenos coordinados presenta diversos modos de coordinación como los que se muestran en la figura 2.6 [19].

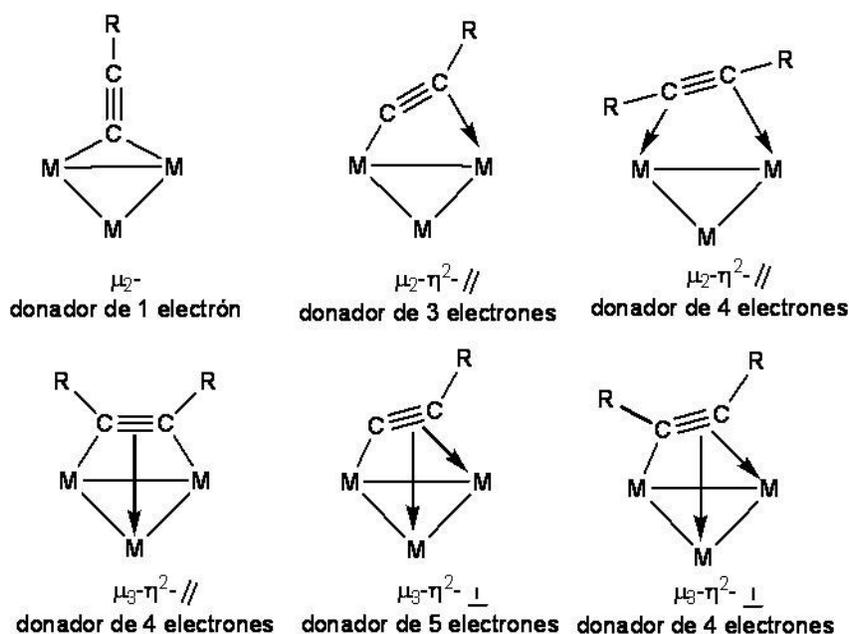


Figura 2.6. Modos de coordinación de acetilenos mono- y disustituidos en cúmulos metálicos trinucleares [19].

En la figura 2.6 se observa que dependiendo del modo de coordinación los alquinos son capaces de actuar como donadores de dos a seis electrones. Esta versatilidad de coordinación ha permitido observar procesos de oligomerización de alquinos, además de ser considerados como modelos en los estudios de activación de moléculas pequeñas [20].

2.2.1 Ligantes alquinos y descripción del enlace metal-alquino.

El enlace M-alquino también se ha descrito mediante el modelo sinérgico de Dewar-Chatt-Duncanson, [11], en donde la principal diferencia entre el enlace M-alqueno y M-alquino es que un ligante alquino tiene dos series de enlace π mutuamente ortogonales $\pi_{//}$ y π_{\perp} , ver figura 2.7, (en los alquenos solo existe una).

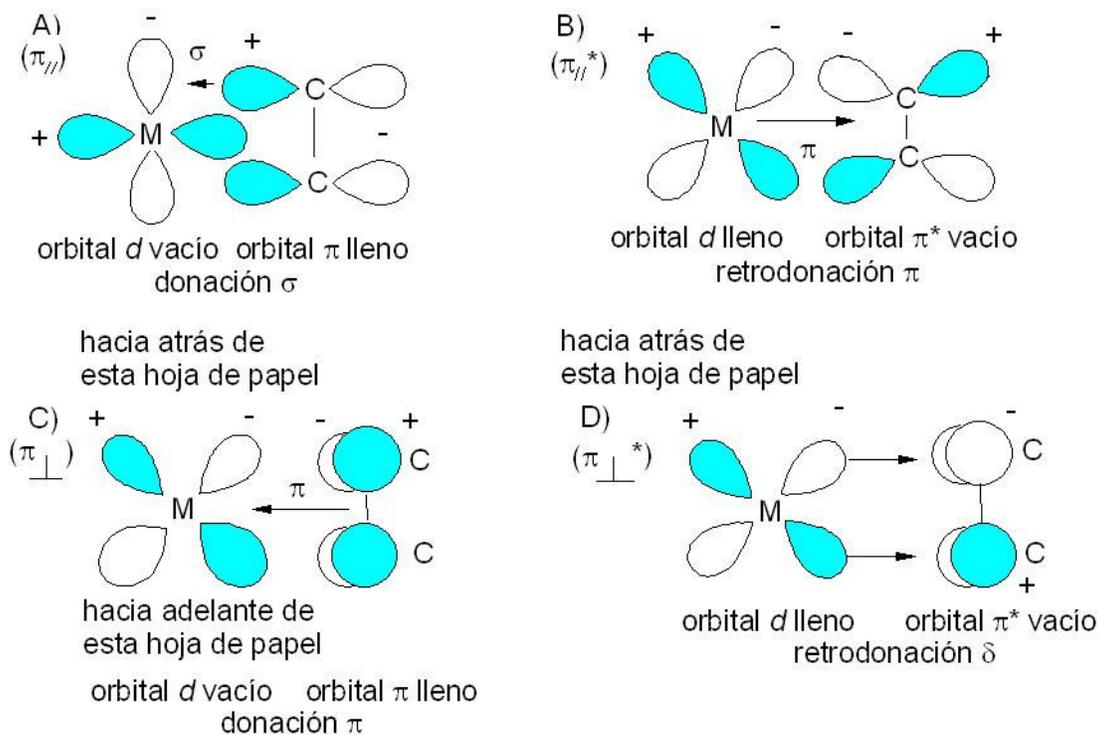


Figura 2.7 Interacciones entre los orbitales moleculares π y π^* de un alquino con los orbitales de simetría apropiada del metal.

Estos ligantes alquino, pueden usar estos dos tipos de orbitales para interactuar con un metal de una forma σ , ver figura 2.7 (A), además de que incluyen una retrodonación π del metal a orbitales π de antienlace del alquino inciso, ver figura 2.7 (B). También existe la posibilidad de que el orbital π_{\perp} del alquino interactúe de forma π con un orbital d ortogonal del metal figura 2.7 (C). La retrodonación del orbital de antienlace mostrado en la figura 2.7 (D) puede ser descrito como un enlace δ (existen dos nodos en éste), en donde el grado de traslape es mínimo ya que los dos orbitales interactúan lado a lado, de manera que esta contribución al enlace M-alquino es prácticamente nula [19].

2.2.2 Ligantes hidruro y descripción del enlace M-H.

El hidrógeno molecular reacciona con los cúmulos carbonílicos de metales de transición formando hidruros y en todos los casos la molécula de hidrógeno interactúa directamente con el metal. Los hidruros metálicos en solución pueden ser ácidos, neutros o básicos, en una gran mayoría son neutros y son a menudo termodinámicamente inestables con respecto a la oxidación. Muchos de ellos descomponen a temperatura ambiente y son también térmicamente inestables; la existencia de algún hidruro por arriba de 180-200°C es muy rara. [21]

La activación del hidrógeno molecular llevada a cabo bajo condiciones térmicas es uno de los principales métodos de preparación de hidruros metálicos, aunque otra forma de adicionar hidruros a los cúmulos metálicos es a través de las reacciones de protonación con ácidos de Brønsted como H_2SO_4 , CF_3COOH , etc. [22]. Los ligantes hidruro pueden adoptar diferentes modos de coordinación, algunos de los cuales se muestran en la figura 2.8.

Se han encontrado complejos metálicos con hidruros enlazados de manera terminal o como puente entre dos o más centros metálicos, en los cuales la forma de enlace está muy lejos de pertenecer a las descripciones de enlace comunes, de dos centros – dos electrones, y aunque las interacciones metal – hidruro son muy fuertes, los ligantes hidruro pueden ser intercambiados en la esfera de coordinación con gran facilidad [23].

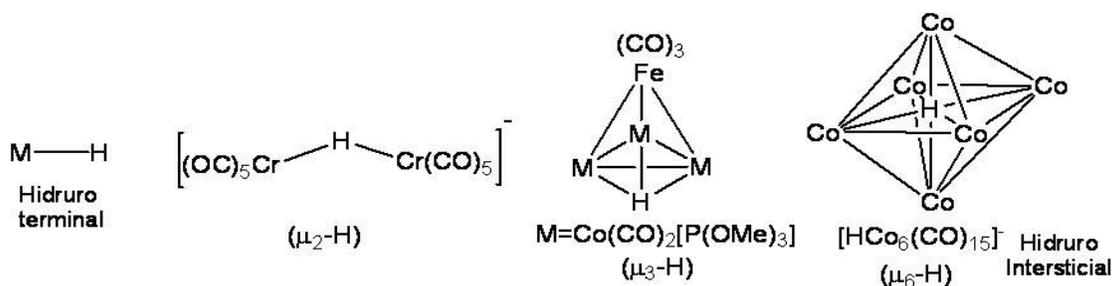


Figura 2.8 Algunas formas de interacción entre el hidrógeno y los metales de transición.

Conceptualmente, un hidruro puente M-H-M (M=metal de transición) se puede definir como un enlace de tres centros y dos electrones, en la figura 2.9 se muestra los orbitales involucrados en la formación del enlace M-H-M [21].

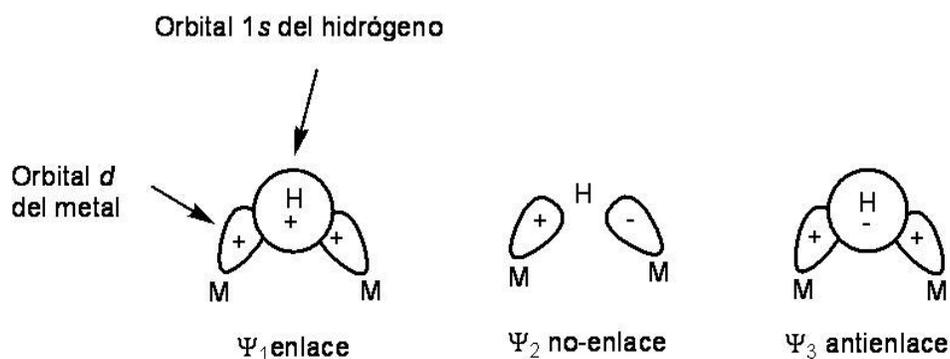


Figura 2.9 Representación de los orbitales involucrados en un sistema M-H-M.

La naturaleza del enlace químico en complejos metálicos con hidrógeno como ligante ha sido estudiada y se ha encontrado que es muy probable que la polaridad del enlace M-H varíe ampliamente en un intervalo desde $M^{\delta+}-H^{\delta-}$ hasta $M^{\delta-}-H^{\delta+}$ en función de los demás ligantes unidos al metal. [21,24]. Cálculos teóricos indican que se puede obtener una estabilización o desestabilización de la fuerza del enlace mediante la selección de los ligantes apropiados [25,26].

Investigaciones recientes, [24], sobre la naturaleza del enlace en complejos L_nMH_2 (L= cualquier otro ligante diferente de hidrógeno) describe un modelo que involucra la electrodonación del enlace σ H-H a un orbital vacío del M, y la retrodonación desde un orbital ocupado del metal, d (π), hacia el orbital de antienlace σ^* H-H como se ilustra en la figura 2.10.

Dentro de las características espectroscópicas en el IR de los hidruros, se ha encontrado que los enlaces M-H terminales se observan en la región de infrarrojo de 1600 a 2250 cm^{-1} , mientras que los enlaces M-H-M se encuentran típicamente entre 800 y 1600 cm^{-1} . Desafortunadamente estas regiones se ven oscurecidas por bandas más intensas de otros grupos funcionales.

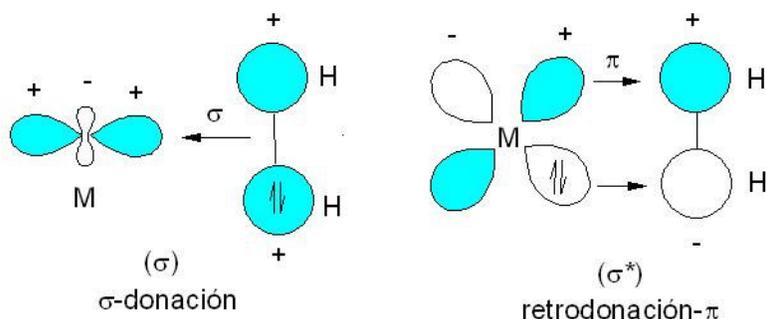


Figura 2.10. Representación del modelo de enlace para complejos M-hidrógeno.

Otro método de caracterización donde los hidruros metálicos son fáciles de observar es la RMN de ^1H , estos generalmente se observan en un intervalo de -5 a -25 ppm, en donde los desplazamientos a mayor frecuencia son más comunes en los metales de transición tempranos (grupos 3-5) con configuración d^0 y d^1 , mientras que en aquellos con cualquier otra configuración d^n sobre todo con metales de transición tardíos (grupos 6-10) tienden a aparecer a baja frecuencia [21].

2.3 Conteo de electrones para cúmulos metálicos.

El estudio y la racionalización de las estructuras observadas en química organometálica han llevado a generar diversas teorías que expliquen la estabilidad y la variedad de compuestos que se pueden formar en complejos de metales de transición. Dentro de la química de cúmulos metálicos dos de las teorías más ampliamente utilizadas para tratar de explicar las características estructurales de este tipo de compuestos son la regla de los 18 electrones y sobre todo la teoría de pares de electrones del esqueleto poliédrico (PSEPT).

2.3.1 Regla de los 18 electrones.

La regla de los 18 electrones predice que un complejo metálico es estable (con la configuración electrónica del gas noble) más próximo cuando la suma de los electrones d del metal, los electrones donados por los ligantes y la carga total del complejo es igual a 18 [27].

El Número de Electrones de Valencia (NEV) para compuestos organometálicos es igual a 18. 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) [3]. Por ejemplo, cada átomo de Ru en el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, figura 2.11, cumple con esta regla, ya que se tienen 8 electrones de valencia del átomo metálico y 8 electrones donados por los 4 ligantes CO de cada rutenio, además de 2 electrones correspondientes a los dos enlaces Ru-Ru en cada uno de los átomos metálicos.

Mientras que en cúmulos de mayor nuclearidad, esta regla algunas veces no es observada ya que se tiene una mayor deslocalización electrónica alrededor del esqueleto metálico, por ejemplo, en el compuesto $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ [2], figura 2.11, solo los átomos de Os(1) cumplen con la regla de los 18 electrones, mientras que los átomos de Os(2) tienen 17 electrones y los de Os(3) tienen 19 electrones cada uno. Por lo anterior, se tienen métodos alternativos de conteo de electrones en cúmulos metálicos, como es la PSEPT.

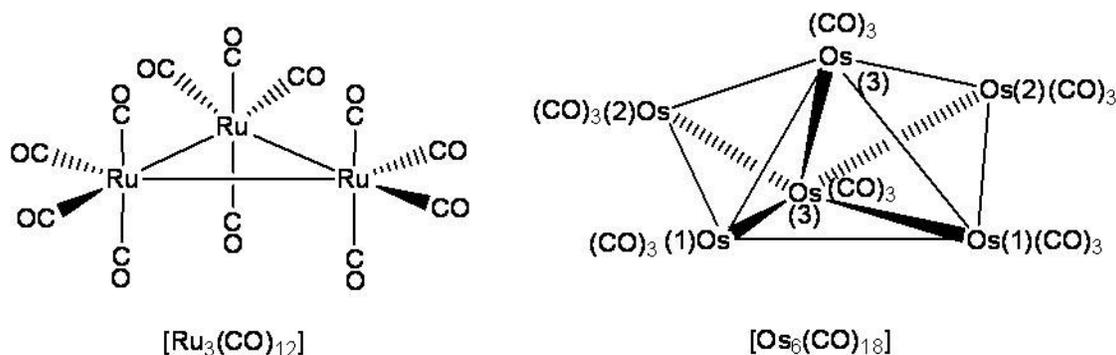


Figura 2.11 El cúmulo de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ cumple la regla de los 18 electrones, mientras que el cúmulo $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ no la presenta.

2.3.2 Teoría de Pares de Electrones del Esqueleto Poliédrico (PSEPT).

Ya que en muchas ocasiones las estructuras electrónicas de cúmulos metálicos no cumplen con la regla de los 18 electrones, Williams, Wade, Mingos y Rudolph, propusieron un nuevo conjunto de reglas para poder predecir y/o explicar las geometrías observadas de estos compuestos, llamada teoría de pares de electrones [2].

Inicialmente esta teoría se dedujo a partir de las estructuras deltaédricas de hidruros de boro. Wade reconoció similitudes estructurales y electrónicas en cúmulos deltaédricos por ejemplo, entre los compuestos $[\text{Ru}_6\text{H}_2(\text{CO})_{18}]$ (octaédrica con un total de 86 electrones de valencia), $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ (bipiramidal con 74 electrones de valencia), $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ (octaédrica con 26 electrones de valencia) y B_5H_9 (bipiramidal con 24 electrones de valencia) [7].

Así las reglas de conteo de electrones fueron rápidamente extendidas a cúmulos de metales de transición usando el concepto de analogía isolobal [28], el cual relaciona diferentes fragmentos moleculares, por ejemplo: $\text{M}(\text{CO})_3$ y $\text{M}(\text{Cp})$, BH y CH , etc., que tienen el mismo número de orbitales moleculares frontera de la misma simetría y energía similar.

La PSEPT predice el arreglo estructural de un cúmulo de acuerdo al NEV del compuesto considerando el número de vértices (n) metálicos en el poliedro, ver tabla 2.1. De acuerdo a esta teoría se llegaron a las siguientes clasificaciones: *Closo*, es aquella estructura más “cerrada” posible de acuerdo al número de vértices que tenga el compuesto, el cual debe tener $14n + 2$ electrones de valencia (EV). El quitar uno, dos o más vértices del cúmulo *closo* de partida genera geometrías más abiertas, llamadas estructuras *nido*, *aracno*, *hypho* y *klado* respectivamente, en donde cada una de ellas debe tener $14n+8$ y $14n+10$ EV.

De esta forma, la eliminación sucesiva de doce EV de los cúmulos con geometría *closo* resulta en una abertura de estas estructuras llevando a geometrías *nido* y *aracno*. Por ejemplo, el cúmulo metálico de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ muestra una estructura *aracno* puesto que cumple con la regla $(14n+6)$ dando lugar a un compuesto de 48 electrones de valencia, que a su vez proviene de una estructura *nido* con 60 electrones de valencia mostrando un vértice

más (por ejemplo $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$) y el antecesor de éste tiene una estructura *closo* de geometría bipirámide trigonal de 72 electrones de valencia nuevamente con un vértice más (por ejemplo, $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{16}]$), como se muestra en la figura 2.12:

Tabla 2.1. Estructuras predichas por la PSEPT de acuerdo al número de vértices metálicos (n) y al NEV del compuesto.

Tipo de estructura	NEV del compuesto
<i>closo</i>	$14n + 2$
<i>nido</i>	$14n + 4$
<i>arachno</i>	$14n + 6$
<i>hypho</i>	$14n + 8$
<i>klado</i>	$14n + 10$

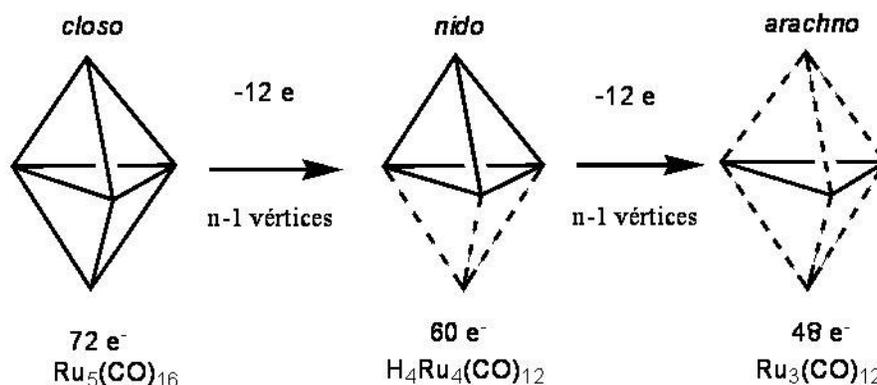


Figura 2.12 Representación de las geometrías que adopta un cúmulo dependiendo el número de electrones involucrados en éste.

Los compuestos de cúmulos trimetálicos con alquinos, se encuentran en dos distintas geometrías dependiendo del número de electrones de valencia del compuesto. Las especies que se caracterizan por tener 46 electrones adoptan una estructura “*closo*” con geometría de bipirámide trigonal distorsionada, donde el alquino se encuentra enlazado de forma perpendicular a un enlace metal-metal; y las estructuras que tienen 48 electrones de valencia se describen como una geometría “*nido*” con el ligante acetilénico coordinado de forma paralela a uno de los enlaces metal-metal [29] Figura 2.13.

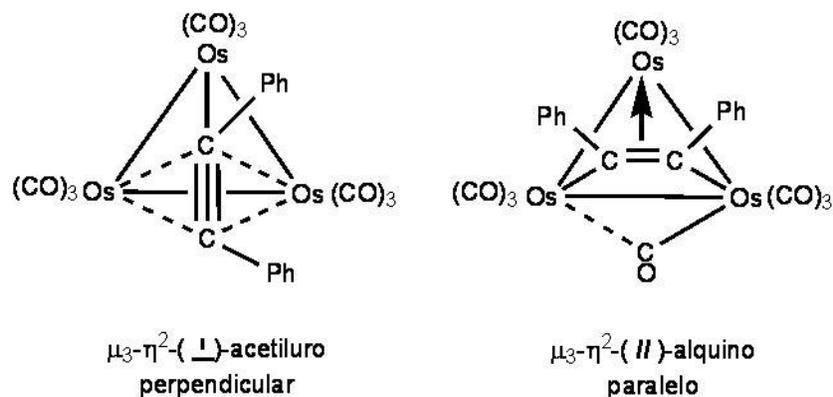


Figura 2.13 Diferentes tipos de coordinación del alquinos a un cúmulo metálico trinuclear [30].

Los metales más electronegativos y el enlace π de los metales menos electronegativos podrían donar un electrón del ligante alquino al triángulo metálico, favoreciéndose así su isomero. El tipo de coordinación del alquino en complejos trimetálicos depende de las propiedades de electroaceptación del fragmento metálico.

Aún cuando esta teoría predice exitosamente la geometría de muchos compuestos, tiene algunas limitaciones, por ejemplo, no provee información en la diferenciación de estructuras isoméricas, por ejemplo, en los compuestos de Bi-Ru y Bi-Os, ambos de 66 electrones mostrados en la figura 2.14, los átomos metálicos de Ru en uno forman un plano cubierto por átomos de Bi, en donde los átomos de Bi no tienen enlace directo entre ellos, mientras que en el compuesto de Os se tiene una estructura de mariposa unida por un fragmento Bi-Bi.

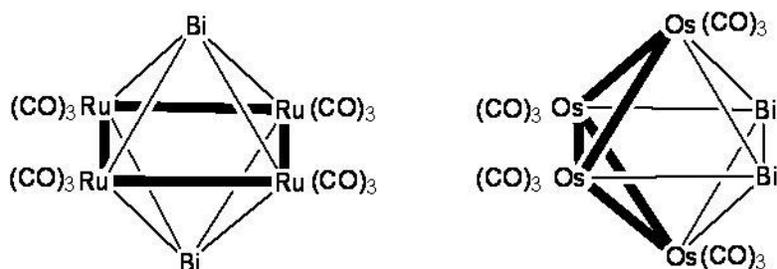


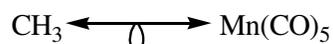
Figura 2.14 Limitaciones de la PSEPT al identificar diferencias estructurales.

Otra limitación de esta teoría es que no predice adecuadamente las estructuras del compuesto donde el requerimiento de enlace (electronegatividad y traslape) de los diferentes elementos que constituyen el cúmulo no son similares [29].

2.4 Analogía isolobal.

R. Hoffman propuso que dos fragmentos son isolobales si, el número, propiedades de simetría y características energéticas son parecidas en los orbitales frontera así como el número de electrones en ellos [28].

De tal forma que los fragmentos H^+ y $AuPPh_3^+$ son isolobales entre si o las especies como $\eta_6-C_6H_6Mo$ y $Mo(CO)_3$, de tal forma que por este principio permitiría que estas especies puedan ser sustituidas una por la otra [28]. La analogía isolobal se expresa en forma de flecha de doble cabeza con el lóbulo de un orbital en la parte media, como se indica:



En términos de analogía isolobal el fragmento $M(PH_3)$ puede ser identificado como un fragmento isolobal a C-H el cual presenta orbitales frontera híbridos s y p_z , o el fragmento cónico $M(CO)_3$. La forma y las energías relativas de los orbitales moleculares frontera de fragmentos isolobales es particularmente importante, cálculos teóricos de Hückel extendido sugieren que los fragmentos $M(PH_3)$, cuando $M=Cu$ o Ni pueden ser considerados isolobales con $M(CO)_3$ ($M=Cr$ o Mn) porque las energías de los orbitales frontera son aproximadamente las mismas, mientras que la analogía predice que el fragmento $M(PH_3)$, cuando $M=Au$ o Pt , no es isolobal porque los orbitales s y p_z así como los orbitales p_x , p_y son significativamente menos estables que los correspondientes orbitales a los anteriores fragmentos $M(CO)_3$ [18].

El cambio de las características de los orbitales p_x, p_y del metal del fragmento $M(PH_3)$ sucede cuando M es un elemento de la tercera serie de metales de transición lo cual fue observado en determinaciones estructurales de complejos ciclopentadienilos de cobre y oro.

En los complejos de cobre se observa un modo de coordinación η^5 que maximiza la retrodonación de densidad electrónica que se encuentra en los orbitales moleculares $e_1(\pi)$ en el ligante ciclopentadienilo estos orbitales están vacíos y el fragmento $\text{Cu}(\text{PH}_3)^+$ tiene un nivel relativamente bajo de energía en dichos orbitales p_x , p_y [18].

En el caso del $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ los orbitales p_x y p_y son altos en energía y no pueden aceptar densidad electrónica efectivamente. Consecuentemente para una coordinación η^5 los orbitales moleculares $e_1(\pi)$ tienen pares de electrones en dichos orbitales, lo que hace que existan interacciones desestabilizadoras. Estas interacciones desestabilizadoras generan distorsiones en el complejo lo cual deja modos de coordinación del Cp intermedios entre η^1 y η^3 con el átomo de oro [18].

La relación isolobal discutida en el fragmento $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ puede ser extrapolada para identificar cualitativamente los orbitales moleculares de cationes homonucleares del tipo $[\text{Au}_n(\text{PH}_3)_n]^{x+}$. Las simetrías, las características de los nodos y las energías relativas de los orbitales moleculares derivan de orbitales híbridos también s y p_z de los fragmentos $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ [18].

Esta analogía es válida porque los orbitales moleculares derivados de los orbitales p_x y p_y de los fragmentos de $\text{Au}(\text{PH}_3)^+$ tienen considerablemente un nivel más alto y por lo general no pueden tener una contribución importante al enlace del esqueleto en este tipo de cúmulos no puenteados [18].

La analogía entre los fragmentos H^+ y $\text{Au}(\text{PR}_3)^+$ lleva directamente a una conclusión importante, que es que las interacciones del enlace Au-Au en $[\text{Au}_n(\text{PR}_3)_n]^{x+}$ son maximizados para un arreglo poliédrico de metales que se encuentran basados en triángulos cerrados de átomos metálicos, porque estos arreglos originan un número máximo de enlaces de interacción vecinas y esto estabiliza más efectivamente los orbitales moleculares de nivel más bajo en la simetría molecular total [18].

Esta extrapolación es corroborada por numerosos estudios estructurales en cúmulos de oro y de platino conteniendo el fragmento $\text{M}(\text{PR}_3)$. Los cálculos de los orbitales moleculares

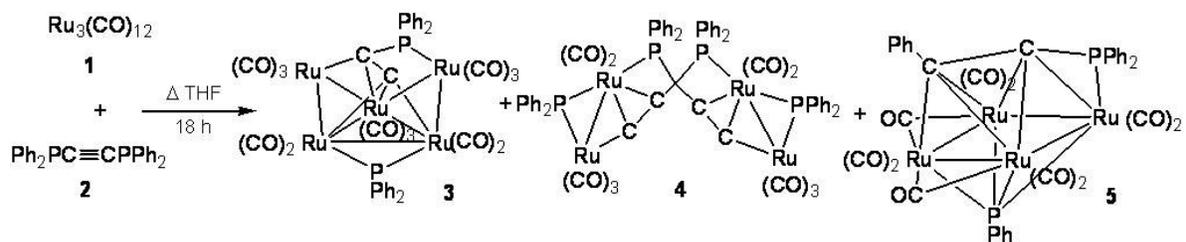
sugieren que el enlace en cúmulos de baja nuclearidad es dominado por la combinación de la simetría total de los orbitales híbridos s y pz del Au(PH₃) y predice las siguientes especies estables: Au₃(PH₃)₃⁺, triangular, 38 electrones de valencia; Au₄(PH₃)₄²⁺, tetraédrico, 50 electrones de valencia; [Au₅(PH₃)₅]³⁺, trigonal, bipiramidal, 62 electrones de valencia; [Au₆(PH₃)₆]⁴⁺, octaédrica, 74 electrones de valencia [18].

Aunque la presencia de un sólo orbital molecular simple de enlace en cada uno de los fragmentos de estos cúmulos conlleva a la disminución de la fuerza del enlace Au-Au con el aumento de la nuclearidad del cúmulo, la formación de compuestos con ligantes electrodonadores podrían generar compuestos más estables [18].

2.5 Tipos de activación usados en cúmulos carbonílicos.

2.5.1 Activación térmica.

Las reacciones térmicas del [(μ-H)₄Ru₄(CO)₁₂] con base de Lewis (L) producen frecuentemente una mezcla de los productos de sustitución [(μ-H)₄Ru₄(CO)_{12-n}L_n], ya que los productos intermediarios que primero se forman pueden sufrir nuevas rupturas de enlace generando un mayor grado de sustitución [31,32]. Por otro lado, este método de activación también puede generar el aumento de la nuclearidad del cúmulo como se muestra en el esquema 2.1, en donde a partir del cúmulo trinuclear de Ru₃(CO)₁₂ se pueden producir cúmulos tetra- y pentanucleares con ruptura de enlaces en el ligante y la reorganización de éste; lo cual no siempre es deseable si se buscan los productos de monosustitución. Por lo anterior, se deben utilizar métodos de activación suaves que eviten patrones de reactividad algunas veces indeseables en este tipo de compuestos.



Esquema 2.1 Ejemplo de la utilización del método de activación térmica. [33]

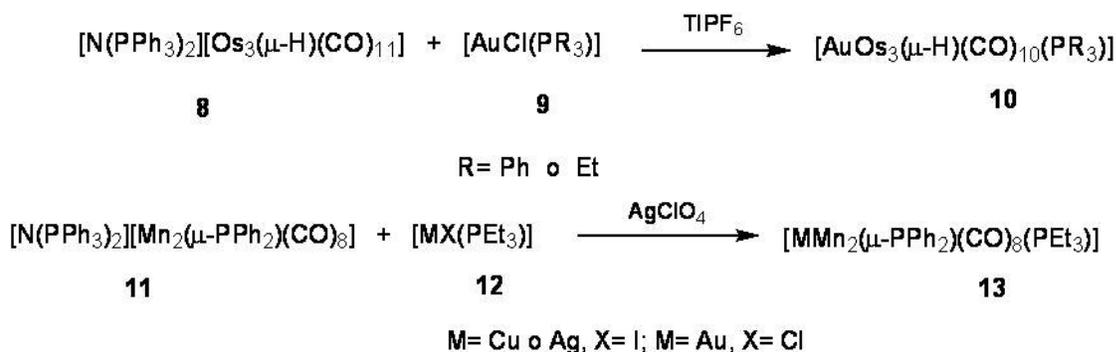
3. ANTECEDENTES

3.1 Cúmulos metálicos de Au.

Cúmulos metálicos mixtos que contengan metales de transición del grupo 8 y del grupo 11 han sido estudiados desde principios de los años 1960 y han atraído una gran atención por las interacciones heteronucleares y el tipo de enlace que pueden tener este tipo de compuestos.

Los primeros ejemplos de compuestos conteniendo enlaces entre cobre, plata, oro y otros metales de transición, fueron la serie de dímeros con enlace M-M' en donde M = Au, Ag, Cu y M' = Mn, Fe, Co, W descritos por Nyholm y colaboradores en 1964 [36]. Nyholm también describió el primer cúmulo metálico mixto de oro [Au₂Fe(CO)₄(PPh₃)₂][37].

A partir de la década de 1980 los cúmulos heterometálicos que contienen uno o más metales del grupo 11 tuvieron un gran auge debido a los diversos métodos espectroscópicos utilizados en su caracterización y fue reportada la síntesis de un gran número de este tipo de especies; se han descrito varios ejemplos de cúmulos conteniendo átomos de oro, esquema 3.1 [37].



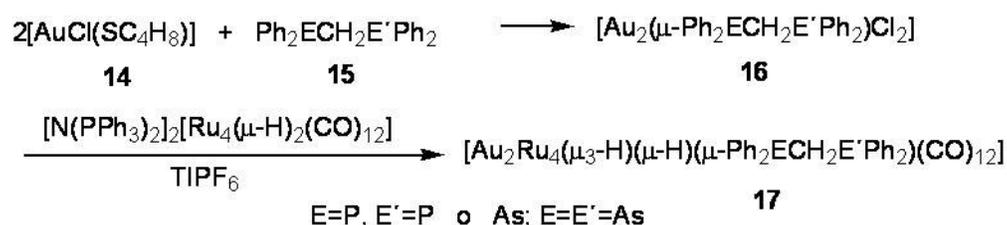
Esquema 3.1. Cúmulos heteronucleares que presentan átomos de oro.

La mayoría de los cúmulos heteronucleares con metales del grupo 11 tienen como característica principal que el sustituyente que utilizan para estabilizar a dichos fragmentos metálicos son ligantes donadores de dos electrones, por mucho los más utilizados son ligantes fosfinas, PR₃ (R=alquil o aril).

3.2 Síntesis de cúmulos heteronucleares.

3.2.1 Usando precursores aniónicos.

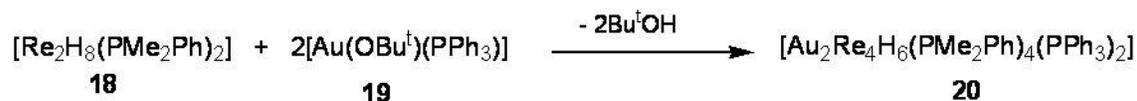
Cúmulos heteronucleares que contienen al fragmento $M(PR_3)$ ($M=Cu, Ag$ u Au ; $R=$ alquil o aril) han sido preparados por la formación de aniones de precursores mono, di o polinucleares que se hacen reaccionar con los complejos $[MX(PR_3)]$ ($X=Cl, Br$ o I). Brown y Salter encontraron que la poca solubilidad de algunos complejos de oro con ligantes como fosfinas bidentadas pueden dar bajos rendimientos cuando reaccionan con los cúmulos aniónicos, por lo que propusieron la modificación de la ruta original de síntesis, esta involucra inicialmente la formación del complejo de halogenuro de oro con el ligante, seguida de una reacción *in situ* entre la solución resultante del precursor de oro y el correspondiente cúmulo aniónico, esquema 3.2 [37].



Esquema 3.2. Reacción usando precursores aniónicos.

3.2.2 Usando precursores neutros.

La reacción de adición oxidativa ha sido usada en la síntesis de cúmulos metálicos heteronucleares del grupo 11. Clark y colaboradores fueron los primeros en descubrir este tipo de reacción en 1970, y métodos similares han sido usados para introducir una unidad $Au(PR_3)$ en otro cúmulo neutro, esquema 3.3 [37].



Esquema 3.3. Reacción utilizando precursores neutros.

3.3 Cúmulo metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**).

Bonnet y colaboradores han descrito la síntesis del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$, el cual se forma a partir de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el derivado cloroortotrifetilfosfina $[\text{AuClPPh}_3]$, utilizando el método térmico de activación; en reflujo de CH_2Cl_2 durante 18 horas se forma el cúmulo tetranuclear de rutenio-oro en 55% de rendimiento, en la figura 3.1 se muestra la estructura del compuestos [38].

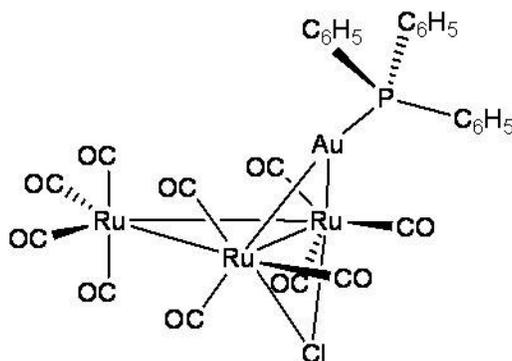


Figura 3.1. Compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**).

Se ha observado que la distribución de los grupos CO en los átomos de Ru que tienen coordinado de manera puente al átomo de Cl y al grupo AuPPh_3 , está influenciada por los grupos puente, induciendo posiciones pseudoaxiales sobre los grupos CO en posición *trans* a ambos grupos puente [38].

Estudios de difracción de rayos X han mostrado que los centros metálicos de cúmulos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ [38] y $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-PhPCH}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_9(\mu\text{-MPPh}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cu}$, Ag o Au) [39] presentan una geometría de “mariposa”.

Los estudios de estabilidad térmica del compuesto **21**, en reflujo de ciclohexano por 24 horas mostraron la formación mayoritaria del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$ en 47% de rendimiento y trazas del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})]$, el cual se ha formado a partir del reemplazo del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ por el fragmento isolobal H^+ en **21**.

La formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$ puede ser explicado por la ruptura de los enlaces Ru-Au y Au-P. Lo anterior muestra la baja estabilidad termodinámica del compuesto **21**. Por otro lado, la abstracción del átomo de Au también puede ser realizada bajo un ataque nucleofílico, mediante la adición de cloruro de tetraetilamonio a temperatura ambiente, lo que es suficiente para inducir la degradación del cúmulo metálico; dando una mezcla de complejos aniónicos y neutros, entre los cuales se encuentra el compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2]$ [38].

Geometrías similares en forma de “mariposa” de los esqueletos metálicos también se han observado para los derivados de estos compuestos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-MPPh}_3)(\mu\text{-C}_2^t\text{Bu})]$ M = Cu, Ag, Au, los ángulos diedros entre las “alas” de la mariposa [Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) y Ru(1)-Ru(3)-M] son de 115.7, 120.6 y 129.3° al pasar de Cu a Ag y Au respectivamente [40], en la figura 3.2 se muestra la estructura para el compuesto derivado de oro.

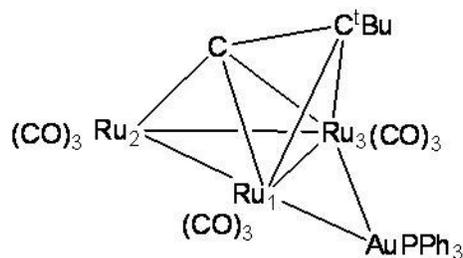


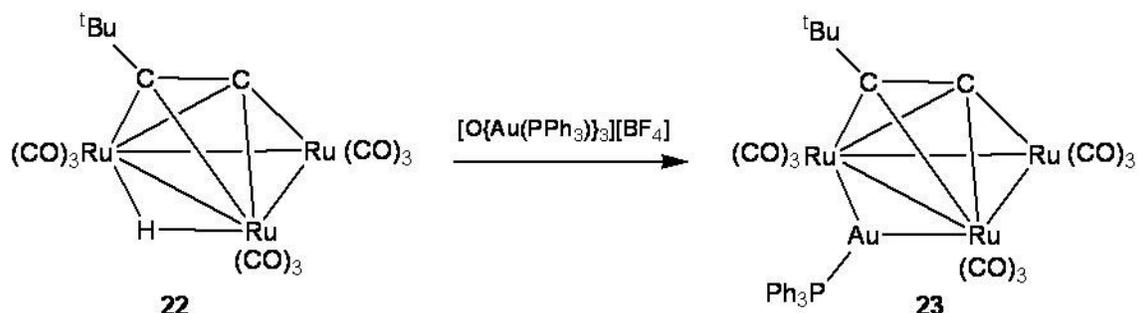
Figura 3.2. Geometría que presenta el compuesto de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2^t\text{Bu})]$ (**23**) [23].

El átomo de Au del grupo puente del enlace Ru(2)-Ru(3) en la figura 3.2, deja inalterado el fragmento $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2^t\text{Bu})]$, se tiene un triángulo equilátero con distancias M-M parecidas (enlace Ru-Ru de: 2.786(2), 2.800(1), 2.820(1) Å respectivamente) [40].

De esta forma, los cúmulos heteronucleares derivados de Cu, Ag y Au pueden ser formados a partir del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\text{C}_2^t\text{Bu})]$ mediante el desplazamiento del ligante hidruro por el fragmento $[\text{M}(\text{PPh}_3)]$ [39].

Como parte del estudio general de la reactividad del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2^t\text{Bu})]$, se han descrito nuevos procedimientos para obtener el anión $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2^t\text{Bu})]^-$ y la

reacción *in situ* de éste con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ para formar el cúmulo metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{C}_2^t\text{Bu})]$, esquema 3.4 [40].



Esquema 3.4. Esquema de reacción para la preparación del compuesto **23**.

La relación isolobal entre H^+ y $[\text{AuPPh}_3]^+$, es en particular importante ya que la localización exacta del grupo AuPPh_3 en estudios de difracción de rayos X de cúmulos de este tipo permite extrapolar la información que puede confirmar la localización del hidruro en el cúmulo de partida [23].

Los parámetros estructurales del fragmento $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2^t\text{Bu})]$ en los compuestos **22** y **23** prácticamente se mantiene sin cambio, indicando la estabilidad del fragmento acetiluro coordinado. La principal diferencia en ambas estructuras se encuentra en la distancia de enlace Ru-Ru que tiene al puente al hidruro o al grupo AuPPh_3 , esta sustitución acorta la distancia Ru-Ru en el compuesto **22** [40].

3.4 Cúmulos metálicos de Ru_3 con ligantes acetilénicos.

Las reacciones de cúmulos de metales de transición con alquinos han recibido gran atención ya que estos sistemas han sido propuestos como modelos para quimisorción de moléculas orgánicas insaturadas sobre metales de transición y para la activación y reducción del enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$.

3.4.1 Tipos de coordinación del ligante al cúmulo metálico.

En años recientes aspectos estructurales y de enlace de cúmulos metálicos trinucleares con alquinos han sido extensamente estudiados. El modo de coordinación de los alquinos al fragmento trimetálico tiene dos formas principales y se sabe que puede ser fuertemente dependiente del número de electrones de valencia, los sustituyentes en el alquino y la habilidad de retrodonación del metal al alquino [19].

Uno de los modos de coordinación es el $\mu_3\text{-}\eta^2$ (\perp), lo que genera un cúmulo electrónicamente insaturado de 46 electrones y el modo más común observado en este tipo de compuestos es el $\mu_3\text{-}\eta^2$ (\parallel) donde se tienen 48 EV, ver figura 3.3.

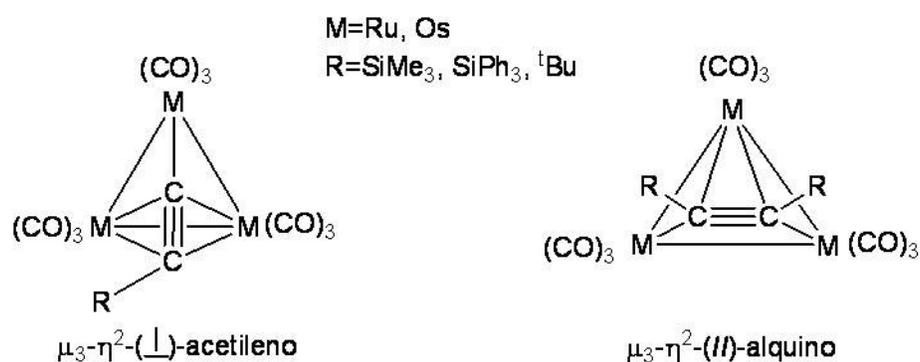


Figura 3.3. Tipos de coordinación de ligantes acetilénicos [17].

3.4.2 Reactividad de cúmulos trinucleares de Ru y Os con ligantes acetilénicos.

Las reacciones de alquinos con cúmulos metálicos trinucleares han sido extensamente estudiadas, en las reacciones de alquinos terminales R-C≡C-H con cúmulos trinucleares de Ru y Os.

A menudo se observa la transferencia del átomo de hidrógeno al fragmento metálico tras la ruptura del enlace C-H lo que lleva a la formación de un grupo acetiluro en el cúmulo. Se ha observado que es más fácil estabilizar a los sistemas de osmio que a los de rutenio, que contienen alquinos terminales coordinados en una forma paralela sin ruptura del enlace C-

H. Las dos formas de coordinación que han sido observadas es la paralela $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)$ y la perpendicular $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)$, figura 3.4, donde ambos compuestos tienen 48 EV [30].

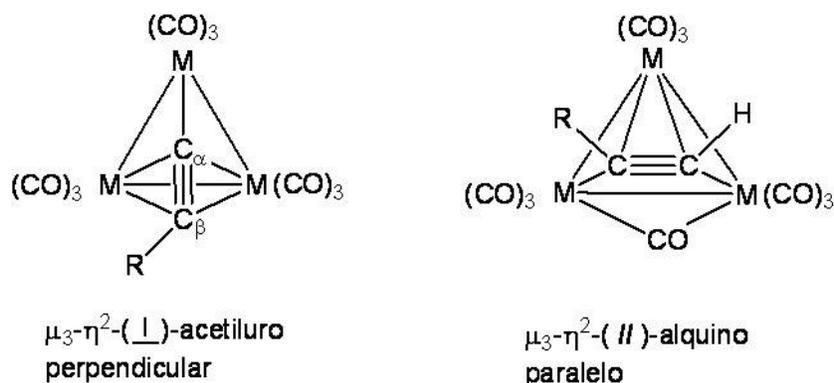


Figura 3.4 Formas de coordinación de ligantes acetilénicos hacia cúmulos trinucleares.

En el caso de los compuestos paralelos $[\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HCCR})]$ ($\text{M}=\text{Ru}$ y Os), ($\text{R}=\text{SiCH}_3$, SiPh_3 , ^tBu), conteniendo alquinos terminales se ha probado que estos se transforman al correspondiente derivado acetiluro $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCR})]$, mediante el rompimiento del enlace C-H y el rearrreglo de la coordinación del fragmento orgánico. En el caso del rutenio estos procesos se llevan a cabo rápidamente y más lentamente en los compuestos de osmio, de hecho, los sistemas $(//)\text{-Os}_3$ tienen que ser transformados a los correspondientes derivados acetiluros mediante activación térmica. Sólo algunos reportes han sido publicados del tipo de coordinación paralelo en compuestos de Ru_3 [41].

Algunos de estos complejos $(//)$ de Ru_3 han sido usualmente preparados a partir de un complejo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**24**) el cual permite la preparación de una variedad de compuestos sustituidos bajo condiciones de reacción suaves.

En los compuestos trinucleares de Ru con alquinos paralelos, la reacción de $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{SiCH}_3$, SiPh_3 o ^tBu) con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**24**), preparada *in situ* da lugar a los derivados acetiluros paralelos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{HC}\equiv\text{CR})]$ con $\text{R}=\text{SiCH}_3$, SiPh_3 y ^tBu . Estos se transforman lentamente a compuestos acetiluros perpendiculares, por ejemplo, en el derivado de SiCH_3 se tiene la transformación espontánea a temperatura ambiente en presencia de luz [41].

El estudio de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si de este tipo de complejos acetilénicos (acetilenos o acetiluros) muestran diferencias importantes en los desplazamientos químicos (δ) y constantes de acoplamiento (J), de los carbonos acetilénicos y de los sustituyentes cuando los complejos de Ru_3 y Os_3 tienen los dos diferentes tipos de coordinación [41].

Especialmente la caracterización de los δ de los carbonos acetilénicos han sido utilizados para tratar de explicar la alteración de la carga total en el enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$ y la polarización de éste, causadas por la coordinación al fragmento metálico [42].

Se ha propuesto que la suma $\delta(\text{C}_\alpha) + \delta(\text{C}_\beta)$ y la diferencia $\delta(\text{C}_\alpha) - \delta(\text{C}_\beta)$ de estos carbonos sobre todo en los derivados acetiluros \perp pueden estar relacionados con estos cambios en el ligante. Desafortunadamente la falta de esta información en la caracterización espectroscópica no ha permitido ampliar este tipo de estudios [41].

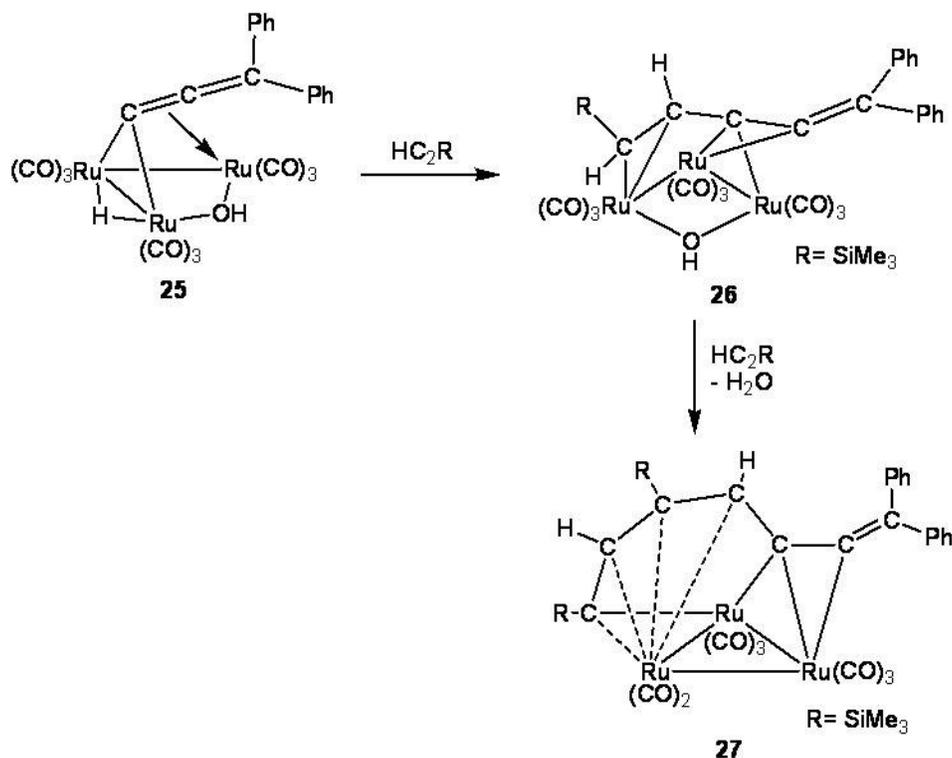
La química del hidruro $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2^t\text{Bu})]$ ha sido extensamente investigada, lo que ha mostrado que la reactividad de este compuesto es influenciado por la coordinación del acetiluro, el cual tienen un átomo altamente nucleofílico (C_α) que se enlaza de manera σ con uno de los átomos de Ru. La sustitución de fosfinas ha mostrado ser regioespecífica alrededor del átomo de Ru con el enlace σ del acetiluro, mientras que fragmentos ricos en densidad electrónica dan adiciones sobre el C_α formando especies heterometálicas [40].

La reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el ligante *tert*-butilacetileno, en donde se utilizó al ligante deuterado para confirmar que la formación del acetiluro proviene de la ruptura del enlace C-H. Esta transferencia del hidrógeno del ligante hacia el cúmulo ocurre con la formación consecuente del enlace σ entre el metal y el C_α . [23]

La reacción de acetileno con el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ a baja temperatura genera los compuestos con la coordinación del acetiluro y la coordinación del acetileno paralelo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\text{C}_2\text{H}_2)]$ [43].

La reacción de acetilenos monosustituídos ($\text{RC}\equiv\text{CH}$) con el complejo tris-acetonitrilo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NCCH}_3)_3]$, lleva predominantemente a la formación del correspondiente acetiluro $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{CCR})]$ como es el caso del análogo mono y bis acetonitrilo. Con acetilenos disustituídos (RCCR) el correspondiente cúmulo hexasustituído por benceno fue formado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_6\text{R}_6)]$, el calentamiento de este cúmulo libera moléculas de benceno sustituidas [43].

Por otro lado, en la reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OH})(\mu_3\text{-CCCPh}_2)]$ con $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, se encontró por un procedimiento vía formación enlace C-C entre el alquino y el C_α del ligante alenilideno y la migración de un hidruro para formar especies μ -hidróxido $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OH})\{\mu_3\text{-CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{C}(\text{H})\text{CC}=\text{CPh}_2\}]$, como se muestra en el esquema 3.5 [44].



Esquema 3.5. Esquema de reacción para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OH})\{\mu_3\text{-CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)\text{C}(\text{H})\text{CC}=\text{CPh}_2\}]$ (27).

3.5 Cúmulos metálicos homonucleares de Ru.

El cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**6**) es obtenido en un alto rendimiento (90%) de la reacción directa entre H_2 y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (reflujo de octano, 1 h) [45]. Este compuesto fue reportado en 1966, y descrito como $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$, el cual posteriormente fue reformulado correctamente como se muestra en la figura 3.5. Otros métodos de preparación de este compuesto incluyen una reacción similar entre H_2 y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en autoclave ($110^\circ\text{C}/150$ atm), donde se encontró como subproducto al compuesto $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]$. La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, con KOH metanólico, amalgama de sodio o borohidruro de sodio también genera al compuesto hidruro tetranuclear. Finalmente otras reacciones que se llevan a cabo para obtener a dicho compuesto incluyen dihidrógeno con $[\text{Ru}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{CO})_4]_2$ o con $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]$ [46].

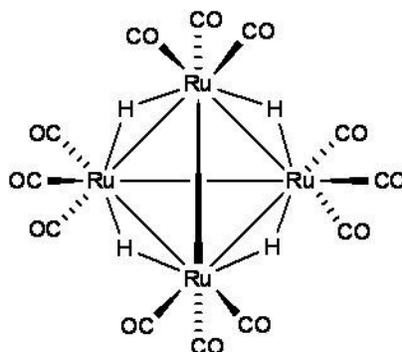


Figura 3.5. Estructura del compuesto $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**6**).

Estudios estructurales de derivados de **6** como por ejemplo, el compuesto $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$, han mostrado que las especies hidruro en este derivado de difosfina presentan un proceso fluxional, en solución. La molécula de $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ esta basada en un tetraedro de cuatro átomos de Ru. Uno de estos átomos de Ru es quelatado por el ligante difosfina y además contiene un solo ligante carbonilo terminal, mientras que cada uno de los tres restantes átomos de Ru tiene tres grupos terminales carbonílicos, donde el centro tetraédrico tiene simetría C_s [46].

Se han propuesto que este comportamiento fluxional pueda ser explicado por tres formas simples geométricas para el fragmento de H_4M_4 conteniendo solamente puentes hidruro ver figura 3.5 (I), con una simetría T_d y cuatro hidruros ligante μ_3 -puente (o “facial”); (II) con una simetría D_{2d} , con cuatro ligantes hidruro μ_2 y dos enlaces M-M opuestos uno del otro; y (III), teniendo una simetría C_s , con cuatro ligantes hidruro puente, tres de ellos en enlaces M-M adyacentes uno del otro.

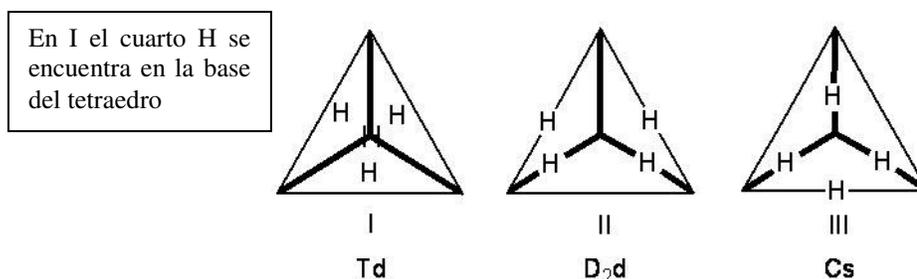


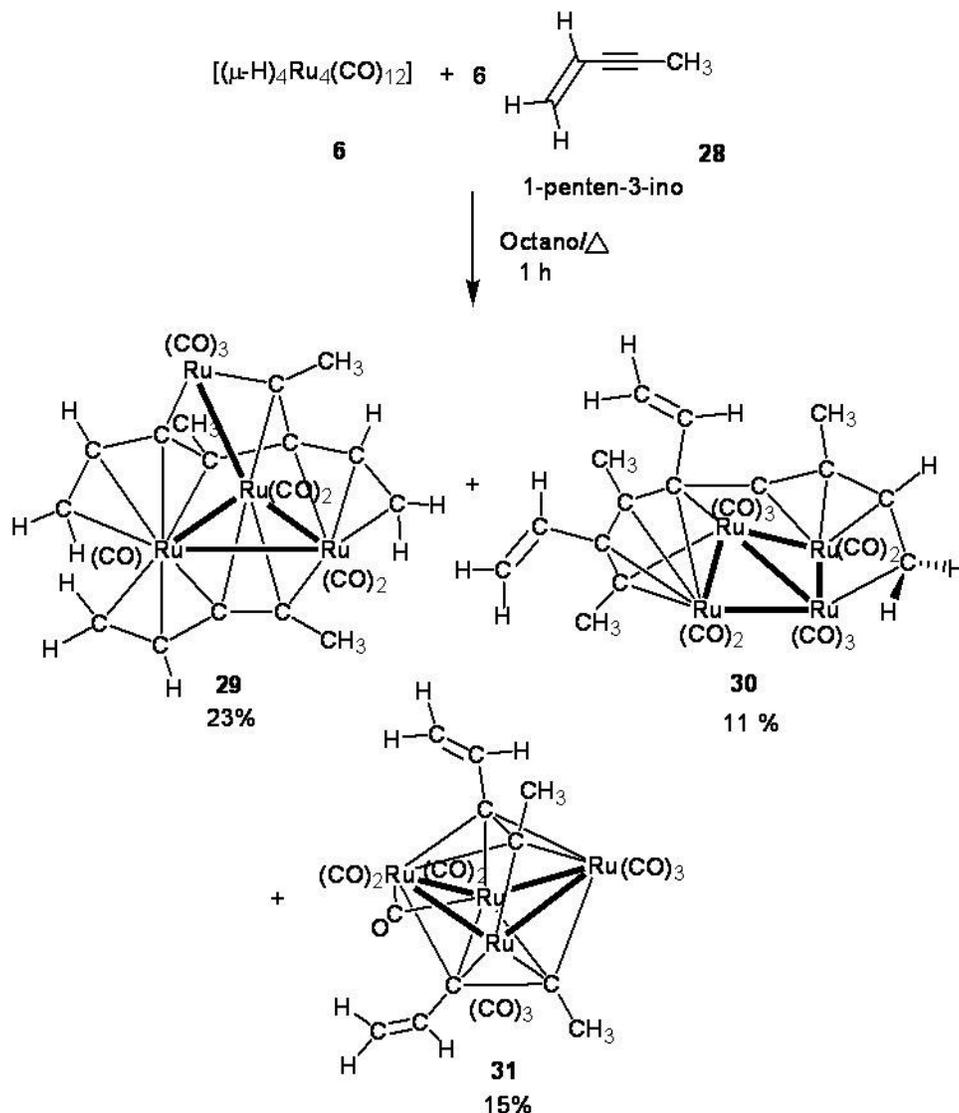
Figura 3.5. Formas geométricas para el fragmento de H_4M_4 conteniendo puentes hidruro [47].

Las estructuras que se han probado contribuyen al comportamiento fluxional de estos compuestos, son las estructuras II y III, dependiendo de los sustituyentes asociados al fragmento H_4Ru_4 . En solución la estructura que ha probado ser la más estable es la de simetría D_{2d} , mientras que en estado sólido la estructura predominante es la de simetría C_s . El puente del cúmulo metálico polihidruro provee un modelo para entender la interacción del dihidrógeno con superficies de metales de transición en catálisis heterogénea [47].

3.5.1 Reacciones de sustitución en el cúmulo $[(\mu-H)_4Ru_4(CO)_{12}]$ (6).

Las reacciones entre **6** e hidrocarburos insaturados generalmente producen una variedad de complejos polinucleares, por ejemplo, la reacción de etileno con $[(\mu-H)_4Ru_4(CO)_{12}]$ a 65-75°C/1 atm, da los compuestos $[(\mu-H)_3Ru_3(CCH_3)(CO)_9]$ (12%) y $[(\mu-H)_2Ru_4(CO)_{13}]$ (30%) como producto mayoritario. Bajo condiciones más severas (130°C/10-12 atm), se obtienen ocho productos, incluyendo carburos metálicos carbonílicos penta y hexanucleares [46].

La reacción entre el compuesto **6** y el 1-penten-3-ino a reflujo de octano por 1 hora lleva a la formación de 3 productos mayoritarios, en donde se observa la coordinación de 2 o 3 moléculas del ligante en cada uno de ellos y la ruptura de enlaces Ru-Ru, lo que genera compuestos con diferentes geometrías, como se muestra en el esquema 3.6 [42].



Esquema 3.6. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos **29**, **30** y **31** [42].

La reacción de **6** con ciclopentadieno, da el compuesto mononuclear $[(\mu\text{-H})\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ en ausencia de oxígeno, o el compuesto dimérico $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ en aire, ambos se producen en rendimientos parecidos.

La reacción entre el compuesto **6** y 1,3 y 1,5 ciclooctadieno en reflujo de ciclohexano llevan a una mezcla de productos, incluyendo complejos trinucleares como $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_8\text{H}_{11})]$ y $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ y complejos tetranucleares como $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{C}_8\text{H}_{10})]$, $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{10})]$ y $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ [46].

Los alquinos son generalmente reducidos a alquenos por el compuesto **6** los cuales son sustituidos por otra molécula de alquino, lo cual ocurre más rápidamente que la isomerización o reducción del alqueno coordinado. Por otro lado, se puede decir que la química fotoinducida de este cúmulo tetranuclear es mucho más rápida y más selectiva, que los análogos de la termoquímica [46].

4. OBJETIVOS.

4.1 Objetivo general.

Sintetizar cúmulos tetranucleares homo y heterometálicos de rutenio y oro, para llevar a cabo estudios de reactividad con ligantes acetilénicos funcionalizados, que permitan establecer los diferentes modos de coordinación que estos ligantes presentan con cúmulos, de acuerdo al tipo de átomo metálico y a los sustituyentes sobre el enlace triple.

4.1.1 Objetivos particulares.

1. Sintetizar al cúmulo heteronuclear de rutenio y oro, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**), bajo condiciones suaves de reacción, para llevar a cabo estudios de reactividad con los ligantes acetilénicos 2-metil-1-buten-3-ino y trimetilsililacetileno.
2. Sintetizar al cúmulo homonuclear de rutenio $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}]$ (**6**) de acuerdo a la metodología descrita en la literatura [47] para estudiar su reactividad con los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y trimetilsililacetileno.
3. Caracterizar a los compuestos obtenidos en solución mediante las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{29}Si y en estado sólido por Difracción de Rayos X de monocristal cuando sea posible.
4. Realizar un estudio comparativo entre los compuestos análogos y establecer patrones de reactividad.

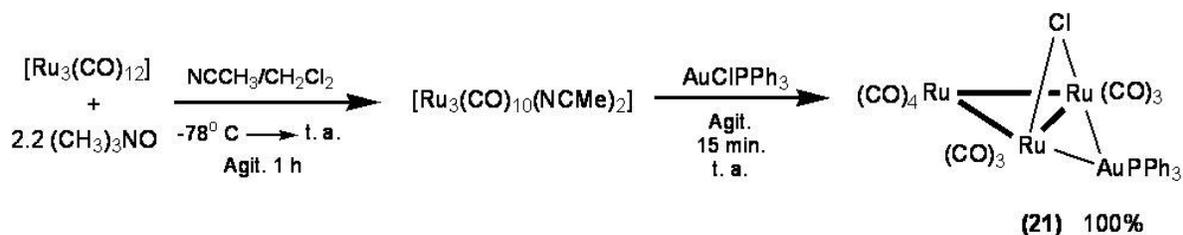
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-Cl})]$ (**21**) y de los derivados acetiluros perpendiculares de rutenio y oro heteronucleares con los ligantes $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (2-metil-1-buten-3-ino) y $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (TMSA)), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**), en donde se utilizó el mismo método para las dos reacciones.

Para evaluar y contrastar el comportamiento químico del cúmulo heteronuclear de Ru-Au con los acetilenos terminales, se estudió la reactividad del cúmulo tetranuclear homometálico $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**6**) con los mismos ligantes, por lo que también se describe la síntesis y caracterización de los derivados acetilenos paralelos de rutenio homonucleares $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**) y $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (**35**).

5.1 Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**).

La síntesis del compuesto **21** ya se ha descrito con anterioridad, con un rendimiento relativamente bajo del 55% [38]. La síntesis de **21** se llevó a cabo bajo condiciones de reacción diferentes, utilizando un método térmico y químico de activación, en reflujo de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NCCH}_3$, en donde se ha encontrado que se obtiene un solo producto de reacción con rendimiento cuantitativo. En esta síntesis se utiliza al $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como materia prima para preparar al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ que es un intermediario más reactivo, en la reacción se da el desplazamiento de dos grupos CO por dos grupos NCCH_3 , para formar el compuesto activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ que se hace reaccionar *in situ* con $[\text{AuClPPh}_3]$, en la reacción se tiene el desplazamiento de los grupos NCCH_3 por los fragmentos Cl y AuPPh_3 , los cuales se coordinan al cúmulo metálico trinuclear de forma puente, generando una estructura de “mariposa”, como se muestra en el esquema 5.1.



Esquema 5.1. Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**).

5.1.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**).

La caracterización de cúmulos carbonílicos mediante IR es importante, debido a los grupos carbonilo (CO) presentes en este tipo de compuestos, los que muestran las bandas entre $1800\text{-}1890\text{ cm}^{-1}$ que son características para CO puentes, mientras que a frecuencias más altas entre $2130\text{-}1970\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las bandas de CO terminales. Por comparación el CO libre aparece en 2143 cm^{-1} . En la tabla 5.1 se muestran las bandas de vibración para los grupos CO del compuesto **21**, en donde se tienen únicamente grupos carbonilos terminales.

Tabla 5.1 Bandas de vibración en la región carbonílica para el compuesto **21**.

	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) *
Compuesto 21	2090 (m), 2036 (mf), 2006 (mf), 1987 (f, h), 1960 (f, h).

(f), fuerte; (mf), muy fuerte; (h), hombro. *En película de CsI.

5.1.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{31}P , y ^{13}C del compuesto **21**.

En la figura 5.1 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **21**, en donde se observa una señal múltiple con un desplazamiento químico (δ) de 7.47 ppm, que pertenece a los protones de los anillos aromáticos de la fosfina. En la tabla 5.2 se muestra esta información.

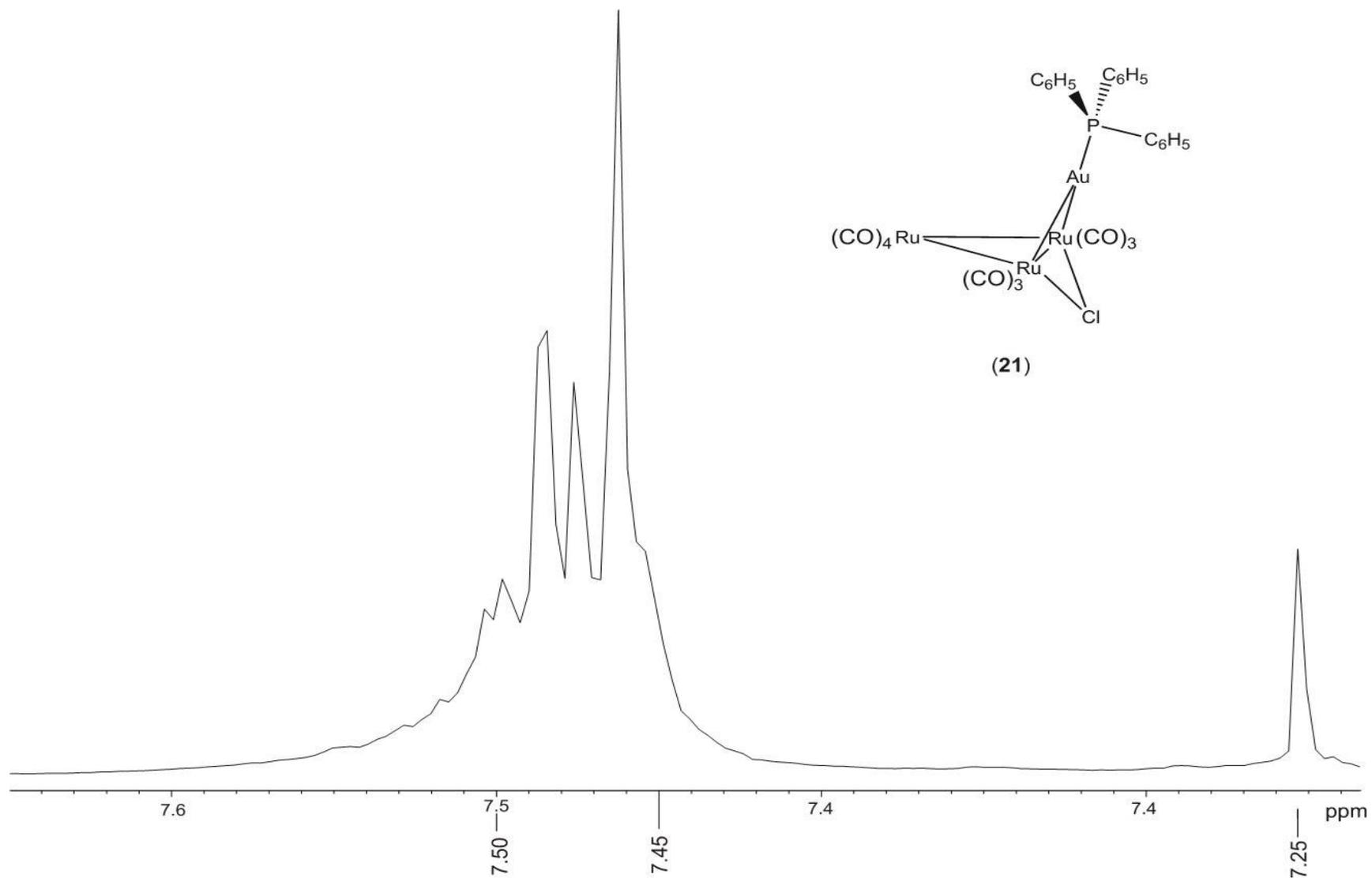


Figura 5.1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**), en CDCl_3 .

Tabla 5.2. Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto **21**.

	δ (ppm) *
Compuesto 21	7.47(m) (Ph)

(Ph) anillos aromáticos; (s) simple; (m) múltiple. *En CDCl_3 .

En la figura 5.2 se muestra el espectro ampliado de RMN de ^{31}P del compuesto **21**, en donde se tiene una señal simple en 71.2 ppm, en la figura se puede observar un par de satélites debidos al acoplamiento con ^{13}C ($^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 46.9$ Hz), de acuerdo a la magnitud observada, éste debe corresponder a acoplamiento con los C_i de los anillos aromáticos, los cuales deben ser químicamente equivalentes considerando la simetría asociada al fragmento PPh_3 en la molécula. Las satélites además muestran un corrimiento hacia frecuencias menores respecto a la señal de ^{31}P , lo cual evidencia que estas tienen que ser debidas al acoplamiento con ^{13}C , el $\Delta\delta$ observado debido al efecto isotópico $^{13/12}\text{C}$ ($^1\Delta\delta_{31\text{P},13/12\text{C}} = -42.8$ ppb) se debe a cambios rotacionales [48] y vibracionales en la estructura de la molécula, sin embargo, las diferentes contribuciones no pueden ser separadas y evaluadas, por lo que esta información sólo describe globalmente estos cambios. En la tabla 5.3 se resume la caracterización de RMN de ^{31}P del compuesto **21**.

Tabla 5.3. Espectroscopía de RMN de ^{31}P del compuesto **21**.

	^{31}P δ (ppm)*	$^1J_{31\text{P}-13\text{C}}$ (Hz) [$^1\Delta_{31\text{P}-13/12\text{C}}$] (ppb)
Compuesto 21	71.2 (s)	46.9 [-42.8]

(s) simple. *En CDCl_3 .

En la figura 5.3 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **21** a temperatura ambiente, en donde se observa un sólo tipo de anillo aromático, cada uno de los diferentes átomos de carbono del anillo aromático observan acoplamientos con el átomo de fósforo a 1, 2, 3 y 4 enlaces. Las magnitudes de estas constantes de acoplamiento, $^nJ_{13\text{C},31\text{P}}$ de 14.6, 2.3, 46.9 y 10.8 Hz, permiten asignar inequívocamente las señales como C_o , C_p , C_i y C_m de frecuencias más altas a frecuencias más bajas, respectivamente.

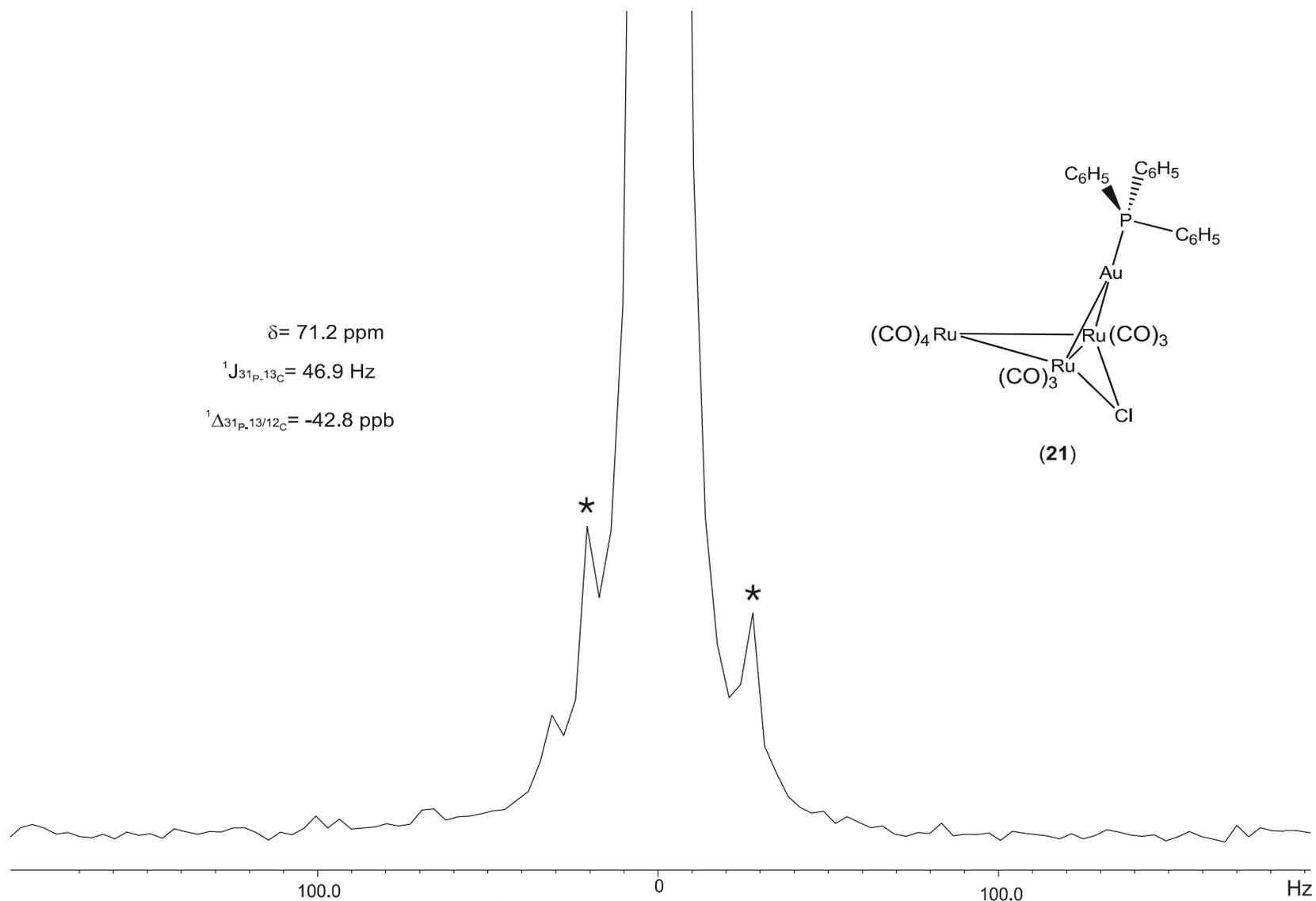


Figura 5.2. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**), en CDCl_3 .

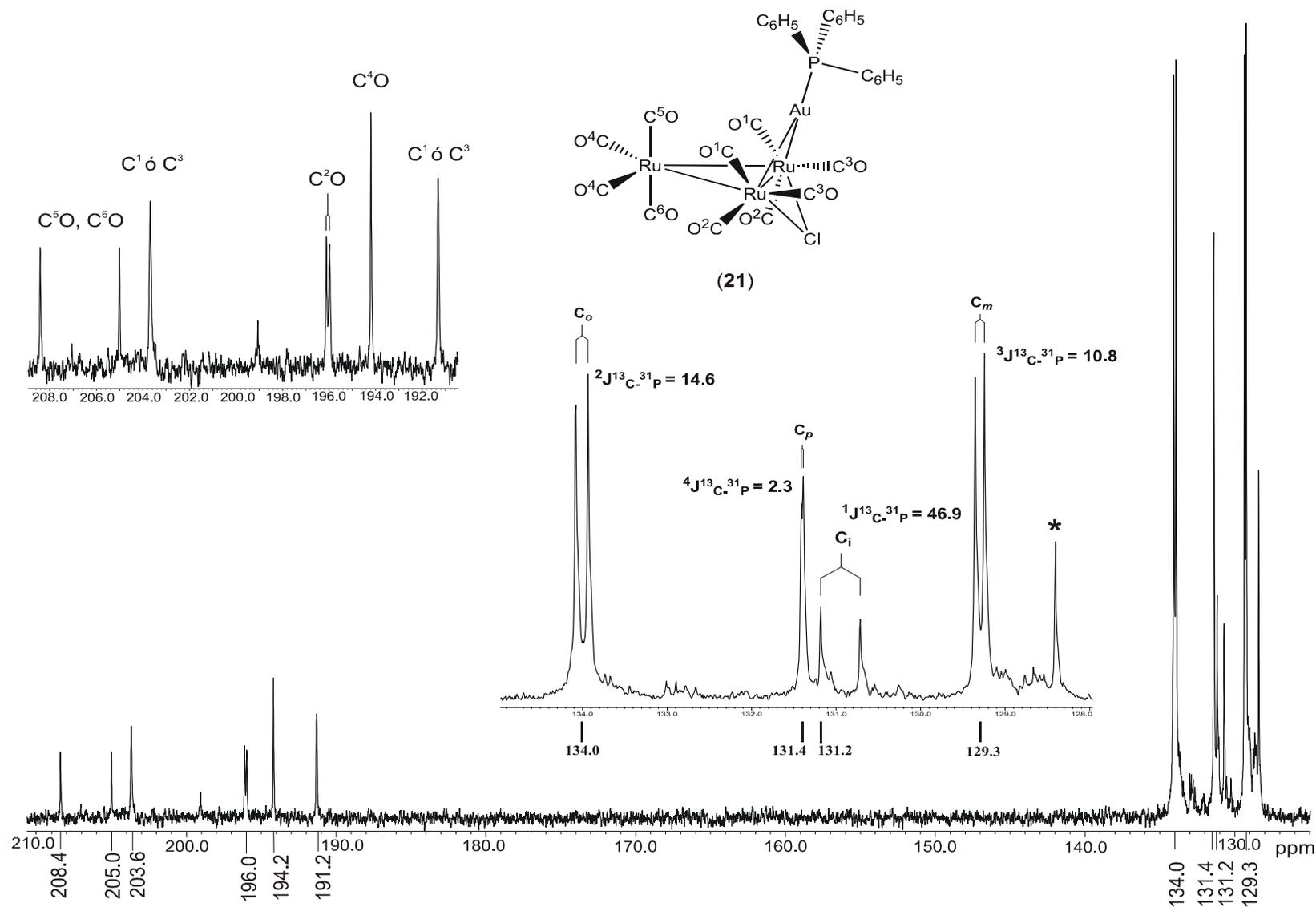


Figura 5.3. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (21), en CDCl_3 . *Impureza.

En la zona de carbonilos metálicos se observan 6 señales, las cuales por simetría corresponden a seis diferentes grupos CO, por lo que se etiquetan como C¹, C², C³, C⁴, C⁵ y C⁶ como se muestra en la estructura de la figura 5.3, aunque no se pudo determinar de manera exacta las señales pertenecientes para cada átomo de carbono, sí se puede asignar que la señal doble que se encuentra en 196.0 ppm con acoplamiento a tres enlaces ³J_{13C-31P} de 13.8 Hz debe pertenecer al C₂, en donde éste ocuparía la posición *trans* al átomo de Au lo que explica la magnitud del acoplamiento observado, mientras que las señales en 208.4 y 205.0 ppm corresponden al C₅ y C₆. Las señales en 203.6 y 191.2 ppm corresponden para los C₁ o C₃ con acoplamiento a tres enlaces ³J_{13C-31P} de 2.3 Hz y la señal en 194.2 se asigna a C₄, las asignaciones anteriores se hacen de acuerdo a la intensidad relativa de las señales y a la simetría asociada mostrada en el compuesto. En la tabla 5.4 se resume la caracterización de RMN de ¹³C del compuesto **21**.

Tabla 5.4. Espectroscopía de RMN de ¹³C del compuesto **21**.

	¹³ C δ (ppm) *	ⁿ J _{13C-31P} (Hz)
Compuesto 21	208.4(s) (CO(5))	
	205.0(s) (CO(6))	
	203.6(s) (CO(1, 3))	³ J _{13C-31P} = 2.3
	196.0(d) (CO(2))	³ J _{13C-31P} = 13.8
	194.2(s) (CO(4))	
	191.2(s) (CO(1, 3))	³ J _{13C-31P} = 2.3
	134.0(d) (C _o)	² J _{13C-31P} = 14.6
	131.3(d) (C _p)	⁴ J _{13C-31P} = 2.3
	131.0(d) (C _i)	¹ J _{13C-31P} = 46.9
	129.2(d) (C _m)	³ J _{13C-31P} = 10.8

i, ipso; *o*, orto; *m*, meta y *p*, para. *En CDCl₃.

En el espectro de RMN ¹³C-APT, figura 5.4, a temperatura ambiente del compuesto **21** se observan las señales con fase positiva pertenecientes a los carbonos cuaternarios de los grupos carbonilos. En la zona de los carbonos aromáticos la señal doble en 131.0 ppm con fase positiva

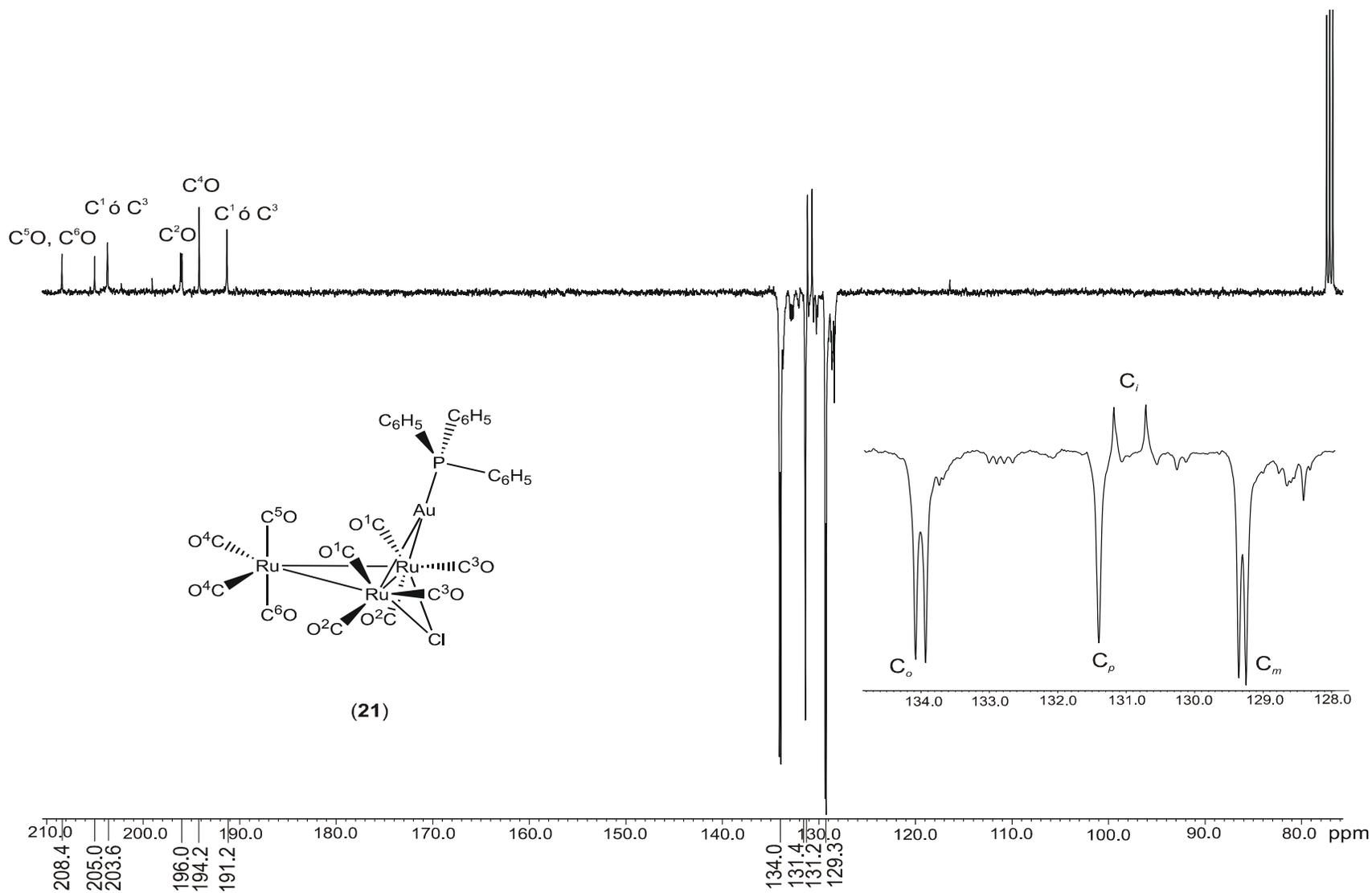
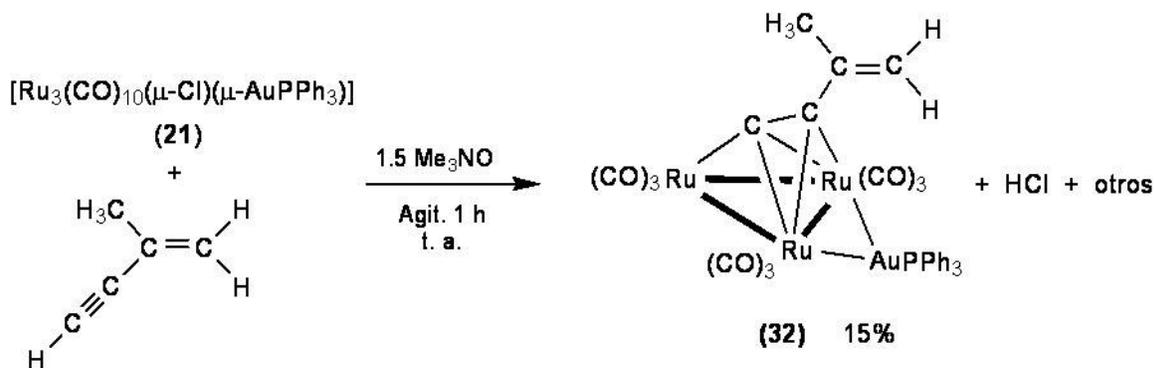


Figura 5.4. Espectro APT del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**), en CDCl_3

permite corroborar la asignación de esta señal como el C_i , mientras que el resto de las señales con fase negativa indican que estas pertenecen a los grupos CH de los fenilos.

5.2 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32).

Al compuesto **21** disuelto en 40 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de NCCH_3 se le adicionó *in situ* el ligante 2-metil-1-buten-3-ino en una relación 1:6. La mezcla resultante se realizó bajo agitación constante con 1.5 equivalentes de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ bajo atmósfera de N_2 durante 1 hora a T.A., como se muestra en el esquema 5.2.



Esquema 5.2. Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32).

Al término de la reacción se observó la formación del producto mayoritario $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32), con un 15% de rendimiento, éste fue identificado como el derivado acetiluro coordinado en forma perpendicular de acuerdo a su caracterización espectroscópica en solución, por IR y RMN multinuclear y la estructura fue confirmada en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto fue separado y purificado por cromatografía de capa fina (CCF) utilizando una mezcla hexano:cloroformo (8:2).

En el compuesto **32** se observó la sustitución del átomo de Cl puente por el fragmento del ligante $\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, de tal manera que el C_β queda coordinado a dos átomos metálicos

de forma π y el C_{α} a los tres átomos metálicos de forma σ y π , lo que lleva a una coordinación de forma perpendicular del acetiluro formado al cúmulo metálico, el fragmento de $[AuPPh_3]$ permanece sin cambio en la coordinación.

5.2.1 Caracterización por IR del compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu-AuPPh_3)(\mu_3-\eta^2-C_2C(CH_3)=CH_2)]$ (**32**).

En el espectro de IR, en la región carbonílica del espectro se observan bandas de vibración sólo para CO terminales, en la tabla 5.5 se resumen dichas bandas de vibración para el compuesto **32** y también se muestran las bandas de vibración descritas para el compuesto isoestructural $[Ru_3(CO)_9(\mu-AuPPh_3)(\mu_3-\eta^2-C_2^tBu)]$ (**23**) [25]. En el apéndice se resume la caracterización espectroscópica de todos los compuestos discutidos en la parte de resultados.

Al comparar las bandas de vibración de los compuestos **32** y **23**, se puede observar que existen más bandas en el compuesto **23** que en **32**, lo cual puede ser efecto del método utilizado para obtener los diferentes espectros, aún así se pueden comparar las bandas más intensas que podrían corresponder con las del compuesto **32**, con esto se observan ligeros desplazamiento a frecuencias mayores por lo menos de las bandas en 2074 y 2036 cm^{-1} respecto a **32**, estas diferencias mínimas indican que no hay cambios significativos en la densidad electrónica en estos compuestos al cambiar el fragmento orgánico sustituyente del acetiluro coordinado.

Tabla 5.5. Bandas de vibración en la región carbonílica para al compuesto **32**.

	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1})*
Compuesto 32 *	2072 (f), 2030 (mf), 1986 (mf).
Compuesto 23 **	2074 (m), 2051 (f), 2036 (mf). 1996 (mf). 1968 (m).

(m) media, (f), fuerte; (mf), muy fuerte, *En película de CsI, **En hexano [25]

5.2.2 Caracterización por RMN de 1H , ^{31}P y ^{13}C en una y dos dimensiones del compuesto **32**.

En la figura 5.5 se muestra el espectro de RMN de 1H para el compuesto **32** a temperatura ambiente y se observa una señal múltiple con un δ de 7.47 ppm, que pertenece a los protones de los anillos aromáticos de la fosfina. También se observan dos señales a

frecuencias altas en 5.26 y 5.14 las cuales integran para un hidrógeno cada una de ellas por lo que son asignadas a los hidrógenos del grupo CH₂ olefínico en el compuesto, la zona de δ corresponde con grupos CH₂ olefínicos de compuestos similares, los cuales no se encuentran coordinados al fragmento metálico [42], esto se puede confirmar al analizar el $\Delta\delta$ (0.12 ppm) entre las señales de estos hidrógenos la cual es pequeña, lo que apoya la propuesta.

La señal en 5.14 ppm se observa como una señal múltiple con un acoplamiento de 1.7 Hz, por lo que se propone que sea debido al acoplamiento con los H del grupo CH₃ a 4 enlaces, la presencia de acoplamientos sólo en esta señal debe ser debida al efecto geométrico entre ambos grupos, se sabe que los acoplamientos a larga distancia se favorecen cuando estos se llevan a cabo en zig-zag, por lo que en principio esto debería ser posible para el H_{trans} al grupo CH₃.

En el espectro se observa otra señal simple en 2.15 ppm que integra para tres hidrógenos, lo que permite asignarla al grupo metilo sustituyente del fragmento olefínico.

En la figura 5.6 se muestra el espectro en dos dimensiones ¹H-¹H- NOESY en el cual las correlaciones indican los grupos H que pueden tener interacción a través del espacio por encontrarse a una distancia adecuada.

En el espectro se observa que los anillos aromáticos de la fosfina tienen correlación con los dos hidrógenos del CH₂ y con los hidrógenos del CH₃, lo cual indica que el fragmento olefínico debe tener giro libre para observar esto. Por otro lado, la correlación marcada como (1) en la figura 5.6, permite asignar la señal de CH₂ a frecuencias más altas como el H_{cis}, ya que esta correlación debería ser posible solo entre el CH₃ y el H_{cis} como se muestra en la estructura de la figura 5.6, lo anterior concuerda con lo analizado en el espectro de ¹H para el acoplamiento entre el grupo CH₃ y el H_{trans}.

En la tabla 5.6 se resume la caracterización por RMN de ¹H del compuesto **32** junto con la correspondiente al ligante libre, en donde se tiene un ligero desplazamiento a frecuencias bajas de los átomos de hidrógeno olefínicos por la coordinación del ligante al cúmulo metálico y los hidrógenos del grupo CH₃ presentan un δ a frecuencias mayores respecto al

ligante libre lo que indica mayores cambios de este grupo probablemente por la mayor cercanía de estos átomos de hidrógeno respecto a los átomos de Ru.

Tabla 5.6. Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto **32** y del ligante libre.

	^1H δ (ppm)*		^1H δ (ppm)*
Compuesto 32	7.47(m), (15H), (Ph) 5.26(s), (1H), ($\text{CH}_{2\text{cis}}$) 5.14(m), (1H), ($\text{CH}_{2\text{trans}}$) $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz 2.15(s), (3H), (CH_3)	2-metil-1- buten-3-ino	5.30 ($\text{CH}_{2\text{cis}}$) 5.21 ($\text{CH}_{2\text{trans}}$) 2.80 (CH) 1.82 (CH_3)

Ph, grupos fenilo; (s), simple; (m), multiplete. *En CDCl_3 .

En el espectro de RMN de ^{31}P que se muestra en la figura 5.7 se tiene una señal simple en 61.7 ppm. Al comparar el δ del fragmento AuPPh_3 en **32** respecto al δ de la materia prima de partida ($[\text{AuClPPh}_3]$), ver tabla 5.7, se observa un desplazamiento a frecuencias más altas debido a la coordinación del fragmento de oro con los átomos de rutenio. Al comparar los δ de ^{31}P de los compuestos **21** y **32** se tiene un desplazamiento a frecuencias menores en **21** por 9.5 ppm, lo cual indica cambios significativos por la sustitución del Cl puente por el acetiluro coordinado que afectan al fragmento AuPPh_3 .

En la ampliación mostrada en la figura 5.7 se puede observar un par de satélites debidos al acoplamiento con ^{13}C ($^1J_{^{31}\text{P}-^{13}\text{C}} = 48.3$ Hz), de acuerdo a la magnitud observada este acoplamiento debe corresponder a la de los C_i de los anillos aromáticos, los cuales deben ser químicamente equivalentes como en la materia prima de partida, considerando la simetría asociada al fragmento PPh_3 en la molécula.

Las satélites además muestran un corrimiento hacia frecuencias menores respecto a la señal de ^{31}P , lo cual evidencia que estas tienen que ser debidas al acoplamiento con ^{13}C el $\Delta\delta$ observado debido al efecto isotópico $^{13/12}\text{C}$ ($^1\Delta\delta_{^{31}\text{P},^{13/12}\text{C}} = -31.0$ ppb), la menor magnitud de esta $\Delta\delta$ probablemente se debe a cambios rotacionales y vibracionales más pequeños en la

estructura de este compuesto, al tener el ligante acetiluro coordinado, en comparación con los $\Delta\delta$ del compuesto **21** y del ligante libre [AuClPPh₃], cuyas magnitudes de dichos $\Delta\delta$ prácticamente no cambian.

Tabla 5.7. Espectroscopía de RMN de ³¹P del compuesto **32** y de [AuClPPh₃].

	³¹ P δ (ppm)*	¹ J _{31P-13C} (Hz) [¹ Δ _{31P-13/12C}] (ppb)		³¹ P δ (ppm)*	¹ J _{31P-13C} (Hz) [¹ Δ _{31P-13/12C}] (ppb)
Compuesto 32	61.7 (s)	48.3 [-31.0]	[AuClPPh ₃]	33.8 (s)	62.4 [-42.9]

(s), simple. *En CDCl₃.

En la figura 5.8, se muestra el espectro de RMN de ¹³C del compuesto **32**, se observan 4 señales en 172.9, 139.0, 102.7 y 117.9 ppm que deben pertenecer a los carbonos cuaternarios y al grupo CH₂ olefínico del ligante acetiluro. También se observa un solo tipo de grupo fenilo, y cuatro diferentes carbonos de los anillos aromáticos, al igual que la materia prima presentan acoplamiento a 1, 2, 3 y 4 enlaces con el átomo de ³¹P; las magnitudes de estos acoplamientos, ⁿJ_{13C,31P} de 14.6, 2.3, 48.3 y 10.8 Hz, permiten la asignación inequívoca de las señales en 134.0, 131.3, 131.0 y 129.2 ppm como los C_o, C_p, C_i y C_m, respectivamente. Con la constante de acoplamiento a un enlace para el C_i de ¹J_{13C-31P}= 48.3 Hz, se corroboró la asignación hecha en el espectro de ³¹P.

En el mismo espectro a frecuencias bajas se observan cinco señales debidas al grupo CH₃ sustituyente del fragmento olefínico y a impurezas de la muestra, lo que no permite la asignación inmediata de este grupo CH₃, por esto se llevó a cabo un experimento heteronuclear en 2-D HETCOR (mostrado en la figura 5.9) para asignar dicho grupo, así como el CH₂ del mismo fragmento.

En la figura 5.9 se observa que la señal en 117.9 ppm pertenece al grupo CH₂ olefínico mientras que la señal a frecuencias más bajas en ¹³C es la que corresponde al grupo CH₃, por lo que estos experimentos permiten asignar inequívocamente los diferentes grupos con hidrógenos unidos.

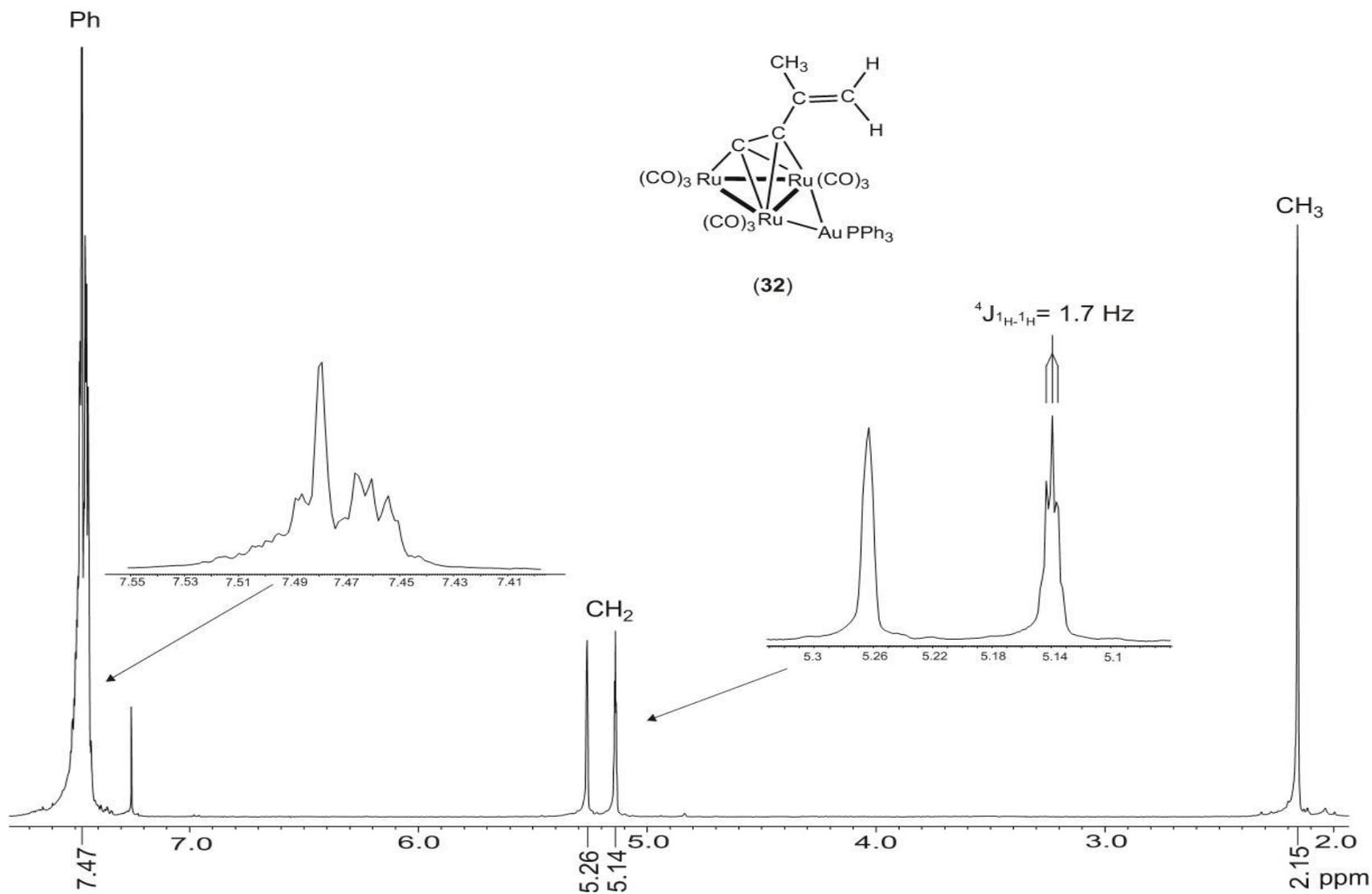


Figura 5.5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**), en CDCl_3 .

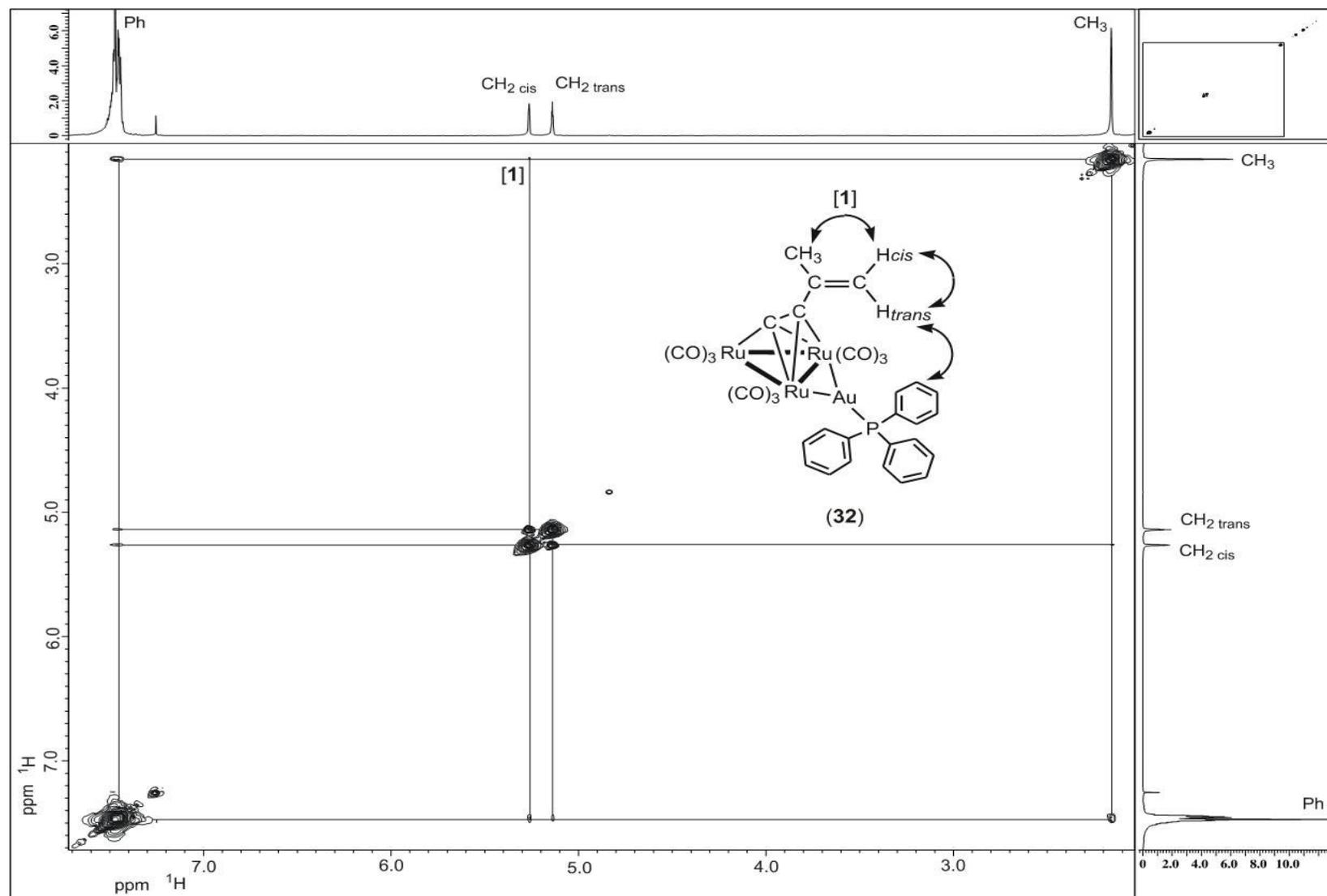


Figura 5.6. Espectro NOESY del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**), en CDCl_3 .

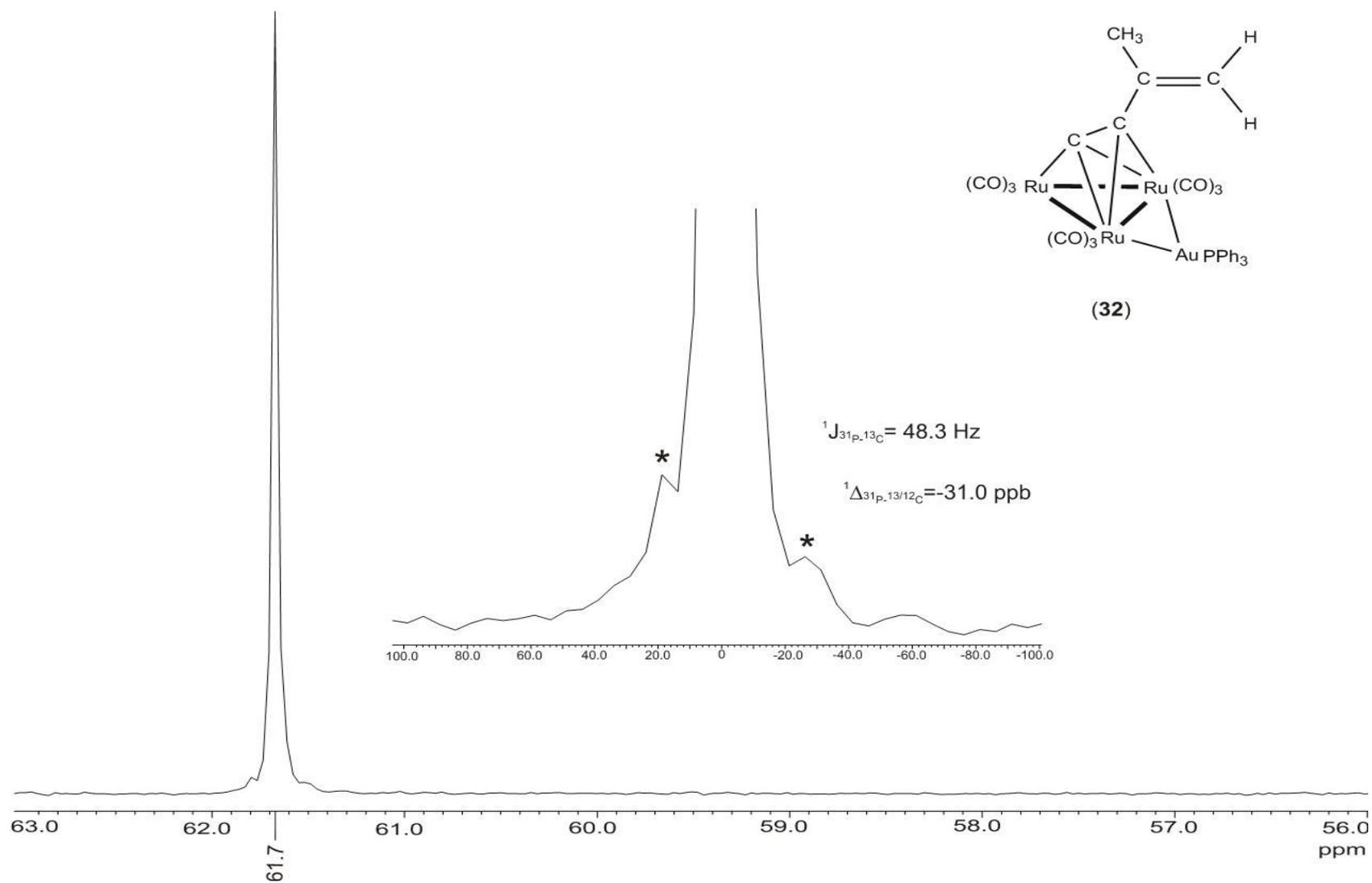


Figura 5.7. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**), en CDCl_3

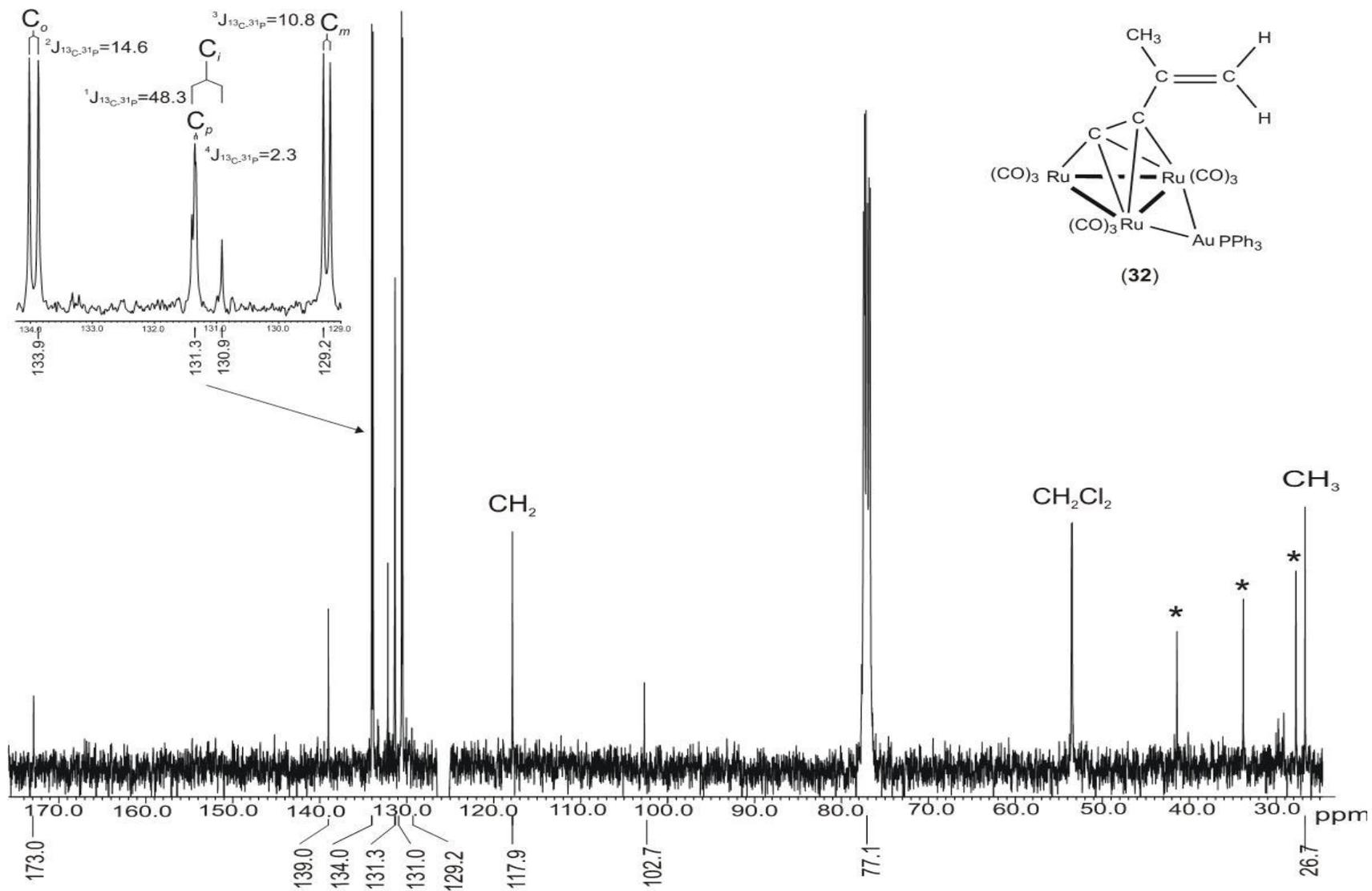


Figura 5.8. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**), en CDCl_3 . * Impurezas.

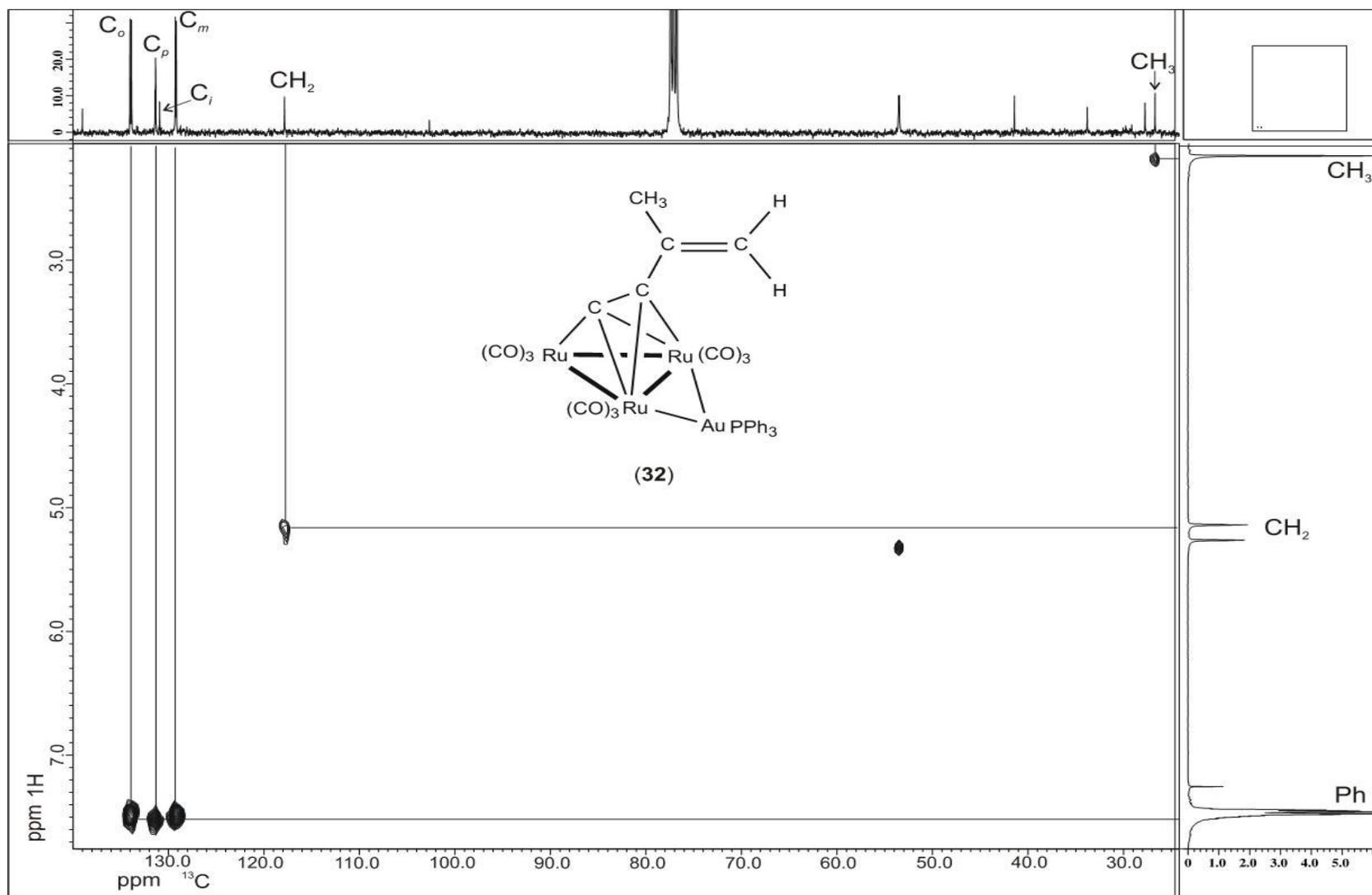


Figura 5.9. Espectro HETCOR del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**), en CDCl_3

Sin embargo, la asignación de los tres carbonos cuaternarios en el compuesto no se pueden llevar a cabo sólo con estos experimentos, por lo que se llevo a cabo el experimento de RMN de ^{13}C -APT figura 5.10, donde se confirman las asignaciones hechas hasta el momento. En este espectro, también se observa que las restantes 3 señales a frecuencias altas en 172.9, 139.0 y 102.7 ppm al tener fase positiva deben pertenecer al C_α , C_3 y C_β respectivamente, ya que sus δ son similares a los δ de los C_α y C_β de compuestos acetiluros perpendiculares similares [23].

Adicionalmente, las intensidades relativas de estas tres señales sugieren la misma asignación, ya que se sabe que los carbonos de acetiluros trinucleares tienen tiempos de relajación mayores, lo que hace menos intensas a estas señales en ^{13}C .

Para corroborar la asignación anterior se determinó un espectro heteronuclear en 2-D de HMBC, mostrado en la figura 5.11, el espectro de HMBC da información de espines heteronucleares (^1H y ^{13}C) acoplados a través de 2 y 3 enlaces de distancia. En este espectro se observó dos y tres señales del grupo CH_3 en ^1H tiene una correlación con las señales de ^{13}C en 102.7, 117.9 y 139.0 ppm. En la estructura de la figura 5.11 se puede ver que los hidrógenos del metilo se encuentran a dos enlaces del C_2 , y a tres enlaces del grupo CH_2 y C_β , por lo que las señales de carbono cuaternario de C_2 y C_β deben ser las de 139.0 y 102.7 ppm respectivamente.

La señal del H_{cis} del CH_2 en ^1H tiene correlación sólo con la señal en 102.7 ppm, en la estructura de la figura 5.11 se tiene que estos hidrógenos del CH_2 se encuentran a 2 enlaces del C_2 y a 3 enlaces del C_β . De acuerdo a esto y a que en este tipo de sistemas olefinicos en cúmulos metálicos para este tipo de experimentos [42], se sabe que las correlaciones a tres enlaces son más intensas que a 2 enlaces, por lo anterior se propone que efectivamente la señal en 102.7 ppm pertenezca al C_β del compuesto.

Finalmente, el C_α que se encuentra a más de tres enlaces con cualquier átomo de hidrógeno por lo que no se observan correlaciones, y se apoya la asignación realizada en **32**. En la tabla 5.8 se resume la asignación de carbono del compuesto **32**. En dicha tabla, se muestran también los δ de RMN de ^{13}C para el ligante libre [42], se puede observar que los δ para los

átomos de carbono que contienen el enlace triple (C_α y C_β) se encuentran a frecuencias menores que cuando se encuentran coordinados. Lo anterior indica que los cambios más grandes debido a la coordinación del fragmento acetilénico y por ende el cambio de hibridación de estos átomos de carbono; además del efecto de desprotección que originan los metales a este fragmento.

Tabla 5.8. Espectroscopía de RMN de ^{13}C del compuesto **32** y del ligante libre.

	^{13}C δ (ppm)*	$^n\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}$ (Hz)		^{13}C δ (ppm)*
Compuesto 32	172.9(s), (C_α)	$^2\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}= 14.6$ $^4\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}= 2.3$ $^1\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}= 48.3$ $^3\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}= 10.8$	2-metil-1- buten-3-ino	76.2 (s), (C_4)
	139.0(s), (C_2)			125.9 (s), (C_2)
	134.0(d), (C_o)			122.9 (s), (C_α)
	131.3(d), (C_p)			84.7 (s), (C_3)
	131.0(d), (C_i)			22.9 (s), (CH_3)
	129.2(d), (C_m)			
	117.9(s), (CH_2)			
	102.7(s), (C_β)			
	26.7(s), (CH_3)			

(s) simple; (d) doble, *i*, ipso; *o*, orto; *m*, meta y *p*, para. *En CDCl_3 .

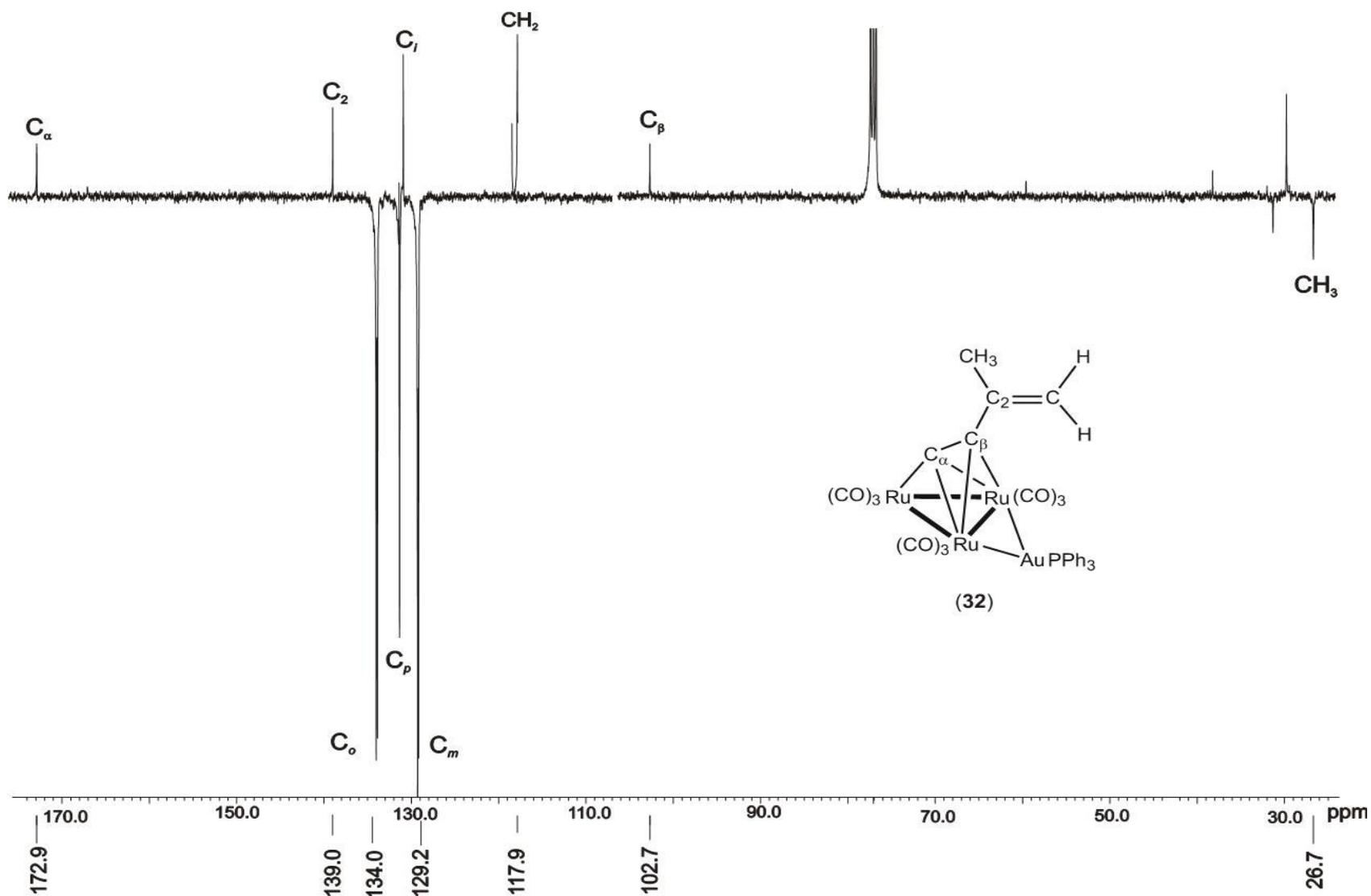


Figura 5.10. Espectro APT del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (32), en CDCl_3

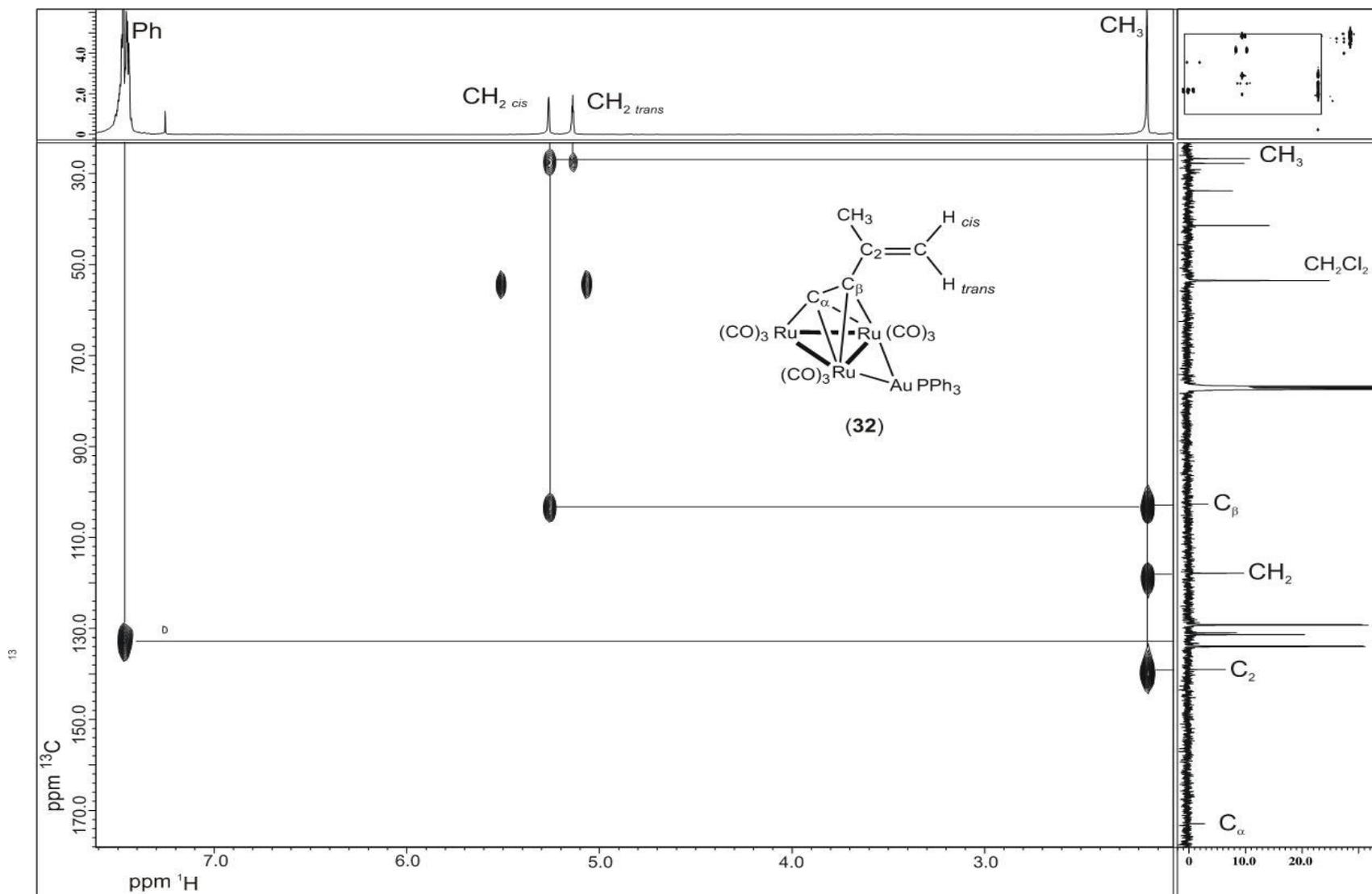


Figura 5.11. Espectro HMBC del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**), en CDCl_3

5.2.3 Análisis estructural de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**).

El compuesto **32** fue cristalizado en una solución de cloroformo. Los cristales obtenidos se utilizaron para realizar el estudio de difracción de rayos X de monocristal, corroborando así la estructura del compuesto.

En la figura 5.12 se muestra la estructura molecular del compuesto **32**, en donde se observa que el fragmento orgánico ha sustituido al átomo de Cl que se encontraba formando un puente. La coordinación del ligante orgánico sucede mediante el enlace triple del ligante y por la ruptura del enlace C-H del alquino, formando un acetiluro puente entre los 3 átomos metálicos de rutenio de forma perpendicular al enlace Ru(1)-Ru(3), se observa la coordinación de tipo π entre los dos carbonos del acetiluro con dichos átomos metálicos y adicionalmente el C(1) ó (C_α) tiene un enlace de tipo σ con el átomo de Ru(2).

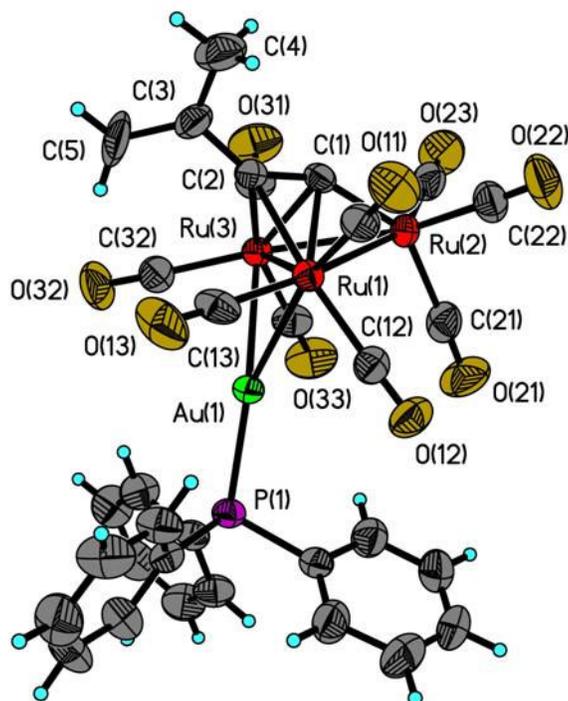


Figura 5.12. Estructura molecular del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**). Elipsoides al 40% de probabilidad.

El análisis de las distancias de enlace permite entender la influencia que tiene el cúmulo metálico sobre el ligante coordinado. En la tabla 5.9 se muestran las distancias de enlace más importantes del compuesto **32**. La distancia Ru(1)-Ru(3) (2.8331 (6) Å) es más grande que las otras dos distancias Ru-Ru lo cual es atribuido al puente del fragmento AuPPh₃ en el enlace mencionado. Esta misma tendencia se observa en el derivado isoestructural [Ru₃(CO)₉(μ-AuPPh₃)(μ₃-η²-C₂¹Bu) (**23**) [23] donde la distancia más larga se encuentra nuevamente en el enlace que mantiene al puente del fragmento AuPPh₃, donde se tiene una distancia de 2.820 (1) Å en dicho enlace Ru-Ru.

Tabla 5.9. Distancias de enlace selectas del compuesto **32**.

Distancias de enlace (Å)			
C(1)-C(2)	1.303(8)	C(2)-C(3)	1.465(8)
C(3)-C(4)	1.40(1)	C(3)-C(5)	1.389(7)
Ru(1)-Ru(2)	2.8023(7)	Ru(2)-Ru(3)	2.8100(7)
Ru(1)-Ru(3)	2.8331(6)	C(1)-Ru(2)	1.950(6)
C(1)-Ru(1)	2.192(6)	C(2)-Ru(1)	2.247(6)
C(1)-Ru(3)	2.202(6)	C(2)-Ru(3)	2.237(6)
Au(1)-Ru(1)	2.7616(5)	Au(1)-Ru(3)	2.7597(5)
Au(1)-P(1)	2.291(2)		

La distancia de enlace entre el C(1) y el C(2) de 1.303 (8) Å, del acetiluro coordinado refleja los cambios que sufre el fragmento alquino por la coordinación a los tres átomos de Ru, este fragmento tiene una distancia parecida a la de un enlace doble, aún cuando es más pequeña que la distancia de enlace del fragmento olefínico del ligante (C(3)-C(5), 1.389 (7) Å), lo anterior evidencia los cambios sufridos en la hibridación de ambos carbonos acetilénicos. Al comparar la distancia de enlace en el fragmento acetiluro del compuesto [Ru₃(CO)₉(μ-AuPPh₃)(μ₃-η²-C₂¹Bu) (**23**) [23] que es de 1.29 (2) Å, se tiene una distancia más larga en **32**, lo cual debe ser efecto de los distintos sustituyentes del acetiluro.

La distancia de enlace C-Ru más corta la tiene el enlace σ entre el C(1)-Ru(2) de 1.950 (6) Å, lo que indica el tipo de interacción que existe entre ambos átomos, las distancias entre los dos carbonos del acetiluro con los otros dos átomos de Ru son significativamente más largas, debidas a la coordinación de tipo π que éstos mantienen con los átomos de Ru(1) y Ru(3).

Las distancias de enlace entre el cúmulo y el fragmento AuPPh₃ (Au(1)-Ru(1) y Au(1)-Ru(3) de 2.7616 (5) y 2.7612 (5) Å respectivamente, son diferentes considerando el error asociado a estas mediciones, lo que indica cambios en la simetría en estado sólido y en disolución de acuerdo a lo analizado en la caracterización de RMN. La distancia Au(1)-P(1) en este compuesto es un poco más pequeña que la observada en el compuesto clorado **21** [38], 2.307 (1) Å y ligeramente más grande que la del compuesto **23** [23] (2.276 (3) Å).

La distribución de los ligantes carbonílicos que se encuentran unidos a los átomos metálicos Ru(1) y Ru(3) se ve influenciada por los grupos puente en dicho enlace induciendo posiciones semiaxiales para los ligantes carbonilos que están en posición trans al átomo de Au y al átomo de C _{β} .

Los dos ligantes carbonílicos que se encuentran en posición trans al átomo de Au exhiben distancias más pequeñas (Ru(1)-C(11)=1.889 (7) Å, Ru(3)-C(31)=1.902 (7) Å), que el par de ligantes carbonílicos que se encuentran en posición ecuatorial (Ru(1)-C(13)=1.927 (7), Ru(3)-C(32)= 1.922 (7) Å), e incluso más pequeñas que las distancia del segundo par de grupos CO en posición semiaxial (Ru(1)-C(12)= 1.918 (7), Ru(3)-C(33)=1.915 (7) Å), reflejando una mayor influencia del átomo metálico de Au.

Los ligantes carbonílicos que se encuentran en el átomo metálico de Ru(2) presentan distancias de enlace menores ya que no se encuentra directamente unido el fragmento de Au (Ru(2)-C(22)=1.886 (8) Å; Ru(2)-C(23)=1.876 (8) Å; Ru(2)-C(21)=1.931 Å).

Los ángulos de enlace y diedros selectos del compuesto **32** se muestran en la tabla 5.10. El ángulo Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) es ligeramente más grande que los otros dos, lo cual es efecto del alargamiento del enlace Ru(1)-Ru(3).

El ángulo C(1)-C(2)-C(3) de 143.1 (6)° indica los cambio en la hibridación del fragmento acetilénico debida a la coordinación del ligante orgánico y a la ruptura del enlace C-H al formarse el acetiluro en el compuesto.

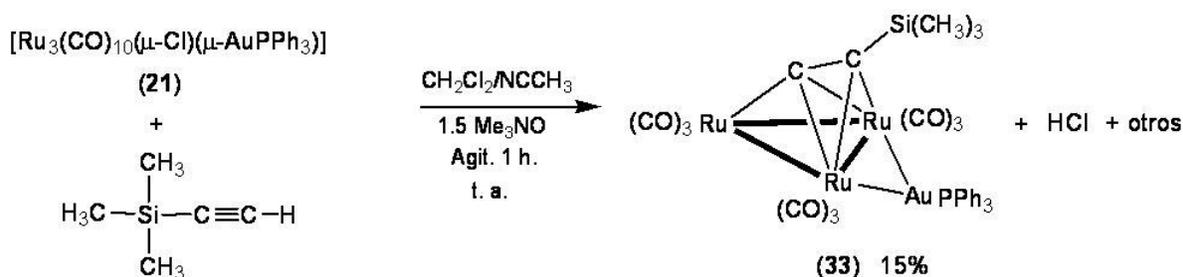
El ángulo diedro formado por Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)-Au(1) de 117.15(2)° indica el ángulo formado por las alas de la estructura de tipo “mariposa” que se tiene en el cúmulo tetrametálico, este ángulo es similar al observado en el compuesto **21** [38], el cual es de 117.20(4) y es significativamente diferente en el compuesto **23** [23] que es de 129.3°.

Tabla 5.10. Ángulos de enlace y ángulos diedros seleccionados del compuesto **32**.

Ángulos de enlace (°)			
Ru(3)-Au(1)-Ru(1)	61.75(1)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.64(2)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	59.10(1)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.55(2)
Au(1)-Ru(3)-Ru(1)	59.16(2)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.82(2)
C(1)-C(2)-C(3)	143.1(6)		
Ángulos diedros (°)			
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)-Au(1)			117.15(2)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)-C(2)			144.9(1)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)-C(1)			170.3(1)

5.3 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**).

Al compuesto **21** se le adicionó el ligante trimetilsililacetileno (TMSA) en una relación molar 1:6. La reacción se realizó bajo agitación con 1.5 equivalentes de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ bajo atmósfera de N_2 durante 1 hora, como se muestra en el esquema 5.2.



Esquema 5.2. Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**).

Al término de la reacción se observó la formación del producto mayoritario $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**) en 15% de rendimiento. El compuesto **33** fue identificado como el derivado acetiluro coordinado en forma perpendicular de acuerdo a su caracterización espectroscópica en solución, por IR y RMN multinuclear y la estructura fue confirmada en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **33**, fue separado y purificado por cromatografía de capa fina (CCF) utilizando una mezcla hexano:cloroformo (8:2).

En el compuesto **33** se observó la sustitución del átomo de Cl puente por el fragmento del ligante $\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, en donde el C_β se coordina a dos átomos metálicos de Ru y el C_α a tres átomos metálicos de Ru, de tal manera que el ligante se encuentra coordinado de forma perpendicular al cúmulo metálico tras la ruptura del enlace C-H del acetileno libre, el que conserva unido el fragmento de AuPPh_3 .

5.3.1 Caracterización por IR del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**).

En el espectro de IR, en la región carbonílica del espectro se observan bandas de vibración de tensión para los CO terminales. En la tabla 5.11 se resumen dichas bandas de vibración. Al comparar las bandas de este compuesto con las del compuesto **32**, se observan en general, desplazamientos a frecuencias más altas en este compuesto, lo cual indicaría una menor retrodonación de densidad electrónica a los grupos CO por parte del fragmento metálico, lo que se puede relacionar con una mayor donación de densidad electrónica por parte del fragmento $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ en comparación con el fragmento olefínico $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ de **32**.

Tabla 5.11. Bandas de vibración en la región carbonílica para el compuesto **33**.

	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1})
Compuesto 33 *	2071 (m), 2021 (mf), 1982 (mf).
Compuesto 23 **	2074 (m) 2051 (f), 2036 (mf) 1996 (mf) 1968 (m)

(m) mediana (mf) muy fuerte. *En película de CsI. ** En CCl_4 .

En la tabla 5.11, también se muestran las bandas de vibración en la región carbonílica descritas para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{tBu})]$ (**23**) [38], éste es isoestructural con **32** y **33**, aún cuando las bandas descritas son más que las de **32** y **33**, esto probablemente se deba a la forma en que se adquirió el espectro (solución de CCl_4), si se comparan las bandas más intensas se puede observar un desplazamiento a frecuencias más altas de **23**, respecto a los compuestos **32** y **33**, lo que indica una donación de densidad electrónica aún menor en **23** por el fragmento tBu en este compuesto.

5.3.2 Caracterización por RMN de ^1H , ^{31}P , ^{29}Si y ^{13}C en una y dos dimensiones del compuesto **33**.

En la figura 5.13 se muestra el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **33**. A temperatura ambiente, se observa una señal múltiple con un δ de 7.47 ppm, que pertenece a los protones de los anillos aromáticos de la fosfina.

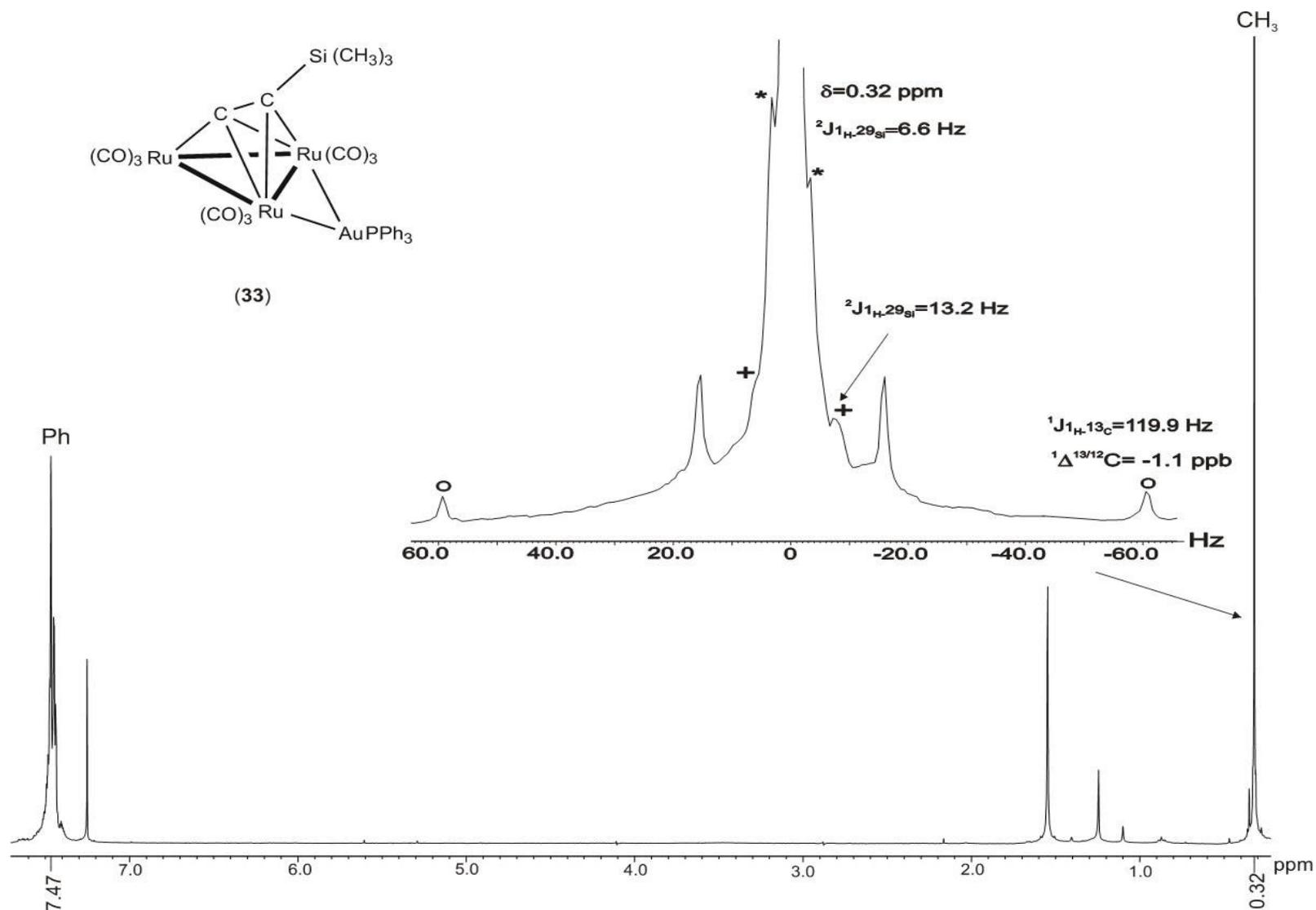


Figura 5.13. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (33), en CDCl_3 .

Adicionalmente, se observa una señal simple en 0.32 ppm que corresponde a los hidrógenos de los metilos del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ del ligante coordinado, en la ampliación de esta señal que se muestra en la figura 5.13 se observan satélites debido a que estos hidrógenos se acoplan con el átomo de ^{29}Si , presentando dos diferentes constantes de acoplamiento a dos enlaces, de $^2J_{\text{H}-^{29}\text{Si}} = 6.6 \text{ Hz}$ y $^2J_{\text{H}-^{29}\text{Si}} = 13.2 \text{ Hz}$, con intensidades relativas 2:1, por lo que se propone que los hidrógenos de los tres grupos metilos son químicamente equivalentes pero que magnéticamente dos grupos metilo son diferentes, debido probablemente a la simetría asociada alrededor de estos grupos. También se presenta un par de satélites que se proponen sean debidas al acoplamiento con el átomo de carbono de estos grupos metilo a un enlace ($^1J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 119.9 \text{ Hz}$), la cual además presenta una efecto isotopomérico de $^1\Delta_{\text{H}-^{13}/^{12}\text{C}} = -2.7 \text{ ppb}$. La información se resume en la tabla 5.12.

Tabla 5.12. Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto **33**.

	^1H δ (ppm)*	$^1J_{\text{H}-^{13}\text{C}}$ (Hz) [$^1\Delta_{\text{H}-^{13}/^{12}\text{C}}$] (ppb)	$^2J_{\text{H}-^{29}\text{Si}}$ (Hz)
Compuesto 33	7.47(m), (Ph)		
	0.32(s), (CH_3)	119.9 [-2.7]	6.6 13.2

Ph, grupos fenilo; (s) simple y (m) multiple. *En (CDCl_3).

El compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ [41] a diferencia de su análogo isolobal el compuesto **33**, presenta un puente hidruro entre los enlaces metálicos Ru-Ru, la espectroscopía de RMN de ^1H , muestra una señal simple del grupo metilo con un desplazamiento de 0.36 ppm; la cual prácticamente no observa cambio respecto a **33**, lo que indica que el cambio de los fragmentos isolobales H y AuPPh_3 no afectan significativamente a los grupos CH_3 del ligante.

En el espectro de RMN de ^{31}P que se muestra en la figura 5.14 se tiene una señal simple en 62.3 ppm, esta señal se encuentra ligeramente desplazada (0.6 ppm) a frecuencia mayor respecto a la del compuesto **32**, lo cual debe ser un efecto del cambio del fragmento olefínico por el $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. En la ampliación mostrada en la misma figura, se pueden apreciar

un par de satélites que nuevamente se propone sean debidas al acoplamiento con ^{13}C del C_i de los grupos fenilo, debido a la magnitud de este acoplamiento, $^1\text{J}_{31\text{P}-13\text{C}} = 41.6$ Hz, esta constante de acoplamiento es menor (6.7 Hz) que la correspondiente para el compuesto **32**, lo que también debe estar asociado con el cambio de fragmentos en el ligante acetiluro. Adicionalmente, se observa el efecto isotopomérico debido a la sustitución $^{13/12}\text{C}$, con un $^1\Delta\delta_{31\text{P},13/12\text{C}} = -42.9$ ppb. En la tabla 5.13 se resume la información obtenida de la caracterización espectroscópica de RMN de ^{31}P para el compuesto **33**.

Tabla 5.13. Espectroscopía de RMN de ^{31}P del compuesto **33**.

	^{31}P δ (ppm)*	$^1\text{J}_{31\text{P}-13\text{C}}$ (Hz) $[^1\Delta\delta_{31\text{P}-13/12\text{C}}]$ (ppb)
Compuesto 33	62.3 (s)	41.6 [-42.9]

(s) simple. *En (CDCl_3).

En los espectros de RMN de ^{29}Si mostrados en la figura 5.15, se realizaron diferentes experimentos con el mismo número de acumulaciones, 4000 scans, cambiando la constante de acoplamiento $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ en cada experimento, en los incisos de a) a e) de la figura se muestran los experimentos con 7, 9, 11, 13 y 14 Hz respectivamente.

Al utilizar la constante de acoplamiento de 7 Hz se observa una señal simple en 0.8 ppm con la máxima relación de señal a ruido de todos los espectros (señal más intensa), lo anterior correlaciona con las intensidades relativas de las satélites observadas en el espectro de RMN de ^1H de este compuesto (figura 5.13), donde se observaron dos constantes de acoplamiento diferentes con intensidades de las satélites 2:1, el acoplamiento de la satélite menos intensa se da para una magnitud de 13 Hz (espectro d) donde efectivamente se observa la señal de ^{29}Si pero con una relación de señal a ruido más pequeña que para el espectro a (7 Hz), lo anterior confirma que los hidrógenos de los grupos metilos son equivalentes químicamente pero diferentes magnéticamente. Con esto se propone que la estructura debe tener dos posiciones diferentes preferidas de los grupos metilo con relación a la simetría de la molécula como se muestra en la estructura de la figura 5.15. La ausencia de señal en los espectros de b), c) y e), indica la dependencia de esta $^2\text{J}_{29\text{Si}-1\text{H}}$ para la obtención del espectro de ^{29}Si . En la tabla 5.14 se resume la información obtenida de la caracterización espectroscópica de RMN de ^{29}Si para el compuesto **33**.

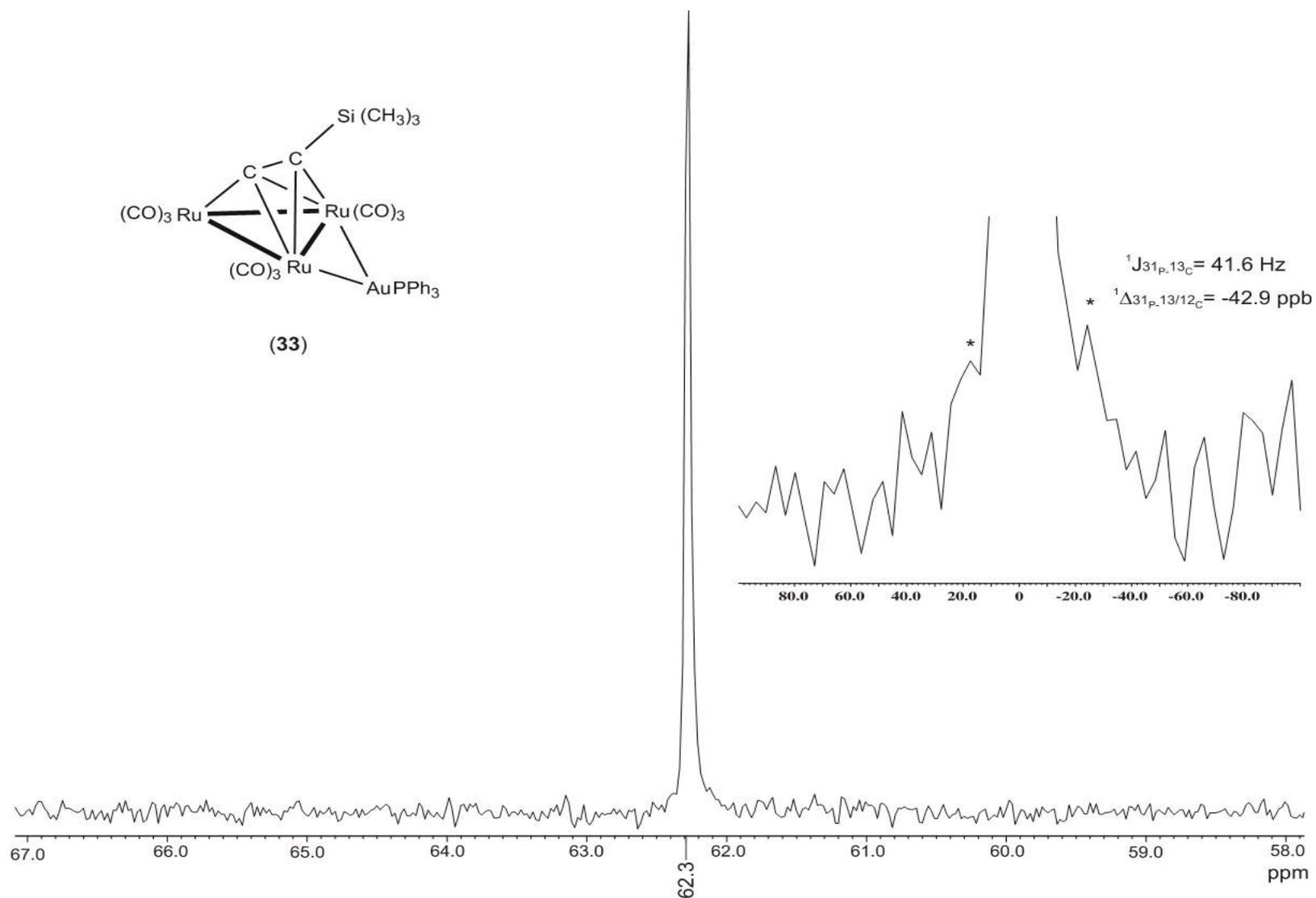


Figura 5.14. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**), en CDCl_3 .

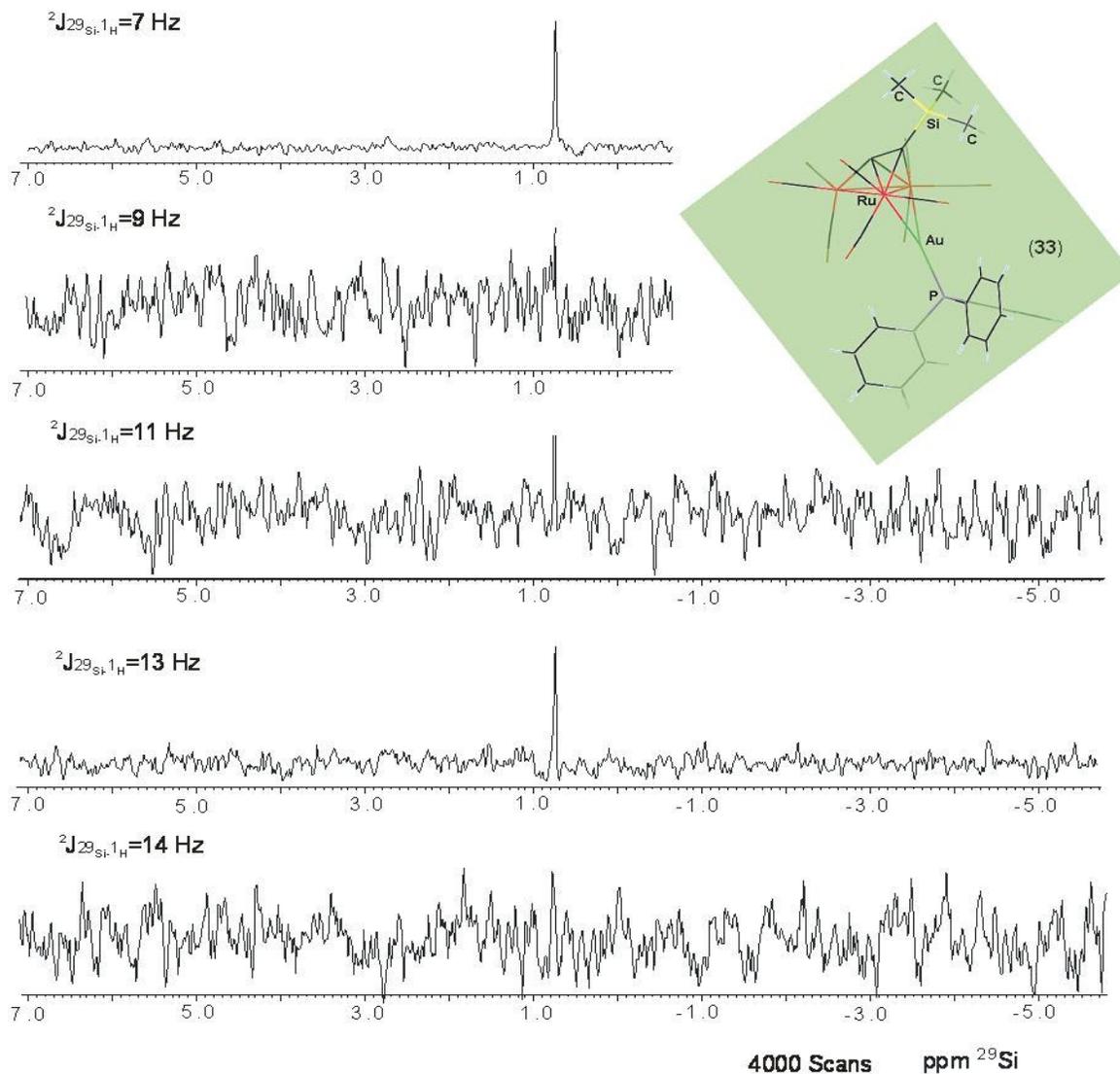


Figura 5.15. Espectro de RMN de ^{29}Si en CDCl_3 a t. a. del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**).

Tabla 5.14. Espectroscopía de RMN de ^{29}Si del compuesto **33**.

	^{29}Si $\delta(\text{ppm})^*$	$^1J_{29\text{Si}-1\text{H}}$ (Hz)
Compuesto 33	0.8(s)	6.6
		13.2

(s) simple. *En (CDCl_3) .

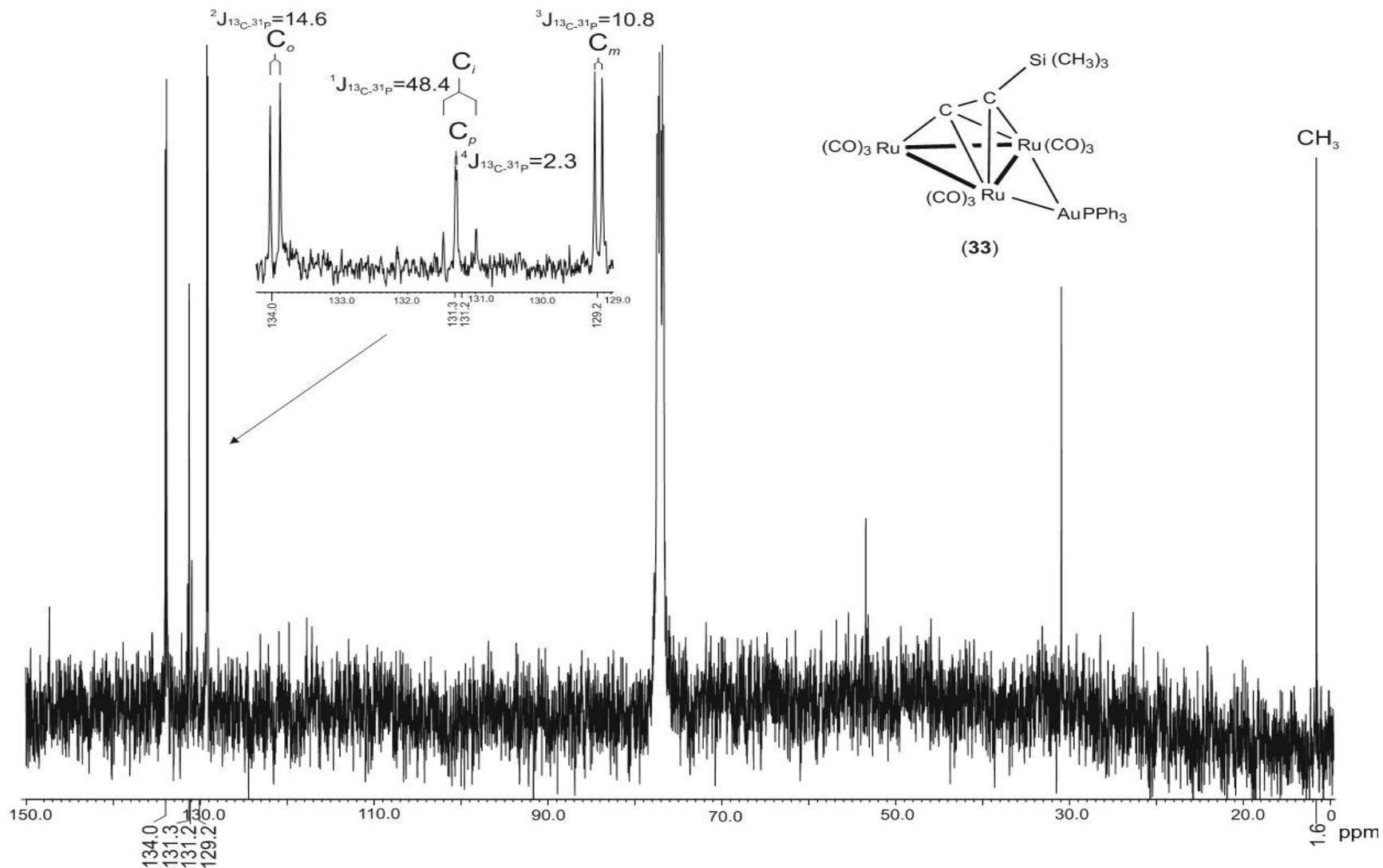
En la figura 5.16, se observa en el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **33**, donde se tienen señales para un solo tipo de grupo fenilo, y los cuatro diferentes carbonos de los anillos aromáticos, al igual que la materia prima, presentan acoplamiento a 1, 2, 3 y 4 enlaces con el átomo de ^{31}P , las magnitudes de estos acoplamientos permiten la asignación inequívoca de las señales en 134.0, 131.3, 131.2 y 129.2 ppm como los C_o , C_p , C_i y C_m , respectivamente por tener $^n\text{J}_{^{13}\text{C},^{31}\text{P}}$ de 14.6, 48.4, 10.8 y 2.3 Hz.

En el mismo espectro a frecuencias bajas se observan 3 señales debidas al grupo CH_3 sustituyente del fragmento de Si y a impurezas de la muestra, lo que no permite la asignación inmediata del grupo CH_3 , por esto se llevó a cabo un experimento heteronuclear en 2-D HMQC (mostrado en la figura 5.17) para asignar dicho grupo.

En la figura 5.17 se observa que la señal de ^1H en 0.32 ppm que pertenece a los H de los CH_3 tiene correlación con la señal en 1.6 ppm en ^{13}C , con lo cual se asignó a este grupo. Por otro lado, la asignación de los 2 carbonos cuaternarios no se pueden llevar a cabo sólo con estos experimentos, por lo que se llevo a cabo el experimento de RMN de ^{13}C -APT figura 5.18, donde se confirman las asignaciones hechas hasta el momento para los grupos con H unidos.

En el espectro de APT se observan además las 2 señales en 184.5 y 83.0 ppm las cuales no han sido asignadas, la fase positiva de estas señales indica que deben pertenecer a C cuaternarios del compuesto y por lo tanto se asignan como los C_α y C_β respectivamente por sus zonas de δ . Adicionalmente, las intensidades relativas de estas 2 señales confirma la asignación, ya que se sabe que los carbonos de acetiluros trinucleares tienen tiempos de relajación mayores, lo que hace menos intensas a estas señales en ^{13}C .

Para corroborar la asignación anterior se llevó a cabo el espectro heteronuclear en 2-D de ^1H - ^{13}C HMBC, mostrado en la figura 5.19. En el espectro se observa que la señal de ^1H de los CH_3 tiene una correlación con la señal en 83.0 ppm en ^{13}C , lo cual indica que esta señal debe corresponder al C_β del compuesto, ya que se encuentra a tres enlaces de los átomos de H de los grupos CH_3 , como se ve en la estructura del compuesto de la figura 5.19. En la tabla 5.15 se resume la caracterización de RMN de ^{13}C del compuesto **33**.



5.16. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**), en CDCl_3

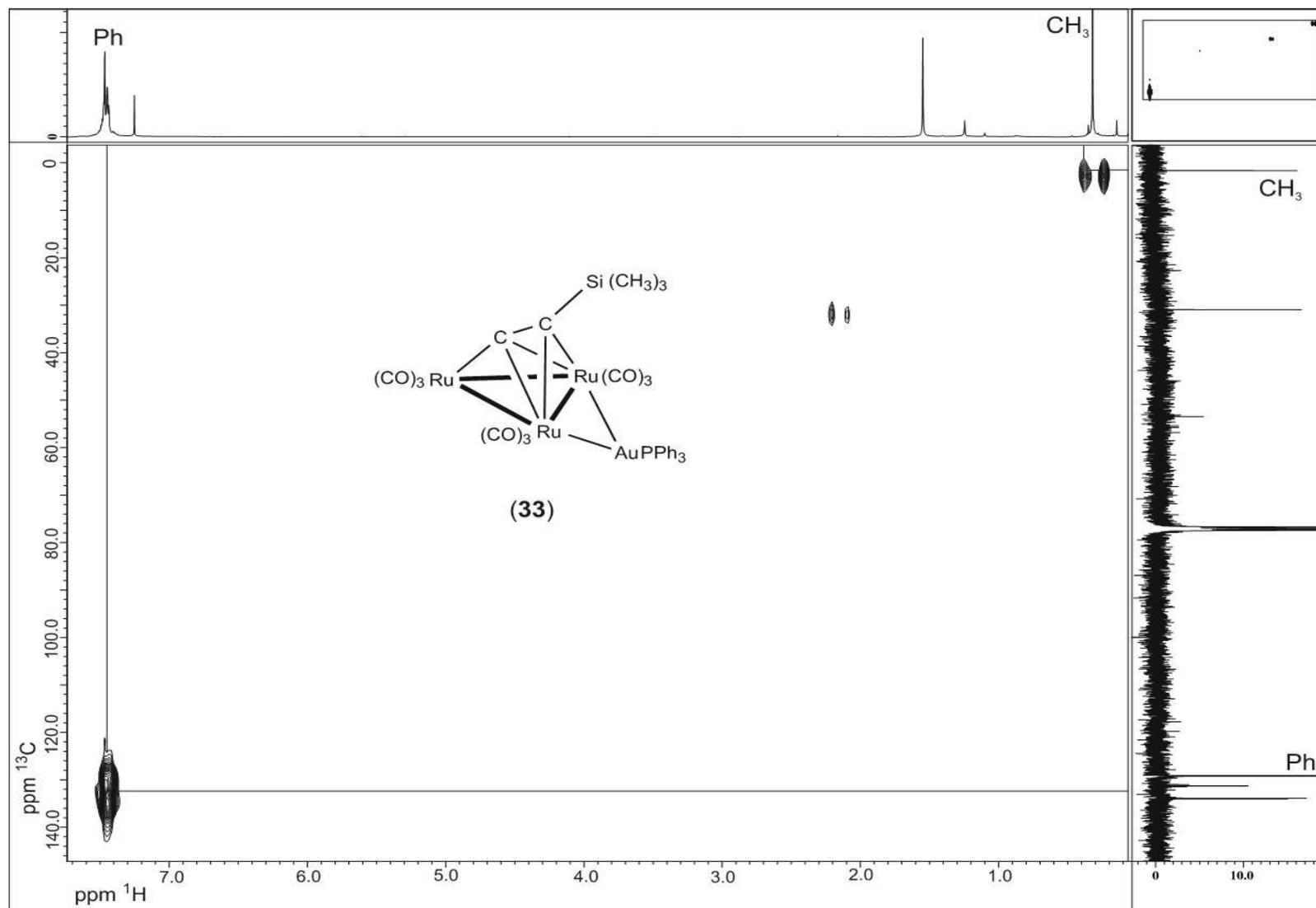


Figura 5.17. Espectro HMQC del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**), en CDCl_3

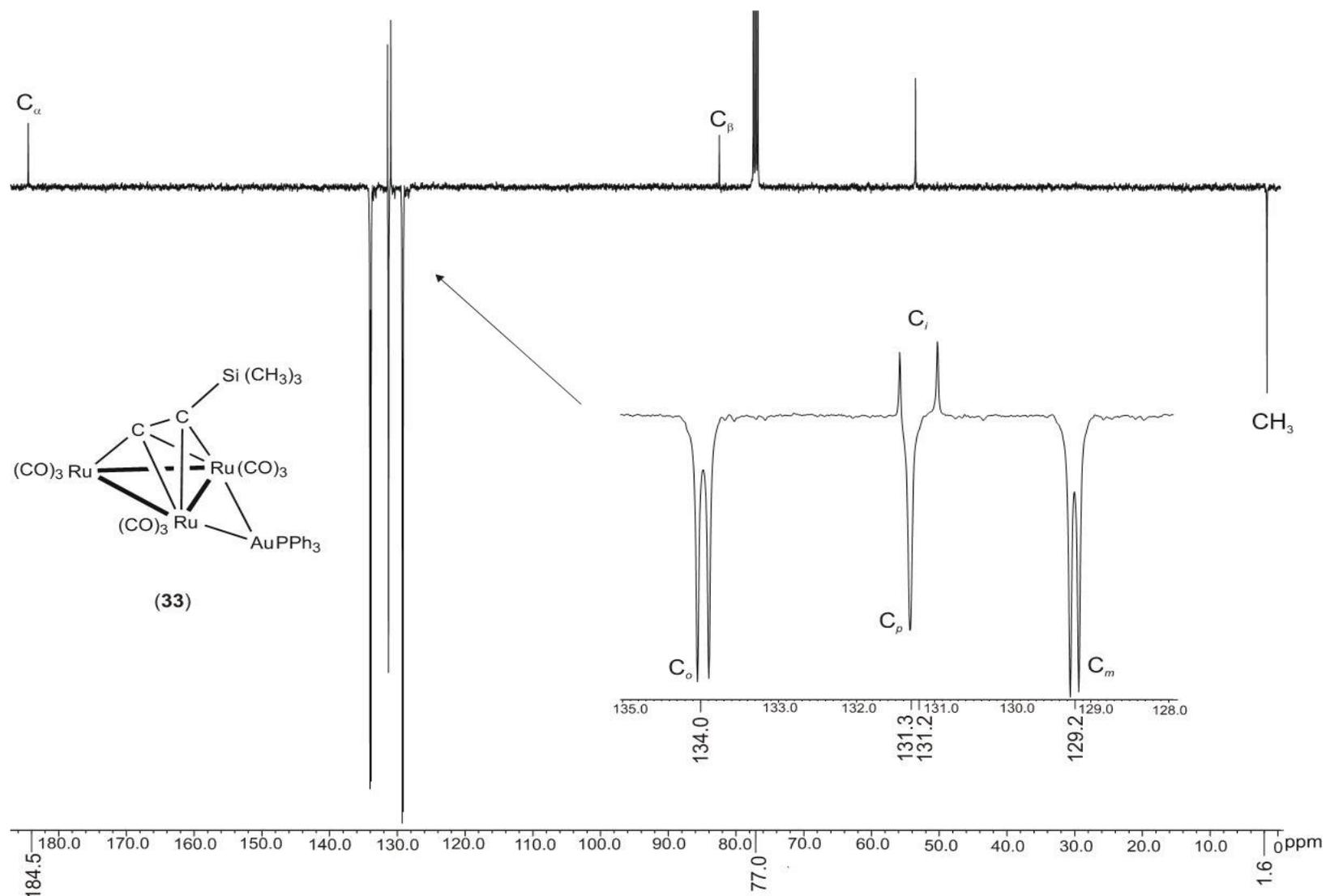


Figura 5.18. Espectro APT del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**), en CDCl_3

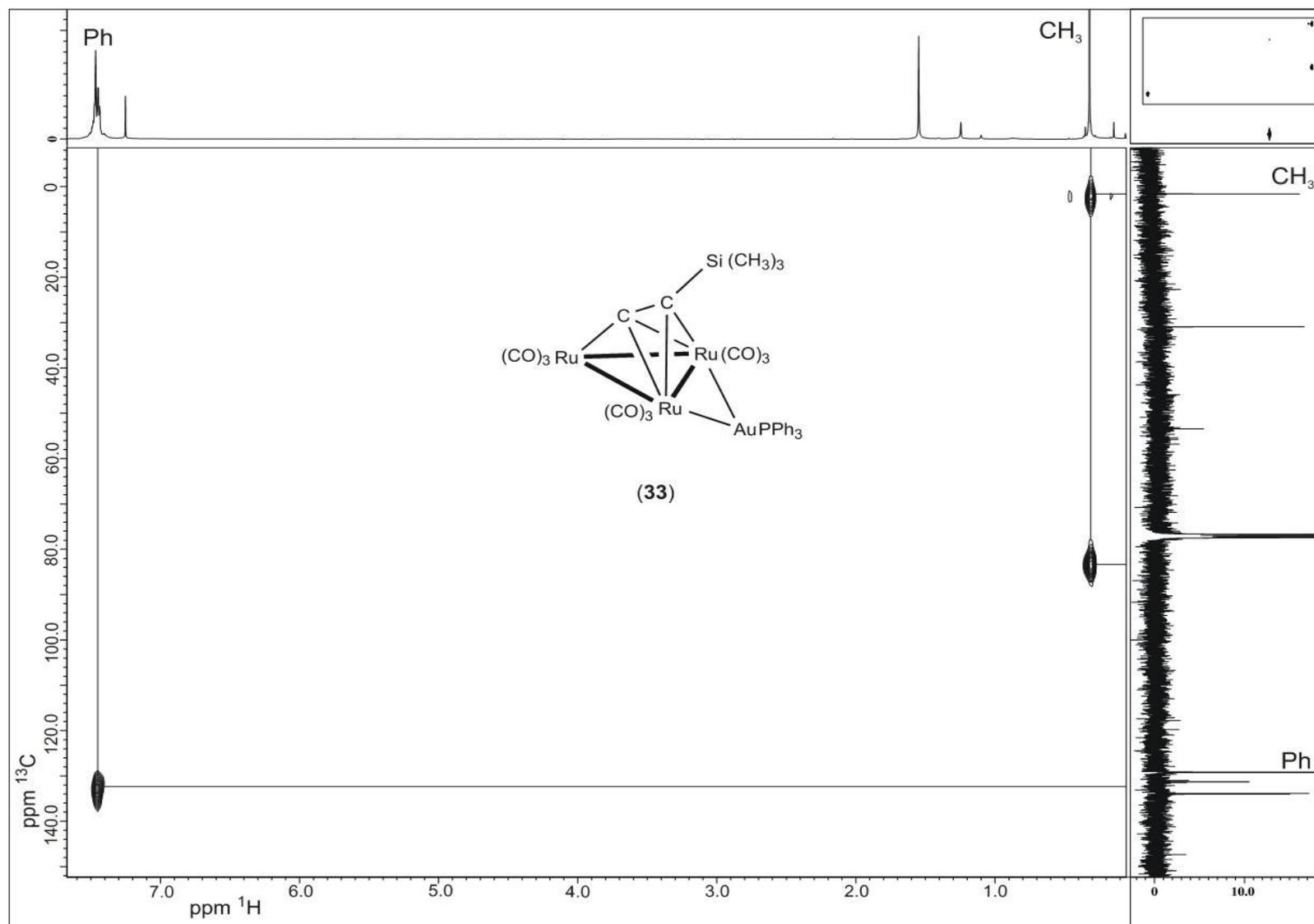


Figura 5.19. Espectro HBMC del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**), en CDCl_3

Tabla 5.15. Espectroscopía de RMN de ^{13}C del compuesto **33**.

	^{13}C $\delta(\text{ppm})^*$	$^n\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$ (Hz)
Compuesto 33	184.5 (s)	
	134.0 (d), (C_o)	$^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 14.6$
	131.3 (d), (C_p)	$^4\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 2.3$
	131.2 (d), (C_i)	$^1\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 48.4$
	129.2 (d), (C_m)	$^3\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.8$
	83.0 (s)	
	1.6 (s)	

(s) simple; (d) doble, *i*, ipso; *o*, orto; *m*, meta y *p*, para. *En CDCl_3 .

5.3.3 Análisis estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**).

El compuesto **33** fue cristalizado en solución de cloroformo que se evaporó a temperatura ambiente obteniéndose cristales adecuados para realizar el estudio de difracción de rayos X de monocristal, corroborando así la estructura de este compuesto. En la figura 5.20 se muestra la estructura del compuesto **33**, en donde se observa que se ha sustituido al átomo de Cl por el ligante TMSA, en donde éste se coordina como un acetiluro puente de forma perpendicular a los átomos de Ru(1) y Ru(2) mediante la ruptura del enlace C-H del enlace triple del ligante. Este compuesto es isoestructural a los compuestos analizados **32** y **23**.

En la tabla 5.16 se muestran distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **33**. En este compuesto la distancia de enlace entre los átomos de Ru(1)-Ru(3) (2.8530 (9) Å), que tienen al puente con el átomo de Au, es la más grande de todas las distancia Ru-Ru, lo cual es asociado con la coordinación del fragmento, AuPPh_3 ; considerando que cúmulos con acetiluros coordinados sin la presencia del fragmento de oro y con un hidruro en su lugar, (compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{R})]$ R = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, ^tBu (**22**) y SiPh_3) mantienen distancias de enlace muy similares [41,42] y en el caso del derivado isolobal $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ incluso la distancia es más pequeña (2.7955 (7) Å) de las tres

distancias de enlace Ru-Ru (2.8074 (7) y 2.8059 (7) Å), esto apoya que dicho fragmento de oro es el responsable del alargamiento del enlace Ru-Ru, en este tipo de compuestos.

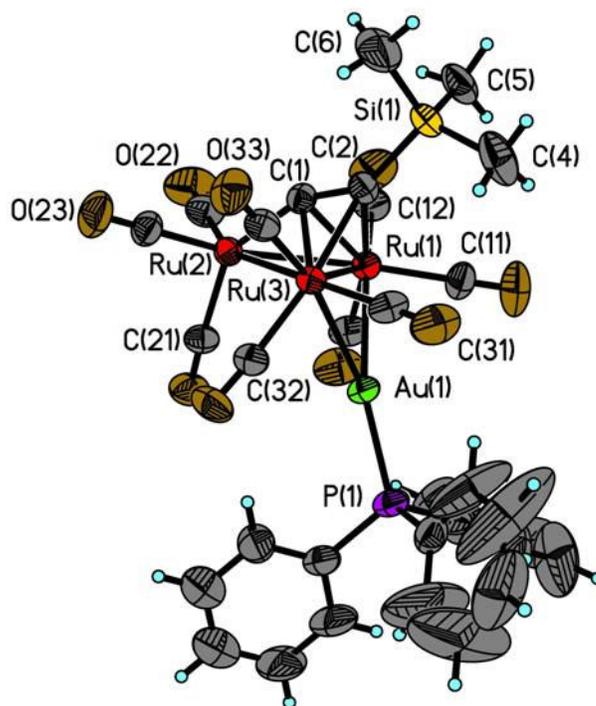


Figura 5.20. Estructura molecular del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**). Elipsoides al 40% de probabilidad.

Tabla 5.16. Distancias de enlace selectas del compuesto **33**.

Distancias de enlace (Å)			
C(1)-C(2)	1.335(1)	C(2)-Si(1)	1.849(1)
Ru(1)-Ru(2)	2.8061(1)	Ru(2)-Ru(3)	2.8098(9)
Ru(1)-Ru(3)	2.8530(9)	C(1)-Ru(2)	1.937(9)
C(1)-Ru(1)	2.171(9)	C(2)-Ru(1)	2.259(1)
C(1)-Ru(3)	2.191(9)	C(2)-Ru(3)	2.267(9)
Au(1)-Ru(1)	2.7585(7)	Au(1)-Ru(3)	2.7660(7)
Au(1)-P(1)	2.305(2)		

La distancia de enlace en el fragmento acetiluro (C(1)-C(2) de 1.335(13) Å) es similar, considerando el error asociado a estos valores, al del compuesto **32**, lo que indica que no hay cambios significativos en ambos compuestos por el cambio de sustituyentes en ambos compuestos. El enlace C(2)-Si(1) de 1.849(10) Å es similar al observado en el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ 1.858 (5) Å [41,42], lo que indica que no existen cambios en **33** por el cambio de los fragmentos isolobales H y AuPPh₃ en estos compuestos.

Las distancias de enlace entre los carbonos acetiluros y los tres átomos de rutenio mantienen la misma tendencia observada en el compuesto **32**, la distancia más pequeña pertenece a la interacción σ entre C(1)-Ru(2) (1.937(9) Å) y se tienen distancias más largas en las interacciones de tipo π . Al analizar las distancias en las interacciones de tipo π en los compuestos **32** y **33**, se observa una ligera disminución de las distancias entre el C(1) y ambos átomos de Ru en **32** respecto a **33** y un alargamiento de las distancias entre C(2) y los Ru, lo que debe ser efecto del cambio del fragmento olefínico por el grupo Si(CH₃)₃.

Las distancias Au(1)-Ru(1) y Au(1)-Ru(3) (2.7585(7) y 2.7660(7) Å respectivamente) son parecidas a las del compuesto **32**, aunque la distancia Au(1)-Ru(3) es la más grande en estos compuestos, al comparar las diferencias entre ambos enlaces Au-Ru en ambos compuestos se tiene una mayor diferencia en **33** respecto a **32** (0.0075 y 0.0019 Å respectivamente), lo anterior indica el aumento de asimetría alrededor del puente de Au.

La ligera asimetría mostrada en el estado sólido alrededor de este fragmento no parece afectar las conclusiones en solución, donde se propuso la simetría alrededor del eje Ru(1)-Ru(3) que justificaba el tener dos CH₃ magnéticamente equivalentes entre ellos y diferentes del tercero, lo cual se puede relacionar a la posición encontrada en el estado sólido, donde los C(6) y (C5) están relacionados por un posible plano de simetría que contendría a C(4) y Ru(2) y que intersectaría el eje Ru(1)-Ru(3), como se propuso al analizar los espectros de RMN de ¹H y ²⁹Si.

Al comparar las distancias Au-Ru en **32** y **33** (2.7616 (5), 2.7597 (5) Å) y compararlas con el derivado clorado y el acetiluro de ^tBu, compuestos **21** y **23**, (2.7523 (6), 2.7549 (6) y

2.757 (1), 2.763 (1) Å respectivamente), no se tiene cambios significativos en estas distancias por los cambios de los acetiluros coordinados, aunque se observa distancias ligeramente más cortas cuando se tiene al Cl puente.

La distancia Au(1)-P(1) de 2.305(2) Å en **33**, es la distancia más larga de entre los diferentes compuestos analizados con acetiluros puente, y es de magnitud similar a la encontrada en el compuesto clorado [Ru₃(CO)₁₀(μ-Cl)(μ-AuPPh₃)] (**21**) [38], 2.307 (1) Å.

La distribución de los ligantes carbonílicos que se encuentran unidos a los átomos metálicos Ru(1) y Ru(3) en **33**, nuevamente se ve influenciada por los grupos puente en dicho enlace induciendo posiciones semiaxiales para los ligantes carbonilos que están en posición *trans* al átomo de Au y al átomo de C(2).

Los dos ligantes carbonílicos que se encuentran en posición *trans* al átomo de Au exhiben distancias más pequeñas (Ru(1)-C(12)=1.903 (10), Ru(3)-C(32)=1.916 (9) Å), que el par de ligantes carbonílicos que se encuentran en posición ecuatorial (Ru(1)-C(11)= 1.921 (11) y Ru(3)-C(33)=1.913 (11) Å) de la misma forma que en **32**, sin embargo en este caso, las distancias de los CO semiaxiales *trans* al átomo de C(2) (Ru(1)-C(13)=1.891 (12), Ru(3)-C(31)= 1.914 (10) Å), son tan pequeñas e incluso más que las de los grupos *trans* al Au, lo cual debe ser influencia del cambio de grupo olefínico por Si(CH₃)₃ en estos compuestos.

En la tabla 5.17 se muestran los ángulos de enlace y diedros selectos del compuesto **33**. Se puede observar que el ángulo más grande en el triángulo metálico de rutenios es el de Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)= 61.06(2)°, lo cual es efecto nuevamente de la distancia más larga de enlace entre Ru(1)-Ru(3), al comparar estos ángulos en los compuestos **32** (60.64(2)) y **33** no existen cambios significativos, aún cuando el de este último es un poco más grande.

El ángulo de enlace C(1)-C(2)-Si(1) de 144.3(8) ° es un poco más grande que el correspondiente al ligante enino en **26** (C(1)-C(2)-C(3) de 143.1(6) °), lo cual puede ser relacionado a los cambios de hibridación por la coordinación del acetiluro así como al mayor tamaño del átomo de Si.

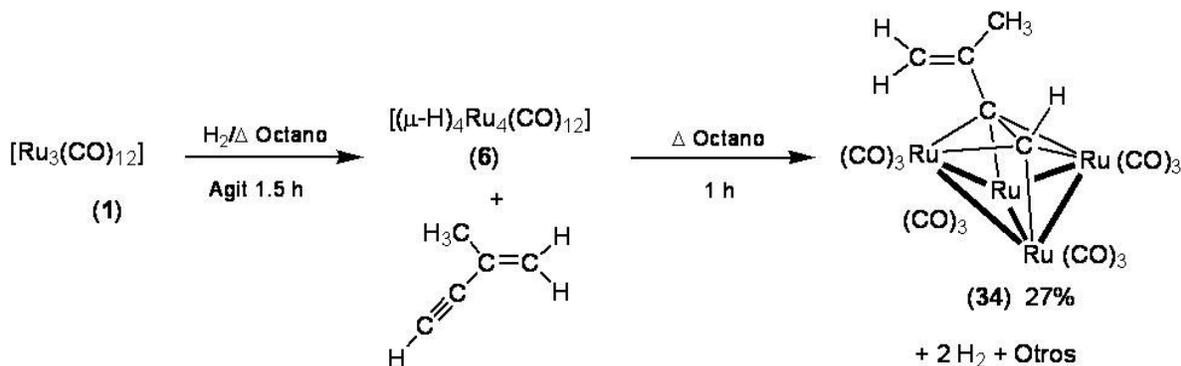
El ángulo diedro Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)-Au(1) de 110.30 (2) ° que nos habla del ángulo alrededor de las alas de la “mariposa” que forma la estructura heteronuclear tetrametálica es significativamente más pequeño que el encontrado en **32** (117.15 (2)°) y en los compuestos derivados de Cl (117.20(4) °) [38] y del acetiluro de ^tBu (129.3°) [23]. Lo anterior debe ser efecto del grupo Si(CH₃)₃.

Tabla 5.17. Ángulos de enlace y ángulos diedros seleccionados del compuesto **33**.

Ángulos de enlace (°)			
Ru(1)-Au(1)-Ru(3)	62.18(2)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.06(2)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	59.04(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.40(2)
Au(1)-Ru(3)-Ru(1)	58.78(2)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.53(2)
C(1)-C(2)-Si(1)	144.3(8)		
Ángulos diedros (°)			
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)-Au(1)			110.30(2)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)-C(1)			163.1(1)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)-C(2)			150.9(1)

5.4 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**).

El compuesto **6** disuelto en 20 mL de octano se hizo reaccionar con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino en una relación molar 1:6, la cual se realizó bajo reflujo de octano durante 1 hora en atmósfera de N_2 , como se muestra en el esquema 5.3.



Esquema 5.3. Síntesis del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**).

Al término de la reacción se observó la formación del compuesto principal $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$, el cual fue identificado como el derivado acetileno coordinado en forma paralela, el compuesto se separó y purificó por CCF utilizando una mezcla hexano:cloroformo (8:2). Se caracterizó espectroscópicamente en solución por IR y RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones. Los subproductos obtenidos no pudieron ser identificados, ya que al purificarlos sufren descomposición durante el proceso de separación.

En el compuesto **34** se propone de acuerdo a la información espectroscópica, que el ligante se coordine a través del enlace triple conservando el enlace C-H del acetileno sin interacción del fragmento olefínico con el cúmulo metálico, así como la pérdida de los cuatro ligantes hidruro del compuesto de partida, conservando los doce ligantes carbonílicos del cúmulo de partida, para de esta forma tener una estructura de tipo “mariposa” alrededor de los cuatro átomos de rutenio con la coordinación del eje acetilénico de forma $\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}$ paralelo al eje Ru-Ru que forma el cuerpo de la “mariposa”.

5.4.1 Caracterización por IR del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**).

En la tabla 5.18 se muestran las bandas de vibración en la región de carbonilos metálicos para el compuesto **34**, en donde se observan señales a frecuencias características de ligantes carbonílicos terminales.

Tabla 5.18. Bandas de vibración en la región carbonílica para al compuesto **34**.

	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1})*
Compuesto 34	2094 (m), 2064 (mf), 2029 (mf)

(m) media, (mf) muy fuerte, *En película de CsI.

5.4.2 Caracterización por RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones del compuesto **34**.

En la figura 5.21 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **34**, donde se observa una señal simple a frecuencias significativamente altas en 9.79 ppm que integra para 1H, la cual se asigna al grupo CH del ligante acetilénico coordinado, este δ es característico para acetilenos coordinados a fragmentos tri y tetranucleares de Ru y Os [44], lo cual se debe a un efecto de desprotección por parte de los átomos metálicos sobre este tipo de fragmento orgánico.

En 4.81 y 4.53 ppm se tienen dos señales simples que también integran para 1H cada una de ellas, La zona de δ para estas señales es similar a la observada en el compuesto **35**, de acuerdo a esto, las señales se asignan a los hidrógenos del grupo CH_2 olefínico. La señal a menor frecuencia presenta acoplamiento similares a los observados en el H_{trans} del compuesto **35**, lo cual permite asignar a la señal en 4.81 ppm como la señal del H_{trans} en este compuesto.

Aún cuando los δ de los átomos de hidrógeno del CH_2 se encuentran a frecuencias menores respecto a los de **35**, se propone que el fragmento olefínico no se encuentre coordinado al cúmulo metálico, ya que se mantiene un $\Delta\delta$ entre estos dos átomos de hidrógeno lo suficientemente pequeño (0.28 ppm) como para proponer lo anterior. El desplazamiento de estas señales debe ser efecto de los cuatro átomos de Ru a los que se debe estar coordinando el ligante orgánico.

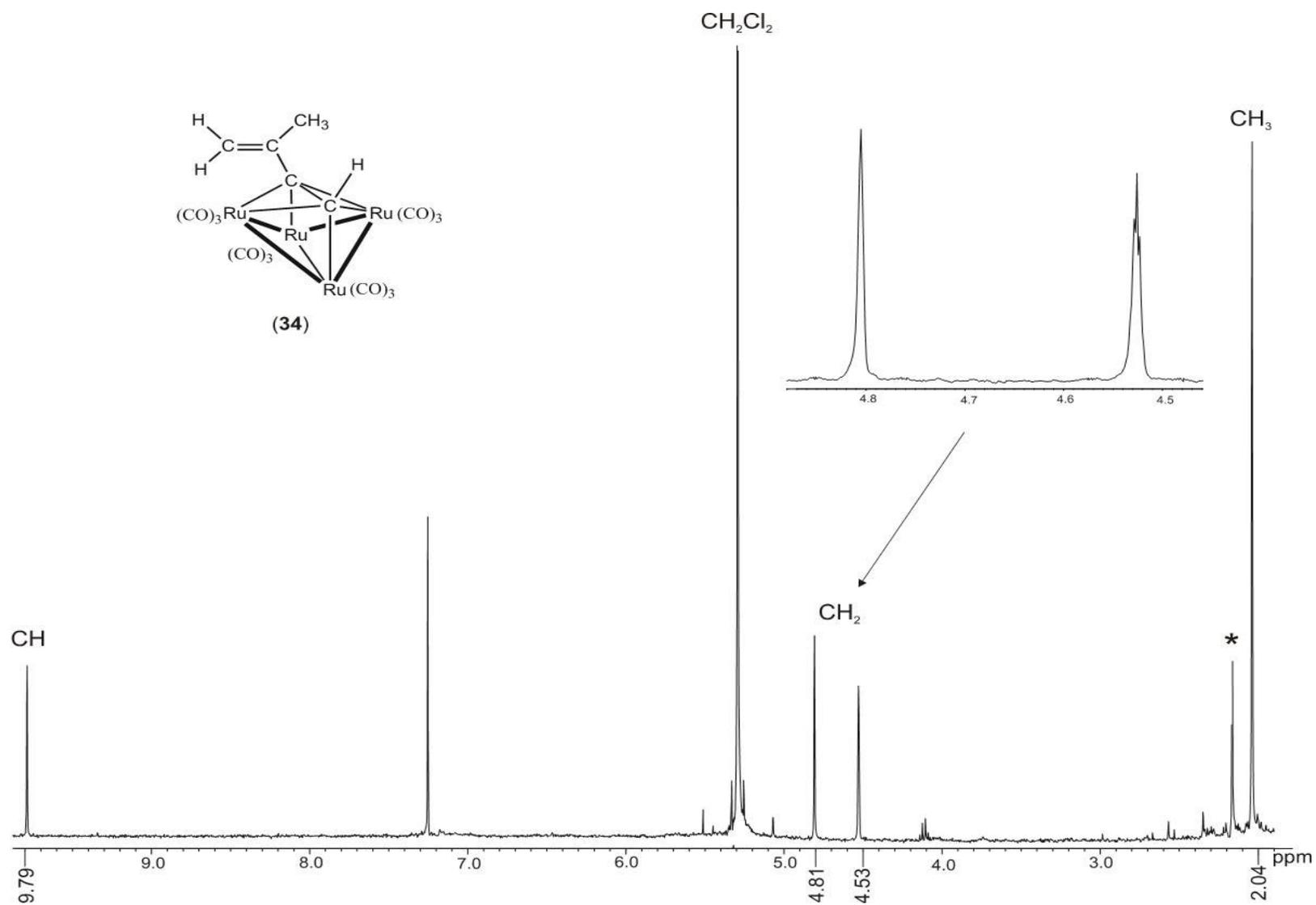


Figura 5.21. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (34), en CDCl_3 . *Impureza.

A frecuencias bajas en el mismo espectro de ^1H se observó una señal simple en 2.04 ppm que integró para 3H, lo que permitió asignarla al grupo CH_3 unido a la olefina.

En la figura 5.22 se muestra el espectro de correlación homonuclear de RMN en dos dimensiones COSY ^1H - ^1H del compuesto **34**, en donde se corroboraron las asignaciones para los dos diferentes protones del fragmento olefínico. La correlación del H_{trans} con el grupo CH_3 confirma que el acoplamiento mostrado en esta señal es debido a este grupo CH_3 , aún cuando no se observa multiplicidad en la señal de 2.04 ppm del espectro de ^1H . En la tabla 5.19 se resume la asignación de RMN de ^1H del compuesto **34**.

Tabla 5.19. Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto **34**.

	^1H δ (ppm)*
Compuesto 34	9.79(s) (CH) (1H)
	4.81(s) ($\text{CH}_{2\text{cis}}$) (1H)
	4.53(m) ($\text{CH}_{2\text{trans}}$) (1H)
	$^4J_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz
	2.04(s) (CH_3) (3H)

(m) multiple, (s) simple. *En CDCl_3

En la figura 5.23 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C -APT a temperatura ambiente del compuesto **34**. En él se observan señales con fase positiva a frecuencias altas entre 197.9 y 160.1 ppm que deben corresponder a carbonos cuaternarios en el compuesto, entre estos deben encontrarse los carbonos cuaternarios del ligante etiquetados como C_β y C_3 y los carbonilos metálicos, los cuales no se pueden asignar inequívocamente con este experimento. Por otro lado, las señales con fase negativa en 154.6 y 23.4 ppm se asignan a los grupos CH y CH_3 del ligante, respectivamente.

Para corroborar la asignación propuesta en el espectro de ^{13}C -APT de las diferentes señales de carbono con hidrógenos unidos, se realizó un experimento de correlación heteronuclear de tipo HMQC ^1H - ^{13}C de **34**, figura 5.24, en donde la señal de ^1H en 9.81 ppm tiene

correlación con la señal de ^{13}C en 154.6 ppm; las señales de los CH_2 en 4.81 y 4.53 ppm tienen correlación con la señal en 111.0 ppm y finalmente la señal del CH_3 tiene correlación con la señal de ^{13}C en 23.4 ppm, con lo cual se confirma la asignación para estos grupos.

Para poder asignar inequívocamente a los carbonos cuaternarios del compuesto **34**, se realizó un experimento de correlación heteronuclear a larga distancia de tipo HMBC ^1H - ^{13}C , mostrado en la figura 5.25, en donde se puede observar que las señales en ^1H de los grupos CH , $\text{CH}_{2\text{trans}}$ y del Me , todas tienen correlación con las señales de ^{13}C en 191.1 y 160.1 ppm, por lo que estas deben pertenecer a los carbonos cuaternarios del ligante coordinado, de acuerdo a las zonas de δ donde aparecen estos carbonos, se propone que la señal a más alta frecuencia pertenezca al C_β , que es el carbono del acetileno, que por estar directamente unido a los átomos de Ru presenta un efecto de desprotección por parte de estos. Por otra parte la señal en 160.1 ppm se asigna al C_2 base del Me, que aunque no tiene una interacción directa con los metales, al caer dentro del cono de desprotección, también se ve afectada pero en mucho menor medida, ya que los δ de este C_2 en compuestos similares [44] están entre 140 y 158 ppm. De esta forma, en la tabla 5.20 se resume la asignación de los diferentes carbonos del ligante coordinado en el compuesto **34**.

Tabla 5.20. Espectroscopía de RMN ^{13}C del compuesto **34**.

	$\delta^{13}\text{C}$ δ (ppm)*
Compuesto 34	197.9(s) (CO)
	197.4(s) (CO)
	191.5(s) (CO)
	191.1(s) (C_β)
	189.1(s) (CO)
	160.1(s) (C_3)
	154.6(s) (CH)
	111.0(s) (CH_2)
	23.4(s) (CH_3)

(s), simple. *En CDCl_3

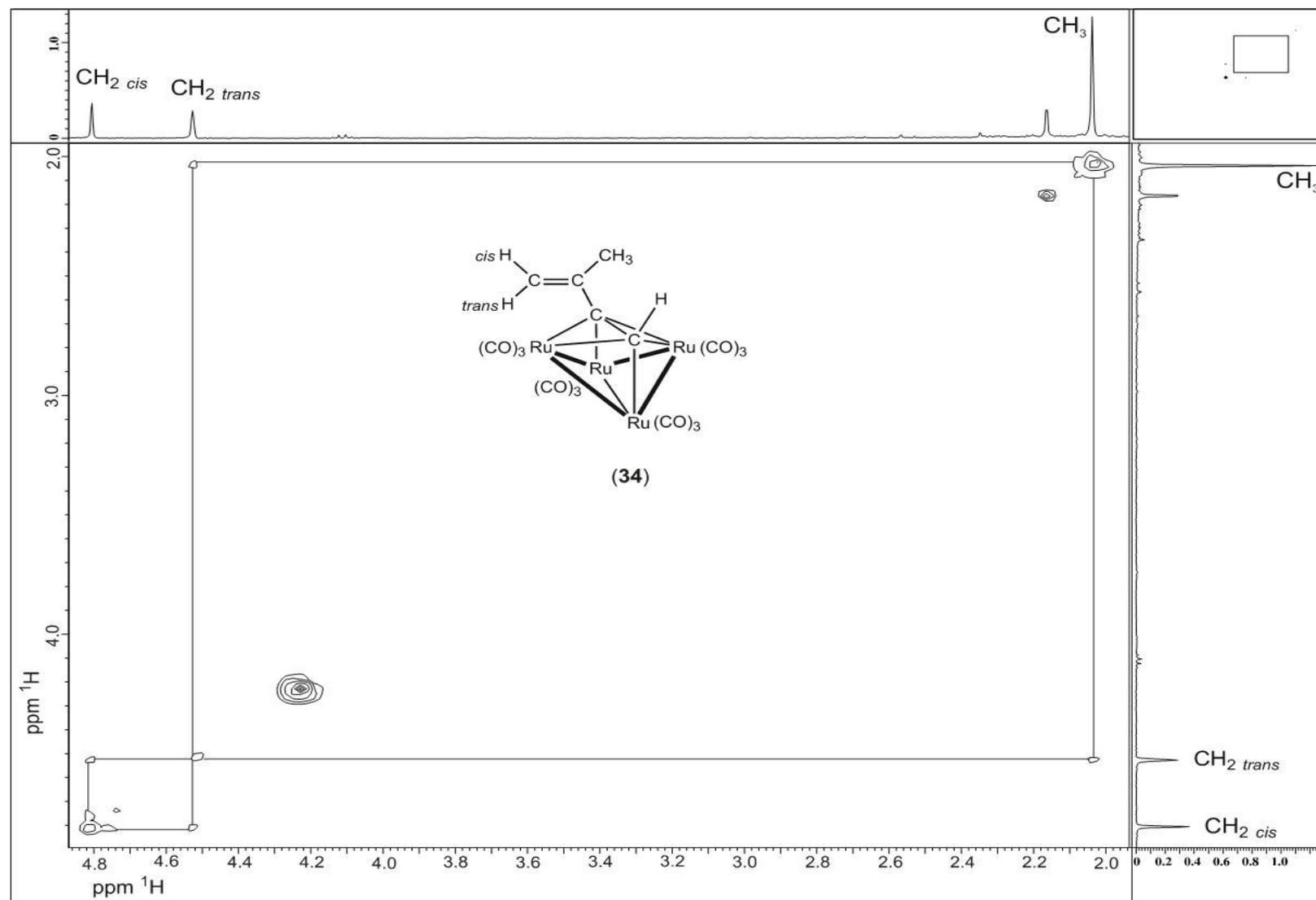


Figura 5.22. Espectro COSY del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (34), en CDCl_3 .

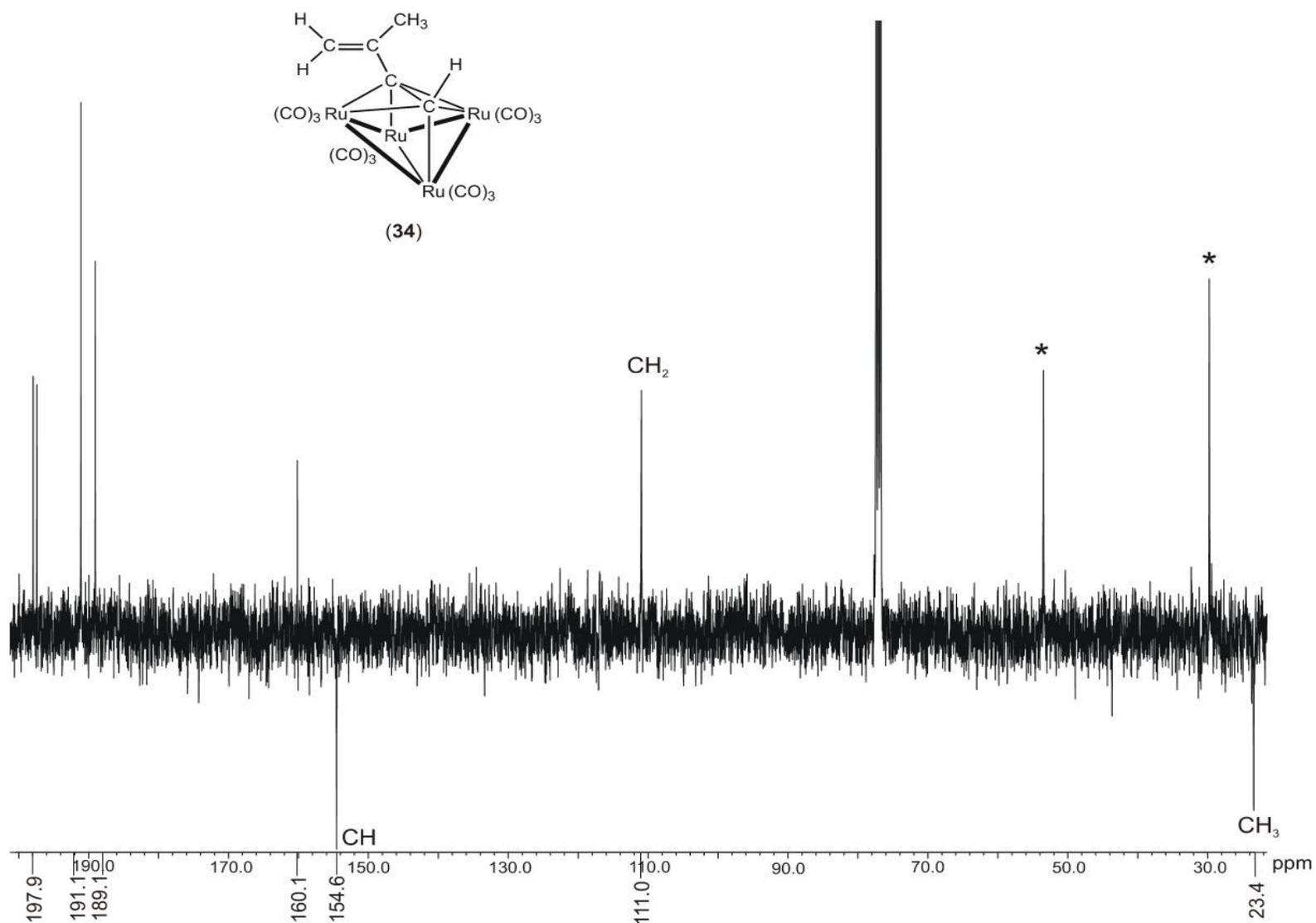


Figura 5.23. Espectro APT del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (34), en CDCl_3 . *Impurezas.

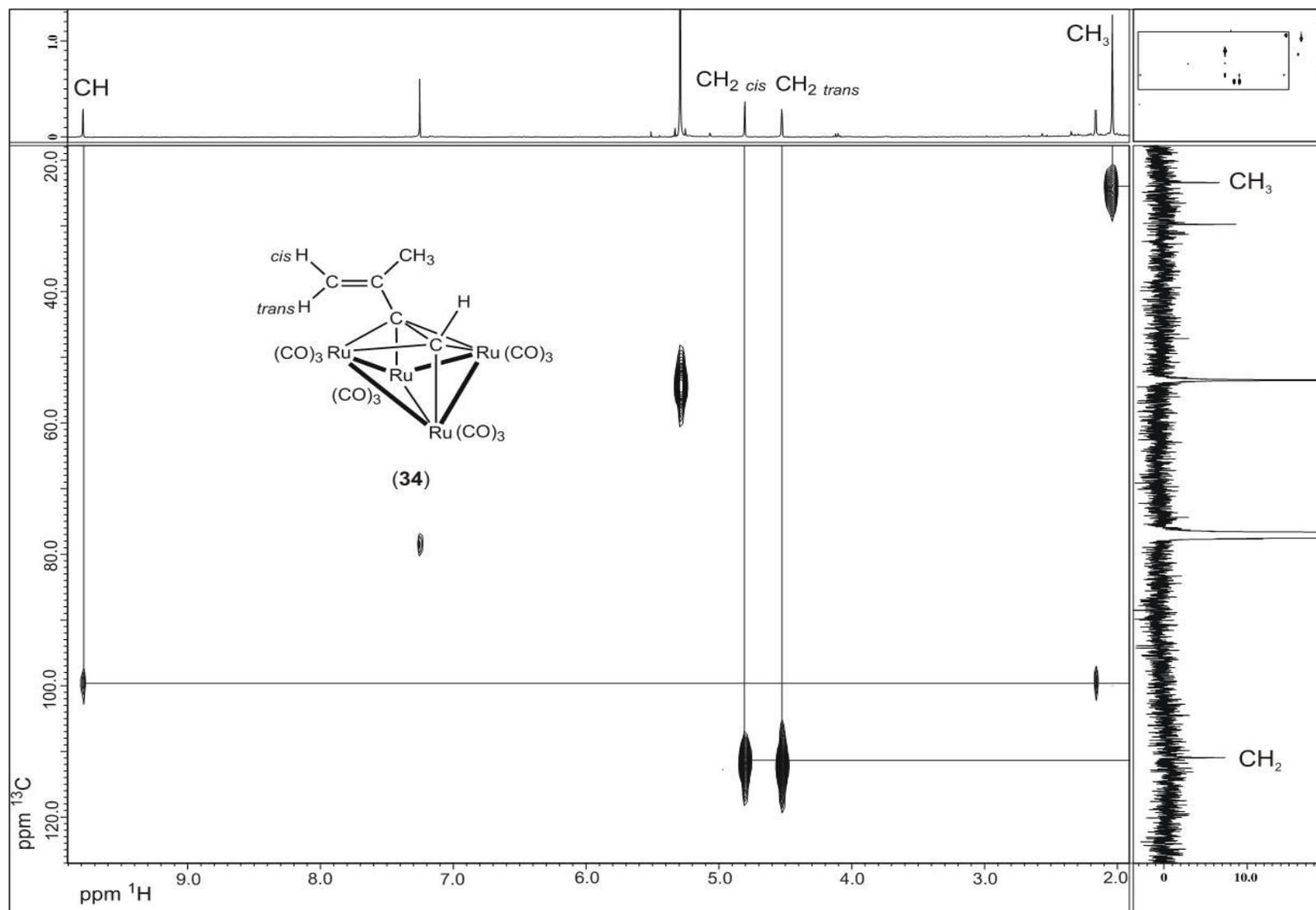


Figura 5.24. Espectro HMQC del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**), en CDCl_3

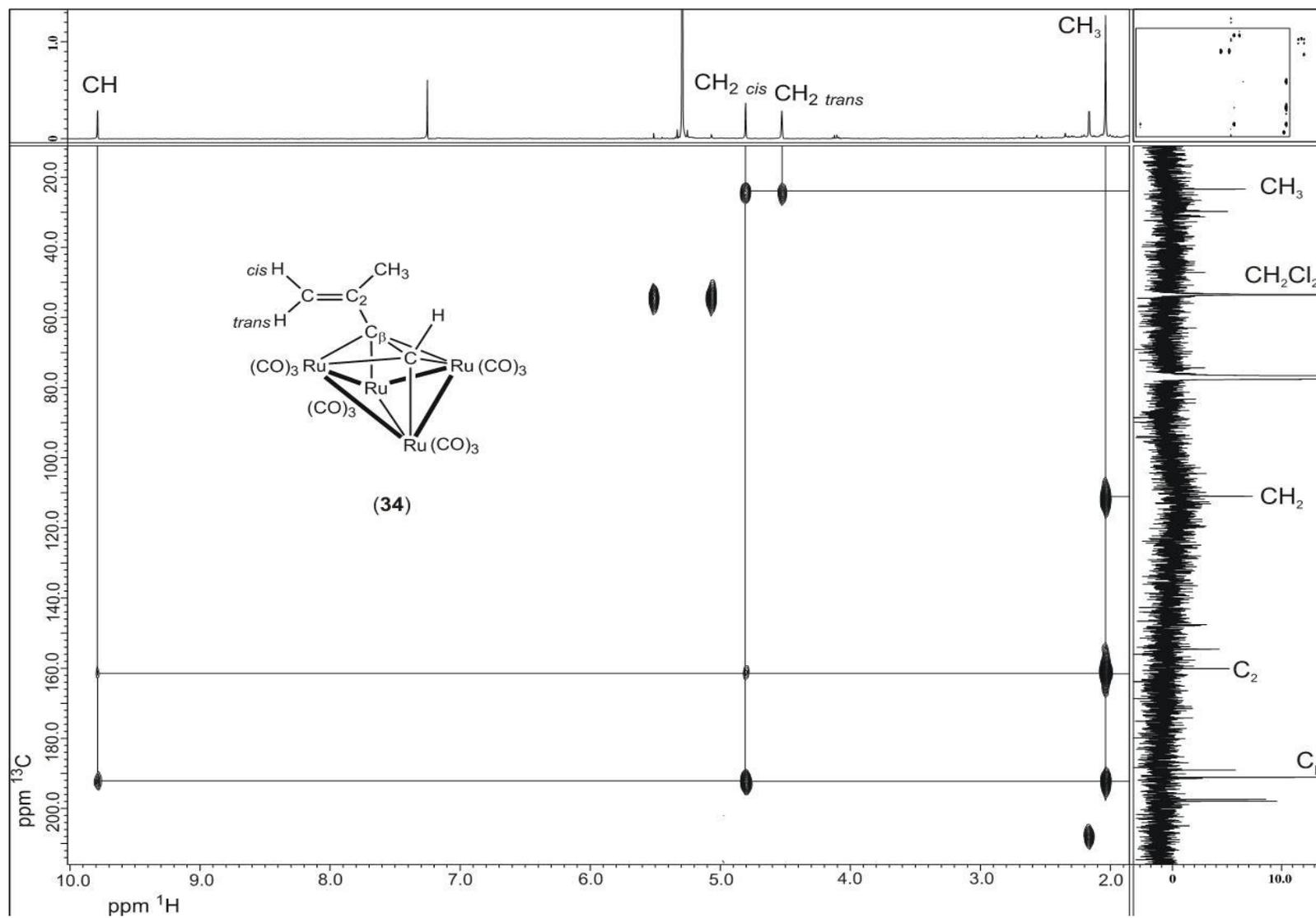
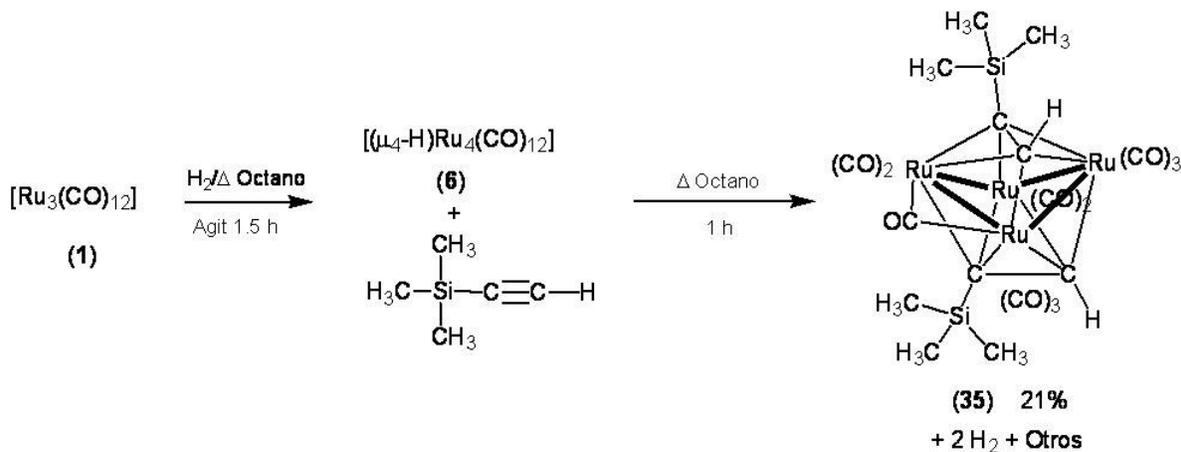


Figura 5.25. Espectro HMBC del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**), en CDCl_3

5.5 Síntesis del Compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**35**).

La síntesis del compuesto **35** se realizó a partir del compuesto **6** mediante la reacción *in situ* con el ligante TMSA en una relación 1:6, la cual se realizó bajo reflujo de octano durante 1 hora en atmósfera de N_2 , como se muestra en el esquema 5.4.



Esquema 5.4. Esquema de reacción del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**35**).

Al término de la reacción se observó la formación del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**35**), el cual se propone sea el derivado que contiene dos moléculas de acetileno coordinadas de forma simétrica a los cuatro átomos de Ru, de tal forma que ambas moléculas del ligante sean equivalentes químicamente. El compuesto se separó y purificó por CCF utilizando una mezcla hexano:cloroformo (8:2). Se caracterizó espectroscópicamente en solución por IR y RMN multinuclear. Los subproductos obtenidos no pudieron ser purificados ya que sufren descomposición durante el proceso de separación.

El cúmulo tetranuclear **35** presenta un patrón de sustitución diferente a los derivados tetranucleares heterometálicos de Ru-Au e incluso un patrón diferente a la sustitución observada en el compuesto **34**, ya que aquí se propone la coordinación de dos moléculas del ligante unidas de forma simétrica, aún cuando el tipo de coordinación del ligante es similar, ya que se tiene una coordinación del triple enlace de forma $\mu_4\text{-}\eta^2$ sin ruptura del enlace CH, se tiene la pérdida de los cuatro ligandos hidruros y de un ligante CO.

5.5.1 Caracterización por IR del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**35**).

En el espectro de IR del compuesto **35**, se observan bandas a frecuencias características para ligantes carbonílicos terminales y una banda a frecuencias bajas en 1820 cm^{-1} , en una zona característica para CO puente, como se ve en la tabla 5.21. Al comparar la simetría asociada a las bandas de CO de **34** y **35** se tienen cambios significativos, lo cual apoya la propuesta de que la estructura de **35** debe ser diferente a la descrita para **34**. Estas bandas se encuentran a frecuencias más bajas respecto a las de **34**, lo cual puede ser asociado a las dos moléculas de ligante que se encuentran coordinadas al cúmulo, así como a un menor número de CO en el compuesto.

Tabla 5.21. Bandas de vibración en la región carbonílica para el compuesto **35**.

	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1})*
Compuesto 35	2092 (m), 2065 (f), 2036 (mf), 2022 (mf), 1995(mf, a), 1955 (f, a), 1935 (d, h), 1820 (f)

(mf), muy fuerte; (f) fuerte; (m), mediana. *En película de CsI

La estructura propuesta para el compuesto **34** derivado del enino, no es la única forma en que un triple enlace se puede coordinar a cuatro átomos metálicos con estructura de “mariposa”, el compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-C}_5\text{H}_6)_2]$ (**32**) [44], el cual también muestra una banda a frecuencias bajas en 1844 cm^{-1} asignada a una especie CO puente, tiene una estructura de “mariposa” sin el enlace del cuerpo de la misma, con dos ligantes acetilénicos coordinados como se muestra en el esquema 3.6, la forma y el número de ligantes coordinados depende de los requerimientos electrónicos del compuesto.

El espectro de infrarrojo del compuesto **35** presenta un patrón similar de bandas al descrito para el compuesto **32**, lo cual permite proponer que el compuesto **35** tiene una estructura de “mariposa” con dos ligantes coordinados de forma simétrica a través de dos enlaces σ M-C y dos enlaces π M-C de manera similar a **32**.

5.4.2 Caracterización por RMN de ^1H , ^{29}Si y ^{13}C en una y dos dimensiones del compuesto **35**.

En la figura 5.26 se muestra el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **35** a temperatura ambiente, en donde se observa un par de señales simples en 7.58 y 0.04 ppm, que integran para 1H y 9H respectivamente, lo cual permite asignarlas a los grupos CH y CH_3 de un único tipo de ligante coordinado en el compuesto, por lo que la propuesta de tener dos moléculas de ligante coordinado es posible sólo por una coordinación simétrica al cúmulo metálico como lo muestra el compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-MeC}_2\text{CH=CH}_2)_2]$ (**32**) [44].

En la tabla 5.22 se presentan los datos de RMN de ^1H del compuesto **35**, la $^1\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}}$ observada en las satélites de la señal de grupo Me, es de magnitud similar a la obtenida para el compuesto **35**, con un desplazamiento isotopomérico también negativo y de menor magnitud en este compuesto. En la ampliación de la figura 5.26, se observa un solo par de satélites debidas al acoplamiento $^1\text{H-}^{29}\text{Si}$, que tiene un magnitud similar a una de las constantes de acoplamiento $\text{J}_{\text{H-}^{29}\text{Si}}$, observada para el compuesto **35**, lo que indicaría que los grupos Me en **35** son equivalentes.

Tabla 5.22. Espectroscopía de RMN ^1H del compuesto **35**.

	^1H δ (ppm)*	$^1\text{J}_{\text{H-}^{13}\text{C}}$ (Hz) [$^1\Delta_{\text{H-}^{13}/^{12}\text{C}}$] (ppb)	$^2\text{J}_{\text{H-}^{29}\text{Si}}$ (Hz)
compuesto 35	7.58(s) (CH) (1H) 0.04(s) (CH_3) (9H)	119.3 [-1.4]	6.7

(s) simple, (m) multiple. *En (CDCl_3).

En la figura 5.27 se observa el espectro de RMN de ^{29}Si una señal simple a 13.0 ppm, desplazamiento químico anómalo para derivados de SiMe_3 los cuales generalmente aparecen alrededor de 0 ppm, como se observó en el compuesto **35**. Este δ poco común confirma que la estructura de **35** no es similar a la propuesta en **34**.

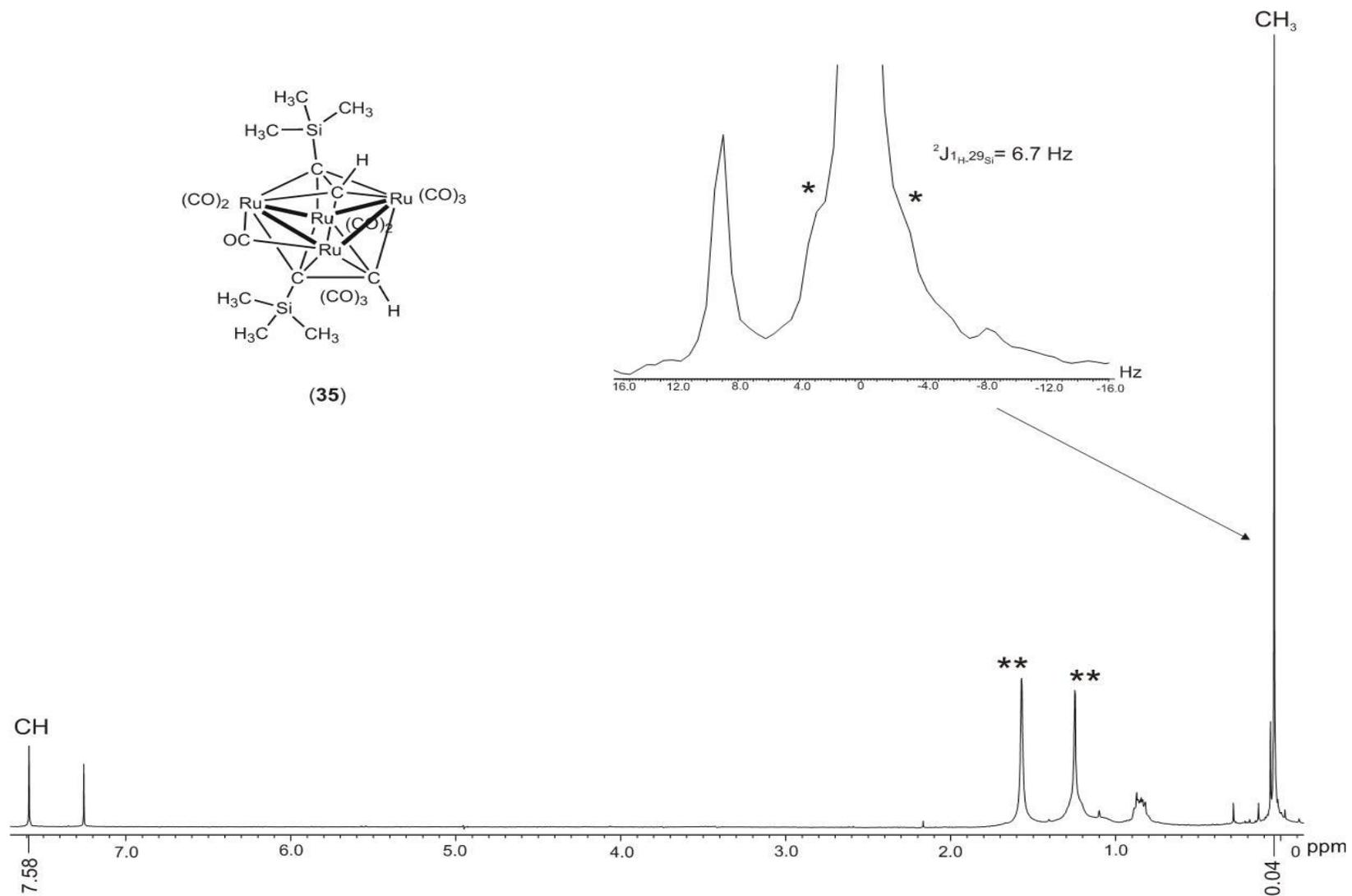


Figura 5.26. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (35), en CDCl_3 . **Impurezas.

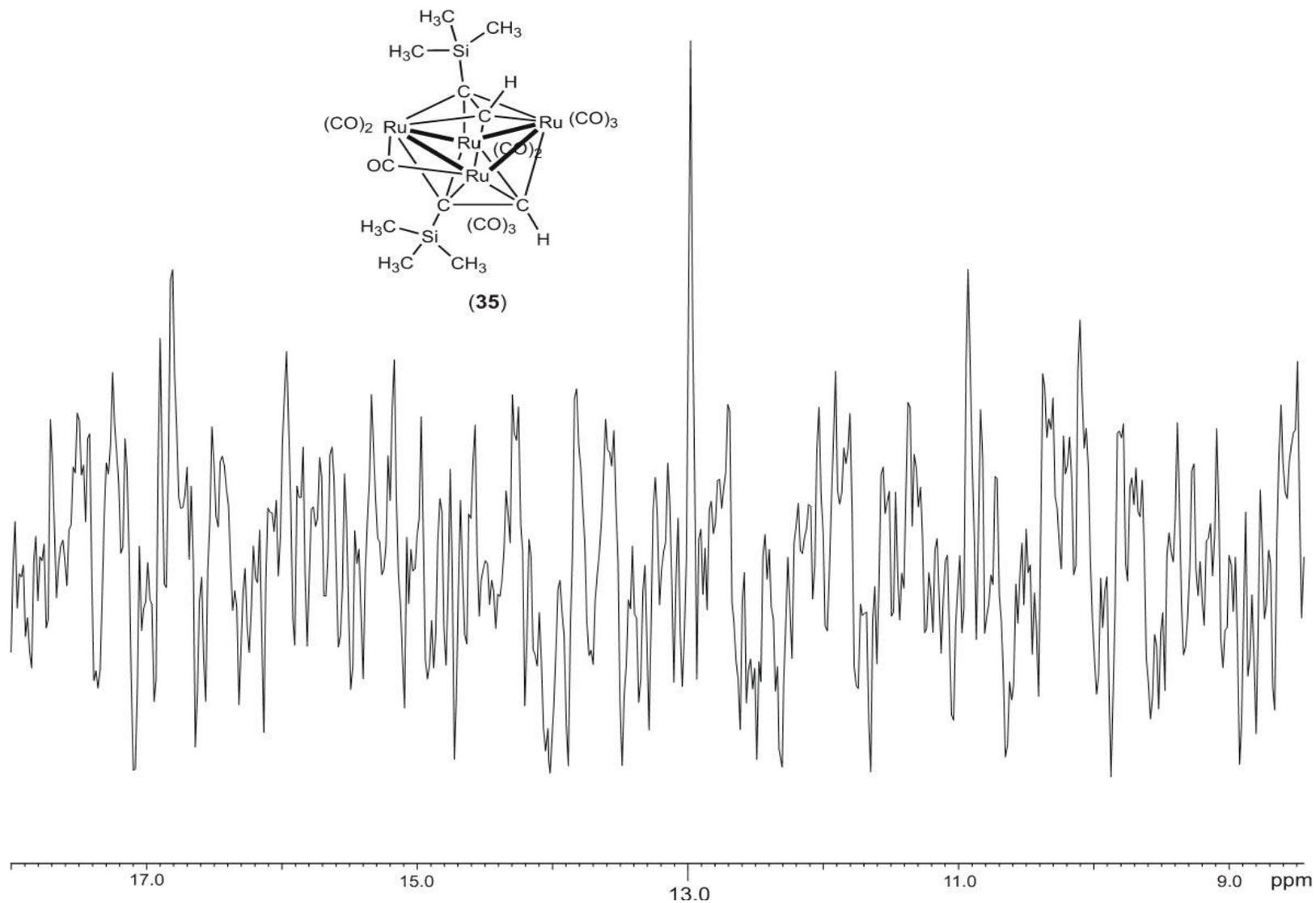


Figura 5.27. Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)]$ (35), en CDCl_3 .

En la figura 5.28 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **35** a temperatura ambiente, en donde se observan tres señales simples en 200.0, 154.4 y 116.2 ppm, que pueden corresponder a grupos CO del compuesto y a los grupos CH y C_β del ligante, respectivamente. Adicionalmente, se tiene una señal a frecuencia baja en 2.4 ppm que puede pertenecer a los metilos del grupo SiMe_3 .

Para confirmar lo anterior se llevó a cabo un experimento de RMN de ^{13}C -APT (figura 5.29), donde se observa a las señales en 154 y 2.4 ppm con la fase negativa lo cual justifica la asignación de éstas a los grupos CH y CH_3 del ligante, mientras que las señales en 200 ppm (aún cuando no se observa en el espectro) y 116 ppm deben pertenecer al carbono cuaternario del compuesto.

La asignación inequívoca para los grupos CH y CH_3 en ^{13}C se llevó a cabo mediante un experimento de 2D de tipo HETCOR ^1H - ^{13}C a temperatura ambiente, mostrado en la figura 5.30 donde se observaron las correlaciones de las señales en ^1H y ^{13}C de 7.58 ppm y 154.4 ppm por una parte y por otra la correlación de 0.04 con la señal de 2.4 ppm lo que confirma la asignación.

Debido a los experimentos descritos hasta el momento no es posible asignar inequívocamente al carbono cuaternario del ligante coordinado etiquetado como C_β se realizó un experimento en 2-D ^1H - ^{13}C COLOC para asignar a dicho carbono.

En la figura 5.31 se muestra dicho espectro para el compuesto **35**, donde se observó una correlación entre la señal de ^1H de los metilos con la señal del carbono cuaternario en 116 ppm lo cual permite asignar a esta señal como el C_β y ya que no se observó ninguna correlación con la señal en 200 ppm esta debe corresponder a carbonilos metálicos del compuesto.

De esta forma en la tabla 5.23 se resume la asignación hecha de los diferentes carbonos del compuesto **35**. Al comparar los δ de los carbonos cuaternarios etiquetados como C_β en los compuestos **34** y **35**, se observan cambios significativos en las zonas de δ donde estos fueron asignados, lo cual puede ser asociado con las diferentes estructuras propuestas en

ambos compuestos, la estructura de tipo “mariposa” en **34** cambia en **35** al romperse el eje Ru-Ru que describe al cuerpo de dicha estructura de mariposa, lo cual debe tener efectos de desprotección distintos sobre los carbonos acetilénicos de los dos ligantes. Por otro lado, la presencia de dos moléculas coordinadas en el caso de **35** y el tipo de sustituyente asociado al fragmento acetilénico deben afectar los δ de estos C_{β} de diferente forma.

Tabla 5.23. Espectroscopía de RMN ^{13}C del compuesto **35**.

	^{13}C δ (ppm)*
Compuesto 35	200.0(s) (CO) 154.4(s) (CH) 116.2(s) (C_{β}) 2.4(s) (CH_3)

(s), simple. *En (CDCl_3).

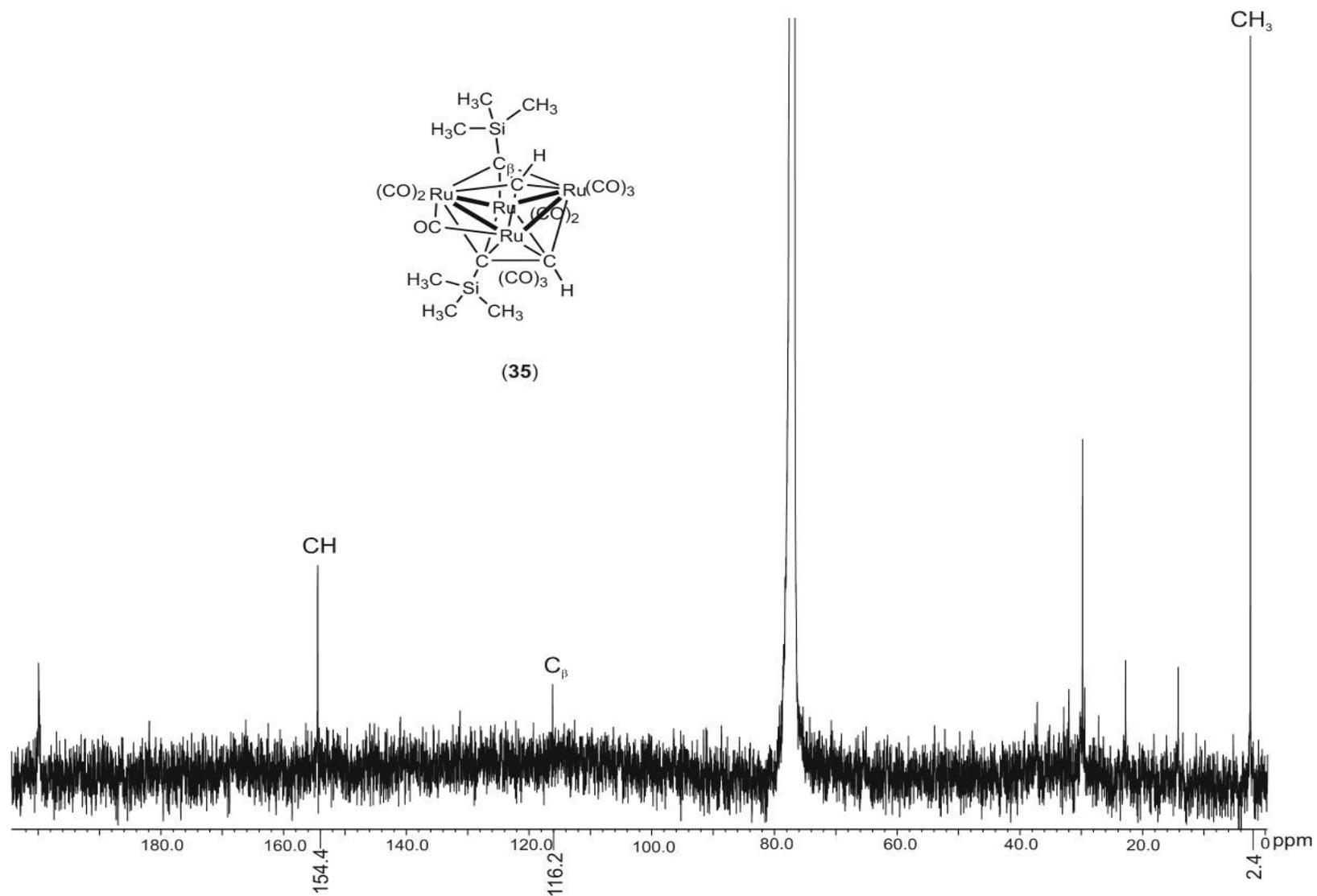


Figura 5.28. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (35), en CDCl_3 .

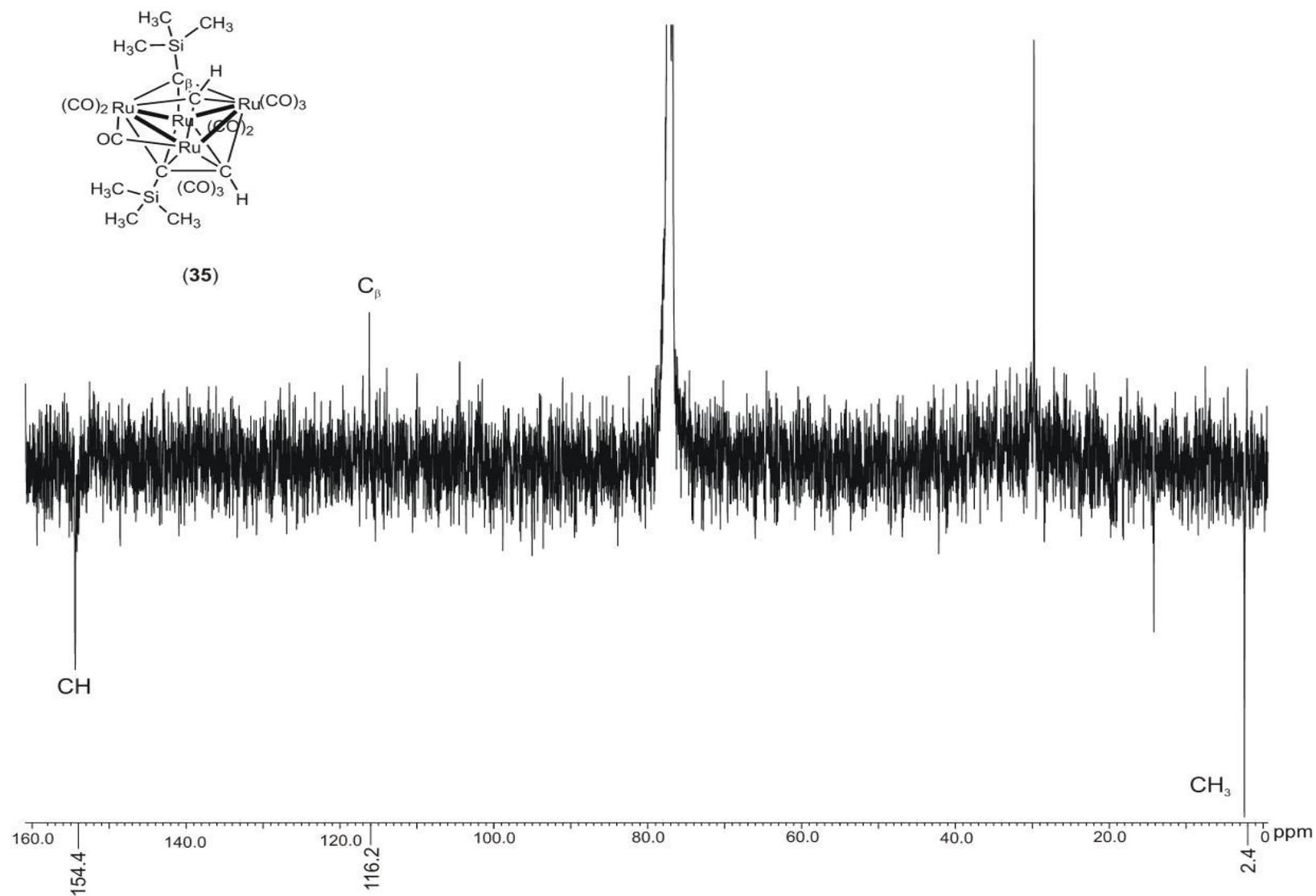


Figura 5.29. Espectro APT del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (35), en CDCl_3 .

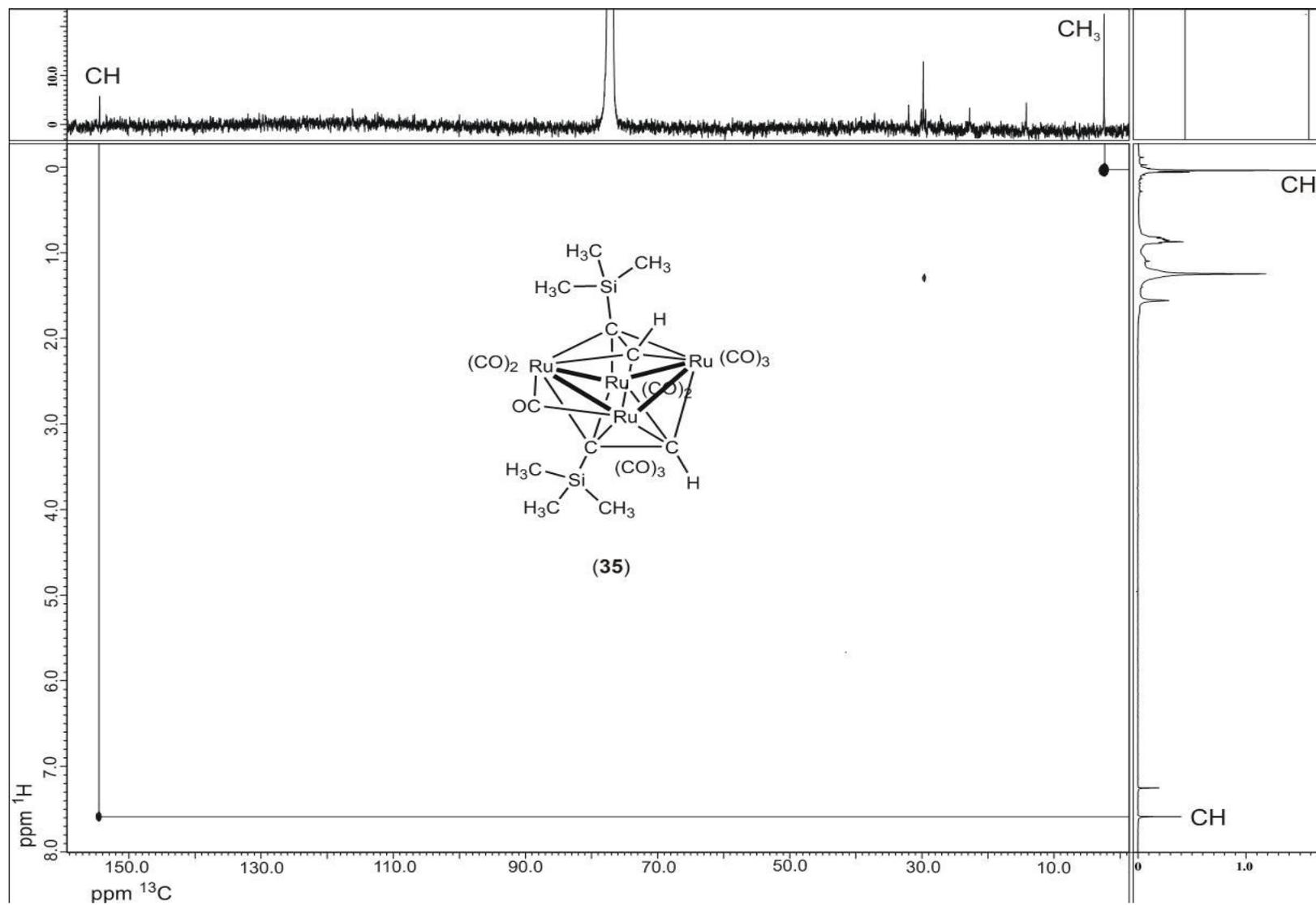


Figura 5.30. Espectro HETCOR del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (35), en CDCl_3 .

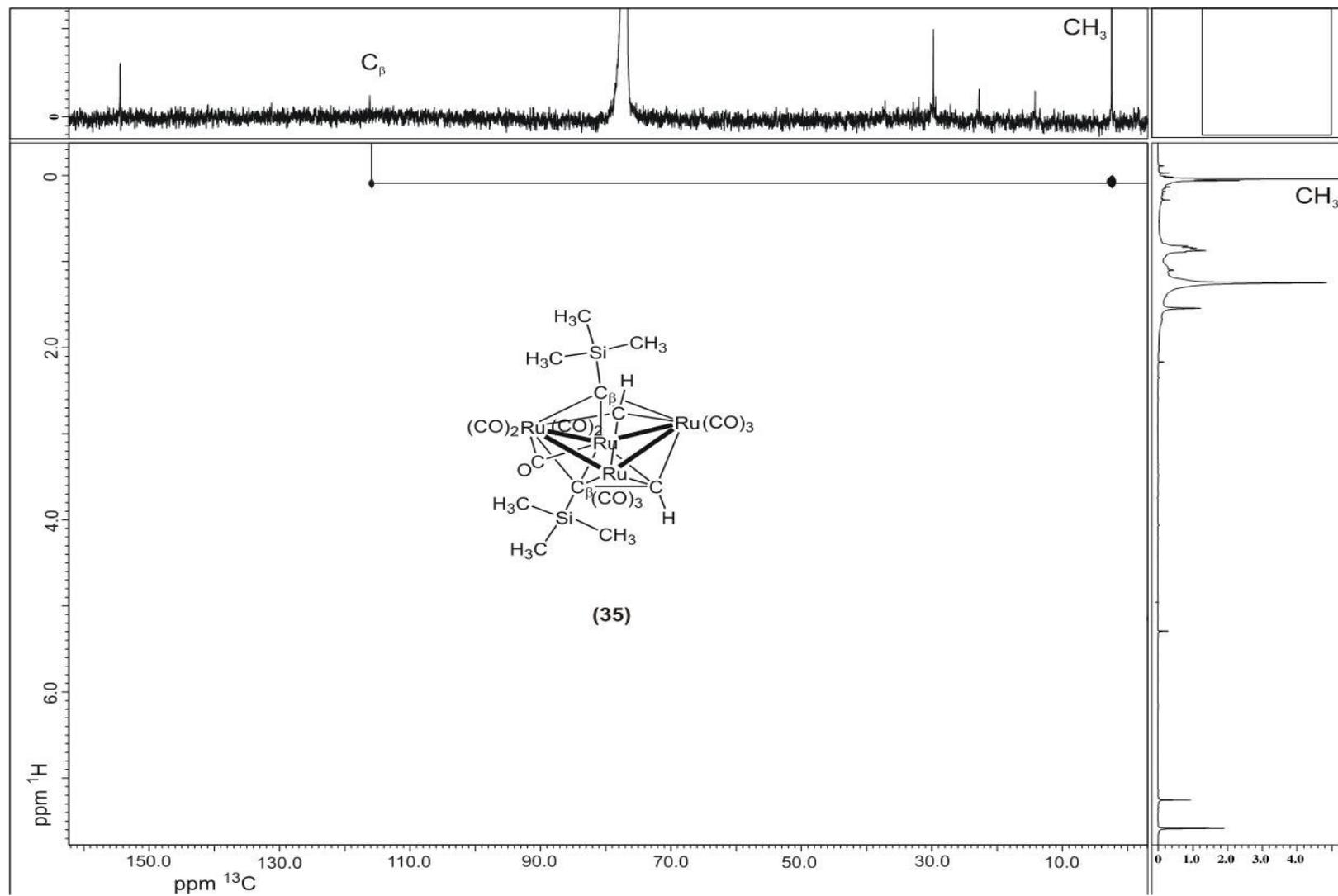


Figura 5.31. Espectro COLOC del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (**35**), en CDCl_3 .

6. CONCLUSIONES.

1. Se llevó a cabo la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**) a partir del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ en condiciones suaves de reacción y con un rendimiento cuantitativo.
2. Se llevó a cabo la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**) a partir de la reacción del compuesto **21** con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino.
3. Se llevó a cabo la reacción del compuesto **21** con el ligante TMSA para obtener al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)]$ (**33**) bajo condiciones suaves.
4. La síntesis del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-C}_2(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**) se llevó a cabo a partir de la reacción entre el cúmulo homonuclear $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**6**) y el ligante 2-metil-1-buten-3-ino.
5. Del estudio de la reactividad del cúmulo homonuclear **6** con el ligante TMSA se obtuvo el compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ (**35**) bajo condiciones suaves.
6. Se realizaron estudios de IR, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{29}Si los que ayudaron a caracterizar y proponer la estructura de cada compuesto obtenido. También se analizó el efecto que produce cada ligante al coordinarse a los cúmulos metálicos.
7. Fue posible obtener cristales adecuados de los compuestos **35** y **36** para llevar a cabo estudios de Difracción de Rayos X de monocristal, lo que permitió establecer de manera inequívoca su estructura.

7. PARTE EXPERIMENTAL.

7.1 Instrumentación y reactivos.

Espectroscopia de IR, RMN de ^1H , ^{13}C ^{31}P y ^{29}Si .

Para los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película en una ventana de CsI.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C ^{31}P y ^{29}Si se obtuvieron en un equipo JEOL Eclipse-400. Frecuencias de observación 399.7782, 100.5354, 161.8347 y 79.4254 MHz, respectivamente. El disolvente deuterado empleado en todos los casos fue CDCl_3 .

El análisis de la estructura de los compuestos **32** y **33** se realizó mediante difracción de rayos X de monocristal en un difractómetro Enraf-Nonius Cappa CCD de detección de área usando el programa SHELXL-97 [49].

El material que se empleó durante el desarrollo de las reacciones fue en condiciones anhidras, manteniéndolos en una estufa a una temperatura de 100°C durante 12 horas. Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando la técnica de Schlenk bajo atmósfera inerte. La evaporación de los disolventes de reacción se hizo a presión reducida en una línea doble de vacío.

Los disolventes utilizados fueron secados previa purificación de acuerdo a la técnica descrita por Perrin y Armarego [50]. Los disolventes como el CH_2Cl_2 y el hexano se secaron utilizando CaH_2 . El CHCl_3 y el NCCH_3 se secaron con P_2O_5 , mientras que el tolueno y el benceno fueron secados con Na metálico y la dimetilformamida (DMF) fue secada mediante destilación azeotrópica con benceno seco, 10% v/v a presión atmosférica.

Los reactivos utilizados 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 y la mezcla se destiló a presión atmosférica hasta que se concentró aproximadamente a un volumen de 15-20 mL, después se dejó enfriar y el producto se lavó 3 veces con DMF seca. Las agujas blancas obtenidas se filtraron y colocaron en un Schlenk para que el óxido sublimara sobre un dedo frío a presión reducida y calentando en un baño de aceite mineral a 100°C .

7.2 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**21**).

En un matraz balón de 250 mL con salida lateral provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 40 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de NCCH_3 y se agitaron vigorosamente bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente; el matraz de reacción se colocó en un baño de hielo seco en acetona para bajar la temperatura a -78°C y se le adicionaron 13.2 mg (0.176 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ disueltos en 4 mL de NCCH_3 gota a gota bajo atmósfera de N_2 dando lugar a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)]$, que posteriormente se le adicionaron *in situ* 31.8 mg (0.176 mmol) de AuClPPh_3 disueltos en 4 mL de CH_2Cl_2 y se agitaron por 15 minutos a temperatura ambiente, observándose el cambio de una solución amarilla a una de color púrpura, la reacción fue monitoreada por CCF. El compuesto **21** se obtuvo en rendimiento cuantitativo (100%, 50 mg).

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

RMN de ^1H : 7.47 ppm (m).

RMN de ^{31}P : 71.2 ppm (s)

RMN de ^{13}C : 208.4(s, 1C, CO), 205.0(s, 1C, CO), 203.6(s, 2C, CO_o), 196.0(d, 2C, CO), 194.2(s, 2C, CO), 191.2(s, 2C, CO), 134.0(d, 6C, C_o), 131.3(d, 3C, C_p), 131.0(d, 3C, C_i) y 129.2(d, 6C, C_m).

7.3 Preparación del compuesto $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**6**) [47].

En un matraz balón de 250 mL con salida lateral provisto de una barra de agitación magnética, se disuelven 50.0 mg (0.073 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 25 mL de octano, se coloca un refrigerante de espiral y se pone bajo reflujo con burbujeo de H_2 durante 1.5 h, después de este tiempo se presenta un cambio gradual de coloración de naranja a amarillo, lo que indica la formación de **6** en un rendimiento cuantitativo (100%, 50 mg).

7.4 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**).

A una solución del compuesto **21** en 40 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de NCCH_3 de disolvente se adicionaron *in situ* 6.0 mg (0.08 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ a baja temperatura de -78°C y se dejó agitar bajo atmósfera de N_2 , en seguida se agregaron 100 μL del ligante 2-metil-1-buten-3-ino y se dejó reaccionar a temperatura ambiente en agitación durante 2.5 h. La mezcla de reacción de color café se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente.

En la segunda fracción de color amarillo se identificó al compuesto **32** en un 15% de rendimiento (11 mg), el que se cristalizó en hexano.

IR: 2072 (f), 2030 (mf), 1986 (mf).

RMN de ^1H : 7.47(m, 5H), 5.26(s, 1H), 5.14(s, 1H) y 2.15(s, 3H).

RMN de ^{31}P : 61.7 ppm (s).

RMN de ^{13}C : 172.9(s, 1C, C_α), 139.0(s, 1C, C_3), 134.0(d, 1C, C_o), 131.3(d, 1C, C_p), 131.0(d, 1C, C_i), 129.2(d, 1C, C_m), 117.9(s, 1C, CH_2), 102.7(s, 1C, C_β) y 26.7(s, 1C, CH_3).

7.5 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{SiMe}_3)]$ (**33**).

A una solución de **21** en 40 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de NCCH_3 de disolvente se adicionaron *in situ* 6.0 mg (0.08 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ a baja temperatura y se dejó agitar bajo atmósfera de N_2 , en seguida se agregaron 100 μL del ligante TMSA y se dejó

reaccionar a temperatura ambiente en agitación durante 2.5 h. La mezcla de reacción de color café se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente.

En la segunda fracción de color amarillo se identificó al compuesto **33** en un 15% de rendimiento (12.9 mg), el compuesto cristalizó en cloroformo.

IR: 2071 (m), 2021 (mf), 1982 (mf).

RMN de ^1H : 7.47(m, 5H) y 0.32(s, 3H).

RMN de ^{31}P : 62.3 ppm (s).

RMN de ^{29}Si : 0.8 ppm (s).

RMN de ^{13}C : 184.5 (s, 1C, C_α), 134.0 (d, 1C, C_o), 131.3 (d, 1C, C_p), 131.2 (d, 1C, C_i), 129.2 (d, 1C, C_m), 83.0 (s, 1C, C_β) y 1.6 (s, 1C, CH_3).

7.6 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**34**).

En la solución resultante de la preparación de $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**6**) se adicionaron *in situ* 100 μL del ligante 2-metil-1-buten-3-ino y se dejó reaccionar en reflujo de octano en agitación durante 1 h. La mezcla de reacción de color café se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente.

En la segunda fracción color amarillo se identificó al compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{C}(\text{MeCH}_2))]$ (**36**) en un 27% (11.4 mg) de rendimiento.

IR: 2094(m), 2064 (mf), 2029 (mf).

RMN de ^1H : 9.79(s, 1H), 4.81(s, 2H), 4.53(s, 2H) y 2.04(s, 3H).

RMN de ^{13}C : 197.9(s, 1C), 160.1(s, 1C), 154.6(s, 1C), 111.0(s, 1C) y 23.4(s, 1C).

7.7 Preparación del Compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (**35**).

En la solución resultante de la preparación de $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**6**) se adicionaron *in situ* 100 μL del ligante TMSA y se dejó reaccionar en reflujo de octano en agitación durante 1 h. La mezcla de reacción de color café se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El

residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente.

En la segunda fracción color amarillo se identificó al compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{SiMe}_3)]$ (**35**) en un 21% (10.0 mg) de rendimiento.

IR: 2092(m), 2065(f), 2036(mf), 2022(mf), 1995(f, a), 1955(f, a), 1935(d, h) y 1820(f).

RMN de ^1H : 7.58(s, 1H) y 0.04(s, 3H).

RMN de ^{29}Si : 13.0 ppm (s).

RMN de ^{13}C : 200.0(s, 1C), 154.4(s, 1C), 116.2(s, 1C) y 2.4(s, 3C).

8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby,; *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH: Alemania, (1999), pp. 3-9, 348-377.
- [2] D. M. P. Mingos, D. J. Wales; *Introduction to Cluster Chemistry*, (1990), pp. 37, 92.
- [3] D. Astruc; *Química Organometálica*, (2003), pp. 46-50.
- [4] M. J. Rosales Hoz; *Avance y perspectiva*; (1990), **9**, 229.
- [5] B. H. S. Thimmappa; *Coord. Chem. Rev.* (1995), **143**, 1.
- [6] E. L. Muetterties; *Bull. Soc. Chim. Belg.*; (1975), **84**, 959.
- [7] D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Publisher, Inc., E. U. A., (1990), pp. 33, 63, 75, 106.
- [8] W. Zhou, J. M. Thomas, D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, D. Ozkaya, T. Maschmeyer, R.G. Bell, Q. Ge; *Science*; (1998), **280**, 705 - 708.
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson; *Basic Inorganic Chemistry*; 3a ed., John Wiley & Sons, Inc., E. U. A., (1995), pp. 641, 642.
- [10] I. S. Butler, F. J. Harrod; *Inorganic Chemistry. Principles and Applications*, Benjamin-Cummings Publishing Company Inc., E. U. A., (1989), pp. 660-661.
- [11] M. J. S. Dewar; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; (1951), **18**, C71.
- [12] L. A. Duncanson, J. Chatt; *J. Chem. Soc.*; (1953), 2939.
- [13] G. L. Miessler, D. A. Tarr; *Inorganic Chemistry*; 2a ed., Prentice Hall, Inc., E. U. A., (1991), pp. 426.
- [14] E. C. Constable; *Metals and ligand reactivity. An introduction to the organic chemistry of metal complexes*, VCH Verlag, Alemania, (1996), pp. 40.
- [15] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford; *Inorganic Chemistry*, (1990), pp. 506.
- [16] C. Elschenbroich, A. Salzer; *Organometallics. A concise introduction*; 2a ed., VCH Verlag, Alemania, (1992), pp. 229.
- [17] J. A. Clucas, P. A. Dolby, M. M. Harding, A. K. Smith; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; (1987), 1829.
- [18] D. G. Evans, D. M. P. Mingos; *J. Organomet. Chem.*; (1982), **232**, 171.
- [19] P. R. Raithby, M. J. Rosales; *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*; (1985), **29**, 169.
- [20] M. Akita, M.-C. Chung, A. Sakurai, Y. Moro-Oka; *Chem. Commun.*; (2000), 1285.

- [21] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, E. U. A., (1973), pp. 357-365.
- [22] C. Barner-Thorsen, E. Rosenberg, G. Saatjian, S. Aime, L. Milone, D. Osella; *Inorg. Chem.*; (1981), **20**, 1592.
- [23] P. Braunstein, G. Predieri, A. Tiripicchio, E. Sappa; *Inorg. Chimica Acta*; (1982), **63**, 113.
- [24] F. Maseras, A. Lledós, E. Clot, O. Eisenstein; *Chem. Rev.*; (2000), **100**, 601.
- [25] J. Li, R. M. Dickson, T. Ziegler; *J. Am. Chem. Soc.*; (1995), **117**, 11482.
- [26] A. Dedieu; *Transition Metal Hydrides*, (1992), pp. 103-126.
- [27] M. Bochmann; *Organometallics 1*, Oxford University Press Inc., E. U. A., (1994), pp. 2-7.
- [28] R. Hoffmann; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*; (1982), **21**, 711.
- [29] J. F. Halet; *Coord. Chem. Rev.*; (1995), **635**, 637.
- [30] R. A. Harding, A. K. Smith; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1996), 117.
- [31] R. D. Wilson, S. Miao-Wu, R. A. Love, R. Bau; *Inorg. Chem.*; (1978), **17**, 1271.
- [32] A. Cuccuru, P. Banditelli; *Thermochim. Acta.*; (1975), **12**, 409.
- [33] J. C. Daran, Y. Jeannin y O. Kristiansson; *Organometallics*; (1985), **4**, 1882.
- [34] J. Puga, A. Arce, D. Braga, N. Centritto, F. Grepioni, R. Castillo, J. Ascanio; *Inorg. Chem.*; (1987), **26**, 867.
- [35] J.-K. Shen, Y.-L. Shi, Y.-C. Gao, Q.-Z. Shi, F. Basolo; *J. Am. Chem. Soc.*; (1988), **110**, 2414.
- [36] A. S. Kasenally, R. S. Nyholm, M. H. B. Stiddard; *J. Am. Chem. Soc.*; (1964), **86**, 1884.
- [37] I. D. Salter en *Adv. in Organometallic Chemistry*, vol. 29, Elsevier, Inc., 1989, pp. 249-236.
- [38] G. Lavigne, F. Papageorgiou, and J-J. Bonnet; *Inorg. Chem.*; (1984), **23**, 609-613.
- [39] T. Adatia, M. McPartlin, I. D. Salter; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1988), 2889.
- [40] M. I. Bruce, E. Horn, O. B. Shawkatal, M. R. Snow; *J. Organomet. Chem.*; (1985), 289.
- [41] F. J. Zuno Cruz, A. L. Carrasco, M. J. Rosales Hoz; *Polyhedron*; (2002), **21**, 1105.
- [42] F. J. Zuno Cruz; Tesis Doctoral, "Derivados de acetilenos funcionalizados con cúmulos metálicos de rutenio y osmio. Síntesis, caracterización y reactividad." (2002), Química, CINVESTAV-IPN, México, pp. 138, 144, 297, 372, 376.
- [43] A. J. Edwards, N. E. Leadbeater, J. Lewis and P.R. Raithby; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1995), 3785.

-
- [44] J. P. H. Charmant, P. J. King, R. Quesada-Pato, E. Sappa and C. Schaefer; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (2000), 46.
- [45] M. I. Bruce, M. L. Williams; *Inorg. Synth.*; (1990), **28**, 219.
- [46] M. I. Bruce; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press., (1988), pp. 890-898.
- [47] M. R. Churchill, R. A. Lashewycz; *Inorg. Chem.*; (1978), **17**, 1950.
- [48] S. Kersch, A. Sebald, B. Wrackmeyer; *Magn. Reson. Chem.*; (1985), **23**, 514.
- [49] G. M. Sheldrick (1997), SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (release 97-2). University of Göttingen, Germany.
- [50] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego; *Purification of laboratory chemicals*; 3 ed., Pergamon, Press., U. K., (1988), pp. 68, 91, 121, 145, 194, 290.

9. APÉNDICE.

Tabla A.1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto
 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**32**).

Fórmula empírica	$\text{C}_{32} \text{H}_{20} \text{Au} \text{O}_9 \text{P} \text{Ru}_3$	
Peso molecular	1079.63	
Tamaño del cristal	0.41 x 0.39 x 0.21 mm	
Forma y color del cristal	Placa naranja	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P21/n	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 13.2217(2) Å b = 17.0832(3) Å c = 16.0699(3) Å	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 107.9270(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	3453.47(10) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	2.076 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	5.618 mm ⁻¹	
F(000)	2040	
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda=0.71073$ Å	
Tipo de scan	ω - ϕ	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	6.90 to 54.96°	
Intervalo de índices	$-17 \leq h \leq 16$ $-22 \leq k \leq 21$ $-20 \leq l \leq 20$	
Reflexiones colectadas	37022	
Reflexiones independientes	7878 ($R_{\text{int}} = 0.0793$)	
Reflexiones observadas	5695 ($F > 4\sigma(F)$)	
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	7878 / 1 / 416	
Relación de datos - parámetros	18.9 : 1 (13.7 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	$R_1 = 0.0393$, $wR_2 = 0.0791$	
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0681$, $wR_2 = 0.0888$	
Bondad del ajuste F^2	1.045	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	0.888 y -1.147 eÅ ⁻³	

Tabla A.2 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **32**.

C(1)-C(2)	1.303(8)	C(1)-Ru(2)	1.950(6)
C(1)-Ru(1)	2.192(6)	C(1)-Ru(3)	2.202(6)
C(2)-C(3)	1.465(8)	C(2)-Ru(3)	2.237(6)
C(2)-Ru(1)	2.247(6)	C(3)-C(5)	1.389(7)
C(3)-C(4)	1.397(10)	C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600	C(4)-H(4C)	0.9600
C(5)-H(5A)	0.8866	C(5)-H(5B)	1.0018
C(11)-O(11)	1.152(8)	C(11)-Ru(1)	1.889(7)
C(12)-O(12)	1.135(7)	C(12)-Ru(1)	1.918(7)
C(13)-O(13)	1.128(8)	C(13)-Ru(1)	1.927(7)
C(21)-O(21)	1.149(8)	C(21)-Ru(2)	1.931(8)
C(22)-O(22)	1.133(8)	C(22)-Ru(2)	1.886(8)
C(23)-O(23)	1.135(8)	C(23)-Ru(2)	1.876(8)
C(31)-O(31)	1.138(8)	C(31)-Ru(3)	1.902(7)
C(32)-O(32)	1.140(8)	C(32)-Ru(3)	1.922(7)
C(33)-O(33)	1.140(8)	C(33)-Ru(3)	1.915(7)
C(41)-C(42)	1.376(9)	C(41)-C(46)	1.377(10)
C(41)-H(41)	0.9300	C(42)-C(43)	1.367(9)
C(42)-P(1)	1.826(7)	C(43)-C(44)	1.406(11)
C(43)-H(43)	0.9300	C(44)-C(45)	1.358(13)
C(44)-H(44)	0.9300	C(45)-C(46)	1.330(12)
C(45)-H(45)	0.9300	C(46)-H(46)	0.9300
C(51)-C(52)	1.380(9)	C(51)-C(56)	1.380(9)
C(51)-P(1)	1.817(6)	C(52)-C(53)	1.373(10)
C(52)-H(52)	0.9300	C(53)-C(54)	1.377(12)
C(53)-H(53)	0.9300	C(54)-C(55)	1.363(12)
C(54)-H(54)	0.9300	C(55)-C(56)	1.382(10)
C(55)-H(55)	0.9300	C(56)-H(56)	0.9300
C(61)-C(62)	1.362(8)	C(61)-C(66)	1.403(9)
C(61)-P(1)	1.817(6)	C(62)-C(63)	1.423(10)
C(62)-H(62)	0.9300	C(63)-C(64)	1.359(11)
C(63)-H(63)	0.9300	C(64)-C(65)	1.357(11)
C(64)-H(64)	0.9300	C(65)-C(66)	1.377(9)
C(65)-H(65)	0.9300	C(66)-H(66)	0.9300
Au(1)-P(1)	2.2908(15)	Au(1)-Ru(3)	2.7597(5)
Au(1)-Ru(1)	2.7616(5)	Ru(1)-Ru(2)	2.8023(7)
Ru(1)-Ru(3)	2.8331(6)	Ru(2)-Ru(3)	2.8100(7)
C(2)-C(1)-Ru(2)	153.4(4)	C(2)-C(1)-Ru(1)	75.3(4)
Ru(2)-C(1)-Ru(1)	84.9(2)	C(2)-C(1)-Ru(3)	74.4(4)
Ru(2)-C(1)-Ru(3)	85.0(2)	Ru(1)-C(1)-Ru(3)	80.31(18)
C(1)-C(2)-C(3)	143.1(6)	C(1)-C(2)-Ru(3)	71.4(4)
C(3)-C(2)-Ru(3)	136.1(5)	C(1)-C(2)-Ru(1)	70.6(4)
C(3)-C(2)-Ru(1)	129.8(5)	Ru(3)-C(2)-Ru(1)	78.37(18)
C(5)-C(3)-C(4)	122.0(7)	C(5)-C(3)-C(2)	121.6(6)
C(4)-C(3)-C(2)	116.4(6)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	C(3)-C(5)-H(5A)	124.9

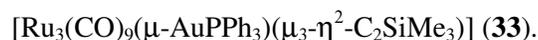
C(3)-C(5)-H(5B)	120.0	H(5A)-C(5)-H(5B)	115.0
O(11)-C(11)-Ru(1)	178.1(7)	O(12)-C(12)-Ru(1)	177.0(6)
O(13)-C(13)-Ru(1)	178.3(6)	O(21)-C(21)-Ru(2)	177.4(7)
O(22)-C(22)-Ru(2)	177.9(7)	O(23)-C(23)-Ru(2)	179.5(7)
O(31)-C(31)-Ru(3)	178.2(7)	O(32)-C(32)-Ru(3)	176.3(6)
O(33)-C(33)-Ru(3)	177.1(7)	C(42)-C(41)-C(46)	119.5(8)
C(42)-C(41)-H(41)	120.2	C(46)-C(41)-H(41)	120.2
C(43)-C(42)-C(41)	120.0(7)	C(43)-C(42)-P(1)	122.6(5)
C(41)-C(42)-P(1)	117.3(5)	C(42)-C(43)-C(44)	118.7(8)
C(42)-C(43)-H(43)	120.6	C(44)-C(43)-H(43)	120.6
C(45)-C(44)-C(43)	120.1(9)	C(45)-C(44)-H(44)	120.0
C(43)-C(44)-H(44)	120.0	C(46)-C(45)-C(44)	120.5(8)
C(46)-C(45)-H(45)	119.7	C(44)-C(45)-H(45)	119.7
C(45)-C(46)-C(41)	121.1(8)	C(45)-C(46)-H(46)	119.5
C(41)-C(46)-H(46)	119.5	C(52)-C(51)-C(56)	117.9(6)
C(52)-C(51)-P(1)	123.0(5)	C(56)-C(51)-P(1)	119.0(5)
C(53)-C(52)-C(51)	120.9(7)	C(53)-C(52)-H(52)	119.6
C(51)-C(52)-H(52)	119.6	C(52)-C(53)-C(54)	120.7(8)
C(52)-C(53)-H(53)	119.7	C(54)-C(53)-H(53)	119.7
C(55)-C(54)-C(53)	119.0(7)	C(55)-C(54)-H(54)	120.5
C(53)-C(54)-H(54)	120.5	C(54)-C(55)-C(56)	120.4(8)
C(54)-C(55)-H(55)	119.8	C(56)-C(55)-H(55)	119.8
C(55)-C(56)-C(51)	121.1(7)	C(55)-C(56)-H(56)	119.5
C(51)-C(56)-H(56)	119.5	C(62)-C(61)-C(66)	119.2(6)
C(62)-C(61)-P(1)	123.4(5)	C(66)-C(61)-P(1)	117.4(5)
C(61)-C(62)-C(63)	120.0(7)	C(61)-C(62)-H(62)	120.0
C(63)-C(62)-H(62)	120.0	C(64)-C(63)-C(62)	119.5(7)
C(64)-C(63)-H(63)	120.3	C(62)-C(63)-H(63)	120.3
C(65)-C(64)-C(63)	120.7(7)	C(65)-C(64)-H(64)	119.7
C(63)-C(64)-H(64)	119.7	C(64)-C(65)-C(66)	120.9(8)
C(64)-C(65)-H(65)	119.6	C(66)-C(65)-H(65)	119.6
C(65)-C(66)-C(61)	119.8(7)	C(65)-C(66)-H(66)	120.1
C(61)-C(66)-H(66)	120.1	P(1)-Au(1)-Ru(3)	152.60(4)
P(1)-Au(1)-Ru(1)	144.98(4)	Ru(3)-Au(1)-Ru(1)	61.745(14)
C(51)-P(1)-C(61)	106.3(3)	C(51)-P(1)-C(42)	106.8(3)
C(61)-P(1)-C(42)	104.9(3)	C(51)-P(1)-Au(1)	113.99(19)
C(61)-P(1)-Au(1)	114.3(2)	C(42)-P(1)-Au(1)	110.0(2)
C(11)-Ru(1)-C(12)	92.7(3)	C(11)-Ru(1)-C(13)	95.3(3)
C(12)-Ru(1)-C(13)	100.9(3)	C(11)-Ru(1)-C(1)	91.5(3)
C(12)-Ru(1)-C(1)	130.4(3)	C(13)-Ru(1)-C(1)	127.9(3)
C(11)-Ru(1)-C(2)	97.0(3)	C(12)-Ru(1)-C(2)	161.6(2)
C(13)-Ru(1)-C(2)	93.8(3)	C(1)-Ru(1)-C(2)	34.1(2)
C(11)-Ru(1)-Au(1)	159.3(2)	C(12)-Ru(1)-Au(1)	70.51(18)
C(13)-Ru(1)-Au(1)	76.78(17)	C(1)-Ru(1)-Au(1)	108.52(15)
C(2)-Ru(1)-Au(1)	102.57(15)	C(11)-Ru(1)-Ru(2)	96.5(2)
C(12)-Ru(1)-Ru(2)	86.5(2)	C(13)-Ru(1)-Ru(2)	165.8(2)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	43.89(15)	C(2)-Ru(1)-Ru(2)	76.90(15)
Au(1)-Ru(1)-Ru(2)	94.599(17)	C(11)-Ru(1)-Ru(3)	141.4(2)
C(12)-Ru(1)-Ru(3)	113.73(18)	C(13)-Ru(1)-Ru(3)	106.0(2)
C(1)-Ru(1)-Ru(3)	50.00(15)	C(2)-Ru(1)-Ru(3)	50.66(15)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	59.095(13)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.817(17)
C(23)-Ru(2)-C(22)	96.4(3)	C(23)-Ru(2)-C(21)	96.1(3)

C(22)-Ru(2)-C(21)	94.9(3)	C(23)-Ru(2)-C(1)	105.7(3)
C(22)-Ru(2)-C(1)	107.1(3)	C(21)-Ru(2)-C(1)	146.6(3)
C(23)-Ru(2)-Ru(1)	155.1(2)	C(22)-Ru(2)-Ru(1)	99.5(2)
C(21)-Ru(2)-Ru(1)	101.4(2)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	51.17(16)
C(23)-Ru(2)-Ru(3)	98.8(2)	C(22)-Ru(2)-Ru(3)	156.5(2)
C(21)-Ru(2)-Ru(3)	101.2(2)	C(1)-Ru(2)-Ru(3)	51.30(17)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.637(16)	C(31)-Ru(3)-C(33)	91.9(3)
C(31)-Ru(3)-C(32)	95.4(3)	C(33)-Ru(3)-C(32)	98.8(3)
C(31)-Ru(3)-C(1)	91.5(3)	C(33)-Ru(3)-C(1)	128.6(3)
C(32)-Ru(3)-C(1)	131.7(3)	C(31)-Ru(3)-C(2)	97.4(3)
C(33)-Ru(3)-C(2)	160.2(3)	C(32)-Ru(3)-C(2)	97.6(3)
C(1)-Ru(3)-C(2)	34.1(2)	C(31)-Ru(3)-Au(1)	159.0(2)
C(33)-Ru(3)-Au(1)	70.5(2)	C(32)-Ru(3)-Au(1)	76.72(19)
C(1)-Ru(3)-Au(1)	108.28(15)	C(2)-Ru(3)-Au(1)	102.89(15)
C(31)-Ru(3)-Ru(2)	95.3(2)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	84.9(2)
C(32)-Ru(3)-Ru(2)	168.47(19)	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	43.74(15)
C(2)-Ru(3)-Ru(2)	76.88(15)	Au(1)-Ru(3)-Ru(2)	94.466(17)
C(31)-Ru(3)-Ru(1)	141.2(2)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	112.6(2)
C(32)-Ru(3)-Ru(1)	109.1(2)	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	49.69(15)
C(2)-Ru(3)-Ru(1)	50.97(15)	Au(1)-Ru(3)-Ru(1)	59.160(14)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.546(16)		

Tabla A.3 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **32**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1295(5)	3009(3)	3247(4)	42.6(13)
C(2)	1764(5)	2345(4)	3523(4)	44.7(13)
C(3)	2078(6)	1819(4)	4280(4)	58.2(17)
C(4)	2127(7)	2149(6)	5088(5)	87(3)
C(5)	2360(10)	1046(4)	4202(6)	134(5)
C(11)	3431(6)	3686(4)	3894(4)	55.7(16)
C(12)	3207(5)	3737(4)	2133(4)	51.9(15)
C(13)	3899(5)	2285(5)	3159(4)	57.6(17)
C(21)	813(6)	4256(4)	1267(5)	64.7(19)
C(22)	1253(6)	4801(4)	2994(5)	64.9(18)
C(23)	-631(6)	3968(4)	2218(5)	65.8(19)
C(31)	-491(6)	2029(5)	2224(5)	62.9(18)
C(32)	1201(5)	1150(4)	1966(5)	57.5(16)
C(33)	262(6)	2496(4)	891(5)	60.0(18)
C(41)	2340(6)	3559(4)	-573(5)	69(2)
C(42)	3229(5)	3089(4)	-327(4)	50.2(15)
C(43)	4168(7)	3354(5)	-412(6)	81(2)
C(44)	4198(9)	4103(6)	-766(7)	105(3)
C(45)	3307(9)	4552(5)	-1011(6)	93(3)
C(46)	2401(8)	4289(5)	-918(6)	82(2)
C(51)	4412(5)	1689(4)	461(4)	45.6(13)
C(52)	4755(6)	1238(4)	-112(5)	69(2)
C(53)	5730(7)	878(5)	152(6)	83(2)
C(54)	6383(6)	950(5)	1001(7)	90(3)
C(55)	6066(6)	1410(6)	1568(5)	87(3)
C(56)	5086(6)	1775(5)	1302(4)	66.0(19)
C(61)	2255(5)	1565(4)	-724(4)	48.1(14)
C(62)	2074(6)	1742(5)	-1584(4)	65.0(19)
C(63)	1398(7)	1257(5)	-2243(5)	76(2)
C(64)	946(6)	615(5)	-2006(5)	76(2)
C(65)	1133(6)	433(5)	-1150(5)	77(2)
C(66)	1771(6)	900(4)	-501(5)	66.2(19)
Au(1)	2457.4(1)	2317.6(1)	1319.9(1)	41.5(1)
O(11)	3802(5)	4074(3)	4497(4)	90.2(18)
O(12)	3485(4)	4159(3)	1703(3)	73.4(14)
O(13)	4549(5)	1830(4)	3324(4)	103(2)
O(21)	839(5)	4484(4)	601(4)	106(2)
O(22)	1499(5)	5363(3)	3377(5)	101(2)
O(23)	-1515(5)	4033(4)	2114(4)	99(2)
O(31)	-1317(5)	1919(4)	2277(4)	101(2)
O(32)	1340(5)	501(3)	1878(4)	90.8(18)
O(33)	-140(5)	2641(4)	172(3)	91.5(18)
P(1)	3107.2(13)	2144.6(9)	165.6(10)	43.6(3)
Ru(1)	2779.1(4)	3053.8(3)	2910.5(3)	38.3(1)
Ru(2)	831.1(4)	3849.1(3)	2392.4(3)	44.5(1)
Ru(3)	870.2(4)	2229.3(3)	2099.8(3)	39.6(1)

Tabla A.4 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto



Fórmula empírica	$\text{C}_{32} \text{H}_{24} \text{Au} \text{O}_9 \text{P} \text{Ru}_3 \text{Si}$	
Peso molecular	1111.75	
Tamaño del cristal	0.25 x 0.19 x 0.09 mm	
Forma y color del cristal	Prisma naranja	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 12.3295(2) \text{ \AA}$ $b = 10.1494(2) \text{ \AA}$ $c = 15.1613(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 102.2140(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$1854.29(6) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.991 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	5.265 mm^{-1}	
F(000)	1056	
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega\text{-}\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	6.80 to 54.96°	
Intervalo de índices	$-15 \leq h \leq 15$ $-13 \leq k \leq 11$ $-19 \leq l \leq 19$	
Reflexiones colectadas	26096	
Reflexiones independientes	4430 ($R_{\text{int}} = 0.0865$)	
Reflexiones observadas	4020 ($F > 4\sigma(F)$)	
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	4430 / 1 / 391	
Relación de datos - parámetros	11.3 : 1 ($10.3 : 1 [F > 4\sigma(F)]$)	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	$R_1 = 0.0335$, $wR_2 = 0.0770$	
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0800$	
Bondad del ajuste F^2	1.047	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	0.709 y -1.089 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabla A.5 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **33**.

C(2)-C(1)	1.335(13)	C(2)-Si(1)	1.849(10)
C(2)-Ru(1)	2.259(10)	C(2)-Ru(3)	2.267(9)
C(1)-Ru(2)	1.937(9)	C(1)-Ru(1)	2.171(9)
C(1)-Ru(3)	2.191(9)	C(4)-Si(1)	1.820(14)
C(4)-H(4A)	0.9600	C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600	C(5)-Si(1)	1.854(13)
C(5)-H(5A)	0.9600	C(5)-H(5B)	0.9600
C(5)-H(5C)	0.9600	C(6)-Si(1)	1.897(17)
C(6)-H(6A)	0.9600	C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600	C(11)-O(11)	1.110(15)
C(11)-Ru(1)	1.921(11)	C(12)-O(12)	1.126(13)
C(12)-Ru(1)	1.903(10)	C(13)-O(13)	1.165(14)
C(13)-Ru(1)	1.891(12)	C(31)-O(31)	1.139(13)
C(31)-Ru(3)	1.914(10)	C(32)-O(32)	1.123(11)
C(32)-Ru(3)	1.916(9)	C(33)-O(33)	1.133(14)
C(33)-Ru(3)	1.913(11)	C(21)-O(21)	1.144(14)
C(21)-Ru(2)	1.889(11)	C(22)-O(22)	1.109(13)
C(22)-Ru(2)	1.937(10)	C(23)-O(23)	1.134(13)
C(23)-Ru(2)	1.891(11)	C(41)-C(42)	1.3900
C(41)-C(46)	1.3900	C(41)-P(1)	1.796(8)
C(42)-C(43)	1.3900	C(42)-H(42)	0.9300
C(43)-C(44)	1.3900	C(43)-H(43)	0.9300
C(44)-C(45)	1.3900	C(44)-H(44)	0.9300
C(45)-C(46)	1.3900	C(45)-H(45)	0.9300
C(46)-H(46)	0.9300	C(51)-C(52)	1.3900
C(51)-C(56)	1.3900	C(51)-P(1)	1.808(7)
C(52)-C(53)	1.3900	C(52)-H(52)	0.9300
C(53)-C(54)	1.3900	C(53)-H(53)	0.9300
C(54)-C(55)	1.3900	C(54)-H(54)	0.9300
C(55)-C(56)	1.3900	C(55)-H(55)	0.9300
C(56)-H(56)	0.9300	C(61)-C(62)	1.3900
C(61)-C(66)	1.3900	C(61)-P(1)	1.832(8)
C(62)-C(63)	1.3900	C(62)-H(62)	0.9300
C(63)-C(64)	1.3900	C(63)-H(63)	0.9300
C(64)-C(65)	1.3900	C(64)-H(64)	0.9300
C(65)-C(66)	1.3900	C(65)-H(65)	0.9300
C(66)-H(66)	0.9300	Au(1)-P(1)	2.305(2)
Au(1)-Ru(1)	2.7585(7)	Au(1)-Ru(3)	2.7660(7)
Ru(1)-Ru(2)	2.8061(10)	Ru(1)-Ru(3)	2.8530(9)
Ru(3)-Ru(2)	2.8098(9)		
C(1)-C(2)-Si(1)	144.3(8)	C(1)-C(2)-Ru(1)	68.9(6)
Si(1)-C(2)-Ru(1)	132.6(5)	C(1)-C(2)-Ru(3)	69.5(6)
Si(1)-C(2)-Ru(3)	134.8(5)	Ru(1)-C(2)-Ru(3)	78.1(3)
C(2)-C(1)-Ru(2)	155.6(8)	C(2)-C(1)-Ru(1)	76.1(6)
Ru(2)-C(1)-Ru(1)	86.0(4)	C(2)-C(1)-Ru(3)	75.7(5)
Ru(2)-C(1)-Ru(3)	85.6(4)	Ru(1)-C(1)-Ru(3)	81.7(3)
Si(1)-C(4)-H(4A)	109.5	Si(1)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	Si(1)-C(4)-H(4C)	109.5

H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
Si(1)-C(5)-H(5A)	109.5	Si(1)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	Si(1)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
Si(1)-C(6)-H(6A)	109.5	Si(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	Si(1)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
O(11)-C(11)-Ru(1)	179.0(14)	O(12)-C(12)-Ru(1)	177.9(13)
O(13)-C(13)-Ru(1)	175.8(8)	O(31)-C(31)-Ru(3)	173.9(9)
O(32)-C(32)-Ru(3)	178.8(10)	O(33)-C(33)-Ru(3)	178.7(11)
O(21)-C(21)-Ru(2)	179.1(11)	O(22)-C(22)-Ru(2)	176.9(10)
O(23)-C(23)-Ru(2)	178.3(11)	C(42)-C(41)-C(46)	120.0
C(42)-C(41)-P(1)	119.4(7)	C(46)-C(41)-P(1)	120.6(7)
C(43)-C(42)-C(41)	120.0	C(43)-C(42)-H(42)	120.0
C(41)-C(42)-H(42)	120.0	C(42)-C(43)-C(44)	120.0
C(42)-C(43)-H(43)	120.0	C(44)-C(43)-H(43)	120.0
C(43)-C(44)-C(45)	120.0	C(43)-C(44)-H(44)	120.0
C(45)-C(44)-H(44)	120.0	C(46)-C(45)-C(44)	120.0
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(45)-C(46)-C(41)	120.0	C(45)-C(46)-H(46)	120.0
C(41)-C(46)-H(46)	120.0	C(52)-C(51)-C(56)	120.0
C(52)-C(51)-P(1)	119.1(6)	C(56)-C(51)-P(1)	120.9(6)
C(51)-C(52)-C(53)	120.0	C(51)-C(52)-H(52)	120.0
C(53)-C(52)-H(52)	120.0	C(54)-C(53)-C(52)	120.0
C(54)-C(53)-H(53)	120.0	C(52)-C(53)-H(53)	120.0
C(53)-C(54)-C(55)	120.0	C(53)-C(54)-H(54)	120.0
C(55)-C(54)-H(54)	120.0	C(56)-C(55)-C(54)	120.0
C(56)-C(55)-H(55)	120.0	C(54)-C(55)-H(55)	120.0
C(55)-C(56)-C(51)	120.0	C(55)-C(56)-H(56)	120.0
C(51)-C(56)-H(56)	120.0	C(62)-C(61)-C(66)	120.0
C(62)-C(61)-P(1)	118.1(5)	C(66)-C(61)-P(1)	121.8(5)
C(63)-C(62)-C(61)	120.0	C(63)-C(62)-H(62)	120.0
C(61)-C(62)-H(62)	120.0	C(64)-C(63)-C(62)	120.0
C(64)-C(63)-H(63)	120.0	C(62)-C(63)-H(63)	120.0
C(63)-C(64)-C(65)	120.0	C(63)-C(64)-H(64)	120.0
C(65)-C(64)-H(64)	120.0	C(64)-C(65)-C(66)	120.0
C(64)-C(65)-H(65)	120.0	C(66)-C(65)-H(65)	120.0
C(65)-C(66)-C(61)	120.0	C(65)-C(66)-H(66)	120.0
C(61)-C(66)-H(66)	120.0	P(1)-Au(1)-Ru(1)	149.10(7)
P(1)-Au(1)-Ru(3)	148.58(7)	Ru(1)-Au(1)-Ru(3)	62.18(2)
C(41)-P(1)-C(51)	104.3(5)	C(41)-P(1)-C(61)	106.6(5)
C(51)-P(1)-C(61)	103.7(5)	C(41)-P(1)-Au(1)	109.9(4)
C(51)-P(1)-Au(1)	114.3(3)	C(61)-P(1)-Au(1)	117.0(3)
C(13)-Ru(1)-C(12)	89.9(5)	C(13)-Ru(1)-C(11)	98.3(6)
C(12)-Ru(1)-C(11)	96.9(5)	C(13)-Ru(1)-C(1)	133.0(5)
C(12)-Ru(1)-C(2)	91.2(4)	C(11)-Ru(1)-C(1)	128.1(5)
C(13)-Ru(1)-C(1)	166.6(5)	C(12)-Ru(1)-C(2)	95.7(4)
C(11)-Ru(1)-C(1)	93.1(5)	C(1)-Ru(1)-C(2)	35.0(3)
C(13)-Ru(1)-Au(1)	70.3(3)	C(12)-Ru(1)-Au(1)	159.2(4)
C(11)-Ru(1)-Au(1)	80.3(4)	C(2)-Ru(1)-Au(1)	106.8(3)
C(1)-Ru(1)-Au(1)	105.0(2)	C(13)-Ru(1)-Ru(2)	89.8(4)
C(12)-Ru(1)-Ru(2)	96.6(4)	C(11)-Ru(1)-Ru(2)	164.2(3)

C(1)-Ru(1)-Ru(2)	43.5(2)	C(1)-Ru(1)-Ru(2)	77.5(2)
Au(1)-Ru(1)-Ru(2)	89.74(3)	C(13)-Ru(1)-Ru(3)	118.6(3)
C(12)-Ru(1)-Ru(3)	140.4(4)	C(11)-Ru(1)-Ru(3)	104.7(3)
C(1)-Ru(1)-Ru(3)	49.5(2)	C(2)-Ru(1)-Ru(3)	51.1(2)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	59.036(19)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.53(2)
C(33)-Ru(3)-C(31)	98.8(5)	C(33)-Ru(3)-C(32)	94.0(4)
C(31)-Ru(3)-C(32)	92.5(4)	C(33)-Ru(3)-C(1)	131.6(4)
C(31)-Ru(3)-C(1)	128.8(4)	C(32)-Ru(3)-C(1)	92.4(4)
C(33)-Ru(3)-C(2)	96.8(4)	C(31)-Ru(3)-C(2)	162.4(4)
C(32)-Ru(3)-C(2)	94.4(4)	C(1)-Ru(3)-C(2)	34.8(3)
C(33)-Ru(3)-Au(1)	79.1(3)	C(31)-Ru(3)-Au(1)	70.7(3)
C(32)-Ru(3)-Au(1)	160.4(3)	C(1)-Ru(3)-Au(1)	106.0(2)
C(2)-Ru(3)-Au(1)	104.6(3)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	165.6(3)
C(31)-Ru(3)-Ru(2)	85.6(3)	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	99.6(3)
C(1)-Ru(3)-Ru(2)	43.4(2)	C(2)-Ru(3)-Ru(2)	77.3(2)
Au(1)-Ru(3)-Ru(2)	89.51(2)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	106.7(3)
C(31)-Ru(3)-Ru(1)	116.2(3)	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	140.6(3)
C(1)-Ru(3)-Ru(2)	48.8(2)	C(2)-Ru(3)-Ru(1)	50.8(3)
Au(1)-Ru(3)-Ru(1)	58.779(19)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.40(2)
C(21)-Ru(2)-C(23)	95.8(5)	C(21)-Ru(2)-C(22)	97.0(5)
C(23)-Ru(2)-C(22)	95.1(4)	C(21)-Ru(2)-C(1)	107.7(4)
C(23)-Ru(2)-C(1)	107.0(4)	C(22)-Ru(2)-C(1)	144.5(4)
C(21)-Ru(2)-Ru(1)	155.3(3)	C(23)-Ru(2)-Ru(1)	101.7(4)
C(22)-Ru(2)-Ru(1)	98.6(3)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	50.5(3)
C(21)-Ru(2)-Ru(3)	97.0(3)	C(23)-Ru(2)-Ru(3)	157.2(4)
C(22)-Ru(2)-Ru(3)	101.9(3)	C(1)-Ru(2)-Ru(3)	51.0(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.06(2)	C(4)-Si(1)-C(2)	110.1(6)
C(4)-Si(1)-C(5)	110.8(6)	C(2)-Si(1)-C(5)	107.1(5)
C(4)-Si(1)-C(6)	109.3(11)	C(2)-Si(1)-C(6)	108.2(7)
C(5)-Si(1)-C(6)	111.2(10)		

Tabla A.6 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **33**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	957(8)	10290(9)	2537(6)	45.1(19)
C(2)	665(8)	9086(9)	2753(6)	48(2)
C(4)	192(17)	6464(13)	3516(10)	96(5)
C(5)	1274(14)	6623(12)	1906(10)	87(4)
C(6)	2563(16)	7446(19)	3805(19)	156(11)
C(11)	-1602(10)	8466(12)	1581(8)	63(3)
C(12)	45(10)	9478(13)	684(7)	65(3)
C(13)	-1623(8)	11090(16)	848(6)	61(2)
C(21)	1788(9)	13108(11)	3072(7)	58(2)
C(22)	-373(8)	13523(11)	1961(6)	52(2)
C(23)	1366(10)	12465(12)	1231(7)	63(3)
C(31)	-679(8)	12268(11)	3845(6)	50(2)
C(32)	1163(8)	10722(10)	4503(6)	50(2)
C(33)	-901(9)	9456(13)	4117(7)	55(2)
C(41)	-4479(8)	10906(12)	3431(6)	70(3)
C(42)	-5305(13)	11552(15)	3760(13)	260(03)
C(43)	-5662(18)	11050(02)	4503(15)	360(04)
C(44)	-5194(18)	9900(02)	4917(10)	193(17)
C(45)	-4367(14)	9257(19)	4588(10)	310(03)
C(46)	-4010(10)	9758(15)	3845(9)	189(16)
C(51)	-5024(7)	10880(12)	1511(5)	73(3)
C(52)	-4942(9)	11231(18)	641(6)	142(10)
C(53)	-5689(13)	10720(02)	-97(5)	190(17)
C(54)	-6518(13)	9860(02)	34(9)	175(14)
C(55)	-6600(12)	9512(15)	903(11)	201(16)
C(56)	-5853(10)	10020(14)	1642(8)	132(8)
C(61)	-4368(6)	13318(7)	2417(6)	63(3)
C(62)	-3530(5)	14193(9)	2794(6)	78(4)
C(63)	-3758(8)	15531(8)	2825(6)	96(4)
C(64)	-4823(9)	15995(8)	2477(7)	104(4)
C(65)	-5661(7)	15121(11)	2100(8)	132(8)
C(66)	-5433(5)	13782(10)	2070(7)	107(6)
Au(1)	-2222.4(2)	10978.5(5)	2507.4(2)	46.5(1)
O(11)	-2144(12)	7589(12)	1556(9)	118(4)
O(12)	458(8)	9225(14)	110(6)	103(4)
O(13)	-2187(8)	11762(12)	319(6)	92(3)
O(21)	2432(9)	13707(12)	3566(8)	97(3)
O(22)	-1039(8)	14275(10)	1802(6)	76(2)
O(23)	1772(10)	12644(13)	637(7)	108(4)
O(31)	-950(8)	13242(9)	4105(6)	76(2)
O(32)	1901(7)	10794(12)	5081(5)	82(2)
O(33)	-1381(8)	8773(11)	4486(7)	90(3)
P(1)	-4042(2)	11556(3)	2460.1(18)	54.8(6)
Ru(1)	-646.1(6)	9973.3(7)	1643.8(4)	41.6(1)
Ru(2)	728.4(6)	12139.4(7)	2240.0(5)	42.1(1)
Ru(3)	-91.8(5)	10639.2(6)	3513.5(4)	37.9(1)
Si(1)	1161(3)	7378(3)	2996(2)	58.7(7)

Tabla A.7. Tabla comparativa de las bandas de vibración en la región carbonílica para los compuestos **21**, **23**, **32** – **35**.

IR $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) *					
Compuesto 21	Compuesto 23	Compuesto 32	Compuesto 33	Compuesto 34	Compuesto 35
2090 (m)	2074 (m)	2072 (f)	2071 (m),	2094 (m)	2092 (m)
2036 (mf)	2051 (f)	2030 (mf)	2021 (mf),	2064 (mf)	2065 (f)
2006 (mf)	2036 (mf)	1986 (mf)	1982 (mf).	2029 (mf)	2036 (mf)
1987 (f, h)	1996 (mf)				2022 (mf)
1960 (f, h)	1968 (m)				1995(mf, a)
					1955 (f, a)
					1935 (d, h)
					1820 (f)

Tabla A.8. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ¹H para los compuestos **21**, **32** – **35**.

Espectroscopía de RMN de ¹ H δ (ppm) **			
Compuesto 21	Compuesto 32	Compuesto 33	¹ J _{H-13C} (Hz) [¹ Δ _{H-13/12C}] (ppb) { ² J _{H-29Si} } (Hz)
7.47(m) (Ph)	7.47(m), (15H),(Ph) 5.26(s), (1H), (CH _{2cis}) 5.14(m), (1H), (CH _{2trans}) ⁴ J _{H-1H} = 1.7 Hz 2.15(s), (3H), (CH ₃)	7.47(m), (Ph) 0.32(s), (CH ₃)	119.9 [-2.7] {6.6} {13.2}
2-metil-1-buten-3-ino	Compuesto 34	compuesto 35	¹ J _{H-13C} (Hz) [¹ Δ _{H-13/12C}] (ppb) { ² J _{H-29Si} } (Hz)
5.30 (CH _{2cis}) 5.21 (CH _{2trans}) 2.80 (CH) 1.82 (CH ₃)	9.79(s), (1H), (CH) 4.81(s), (1H), (CH _{2cis}) 4.53(m), (1H), (CH _{2trans}) ⁴ J _{H-1H} = 1.1 Hz 2.04(s), (3H), (CH ₃)	7.58(s), (1H), (CH) 0.04(s), (9H), (CH ₃)	119.3 [-1.4] {6.7}

Tabla A.9. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ^{13}C para los compuestos **21**, **32** – **35**.

Espectroscopía de RMN de ^{13}C δ (ppm) **			
Compuesto 21	$^n\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}$ (Hz)	Compuesto 32	$^n\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}$ (Hz)
208.4(s) (CO(5))		172.9(s), (C_α)	
205.0(s) (CO(6))		139.0(s), (C_2)	
203.6(s) (CO(1, 3))	$^3\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 2.3$	134.0(d), (C_o)	$^2\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 14.6$
196.0(d) (CO(2))	$^3\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 13.8$	131.3(d), (C_p)	$^4\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 2.3$
194.2(s) (CO(4))		131.0(d), (C_i)	$^1\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 48.3$
191.2(s) (CO(1, 3))	$^3\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 2.3$	129.2(d), (C_m)	$^3\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 10.8$
134.0(d) (C_o)	$^2\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 14.6$	117.9(s), (CH_2)	
131.3(d) (C_p)	$^4\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 2.3$	102.7(s), (C_β)	
131.0(d) (C_i)	$^1\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 46.9$	26.7(s), (CH_3)	
129.2(d) (C_m)	$^3\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 10.8$		
Compuesto 33	$^n\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}}$ (Hz)	Compuesto 34	Compuesto 35
184.5 (s)		197.9(s) (CO)	200.0(s) (CO)
134.0 (d), (C_o)	$^2\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 14.6$	197.4(s) (CO)	154.4(s) (CH)
131.3 (d), (C_p)	$^4\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 2.3$	191.5(s) (CO)	116.2(s) (C_β)
131.2 (d), (C_i)	$^1\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 48.4$	191.1(s) (C_β)	2.4(s) (CH_3)
129.2 (d), (C_m)	$^3\text{J}_{13\text{C}-31\text{P}} = 10.8$	189.1(s) (CO)	
83.0 (s)		160.1(s) (C_3)	
1.6 (s)		154.6(s) (CH)	
		111.0(s) (CH_2)	
		23.4(s) (CH_3)	

* En película de CsI.

** En CDCl_3 .

Tabla A.10. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ^{31}P para los compuestos **21**, **32** y **33**.

Espectroscopía de RMN de ^{31}P δ (ppm) **			
[AuClPPh ₃]	Compuesto 21	Compuesto 32	Compuesto 33
33.8 (s)	71.2 (s)	61.7 (s)	62.3 (s)
$^1\text{J}_{31\text{P}-13\text{C}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{31\text{P}-13\text{C}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{31\text{P}-13\text{C}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{31\text{P}-13\text{C}}$ (Hz)
$[\Delta_{31\text{P}-13/12\text{C}}]$ (ppb)	$[\Delta_{31\text{P}-13/12\text{C}}]$ (ppb)	$[\Delta_{31\text{P}-13/12\text{C}}]$ (ppb)	$[\Delta_{31\text{P}-13/12\text{C}}]$ (ppb)
62.4	46.9	48.3	41.6
[-42.9]	[-42.8]	[-31.0]	[-42.9]

Tabla A.11. Tabla comparativa de la caracterización por RMN de ^{29}Si para los compuestos **33** y **35**.

Espectroscopía de RMN de ^{29}Si δ (ppm) **	
Compuesto 33	compuesto 35
0.8(s)	13.0(s)
$^1\text{J}_{29\text{Si}-1\text{H}}$ (Hz)	
6.6	
13.2	

* En película de CsI.

** En CDCl_3 .