



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

**SÍNTESIS Y ESTUDIOS DE REACTIVIDAD DE
CÚMULOS DE RUTENIO Y OSMIO QUE
CONTIENEN FOSFINAS BIDENTADAS CON
APLICACIÓN POTENCIAL EN PROCESOS
CATALÍTICOS EN FASE HOMOGÉNEA**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTORA EN QUÍMICA

PRESENTA:

L. en Q. BERENICE AYDÉE ORDÓÑEZ FLORES.

DIRECTORES: Dra. GLORIA SÁNCHEZ CABRERA
Dr. FRANCISCO JAVIER ZUNO CRUZ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DIRECCIÓN

M. en A. JULIO CESAR LEINES MEDECIGO
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante del *Doctorado en Química C. L. en Q. Berenice Aydée Ordoñez Flores*, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis y estudios de reactividad de cúmulos de Rutenio y Osmio que contienen fosfinas bidentadas con aplicación potencial en procesos catalíticos en fase homogénea**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemi Andrade López
SECRETARIO: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
PRIMER VOCAL: Dra. Gloria Sánchez Cabrera
SUPLENTE: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

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

A T E N T A M E N T E
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Mineral de la Reforma, Hgo., 9 de Diciembre 2010
DIRECTOR

M. en C. OCTAVIO CASTILLO ACOSTA



El presente trabajo fue realizado en los laboratorios del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y el Dr. Francisco Javier Zuno, y con colaboración de la Dra. Erika Martín Arrieta, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Esta tesis se realizó con el apoyo financiero de los siguientes proyectos:

Síntesis enantioselectiva de aminoácidos, aminas y alcoholes, mediante hidrogenación catalítica con complejos organometálicos quirales. UAEH-DIP-ICBI-AAQ219.

Síntesis y estudios de reactividad de cúmulos de rutenio y osmio que contienen aminas y fosfinas quirales con posible aplicación en catálisis asimétrica. Apoyos integrales para la formación de doctores en ciencias. CONACYT I0006-2006-01.

Obtención de aminoderivados y su aplicación en la síntesis de complejos metálicos de los grupos 8-12 con potencial actividad catalítica en transformaciones orgánicas selectas. CONACYT-CIENCIA BÁSICA-84453.

Estudio de las interacciones de aminas y fosfinas bidentadas con complejos mononucleares de Ti, V, Cr y polinucleares de Ru y Os con potencial aplicación en procesos de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración. CONACYT-Ciencia Básica/CB-2008-01-106849.

Además se agradece el apoyo financiero para la realización de una estancia de investigación en el Departamento de Química de la Universidad de Indiana, Bloomington, E.U.A. 2008 del proyecto:

Estudios de las interacciones de arilóxidos, tioarilóxidos y derivados piridínicos con complejos mononucleares de Ti y Mo y cúmulos de Ru y Os con posible aplicación en procesos de hidrodeshidrogenación. Proyecto bilateral CONACYT-NSF. J110.390/2006 y J110.362/2007.

Partes de este trabajo fueron presentadas en los siguientes eventos académicos:

1. “45 Congreso Mexicano de Química”. Hidrogenación asimétrica asistida por cúmulos de rutenio y osmio que contienen fosfinas quirales. Gloria Sánchez Cabrera* Berenice Aydée Ordóñez Flores, Francisco Javier Zuno Cruz, Erika Martin. Quintana Roo, México, del 18 al 22 de Septiembre de 2010. *Bol. Soc. Quim. Mex.*, 2010, 4, 66.
2. “44 Congreso Mexicano de Química”. Reacciones de hidrogenación catalítica promovida por cúmulos de rutenio con ligantes que contienen átomos donadores del grupo 5. B. A. Ordoñez Flores, M. G. Hernández Cruz, G. Sánchez Cabrera, F. J. Zuno Cruz y A. Guevara Lara. Puebla, Pue. México. 26 al 30 de Septiembre de 2009. *Bol. Soc. Quim. Mex.*, 2009, 3, 95.
3. “Cuarto Encuentro de Química Inorgánica, 2009”. Síntesis y estudios de reactividad de cúmulos trinucleares de Ru y Os con la fosfina quiral *S,S*-CHIRAPHOS. B. A. Ordóñez Flores, G. Sánchez Cabrera*, F. J. Zuno Cruz. Toluca, Estado de México. México. 19 al 21 de Agosto de 2009.
4. “42 Congreso Mexicano de Química”. Estudios de Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\eta^2\text{-}(+)\text{-}(\text{P}(\text{PH})_2\text{CH}_2\text{CHO})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)]$ y evidencia de interacción agóstica C–H–Ru. B. A. Ordoñez Flores, G. Sánchez Cabrera y F. J. Zuno Cruz. Guadalajara, Jal. México. 22 al 26 de Septiembre de 2007. *Bol. Soc. Quim. Mex.*, 2007, 1, 101.
5. “Tercer Encuentro de Química Inorgánica, 2007”. Estudios de reactividad de cúmulos de rutenio y osmio con la fosfina quiral diop. B. A. Ordoñez Flores, G. Sánchez Cabrera*, F. J. Zuno Cruz. Guanajuato, Gto. México. 15 al 17 de Agosto de 2007.

El siguiente trabajo ha generado hasta el momento de su presentación las siguientes publicaciones:

Reactivity of $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ and $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ with 4-mercaptopyridine. X-ray structure of $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ and $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$. Gloria Sánchez-Cabrera, Francisco J. Zuno-Cruz, Berenice A. Ordóñez-Flores, María J. Rosales-Hoz, Marco A. Leyva J. *Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2138.

Synthesis of homo- and heteronuclear ruthenium-gold clusters with diphosphine and thiolato bridged ligands. Single crystal molecular structure of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ and $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-dppe})]$. María G. Hernández-Cruz, Gloria Sánchez-Cabrera, Micaela Hernández-Sandoval, Marco A. Leyva, María J. Rosales-Hoz, Berenice A. Ordoñez-Flores, Verónica Salazar, Alfredo Guevara Lara, Francisco J. Zuno-Cruz. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, aceptado

Dedicatoria

A Dios:

Por permitirme esta hermosa vida que ha llenado de ángeles, por ser el único que esta cuando todas las personas se han marchado.

A mi mamá Julieta:

Poque a pesar de los tropiezos siempre corres a levantarme, porque tienes el abrazo más cálido y la sonrisa que lo cura todo. Por ser un ángel.

A mi hermana Claudia:

Porque siempre crees en mí, porque en este mundo no pudo haber tocado mejor amiga y hermana, porque me consientes y escuchas, por las interminables horas de charlas.

A mi papá:

Por cada domingo de fútbol, por cada nueva frase y locura, por apoyarme.

A Israel:

Porque confías en mí y me amas a pesar del tiempo, la distancia y los defectos. Porque el "23" y yo nos parecemos.

Agradezco a la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y al Dr. Francisco J. Zuno C. por permitirme ser partícipe de este bello proyecto, por tener confianza en mí, por seguir siendo parte fundamental de mi formación. Por todas sus aportaciones tanto laborales como personales. Siempre los voy a llevar conmigo.

Agradecimientos

A Dios por darme la capacidad y fuerza necesarias para culminar este trabajo.

A mis padres y hermana por todo lo humanamente posible que han podido darme.

A mi segunda familia: Sandra, Zefe y Adriana.

A los sinodales por sus valiosos comentarios y observaciones hechas a este trabajo.

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

A la Dra. Erika Martin A. por el apoyo brindado en los experimentos de hidrogenación asimétrica, así como todos sus consejos.

Al Dr. Alfredo Guevara L. por el apoyo brindado para llevar a cabo los experimentos de hidrogenación de alquinos.

Al Dr. Daniel Mindiola por recibirme y apoyarme en la estancia realizada en la Universidad de Indiana. A la Dra. Maren Pink por sus consejos, ayuda y alojamiento durante dicha estancia.

A Yola y Clau por su apoyo en los equipos de IR y CG.

A cada uno de los doctores del CIQ porque han tenido un gran impacto en mi formación académica y personal.

A mis amigos Lupita, Ismael, Yaneth, Jonathan, Dulce, Felipe, Irma y Alida por los increíbles momentos que pasamos y por volver mi vida más relajada de vez en cuando.

A mis compañeros del laboratorio por hacer el trabajo más llevadero, Lupita, Mica, Angélica, Karen, Mel, Mariana, Sonia, Mayra, Martín, Arian, Emilio, Alberto. En el laboratorio 217 a Rodri, Ángela, Alonso y Marlen.

A todas las personas que de alguna forma se han involucrado en este trabajo, se los agradezco, sin ellas no hubiera sido lo mismo.

ÍNDICE

| | |
|-------------------------|-------------|
| ÍNDICE | <i>i</i> |
| ÍNDICE DE COMPUESTOS | <i>viii</i> |
| ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS | <i>xiii</i> |

CAPÍTULO I

Introducción, generalidades y antecedentes

| | |
|--|----|
| 1.1 Introducción. | 1 |
| 1.2 Generalidades. | 2 |
| 1.2.1 Factores termodinámicos y cinéticos. | 2 |
| 1.2.2 Ligantes. | 3 |
| 1.2.2.1 Monóxido de carbono. | 3 |
| 1.2.2.2 Hidruros. | 5 |
| 1.2.2.3 Fosfinas. | 8 |
| 1.3 Reactividad de cúmulos metálicos. | 14 |
| 1.3.1 Reducción. | 14 |
| 1.3.2 Protonación. | 15 |
| 1.3.3 Sustitución. | 17 |
| 1.3.4 Adición oxidativa y eliminación reductiva. | 21 |
| 1.4 Antecedentes | 23 |
| 1.4.1 Tipo de estructuras. | 23 |
| 1.4.2 Cúmulos trinucleares de Rutenio | 26 |
| 1.4.3 Cúmulos trinucleares de Osmio | 35 |
| 1.4.4 Cúmulos tetranucleares de Rutenio | 44 |
| 1.4.5 Aplicación en catálisis homogénea de cúmulos de rutenio y osmio. | 52 |
| 1.4.5.1 Hidrogenación Homogénea de Sustratos Orgánicos. | 52 |
| 1.4.5.2 Hidrogenación enantioselectiva de sustratos proquirales. | 53 |
| 1.4.5.3 Mecanismos | 55 |
| 1.4.5.3 Hidrogenación homogénea por cúmulos metálicos | 55 |
| 1.5 Objetivo general | 66 |
| 1.5.1 Objetivos Particulares | 66 |

CAPÍTULO II

Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a las fosfinas quirales S,S' -DIOP y S,S' -chiraphos.

| | |
|--|-----|
| 2.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a S,S' -DIOP en presencia de Me_3NO : método químico. | 67 |
| 2.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (2). | 69 |
| 2.1.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3). | 73 |
| 2.1.3 Análisis estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3). | 77 |
| 2.1.4 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (4). | 81 |
| 2.2 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a S,S' -DIOP en presencia del catalizador Ph_2CO^- : método catalítico. | 85 |
| 2.3 Activación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de la S,S' -DIOP: método térmico. | 87 |
| 2.3.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{OH})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (5). | 88 |
| 2.3.2 Análisis estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{OH})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (5). | 92 |
| 2.4 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (4) a partir del cúmulo 3. | 97 |
| 2.5 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{OH})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (5). | 98 |
| 2.5.1 A partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. | 98 |
| 2.5.2 A partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3). | 99 |
| 2.6 Estudios de reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3). | 100 |
| 2.6.1 Estudio térmico del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3). | 100 |
| 2.6.2 Hidrogenación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (2). | 101 |
| 2.6.2.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (6). | 102 |
| 2.6.3 Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppe})]$ (7) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3) con el ligante 4-mercaptopiridina (4-pyS). | 104 |
| 2.6.3.1 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{dppe})]$ (7) con 4-pyS. | 104 |
| 2.6.3.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-\text{dppe})]$ (8). | 106 |
| 2.6.3.3 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3) con 4-pyS. | 109 |

| | |
|--|-----|
| 2.6.3.4 Caracterización espectroscópica de [Ru ₃ (CO) ₈ (μ-H)(μ-SC ₅ H ₄ N)(μ-κ ² -S,S'-DIOP)] (9). | 109 |
| 2.7 Reactividad de [Ru ₃ (CO) ₁₂] frente a S,S'-chiraphos en presencia de Me ₃ NO: método químico. | 112 |
| 2.7.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (10). | 113 |
| 2.8 Reactividad de [Ru ₃ (CO) ₁₂] frente a S,S'-chiraphos en presencia del catalizador Ph ₂ CO ⁻ : método catalítico. | 116 |
| 2.8.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₃ (CO) ₈ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos) ₂] (11). | 117 |
| 2.9 Síntesis del cúmulo [Ru ₃ (CO) ₈ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos) ₂] (11) a partir de 10 . | 118 |
| 2.10 Estudios de reactividad del cúmulo [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (10). | 120 |
| 2.10.1 Estudio térmico del cúmulo [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (10). | 120 |
| 2.10.2 Hidrogenación térmica del cúmulo [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (10). | 121 |
| 2.10.2.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-H) ₂ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (12). | 122 |
| 2.10.3 Reacción del cúmulo [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (10) con 4-pyS | 124 |
| 2.10.3.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-H)(μ-SC ₅ H ₄ N)(μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (13). | 125 |

CAPÍTULO III

Reactividad del cúmulo [Os₃(CO)₁₂] frente a las fosfinas quirales S,S'-DIOP y S,S'-chiraphos.

| | |
|---|-----|
| 3.1 Reactividad de [Os ₃ (CO) ₁₂] frente a S,S'-DIOP en presencia de Me ₃ NO: método químico. | 127 |
| 3.1.1 Caracterización espectroscópica de [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-DIOP)] (15). | 129 |
| 3.2 Reactividad de [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₁₀] (16) frente a S,S'-DIOP. | 132 |
| 3.2.1 Caracterización espectroscópica de [Os ₃ (H)(μ-H)(CO) ₉ (μ-κ ² -S,S'-DIOP)] (17). | 135 |
| 3.2.2 Caracterización espectroscópica de [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₈ (μ-κ ² -S,S'-DIOP)] (18). | 138 |
| 3.3 Estudios de reactividad del cúmulo [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-DIOP)] (15). | 141 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.1 Reactividad de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (14) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-DIOP})]$ (15) con el ligante 4-pyS. | 141 |
| 3.3.2 Reacción del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (14) con 4-pyS. | 141 |
| 3.3.2.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (19). | 142 |
| 3.3.3 Reacción del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-DIOP})]$ (15) con 4-pys. | 144 |
| 3.4 Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a $\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos}$ en presencia de Me_3NO | 145 |
| 3.4.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (20) | 146 |
| 3.4.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (21). | 147 |
| 3.5 Estudio térmico de la mezcla de cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (20) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (21). | 151 |
| 3.5.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\kappa^2-\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (22). | 152 |
| 3.5.2 Caracterización espectroscópica de los compuestos isoméricos $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu-\kappa^2-\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (23) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu-\kappa^2-\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (24). | 157 |
| 3.6 Reactividad de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ frente a $\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos}$. | 160 |
| 3.6.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (25). | 161 |
| 3.7 Estudios de reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (21). | 164 |
| 3.7.1 Estudio térmico del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (21). | 164 |
| 3.7.2 Hidrogenación térmica del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (21). | 164 |
| 3.7.3 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (21) con 4-pyS. | 164 |
| 3.7.3.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos})]$ (26). | 165 |

CAPÍTULO IV

Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ frente a las fosfinas quirales $\text{S},\text{S}'\text{-DIOP}$ y $\text{S},\text{S}'\text{-chiraphos}$.

| | |
|---|-----|
| 4.1 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (27) frente a $\text{S},\text{S}'\text{-DIOP}$ en presencia del catalizador Ph_2CO^- : método catalítico. | 167 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| 4.1.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₀ (κ ² -S,S'-DIOP)] (28). | 169 |
| 4.1.2 Caracterización espectroscópica de [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-DIOP)] (29). | 170 |
| 4.1.3 Caracterización espectroscópica de [{Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-DIOP) } ₂] (30). | 171 |
| 4.2 Reactividad de [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₂] (27) frente a S,S'-chiraphos en presencia de Me ₃ NO: método químico. | 176 |
| 4.2.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -S,S'-chiraphos)] (31). | 179 |
| 4.2.2 Caracterización espectroscópica de [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₀ (κ ² -S,S'-chiraphos)] (32). | 180 |
| 4.3 Reactividad de [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₂] (27) frente a S,S'-chiraphos en presencia del catalizador Ph ₂ CO ⁻ : método catalítico. | 182 |
| 4.4 Síntesis del cúmulo [Ru ₄ (μ-H) ₃ (μ-AuPPh ₃)(CO) ₁₂] (34) | 184 |
| 4.4.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₄ (μ-H) ₃ (CO) ₁₂ (μ-AuPPh ₃)] (34). | 185 |
| 4.5 Reactividad de [Ru ₄ (μ-H) ₃ (CO) ₁₂ (μ-AuPPh ₃)] (34) frente a S,S'-DIOP en presencia de Me ₃ NO. | 186 |
| 4.6 Reactividad de [Ru ₄ (μ-H) ₃ (CO) ₁₂ (μ-AuPPh ₃)] (34) frente a S,S'-DIOP en agitación. | 188 |
| 4.6.1 Caracterización espectroscópica de [Ru ₄ (CO) ₁₀ (μ-H) ₃ (μ-AuPPh ₃)(μ-κ ² -S,S'-DIOP)] (35). | 189 |

CAPÍTULO V

Procesos de hidrogenación en fase homogénea

| | |
|--|-----|
| 5.1 Hidrogenación del difenilacetileno (dpa). | 191 |
| 5.1.1 En presencia de [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₂] (27). | 192 |
| 5.1.2 En presencia de [Ru ₄ (μ-H) ₃ (CO) ₁₂] ⁻ (33). | 194 |
| 5.1.3 En presencia de [Ru ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppe)] (7). | 196 |
| 5.1.3.1 Efecto de la temperatura (60–80° C). Proceso isobárico. | 196 |
| 5.1.3.2 Efecto de la temperatura (30–80° C). Proceso isobárico. | 198 |
| 5.1.3.3 Efecto de la P _{H₂} (10–40 atm). Proceso isotérmico. | 200 |
| 5.3.1.4 Reacción de isomerización. | 202 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.3.5 Efecto de la ausencia de cúmulos. | 204 |
| 5.2 Hidrogenación del 1–octeno. | 205 |
| 5.3 Hidrogenación asimétrica del 2–acetoamicrilato de metilo (MAA) | 207 |
| 5.4 Hidrogenación asimétrica del itaconato de dimetilo (DMI) | 208 |

CAPÍTULO VI

Conclusiones

| | |
|--------------|-----|
| Conclusiones | 210 |
|--------------|-----|

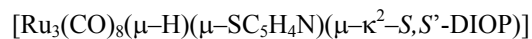
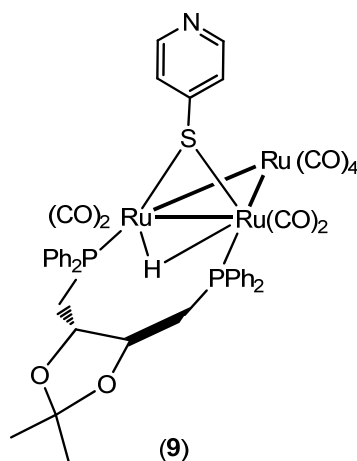
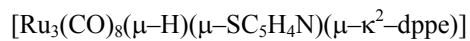
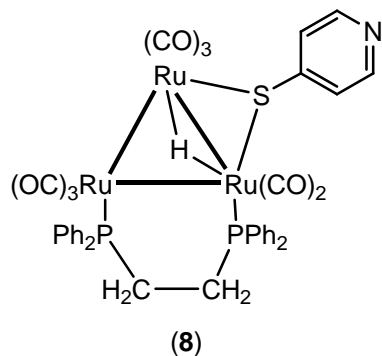
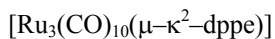
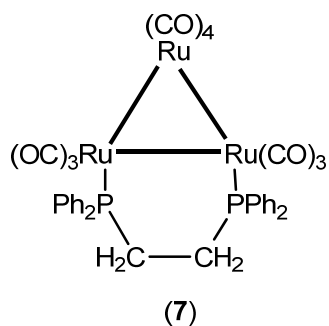
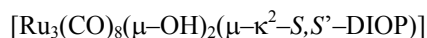
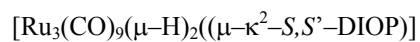
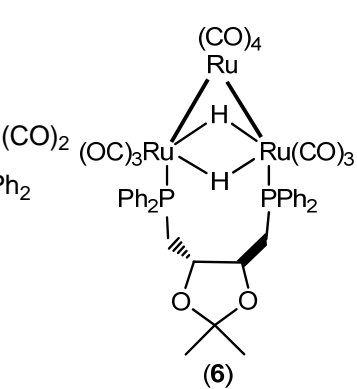
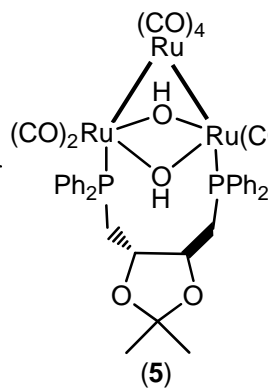
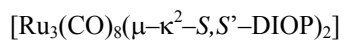
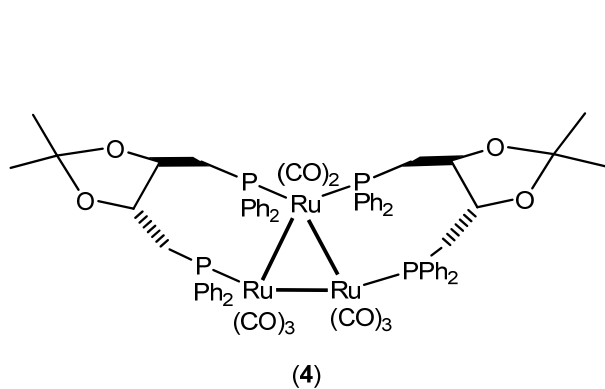
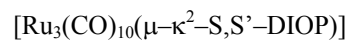
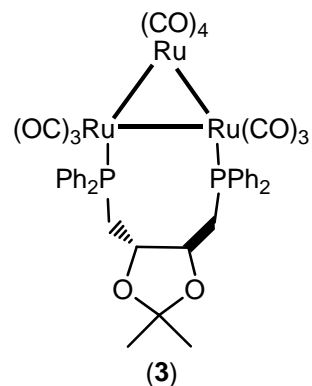
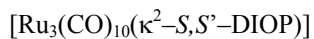
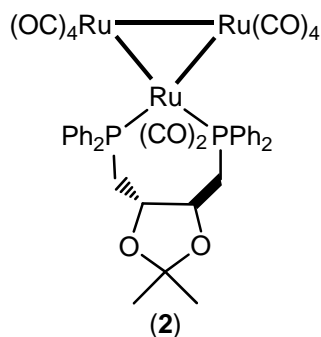
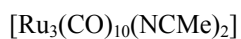
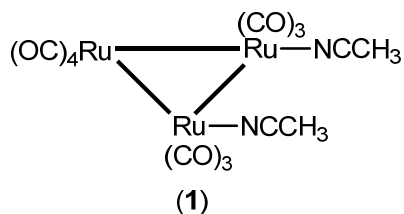
CAPÍTULO VII

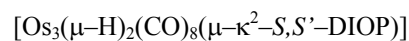
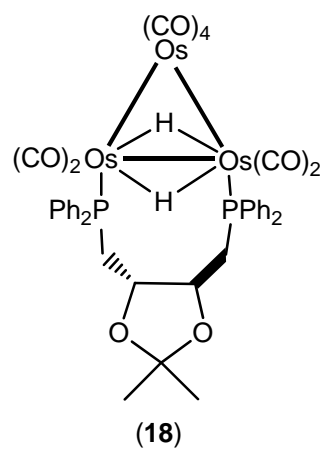
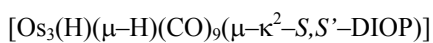
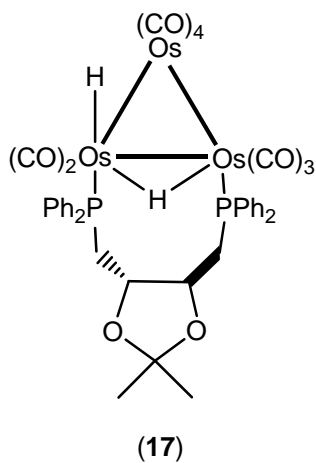
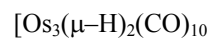
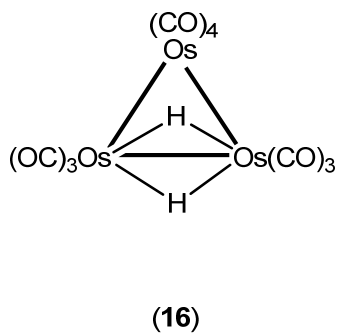
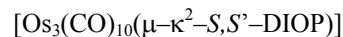
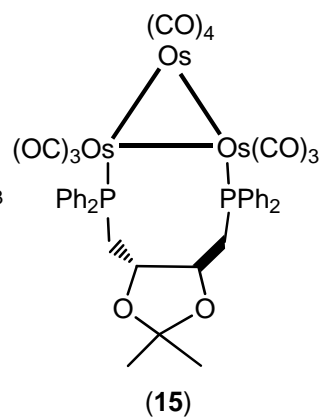
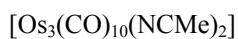
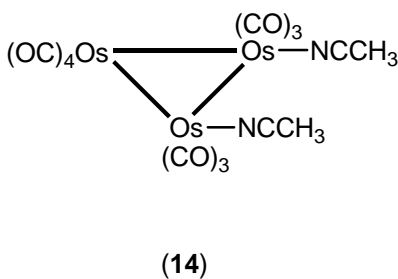
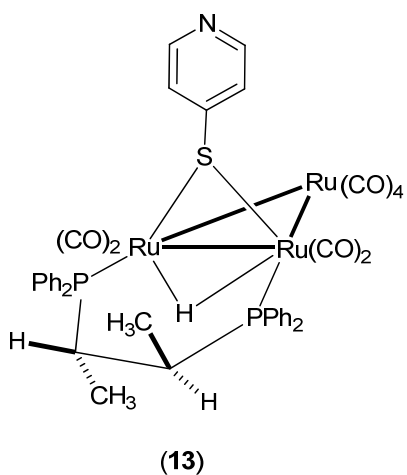
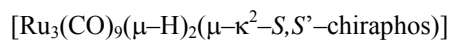
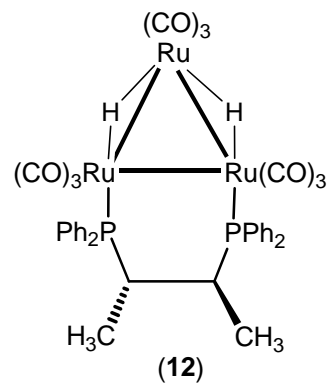
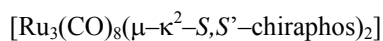
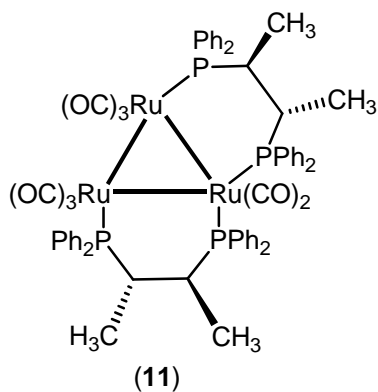
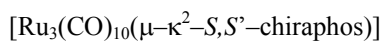
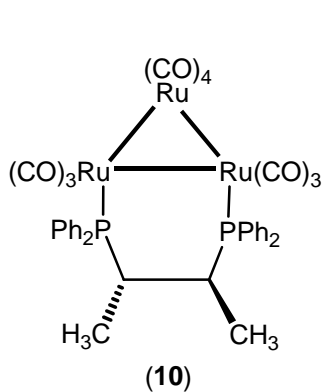
Parte Experimental

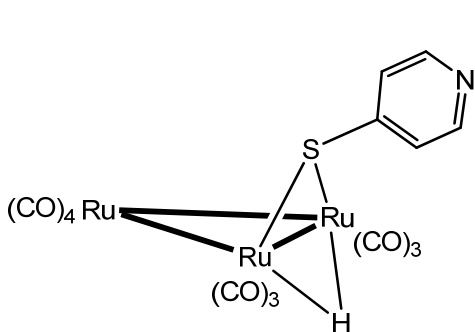
| | |
|--|-----|
| 7.1 Instrumentación y reactivos | 213 |
| 7.2 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (1). | 214 |
| 7.3 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (14). | 214 |
| 7.4 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (16). | 214 |
| 7.5 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (27). | 215 |
| 7.6 Preparación del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$ | 215 |
| 7.7 Preparación de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$, (2) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (3) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})_2]$ (4) | 215 |
| 7.7.1 Método A: a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (1). | 215 |
| 7.7.2 Método B: Empleando el catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$ | 216 |
| 7.7.3 Método C: Calentando en THF | 216 |
| 7.8 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})_2]$ (4) a partir de 3 . | 217 |
| 7.9 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (5). | 217 |
| 7.9.1 Método A: A partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ | 217 |
| 7.9.2 Método B: A partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (3). | 218 |
| 7.10 Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (3). | 218 |
| 7.11 Hidrogenación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (3). | 218 |
| 7.12 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7). | 219 |
| 7.13 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (8). | 219 |
| 7.14 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (9). | 220 |
| 7.15 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{- chiraphos})]$ (10). | 220 |
| 7.15.1 Método A: a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (1). | 220 |
| 7.15.2 Método B: Empleando el catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$. | 220 |

| | |
|--|-----|
| 7.16 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})_2]$ (11). | 221 |
| 7.17 Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (10) en tubo de RMN | 221 |
| 7.18 Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (10). | 221 |
| 7.19 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (13). | 222 |
| 7.20 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (15). | 222 |
| 7.20.1 Método A: a partir de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (14). | 222 |
| 7.21 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (17) y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (18) | 223 |
| 7.21.1 Método A: a partir de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (16). | 223 |
| 7.22 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (19). | 223 |
| 7.23 Reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (15) y la 4-pyS | 223 |
| 7.24 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (20) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (21). | 224 |
| 7.24.1 Método A: a partir de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (14). | 224 |
| 7.25 Termólisis de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (20) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (21). | 224 |
| 7.26 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (25). | 224 |
| 7.27 Hidrogenación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (21). | 225 |
| 7.28 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (26). | 225 |
| 7.29 Preparación de los compuestos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (28), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (29) y $[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})\}_2]$ (30). | 225 |
| 7.29.1 Método A: Empleando el catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$. | 225 |
| 7.30 Preparación de los compuestos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4\text{CO}]_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (31) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (32). | 226 |
| 7.30.1 Método A: Empleando $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ | 226 |
| 7.30.2 Método B: Empleando el catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$. | 226 |
| 7.31 Preparación del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$ (34). | 227 |
| 7.32 Preparación del cúmulo $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (35). | 227 |
| BIBLIOGRAFÍA | 228 |
| APÉNDICE | |
| Datos cristalográficos de los compuestos 3 y 5 . | 232 |

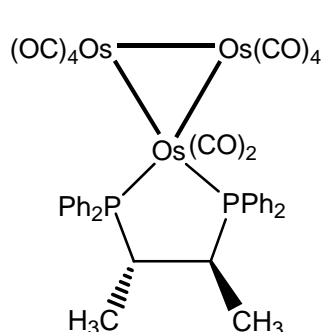
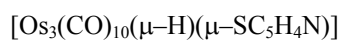
ÍNDICE DE COMPUESTOS



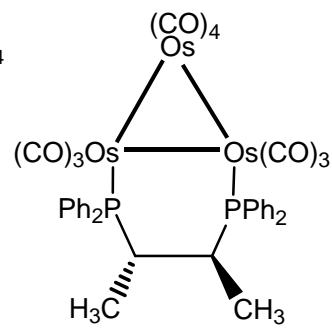
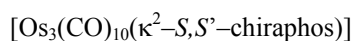




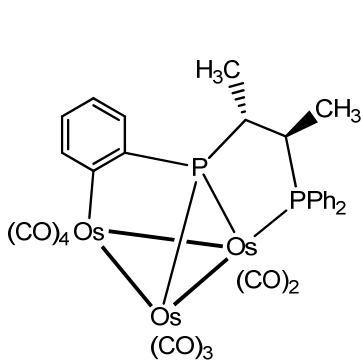
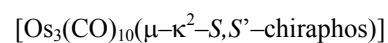
(19)



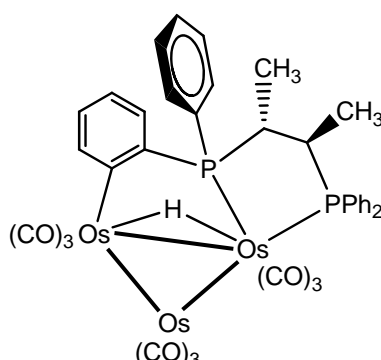
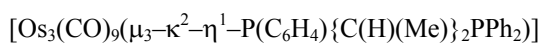
(20)



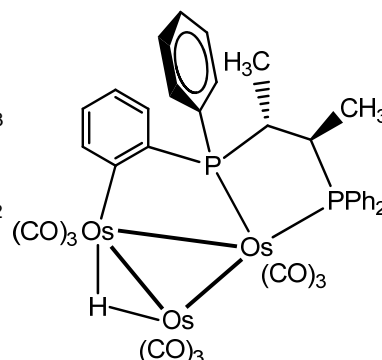
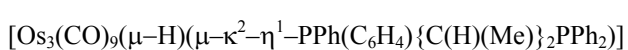
(21) 8%



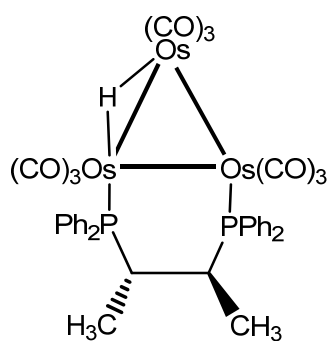
(22)



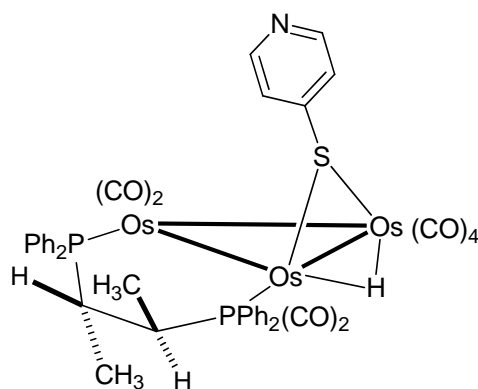
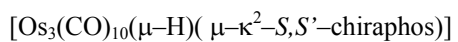
(23)



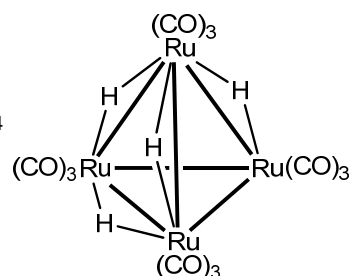
(24)



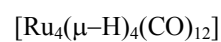
(25)

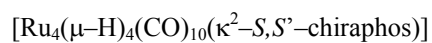
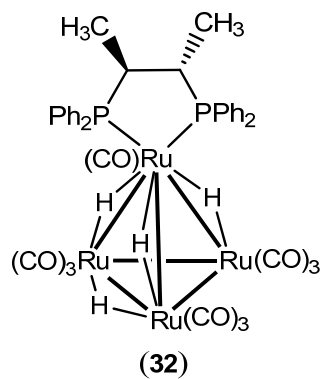
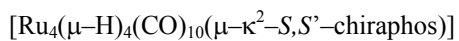
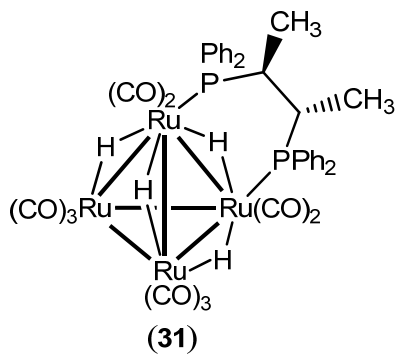
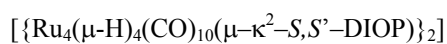
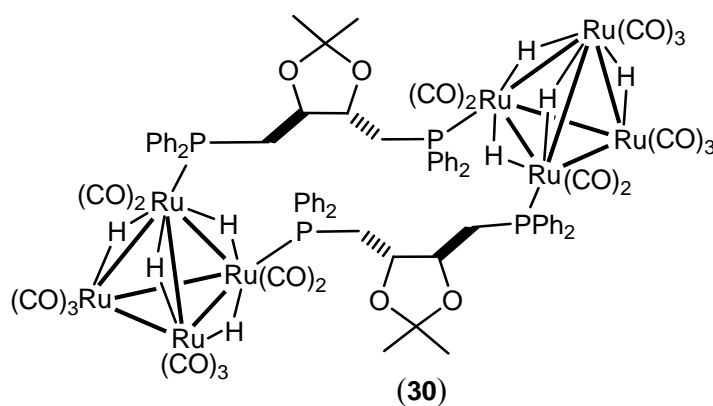
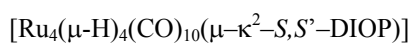
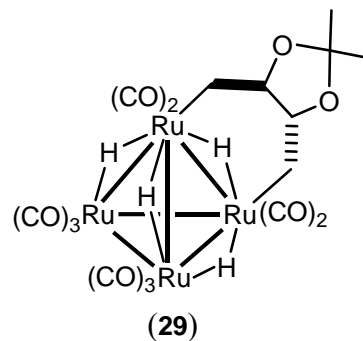
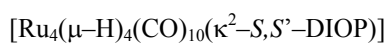
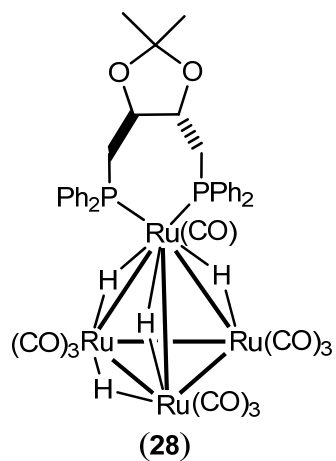


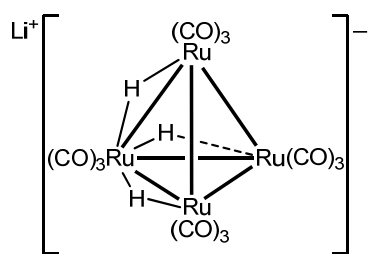
(26)



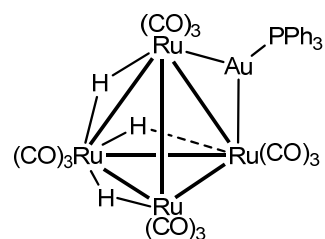
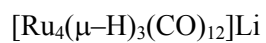
(27)



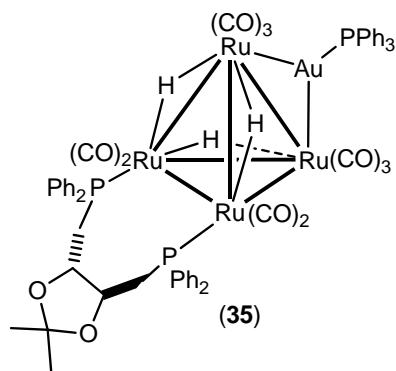
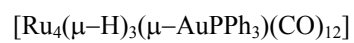




(33)



(34)



(35)



ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

| | |
|----------------------|--|
| 1-Ad | 1-adamantil |
| Å | Angstroms. |
| a | Banda ancha |
| Agit. | Agitación. |
| Atm. | Atmósfera. |
| bcpd | 4,5-bis(difenilfosfino)-4-ciclopenten-1,3-diona |
| BINAP | 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno |
| bmi | 2,3-bis(difenilfosfino)- <i>N-p</i> -tolilmaleimida |
| BPPM | <i>ter</i> -butil-4-(difenilfosfino)-2-{(difenilfosfino)metil}pirrolidin -1-carboxilato |
| CCF | Cromatografía en capa fina. |
| <i>c</i> -dpp | <i>cis</i> -1,2-bis(difenilfosfino)eteno |
| CG | Cromatografía de gases |
| <i>C_i</i> | Carbono- <i>ipso</i> . |
| <i>C_m</i> | Carbono- <i>meta</i> . |
| <i>C_o</i> | Carbono- <i>orto</i> . |
| <i>C_p</i> | Carbono- <i>para</i> . |
| Cy | Ciclohexil |
| Cyclofos | 1,2-bis{(difenilfosfino)metil}ciclohexano |
| Δ | Calor. |
| δ | Desplazamiento químico. |
| d | Señal doble (RMN) ó banda débil (IR) |
| dba | 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona. |
| dcpm | 1,1-bis(diciclohexilfosfino)metano |
| dd | Señal doble de dobles. |
| ddd | Señal doble de doble de dobles. |
| ddm | Señal doble de doble de múltiples. |
| ddt | Señal doble de doble de triples. |
| dfppe | 1,2-bis(pentafluoro-difenilfosfino)etano |
| DIPAMP | (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -bis-{(2-metoxifenil)fenilfosfino}etano) |
| DUPHOS | (1,2-bis{2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> }-2,5-dimetilfosfolanobenceno) |
| dm | Señal doble de múltiples. |
| dpa | Difenilacetileno |
| dppa | N,N-bis(difenilfosfino)amina |
| dppb | 1,4-bis(difenilfosfino)butano |
| dppe | 1,2-bis(difenilfosfino)etano). |
| dppm | 1,1-bis(difenilfosfino)metano |
| dppp | 1,3-bis(difenilfosfino)propano |
| dppx | 4,6-bis(difenilfosfinometil)- <i>m</i> -xileno |
| dt | Señal doble de triples. |
| equiv. | Equivalente. |
| f | Banda fuerte. |
| h | Hora(s), hombro (IR). |

ABREVIATURAS

| | |
|--|--|
| HETCOR | Del inglés Heteronuclear correlation. |
| Hz | Hertz. |
| IR | Infrarrojo |
| J | Constante de acoplamiento. |
| L | Ligante donador. |
| m | Banda media. |
| M | Metal. |
| mf | Banda muy fuerte. |
| min | Minutos. |
| mobiph | 2,2'-bis(difenilfosfino)-6,6'-dimetoxi-1,1'-bifenilo |
| ${}^n\Delta^{13/12}\text{C}$ | Desplazamiento isotopomérico. |
| NMDPP | S-neometildifenilfosfina |
| Norfos | 2,3-bis(difenilfosfino)biciclo[2.2.1]hept-5-eno |
| Nu ⁻ | Nucleófilo. |
| Ph | Grupo fenilo. |
| P(OR) ₃ | Fosfito |
| ppb | Partes por billón. |
| ppm | Partes por millón. |
| PR ₃ | Fosfina |
| Prophos | 1,2-bis(difenilfosfino)propano |
| 4-pyS | 4-mercaptopiridina. |
| R | Grupo alquil o aril. |
| RMN de ¹ H | Resonancia magnética nuclear de ¹ H. |
| RMN de ¹³ C { ¹ H} | Resonancia magnética nuclear de ¹³ C desacoplada de ¹ H. |
| RMN de ³¹ P { ¹ H} | Resonancia magnética nuclear de ³¹ P desacoplada de ¹ H. |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| s | Señal simple. |
| stb | Estilbeno |
| S,S'-chiraphos | (2S, 3S)-(-)-bis(difenilfosfino)butano, |
| S,S'-DIOP | (+)-2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano |
| θ | Ángulo de cono |
| t | Señal triple. |
| t. a. | Temperatura ambiente. |
| t-Bu | ter-butil |
| THF | Tetrahidrofurano. |
| Tol | Tolil |
| tolBINAP | 2,2'-bis(di-4-tolilfosfino)-1,1'-binaftaleno |
| U.S. | Ultrasonido. |
| X | Halógeno. |
| —● | Grupo carbonilo. |

CAPÍTULO I

Introducción, generalidades y antecedentes

1.1 Introducción.

Un cúmulo metálico se define como un compuesto que contiene *dos o más átomos metálicos que se encuentran unidos por enlaces directos metal-metal o de una forma substancial* [1]. La frase “enlaces metal-metal directos o substanciales” resulta ser bastante ambigua porque las distancias de los enlaces metal-metal varían en un intervalo considerable aún para compuestos con el mismo orden de enlace. Los datos cristalográficos han proporcionado los radios covalentes de los metales de transición en estado sólido [2], y se ha encontrado que el doble del valor de estos radios puede proveer de un parámetro para indicar la presencia de un enlace metal-metal considerable. Se sabe que cuando la distancia de enlace metal-metal no excede la suma de los radios covalentes en más de un 15 % se considera formalmente como un enlace covalente [3].

Otra interesante cuestión por abordar es el por qué las distancias metal-metal presentan una variación mucho mayor que aquellas observadas entre átomos del bloque principal, como las distancias C-C, e indudablemente también mayores a aquellas asociadas con los enlaces metal-ligante. Los enlaces metal-metal en un cúmulo son generalmente más débiles que los enlaces metal-ligante, esto es debido a que la energía potencial asociada con la deformación de un enlace metal-metal es menor que aquellas asociadas con otros enlaces en la molécula. Se ha calculado que para los cúmulos carbonílicos de los metales de transición del cuarto periodo la constante de fuerza metal-metal es aproximadamente de $0.6 \text{ m dyn}/\text{Å}$ y la constante de fuerza metal-carbono es de alrededor de $2.0 \text{ m dyn}/\text{Å}$. Asumiendo potenciales armónicos, una elongación uniforme del enlace M-M por 0.1 Å requiere 2.6 kcal/mol y una expansión en el enlace M-CO de 0.1 Å necesita 2.3 veces más energía (6.0 kcal/mol). Es por eso que el enlace metal-metal es el más deformable en la estructura, y los pequeños cambios en la energía asociados con el alargamiento del enlace metal-metal pueden ser compensados con

enlaces más favorables y con las interacciones estéricas no enlazantes por parte de los ligantes [4].

1.2 Generalidades.

1.2.1 Factores termodinámicos y cinéticos.

Diversas mediciones termodinámicas, empleando microcalorimetría, llevaron al cálculo de las entalpías de disociación del ligante CO en cúmulos carbonílicos, y el análisis hecho por Connor [5] sugiere que la formación de cúmulos se ve favorecida para los metales de transición del sexto periodo. Además, los ligantes asociados deberán tener el tipo de propiedades electrónicas que estabilicen los estados de oxidación bajos relacionados con la formación efectiva de enlaces metal-metal, pero no podrán tener una contribución en entalpía T (entalpía asociada con los ligantes terminales) muy grande. En la práctica esto indica una presencia moderada de ligandos ácidos- π como el CO, CNR y PR₃ para los cúmulos metálicos con estados de oxidación de cero o negativos, y los ligandos como S y Cl para metales cuyo estado de oxidación formal es de 2+ a 4+.

Los factores cinéticos tienen una influencia en el aislamiento y comportamiento químico de los cúmulos [6]. Cuando una reacción lleva a la descomposición de un cúmulo, ésta será favorable termodinámicamente y tendrá significado químico sólo si la disociación de ligante y el proceso de agregación metálica tienen velocidades apreciables. Por ello, las combinaciones metal-ligante que son inertes a la disociación favorecen el aislamiento de cúmulos que sean térmica y químicamente estables. Dado que los complejos de metales de transición se vuelven progresivamente más inertes como se desciende en un grupo, los efectos cinéticos y termodinámicos se refuerzan el uno al otro lo que da lugar a la obtención de una gran variedad en nuclearidad y estructura de cúmulos para los metales de transición más pesados [3].

El ligante también puede influenciar la nuclearidad y geometría de los cúmulos para satisfacer sus requerimientos estéricos. Se ha determinado que, conforme el tamaño del ligante se incrementa, se reduce la velocidad en las reacciones que conducen a la formación de enlaces

metal-metal. Así, para una relación metal/ligante dada, los cúmulos de alta nuclearidad se desestabilizan por los efectos de repulsión ligante-ligante [7].

1.2.2 Ligantes [8].

Como se ha mencionado, los ligantes tienen un papel preponderante sobre algunas de las características y propiedades de los cúmulos metálicos, es por eso que se vuelve meritorio hablar sobre algunos de ellos.

Generalmente se encuentran el mismo tipo de ligantes que para los complejos monometálicos. Los ligantes más comunes en la química de cúmulos son el monóxido de carbono, fosfinas, hidruros, óxido nítrico, ligantes π -donadores como alquenos, alquinos, ciclopentadienilos y arenos. Sin embargo, estos ligantes presentan frecuentemente una química de coordinación mucho más amplia cuando se unen a los cúmulos, ya que están disponibles varios modos de enlace en los cuales los ligantes pueden interactuar con más de un centro metálico.

1.2.2.1 Monóxido de carbono.

Es uno de los ligantes más importantes en la química de los cúmulos de metales de transición. Presenta diferentes modos de coordinación volviéndolo versátil; tiene la propiedad de estabilizar metales en estados de oxidación bajos, su tamaño pequeño permite que un número relativamente grande de estos ligantes puedan rodear un cúmulo metálico. El enlace entre el metal y el monóxido de carbono involucra dos componentes [9,10], figura 1.1:

- i. Donación del par libre de electrones sobre el átomo de carbono hacia un orbital d vacío del metal con una simetría σ .
- ii. Retrodonación desde los orbitales d llenos del metal hacia el orbital π^* (de antienlace) vacío del C–O.

Componente i: Donación σ Componente ii: Retrodonación π

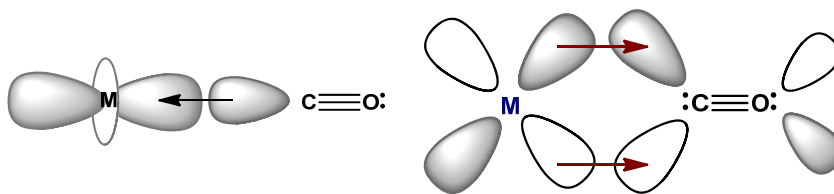


Figura 1.1 Representación del enlace de retrodonación M-CO.

El monóxido de carbono es un donador deficiente σ . Sin embargo, el CO es un buen ligante porque la retrodonación de la densidad electrónica en los orbitales π^* incrementa la habilidad del CO para donar densidad electrónica hacia el metal, el cual incrementa su retrodonación y así sucesivamente. Las componentes σ y π trabajan de forma cooperativa y a este tipo de enlace se le da el término de *sinérgico*. La donación de densidad electrónica en el orbital molecular π^* del CO tiene dos efectos principales en la unión M-C≡O. Primero, el enlace π , fortalece al enlace M-C, resultando en un enlace con un carácter parcial de doble. Segundo, el enlace C-O se debilita por la introducción de densidad electrónica en los orbitales de antienlace π^* . El método más sensible para detectar estos cambios es la espectroscopía de IR.

- Modos de coordinación del CO [8].

El CO tiene tres modos de coordinación comunes en los cúmulos, figura 1.2 [8]. Numerosos compuestos presentan al ligante en modo terminal pero también se presentan las formas de puente a dos metales (μ -CO) y puente a tres metales (μ_3 -CO). En cualquiera de los casos el CO es un donador de dos electrones.

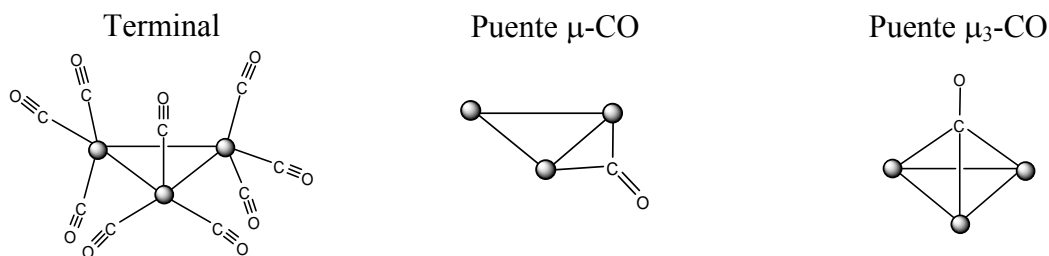


Figura 1.2 Modos de coordinación del CO.

Los carbonilos en modo puente son mejores aceptores π que los CO terminales ya que hay un traslape más efectivo entre los orbitales d de dos metales con los orbitales π^* del carbonilo. Como se mencionó antes, el incremento en la retrodonación sobre el orbital π^* se manifiesta claramente en los valores de $\nu(\text{CO})$, los cuales son considerablemente menores que en los ligantes terminales. Este efecto es aún más pronunciado para los CO puente a tres metales. En la siguiente tabla se muestran los intervalos típicos para las frecuencias de vibración del CO en los diferentes modos de coordinación.

Tabla 1.1 Intervalos típicos para las frecuencias de vibración del CO

| | Libre | Terminal | Puente (μ) | Puente (μ_3) |
|----------------------------------|-------|-----------|------------------|--------------------|
| $\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$ | 2143 | 2120–1850 | 1850–1750 | 1750–1600 |

Los carbonilos puente se vuelven poco comunes conforme se desciende en un grupo en los metales de transición. El incremento en la distancia del enlace M–M vuelve más difícil la interacción efectiva del ligante CO con ambos metales. Sin embargo, los CO puentes se incrementan de forma importante a medida que la carga negativa de un cúmulo aumenta debido a la gran capacidad que tienen los carbonilos puente para deslocalizar la densidad electrónica lejos de los centros metálicos.

1.2.2.2 Hidruros.

Los átomos de hidrógeno son ligantes comunes en la química de cúmulos y se pueden unir a los esqueletos metálicos en diferentes formas, figura 1.3. Los hidruros se pueden enlazar a los átomos metálicos de forma terminal (H), puente a dos metales (μ -H, la forma más común) y puente a tres metales (μ_3 -H). También pueden ocupar sitios intersticiales (tetraédricos u octaédricos)[8].

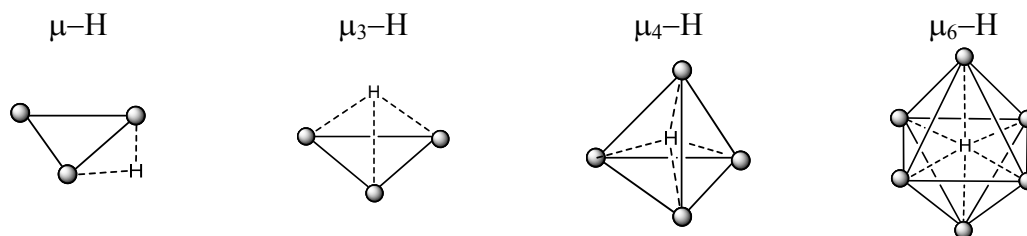


Figura 1.3 Modos de coordinación de hidruros.

Un enlace M–H en los hidruros terminales se puede considerar como resultado de interacciones electrónicas localizadas de dos centros dos electrones; pero cuando el hidruro interactúa con más un metal se requiere de una descripción deslocalizada para considerar el enlace. Para los hidruros que están puenteando a dos metales se considera mediante un enlace multicéntrico de tres centros dos electrones. La espectroscopía fotoelectrónica y el cálculo de orbitales moleculares han indicado que el orbital de enlace está más localizado sobre el átomo de H que sobre los átomos metálicos [11,12]. El enlace de tres centros M–H–M se puede describir formalmente como una protonación del enlace M–M, figura 1.4 [3].

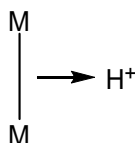


Figura 1.4 Protonación del enlace M–M.

Esta descripción permite dos generalizaciones importantes. Primera, la distancia del enlace M–M que contiene al hidruro puente es comparativamente mayor que aquellos enlaces metálicos que no lo contienen, esto concuerda con las observaciones experimentales, ya que es un hecho que este criterio se emplea en ocasiones para localizar ligantes hidruros entre las posiciones de átomos pesados en las estructuras de rayos X [13]. Segunda, dado que el proceso de protonación involucra la formación de un enlace dativo a partir de un enlace metal-metal ya existente, el número total de electrones de valencia asociados con el cúmulo permanece inalterado [3]. Si dos ligantes hidruros se encuentran formando un puente al mismo enlace metálico en el cúmulo se vuelve necesario formar dos enlaces dativos para los dos protones, y esto se puede lograr formalmente sólo si el cúmulo no protonado se formula con un enlace doble, figura 1.5a.

El enlace metal–metal en los compuestos que tienen muchos hidruros puente son generalmente más cortos que un enlace metal–metal sencillo. Es más, el número total de electrones de valencia del cúmulo se relaciona entonces con un cúmulo hipotético con enlaces múltiples en su forma no protonada. Por ejemplo, para el cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ que tiene dos ligandos hidruros coordinados de manera puente a un mismo enlace Os–Os, tiene un total de 46 electrones correspondientes a una especie hipotética $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{-2}$ con un enlace doble. Además, el enlace M–M que tiene los hidruros puente es 0.14 Å más corto que el enlace M–M sin los ligandos hidruro [14], figura 1.5b.

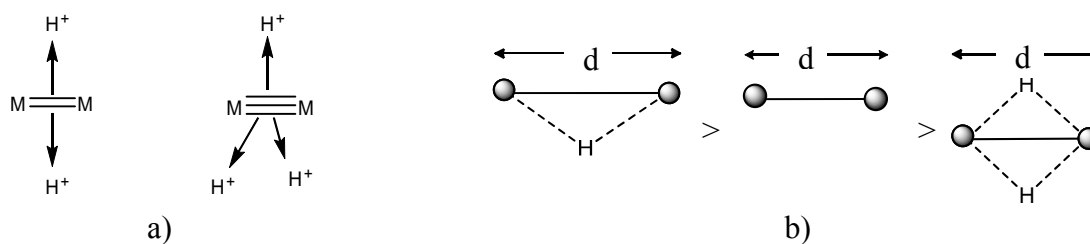


Figura 1.5 Coordinación de hidruros múltiples a un enlace M–M y efecto en su distancia.

Los hidruros también tienen efectos estereoquímicos en los ligandos vecinales, ayudando a cubrir los requerimientos estéricos para otros ligandos más voluminosos que pueden congestionar los cúmulos, los hidruros extienden su sitio de coordinación a lo largo de todo el esqueleto metálico con lo cual su posición no puede ser determinada y se liberan espacios.

Por último, el fragmento $[\text{AuPR}_3]^+$ es isolobal [15] con $[\text{H}]^+$ y de manera frecuente ocupa el mismo sitio de enlace que un ligante hidruro puente, figura 1.6.

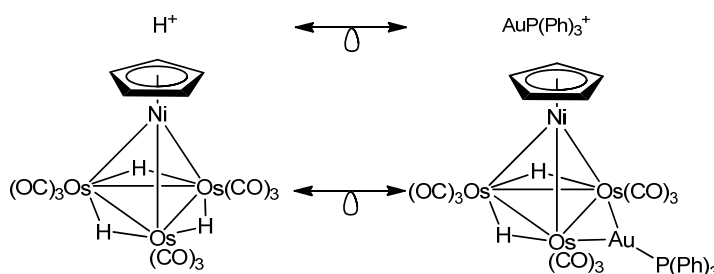


Figura 1.6 Analogía isolobal entre $[\text{H}]^+$ y $[\text{AuPR}_3]^+$.

Los ligantes hidruro son fácilmente detectados por RMN de ^1H , pues resuenan generalmente entre 0 y -20 ppm, lo que implica que no se traslapan con ningún otro tipo de señales. Pueden acoplarse al metal cuando este activo en resonancia por ejemplo con el átomo de fósforo de las fosfinas coordinadas sobre el mismo metal en *cis* ($^2J = 15$ a 30 Hz) o en *trans* ($^2J = 90$ a 150 Hz) [16]. Los hidruros no equivalentes también se acoplan entre sí ($J = 1$ a 10 Hz) [17]. En IR, la banda de elongación M–H aparece entre 1500 y 2200 cm^{-1} y es de intensidad demasiado débil para ser fiable [16].

1.2.2.3 Fosfinas.

Los ligantes fosfina PR_3 y fosfito $\text{P}(\text{OR})_3$ son buenos donadores σ y pobres aceptores π y sólo se les puede encontrar en sitios de coordinación terminales. Hay muchos ejemplos de cúmulos de metales de transición que contienen ligantes fosfinas, dado que el ligante CO se puede sustituir por este ligante que también dona dos electrones. Su capacidad para retrodonar hacia un metal varía considerablemente; las fosfinas con sustituyentes electronegativos como $\text{P}(\text{OR})_3$, denominados fosfitos o PF_3 son los mejores aceptores π . Los orbitales $d\pi$ del fósforo o los orbitales σ^* del enlace P–R son los que se propone que presentan un enlace de retrodonación con los electrones $d\pi$ del metal [8], figura 1.7.

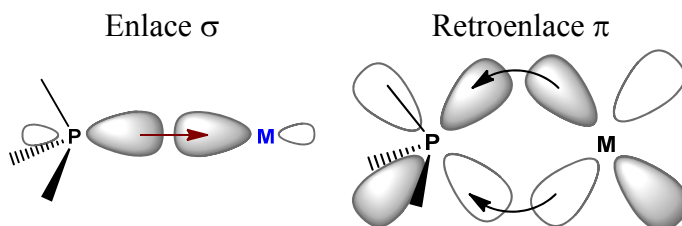


Figura 1.7 Componentes del enlace M– PR_3 considerando orbitales d.

Cuando un ligante CO se sustituye por una fosfina en un cúmulo, los sitios de coordinación adoptados se restringen por los requerimientos estéricos y electrónicos de un ligante fosforado comparativamente más voluminoso.

- Definición de los efectos estéricos y electrónicos en las fosfinas y su influencia en las propiedades [18] .

Por efecto se entenderá: cambios en las propiedades moleculares como resultado de una modificación en una parte de la molécula.

Electrónico [18]: es la consecuencia de una transmisión a lo largo de enlaces químicos al cambiar los sustituyentes sobre el átomo de fósforo, por ejemplo, de P(*p*-C₆H₄OCH₃)₃ a P(*p*-C₆H₄Cl)₃.

Estérico [18]: como resultado de fuerzas (generalmente no enlazantes) entre partes de una molécula, puede ser al cambiar de posición los sustituyentes en los grupos R unidos a fósforo, por ejemplo de P(*p*-C₆H₄CH₃)₃ a P(*o*-C₆H₄CH₃)₃.

Se ha determinado que los efectos estéricos pueden tener importantes consecuencias electrónicas y viceversa. Por ejemplo, al incrementarse los ángulos entre los sustituyentes disminuirá el porcentaje de carácter s en el par de electrones libre sobre el átomo de fósforo. Cambiando la electronegatividad de los átomos también se puede afectar las distancias de enlace y ángulos. De esta forma los efectos electrónicos y estéricos están tan íntimamente relacionados que es difícil separarlos uno de otro. Sin embargo una separación útil y práctica se puede hacer a través de los parámetros electrónico (ν) y estérico (θ). Algunos casos especiales involucran los enlaces entre fragmentos de la molécula, como al ir de P(OEt)₃ a P(OCH₂)₃CMe o el cambiar el número de grupos (-CH₂-)_n en un complejo quelato [Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]M.

El parámetro electrónico ν

Este parámetro se ha calculado [18] tomando en cuenta el modo A₁ para la frecuencia de vibración de los carbonilos en Ni(CO)₃L (L = PR₃) en CH₂Cl₂. El compendio de un gran número de ligantes que han sido estudiados puede hacer posible el estimar el parámetro ν de una variedad de ligantes para los cuales este parámetro no ha sido medido, ya que como se puede ver el parámetro electrónico se calcula con la ecuación 1. Esta ecuación involucra la suma de las contribuciones electrónicas χ_i de cada sustituyente, así que para una fosfina desconocida, ν se podrá obtener si se conocen las χ de cada sustituyente [18].

Para:

$$P\chi_1\chi_2\chi_3 \quad \nu = 2056.1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i \quad (1)$$

En donde:

χ_i es la contribución electrónica del sustituyente i -ésimo del ligante fosforado

Esta medida del efecto electrónico, ν , no se afecta por la congestión estérica que puedan tener los sustituyentes del fósforo sobre el fragmento del complejo de $Ni(CO)_3$, debido a que la banda de vibración elegida es aguda y se puede medir fácilmente con una certeza de $\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$.

El parámetro estérico θ

Para el análisis de este parámetro se ha estudiado al ángulo de cono θ , este concepto se introdujo [18] una vez que estaba claro que las propiedades de cada ligante de fósforo para competir por un sitio de coordinación en el $Ni(0)$ no estaban en términos de su carácter electrónico. El parámetro estérico θ para ligantes simétricos $P\chi_3$ (tres sustituyentes iguales) es la apertura del ángulo en un cono cilíndrico, centrado a 2.28 \AA del centro del átomo de P, que sólo toca los radios de van der Waals de los átomos más externos del modelo, figura 1.8a. Si hay grados de libertad internos (ejemplo, rotación alrededor del enlace P-C) los sustituyentes se arreglan para dar el ángulo más pequeño. Para valores de θ mayores a 180° , se hacen los respectivos ajustes empleando trigonometría. Para cuando se tienen ligantes asimétricos del tipo $P\chi_1\chi_2\chi_3$, figura 1.8b, el ángulo de cono se puede definir como la suma de la mitad del valor de los ángulos, de acuerdo a la ecuación 2:

$$P\chi_1\chi_2\chi_3 \quad \theta = (2/3) + \sum_{i=1}^3 \theta_i/2 \quad (2)$$

En donde

$\theta_i/2$ se asume que es el mismo que en $P\chi_3$ para cada χ_n dado.

Fosfina simétrica

Fosfina asimétrica

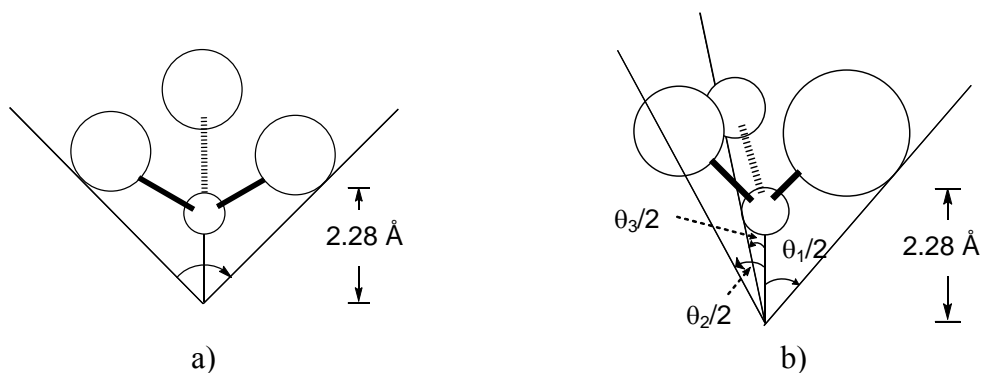


Figura 1.8 Medición de ángulos de cono.

En el caso de las difosfinas que forman quelatos, $\theta_i/2$ se puede tomar como el ángulo entre un enlace M–P y la bisectriz del ángulo PMP.

- Propiedades espectroscópicas y distribuciones electrónicas [18]

Desplazamientos químicos de ^{31}P en RMN

La electronegatividad de los sustituyentes del átomo de fósforo y los ángulos entre ellos son las dos variables más importantes que determinan el desplazamiento químico de RMN de ^{31}P y sus constantes de acoplamiento. Cuando los sustituyentes tienen electronegatividades similares, al disminuir sus ángulos de cono se incrementan los desplazamientos de $\delta^{31}\text{P}$ a frecuencias altas (ejemplo, PMe_3 tiene un $\theta=118^\circ$ y un $\delta^{31}\text{P}=62$ ppm; PEt_3 tiene un $\theta=132^\circ$ y un $\delta^{31}\text{P}=20.1$ ppm). Se puede predecir que para ángulos CPC grandes se tendrán desplazamientos a frecuencias bajas de RMN de ^{31}P .

Los desplazamientos de los compuestos de coordinación ($\Delta = \delta_{\text{complejo}} - \delta_{\text{libre}}$) dependen de la naturaleza del metal y del cambio en los ángulos de los sustituyentes del fósforo coordinado. La apertura del ángulo por la coordinación es consistente con un desplazamiento a frecuencias altas (Δ negativo) La magnitud de Δ tiende a ser menor para ligandos voluminosos, esto se debe a que los ángulos entre los sustituyentes del fósforo, cuando estos son voluminosos, generalmente se abren menos en la coordinación [19].

En los complejos con difosfinas quelato, la Δ depende del tamaño del anillo. Los desplazamientos a frecuencias muy altas pertenecen generalmente a anillos quelato de cinco miembros [19].

Acoplamiento de ^{31}P

La apertura de los ángulos de cono en la fosfina incrementa el carácter s en los enlaces P-sustituyente y los disminuye en el par libre, esto se ve reflejado en las constantes de acoplamiento. También hay claros efectos de electronegatividad, porque al aumentar la electronegatividad de los sustituyentes se incrementan los valores de las constantes $^1J_{\text{P-H}}$ para los mismos ángulos de cono. En general se ha observado que las constantes de acoplamiento metal-fósforo dependen tanto de factores estéricos como electrónicos.

- Disociación de ligantes PR_3 y CO [18]

Los efectos estéricos pueden dominar el equilibrio de disociación en complejos de coordinación. Por ejemplo, las velocidades de disociación de L en NiL_4 ($\text{L} = \text{PR}_3$) muestran este efecto, ya que la K_d va de 100 a 1000 veces más rápido para cuando $\text{L} = \text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3$ que para $\text{P}(\text{O}-p\text{-Tol})_3$ a 25°C . Los efectos electrónicos también son importantes porque las fosfinas se disocian más rápido que los fosfitos de tamaño similar. Esto implica que a mayor electronegatividad de los sustituyentes la disociación es menos favorecida.

Las fosfinas también pueden afectar la velocidad de disociación de otros ligantes como el CO, tal que estas velocidades se pueden incrementar conforme el tamaño del ligantes fosforado aumenta.

Estos efectos son notables en los complejos mononucleares y en el caso de los cúmulos se observa una mayor diversidad de ellos; se ha observado que en cúmulos trinucleares las fosfinas siempre optarán por reemplazar un CO en posición ecuatorial con el fin de liberar las repulsiones estéricas a 90° de una posición axial siendo esta la ocupación ideal por su menor habilidad para aceptar densidad electrónica del tipo π que un ligante CO. Además, cabe mencionar que cuando ocurre una multisustitución, ésta usualmente se lleva a cabo en diferentes centros metálicos.

En el caso de las difosfinas del tipo $R_2PCH_2CH_2PR_2$ ($R =$ alqui, aril, O-alquil, O-aril), éstas pueden formar quelatos con complejos metálicos mononucleares y las velocidades de quelación se incrementan con el mayor tamaño de R , pero no de manera tan pronunciada. La aceleración estérica puede ser entendida en términos de la pérdida de CO , como la velocidad determinante, seguida por la rápida formación del anillo. Otro efecto importante es la longitud de la cadena que une a los dos fósforos, entre más larga, disminuye la velocidad de quelación y evidentemente su habilidad para coordinarse.

Sin embargo frente a complejos polimetálicos serán los requerimientos electrónicos del cúmulo los que también dicten los modos de coordinación de estos ligantes. Las fosfinas bidentadas podrán quelatar un sólo átomo metálico, formar un puente entre un enlace metal-metal o formar una unión intermolecular entre cúmulos [8], figura 1.9.

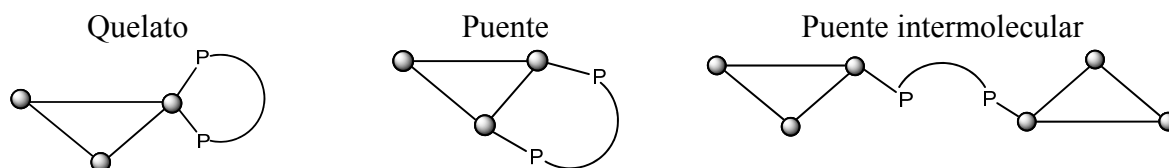


Figura 1.9 Modos de coordinación de $R_2PCH_2CH_2PR_2$ ($R =$ alqui, aril, O-alquil, O-aril).

Los ligantes fosfina donan un par de electrones cuando se coordinan al centro metálico, sin embargo, la pérdida de uno de los grupos R de una fosfina coordinada resulta en un ligante del tipo fosfuro PR_2 (donador de 3 electrones) coordinado de forma puente a un enlace metal-metal ($\mu-PR_2$). Cuando se pierde un segundo grupo se genera el ligante fosfinideno PR , el cual dona 4 electrones y se encuentra coordinado a tres o cuatro átomos metálicos en una cara del cúmulo (μ_3-PR o μ_4-PR). Si el fósforo pierde todos los grupos R puede permanecer en el cúmulo como un átomo intersticial. De manera frecuente la formación de estas especies se lleva a cabo al inducir la pérdida de un CO del cúmulo, figura 1.10.

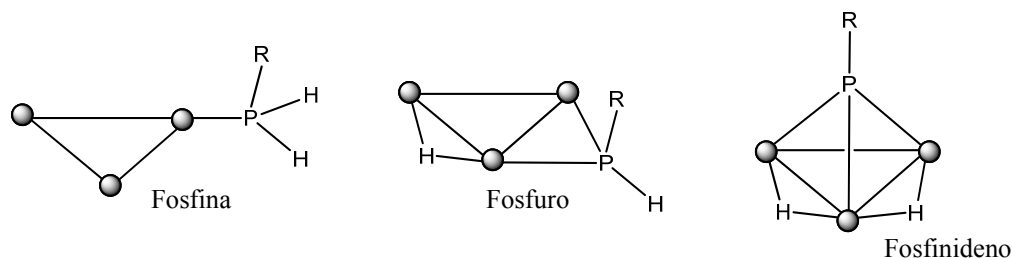


Figura 1.10 Modos de coordinación de una fosfina monodentada.

- Otras ventajas

Se pueden encontrar que los complejos que contienen coordinadas fosfinas voluminosas a los átomos metálicos presentan estructuras novedosas o modos de coordinación inusuales de los ligantes.

Las fosfinas pueden dar lugar a complejos con números de coordinación poco usuales como por ejemplo $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$ o $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$ en cuyo caso son excepciones a la regla de los 18 y 16 electrones. Otro ejemplo también lo constituyen las especies reactivas de 16 electrones como $\text{HMCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{M}=\text{Ru}$, Os y $\text{L}=\text{PR}_3$) siempre que se preparen con fosfinas voluminosas.

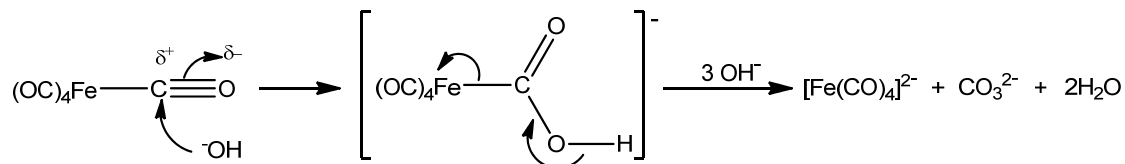
1.3 Reactividad de cúmulos metálicos.

1.3.1 Reducción[8].

Los cúmulos carbonílicos de metales de transición son generalmente fáciles de reducir debido a que la carga adicional se puede esparcir sobre varios metales, además se puede deslocalizar de forma efectiva en los ligantes carbonilo debido a que se incrementa el enlace de retrodonación. Conforme el número de átomos metálicos se incrementan en el cúmulo, se pueden alcanzar cargas negativas muy altas porque el estado de oxidación individual de cada ion metálico se encuentra entre 0 y -1 usualmente.

La ruta clásica empleada para reducir un compuesto metálico carbonílico involucra la reacción entre el compuesto neutro y una base fuerte. Se ha propuesto que el mecanismo de reacción inicia con el ataque del nucleófilo (OH^-) hacia el átomo de carbono del ligante carbonilo y el producto de adición inicial se descompone por β -eliminación para dar un carbonilmetalato,

esquema 1.1. Cabe hacer mención que la nuclearidad en los cúmulos no se afecta al generarse el correspondiente dianión.



Esquema 1.1 Mecanismo de la reducción de carbonilos metálicos con OH^- .

La reducción de otros cúmulos tiende a ser más complicada y puede involucrar diferentes mecanismos, como son:

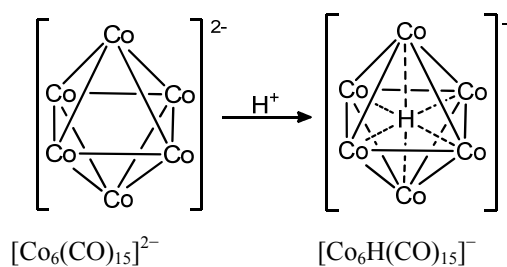
- i. Pérdida de CO
- ii. Ruptura de un enlace metal-metal
- iii. Rearreglo poliédrico
- iv. Cambios en la nuclearidad del cúmulo
- v. Sin cambios estructurales

1.3.2 Protonación [8].

Los compuestos carbonílicos de metales de transición que contienen ligantes hidruros se han estudiado de forma intensa ya que representan los intermediarios en muchas reacciones catalizadas por metales que involucran CO y H_2 . Los ligantes hidruro en muchos cúmulos provienen de los átomos de hidrógeno derivados de las moléculas del disolvente en el que se prepara el cúmulo. Sin embargo, los hidruros se pueden introducir empleando una ruta sintética racional; la más común de ellas implica la acidificación de un cúmulo aniónico.

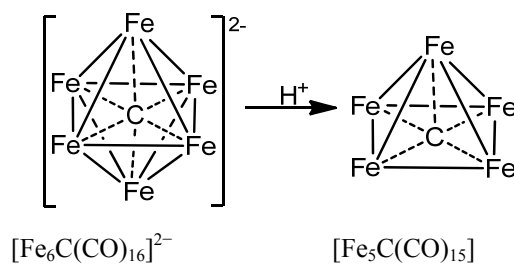
Los hidruros de carbonilos metálicos se pueden ver como los ácidos conjugados de los cuales los aniones se derivan por desplazamiento de un protón, a pesar de que el término hidruro sugiere un carácter H^- .

Por ejemplo, el cúmulo de hexacobalto $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ reacciona con HCl para formar $[\text{Co}_6\text{H}(\text{CO})_{15}]^-$. El hidruro en este cúmulo se ha determinado que ocupa un sitio intersticial como se muestra en el esquema 1.2.



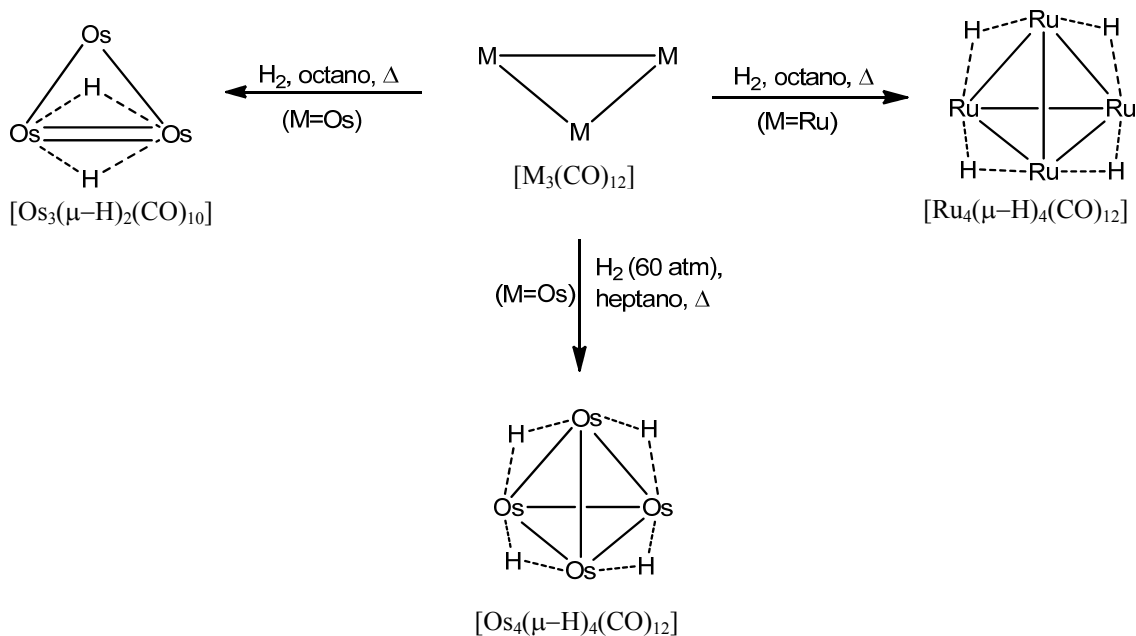
Esquema 1.2 Protonación de $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$. Los CO han sido omitidos.

La acidificación de los cúmulos aniónicos no siempre resulta en la hidrogenación del complejo. Por ejemplo, el tratamiento de $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ con ácido sulfúrico produce $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$, como se muestra en el esquema 1.3.



Esquema 1.3 Desulfuro oxidativo de $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$. Los CO han sido omitidos.

El hidrógeno molecular se puede insertar en los cúmulos mediante algunas reacciones para formar compuestos hidruros. Por ejemplo, el tratamiento térmico de algunos cúmulos del grupo 8 con burbujeo de hidrógeno, producen cúmulos con hidruros puente en los enlaces metal-metal, esquema 1.4.



Esquema 1.4 Preparación de cúmulos $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ [20], $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ [21] y $[\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$. Los CO han sido omitidos.

1.3.3 Sustitución.

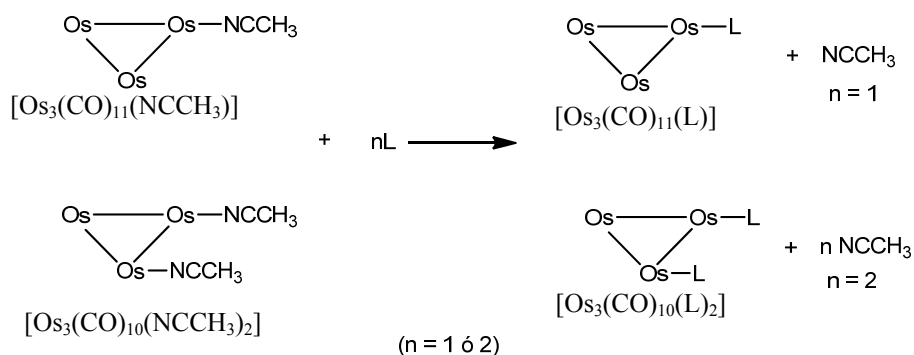
Las reacciones de sustitución están entre las reacciones más ampliamente estudiadas en la química de cúmulos metálicos de transición.

Este tipo de reacciones abarcan diferentes mecanismos como son:

- i. Disociativo
- ii. Asociativo
- iii. Intercambio
- iv. Disociación de enlace metal-metal sin fragmentación del cúmulo.
- v. Disociación de enlace metal-metal con fragmentación del cúmulo.

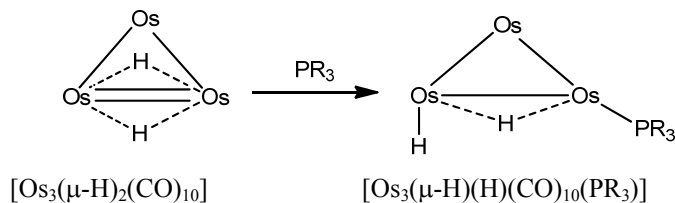
En el mecanismo **disociativo** se genera un intermediario en el cual se ha reducido su número de coordinación [22], este tipo de mecanismo se puede ilustrar con la sustitución de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ por otros ligantes [23]. Estos derivados del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ contienen enlaces fuertes metal-metal y ligantes acetonitrilo lábiles. En estos

cúmulos se puede reemplazar fácilmente el acetonitrilo por ligantes que se enlacen más fuerte a los átomos metálicos, esquema 1.5. Son de síntesis fácil pues se lleva a cabo entre el cúmulo carbonílico y el óxido de trietilamina en acetonitrilo. Para la sustitución de los ligantes acetonitrilo en estos cúmulos se ha encontrado que su constante de velocidad es independiente de la naturaleza y concentración del grupo sustituyente [23].



Esquema 1.5 Mecanismo disociativo para la sustitución de L en $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$. Los CO han sido omitidos.

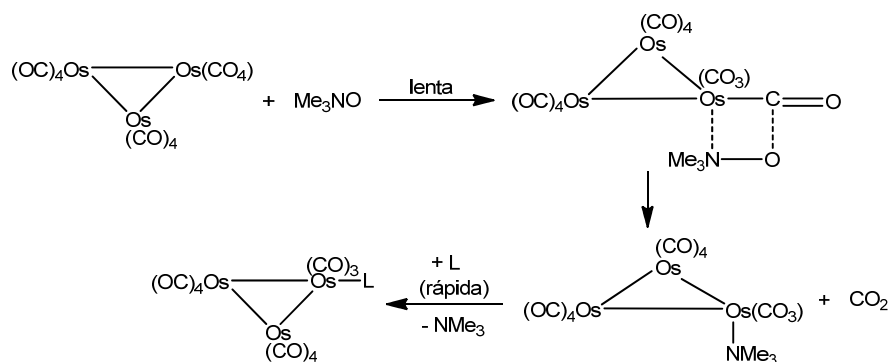
En el mecanismo **asociativo** hay la adición de un ligante entrante en uno de los centros metálicos del cúmulo durante el paso determinante de la reacción generando así un intermediario con un mayor número de coordinación [22]. Basolo [24] ha establecido la siguiente regla para este mecanismo: las reacciones de sustitución por compuestos organometálicos de metales de transición de 18 electrones podrán proceder por un mecanismo asociativo cuando el complejo metálico pueda deslocalizar el par de electrones hacia uno de sus ligantes. El mecanismo asociativo se lleva a cabo mejor en cúmulos pobres en electrones, es decir, electrónicamente insaturados y un ejemplo sencillo de este mecanismo involucra la reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con fosfinas, PR_3 produciendo el aducto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{H})(\text{CO})_{10}(\text{PR}_3)]$ [25], esquema 1.6.



Esquema 1.6 Mecanismo asociativo para la sustitución de PR_3 en $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$.

El cúmulo de partida es una especie de 46 electrones y por eso al generar el derivado con fosfina que tiene 48 electrones no hay una subsecuente disociación de un ligante CO o hidruro.

El mecanismo de **intercambio** designado como I_d o I_a , se distingue de los mecanismos disociativo o asociativo por la ausencia de un intermediario en el cual el número de coordinación inicial del metal se modifica [26]. Este mecanismo sólo se aplica en los procesos donde el estado de transición presenta enlaces débiles tanto del ligante entrante como del saliente. Un ejemplo de este mecanismo lo constituye la reacción de sustitución de CO en $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Fe, Ru, Os$) en la presencia de óxido de trimetilamina [27], esquema 1.7.

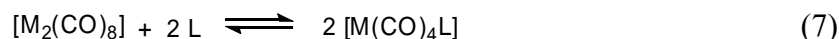
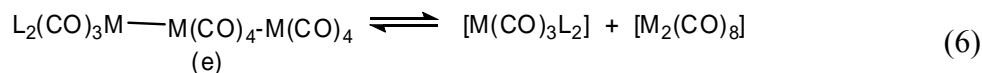
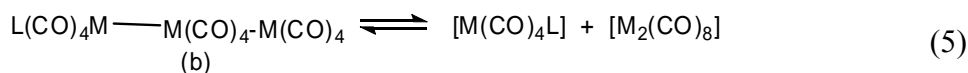
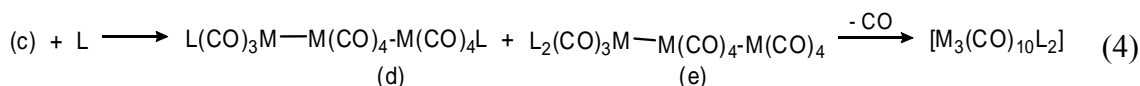
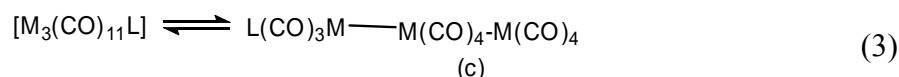
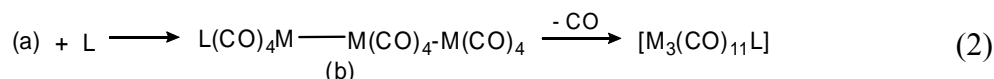
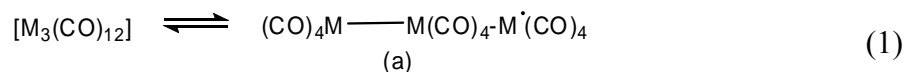


Esquema 1.7 Mecanismo de intercambio para la sustitución de L en $[Os_3(CO)_{12}]$.

Las velocidades de formación de $[M_3(CO)_{11}L]$ ($M = Fe, Ru, Os$; $L = PPh_3$) son de primer orden respecto de las concentraciones de $[M_3(CO)_{12}]$ y del Me_3NO pero de orden cero para la concentración del ligante entrante (L). El mecanismo de reacción propuesto comienza con el ataque nucleofílico por parte del Me_3NO hacia uno de los átomos de carbono del ligante CO, resultando en la oxidación del CO a CO_2 y por consiguiente se produce una especie metálica más reactiva.

Un posible mecanismo para las reacciones de sustitución del CO en los derivados de cúmulos carbonílicos metálicos implica la **disociación de un enlace metal-metal**, ya sea heterolítica [28] u homolítica [29], para producir una unidad polinuclear metálica que contiene un centro metálico insaturado de 16 electrones.

Johnson [28] ha propuesto el mecanismo para la ruptura heterolítica de un enlace metal-metal para explicar el comportamiento cinético que presentan los cúmulos trinucleares del grupo 8. El mecanismo se encuentra en las ecuaciones 1–4 del esquema 1.8. Se puede ver que es posible dar paso a las especies mononucleares con la fragmentación de $[LM_3(CO)_{12}]$ o $[L_2M_3(CO)_{11}]$ vía ecuaciones 5 a 7 también observadas durante la reacción.



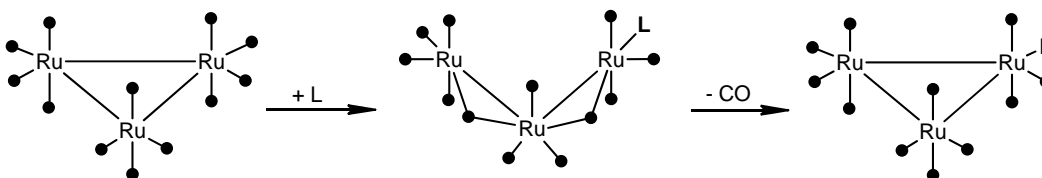
Esquema 1.8 Mecanismo de disociación de un enlace M-M para la sustitución de L.

Dado que L es por lo general más básico que CO, la ruptura heterolítica de los derivados sustituidos se podría esperar que generen intermediarios donde el centro metálico sustituido sea insaturado electrónicamente. Por último cabe recordar que el centro metálico con la insaturación inicial no necesariamente es el centro metálico en el cual ha procedido la sustitución, como se revela en la estereoquímica del producto y todo se debe a las migraciones de los ligantes.

Un ejemplo de este mecanismo se encuentra en la sustitución de un ligante CO por fosfinas nucleofílicas en el cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$, la razón por la cual se lleva a cabo, es la habilidad del cúmulo para experimentar la ruptura del enlace Ru–Ru y la capacidad del ligante CO para

formar puentes, así que cuando se forma un enlace entre el rutenio y el ligante, se genera un intermediario abierto, esquema 1.9.

En el intermediario cada metal se mantiene con 18 electrones y la subsiguiente pérdida de un ligante CO se acompaña de la reformación del enlace Ru–Ru para obtener el producto de sustitución. Se ha observado que ocurre un mecanismo alternativo con nucleófilos muy fuertes, en el cual hay una fragmentación completa del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a especies mononucleares, seguido de la incorporación del ligante y la reestructuración del cúmulo obliga a la expulsión del CO para obtener el derivado. De hecho en este tipo de reacciones se ha observado el crecimiento del cúmulo, lo que sugiere que se llevó a cabo una fragmentación completa del mismo como primer paso del mecanismo.



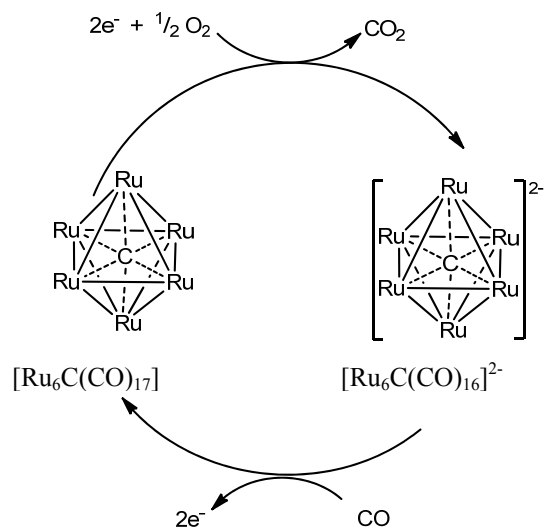
Esquema 1.9 Mecanismo de disociación del enlace Ru–Ru para la sustitución en $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

1.3.4 Adición oxidativa y eliminación reductiva.

Los mecanismos de asociación y disociación en cúmulos no implican un cambio en el estado de oxidación del metal, sin embargo, si hubiera un cambio en el estado de oxidación del metal durante uno de estos procesos, la reacción se considera como adición oxidativa y eliminación reductiva, respectivamente. Estas reacciones son muy importantes en muchos procesos catalíticos.

Uno de los tipos de reacción de adición oxidativa más comunes en los cúmulos se encuentra en la adición oxidante de CO o algún otro ligante donador de dos electrones a un cúmulo dianiónico, por ejemplo el pasar de $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ a $[\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}]$ mediante la adición oxidativa de CO en presencia de MeCOOH.

Otro ejemplo involucrado en un ciclo es la eliminación reductiva de CO de $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ que en presencia de oxígeno genera el dianión $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ y CO_2 ; este cúmulo vuelve a regenerarse mediante la adición oxidativa de CO para iniciar el ciclo, esquema 1.10. Esta transformación es potencialmente aplicable para tratar los desechos de CO.

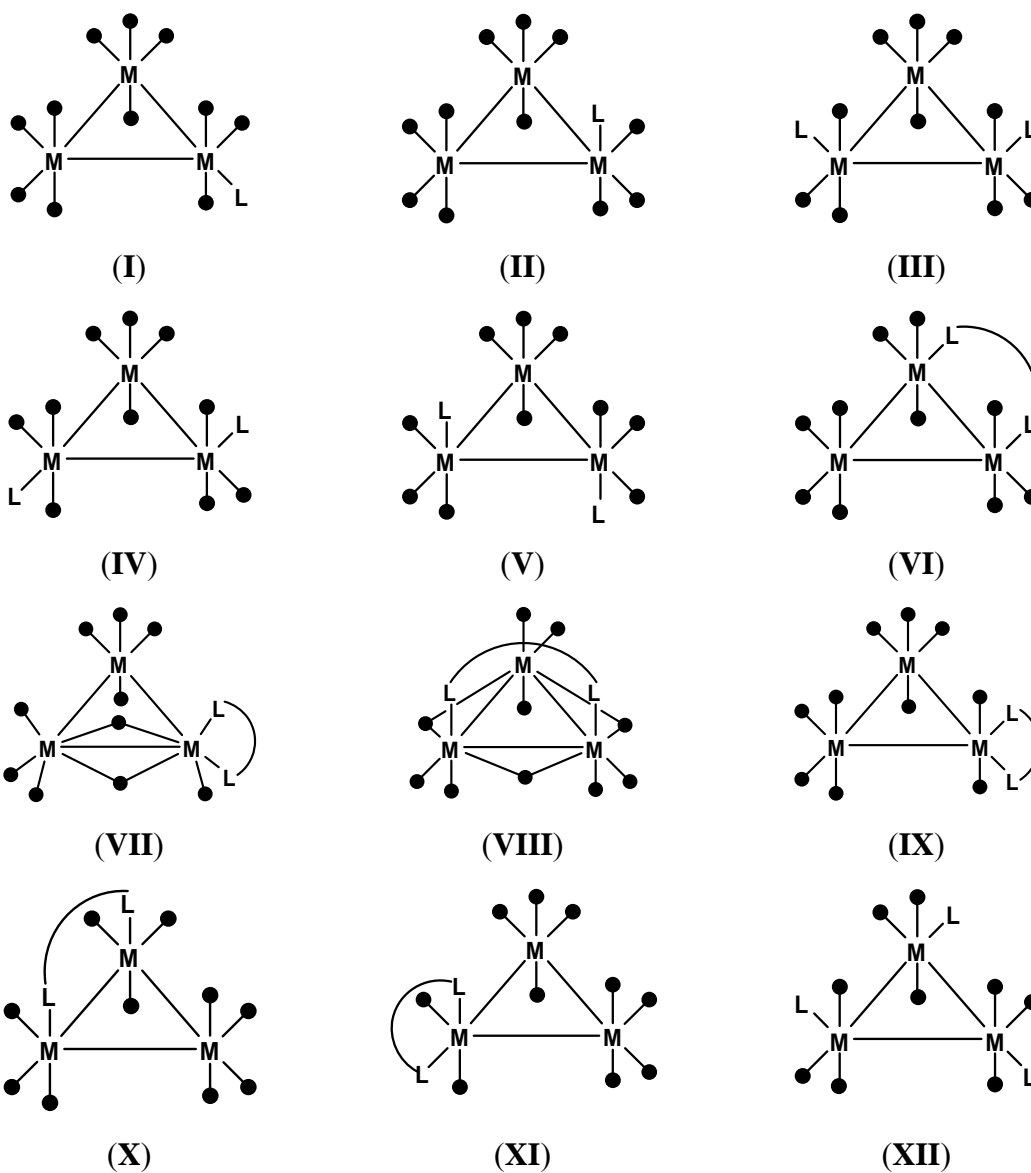


Esquema 1.10 Ciclo de reacción para la conversión de CO a CO_2 . Los CO han sido omitidos.

1.4 Antecedentes

1.4.1 Tipo de estructuras [30]

Las estructuras cristalinas de los derivados sustituidos con ligantes mono, bi y tridentados de cúmulos trinucleares $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Ru$ o Os) presentan una gran diversidad de estructuras, figura 1.11. Las estructuras **I-V** sólo se presentan con ligantes terminales monodentados y han permitido discriminar los sitios de sustitución preferidos de acuerdo al tipo de ligante.



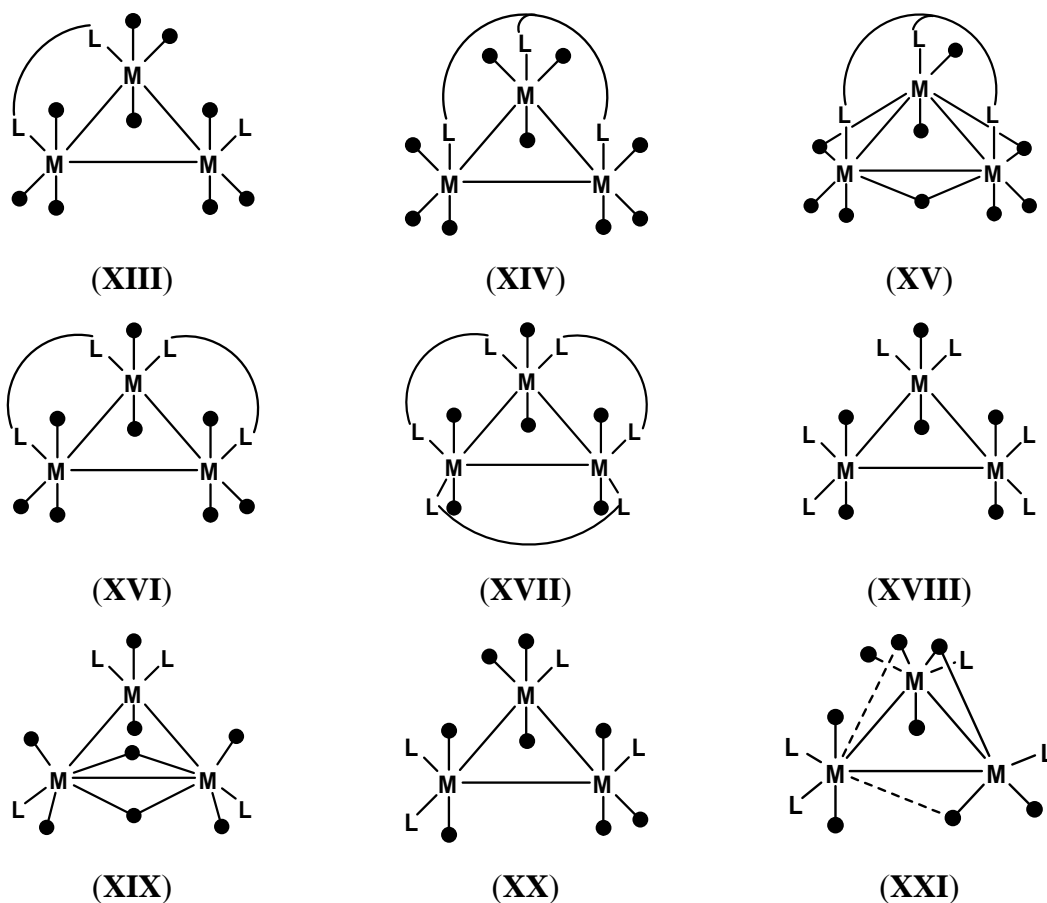


Figura 1.11 Posibles modos de coordinación de ligantes mono y bidentados en cúmulos trinucleares del tipo $[M_3(CO)_{12}]$.

Una sustitución en posición axial es favorecida electrónicamente porque deja una unidad tricarbónica *fac* estable, además los ligantes CO axiales en los cúmulos $[M_3(CO)_{12}]$ están coordinados más débilmente (enlaces M–C largos) y por esa razón se esperaría que sean más fácilmente sustituidos que los ligantes ecuatoriales, sin embargo, los sitios axiales son los más congestionados estéricamente. Por ejemplo, la distancia de no enlace $C_{axial} \cdots C_{axial}$ a través del átomo de Os más corta en $[Os_3(CO)_{12}]$ es de 2.875 Å, mientras que la distancia $C_{ecuatorial} \cdots C_{ecuatorial}$ a través de un enlace Os–Os es de 3.424 Å. De tal forma que los efectos estéricos dominan la mayoría de los casos y sólo los ligantes más pequeños preferirán las posiciones axiales. Debido a que existe un proceso fluxional entre los ligantes axiales y ecuatoriales, el isómero más estable será observado en cada caso.

Los efectos estéricos también se han empleado para racionalizar las diferencias en las distancias de enlace Ru–P en cúmulos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{L}]$ (estructura I), fosfinas o fosfitos terciarios con ángulos de cono grandes llevan a distancias de enlace Ru–P largas, también se encontró que las propiedades electrónicas de los ligantes parecen ser menos importantes en el control de estas distancias.

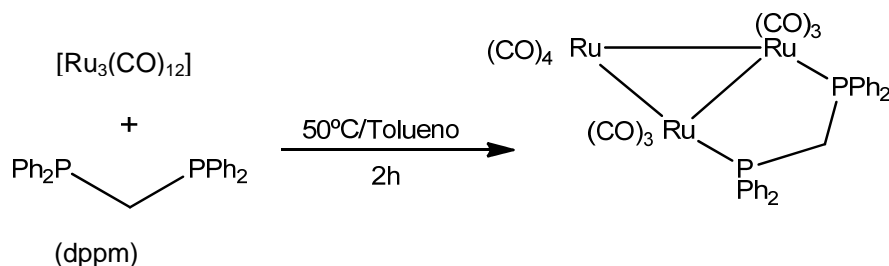
Los arreglos **III** y **IV** son dos de las tres posibles estructuras para la sustitución ecuatorial de dos centros metálicos. No se conoce la tercer posible estructura diecuatorial con los ligantes L adyacentes para ligantes monodentados, pero se encuentra con los ligantes difosfinas coordinadas de manera puente.

Existe una amplia diversidad de sistemas bidentados del tipo $[\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{L})]$ y $[\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-\text{L})]$ correspondientes a los sistemas 1,1– y 1,2–disustituidos, las estructuras **VI** – **XI**, como son resultado de los diferentes requerimientos geométricos de los ligantes bidentados. Todas estas estructuras se conocen para diferentes difosfinas y en muchos de los casos los isómeros son posibles, excepto para la dppm bis(difenilfosfino)metano que sólo se conoce coordinada de manera puente ya que el ángulo de mordida y el ciclo formado a partir de la dppm no permiten que se puedan formar complejos quelatos. Las estructuras **VII** y **VIII** son más comunes para ligantes nitrogenados. La tendencia de generar estructuras con ligantes CO puente parece ser más fuerte con ligantes nitrogenados que fosforados y en cúmulos de rutenio que en los de osmio. En todos los complejos de difosfinas del tipo **VI** los átomos de fósforo coordinados se desvían de la posición ecuatorial en cierto grado.

Las estructuras **XII** – **XV** se encuentran cuando hay sustitución de tres carbonilos, para la **XII** se desplazan por ligantes monodentados y de la **XIII** – **XV** depende de la presencia de ligantes quelato que generalmente se obtienen por tratamiento térmico. También los ligantes tridentados pueden coronar el triángulo metálico como en **XIV** y **XV**. Las estructuras **XVI** – **XXI** sólo ocurren cuando más de tres grupos CO se han sustituido. A continuación se describen algunas de las reacciones que han generado numerosos ejemplos de derivados sustituidos con fosfinas de cúmulos trinucleares de rutenio y osmio.

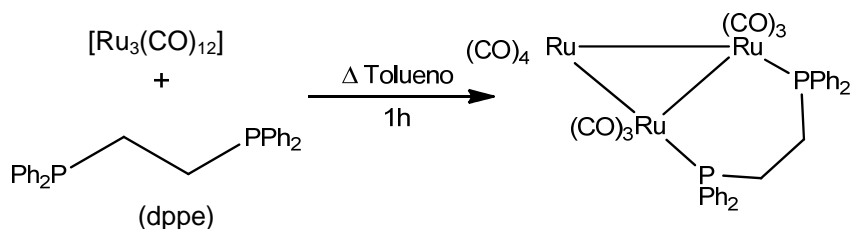
1.4.2 Cúmulos trinucleares de rutenio

Desde principios de los años 80's se han estudiado las reacciones entre cúmulos trinucleares de rutenio y osmio con difosfinas como lo son la 1,1-bis(difenilfosfino)metano (dppm) y la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe). Por ejemplo el tratamiento térmico de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y dppm, esquema 1.11 condujo a la formación de los derivados trinucleares sustituidos en los que la fosfina se ha coordinado de manera puente [31] (estructura **VI**, fig. 1.11).



Esquema 1.11 Síntesis vía térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppm})]$.

También se ha descrito el derivado trinuclear análogo con la dppe, pero su síntesis requirió condiciones de reacción más drásticas, de igual forma el isómero aislado es el que tiene la fosfina puenteada esquema 1.12. [32](estructura **VI**, fig. 1.11).

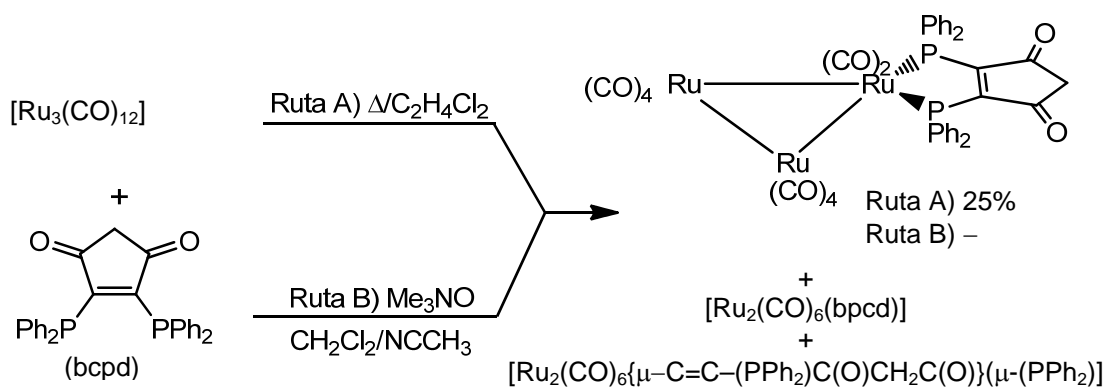


Esquema 1.12 Síntesis vía térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$.

La modificación en los equivalentes del tratamiento térmico entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y dppm condujo al derivado que presenta dos unidades de fosfina coordinadas de manera puente hacia el cúmulo por la sustitución de cuatro ligantes carbonilo [33], esquema 1.13. Los estudios por difracción de rayos X del compuesto corroboraron que la coordinación de ambas fosfinas fue de manera puente y que los átomos de fósforo ocupaban posiciones ecuatoriales (estructura **XVI**, fig. 1.11).

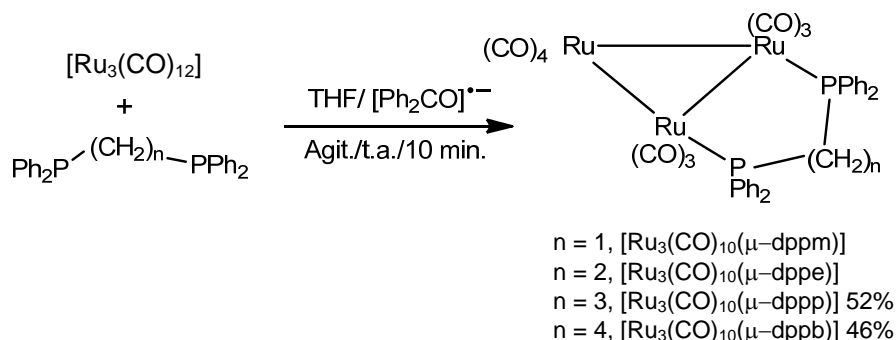
Por ejemplo, se ha llevado a cabo la síntesis de cúmulos trinucleares de Ru en donde en los isómeros posibles se forma el que contiene coordinada la fosfina quelatada, debido posiblemente a su longitud de cadena, rigidez estructural y propiedades electrónicas. Algunas de estas fosfinas han sido la *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (*c*-dpp) que produce el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}c\text{-dpp})]$ [35] y la 4,5-bis(difenilfosfino)-4-ciclopenten-1,3-diona (bcpd) [36], esquema 1.15.

La reacción de termólisis sólo produce trazas del cúmulo trinuclear quelato (ver estructura **IX** en fig. 1.11) y de forma mayoritaria los complejos diméricos, pero la reacción se mejora con la activación del óxido de trimetilamina y genera el quelato en un 25%.

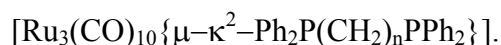


Esquema 1.15 Reacción entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y la bcpd vía térmica y en presencia de Me_3NO para la obtención de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-bcpd})]$

La implementación de un nuevo método de activación como lo fue el uso del radical aniónico de la benzofenona $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$ permitió mejorar los rendimientos hasta entonces logrados con los tratamientos térmicos, además de obtener nuevos derivados que fueran térmicamente inestables. Por ejemplo, las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con las difosfinas $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1$ (dppm), 2 (dppe) [37], 3 (dppp) [38] o 4 (dppb) [38]) a temperatura ambiente en presencia de cantidades catalíticas de $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$, producen los cúmulos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$, esquema 1.16.



Esquema 1.16 Síntesis vía catalítica de cúmulos de fórmula general

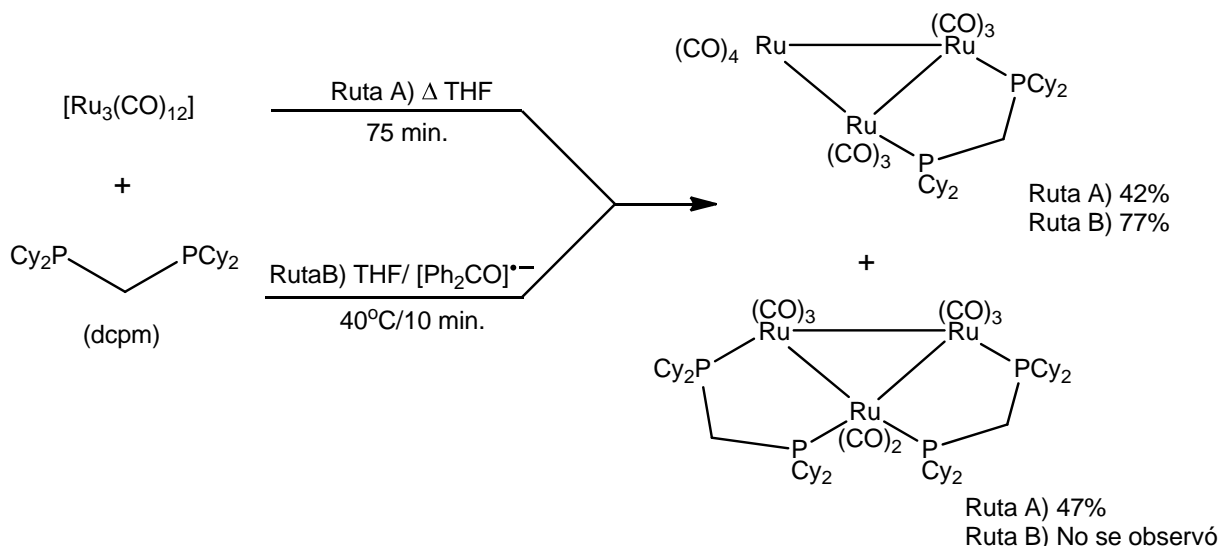


En cada caso las difosfinas ocupan sitios ecuatoriales en átomos de Ru adyacentes con patrones de IR muy parecidos, lo que indica que forman una serie isoestructural y sus espectros de RMN de ^{31}P mostraron en todos los casos una señal simple. Además la coordinación en todos los casos, a pesar de las diferentes longitudes de la cadena de carbonos que une a los átomos de fósforo, es puente (ver estructura **VI** en fig. 1.11).

El estudio continuo de las reacciones entre el cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y diferentes difosfinas han proporcionado derivados que contienen una, dos y tres unidades de fosfina en diversos modos de coordinación y con los ejemplos antes citados, se puede observar como la longitud y flexibilidad de la cadena favorecerá el modo puente o quelato.

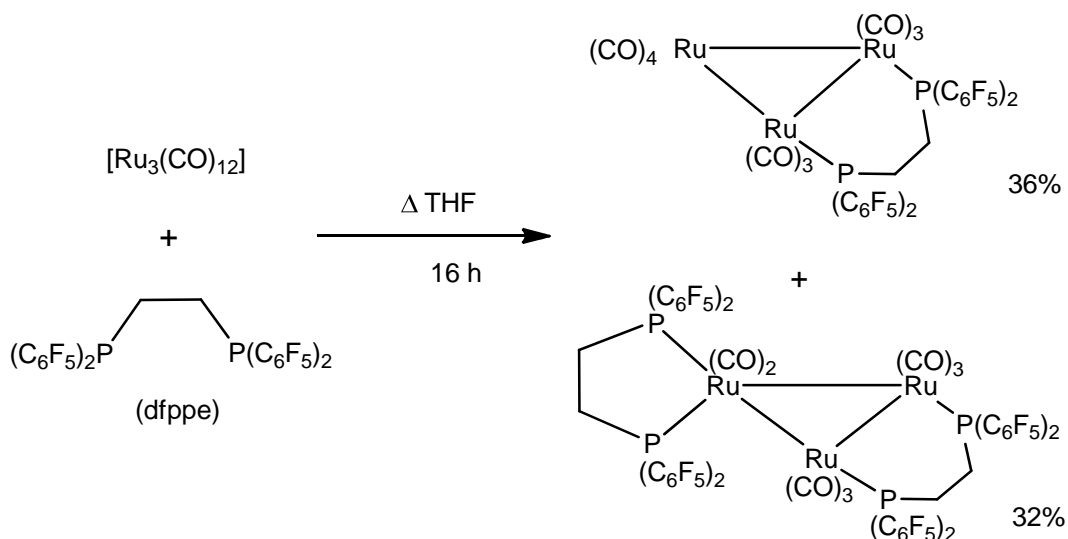
De esta forma Süß-Fink y colaboradores [39] analizaron el efecto que causarían fosfinas voluminosas como la bis(diciclohexilfosfino)metano (dcpm), esquema 1.17, y la bis(pentafluoro-difenilfosfino)etano (dfppe), esquema 1.18 en las características estructurales de los complejos formados.

Las estructuras de estos compuestos se confirmaron por estudios de difracción de rayos X de monocristal y se encontró que los ligantes difosfinas se coordinaron de manera puente (ver estructuras **VI** y **XVI** en fig. 1.11) y además dependiendo de las condiciones empleadas se favorece la incorporación de una o dos unidades de ligante.



Esquema 1.17 Síntesis vía térmica y vía catalítica de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dcpm})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2\text{-dcpm})_2]$.

Por otro lado, pareciera que el factor estérico no afecta de manera definitiva el modo de coordinación de la fosfina, sin embargo podría ser el efecto electrónico un factor determinante que favorece a uno de los isómeros y es así que, para el caso de la fosfina bis(pentafluorodifenilfosfino)etano (dfppe) se obtiene una estructura inusual con un prolongado tratamiento térmico [39], esquema 1.18.



Esquema 1.18 Síntesis vía térmica de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dfppe})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2\text{-dfppe})(\kappa^2\text{-dfppe})]$.

Como se puede apreciar, existen numerosos ejemplos del uso de fosfinas bidentadas como ligantes en cúmulos trinucleares de rutenio, pero los reportes en donde se empleen fosfinas quirales son escasos, a continuación se presentan dichos estudios encontrados en la literatura.

El primer trabajo desarrollado a finales de los 80's por Süß-Fink y colaboradores [43] estudia la serie de fosfinas: *S,S'*-DIOP, *R,R'*-DIOP, *S,S'*-Norfos, *R,R'*-Norfos, *S,S'*-Cyclofos y *S,S*-BPPM, figura 1.12

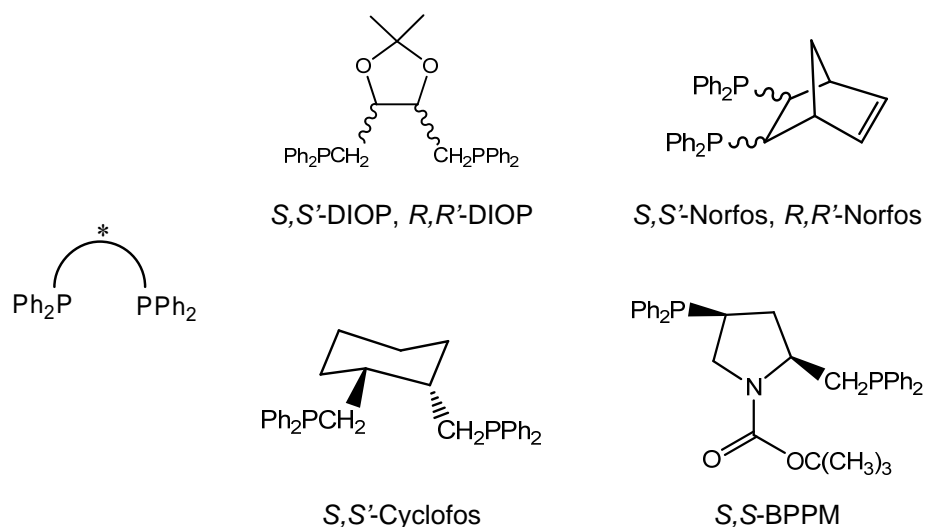
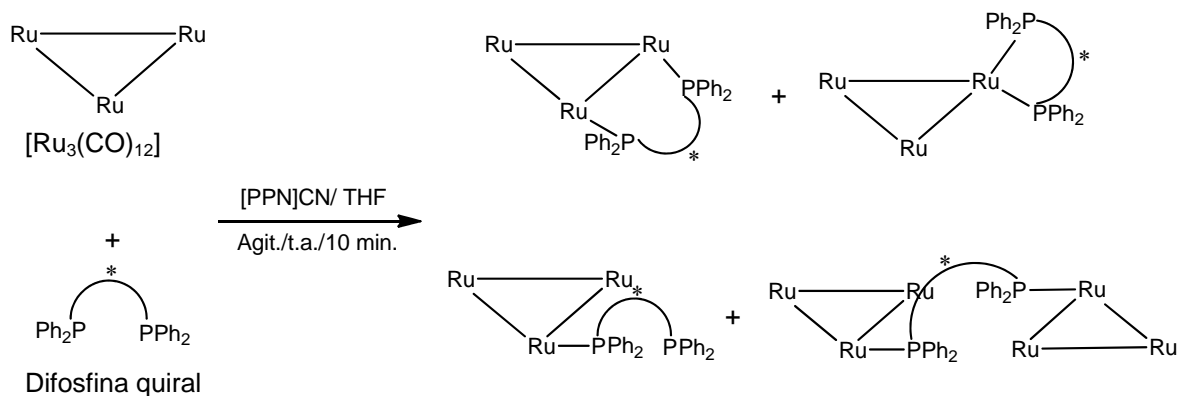


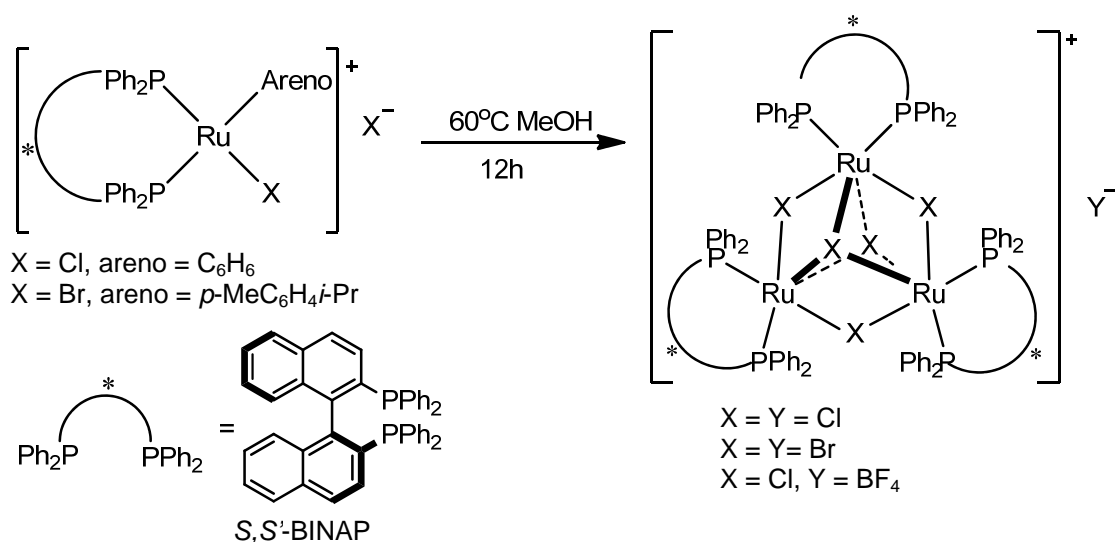
Figura 1.12 Fosfinas quirales.

Estas fosfinas reaccionan frente al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de la sal $[\text{PPN}]\text{CN}$, en donde se observaron tres modos de coordinación de las fosfinas (puente, quelato y monodentado) y cuatro diferentes estructuras de acuerdo a la flexibilidad del esqueleto de la fosfina, esquema 1.20.

Unos años más tarde se retoma este tipo de estudios, y de forma azarosa se llegó a la obtención de una especie trinuclear de rutenio con la fosfina 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno (BINAP). En estos estudios se analizaba el comportamiento térmico de unas especies catiónicas mononucleares de rutenio cuando se dio la formación del cation trinuclear de Ru-BINAP [44], esquema 1.21.



Esquema 1.20 Reacción entre [Ru₃(CO)₁₂] y diferentes difosfinas quirales. Los CO han sido omitidos para mejor claridad.

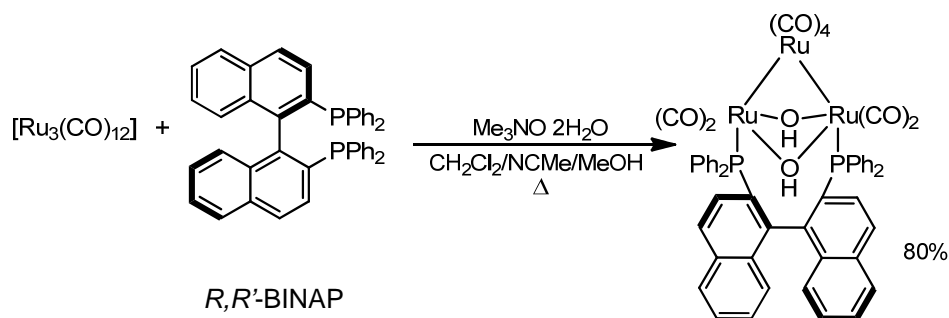


Esquema 1.21 Síntesis del complejo catiónico [Ru₃(μ-X)₅(κ²-S,S'-BINAP)]Y.

La estructura del catión fue confirmada por difracción de rayos X, en ella se puede ver que las distancias de enlace Ru-Ru son lo bastante grandes (3.3Å) como para considerar un enlace directo entre ellos, por lo tanto no se considera un cúmulo, sin embargo la integridad de la especie la mantienen los cinco átomos de halógeno coordinados de manera puente. Esta misma especie en solución no presenta un comportamiento fluxional, característico de los complejos

de BINAP, presentando baja reactividad frente a especies donadores de electrones como la trietilamina y la dimetilacetamida.

Un estudio sistemático para obtener cúmulos trinucleares de rutenio con BINAP empleando óxido de trimetilamina para activar la pérdida de ligantes CO del cúmulo de partida bajo condiciones suaves de reacción llevó a la obtención del primer ejemplo del dihidroxi complejo de rutenio del tipo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-OH})_2(\text{CO})_8(\text{difosfina})]$ [45], esquema 1.22, en donde mediante un estudio por difracción de rayos X se observó que los dos grupos hidroxilo se encuentran coordinados de manera puente hacia los dos átomos de rutenio que contienen a la difosfina quiral también coordinada puente. Aparentemente la distancia $\text{Ru}\cdots\text{Ru}$ está controlada por los grupos OH y no por la BINAP.



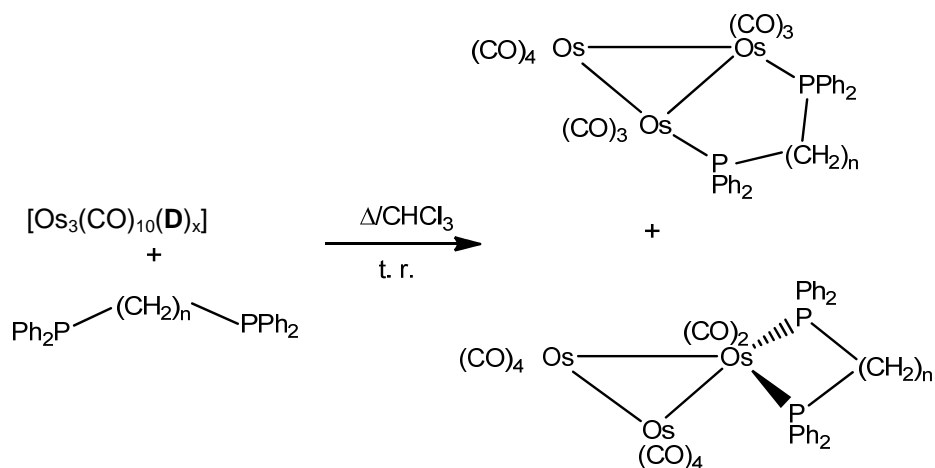
Esquema 1.22 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-OH})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-R,R'-BINAP})]$.

Este compuesto en solución presenta un comportamiento fluxional en los anillos aromáticos de la fosfina y no así en los protones de los oxhidrilos. El origen de los grupos hidroxilo se atribuye al óxido de trimetil amina acuoso empleado en la reacción, ya que cuando ésta se llevó a cabo vía térmica (reflujo de octano), ya no se observa la formación del dihidroxicomplejo pero si se forma un derivado de fórmula $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{R,R-BINAP})]$.

1.4.3 Cúmulos trinucleares de osmio

El desarrollo de los cúmulos trinucleares de osmio con ligantes difosfinas se ha dado a la par que los de rutenio, la principal diferencia en reactividades es atribuida al incremento en la estabilidad de las especies de osmio, al ser un elemento del sexto periodo.

Estudios preliminares para obtener a los cúmulos disustituídos del tipo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{difosfina})]$ se llevaron a cabo a principios de la década de los 80's; uno de los primeros reportes estudió la reactividad de las especies $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{cis-butadieno})]$ o $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{trans-butadieno})]$ con la serie de difosfinas dppm, dppe, dppp y dppb en reflujo de cloroformo por diferentes periodos de tiempo, esquema 1.23. En este estudio se observó que para difosfinas con longitudes de cadena mayores a la dppm era posible obtener los dos isómeros (puente y quelato) independientemente del cúmulo activado de partida, tabla 1.1 [46].



Esquema 1.23 Reacción para la síntesis de compuestos con la fórmula general $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{difosfina})]$.

Tabla 1.2 Condiciones de la reacción del esquema 2.13.

| D | x | n | t.r. (h) | Producto | Rendimiento (%) |
|---|---|---|----------|---|-----------------|
| <i>cis</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 1 | 10 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppm)] | 46 |
| <i>trans</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 1 | 23 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppm)] | 20 |
| <i>cis</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 2 | 9 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (κ ² -dppe)] | 43 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppe)] | 9 |
| <i>trans</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 2 | 22 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (κ ² -dppe)] | 9 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppe)] | 17 |
| NCMe | 2 | 2 | 3 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppe)] | 45 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₁ (dppe)] | 10 |
| <i>cis</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 3 | 720* | [Os ₃ (CO) ₁₀ (κ ² -dppp)] | 39 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppp)] | 3 |
| <i>trans</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 3 | 29 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (κ ² -dppp)] | 13 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppp)] | 17 |
| NCMe | 2 | 3 | 3 | [Os ₃ (CO) ₁₁ (dppp)] | 8 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppp)] | 20 |
| <i>cis</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 4 | 6 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (κ ² -dppb)] | 6 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppb)] | 24 |
| <i>trans</i> -C ₄ H ₆ | 1 | 4 | 29 | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppb)] | 26 |
| NCMe | 2 | 4 | 3.5 | [Os ₃ (CO) ₁₁ (dppb)] | 14 |
| | | | | [Os ₃ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -dppb)] | 18 |

Sustituyentes (D), número de ligantes donadores (x), átomos de carbono en la cadena alifática de la difosfina (n), tiempos de reacción (t. r.), productos y rendimientos.

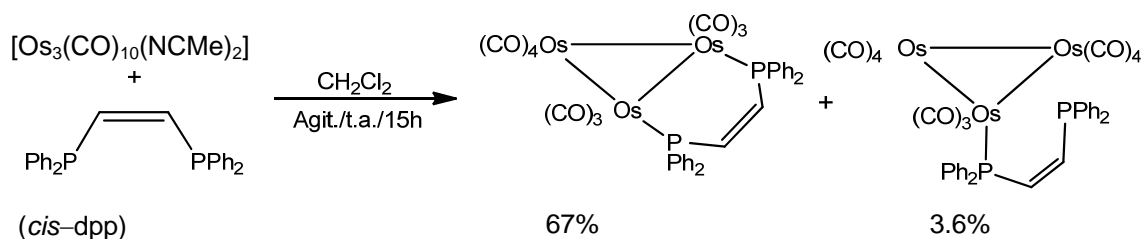
Con la serie completa de cúmulos trinucleares de osmio con difosfinas y con base en su caracterización espectroscópica, se pudieron llevar a cabo estudios comparativos que llevaron a concluir que los isómeros quelato predominaban para las fosfinas dppe y dppp, mientras que el isómero puente era el producto mayoritario en el caso de la dppm y dppb. Cuando los precursores activados contienen al *cis*- o *trans*- butadieno y reaccionan con las dppe, dppp y

dppb se generan los isómeros puente o quelato de manera indistinta, pero cuando las difosfinas reaccionan con el cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ sólo se forma el derivado puente [47].

La comparación de los espectros de IR y RMN para todos los cúmulos con la fosfina coordinada puente muestra que son isoestructurales. Para el derivado de dppe, fue posible observar en RMN de ^{13}C a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ una rápida interconversión entre los conformeros de los anillos formados con la fosfina coordinada de manera puente.

El incremento en la flexibilidad del anillo formado con la fosfina coordinada puente permite que exista un intermediario con dos ligantes CO puente al mismo enlace Os–Os que contiene a la fosfina con un mínimo gasto de energía y por eso, este proceso es muy rápido para la dppb y no se observa en la dppm.

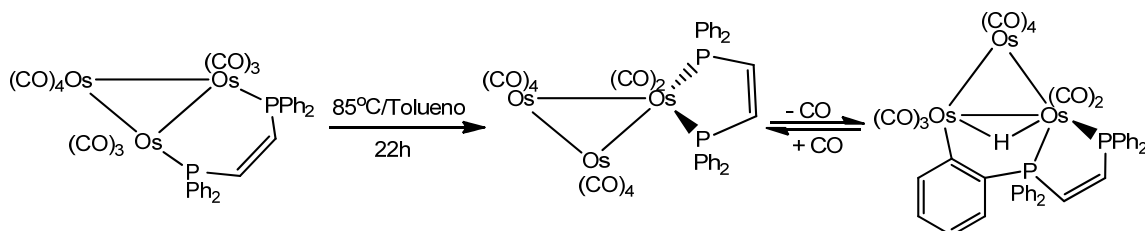
En el estudio entre el cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y la *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)eteno (*c*-dpp) (fosfina que es la análoga insaturada de la dppe) esquema 1.24, se destaca el estudio de interconversión entre los isómeros puente y quelato [48].



Esquema 1.24 Síntesis de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-cis-dpp})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^1\text{-cis-dpp})]$.

La síntesis mayoritaria del derivado puente se lleva a cabo en condiciones suaves de reacción. La transformación del producto puente al cúmulo quelato se llevó a cabo mediante la reacción de termólisis del primero en benceno- d_6 a 75°C durante 15 horas. El seguimiento de la reacción mediante RMN de ^{31}P permitió observar la disminución de las señales para la fosfina coordinada de manera puente y la aparición de una señal a frecuencias mayores consistente

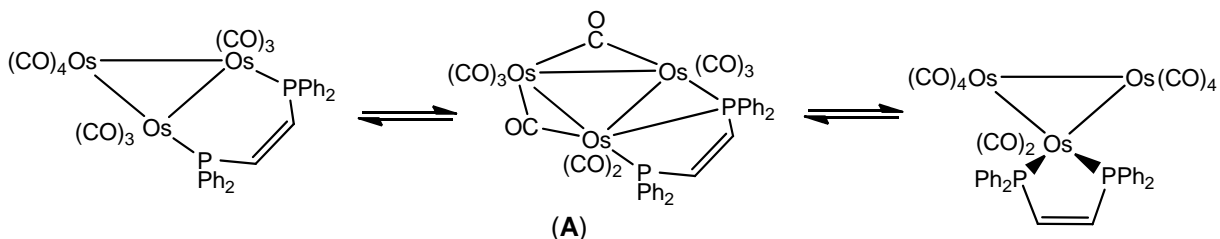
con la formación de un anillo quelato por parte de la fosfina. También se detectaron trazas del cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-PhP}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{CHPPh}_2\}]$ el cual se forma por la reacción de ortometalación de uno de los anillos aromáticos de la fosfina; este producto no se forma cuando la termólisis del cúmulo puente se lleva a cabo en presencia de 1 atm de CO [48], esquema 1.25.



Esquema 1.25 Proceso de interconversión de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}cis\text{-dpp})]$ en $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}cis\text{-dpp})]$.

Con base en estudios cinéticos se ha propuesto un mecanismo para la interconversión de los isómeros puente y quelato para los compuestos de fórmula general $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(cis\text{-dpp})]$.

El primer paso implica el intercambio de dos grupos CO ecuatoriales terminal-puente y la formación de un puente entre dos centros metálicos a través de uno de los átomos de P de la fosfina para formar el intermediario A, el cual rápidamente genera el complejo quelato al completarse el intercambio de los ligantes CO ahora, de puente-terminal, esquema 1.26. Este es el primer ejemplo de este tipo de transformación.

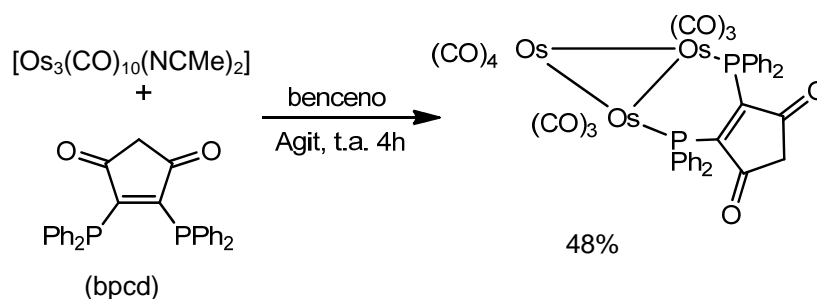


Esquema 1.26 Mecanismo de reacción para la isomerización puente-quelato en $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}cis\text{-dpp})]$.

Este proceso dinámico no ha sido observado en el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ [49] que contiene una fosfina análoga saturada de la *cis*-dpp, así que, se determinó que este proceso de

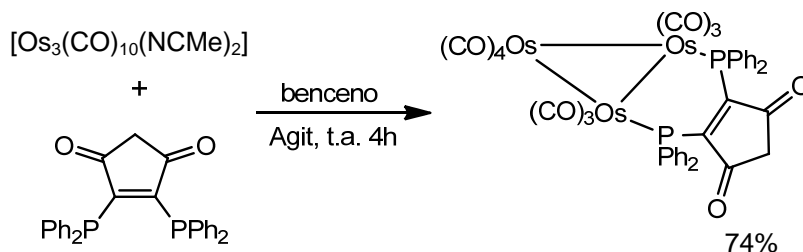
interconversión del ligante es debido a la esteoquímica y rigidez de la estructura de la fosfina, que obliga a tener un contacto entre Os y la difosfina permanente [48], además esta isomerización puede estar en función del metal, ya que no se conocen ejemplos de esta interconversión con Ru.

Otro ejemplo implica la isomerización de un cúmulo trinuclear de osmio con la fosfina 4,5-bis(difenilfosfino)-4-ciclopenten-1,3-diona (bpcd) coordinada de manera puente, este cúmulo se obtiene a partir del derivado activado de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ [50], esquema 1.27.



Esquema 1.27 Síntesis del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-bpcd})]$.

El derivado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-bpcd})]$ experimenta una isomerización intramolecular no disociativa entre 50 y 60 °C para generar el isómero quelato $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-bpcd})]$; además se estudió que este proceso no se afecta por la presencia de ligantes coordinantes como el CO o la PPh_3 , y que procede vía el mecanismo previamente descrito, esquema 1.28.

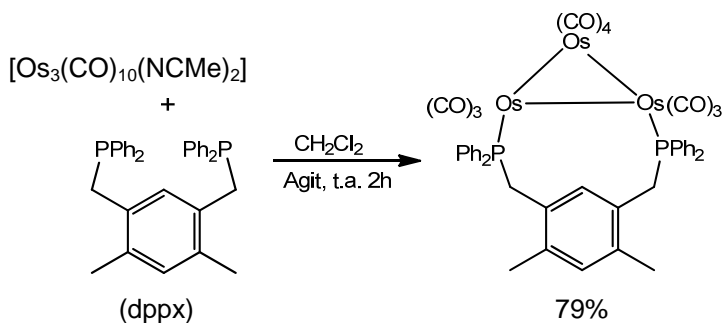


Esquema 1.28 Isomerización de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-bpcd})]$ para producir el complejo quelato $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-bpcd})]$.

Otro caso, en donde ocurre este mismo proceso es en el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-bmi})]$ que contiene a la fosfina 2,3-bis(difenilfosfino)-*N-p*-tolilmaleimida; este compuesto se isomeriza al cúmulo quelato $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-bmi})]$ mediante tratamiento térmico [51]. Los ejemplos antes mostrados comparten la característica estructural de rigidez en el esqueleto de la fosfina, así que es posible que este sea uno de los factores preponderantes para que se realice la transformación puente-quelato.

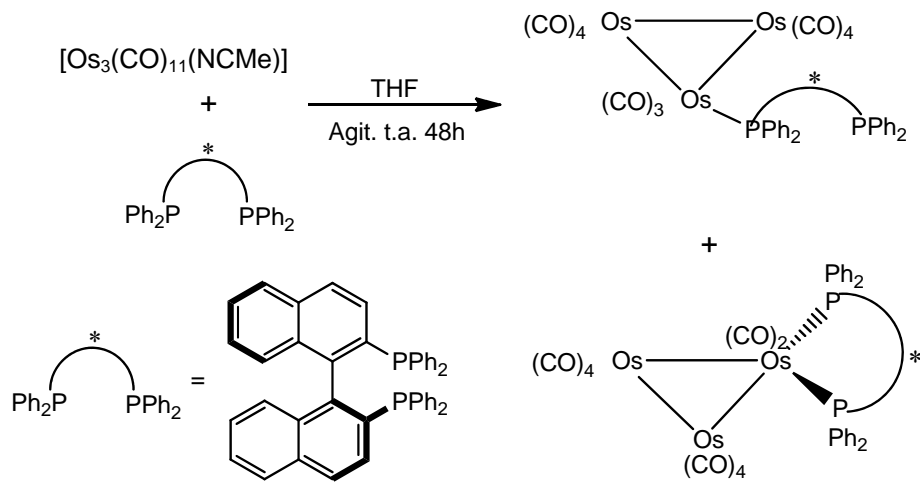
Por otra parte se han desarrollado trabajos con ligantes fosfina del tipo pinza y el cúmulo activado de osmio, dado que estos ligantes pueden presentar diferentes modos de coordinación, pueden comportarse como un ligante donador de 4 electrones y formar un puente o quelato, a través de los átomos de fósforo o si existe una activación de los enlaces C-H del anillo aromático puede existir la ciclometalación y quedar como ligante pinza meridional [52].

Nesterov y colaboradores [52] describen la síntesis del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppx})]$ en donde la fosfina se coordina de manera puente. Este compuesto se obtiene por la reacción del ligante 4,6-bis(difenilfosfinometil)-*m*-xileno (dppx) con $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ bajo condiciones suaves de reacción, esquema 1.29. La estructura del derivado de osmio fue corroborada por difracción de rayos X y en ella se observó que las distancias de los enlaces Os-Os eran consistentes con aquellas encontradas para otros cúmulos trinucleares con difosfinas coordinadas de manera puente. Los átomos de fósforo se encuentran en posiciones ecuatoriales en átomos metálicos adyacentes y el anillo de nueve miembros formado por la coordinación de la dppx hacia un enlace Os-Os presenta un arreglo escalonado.



Esquema 1.29 Síntesis del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppx})]$

En lo que respecta al uso de difosfinas quirales en la síntesis de nuevos derivados de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, el primer reporte descrito en la literatura involucra la síntesis y caracterización del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{BINAP})]$ [53] el cual se obtuvo a partir de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$ y una cantidad equimolar de 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno (*R,S*-BINAP) que en condiciones suaves de reacción produjo al cúmulo trinuclear de osmio que contiene a la fosfina coordinada de forma monodentada como producto mayoritario y como producto minoritario se formó el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{BINAP})]$, el cual se propuso que tendría la fosfina coordinada de manera quelato hacia un centro metálico del cúmulo, esquema 1.30. El estudio por difracción de rayos X del producto mayoritario determinó que el átomo de fósforo de BINAP que estaba coordinado, ocupaba un sitio ecuatorial.

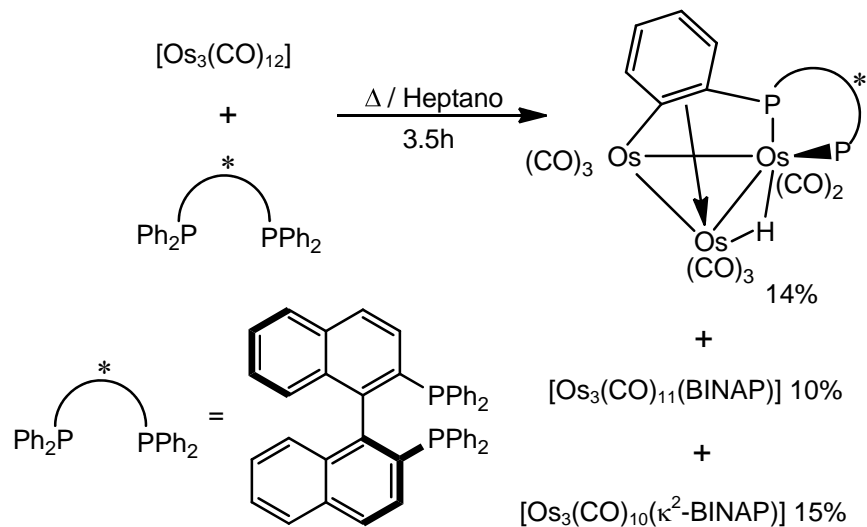


Esquema 1.30 Síntesis de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{BINAP})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-BINAP})]$

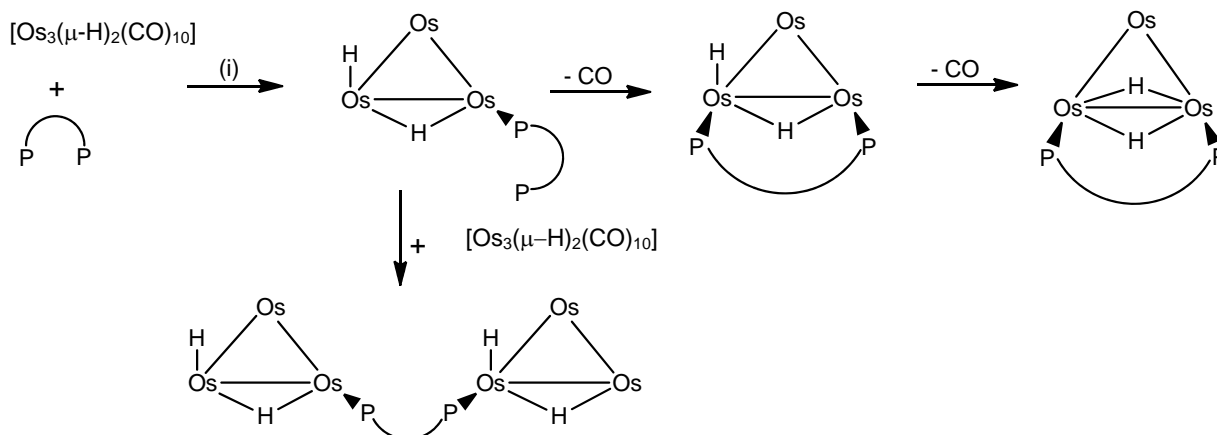
Deeming y colaboradores [54] también estudiaron la reacción entre $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligante *R,R'*-BINAP bajo condiciones térmicas lo que produjo tres derivados trinucleares con la fosfina coordinada de manera monodentada, quelato y un complejo que experimentó la ortometalación de uno de los anillos aromáticos, esquema 1.31.

Por último, se encuentra el estudio del cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con ligantes difosfinas que condujo a la síntesis de una serie de compuestos con fórmula general $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-L})]$ ($L = R,R'$ -BINAP, *R,R'*-toBINAP {*R,R'*-2,2'-bis(di-4-

tolilfosfino)-1,1'-binaftaleno}, *R,R'*-DIOP, dppe, dppe y dppp) [55], esquema 1.32 y tabla 1.2.




Esquema 1.31 Tratamiento térmico de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de *R,R'*-BINAP.



Esquema 1.32 Reacción para la síntesis de compuestos con la fórmula general $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\text{L})]$. Los ligantes CO han sido omitidos.

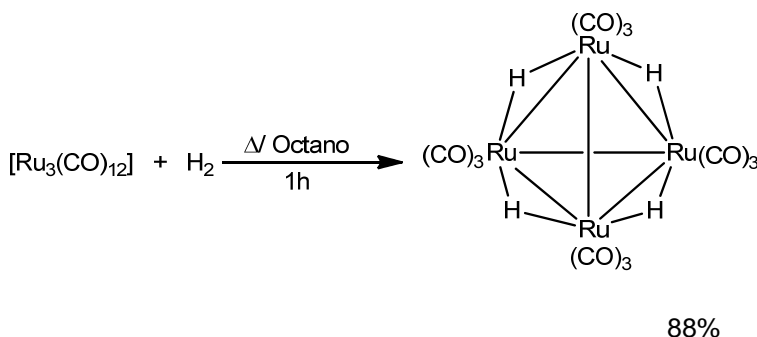
Tabla 1.2 Difosfina (PP) y productos de la reacción del esquema 1.32.

|  | i | Producto | Rendimiento (%) |
|---|---|---|-----------------|
| <i>R,R'</i> -BINAP | CH ₂ Cl ₂ Agit./t.a. 20h | [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₈ (<i>R,R'</i> -BINAP)] | 81 |
| <i>R,R'</i> -tolBINAP | THF Δ 2h | [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₈ (<i>R,R'</i> -tolBINAP)] | 70 |
| <i>R,R'</i> -DIOP | CH ₂ Cl ₂ Agit./t.a. 4h | [Os ₃ (μ-H)(H)(CO) ₉ (μ-κ ² - <i>R,R'</i> -DIO P)] [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₈ (μ-κ ² - <i>R,R'</i> -DIOP)] | - |
| dppm | THF Δ 1h | [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₈ (dppm)] | 50 |
| dppe | THF Δ 1h | [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₈ (dppe)] | 40 |
| dppp | THF Δ 1h | [Os ₃ (μ-H) ₂ (CO) ₈ (dppp)] | 15 |

Se propuso que inicialmente la difosfina se coordinaba a través de uno de los átomos de fósforo para generar [Os₃(μ-H)(H)(CO)₁₀(κ¹-P-P)] y dependiendo de la estequiometría y cinética de la reacción, el producto inicial [Os₃(μ-H)(H)(CO)₁₀(κ¹-P-P)] podía experimentar subsecuentemente una reacción intermolecular con una segunda molécula de [Os₃(μ-H)₂(CO)₁₀] y generar [Os₃(μ-H)(H)(CO)₁₀]₂(μ-κ²-P-P) o bien sufrir una reacción intramolecular que inicialmente formaría [Os₃(μ-H)₂(CO)₉(μ-κ²-P-P)] el cual fácilmente se convertiría en el producto más estable [Os₃(μ-H)₂(CO)₈(μ-κ²-P-P)]. El estudio por difracción de rayos X de los compuestos [Os₃(μ-H)₂(CO)₈(*R,R'*-BINAP)], [Os₃(μ-H)₂(CO)₈(*R,R'*-tolBINAP)] y [Os₃(μ-H)₂(CO)₈(μ-κ²-*R,R'*DIOP)] reveló que en todos los casos la fosfina correspondiente se coordinaba de manera puente hacia el enlace Os-Os que a su vez contenía a los dos hidruros, además este es el enlace Os-Os más corto en el cúmulo [55]

1.4.4 Cúmulos tetranucleares de rutenio

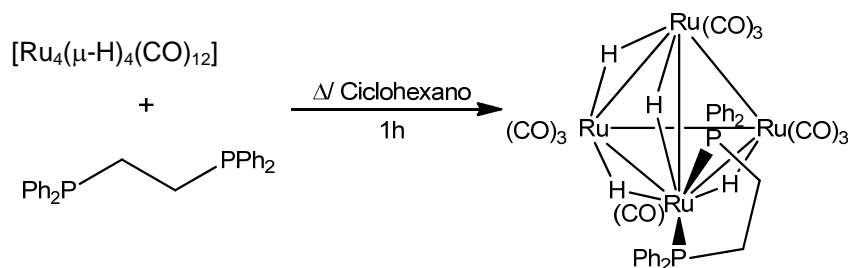
En sus inicios la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ se llevaba a cabo a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y sustratos que contuvieran hidrógeno (hidrocarburos, éteres, alcoholes, agua, etc.) y por acidificación de cúmulos carbonílicos aniónicos de rutenio [56]. Posteriormente se observó que el tratamiento de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con H_2 producía el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ en altos rendimientos y pureza mediante la reacción en una autoclave a 110°C y una presión de H_2 de 150 atm [57]. El problema de preparar al cúmulo de este modo era que quedaba contaminado con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y dio paso a sugerir que existía en dos formas isoméricas. Esta situación fue aclarada por Kaesz y colaboradores [58] y el método mejorado consistió en hacer pasar hidrógeno a través de una solución de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ que se encontraba en reflujo de octano, esquema 1.33. La facilidad para manipular y purificar esta reacción, además de los buenos rendimientos alcanzados han colocado a este método como el más viable para obtener al cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$.



Esquema 1.33 Obtención del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$.

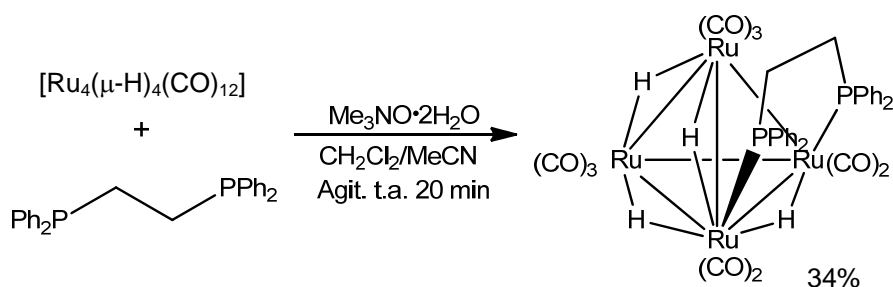
Dentro de los primeros reportes que informan el estudio del cúmulo tetranuclear de rutenio y las difosfinas se encontró la reacción entre la dppe y el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ que en reflujo de ciclohexano llevó a la formación de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ que contiene a la fosfina coordinada de manera quelato hacia un átomo de Ru, esquema 1.34 y su estructura fue determinada por difracción de rayos X; se observó que el ligante quelaba un átomo de Ru formando un anillo de cinco miembros, los cuatro enlaces Ru–Ru que contenían a los hidruros coordinados de manera

puente eran en promedio 0.18 Å más largos que aquellos enlaces que no contenían ligantes puente. En la caracterización por RMN de ^1H se encontró un proceso fluxional para los cuatro hidruros de la molécula, este proceso se estudió en el intervalo de $-50 - 25^\circ \text{C}$ y se empleó para determinar la posición de los átomos de H en la estructura metálica [59].



Esquema 1.34 Obtención del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-dppe})]$.

Posteriormente se sintetizó el isómero $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ que contiene a la difosfina coordinada de manera puente a través de un método de activación diferente al térmico, es decir, de la reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ y la fosfina dppe en presencia de óxido de trimetilamina dihidratado a temperatura ambiente, esquema 1.35. Además se observó que este compuesto en solución a temperatura ambiente por varios días, o bien a 60°C en ciclohexano por 2–3 horas, se isomerizaba completamente en el complejo quelato $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-dppe})]$ [60].



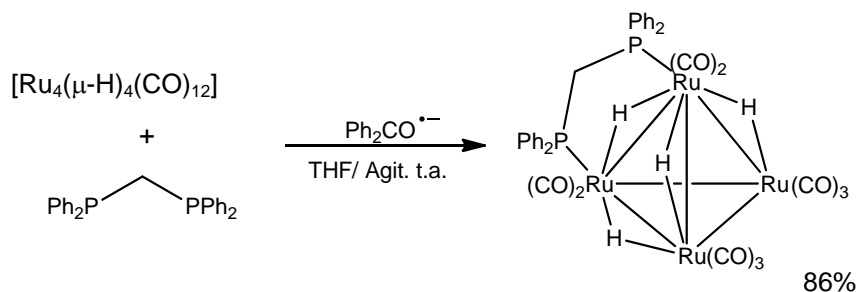
Esquema 1.35 Obtención del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$.

El estudio de la estructura de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ por difracción de rayos X mostró que la molécula era topológicamente equivalente con el isómero quelato, excepto que en este complejo el ligante se ubica como un puente entre un enlace Ru–Ru [60].

El estudio en solución del cúmulo tetranuclear $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ permitió distinguir entre ambos isómeros mediante RMN de ^{31}P debido a que cuando el átomo de fósforo se encuentra formando un anillo quelato de cinco miembros aparece a frecuencias altas debido a la coordinación; además Garrou [61] ha expresado este fenómeno en términos del parámetro de efecto del anillo (Δ_R). El signo y magnitud de Δ_R depende del tamaño del anillo en el que se involucra el átomo de fósforo. Cuando Δ_R es grande y positivo se refiere a un anillo de cinco miembros, si es pequeño y negativo se habla de un anillo de cuatro miembros y cuando el valor es cercano a cero se tratara de un anillo de seis miembros. De esta forma al calcular el Δ_R del complejo quelato o puente el valor concordaba con la presencia de un anillo de cinco o seis miembros respectivamente [19].

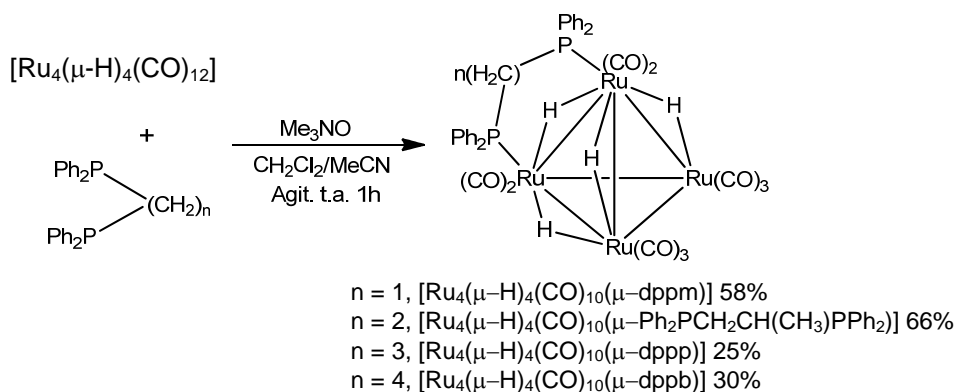
Otro ejemplo de la síntesis de cúmulos tetranucleares del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\text{difosfina})]$, pero en este caso empleando un tercer método de activación lo constituye la síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppm})]$ a partir de la adición del radical aniónico de la benzofenona ($\text{Ph}_2\text{CO}^{\cdot-}$) a una mezcla estequiométrica del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ y la fosfina dppm [62], esquema 1.36.

El estudio por difracción de rayos X del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppm})]$ mostró una estructura molecular con un esqueleto de Ru_4 de tetraedro distorsionado con el ligante dppm coordinado de forma puente hacia un enlace Ru–Ru que a su vez también mantiene un hidruro puente, existen diez ligantes CO terminales y las distancias de enlace Ru–Ru se pueden ubicar en dos grupos, cuatro distancias largas que corresponden a los enlaces que contiene a los hidruros puente, y dos distancias cortas que pertenecen a los enlaces Ru–Ru que contienen al ligante puente.



Esquema 1.36 Obtención del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppm})]$.

A inicios de los 80's se reconoce la utilidad de cúmulos tetranucleares de rutenio como catalizadores o precursores catalíticos y comienza el desarrollo de la síntesis de estos compuestos buscando alcanzar moléculas más activas pero que a su vez conservaran la integridad de dicha estructura; en este aspecto las fosfinas bidentadas seguían siendo los ligantes ideales y así se llevó a cabo el estudio sistemático de la interacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con las difosfinas $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ [$n = 1$ (dppm), 3 (dppp), 4 (dppb)] y $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$, en presencia de óxido de trimetilamina, esquema 1.37. Con esta serie se analizó el efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada que une a los átomos de fósforo, la influencia de un grupo metilo dentro de la cadena en el modo de coordinación de la fosfina y el proceso de isomerización [63].

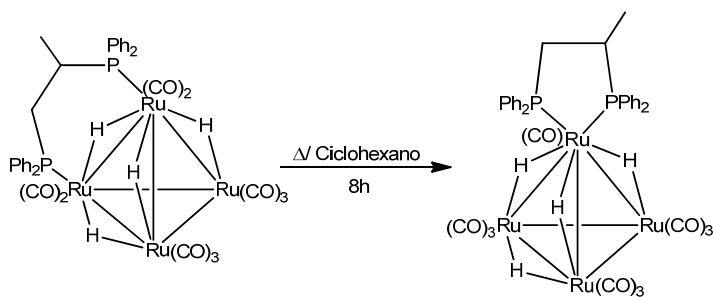


Esquema 1.37 Reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1, 3$ y 4) y $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$.

Todos los derivados tetranucleares $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ ($n = 1, 3, 4$) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2\}]$ obtenidos presentan un carácter fluxional en los ligantes hidruros. El estudio por RMN de ^{31}P de los derivados con las fosfinas dppm, dppp y dppb no mostró una diferencia entre los dos átomos de fósforo del ligante ya que a baja temperatura el espectro mostraba una señal simple para ellos. Para la fosfina asimétrica se observaron dos pares de señales dobles debido a los cuatro posibles isómeros formados con este ligante.

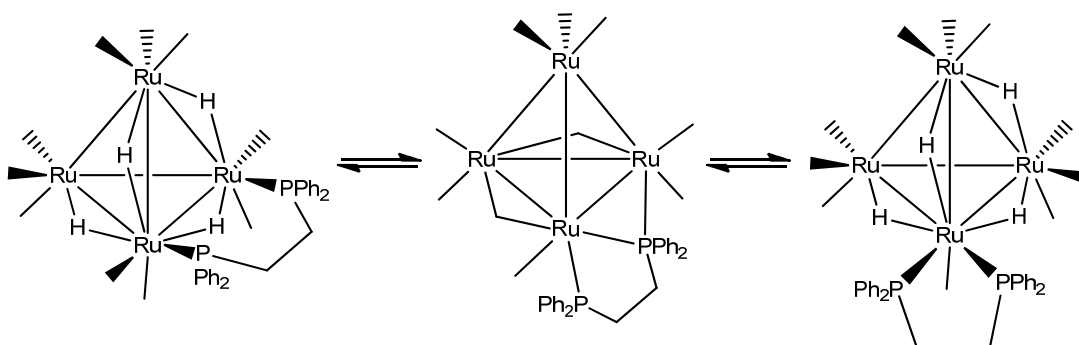
Estos compuestos fueron estudiados por difracción de rayos X. Las estructuras mostraron un esqueleto metálico tetraédrico con ligantes CO terminales y el ligante bidentado, formando un puente entre un enlace Ru–Ru.

Del proceso de isomerización de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]$ cuando $n=1, 3$ y 4 , no se observó la formación del quelato en ninguno de los casos, lo que demuestra que este proceso es dependiente de la longitud de la cadena. Tampoco se pudo isomerizar el compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2\}]$ en reflujo de ciclohexano durante dos horas, lo cual contrastaba con lo reportado para $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$. El proceso de isomerización de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2\}]$ sólo se observó tras ocho horas de reflujo en ciclohexano o durante 1.5 horas en cloroformo, esquema 1.38. Este resultado sugería que el grupo metilo que había sido incorporado en la cadena afectaba la reacción y que un incremento en la polaridad del disolvente empleado permitía la disociación de la fosfina para generar el isómero quelato.



Esquema 1.38 Isomerización de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2\}]$.

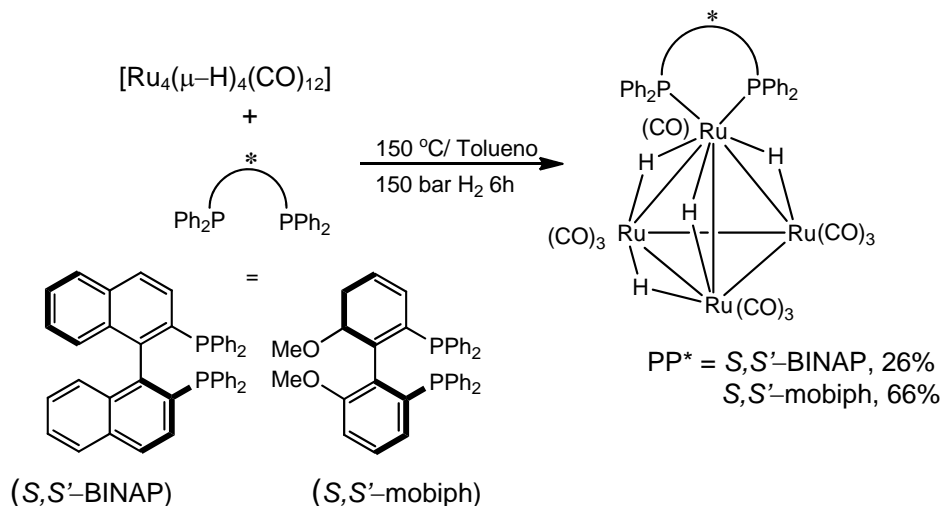
Un estudio cinético posterior del proceso de isomerización de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ prueba que esta transformación se produce vía un mecanismo no disociativo que involucra la participación de un intermediario que posee ligantes coordinados $\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe}$ y $\mu\text{-CO}$. Cabe hacer mención que durante el estado de transición los hidruros deben estar terminales para facilitar la migración de los ligantes CO [64], esquema 1.39. El proceso de isomerización se dificulta ampliamente cuando hay sustituyentes en la cadena de la fosfina como sucedió en el ligante asimétrico $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PPh}_2$.



Esquema 1.39 Mecanismo no disociativo para el proceso de isomerización de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$.

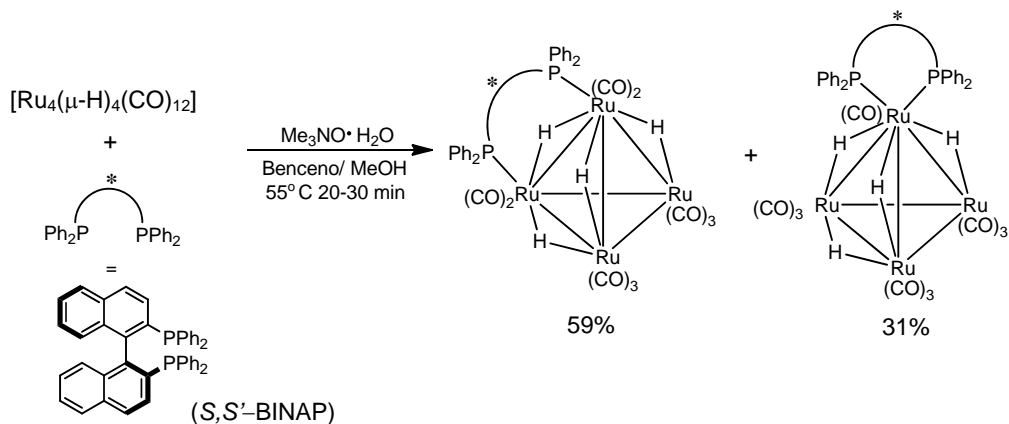
Otros estudios que incluyen ligantes asimétricos son las síntesis de los cúmulos de rutenio del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-L-L})]$, donde L-L es la *S,S'*-2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftaleno (*S,S'*-BINAP) o *S,S'*-2,2'-bis(difenilfosfina)-6,6'-dimetoxi-1,1'-bifenilo (*S,S'*-mobiph) a partir del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ y las fosfinas quirales bajo condiciones drásticas de reacción [65], esquema 1.40. Los espectros de IR de ambas especies mostraron que estaban correlacionadas estructuralmente y que además tenían baja simetría molecular. En su estudio por difracción de rayos X se encontró que los átomos de Ru formaban un tetraedro distorsionado donde los átomos 'basales' contenían tres ligandos CO y el átomo apical sólo contenía un CO, debido a que en él se encontraba el ligante difosfina

coordinado de manera quelato y el anillo de siete miembros resultante de esta coordinación se forzaba a adoptar una conformación λ por requerimientos estéricos.



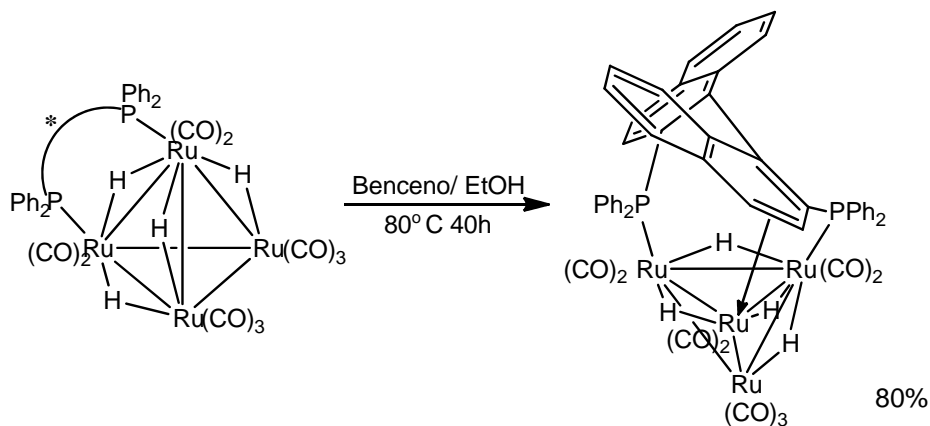
Esquema 1.40 Obtención de los cúmulos $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_{10}(\kappa^2-S,S'-BINAP)]$ y $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_{10}(\kappa^2-S,S'-mobiph)]$.

A este trabajo le sigue casi una década después el estudio de la reacción entre el cúmulo tetranuclear y la S,S' -BINAP bajo condiciones de reacción más suaves, que incluyeron el uso de óxido de trimetilamina hidratado y que condujeron al derivado $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-BINAP)]$ que contiene a la fosfina coordinada de manera puente además del isómero quelato [66], esquema 1.41



Esquema 1.41 Obtención del cúmulo $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-BINAP)]$.

El calentamiento del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-BINAP})]$ llevó a modificar el modo de coordinación del BINAP de forma inusual, estableciéndose un enlace entre los ‘enlaces dobles’ del fragmento naftaleno de la difosfina que permanecía coordinada y un tercer átomo de rutenio generándose el compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S,S'}\text{-BINAP})]$. Las estructuras de ambos compuestos fueron establecidas por difracción de rayos X y se observó que los esqueletos metálicos son quirales debido al ambiente que genera sobre cada átomo de rutenio el ligante asimétrico. En solución los ligantes hidruros presentan un comportamiento dinámico que se elucidó por RMN [66].



Esquema 1.42 Obtención del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-BINAP})]$.

1.4.5 Aplicación en catálisis homogénea de cúmulos de rutenio y osmio.

1.4.5.1 Hidrogenación homogénea de sustratos orgánicos [67]

La molécula de hidrógeno puede desencadenar diversas reacciones, por ejemplo reacciones de radicales libres con oxígeno o cloro; reacciones de hidrogenación de sustratos insaturados, que usualmente son lentas y requieren elevadas temperaturas y/o el uso de catalizadores, los cuales pueden ser heterogéneos u homogéneos. En los sistemas heterogéneos la molécula de hidrógeno se activa sobre la superficie del catalizador, mientras que en los procesos homogéneos la activación catalítica ocurre por diferentes mecanismos. En todos ellos se incluye la coordinación del hidrógeno como ligante de complejos metálicos específicos.

Las reacciones de hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados son reacciones limpias, frecuentemente proceden de forma cuantitativa sin la formación de subproductos y no se generan residuos, excepto el catalizador en trazas. Así que en términos ecológicos y por economía atómica pueden ser reacciones ideales.

Existen técnicas para hidrogenar sustratos orgánicos insaturados que se han vuelto comunes en los que se emplean catalizadores de metales de transición en procesos heterogéneos como níquel, paladio sobre carbono, platino sobre alúmina, etc. Esta metodología es bien conocida, los productos son fáciles de separar del catalizador heterogéneo, el cual puede ser reusado. En el caso de los catalizadores homogéneos es difícil separar el producto del catalizador. Por lo que para hidrogenar un sustrato orgánico normal con procesos homogéneos sólo se ve compensado si existen otras ventajas, por ejemplo la selectividad.

Otras ventajas pueden ser la facilidad de operación, procesos a temperatura ambiente, bajas presiones de hidrógeno o disolventes económicos. En términos de selectividad se encuentran la posible preferencia entre olefinas terminales, intermedias o conjugadas, olefinas *cis*- de olefinas *trans*-, grados de sustitución alrededor del enlace doble, la

presencia de otros grupos funcionales. Estas diferencias de reactividad se pueden emplear en reacciones selectivas para la síntesis de productos naturales que contienen una variedad de funcionalidades insaturadas.

La hidrogenación de alquinos con catalizadores homogéneos de metales de transición procede vía adición *cis* para dar el correspondiente alqueno, el cual subsecuentemente se reduce hasta el alcano. La reducción selectiva del alquino a alqueno requiere un control cuidadoso de las condiciones de reacción. La elección del catalizador así como de sus ligantes anclados. Además puede ocurrir una polimerización como reacción secundaria.

1.4.5.2 Hidrogenación enantioselectiva de sustratos proquirales.

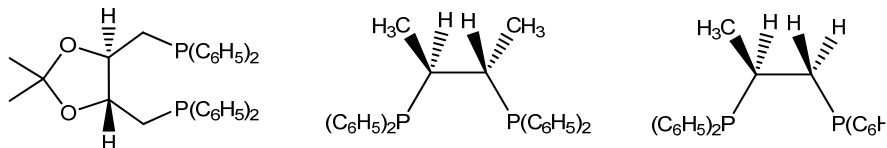
El éxito limitado de los catalizadores heterogéneos en las reacciones enantioselectivas se debe a que sobre la superficie del catalizador heterogéneo existen muchos sitios activos catalíticamente diferentes. Cada centro tiene su propia selectividad y la selectividad total usualmente es baja. Esto es diferente en los catalizadores homogéneos ya que en el caso ideal consiste de un sitio activo que puede ser modificado variando los ligantes y así ajustado para cada problema.

Los estudios pioneros de las hidrogenaciones enantioselectivas fueron realizados por Horner [68], Knowles y Sabacky [69] al modificar el catalizador de Wilkinson con ligantes fosfinas ópticamente activas, en las que la quiralidad se encontraba sobre el átomo de fósforo.

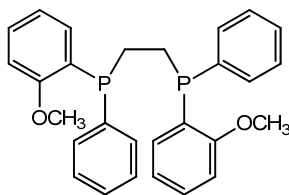
En la década de los 70's e inicio de los 80's el desarrollo de nuevos catalizadores se basó principalmente en la producción de nuevas fosfinas quelato ópticamente activas. Esta etapa de diseño y síntesis de fosfinas bidentadas inició en 1971 con el ligante DIOP derivado del ácido tartárico [70]. La lista ha continuado con numerosos, exitosos y bien conocidos ligantes, al grado que actualmente se han generado muchas clases de fosfinas quirales con propiedades electrónicas y estéricas diversas; entre ellas se puede mencionar a la DIPAMP, BINAP, PennPHOS, DuPHOS, chiraphos, norphos, propfos. Todos estos

ligantes se pueden clasificar dentro de tres familias principales dependiendo de la localización de la información estereogénica [71]:

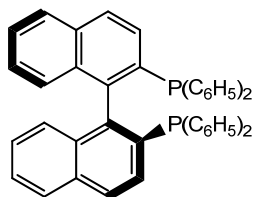
a) Localizada en una cadena lateral (DIOP, chiraphos, prophos)



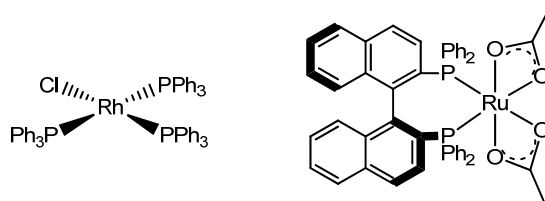
b) En el átomo de fósforo (DIPAMP)



c) Una quiralidad axial (BINAP)



En lo que concierne a los metales, hasta la mitad de los 80's el campo de la hidrogenación enantioselectiva había sido dominada por catalizadores de rodio. Entonces Noyori [72] introdujo una nueva familia de catalizadores con base en rutenio que mostraron una aplicabilidad más amplia que los de Rh, además de que toleran mejor a los grupos aldehído y cetona.



Catalizador de Wilkinson

Catalizador de Noyori

Figura 1.13 Catalizadores más comunes de rodio y rutenio.

Cabe mencionar que también se han dado diferentes modalidades de catalizadores, es decir, existen los que usualmente se sintetizan o acondicionan previo a su uso en una reacción catalítica. Sin embargo existen los llamados catalizadores “*in situ*”, estos catalizadores se preparan mezclando el compuesto de metal de transición (procatalizador) y el ligante (cocatalizador) en el disolvente en el cual se va a llevar a cabo la reacción. Los catalizadores *in situ* ofrecen la ventaja de no requerir pasos sintéticos para prepararlos, pero usualmente requieren un 10% de fosfina en exceso para compensar la oxidación parcial del ligante debido a trazas de aire en el sistema de hidrogenación. Además esto asegura que todos los átomos metálicos estarán coordinados, de lo contrario se abrirá el canal de reacciones aquirales.

1.4.5.3 Mecanismos

La adición de hidrógeno hacia un enlace olefínico o acetilénico está prohibida por simetría. Sin embargo, la participación de un catalizador subdivide la adición de la molécula de hidrógeno a un sistema insaturado en una serie de pasos sucesivos los cuales no sufren de esas restricciones de simetría. Los pasos involucrados pueden ser la adición oxidativa del hidrógeno, la inserción del sistema insaturado coordinado en el enlace metal–hidrógeno, y la eliminación reductiva del producto hidrogenado. Se ha determinado que este mecanismo puede seguir por dos rutas diferentes, una llamada “*ruta insaturada*” que significa que en el ciclo catalítico el sustrato se enlaza primero y posteriormente ocurre la adición oxidativa del hidrógeno. Sin embargo, este orden se puede intercambiar. Si la adición oxidativa del hidrógeno precede a la coordinación de la olefina se dice que la reacción ocurre por una “*ruta del hidruro*”.

1.4.5.4 Hidrogenación homogénea por cúmulos metálicos [73]

El potencial catalítico de cúmulos de metales de transición en reacciones homogéneas tiene considerable interés debido a que los cúmulos representan un puente natural entre los complejos mononucleares, nanopartículas metálicas y óxidos o sulfuros metálicos y algunas superficies empleadas en catálisis heterogénea. Sin embargo, la naturaleza

molecular de los cúmulos, junto con sus propiedades de solubilidad, ofrecen las ventajas de la catálisis homogénea mononuclear (elevada actividad, gran selectividad, condiciones de operación moderadas y la posibilidad de modificar o diseñar el catalizador), mientras que los esqueletos polinucleares pueden ofrecer la posibilidad de efectos cooperativos multinucleares, los cuales se identifican de manera frecuente como el elemento clave en las propiedades deseables de los catalizadores heterogéneos sólidos. Es por eso, que se espera que los cúmulos metálicos, en principio, combinen los aspectos positivos de las reacciones homo- y heterogéneas, y lo más importante, que puedan reaccionar de forma única, asociada a la estructura del cúmulo y por consiguiente se catalicen reacciones inaccesibles para complejos mononucleares o catalizadores heterogéneos. Sin embargo, a pesar del trabajo que se ha realizado para alcanzar estos aspectos aún no se han logrado completamente.

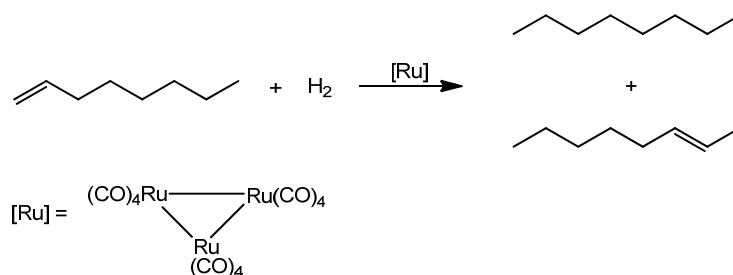
Desde otra perspectiva, los cúmulos se pueden emplear como modelos para discernir los mecanismos complejos de los sistemas catalíticos heterogéneos, siempre y cuando al extrapolar la información se hagan las debidas consideraciones.

Otra tendencia que ha recibido considerable atención es la descomposición de cúmulos bajo condiciones controladas ya sea en soportes sólidos o en suspensiones líquidas, generando pequeñas partículas metálicas de tamaño, estructura o composición específicas, las cuales presentan características catalíticas interesantes.

La hidrogenación homogénea es una de las reacciones más frecuentemente estudiadas en un esfuerzo por demostrar los principios de las catálisis por cúmulos. Existe un buen número de ejemplos en donde se busca promover la adición de hidrógeno a enlaces de tipo $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$ y anillos aromáticos. A continuación se describirán algunos ejemplos representativos del uso de los cúmulos en procesos de hidrogenación homogénea, así como algunas isomerizaciones o incluso hidrogenación asimétrica.

Se ha descrito la hidrogenación e isomerización del 1-octeno bajo condiciones relativamente suaves [74], esquema 1.43, elegidas con el fin de evitar la fragmentación

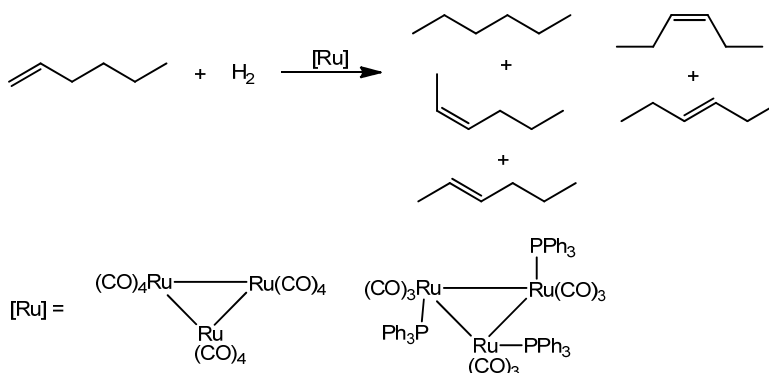
del cúmulo tanto como fuese posible. Para esto, se generaron catalizadores “*in situ*” empleando al cúmulo de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como procatalizador y los ligantes PPh_3 , $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ y CH_3CN como cocatalizadores en diferentes relaciones cúmulo/ligante que fueron desde 1/1 hasta 1/15. Para la hidrogenación del 1-octeno en estos sistemas se encontró que el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ bajo las condiciones de 70°C y 1.0 atm de H_2 no es activo y tampoco con el ligante $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, pero al emplear los cocatalizadores PPh_3 y CH_3CN se lleva a cabo la reacción de forma satisfactoria y cuando se incrementan los equivalentes de acetonitrilo también se eleva de manera importante la actividad del catalizador. En el caso de la isomerización de la olefina el cúmulo no presenta actividad en ausencia de hidrógeno, pero con aproximadamente 1 atm del gas ocurre el proceso de isomerización sugiriendo que la molécula de H_2 activa al cúmulo homoléptico como catalizador. Nuevamente la presencia de los ligantes PPh_3 y CH_3CN elevan la actividad, pero en este caso fue más notorio con la fosfina.



Esquema 1.43 Hidrogenación e isomerización del 1–octeno.

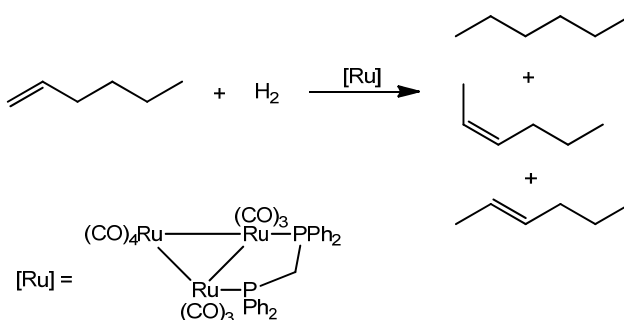
Por otra parte, la hidrogenación e isomerización del 1–hexeno empleando los cúmulos de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el derivado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ [75], esquema 1.44, a 1 atm de H_2 y 90°C , se ha reportado que procede de forma cuantitativa. Cuando se adiciona un exceso de PPh_3 a las soluciones de reacción disminuye la actividad fuertemente de los complejos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ tanto en la hidrogenación como en la isomerización. Este efecto fue atribuido a que la PPh_3 reemplaza a un CO el cual se vuelve un fuerte nucleófilo que compite por un sitio de coordinación. Cuando las reacciones de la olefina se llevan a cabo en ausencia de hidrógeno no se ve una disminución de la actividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ para isomerizar el alqueno llevando el enlace doble de una posición

terminal hacia una interna y generando los respectivos isómeros *cis*- y *trans*-. Los resultados con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ son un tanto diferentes ya que sin H_2 el cúmulo se comporta casi inactivo a 30, 60 y 90° C, atribuido a la formación de complejos mononucleares por calentamiento de la especie en hidrocarburos.



Esquema 1.44 Hidrogenación e isomerización del 1-hexeno.

También están descritas la hidrogenación o isomerización del 1-hexeno en fase homogénea empleando como catalizador el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]$ [76], esquema 1.45.



Esquema 1.45 Hidrogenación e isomerización del 1-hexeno.

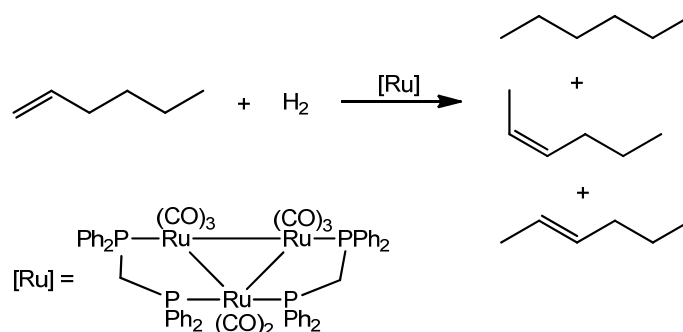
En un estudio sistemático se analizaron diversas condiciones de reacción:

- a) Efecto del disolvente: se estudiaron diversos disolventes con diferentes polaridades, encontrándose que el etanol ofrecía los mejores resultados y en éste se corrieron el resto de los experimentos.

- b) Efecto de la presión de H₂: La reacción de isomerización se favorece a bajas presiones de hidrógeno obteniéndose de manera predominante el isómero *cis*-2-hexeno y conforme se incrementa la presión también aumenta la concentración del producto *n*-hexano disminuyendo los productos de isomerización.
- c) Efecto de la temperatura: El rendimiento total de la reacción es bajo a 60° C pero se incrementa conforme aumenta la temperatura. La reacción de isomerización se favorece alrededor de los 90° C; si la temperatura se sigue incrementando, se lleva a cabo la reacción de hidrogenación y disminuyen los productos de isomerización y es a 130° C que el *n*-hexano se vuelve el producto mayoritario.
- d) Efecto del tiempo de reacción: En un periodo de 2 horas la reacción que se presenta es la isomerización y el producto mayoritario es el *cis*-2-hexeno pero conforme transcurren el tiempo disminuye la concentración del isómero *cis*- y se desplaza la reacción hacia la hidrogenación, obteniéndose como producto mayoritario al *n*-hexano.
- e) Efecto de la cantidad de catalizador: Con mínimas cantidades de catalizador, es decir, elevadas relaciones sustrato/catalizador se favorece la isomerización del sustrato, pero conforme se disminuye dicha relación la reacción predominante es la hidrogenación de la olefina.

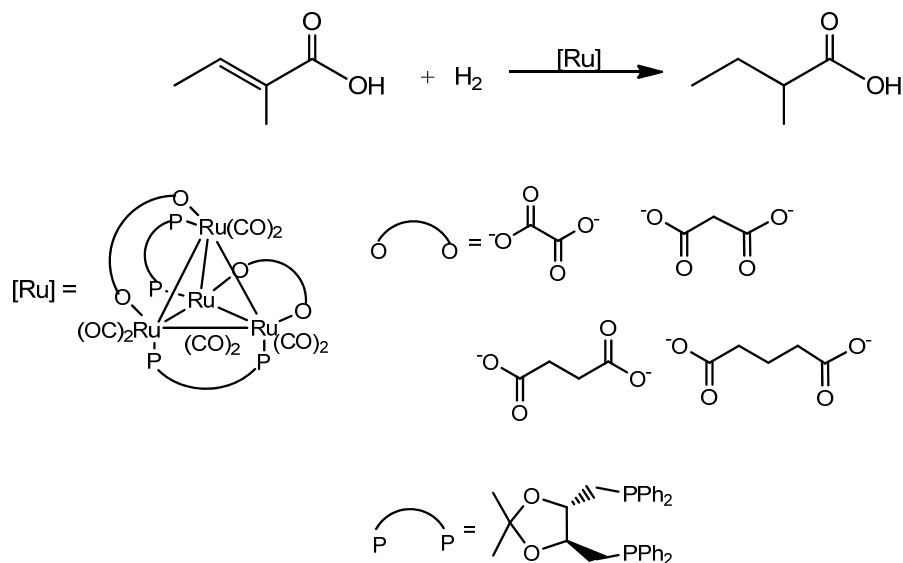
Estos estudios permiten ver que la reacción de isomerización del 1-hexeno presenta una barrera de activación baja, ya que ésta ocurre en condiciones de reacción relativamente suaves y que además, el isómero favorecido en todos los casos es el *cis*-, el cual no es el termodinámicamente más estable.

Todo este estudio se encuentra reportado empleando como catalizador al cúmulo [Ru₃(CO)₈(μ-κ²-dppm)₂] [77], esquema 1.46. Los resultados descritos son semejantes al comportamiento observado para el análogo con una sola disfosfina coordinada, es decir, la reacción de isomerización es favorecida y sólo en condiciones más drásticas lo es la hidrogenación del 1-hexeno.



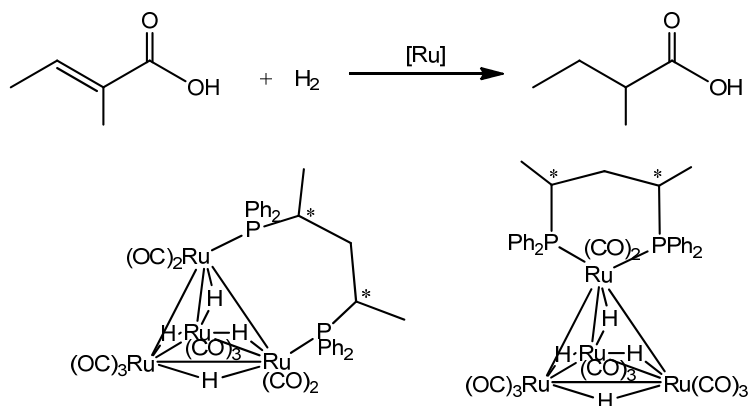
Esquema 1.46 Hidrogenación e isomerización del 1-hexeno.

Además de hidrogenar olefinas alifáticas aquirales también se han empleado cúmulos de rutenio para reducir enlaces dobles de otro tipo de compuestos como ácidos carboxílicos proquirales, como lo es el caso de la hidrogenación del ácido tíglico (ácido *trans*-2-metil-2-butenoico) para generar al ácido 2-metil butanoico empleando cúmulos tetranucleares de rutenio con ligantes carboxilato y la fosfina quiral *R,R*-DIOP, de fórmula general [Ru₄(CO)₈{OOC(CH₂)_nCOO}₂(*R,R*-DIOP)₂] (con n = 0, 1, 2, 3) [78], esquema 1.47. Las condiciones de reacción se obtuvieron con pruebas preliminares y correspondieron a 100° C, 130 atm de hidrógeno y una mezcla de disolventes tolueno:etanol 1:1, con tiempos de reacción en función de los diferentes grupos carboxilato empleados. Con los experimentos se pudo determinar que la pureza óptica de los productos obtenidos por el uso de los complejos metálicos, no se encuentra influenciada por la configuración del ligante carboxilato, pero la estereoselectividad parece estar asociada con la presencia de una fosfina ópticamente activa no superando el 40% y en ninguno de los casos con conversiones mayores al 90%.



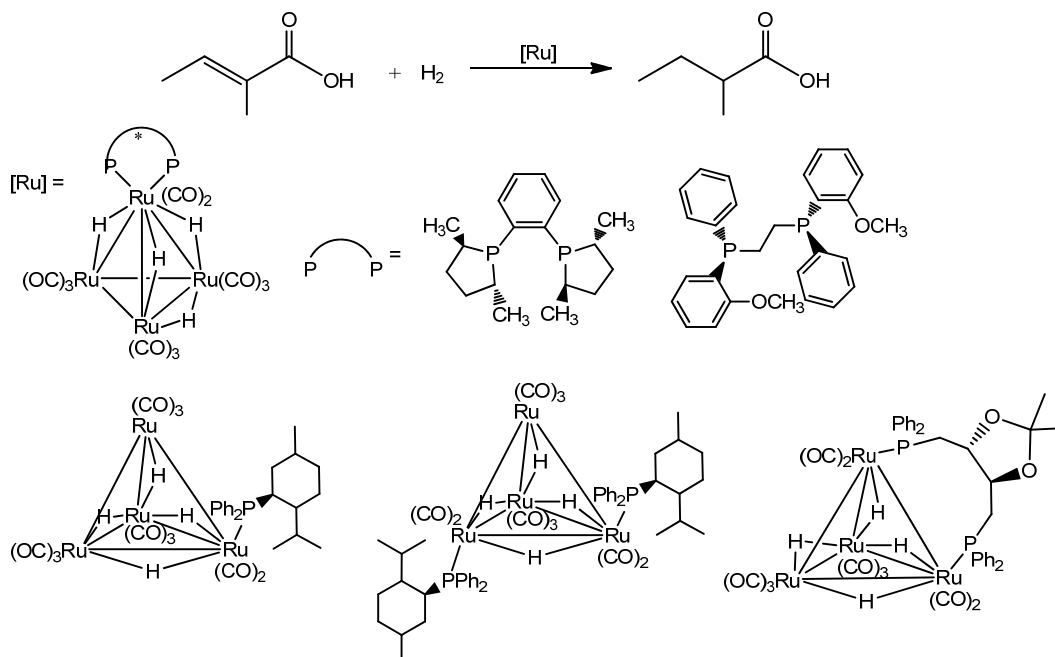
Esquema 1.47 Hidrogenación del ácido tíglico.

Esta misma reacción de hidrogenación del ácido tíglico se ha ensayado con los cúmulos tetranucleares que contienen la difosfina quiral (*R,R*)- o (*S,S*)-bdpp [bdpp = (*2R/S*, *4R/S*-2,4-(bisdifenilfosfino)pentano] coordinada ya sea de forma puente $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\kappa^2\text{-1,2-(R/S,R/S)\text{-bdpp}\}]$ o de manera quelato $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\kappa^2\text{-1,1-(R/S,R/S)\text{-bdpp}\}]$ con una presión de 50 atm de hidrógeno y 100° C, esquema 1.48[79]. Estas condiciones de reacción resultaba ser relativamente más suaves a las anteriormente descritas para esta misma hidrogenación, con lo que se esperaba incrementara la inducción quiral, pero los tiempos de reacción se prolongaron hasta 48h; de cualquier modo las conversiones se encontraron en el intervalo de 75–100%. Los excesos enantioméricos observados fueron de 40–46% y mostraron una fuerte dependencia de la forma enantiomérica del ligante coordinado al cúmulo tetranuclear, de tal forma que cuando la difosfina es el isómero *R,R*- produce el ácido *R*-2-metilbutanoico y cuando es la *S,S*- se produce el isómero *S*- del ácido. Así que los resultados indican una inducción quiral considerablemente fuerte.



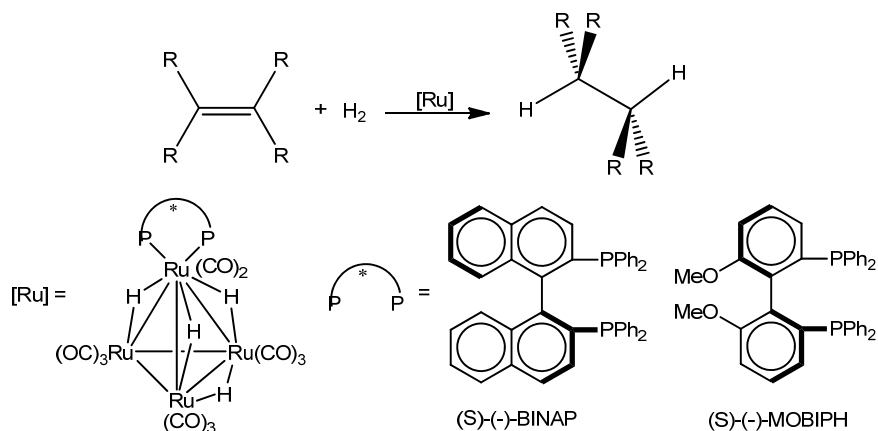
Esquema 1.48 Hidrogenación del ácido tíglico.

Estos estudios alentaron la síntesis de más y nuevos cúmulos tetranucleares de rutenio que contuvieran fosfinas quirales coordinadas para ser probados en la reacción de hidrogenación del ácido tíglico. De este modo se encuentran descritos los estudios de los cúmulos $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_8(L-L)]$, donde L-L son los ligantes fosfinas quirales mono y bidentadas NMDPP (*S*-neometildifenilfosfina), DUPHOS (1,2-bis{2*R*,5*R*}-2,5-dimetilfosfolanobenceno), DIOP y DIPAMP (1*R*,2*R*-bis-{(2-metoxifenil)fenilfosfino}etano) en la reacción de hidrogenación del ácido tíglico con una presión de 50 atm de hidrógeno, una temperatura de 100° C y tiempos largos de reacción de hasta 72 h usando como disolvente una mezcla de etanol:tolueno 1:1 [80], esquema 1.49. Para los cúmulos examinados se observaron conversiones de moderadas a bajas (70–13%), debido a que en la mayoría de los experimentos se observó la descomposición del cúmulo. En el caso de los excesos enantioméricos, para los cúmulos con las fosfinas NMDPP, DUPHOS y DIOP son moderados y para la fosfina DIPAMP no se observa enantioselectividad. Lo anterior indica una interacción débil entre el sustrato y esos cúmulos. Nuevamente los resultados permitieron proponer que tanto la actividad catalítica como la inducción quiral parecen ser fuertemente dependientes de la naturaleza del ligante fosfina usado. Así, para obtener una inducción quiral razonable parecería que se deben usar fosfinas más voluminosas para introducir la quiralidad en el cúmulo.



Esquema 1.49 Hidrogenación del ácido tíglico.

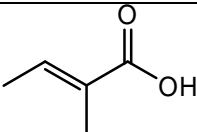
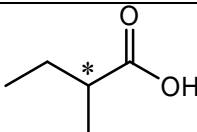
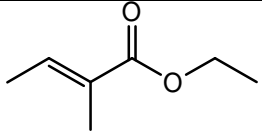
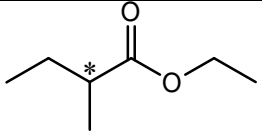
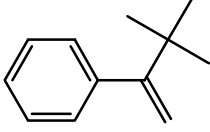
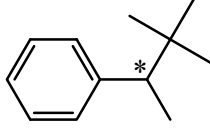
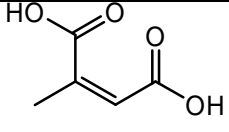
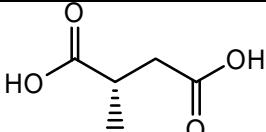
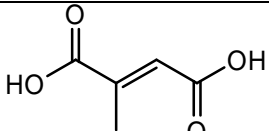
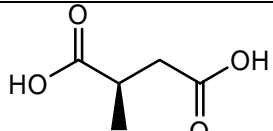
Uno de estos ligantes voluminosos puede ser el BINAP y también se encuentran reportados los datos catalíticos obtenidos de la hidrogenación de algunos sustratos proquirales, que contienen enlaces dobles del tipo C=C y C=O en presencia de los cúmulos tetranucleares $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_8(S-BINAP)]$ o $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_8(S-MOBIPH)]$ [81], esquema 1.50.



Esquema 1.50 Hidrogenación de sustratos proquirales.

En la tabla 1.3 se encuentran la serie de sustratos sobre los cuales se ha ensayado una hidrogenación asimétrica con los cúmulos tetranucleares de rutenio con BINAP y MOBIPH.

Tabla 1.3 Sustratos proquirales y respectivos productos ensayados en hidrogenación asimétrica.

| Sustrato | Producto |
|---|--|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

El cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_8(\text{S-BINAP})]$ resulta ser muy activo en la hidrogenación de olefinas sencillas y frente a toda la serie de compuestos que se ensayaron, la mejor discriminación enantiomérica se alcanza en la hidrogenación del ácido tíglico, pero frente al éster etílico de este ácido la enantioselectividad es muy baja, así que parece que la presencia de grupos carboxílicos en el sustrato sirve para fortalecer la interacción entre la olefina y el catalizador, efecto que es débil o ausente en el caso del éster. Cuando el sustrato contiene dos grupos carboxílicos, éstos interaccionan de forma diferente con el centro metálico, ya sea que se trate del isómero Z o E permitiendo que el catalizador

distinga entre las dos caras enantioméricas del sustrato proquiral. Los resultados descritos con el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_8(S\text{-MOBIPH})]$ son similares [81].

Así, la inducción asimétrica de una amplia gama de complejos mononucleares de metales de transición que contienen fosfinas quirales en varias reacciones catalíticas está bien documentada [67]. El grado de inducción y, consecuentemente el exceso enantiomérico de los productos de la reacción, está dictado por las propiedades de la cavidad quiral formada por la fosfina en la esfera de coordinación del catalizador, la cual está determinada por el modo de coordinación del ligante y por los sitios vacantes disponibles para la coordinación del sustrato.

La coordinación de fosfinas quirales en cúmulos de metales de transición puede variar, en principio, tanto los modos de coordinación de manera quelato como puente, haciendo esta química más diversa y proveer potencialmente otras formas para la transferencia de inducción quiral de estos compuestos como se describió previamente. Sin embargo, esta química ha recibido poca atención aunque se ha demostrado que los cúmulos ejercen inducciones quirales razonables y, que sí existe una dependencia importante entre la configuración del ligante asimétrico empleado y la estereoespecificidad del producto generado.

Con base a lo anteriormente mencionado y a los antecedentes descritos se formuló el objetivo de este proyecto de investigación.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nuevos cúmulos metálicos tri- y tetranucleares de elementos pesados del grupo 8 que contengan en su estructura a las difosfinas quirales S,S' -DIOP y S,S' -chiraphos, para llevar a cabo estudios de reactividad con los derivados producidos y evaluar su posible uso como catalizadores en reacciones de hidrogenación asimétrica, examinando la posible inducción quiral que ejerzan dichos cúmulos sobre sustratos orgánicos proquirales.

1.5.1 Objetivos Particulares

- Estudiar la reacción entre los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ y las fosfinas quirales S,S' -DIOP y S,S' -chiraphos bajo diferentes métodos de activación (químico, catalítico o térmico), para sintetizar los cúmulos derivados que contengan a los ligantes coordinados.
- Caracterizar a los compuestos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P así como por espectrometría de masas y difracción de rayos-X de monocristal.
- Estudiar las reacciones de hidrogenación y termólisis con los cúmulos quirales que pudieran emplearse en procesos de hidrogenación asimétrica, con el fin de conocer su posible comportamiento y estabilidad bajo las condiciones de un proceso catalítico.
- Llevar a cabo estudios de reactividad de los cúmulos quirales obtenidos con ligantes (4-mercaptopiridina) que permitan cambiar sus propiedades químicas y estructurales que favorezcan su posible aplicación catalítica en otros procesos como HDS, además de la hidrogenación asimétrica.
- Llevar a cabo estudios preliminares del uso de los cúmulos quirales sintetizados con sustratos insaturados proquirales, en reacciones de hidrogenación asimétrica catalítica para evaluar su posible inducción quiral.

CAPÍTULO II

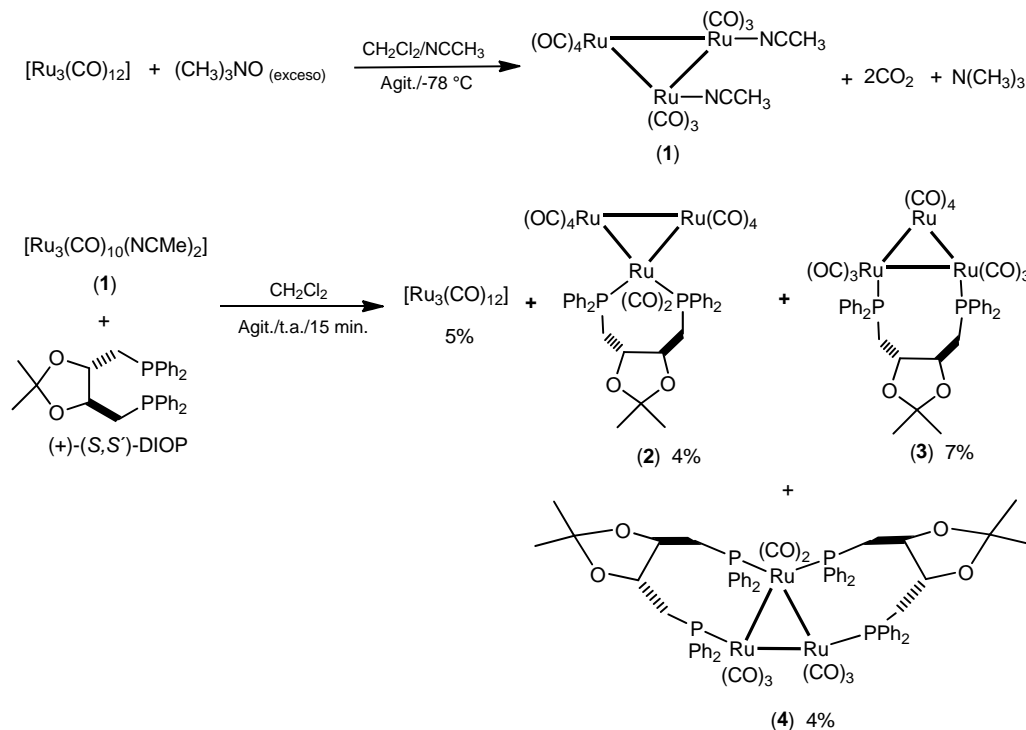
**Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a las fosfinas quirales
 S,S' -DIOP y S,S' -chiraphos.**

En este capítulo se aborda un estudio comparativo entre 3 diferentes métodos de activación, químico, catalítico y térmico del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en la reacción de sustitución para obtener derivados que contengan en su estructura una difosfina quiral. Se realiza el análisis de las técnicas espectroscópicas en solución de los compuestos obtenidos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (2), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (4), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{OH})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (5), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (6), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-\text{dppe})]$ (8), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (9), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (10), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})_2]$ (11) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (12) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (13) y en estado sólido de los compuestos 3 y 5.

2.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a S,S' -DIOP en presencia de Me_3NO : método químico.

En la literatura [43] se encuentra descrita la síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-R,R'-\text{DIOP})]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-R,R'-\text{DIOP})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ a partir del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y la difosfina correspondiente en presencia de la sal $[\text{PPN}]\text{CN}$. Con este método químico de activación es posible que la reacción se lleve a cabo vía el intermediario aniónico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]^-$ el cuál es altamente reactivo y permite la fácil coordinación del ligante bidentado. De este modo, como primera aproximación a la síntesis de compuestos derivados de rutenio y la S,S' -DIOP se empleó un método que involucra un intermediario de elevada reactividad. Así, se empleó al cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (1), cuya síntesis se encuentra descrita en la literatura [27]. La reacción del cúmulo 1 con la fosfina quiral bajo las

condiciones mostradas en el esquema 2.1 produce los derivados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**2**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})_2]$ (**4**).



Esquema 2.1 Síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**2**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})_2]$ (**4**), empleando activación química.

La separación y purificación de los productos obtenidos se hizo mediante cromatografía en capa fina (CCF) empleando como eluyente una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1. Los rendimientos obtenidos para los compuestos se muestran en el esquema 2.1. La primera fracción obtenida corresponde a materia prima que no reaccionó, la segunda fracción de color naranja corresponde al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**2**), en donde, por comparación con el cúmulo ya descrito en la literatura [43] se propone que contiene la fosfina coordinada de manera quelato hacia un centro metálico. Su bajo rendimiento (producto minoritario) se propone que sea debido a que el precursor $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**1**) experimenta un rearrreglo o bien el cúmulo **2** se transforma o se descompone. La tercera fracción de color rojo aislada corresponde al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**), en donde, la coordinación de la

fosfina se da de forma puente hacia dos átomos de rutenio, el compuesto es mayoritario debido a que posee una mayor estabilidad que su isómero, el compuesto **2**. Se obtuvieron más fracciones de las cuales al ser caracterizadas por RMN no fue posible identificar al ligante fosfina en alguna de ellas. En la octava fracción de color morado se identificó al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (**4**), en donde, por comparación con compuestos similares en la literatura [33,34,39] se propone la coordinación de dos ligantes fosfina de manera puente hacia el cúmulo metálico trinuclear. La formación de este producto se puede explicar a partir del cúmulo **3**, ya que éste en presencia del exceso de óxido de trimetilamina y de difosfina podría perder dos ligantes CO de más y permitir la entrada de la segunda fosfina.

Por otro lado, una vez formada la especie activada $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**1**) si se le retira el exceso de Me_3NO , al hacer pasar la mezcla de reacción por una columna cromatográfica, antes de adicionar el ligante $S,S'-\text{DIOP}$ y se sigue el procedimiento de igual forma que en la síntesis antes descrita, es posible incrementar ligeramente el rendimiento de los cúmulos **2** y **3**, pero disminuye el de **4**, lo cual indirectamente apoya que el cúmulo **2** es inestable en el medio de reacción, y que **4** se forma a partir de **3**.

2.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**2**).

Los datos de infrarrojo del compuesto **2** y el análogo descrito en la literatura se muestran en la tabla 2.1. Se puede observar que las bandas para la vibración del enlace C–O corresponden a carbonilos terminales, también resulta contrastante que en el cúmulo previamente descrito [43] se informen 7 bandas para los 10 carbonilos del compuesto lo que estaría implicando una baja simetría por parte de la estructura y el que se reporta en este trabajo sólo se observan 4 bandas, aunque cabe destacar que dos de ellas son suficientemente anchas como para estar traslapando más bandas.

Tabla 2.1 Datos de IR para la zona de carbonilos metálicos del compuesto **2** *En pentano [43].

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|--|--|
| 2 | 2071(m), 1991 (f, h), 1971 (mf, a), 1923 (m, h) |
| $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ | 2070 (m), 2020 (f), 2001 (mf), 1998(h), 1980 (m), 1950 (d), 1930 (d) * |

Los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante libre S,S' -DIOP y del compuesto **2** se muestran en la tabla 2.2. En el espectro de RMN de ^1H del ligante libre se observó a frecuencias bajas una señal simple para los grupos metilo, a frecuencias mayores se observa un sistema del tipo AB_2X en donde A corresponde al metino (CH), B_2 a los protones metilénicos (CH_2) y X corresponde al núcleo de ^{31}P , además de una señal múltiple para los protones aromáticos, ver figura 2.1.

Tabla 2.2 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante S,S' -DIOP y del compuesto **2**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | δ RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | |
|-------------------------------|--|---|--|--|
| | J (Hz) | | J (Hz) | |
| S,S'-DIOP | 1.36(s) (6H) (CH_3) | -22.7 (s) | 27.3 (s) CH_3 | 128.9 (s) C_p |
| | 3.92 (AB_2X) (2H) (CH) | | 32.3 (d) CH_2 | 132.7 (d) C_o |
| | 2.39 (AB_2X) (4H) (CH_2) | | $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 13.1$ | $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 19.2$ |
| | $\text{J}^{1\text{H}_\text{A}}-^{1\text{H}_\text{B}} = 13.8$ | | 79.7 (d) CH | 133.1 (d) C_o |
| | $\text{J}^{1\text{H}_\text{A}}-^{31}\text{P} = 5.0$ | | $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 7.6$ | $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 19.9$ |
| | $\text{J}^{1\text{H}_\text{B}}-^{31}\text{P} = 6.1$ | | 108.9 (s) C_q | 138.3 (d) C_i |
| | $\text{J}^{1\text{H}_\text{B}}-^{31}\text{P} = 3.9$ | | 128.5 (d) C_m | $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 30.7$ |
| | 7.37 (m) (20H) (Ph) | | $^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 13.8$ | 138.4 (d) C_i |
| | | | 128.5 (s) C_p | $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 29.9$ |
| | | | 128.6 (d) C_m | |
| | | | $^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 13.8$ | |
| 2 | 0.98(s) (6H) (CH_3) | 25.7 (s) | 26.1 (s) CH_3 | 130.5 (s) C_p |
| | 2.14 (m) (2H) ($\text{CH}_{2\text{a}}$) | | 35.4 (d) CH_2 | 130.9 (s) C_p |
| | 2.40 (m) (2H) ($\text{CH}_{2\text{b}}$) | | $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 25.4$ | 131.9 (d) C_o |
| | 3.30 (m) (2H) (CH_c) | | 76.5 (d) CH | $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 10.7$ |
| | 7.40 (m) (20H) (Ph) | | $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 13.1$ | 132.4 (d) C_o |
| | | | 110.2 (s) C_q | $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 10.7$ |
| | | | 128.6 (d) C_m | 130.9 (d) C_i |
| | | | $^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 9.9$ | $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 35.4$ |
| | | | 128.8 (d) C_m | 136.4 (d) C_i |
| | | | $^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 9.9$ | $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 44.6$ |

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la S,S' -DIOP se observó una señal simple a frecuencias bajas consistente con lo descrito para fosfinas libres [18]. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa que por simetría sólo es posible obtener la mitad de las señales para el total de los carbonos alifáticos del compuesto y dos diferentes tipos de carbonos aromáticos de cada tipo

(*orto*, *meta*, *para* e *ipso*), además de que presentan acoplamientos a 1, 2 y 3 enlaces con el núcleo de ^{31}P . A continuación se presenta en la figura 2.1 las estructuras del ligante *S,S'*-DIOP y de los compuestos **2**, **3** y **4** con la asignación de los respectivos protones y átomos de fósforo para su mejor entendimiento.

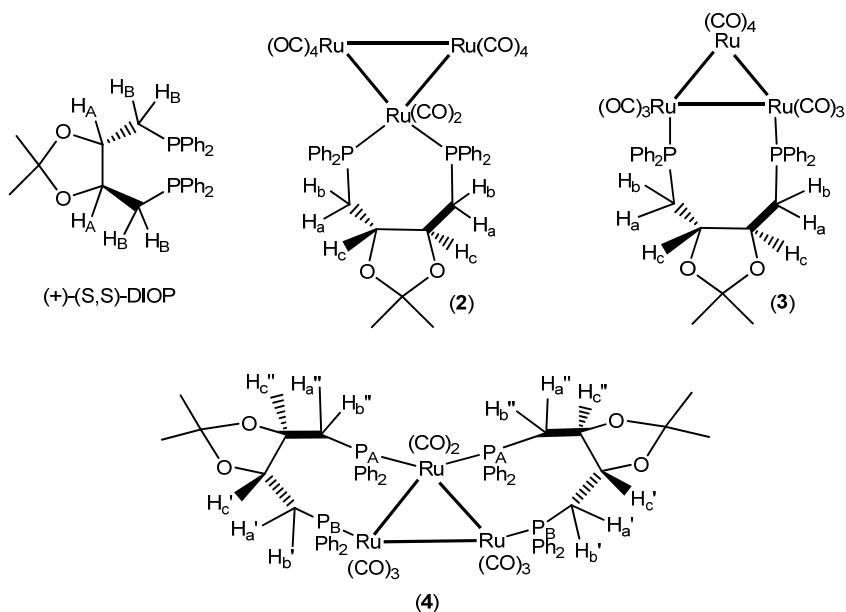


Figura 2.1. Asignación de los protones del ligante *S,S'*-DIOP y de los compuestos **2**, **3** y **4**

Por comparación con lo descrito en la literatura [43] y con las señales descritas para el ligante libre fue posible llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales observadas en RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondientes al compuesto **2**. En la figura 2.2 se muestra el espectro de RMN de ^1H de **2** en donde se observa una señal simple para los grupos metilo del ligante, el sistema AB_2X se ha transformado en tres señales cuya multiplicidad y asignación se indica en la tabla 2.2. Las constantes de acoplamiento para estas señales fueron asignadas inequívocamente mediante irradiaciones homo- y heteronucleares. Se puede decir que la coordinación de los átomos de fósforo al centro metálico fijan las posiciones de los protones metilénicos diastereotópicos, originando que sean diferentes en relación a su desplazamiento químico. Los protones aromáticos se observan como una señal múltiple.

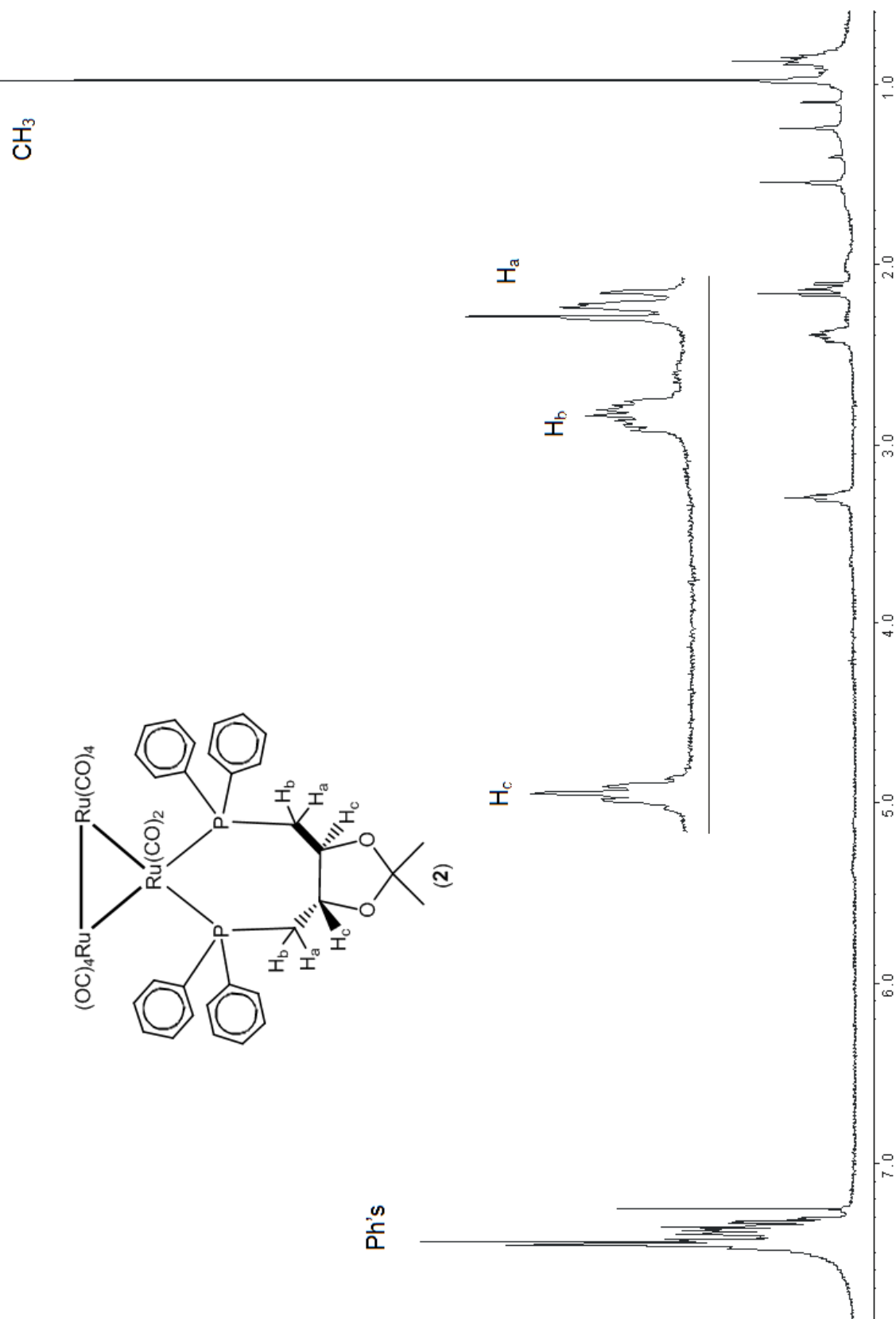


Figura 2.2. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **2** en CDCl_3 a t. a.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2**, se observó una señal simple en 25.7 ppm, la cual está desplazada a frecuencias mayores en relación con la fosfina libre, lo que indica la coordinación del par de electrones libre de los átomos de fósforo hacia el centro metálico. Los datos obtenidos de la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2** nuevamente muestran que en solución el ligante presenta un eje de simetría por lo que sólo se observa la mitad de los carbonos alifáticos y dos diferentes tipo de carbonos aromáticos. La mayoría de estos átomos de carbono son señales dobles debido a que presentan acoplamiento a diferentes enlaces con los átomos de fósforo equivalentes. Los átomos de carbono *ipso* tiene el mayor valor de la constante de acoplamiento al ser a un enlace con el átomo de fósforo, y disminuyen en el orden de: *orto*, *meta* y *para*; los cuales se encuentran a 2, 3 y 4 enlaces respectivamente. No fue posible observar carbonilos metálicos.

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para confirmar la fórmula molecular del compuesto **2**; en el espectro obtenido no fue posible observar el pico del fragmento con isotopía $[\text{M}^+\text{H}]$ en 1085 uma, correspondiente a la fórmula $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$. Sólo se observó un pico en 1077.8452 uma, pero no fue posible determinar el patrón de fragmentación correspondiente. El espectro obtenido demuestra la inestabilidad del compuesto durante la realización de este experimento o bien, sólo corresponde a fragmentos del mismo.

2.1.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**).

En la tabla 2.3 se muestran las bandas de vibración para los CO metálicos del compuesto **3**. De forma semejante al isómero quelato todas las bandas corresponden a carbonilos terminales y se encuentran desplazadas a frecuencias menores con respecto al compuesto **2**, lo cual es posible atribuir al modo de coordinación puente que afecta a dos diferentes centros metálicos en el cúmulo, de este modo la baja retrodonación que presenta la fosfina se distribuye mejor entre los tres carbonilos restantes en cada rutenio, a diferencia del quelato, en donde los dos átomos de fósforo están sobre un mismo metal y sólo quedan dos carbonilos para redistribuir la densidad electrónica, porque su retrodonación se eleva llevando más electrones hacia los orbitales de antienlace del CO y la consecuencia es el alargamiento del enlace C–O y así la

banda de vibración de este enlace aparece a frecuencias altas en el IR; el patrón de ellas es comparable con el reportado previamente en la literatura para el compuesto [43].

Tabla 2.3 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **3**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| 3 | 2076(f), 1996(mf, a), 1953(m), 1892(d, a) |

Los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **3** se muestran en la tabla 2.4. En la figura 2.3 se muestra el espectro de RMN de ^1H de **3**, en donde se observa una señal simple a frecuencias bajas que corresponde a los grupos metilo de la difosfina DIOP, del mismo modo que en el cúmulo quelato los protones del CH_2 (H_a y H_b) son magnéticamente diferentes por los que se obtiene una señal para cada uno de ellos. Estas señales presentan acoplamiento con el protón del metino (H_c) y con el núcleo de fósforo. Las constantes de acoplamiento mostradas fueron determinadas mediante irradiaciones homo- y heteronucleares. Los protones aromáticos se presentan como una señal múltiple a frecuencias altas.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **3** se observa una señal simple en 22.4 ppm, este desplazamiento químico al ser menor que el encontrado para el compuesto **2**, permite proponer que se trata del isómero que contiene la fosfina coordinada de manera puente hacia dos átomos de rutenio del cúmulo trinuclear, ya que se ha determinado que los núcleos de ^{31}P en los complejos quelato de rutenio aparecen característicamente a frecuencias mayores que los isómeros puente respectivos [18], además de que es el valor más próximo al previamente reportado para el compuesto que es de 21.7 ppm [43].

Los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran nuevamente la simetría del ligante en solución sin alterarse de forma importante los desplazamientos de los átomos de carbono por el modo de coordinación, lo que implica que éste afecta de manera directa al átomo de fósforo, pero no de forma importante a los átomos de carbono de la fosfina. Las señales muestran un patrón y constantes de acoplamiento similares a las descritas para el compuesto **2**.

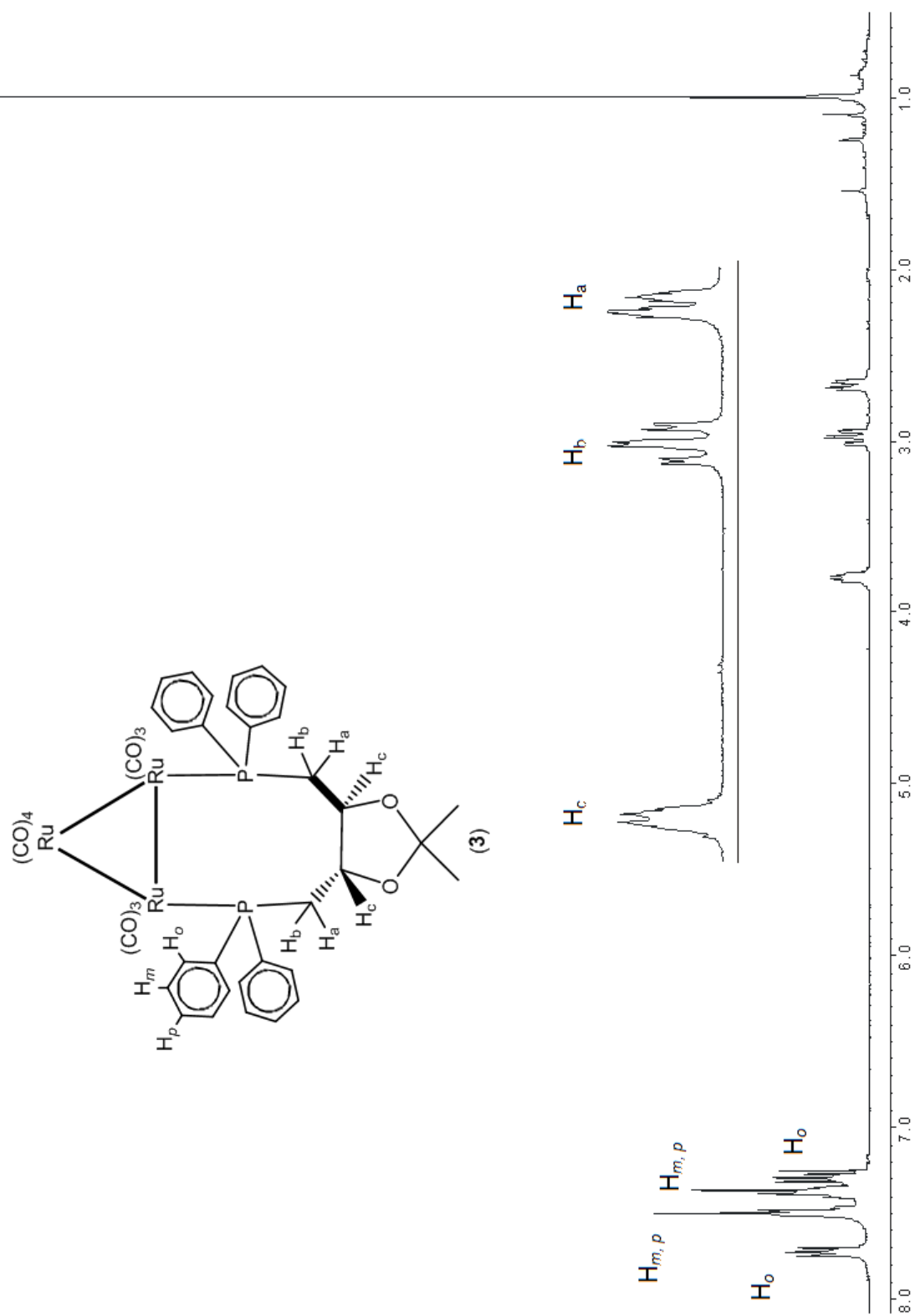
CH₃**Figura 2.3.** Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **3** en CDCl₃ a t. a.

Tabla 2.4 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3**.
Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | δ RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | |
|----------|--|---|--|---|
| | J (Hz) | | J (Hz) | |
| 3 | 1.00 (s) (6H) (CH_3) 2.67 (ddd) (2H) (CH_{2a}) $^3J_{\text{Ha}-^1\text{Hc}} = 4.6$ $^2J_{\text{Ha}-^1\text{Hb}} = 14.3$ $^2J_{\text{Ha}-^{31}\text{P}} = 2.9$ 2.97 (ddd) (2H) (CH_{2b}) $^3J_{\text{Hb}-^1\text{Hc}} = 3.9$ $^2J_{\text{Hb}-^1\text{Ha}} = 14.3$ $^2J_{\text{Hb}-^{31}\text{P}} = 14.7$ 3.79 (ddd) (2H) (CH_c) $^3J_{\text{Hc}-^1\text{Ha}} = 4.6$ $^3J_{\text{Hc}-^1\text{Hb}} = 3.9$ $^3J_{\text{Hc}-^{31}\text{P}} = 7.5$ 7.29 (m) (4H) H_o 7.37 (m) (6H) H_m, H_p 7.50 (m) (6H) H_m, H_p 7.72 (m) (4H) H_o | 22.4 (s) | 26.4 (s) CH_3 36.1 (d) CH_2 $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 22.3$ 76.6 (d) CH $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 12.3$ 108.4 (s) C_q 128.6 (d) C_m $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.0$ 128.7 (d) C_o $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.8$ 129.6 (d) C_p $^4J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 1.5$ | 129.8 (d) C_m $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.0$ 131.1 (d) C_p $^4J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 1.5$ 132.6 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 42.3$ 134.0 (d) C_o $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 12.3$ 141.0 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 48.4$ |

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para confirmar la fórmula molecular del compuesto **3**. En el espectro obtenido, figura 2.4, no fue posible observar el pico del fragmento con isotopía $[\text{M}^++\text{H}]$ en 1085 uma, correspondiente a la fórmula $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$. Sin embargo, fue posible observar un pico alrededor de 1072 uma por lo que se propone que en el proceso se pierden un grupo CH_3 y gana 4H para dar una fórmula $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$, la cual corresponde al fragmento $[\text{M}-\text{CH}_3+4\text{H}]^+$ con un pico calculado en 1072.8583 y el encontrado en el experimento en 1072.8614, con una tolerancia de +3.0000 ppm y un error de 2.8709 ppm.

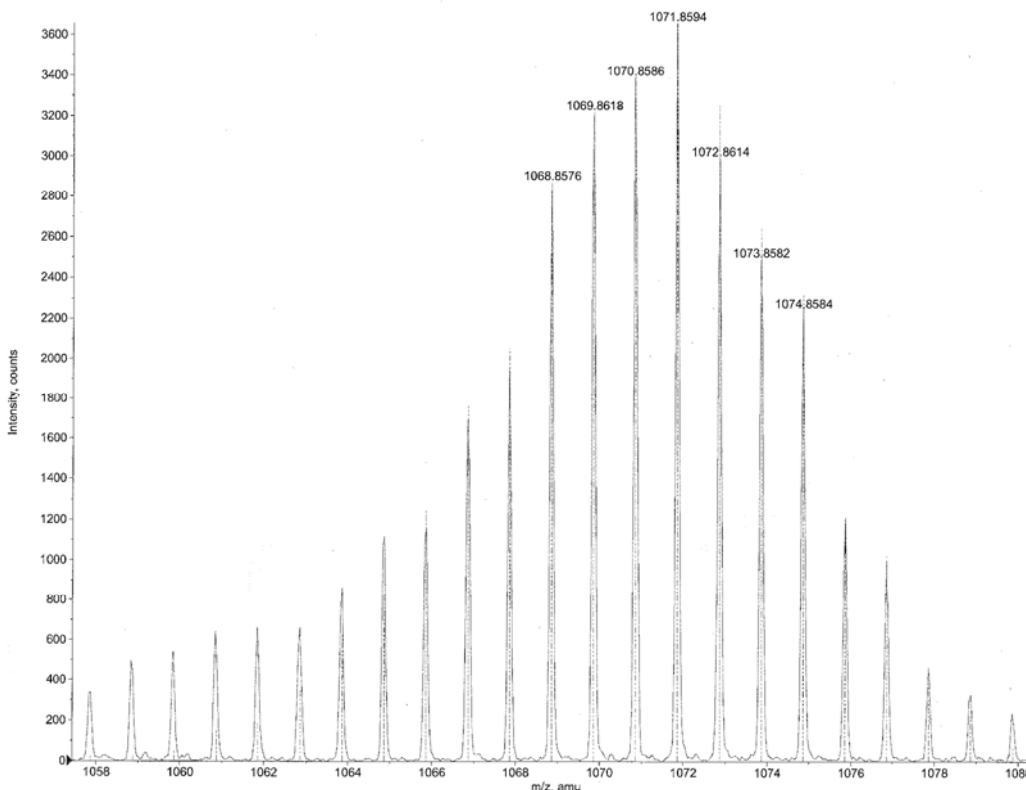


Figura 2.4. Espectro de masas del pico $[M-CH_3+4H]^+$ del compuesto **3**.

2.1.3 Análisis estructural del compuesto $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**3**).

Se obtuvieron cristales adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **3** por la evaporación lenta a 5° C de una solución de tolueno, con lo que se confirmó la estructura del compuesto en estado sólido. El estudio mostró que el compuesto se encuentra estabilizado en la estructura cristalina por 3 moléculas de tolueno, $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)] \cdot 3C_7H_8$.

La figura 2.5 muestra el diagrama ORTEP de la estructura molecular de **3** y distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto se muestran en la tabla 2.5. El compuesto **3** tiene una simetría C_1 y cumple con la regla de Wade al ser un cúmulo de 48 electrones.

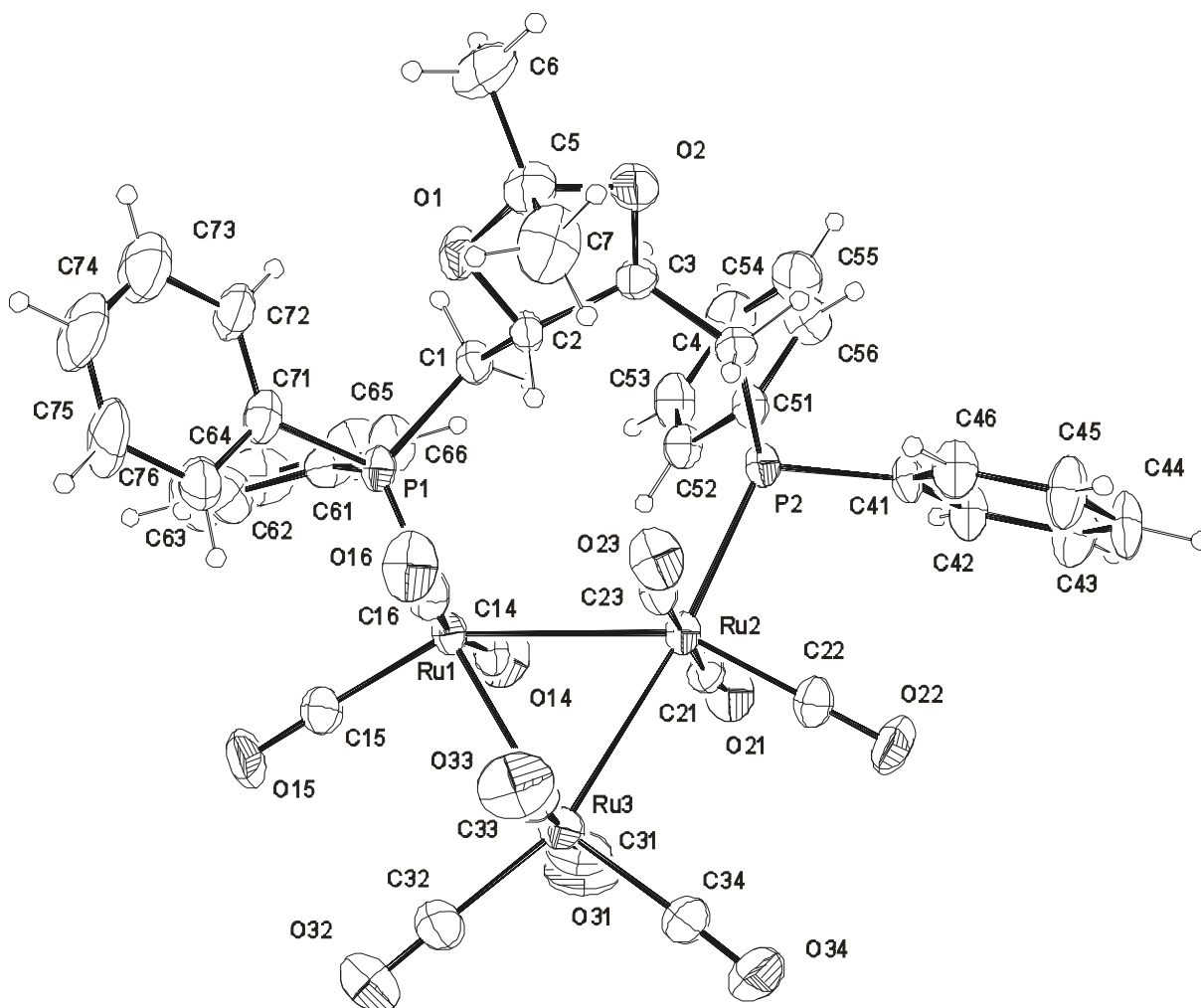


Figura 2.5 Figura ORTEP del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]\cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ (**3**). Las moléculas de disolvente han sido omitidas.

La estructura cristalina de **3** muestra la sustitución de dos grupos carbonilo del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por los dos átomos de fósforo de la difosfina, la cual presenta un modo de coordinación puente al enlace $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ ocupando posiciones ecuatoriales de esos átomos, con un promedio de los ángulos diedros Ru-Ru-Ru-P de 179° , el ángulo P-Ru-Ru-P es cercano a 0° , las distancias $\text{P}(1)$ y $\text{P}(2)$ al plano de los tres átomos de rutenio son de 0.041 y 0.033 Å respectivamente, indicando que los átomos de fósforo se encuentran en el plano ecuatorial. Además cada uno de los átomos de fósforo se encuentran en posición *trans* a un enlace Ru-Ru con un ángulo promedio $\text{P}(1,2)\text{-Ru}(1,2)\text{-Ru}(3)$ de 173.46 Å. También se puede observar que

los ligantes CO se encuentran ocupando posiciones axiales y ecuatoriales de acuerdo a sus ángulos de enlace.

Tabla 2.5 Distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros seleccionados para la estructura del compuesto $3 \cdot 3C_7H_8$.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|--------------------------|----------|------------------------|-----------|
| Ru(1)-P(1) | 2.329(2) | Ru(3)-Ru(1)-Ru(2) | 59.36(2) |
| Ru(2)-P(2) | 2.365(2) | Ru(3)-Ru(2)-Ru(1) | 59.13(2) |
| Ru(1)-Ru(2) | 2.935(1) | Ru(1)-Ru(3)-Ru(2) | 61.51(3) |
| Ru(2)-Ru(3) | 2.874(1) | P(2)-Ru(2)-Ru(3) | 173.53(6) |
| Ru(3)-Ru(1) | 2.867(1) | P(1)-Ru(1)-Ru(3) | 173.38(6) |
| C(1)-P(1) | 1.817(8) | | |
| C(4)-P(2) | 1.837(8) | | |
| C(1)-C(2) | 1.54(1) | | |
| C(2)-C(3) | 1.52(1) | | |
| C(3)-C(4) | 1.52(1) | | |
| C(5)-O(1) | 1.41(1) | | |
| C(5)-O(2) | 1.43(1) | | |
| C(2)-O(1) | 1.427(9) | | |
| C(3)-O(2) | 1.456(9) | | |
| | | Ángulos diedros (°) | |
| | | Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)-P(1) | 178.89(6) |
| | | Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)-P(2) | 179.11(5) |
| | | P(1)-Ru(1)-Ru(2)-P(2) | 0.22(8) |

Se observa que el promedio de las distancias de enlace Ru–Ru para **3** de 2.892 Å es mayor, por 0.039 Å, que el encontrado para el compuesto análogo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppe)]$ (2.853 Å) [37] y para el compuesto de partida $[Ru_3(CO)_{12}]$ (2.854 Å) [82]. De igual manera, comparando $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**3**) y el compuesto $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppe)]$, las distancias de enlace Ru(1)–Ru(2) que tiene coordinado a la fosfina DIOP es 0.079 Å mayor que el enlace que tiene coordinado al ligante dppe, ($[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppe)]$, Ru(1)–Ru(2) = 2.856(1)).

Por otro lado, la estructura del compuesto enantiomérico $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-R,R'-DIOP)]$ ya ha sido resuelta con la fórmula $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-R,R'-DIOP)] \cdot 0.29CH_2Cl_2$ en la celda unitaria [83]. Las distancias de enlace P–Ru encontradas para **3** son similares a las descritas para su isómero quiral, sin embargo, las distancias de enlace Ru–Ru son diferentes, (empleando la misma numeración las distancia encontradas para el complejo con la fosfina

R,R' -DIOP son: $Ru(1)-Ru(2) = 2.888(1)$, $Ru(2)-Ru(3) = 2.845(2)$ y $Ru(3)-Ru(1) = 2.836(2)$, como se observa las distancias son más largas para el compuesto **3**.

Algo importante de comentar es la distancia de no enlace $P(1)\cdots P(2)$, la cual está relacionada con la mordida que tiene el ligante. Se han descrito esas distancias de no enlace para: $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppm)] P\cdots P = 3.12 \text{ \AA}$; $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppe)] P\cdots P = 3.89 \text{ \AA}$; $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-R,R'-DIOP)] P\cdots P = 5.09 \text{ \AA}$ [83] y para $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**3**) la distancia encontrada es de 4.87 \AA . Se puede observar que la tendencia está bien establecida y esa distancia de enlace se incrementa conforme se incrementa la mordida del ligante.

Por otro lado, en el compuesto **3** se tiene la formación de un ciclo de 8 miembros, formado por los átomos $Ru(1)-P(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-P(2)-Ru(2)$, el ciclo tiene una conformación rígida en la parte de los átomos metálicos, sin embargo la parte correspondiente a los átomos de carbono del ligante presenta una conformación de silla como se muestra en la figura 2.6.

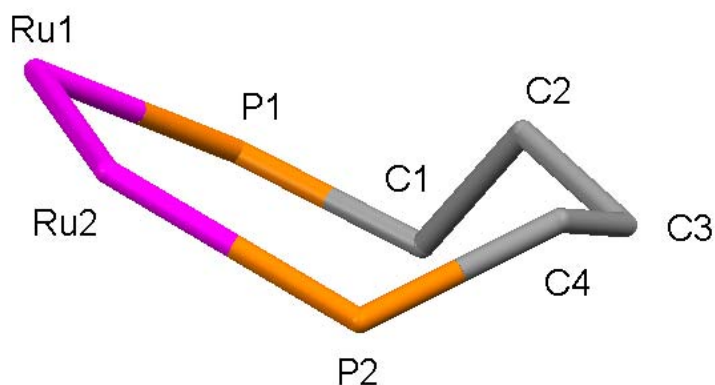


Figura 2.6 Metalociclo de 8 miembros del compuesto $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**3**).

2.1.4 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})_2]$ (**4**).

Las bandas de vibración del enlace C–O que se observan en el espectro de IR del compuesto **4** se muestran en la tabla 2.6. Sólo se identifican cuatro bandas para los ocho carbonilos de la molécula con lo que cabe esperar una estructura con elevada simetría, además estas bandas se encuentran desplazadas a frecuencias menores respecto a los compuestos **2** y **3**. Esto indica que la retrodonación hacia los ligantes carbonilo es mayor debido a que disminuyeron en número dentro del complejo.

Tabla 2.6 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **4**

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| 4 | 2046(d), 1989 (f), 1949 (mf), 1900 (m) |

Los datos de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **4** se encuentran en la tabla 2.7. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** se muestra en la figura 2.7, en donde se observan dos juegos de señales para dos diferentes tipos de protones alifáticos (CH_{2a} , CH_{2b} , CH_c) que integran para 2 protones cada una, lo cual es consistente con la propuesta estructural de tener dos unidades de fosfina coordinadas hacia el cúmulo metálico. Estos hidrógenos corresponderían a los diferentes H' y H'' , de tal manera que ese tipo de coordinación generaría dos ambientes químicos y magnéticos diferentes en las fosfinas. La asignación de las señales y las constantes de acoplamiento mostradas se realizó mediante el uso de experimentos de irradiación selectiva homo- y heteronuclear de ^{31}P . Se determinó que las señales con desplazamientos a frecuencias mayores ($\text{H}_{c''}$, $\text{H}_{a''}$ y $\text{H}_{b''}$) corresponden a cada una de las mitades de las fosfinas que comparten la coordinación en un metal y las otras tres señales ($\text{H}_{c'}$, $\text{H}_{a'}$ y $\text{H}_{b'}$) que aparecen a frecuencias menores a las anteriores, corresponden a las dos mitades de las 2 difosfinas cuyos átomos de fósforo están coordinados a un centro metálico distinto, ver figura 2.7.

Tabla 2.7 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4**.
Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) | |
|----------|---|--|---|---|
| 4 | 0.87 (s) (6H) (CH_3) 1.44 (s) (6H) (CH_3) 2.46 (dd) (2H) ($\text{CH}_{2a'}$) $^2J_{\text{Ha}'-\text{Hb}'} = 13.6$ $^2J_{\text{Ha}'-^{31}\text{PA}} = 3.8$ 2.51 (ddd) (2H) ($\text{CH}_{2a''}$) $^3J_{\text{Ha}''-\text{Hc}''} = 4.9$ $^2J_{\text{Ha}''-\text{Hb}''} = 13.6$ $^2J_{\text{Ha}''-^{31}\text{PB}} = 14.0$ 2.75 (ddd) (2H) ($\text{CH}_{2b'}$) $^3J_{\text{Hb}''-\text{Hc}''} = 3.8$ $^2J_{\text{Hb}''-\text{Ha}''} = 13.6$ $^2J_{\text{Hb}''-^{31}\text{PB}} = 14.5$ 3.23 (dd) (2H) ($\text{CH}_{2b'}$) $^2J_{\text{Hb}'-\text{Ha}'} = 13.6$ $^2J_{\text{Hb}'-^{31}\text{PA}} = 12.5$ 3.58 (ddd) (2H) ($\text{CH}_{c''}$) $^3J_{\text{Hc}''-\text{Ha}''} = 4.9$ $^3J_{\text{Hc}''-\text{Hb}''} = 3.8$ $^3J_{\text{Hc}''-^{31}\text{PB}} = 4.4$ 4.30 (dm) (2H) ($\text{CH}_{c'}$) $^3J_{\text{Hc}'-^{31}\text{PA}} = 2.7$ 6.84 (m) (4H) (2H_{mB}) 7.00 (m) (6H) (2H_{oB} , 1H_{pA}) 7.17 (m) (16H) (2H_{oA} , 4H_{mA} , 1H_{pA} , 1H_{pB}) 7.42 (m) (10H) (2H_{oA} , 2H_{mB} , 1H_{pB}) 7.68 (m) (4H) (2H_{oB}) | 20.4 (d) P_A $^3J_{^{31}\text{PA}-^{31}\text{PB}} = 13.9$ 18.4 (d) P_B $^3J_{^{31}\text{PB}-^{31}\text{PA}} = 13.9$ | 26.2 (s) CH_3 27.0 (s) CH_3 35.5 (d) CH_2 $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 19.2$ 35.8 (d) CH_2 $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 20.8$ 76.3 (d) CH $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 11.5$ 77.9 (d) CH $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 11.5$ 107.4 (s) C_q 107.7 (s) C_q 127.7 (d) C_{mA} $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 8.5$ 127.8 (d) C_{oA} $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.0$ 128.0 (d) C_{mB} $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 8.5$ Hz 128.4 (d) C_{oA} $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.8$ 128.5 (s) C_{pA} | 129.0 (s) C_{pB} 129.2 (s) C_{pA} 130.0 (s) C_{oB} $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 9.2$ 130.5 (s) C_{pB} 131.7 (d) C_{mA} $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.0$ 132.1 (d) C_{mB} $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 9.2$ 133.4 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 40.0$ 134.4 (d) C_{oB} $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 11.5$ 140.1 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 39.2$ 140.2 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 40.7$ 141.2 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 46.9$ |

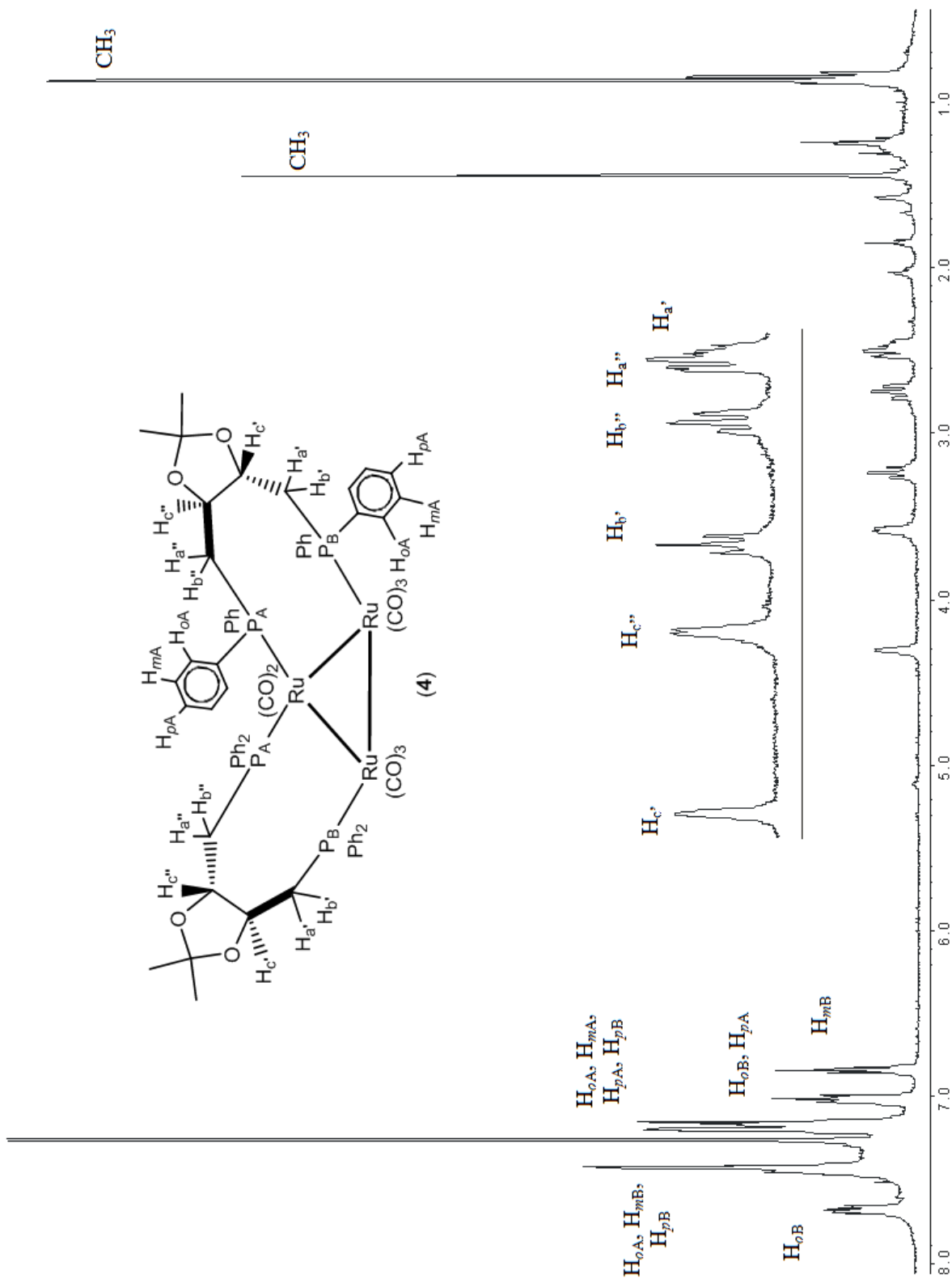


Figura 2.7. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **4** en CDCl_3 a t. a.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales dobles ubicadas en 20.4 y 18.4 ppm y cuya constante de acoplamiento es de 13.9 Hz, esto debido a que los dos átomos de fósforo de las respectivas fosfinas tienen ambientes químicos y magnéticos diferentes. Se propone que cuando los dos átomos de fósforo se coordinan a un mismo centro metálico, éste deberá tener el mayor desplazamiento químico, debido a la semejanza electrónica que existe entre esta condición y la coordinación de una sola difosfina de manera quelato. El desplazamiento a frecuencias menores se ha asignado a los dos átomos de fósforo que están coordinados de forma solitaria hacia un centro metálico. La propuesta realizada por comparación con el desplazamiento químico de los átomos de fósforo del compuesto **3**, en donde se tiene a la difosfina coordinada de manera puente hacia ese enlace Ru–Ru. Debido a estas diferencias estos dos fósforos se pueden acoplar entre sí a tres enlaces a través de los enlaces P(A)–Ru–Ru–P(B).

Los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran nuevamente la simetría del ligante en solución sin alterarse de forma importante los desplazamientos de los átomos de carbono por el modo de coordinación, lo que implica que éste afecta de manera directa al átomo de fósforo, pero no de forma importante a los átomos de carbono de la fosfina. Las señales muestran un patrón y constantes de acoplamiento similares a las descritas para el compuesto **2**.

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para corroborar la fórmula molecular del compuesto **4**, en el espectro obtenido, figura 2.8, fue posible observar el pico del ión molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ en 1526 uma, correspondiente a la fórmula $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$, con un pico calculado de 1526.0473 y el encontrado experimentalmente de 1526.0499, con una tolerancia de +2.0000 ppm y un error de 1.6868 ppm.

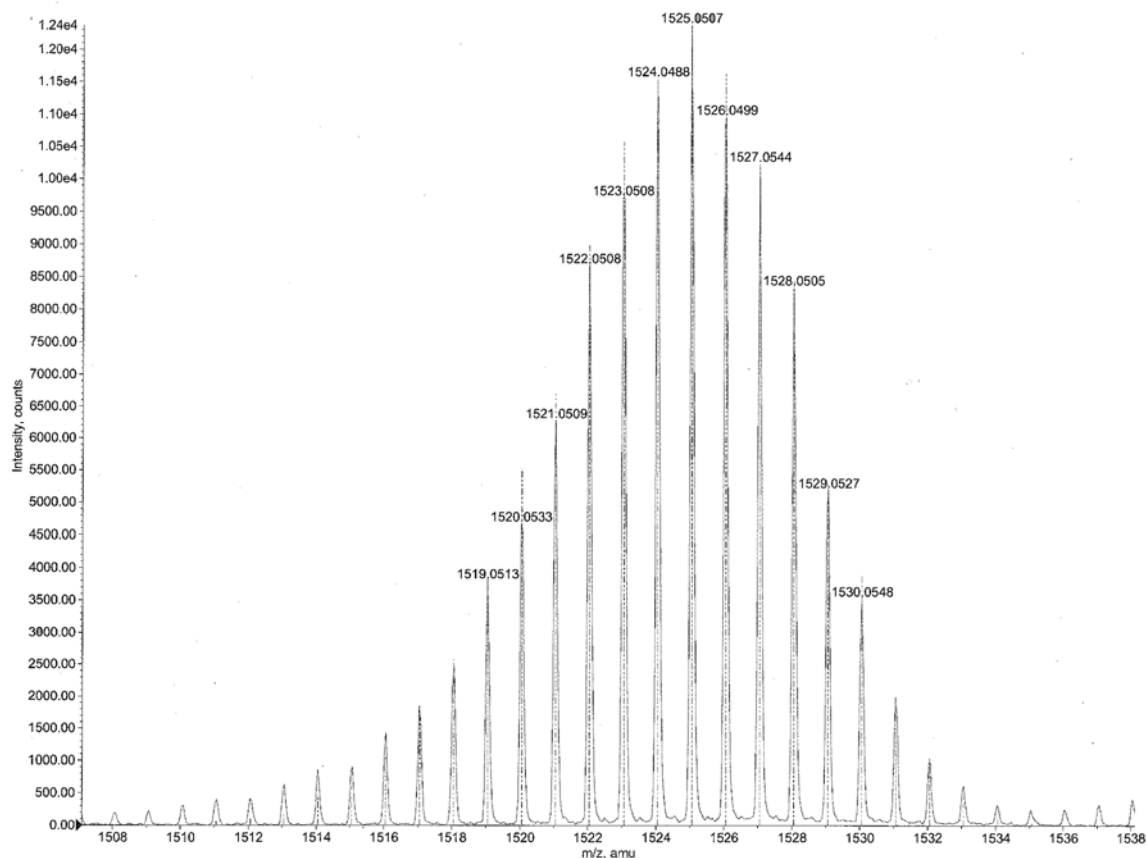
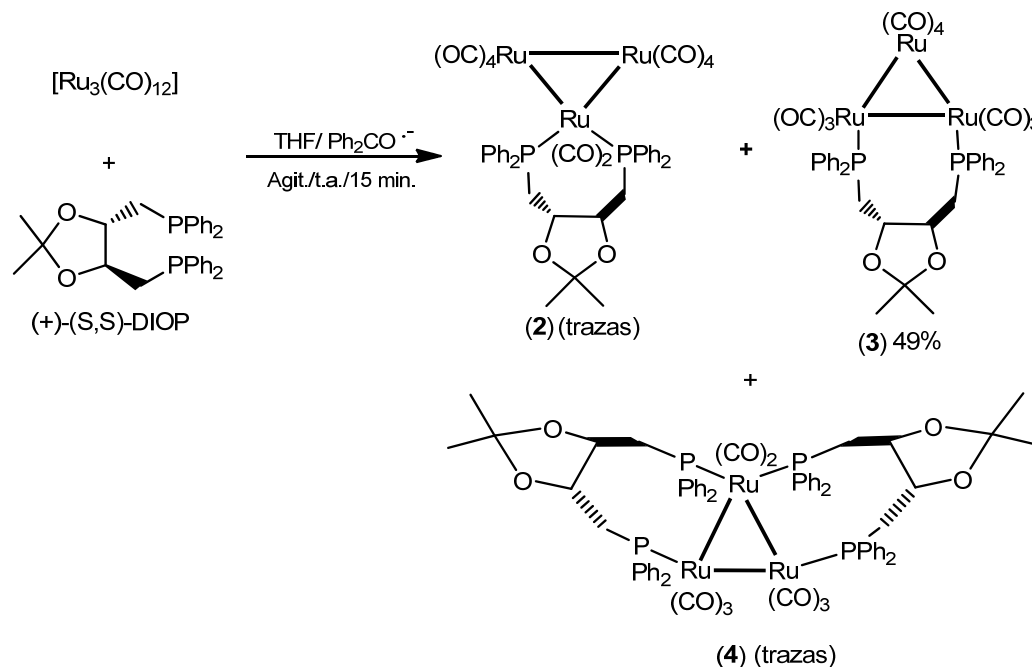


Figura 2.8. Espectro de masas experimental y calculado del pico del fragmento con isotopía $[M^+ + H]$ del compuesto 4.

2.2 Reactividad de $[Ru_3(CO)_{12}]$ frente a S,S' -DIOP en presencia del catalizador Ph_2CO^- : método catalítico.

Desde los primeros estudios que se han realizado entre el cúmulo trinuclear de $[Ru_3(CO)_{12}]$ y diferentes fosfinas se ha empleado un método que debido a su concentración se denominó como catalítico [37]. Este método es altamente susceptible a la presencia de humedad, ya que se emplea el radical aniónico de la benzofenona, por lo cual es necesario generar el catalizador inmediatamente antes de ser usado, no se puede conservar y tampoco se recupera del crudo de reacción. Tal como la síntesis del radical lo reporta [37], se lleva a cabo en THF seco, sodio metálico y benzofenona, y hasta que la mezcla obtiene una coloración morada se emplean gotas de la misma.

La reacción tiene lugar entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y el ligante quiral S,S' -DIOP en THF en presencia del catalizador a temperatura ambiente y en agitación por 10 minutos; el cambio de color naranja a rojo intenso es indicativo de la coordinación del ligante para llevar a la formación de los compuestos **2**, **3** y **4**. El disolvente se elimina bajo presión reducida y los productos se separan mediante CCF empleando como eluyente una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1. Los rendimientos obtenidos se muestran en el esquema 2.2.



Esquema 2.2 Síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**2**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (**4**).

La primera fracción corresponde a trazas de materia prima, la segunda fracción corresponde al compuesto **2** en trazas, la tercera fracción corresponde al cúmulo **3** que contiene a la fosfina coordinada de forma puente, obteniéndose como producto mayoritario, mejorando el rendimiento en relación al método anteriormente empleado donde se alcanzó el 7%. Se obtuvo también una fracción más polar en cantidad de trazas que se caracterizó como el cúmulo **4**. El resto corresponde a productos de descomposición que se quedan impregnados en el punto de inyección de la placa. Estos resultados nos llevan a concluir que si sólo se desea obtener el cúmulo **3**, este es el método más ventajoso debido a que es rápido, sencillo, no se requiere de la formación de precursores y purificación de los mismos, todo se realiza *in situ* y produce

buenos rendimientos del derivado. Sin embargo, si lo que se desea es estudiar más derivados de la fosfina quirál se deben seguir buscando otros métodos pues con el catalizador difícilmente se obtienen otros productos de sustitución en buenos rendimientos. Es importante comentar que al llevar a cabo la síntesis es necesario emplear las gotas necesarias, ya que la inestabilidad del catalizador puede hacer que una cantidad menor a la necesaria produzca malos rendimientos y se recupere bastante materia prima, o bien, si existe un exceso de catalizador se descomponen tanto el cúmulo de partida como los derivados, así que una vez que se ajusta este parámetro la síntesis suele dar buenos resultados.

2.3 Activación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de la S,S' -DIOP: método térmico.

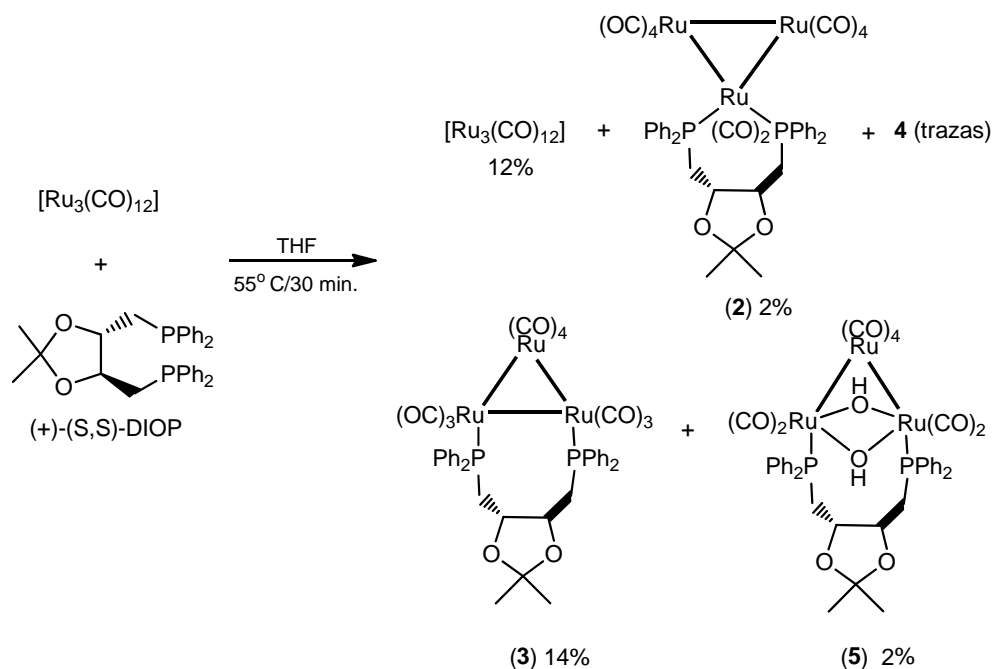
El último método estudiado consistió en la activación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de la fosfina S,S' -DIOP, éste puede resultar un ensayo riesgoso debido a que se conoce que el cúmulo homoléptico es estable al calentamiento moderado y se desconocía si la fosfina lo era, además si los productos formados también serían térmicamente estables

De acuerdo a lo reportado en la literatura [32-34] se ha requerido de tolueno en reflujo para lograr la coordinación de algunas fosfinas hacia el cúmulo trinuclear de rutenio, condiciones que parecen muy drásticas para nuestro sistema, sobre todo porque con los métodos más suaves se observó la formación de productos de descomposición.

Se decidió realizar el experimento en THF seco. Se realizó un seguimiento de reacción a diferentes temperaturas, iniciando el calentamiento en 30° C y sólo hasta llegar a 55° C hubo un cambio evidente en la coloración de la mezcla de reacción, mismo que se intensifica y oscurece cuando se continúa el calentamiento a 60° C, indicativo de la formación de productos de descomposición, así que se estableció que la reacción debe proceder a una temperatura de 55° C y por un periodo de 30 minutos, esquema 2.3.

Terminado el tiempo de reacción se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se

recupera una buena cantidad de materia prima (12%), sólo 2% del derivado **2**, se aísla el complejo **3** con un rendimiento moderado y el cúmulo **4** también se forma en trazas. Además de los productos mencionados, en esta reacción se aísla una fracción polar de color amarillo que no se había presentado en los métodos de activación anteriores y que con base a su caracterización espectroscópica y por comparación en la literatura se propuso que corresponde al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}^{\prime}\text{-DIOP})]$ (**5**).



Esquema 2.3 Síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}^{\prime}\text{-DIOP})]$ (**2**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}^{\prime}\text{-DIOP})]$ (**3**), **4** y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}^{\prime}\text{-DIOP})]$ (**5**).

2.3.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}^{\prime}\text{-DIOP})]$ (**5**).

Los datos de IR del compuesto **5** se presentan en la tabla 2.8. Se observa que los valores para la vibración del enlace C–O de los carbonilos se encuentran en el intervalo de ligantes terminales y las cinco bandas obtenidas indican baja simetría en el cúmulo; la frecuencia en la que aparecen dichas bandas implica una menor retrodonación en los CO que en los derivados **2** y **3**. Los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5** fueron obtenidos en CDCl_3 a t. a. y se encuentran en la tabla 2.9.

Tabla 2.8 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **5**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm ⁻¹) |
|-----------|---|
| 5 | 2049(mf), 2010 (mf), 1992 (f, h), 1957 (mf, a), 1907 (m, h) |

Tabla 2.9 Datos espectroscópicos del cúmulo **5**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (PPM) J (Hz) | δ RMN ³¹ P { ¹ H} (ppm) | δ RMN ¹³ C (ppm) J (Hz) |
|----------|--|---|---|
| 5 | -2.59 (s) (2H) (OH) 0.78 (s) (6H) (CH ₃) 2.48 (ddd) (2H) (CH _{2a}) ³ J ¹ _{Ha-1} Hc = 4.4 ² J ¹ _{Ha-1} Hb = 14.3 ² J ¹ _{Ha-31} P = 14.7 3.21 (ddd) (2H) (CH _{2b}) ³ J ¹ _{Hb-1} Hc = 4.3 ² J ¹ _{Hb-1} Ha = 14.3 ² J ¹ _{Hb-31} P = 4.5 4.16 (ddd) (2H) (CH _c) ³ J ¹ _{Hc-1} Ha = 4.4 ³ J ¹ _{Hc-1} Hb = 4.3 ³ J ¹ _{Hc-31} P = 7.2 7.37 (m) (10H) H _o , H _m , H _p 7.45 (m) (6H) H _m , H _p 7.68 (m) (4H) H _o | 9.3 (s) | 26.4 (s) CH ₃ 42.6 (d) CH ₂ ¹ J ¹³ _{C-31} P = 19.2 76.5 (d) CH ¹ J ¹³ _{C-31} P = 42.2 ² J ¹³ _{C-31} P = 13.0 107.3 (s) C _q 128.6 (m) C _m 129.7 (s) C _p 130.7 (d) C _o ² J ¹³ _{C-31} P = 9.9 130.8 (s) C _p 133.9 (d) C _o ² J ¹³ _{C-31} P = 10.7 |

En el espectro de RMN de ¹H, figura 2.9, se observa en la zona alifática una señal simple a frecuencias bajas que corresponde a los grupos metilo de la *S,S'*-DIOP. De manera similar a los derivados anteriores, los protones del CH₂ son magnéticamente diferentes y se obtiene una señal para cada uno de ellos; estas señales presentan acoplamiento con el protón unido al mismo átomo de carbono, con el protón del CH y con el núcleo de fósforo. Mediante irradiaciones homo- y heteronucleares se determinaron sus constantes de acoplamiento. Los protones aromáticos se presentan como tres señales múltiples.

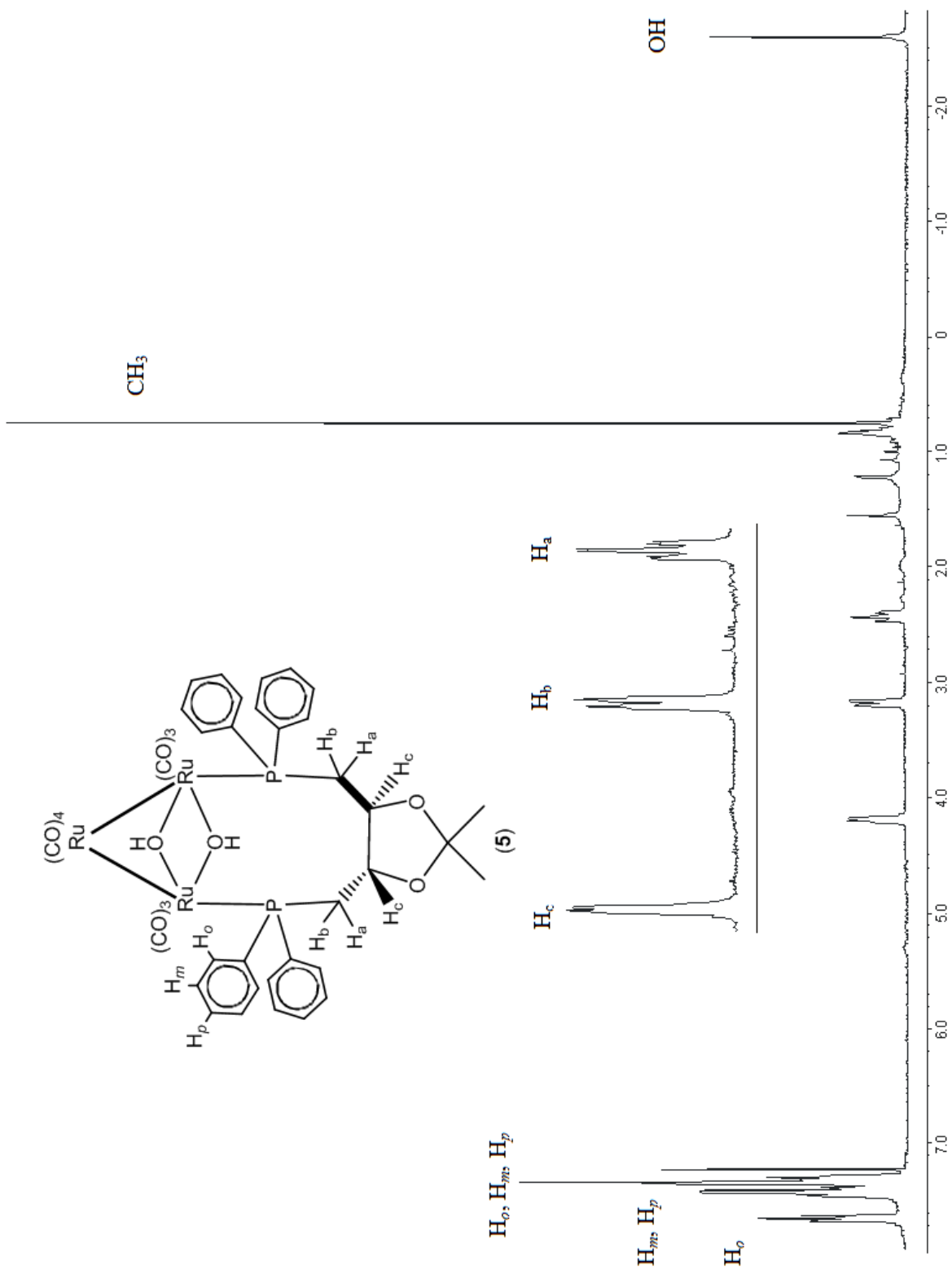


Figura 2.9. Espectro de RMN de ¹H para el compuesto 5 en CDCl₃ a t. a.

En frecuencias menores se obtiene una señal simple en -2.59 ppm que integra para los dos protones de los grupos OH que indica que estos grupos deben tener un ambiente químico y magnético semejante en una posición que impide su acoplamiento con otros núcleos activos en resonancia. El compuesto **5** es similar al derivado de rutenio con la fosfina BINAP [45], el cual presenta una señal para los grupos OH a menores frecuencias que su análogo. También se han descrito algunos compuestos derivados de osmio que presentan un grupo μ -OH como son $[\text{Os}_3(\mu\text{-OH})\{\mu\text{-SC}(\text{NMe}_2)_2\}(\mu\text{-MeOCO})(\text{CO})_9]$ [84], $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\text{CO})_9(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ [85], $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\text{CO})_9(\text{PEt}_3)]$ [86], $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\text{CO})_8(\text{dppm})]$ [86], y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}]$ [87].

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal simple para los dos átomos de fósforo del ligante a frecuencias menores (9.3 ppm) comparada con las antes observadas para los otros derivados las cuales van de los 18 a los 25 ppm. Lo anterior se atribuye a que los grupos hidroxilo coordinados de manera puente no experimentan retrodonación efectiva con los metales, así que al estar unidos a los mismos centros metálicos de la fosfina la densidad electrónica debe repartirse entre los otros ligantes, de esta forma los átomos de fósforo participan de manera más activa con su enlace de retrodonación, adquiriendo una elevada densidad electrónica que se reflejó en una mayor protección del núcleo de fósforo.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **5**, se identificaron las señales correspondientes a la mitad del ligante debido a que el compuesto en solución puede presentar plano de simetría, la mayoría de los carbonos de la fosfina presenta acoplamiento con el núcleo de fósforo, además de que se pudieron observar cuatro señales que corresponden a carbonilos metálicos los cuales se ajustan a la simetría del complejo.

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para corroborar la fórmula molecular del compuesto **5**, en el espectro obtenido, figura 2.10, fue posible observar el pico del fragmento con isotopía $[\text{M}^++\text{H}]$ en 1062 uma, correspondiente a la fórmula $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$, con un pico calculado de 1061.8650 y el encontrado experimentalmente de 1061.8663, con una tolerancia de +3.0000 ppm y un error de 1.1792 ppm, además de otro fragmento que puede estar relacionado con el ión molecular con la pérdida de átomos de

hidrógeno. Ambos se encuentran traslapados por eso se observa el patrón isotópico de esa forma.

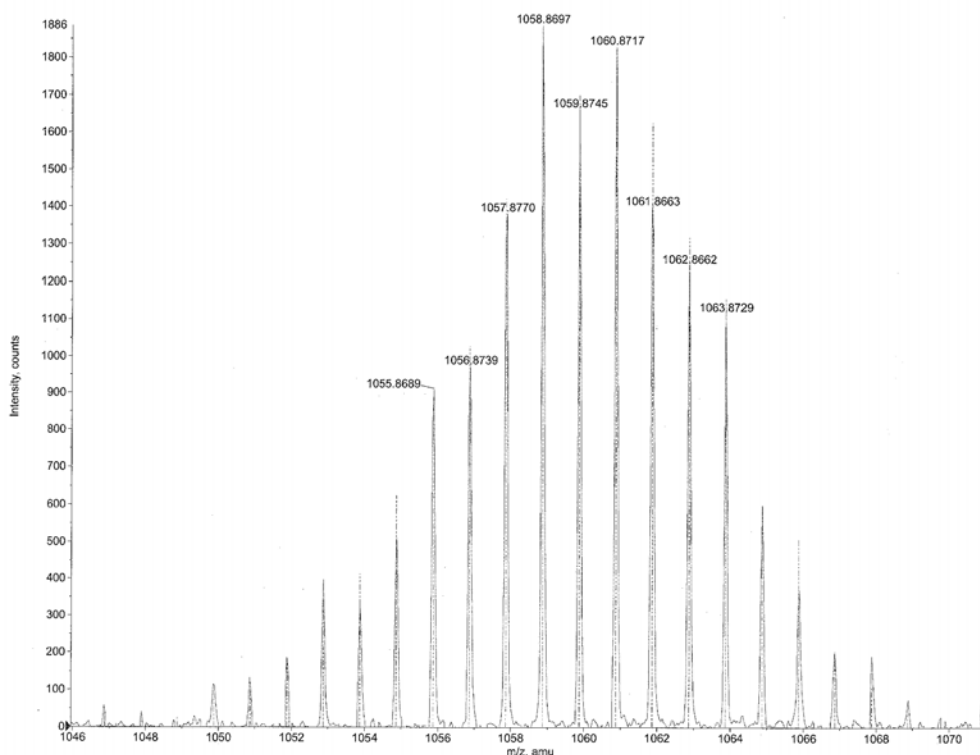


Figura 2.10. Espectro de masas experimental y calculado del pico del fragmento con isotopía $[M^+ + H]$ del compuesto **5**.

2.3.2 Análisis estructural del compuesto $[Ru_3(CO)_8(\mu-OH)_2(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**5**).

Los cristales del compuesto **5** se obtuvieron de una solución de $CDCl_3$ que se evaporó a $5^\circ C$ y resultaron adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal, con lo que se confirmó la estructura del compuesto. Se encontraron dos moléculas en la unidad asimétrica, las dos moléculas cristalográficamente independientes son muy similares. Un diagrama ORTEP de una de las moléculas se muestra en la figura 2.11, el cual confirma la geometría propuesta en solución por los datos espectroscópicos. El compuesto tiene una simetría C_1 .

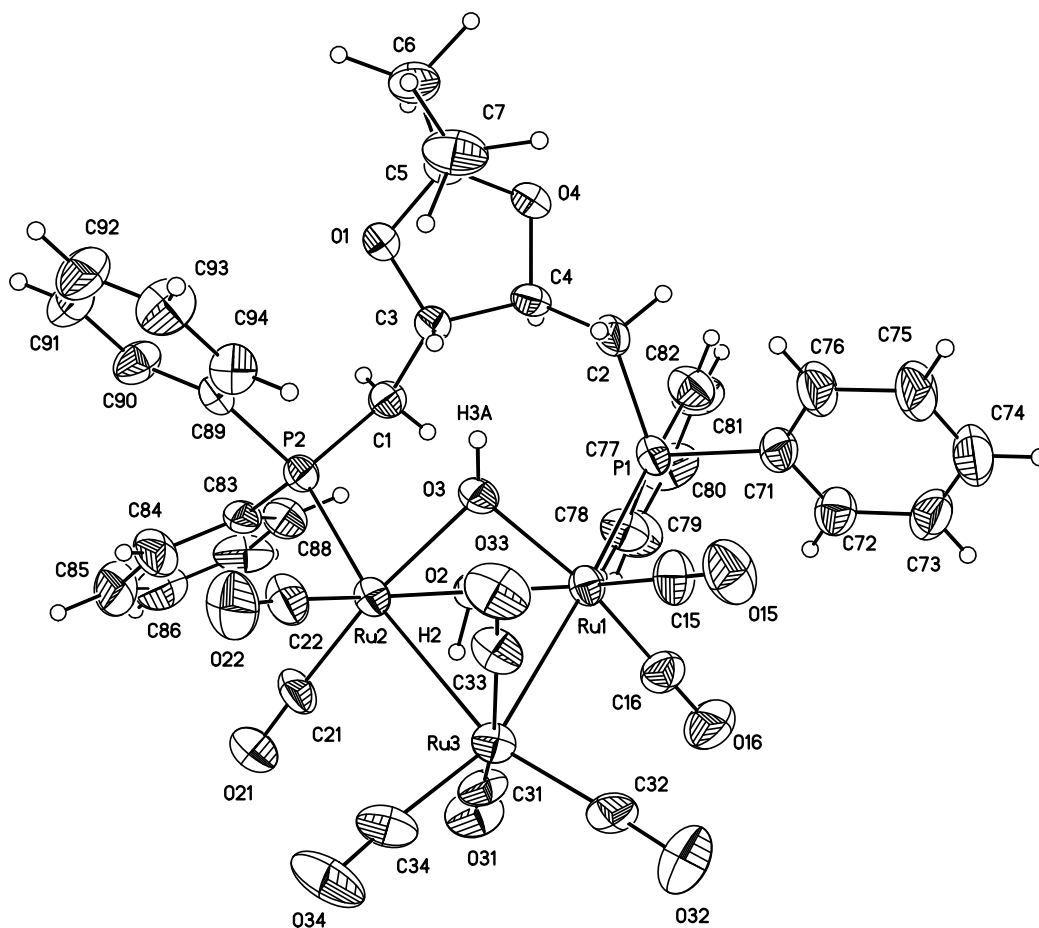


Figura 2.11. Estructura ORTEP del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (**5**).

La estructura molecular del cúmulo **5** muestra la sustitución de dos grupos carbonilo del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por los dos átomos de fósforo de la difosfina en un modo de coordinación puente hacia un lado del triángulo metálico ocupando posiciones pseudoecuatoriales en los átomos de Ru(1) y Ru(2), con un promedio de los ángulos diedros Ru-Ru-Ru-P de 177.4° . El ángulo P-Ru-Ru-P es $5.23(9)^\circ$ y con distancias P(1) y P(2) al plano de los tres átomos de rutenio de 0.141 y 0.052 \AA respectivamente, indicativo de que los átomos de fósforo se encuentran en el plano ecuatorial pero ligeramente más distorsionados que los encontrados en el compuesto **3**. Además cada uno de los átomos de fósforo se encuentran en posición *trans* a un enlace Ru-Ru con un ángulo promedio P(1,2)-Ru(1,2)-Ru(3) de 173.12° respectivamente.

Tabla 2.10 Distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros seleccionados para la estructura del compuesto **5**.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|--------------------------|----------|----------------------------|-----------|
| Molécula 1 | | | |
| Ru(1)-P(1) | 2.382(3) | Ru(3)-Ru(1)-Ru(2) | 58.25(3) |
| Ru(2)-P(2) | 2.376(3) | Ru(3)-Ru(2)-Ru(1) | 58.19(3) |
| Ru(1)···Ru(2) | 3.027(1) | Ru(1)-Ru(3)-Ru(2) | 63.56(3) |
| Ru(2)-Ru(3) | 2.870(1) | P(2)-Ru(2)-Ru(3) | 170.43(6) |
| Ru(3)-Ru(1) | 2.867(1) | P(1)-Ru(1)-Ru(3) | 175.81(6) |
| Ru(1)-O(2) | 2.142(5) | Ru(1)-O(2)-Ru(2) | 89.9(2) |
| Ru(1)-O(3) | 2.111(5) | Ru(1)-O(3)-Ru(2) | 91.0(2) |
| Ru(2)-O(2) | 2.135(6) | O(3)-Ru(1)-O(2) | 73.6(2) |
| Ru(2)-O(3) | 2.125(5) | O(3)-Ru(2)-O(2) | 73.5(2) |
| C(1)-P(2) | 1.827(9) | C(15)-Ru(1)-O(2) | 169.9(4) |
| C(2)-P(1) | 1.870(9) | C(22)-Ru(2)-O(2) | 174.0(3) |
| C(1)-C(3) | 1.54(1) | C(16)-Ru(1)-O(3) | 171.1(4) |
| C(3)-C(4) | 1.55(1) | C(21)-Ru(2)-O(3) | 170.4(3) |
| C(4)-C(2) | 1.47(1) | C(31)-Ru(3)-C(33) | 160.0(5) |
| C(5)-O(1) | 1.44(1) | Ángulos diedros (°) | |
| C(5)-O(4) | 1.45(1) | Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)-P(1) | 176.13(7) |
| C(3)-O(1) | 1.41(1) | Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)-P(2) | 178.64(6) |
| C(4)-O(4) | 1.45(1) | P(1)-Ru(1)-Ru(2)-P(2) | 5.23(9) |
| | | O(2)-Ru(2)-Ru(1)-O(3) | 116.4(3) |
| | | O(3)-Ru(2)-Ru(1)-Ru(3) | 120.7(2) |
| | | O(2)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) | 122.8(2) |

También se puede observar que los ligantes CO(31) y CO(33) unidos al átomo de Ru(3) se encuentran en posiciones pseudoaxiales desviados de la linealidad, de acuerdo a su ángulo de enlace C(31)-Ru(3)-C(33). Asimismo los ligantes CO(15) y CO(22) se encuentran en posiciones pseudoaxiales, y en posición *trans* al átomo de O(2) del grupo OH; en posiciones similares se encuentran los ligantes CO(16) y CO(21), pseudoaxiales y *trans* al O(3) del grupo OH.

Los dos grupos OH también sustituyen a dos carbonilos metálicos coordinándose a través de los átomos de oxígeno de manera puente hacia el mismo vector Ru–Ru que contiene a la fosfina, debido a esto, el enlace Ru(1)–Ru(2) se alarga con un valor de 3.027(1) Å, este valor

es mayor que las distancias de enlace promedio encontrada para el compuesto de partida $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$: 2.854 Å [82], además este valor es 0.086 Å mayor que el enlace más largo encontrado en el compuesto de **3** (2.935(1)) y que corresponde al enlace que tiene coordinada a la difosfina. La distancia de no enlace Ru(1)–Ru(2) tiene un valor mayor que la suma de los radios covalentes de rutenio ($\Sigma\text{CR}_{\text{Ru-Ru}} = 2.92 \text{ \AA}$) y menor que la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma\text{VwR}_{\text{Ru-Ru}} = 4.0 \text{ \AA}$) [88], por lo cual se considera que no existe un enlace covalente entre los átomos de Ru(1) y Ru(2). Las distancias de enlace Ru(1)–Ru(3) y Ru(2)–Ru(3) en **5** son similares a las encontradas en el compuesto **3**.

Las distancias obtenidas para el compuesto **5** son similares a las descritas para el compuesto análogo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-BINAP})]$ [45] El compuesto **5** es un cúmulo de 50 electrones con dos enlaces Ru-Ru y se ha propuesto que el enlace que contiene a la difosfina coordinada se alarga para permitir la entrada de los 2 grupos OH. La distancia de no enlace es similar a otras encontradas para compuestos en donde se tienen 2 grupos OH puente de forma similar a **5** (3.002-3.072 Å) [45].

La distancia de no enlace P(1)···P(2) para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (**5**) es de 5.091 Å, la cual como es de esperarse es mayor que la encontrada para el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (**3**) (4.87 Å), es indicativo del efecto de mordida del ligante y del alargamiento del enlace Ru(1)–Ru(2), por efecto del grupos OH.

De manera similar al compuesto **3** se tiene la formación de un ciclo de 8 miembros, formado por los átomos $\text{Ru(1)-P(1)-C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-P(2)-Ru(2)}$, el ciclo tiene una conformación rígida en la parte de los átomos metálicos, sin embargo la parte correspondiente a los átomos de carbono del ligante presenta una conformación de silla similar al que se muestra en la figura 2.6.

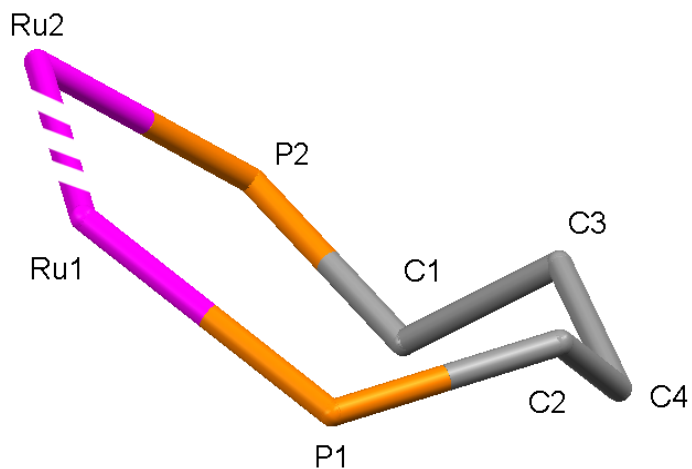


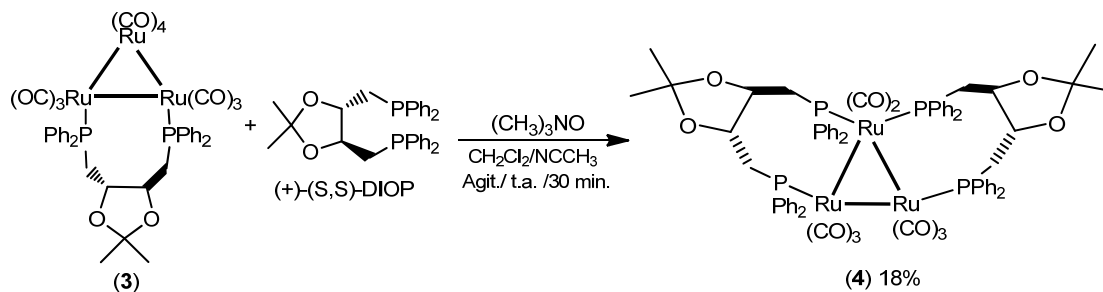
Figura 2.12 Metalacido de 8 miembros del compuesto
 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**5**).

Mediante una serie de experimentos se buscó generar datos más concluyentes sobre el comportamiento y reactividad de algunos de los derivados trinucleares de rutenio con *S,S'*-DIOP.

2.4 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (4) a partir del cúmulo 3.

De la reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y la S,S' -DIOP en presencia de Me_3NO se observó que cuando el experimento tenía un tiempo corto de reacción (aprox. 5 min), era posible generar un rendimiento moderado del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (3), pero era despreciable la cantidad formada del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (4); sin embargo, cuando el tiempo de la reacción se prolongaba los rendimientos de dichos productos se invertían, así se propuso que estos dos compuestos deberían estar relacionados directamente, es decir que el cúmulo 3 debería ser el precursor del cúmulo 4.

De esta forma se diseñó la síntesis de 4 a partir de 3, esquema 2.4. La reacción se lleva a cabo colocando una solución del cúmulo 3 en diclorometano y un equivalente de la fosfina S,S' -DIOP; a esta mezcla se adiciona un equivalente de Me_3NO disuelto en NCMe y la reacción se deja agitar a temperatura ambiente. Se observa un cambio de color del rojo hacia el vino y después de 30 minutos se retira el disolvente bajo presión reducida.



Esquema 2.4 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (4).

El residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla hexano: CHCl_3 2:3 como eluyente; además de emplear una mezcla polar se requiere sumergir la placa numerosas veces para lograr la adecuada separación de las fracciones. Se recuperan tres fracciones todas ellas cercanas al punto de inyección, cabe destacar que no se recupera nada de materia prima, la primer y tercer bandas ambas de color rosa no pudieron ser identificadas, por su bajo rendimiento, la segunda fracción se identificó como el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-$

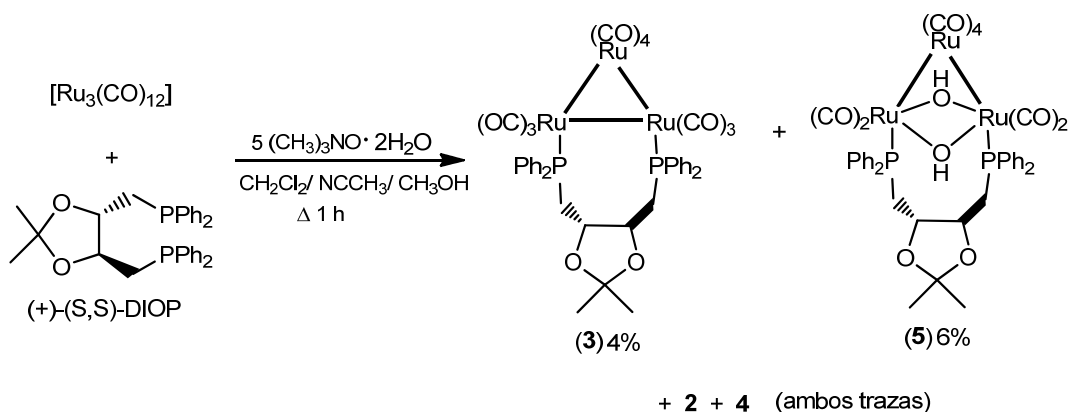
DIOP)₂] (**4**) mediante su caracterización espectroscópica. De este modo se corrobora la hipótesis y se genera un método de síntesis del cúmulo **4** con rendimientos moderados.

De esta forma se pudo comprobar que bajo las condiciones que se requieren para activar el cúmulo homoléptico de rutenio es posible inducir la reacción entre el derivado **3** y la *S,S'*-DIOP, siempre y cuando haya ligante quiral en exceso y que además el tiempo de reacción sea prolongado para favorecer la formación de **4**.

2.5 Síntesis del cúmulo [Ru₃(CO)₈(μ-OH)₂(μ-κ²-*S,S'*-DIOP)] (**5**).

2.5.1 A partir de [Ru₃(CO)₁₂] y (CH₃)₃NO·2H₂O.

Debido al escaso conocimiento que se tiene sobre los dihidroxi complejos de rutenio se realizaron más ensayos para obtener al compuesto **5** en un mejor rendimiento. Se tomaron como base las condiciones descritas para su análogo con la fosfina BINAP [45]. La síntesis se muestra en el esquema 2.4.



Esquema 2.4 Síntesis del cúmulo [Ru₃(CO)₈(μ-OH)₂(μ-κ²-*S,S'*-DIOP)] (**5**).

Las condiciones empleadas requieren de 5 equivalentes de Me₃NO·2H₂O para generar el derivado y la formación de los grupos OH del complejo pueden ser atribuidos a la presencia de MeOH como disolvente o trazas de H₂O en el medio de reacción.

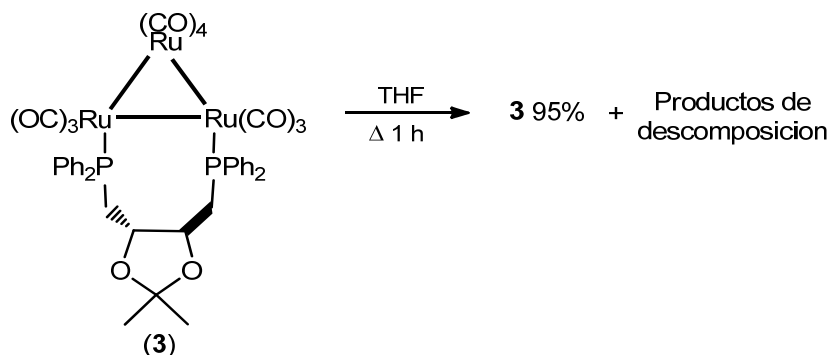
La mezcla de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y S,S' -DIOP en CH_2Cl_2 de color naranja a temperatura ambiente cambia rápidamente a un rojo intenso al adicionar el $\text{Me}_3\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en exceso. El tiempo de reacción de 45 minutos permite formar otras especies en la reacción. Terminada la reacción se deja a temperatura ambiente y se percola en un columna de sílica gel empleando CH_2Cl_2 como eluyente con el fin de eliminar el exceso de óxido y productos de descomposición. La solución resultante se evapora bajo presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente, los compuestos **2** y **4** se obtienen en trazas, **3** se obtiene en un bajo rendimiento y el del dihidroxi complejo **5** sólo es ligeramente mayor que en la reacción sin óxido de trimetil amina. Este método de obtención del cúmulo **5** no aporta grandes beneficios dentro del proceso del síntesis o en rendimiento, por lo cual se descarta como el mejor método para producirlo.

2.5.2 A partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**3**)

Se estudió la reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**3**) en presencia de Me_3NO , esquema 2.5, ya que de la reacción anterior se observó que al mejorar el rendimiento del derivado **5** se reduce el del compuesto **3**, posible señal de que estaban relacionados, por otro lado, que el uso del disolvente adecuado para generar los OH puede favorecer la obtención de **5**.

El cúmulo **3** se deja en agitación a temperatura ambiente en MeOH y presencia de óxido de trimetil amina por un periodo de una hora, esquema 2.5, no se observan cambios de color aparente, pero mediante un seguimiento por CCF se ve la formación del dihidroxi complejo **5** en los primeros 15 minutos de reacción, este compuesto cambia muy poco de concentración con el tiempo y mediante otros ensayos practicados en los que se modificaron las condiciones en esta reacción sabemos que no hay una total conversión de **3** a **5** aun cuando se coloquen 2 equivalentes de óxido y se deje la reacción por dos horas, Esta última variante mostró que al eliminar el disolvente y como consecuencia del exceso de óxido empleado, todos los compuestos formados se descomponen hasta llegar al posible óxido metálico. En conclusión, este método de síntesis de **5** es aceptable pues aún cuando los rendimientos no son elevados son mejores que en cualquier otro método antes mencionado, además en la reacción

pudo observarse una mínima formación de otras especies que pueden ser productos de descomposición; la materia prima se purificó por CCF empleando una mezcla de hexano:CHCl₃ 3:2 como eluyente y se recuperó más del 95%.



Esquema 2.6 Estudio térmico del cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**3**).

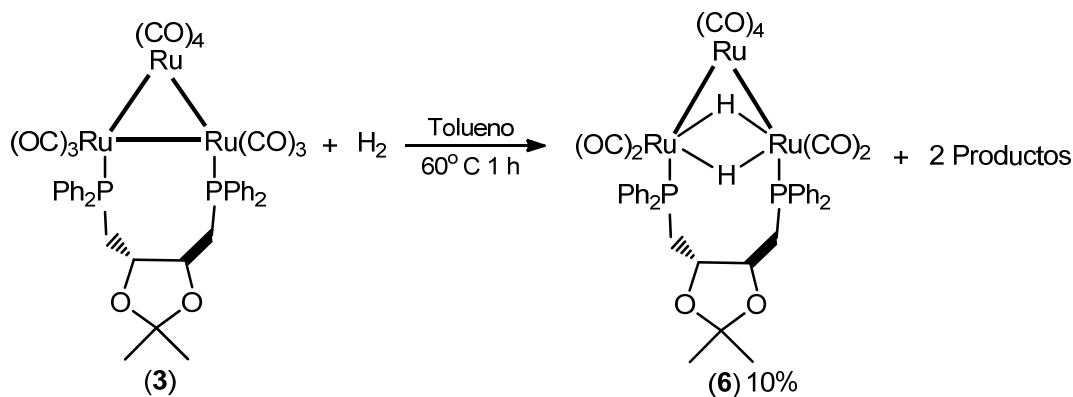
Este resultado permitió considerar a la especie **3** como precursor catalítico potencial para los ensayos de catálisis, bastante reactivo hacia otras especies químicas, pero que conserva una estabilidad al calentamiento sin llegar a ser refractario.

2.6.2 Hidrogenación térmica del cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**2**).

Las reacciones de hidrogenación térmica en cúmulos metálicos han permitido la incorporación de átomos de hidrógeno en la estructura para generar hidruros metálicos [58], esto toma relevancia ya que se ha propuesto que es el primer paso en la reacción de hidrogenación de olefinas empleando a cúmulos metálicos como precursores catalíticos. Estos hidruros metálicos, son los que reducen al sustrato que se coordina al complejo y que una vez liberado el producto permite regenerar el catalizador conteniendo el o los hidruros metálicos [67].

Así se llevó a cabo la reacción de hidrogenación del compuesto **3** bajo las condiciones mostradas en el esquema 2.7. A una solución del cúmulo **2** en tolueno se le burbujea gas hidrógeno mientras la mezcla alcanza una temperatura de 70° C; una vez alcanzada dicha temperatura se mantiene por una hora, observándose un cambio en la intensidad del color.

Concluido el tiempo se retira el gas y se deja que alcance temperatura ambiente para eliminar el disolvente bajo presión reducida.



Esquema 2.7 Hidrogenación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (3).

El residuo se examinó mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y se encontraron señales correspondientes a tres compuestos diferentes a la materia prima. La mezcla se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 3:7 como eluyente, en la placa se observaron tres bandas, de las cuales la primera y segunda fracción no fueron estudiadas ya que presentan baja estabilidad al momento de la purificación en CCF y se recuperan como trazas, además de no presentar señales en RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ características para la fosfina DIOP. La tercera fracción de color amarillo se propone corresponde al compuesto hidrogenado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (6).

2.6.2.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (6).

La propuesta estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (6), se realizó en base a su caracterización por espectroscopía IR, RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y por comparación con lo ya reportado en la literatura para estudios de hidrogenación similares [40].

Los datos obtenidos del estudio por IR se presentan en la tabla 2.11 y muestran un gran número de bandas para la vibración del enlace C–O lo que indica una disminución en la simetría respecto al material de partida; por la zona en la que se presentan dichas bandas se

trata de carbonilos terminales, además de que los valores a frecuencias altas implican que la retrodonación sobre estos ligantes es elevada, quizás debido a que los ligantes hidruro no presentan este tipo de enlace con los metales y por lo tanto, la densidad electrónica se tiene que distribuir entre los CO restantes.

Tabla 2.11 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **6**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|--|
| 6 | 2073(m), 2033(f), 2006(mf), 1997(f), 1983(h), 1953(m), 1929(h) |

En la tabla 2.12 se muestran los datos obtenidos en el espectro de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. No se llevó a cabo la caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ porque la cantidad aislada del compuesto es demasiado baja para observar las señales del mismo.

Tabla 2.12 Datos espectroscópicos del cúmulo **6**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|----------|--|---|
| 6 | 1.14(s) (6H) (CH_3) 2.53 (m) (2H) (H_a) 2.94 (m) (2H) (H_b) 4.04 (m) (2H) (H_c) 7.48 (m) (20H) (Ph) -13.90 (t) (2H)(M-H-M) $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 13.8$ | 7.9 (s) |

En el espectro de RMN de ^1H se observaron las señales correspondientes a los grupos metilo de la fosfina, así como una señal para cada protón metilénico y de metino que contiene el esqueleto alifático del ligante quiral, un múltiple que se asigna para los protones aromáticos de los fenilos de la fosfina. A bajas frecuencias se encuentra una señal triple en -13.90 ppm que integra para dos protones y corresponde a dos hidruros metálicos en la estructura con un ambiente químico y magnético semejante, figura 2.13. La multiplicidad de la señal indica que se acopla con los núcleos de fósforo equivalentes, por lo que se propone que los hidruros se

encuentren coordinados de manera puente hacia los átomos de rutenio que tienen coordinado al ligante quiral.

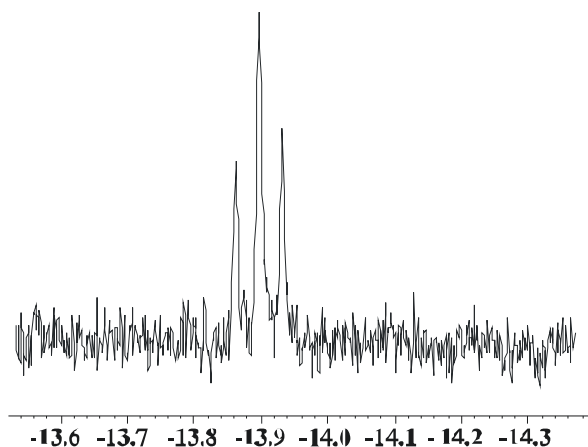


Figura 2.13. Espectro de RMN de ^1H en la zona de hidruros metálicos para el compuesto **6** en CDCl_3 a t. a.

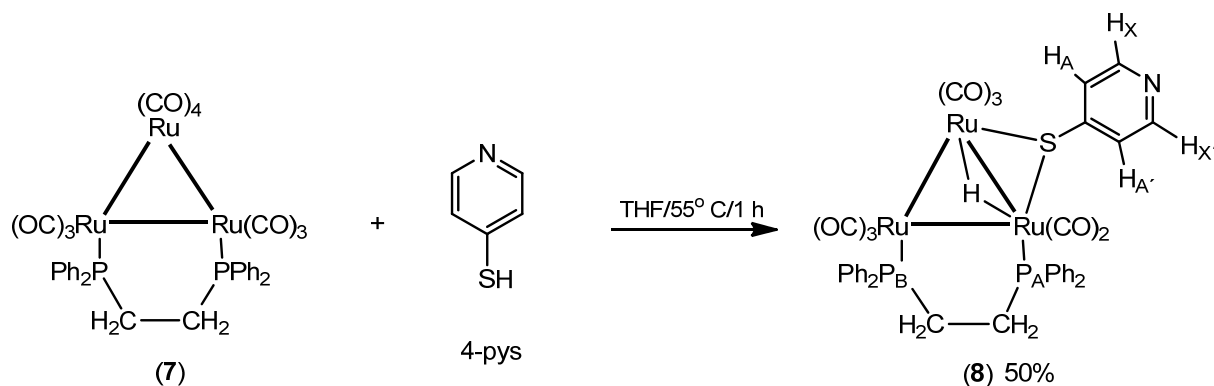
2.6.3 Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**7**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) con el ligante 4-mercaptopiridina (4-pys).

2.6.3.1 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$ (**7**) con 4-pys.

Se propuso estudiar la reactividad del cúmulo **3** que contiene a la fosfina bidentada coordinada de forma puente con el ligante 4-mercaptopiridina y posteriormente se pueda emplear como modelo en procesos de hidrosulfuración (HDS) [89], ya que se ha propuesto que para que una especie sirva como catalizador en un proceso de HDS es importante que contenga una “fase sulfuro” [90] siendo el equivalente en cúmulos moleculares el coordinar al menos un átomo de azufre a los átomos metálicos [91], además de que sería importante que contenga ligantes hidruro en la estructura o átomos de oro, ya que se ha propuesto que estos pueden incrementar la actividad catalítica de los complejos [92]. Sin embargo, para encontrar las condiciones adecuadas en la reacción del compuesto **3** con el 4-pyS, se realizaron primeramente pruebas de reactividad de este ligante con el cúmulo activado

[Ru₃(CO)₁₀(NCMe)₂] (**1**) bajo las siguientes condiciones *i*) baño de ultrasonido “*in situ*” durante 10 min, *ii*) agitación en CH₂Cl₂ a t. a. durante 1 h, *iii*) En CH₂Cl₂ a reflujo durante 1 h; pero no se pudo obtener al compuesto sustituido [Ru₃(CO)₁₀(μ-H)(μ-SC₅H₄N)], todas las pruebas resultaron en la formación de un precipitado amarillo insoluble por lo que no se pudo caracterizar. También se probó la reactividad del cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] y el ligante 4-pyS en THF a reflujo observándose nuevamente la formación del precipitado. Tratando de evitar la formación del precipitado se cuidaron las condiciones de reacción incrementado poco a poco la temperatura y se encontró que por arriba de 55° C se formaba el precipitado. Los disolventes utilizados fueron empleados en función de la solubilidad del ligante 4-pyS: muy soluble en THF, medianamente soluble en CH₂Cl₂ e insoluble en hexano, tolueno u octano.

Por lo que se decidió preparar un compuesto más estable que contuviera en su esqueleto a la difosfina dppe y estudiar su reactividad con el ligante 4-mercaptopiridina. Así, se empleo como materia prima de partida al cúmulo ya descrito [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-dppe)] (**7**) [37] y que es análogo al cúmulo **3**. La reacción realizada, esquema 2.8, entre el complejo **7** con dppe y el ligante 4-pyS llevó a la formación selectiva del compuesto [Ru₃(CO)₈(μ-H)(μ-SC₅H₄N)(μ-κ²-dppe)] (**8**), en la reacción también se recuperó materia prima de partida. Es importante comentar que por arriba de 55° C nuevamente se observa la formación de un precipitado amarillo.



Esquema 2.8 Reacción entre el cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(dppe)] (**7**) y el ligante 4-pyS.

2.6.3.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**8**).

La propuesta estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**8**), se realizó en base a su caracterización por espectroscopía IR, RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Los datos obtenidos del estudio por IR se presentan en la tabla 2.13 y se observan las bandas para la vibración del enlace C–O de carbonilos terminales.

Tabla 2.13 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **8**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| 8 | 2063 (mf), 2021 (f), 1990 (mf, a), 1952 (d), 1930 (h) |

En la tabla 2.14 se muestran los datos obtenidos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^1H , figura 2.14 se observan las señales para los anillos aromáticos de la fosfina, así como los hidrógenos del sistema AA'XX' del anillo de piridina, también se observan dos diferentes tipos de átomos de hidrógeno correspondientes a los grupos metilénicos y a frecuencia baja una señal doble de dobles correspondiente al hidruro metálico que se encuentra coordinado en uno de los enlaces Ru-Ru lateral a donde se encuentra coordinada la difosfina, la asignación realizada se muestra en el esquema de la figura 2.14. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan 2 señales simples correspondientes dos átomos de fósforo no equivalentes en el compuestos.

La caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8** mostró las señales características para los grupos CO, los átomos de carbono de los anillos aromáticos así como la asignación de los carbonos del sistema AA'XX' del grupo piridínico y los CH_2 de la fosfina. La asignación completa del compuesto **8** se llevó a cabo mediante experimentos en 2D homo y heteronucleares así como por irradiación selectiva en ^1H y ^{31}P .

Tabla 2.14 Datos espectroscópicos del cúmulo **8**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) J (Hz) | δ RMN ³¹ P { ¹ H} (ppm) J (Hz) | δ RMN ¹³ C { ¹ H} (ppm) J (Hz) |
|--|---|--|--|
| 8 | 1.90 (m) (2H) (CH ₂) | 45.5 (s) P _A | 25.1 (dd) CH ₂ |
| | 2.62 (m) (2H) (CH ₂) | 44.4 (s) P _B | ¹ J _{C-³¹P} = 26.9 |
| | 6.56 (2H) (H _{AA'}) | | ² J _{C-³¹P} = 3.8 |
| | J _{AA'} = 4.4, J _{XX'} = 1.1, | | 28.4 (dd) CH ₂ |
| | J _{AX} , J _{A'X'} = 5.5 | | ¹ J _{C-³¹P} = 30.0 |
| | 7.20 (m) (2H) (H _{m2}) | | ² J _{C-³¹P} = 6.2 |
| | 7.23 (m) (2H) (H _{o2}) | | 126.7 (s) CH _{AA'} |
| | 7.30 (m) (2H) (H _{m3}) | | 128.5 (d) C _{o2} |
| | 7.34 (m) (4H) (H _{o3} , | | ² J _{C-³¹P} = 10.0 |
| | H _{p2,3}) | | 128.8 (d) C _{o3} |
| | 7.52 (m) (3H) (H _{m1} , | | ² J _{C-³¹P} = 10.0 |
| | H _{p1}) | | 129.1 (d) (2C) C _{m1,4} |
| | 7.55 (m) (3H) H _{m4} , | | ³ J _{C-³¹P} = 10.0 |
| | H _{p4}) | | 129.8 (s) (2C) C _{p2,3} |
| | 7.71 (m) (2H) (H _{o4}) | | 129.9 (d) C _{m3} |
| | 7.79 (m) (2H) (H _{o1}) | | ³ J _{C-³¹P} = 10.0 |
| | 8.11 (2H) (H _{XX'}) | | 130.4 (d) C _{m2} |
| | -15.00 (dd) (1H) | | ³ J _{C-³¹P} = 9.2 |
| | (M-H-M) | | 131.1 (d) C _{p4} |
| | ² J _{H-³¹P_A} = 34.6 | | ⁴ J _{C-³¹P} = 1.5 |
| ³ J _{H-³¹P_B} = 2.8 | | 131.3 (d) C _{p1} | |
| | | ⁴ J _{C-³¹P} = 1.5 | |
| | | 133.5 (d) C _{o4} | |
| | | ² J _{C-³¹P} = 12.3 | |
| | | 133.9 (d) C _{o1} | |
| | | ² J _{C-³¹P} = 10.0 | |
| | | 134.1 (d) C _{i4} | |
| | | ¹ J _{C-³¹P} = 38.4 | |
| | | 134.2 (d) C _{i1} | |
| | | ¹ J _{C-³¹P} = 46.1 | |
| | | 138.2 (d) C _{i3} | |
| | | ¹ J _{C-³¹P} = 42.3 | |
| | | 140.2 (d) C _{i2} | |
| | | ¹ J _{C-³¹P} = 46.1 | |
| | | 148.4 (s) CH _{XX'} | |
| | | 159.7 (s) C-S | |
| | | 188.2 (s) CO | |
| | | 192.0 (d) CO | |
| | | ² J _{C-³¹P} = 8.5 | |
| | | 196.1 (s, br) CO | |
| | | 198.8 (d) CO | |
| | | ² J _{C-³¹P} = 3.8 | |
| | | 201.0 (s, br) CO | |
| | | 209.2 (d) CO | |
| | | ² J _{C-³¹P} = 8.5 | |
| | | 209.3 (d) CO | |
| | | ² J _{C-³¹P} = 3.1 | |
| | | 214.5 (dd) CO | |
| | | ² J _{C-³¹P} = 10.0 | |
| | | ³ J _{C-³¹P} = 3.8 | |

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para corroborar la fórmula molecular del compuesto **8**, en el espectro obtenido, fue posible observar el pico del fragmento con isotopía [M⁺+H] en 1040 uma, correspondiente a la fórmula C₃₉H₃₀NO₈P₂SRu₃, con un pico calculado de 1039.8292 y el encontrado experimentalmente de 1039.8296, con una tolerancia de +1.0000 ppm y un error de 0.3511 ppm.

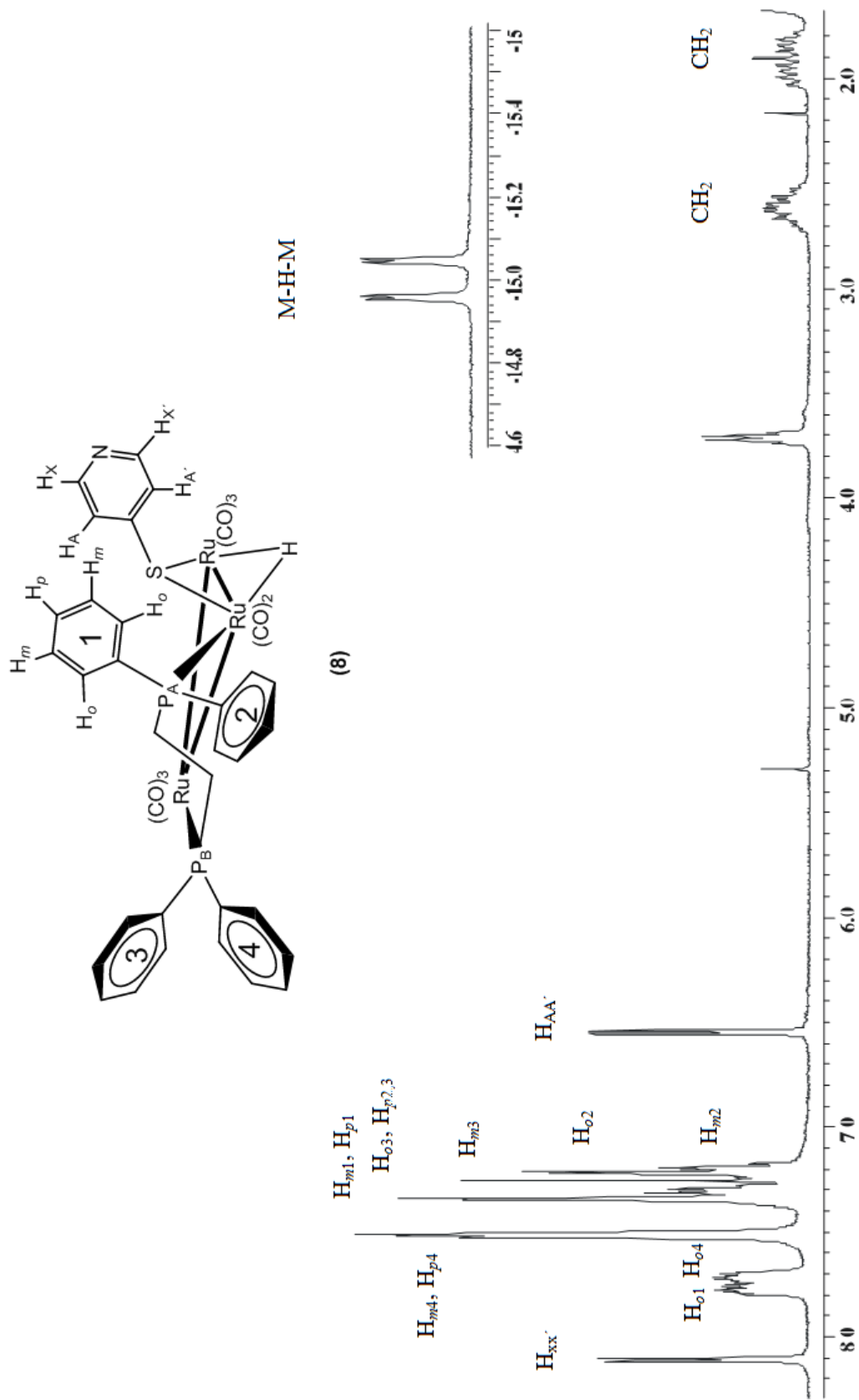
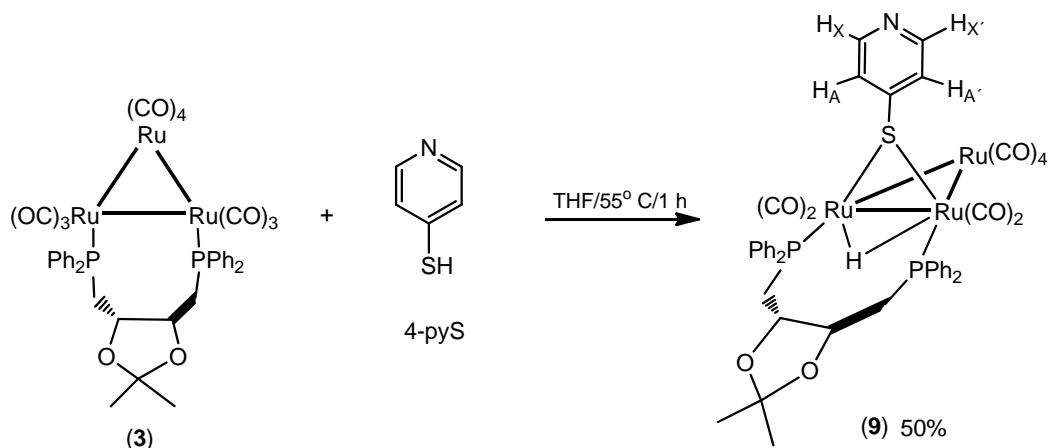


Figura 2.14. Espectro de RMN de 1H para el compuesto 8 en $CDCl_3$ a t. a.

2.6.3.3 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (3) con 4-pyS.

Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción con el ligante 4-pyS se procedió a realizar la reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (3), por lo cual se llevó a cabo la reacción como se muestra en el esquema 2.9. A pesar de cuidar las condiciones de reacción, se observa la formación de un ligero precipitado durante la reacción. Una vez terminada la reacción la mezcla se evapora a presión reducida. Los intentos por separarla en CCF no fueron exitosos, por la cual, el exceso del ligante y materia prima que no reaccionan sólo pudieron ser eliminados de la mezcla de reacción mediante lavados con hexano.



Esquema 2.9 Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (3) y el ligante 4-pyS.

2.6.3.4 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (9).

El compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (9) solamente pudo ser caracterizado mediante espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y la propuesta estructural se basa en lo observado en complejos similares que se han preparado en el grupo de investigación [93].

En la tabla 2.15 se muestran los datos obtenidos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^1H , figura 2.15 se observan las señales para los anillos aromáticos de la fosfina, así como los hidrógenos del sistema AA'XX' del anillo de piridina, también se observan 3 señales correspondientes a los grupos CH_2 y CH del ligante difosfina y a frecuencia baja una señal triple correspondiente al hidruro metálico que se encuentra coordinado al enlace Ru–Ru que tiene coordinada la difosfina, las señales obtenidas son coincidentes con un complejo simétrico.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal simple correspondientes a los dos átomos de fósforo equivalentes en el compuesto.

Tabla 2.15 Datos espectroscópicos del cúmulo **9**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|----------|--|---|
| 9 | 1.19 (s) (3H) (CH_3) 1.22 (s) (3H) (CH_3) 2.73 (m) (2H) (CH_{2a}) 2.93 (m) (2H) (CH_{2b}) 4.12 (m) (2H) (CH_c) 6.82 (2H) ($\text{H}_{AA'}$) $J_{AA'} = 4.9$, $J_{XX'} = 1.5$, J_{AX} , $J_{A'X'} = 6.4$ 7.48 (m) (20H) Ph 8.07 (2H) ($\text{H}_{XX'}$) -17.33 (t) (1H) (M–H–M) $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 13.7$ | 27.0 (s) |

Tabla 2.15 Datos espectroscópicos del cúmulo **9**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

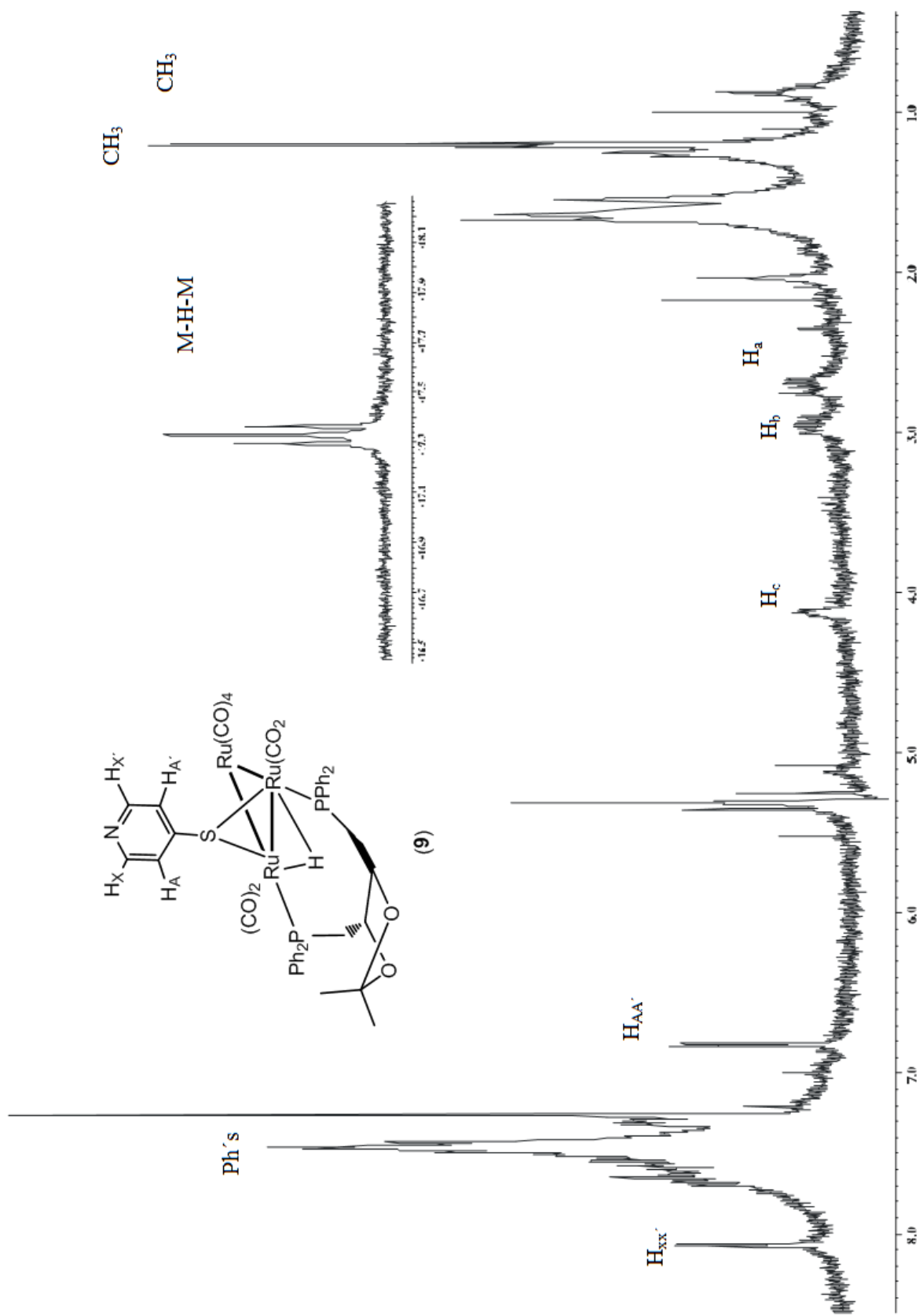
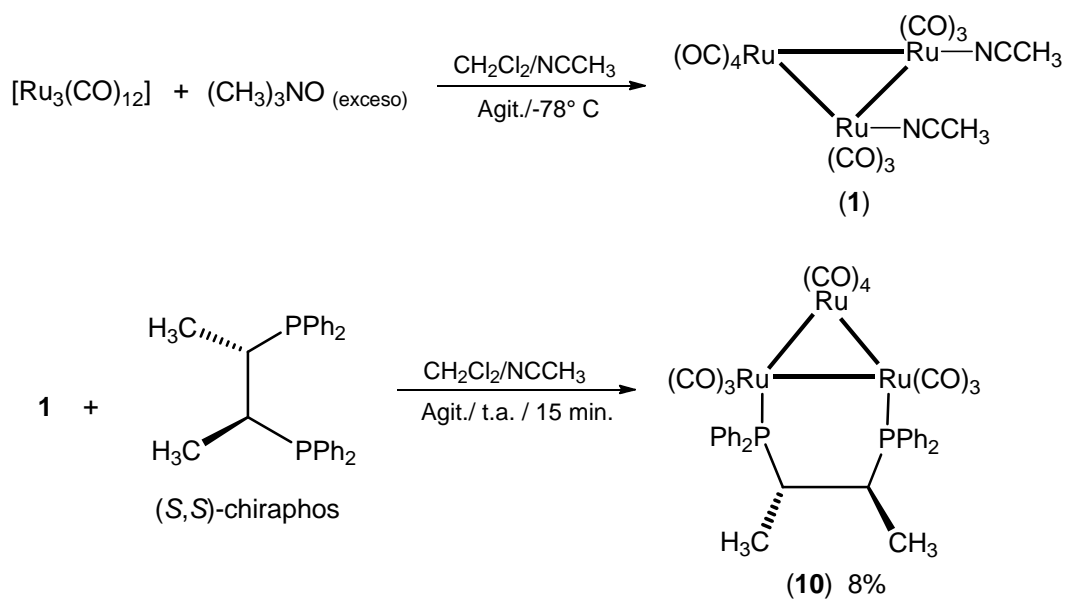


Figura 2.15. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **9** en CDCl_3 a t. a.

2.7 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a S,S' -chiraphos en presencia de Me_3NO : método químico.

De manera similar a los estudios realizados con la fosfina S,S' -DIOP se llevó a cabo el estudio de la fosfina quiral S,S' -chiraphos. Se evaluaron diferentes métodos de activación del cúmulo y el primer tratamiento que se describe emplea al cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**1**). **1** se preparó a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de Me_3NO y reacciona *in situ* con el ligante S,S' -chiraphos, esquema 2.10.



Esquema 2.10 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'$ -chiraphos)] (**10**)

El disolvente de la mezcla de reacción se elimina mediante presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente; de este proceso de purificación es posible recuperar como primera fracción a la materia prima, como segunda fracción se observan trazas de un compuesto naranja el cual no pudo ser identificado, como tercera fracción se obtiene el compuesto naranja intenso $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'$ -chiraphos)] (**10**). La estructura de este compuesto se propone con base a su caracterización espectroscópica en solución y por comparación con compuestos similares descritos en la literatura [37]; la cuarta y última fracción (encima del punto de inyección) son las bandas de mayor concentración, pero descomponen durante el proceso de separación.

2.7.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**10**).

Del estudio por IR que se practicó al compuesto **10** se observaron las bandas para la vibración del enlace C–O de los carbonilos metálicos y los datos se encuentran descritos en la tabla 2.16. Los valores corresponden a ligantes CO terminales con el patrón correspondiente a la sustitución de dos CO por una difosfina. Se observan cinco bandas lo cual es congruente para la simetría de los ocho carbonilos que permanecen en el cúmulo.

Tabla 2.16 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **10**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| 10 | 2074(f), 1999(mf, a), 1984(mf, a), 1955(f, h), 1929 (m) |

En la tabla 2.17 se muestran los resultados del análisis por RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que se realizó al compuesto **10** así como a la difosfina libre *S,S'*-chiraphos. En el espectro de RMN de ^1H de **10** que se muestra en la figura 2.16, se observaron las señales correspondientes a la fosfina coordinada al cúmulo; los protones de los 2 metilos aparecen a frecuencia baja en 0.73 ppm como una señal doble de dobles debido a su acoplamiento con el protón del metino y con el núcleo de ^{31}P , la señal en 2.57 ppm correspondiente a la parte A del sistema AB_3X corresponde al metino y la multiplicidad observada es debida al acoplamiento con los protones del metilo y el núcleo de ^{31}P y en la zona de protones aromáticos aparecen tres señales múltiples para los protones de los cuatro grupos fenilo de la fosfina.

En el espectro se $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **10** sólo se observa una señal simple para los dos átomos de fósforo equivalentes del ligante, lo que indica que el complejo tiene una simetría C_2 en solución, por lo que los núcleos deben tener un ambiente químico y magnético igual. Un dato importante de analizar es el desplazamiento al cual aparece la señal, ya que con el ligante *S,S'*-DIOP antes estudiado hay una $\Delta\delta$ de 45 ppm respecto al ligante libre y compuesto coordinado, lo cual puede estar relacionado con un metalaciclo de 8 miembros mayor al formado con la fosfina *S,S'*-chiraphos que en este es de 6 miembros y cuya $\Delta\delta$ es de 59 ppm lo que implica que tiene una mordida de ligante menor que la *S,S'*-DIOP que se relaciona con

lo propuesto por Garrou [19]. Por otro lado, dadas las aproximaciones que se tiene sobre los efectos electrónicos y estéricos de las fosfinas, se sabe [18] que a una mayor apertura del ángulo de cono de la fosfina los desplazamientos de ^{31}P se mueven hacia frecuencias bajas. Por los tanto se podría pensar que la fosfina S,S' -chiraphos tendría un ángulo mayor que la S,S' -DIOP.

Tabla 2.17 Datos espectroscópicos del ligante S,S' -chiraphos y del cúmulo **10**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| | J (Hz) | | J (Hz) | |
| S,S'-chiraphos | 1.18 (dd) (AB_3X) (6H) (CH_3) $^3\text{J}_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.2$ $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 14.3$ | -8.9 | - | - |
| | 2.47 (AB_3X) (2H) (CH) $^2\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 15.4$ $^3\text{J}_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.2$ | | | |
| | 7.34 (m) (20H) (Ph) | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| 10 | 0.73 (dd) (AB_3X) (6H) (CH_3) $^3\text{J}_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.2$ $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 12.9$ | 50.2 (s) | 31.3 (s) CH_3 | 130.7 (d) C_o |
| | 2.57 (AB_3X) (2H) (CH) $^2\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 19.5$ $^3\text{J}_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.6$ | | 34.4 (d) CH $^1\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 30.0$ | $^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 9.2$ 131.4 (s) C_p |
| | 7.42 (m) (5H) ($\text{H}_o, \text{H}_m, \text{H}_p$) | | 128.6 (m) C_m | 135.4 (d) C_o |
| | 7.53 (m) (3H) (H_m, H_p) | | 129.6 (s) C_p | $^2\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.7$ |
| | 7.77 (m) (2H) (H_o) | | 130.6 (d) C_i | 137.2 (d) C_i |
| | | | $^1\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 39.2$ | $^1\text{J}_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 43.8$ |
| | | | | |
| | | | | |

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se identificaron las señales correspondientes a la mitad de la molécula debido a la simetría del complejo, hay una señal para los metilos, una para los metinos y las señales para los carbonos de los anillos aromáticos se observan como dobles debido a su acoplamiento con el núcleo de fósforo. No se pudieron ver las señales que corresponden a los carbonilos del cúmulo por la baja concentración de la muestra.

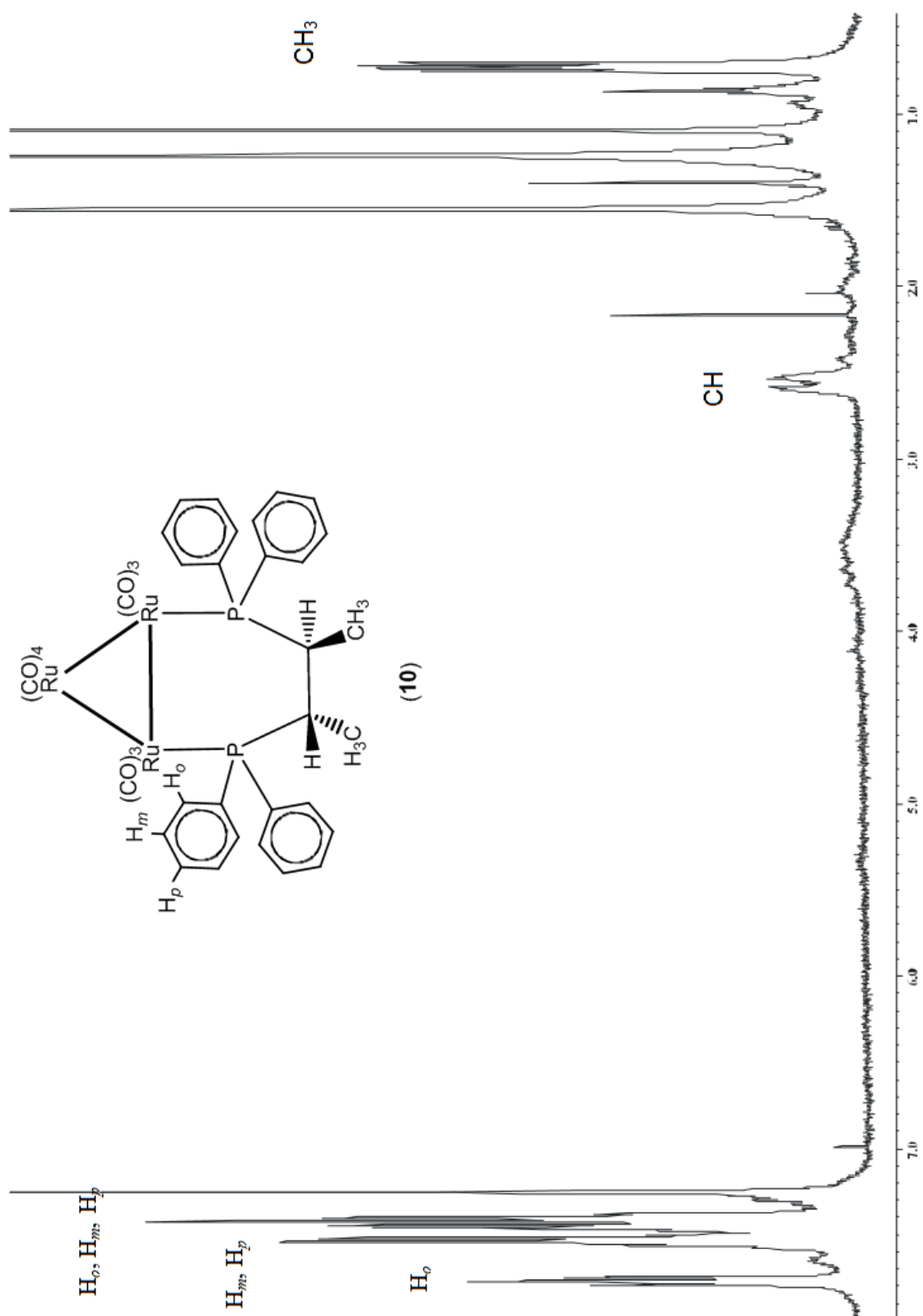


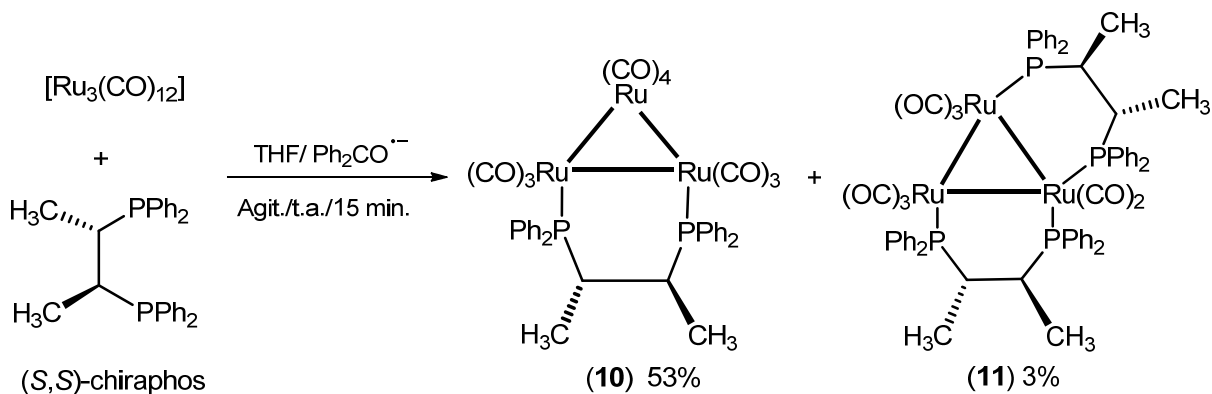
Figura 2.16. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **10** en CDCl_3 a t. a.

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para confirmar la fórmula molecular del compuesto **10**, en el espectro obtenido, no fue posible observar el pico del fragmento con isotopía $[M^+ + H]$ en 1013 uma, correspondiente a la fórmula $C_{38}H_{29}O_{10}P_2Ru_3$. Sin embargo, fue posible observar un pico alrededor de 1010 ppm por lo que se propone que en el proceso se pierden 3H para dar una fórmula $C_{38}H_{25}O_{12}P_2Ru_3$, la cual corresponde al fragmento $[M - 3H]^+$ con un pico calculado en 1009.8602 y el encontrado en el experimento en 1009.8598, con una tolerancia de +1.0000 ppm y un error de 0.4327 ppm.

2.8 Reactividad de $[Ru_3(CO)_{12}]$ frente a S,S' -chiraphos en presencia del catalizador Ph_2CO^- : método catalítico.

Dado que los resultados obtenidos con la fosfina S,S' -DIOP y el catalizador Ph_2CO^- implicaron una mejoría en el rendimiento del isómero puente, se decidió estudiar este método de activación para la S,S' -chiraphos

Nuevamente se siguió la metodología ya descrita en la literatura [37] para generar el catalizador aniónico de la benzofenona Ph_2CO^- y como se explica en la parte experimental se ajustó la cantidad de gotas que se deben adicionar al cúmulo trinuclear de rutenio para que se inicie la reacción *in situ* y posteriormente se adiciona la fosfina S,S' -chiraphos. Como se muestra en el esquema 2.11, se obtuvo al compuesto **10** en un mejor rendimiento, sin embargo también se observa la formación de otro compuesto, propuesto como **11**.



Esquema 2.11 Síntesis de los cúmulos $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-chiraphos)]$ (**10**) y $[Ru_3(CO)_8(\mu-\kappa^2-S,S'-chiraphos)_2]$ (**11**).

El disolvente de la mezcla de reacción se elimina a presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano:CHCl₃ 3:2 como eluyente. En la placa se observan tres fracciones y el punto de inyección. Como primera fracción es posible aislar al cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-chiraphos)] (**10**) en un buen rendimiento, mucho mejor que lo alcanzado con Me₃NO. La segunda fracción de color café descompone en la placa y no se recupera; una tercera fracción de color morado (no observada con el método anterior) corresponde al compuesto disustituido [Ru₃(CO)₈(μ-κ²-S,S'-chiraphos)₂] (**11**), análogo a **4**.

Se puede concluir que al emplear el óxido de trimetilamina como especie activante se puede obtener de manera selectiva al cúmulo puente **10** pero en un bajo rendimiento y al emplear el método catalítico con la especie Ph₂CO⁻ se mejora el rendimiento de **10**, pero se pierde selectividad al obtener el producto de la disustitución con la fosfina bidentada. El método térmico no se llevó a cabo, debido a la baja estabilidad del compuesto **10**.

2.8.1 Caracterización espectroscópica de [Ru₃(CO)₈(μ-κ²-S,S'-chiraphos)₂] (**11**).

En la tabla 2.18 se muestran los datos de los espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} del cúmulo **11**; debido a la inestabilidad del compuesto al momento de la purificación, no fue posible obtener la cantidad suficiente para obtener el espectro de RMN de ¹³C{¹H}; pero sí fue posible llevar a cabo irradiaciones heteronucleares de ³¹P para la asignación de las señales y las constantes de acoplamiento.

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **11**, que se muestra en la figura 2.17, se observan las señales correspondientes a 2 diferentes tipos de metilos de las 2 unidades de fosfina coordinadas, así mismo también hay dos señales para los 2 tipos de grupos metino del ligante. En la zona de protones aromáticos se tienen señales múltiples para los 4 anillos de las dos fosfinas. Cabe recordar que, de manera similar al compuesto **4**, en los 2 ligantes se crean dos ambientes diferentes, la mitad de la difosfina siente el efecto de un átomo de fósforo coordinado a un átomo de rutenio que tiene dos carbonilos y otro fósforo, lo que asemeja a un ambiente de quelato, por otro lado, la otra mitad del ligante posee una situación más cercana a un ligante bidentado coordinado de manera puente.

Tabla 2.18 Datos espectroscópicos del cúmulo **11**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) J (Hz) | δ RMN ³¹ P { ¹ H} (ppm) J (Hz) |
|-----------|---|--|
| 11 | 0.36 (dd) (AB ₃ X) (6H) (CH _{3B}) ³ J _{1H-1H} = 6.6 ³ J _{1H-31P} = 17.6 1.40 (dd) (AB ₃ X) (6H) (CH _{3A}) ³ J _{1H-1H} = 7.7 ³ J _{1H-31P} = 19.8 2.9 (AB ₃ X) (2H) (CH _A) ³ J _{1H-1H} = 6.6 ² J _{1H-31P} = 14.3 3.42 (AB ₃ X) (2H) (CH _B) ³ J _{1H-1H} = 7.7 ² J _{1H-31P} = 14.3 7.32 (m) (2H) (H _m) 7.53 (m) (14H) (H _o , H _m , H _p) 7.72 (m) (4H) (H _o) | 37.5 (d) P _B ³ J _{31P-31P} = 38.0 46.4 (d) P _A ³ J _{31P-31P} = 38.0 |

En el espectro de RMN de ³¹P {¹H} se observan dos señales dobles para los dos tipos de átomos de fósforo que poseen ambientes químicos y magnéticos distintos, cabe señalar que de forma similar al compuesto **4**, los desplazamientos de estos núcleos se encuentran ligeramente por debajo del encontrado para el complejo puente, cúmulo **10**. La multiplicidad de las señales se atribuye a un mutuo acoplamiento a través del enlace Ru–Ru.

2.9 Síntesis del cúmulo [Ru₃(CO)₈(μ-κ²-S,S'-chiraphos)₂] (**11**) a partir de **10**.

Se estudio una nueva ruta de síntesis del cúmulo **11** a partir del complejo [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-chiraphos)] (**10**) para obtener al compuesto en un mejor rendimiento. Se llevó a cabo la reacción del cúmulo **10** en presencia de un equivalente de la fosfina S,S'-chiraphos y empleando el catalizador de Ph₂CO⁻ para obtener al derivado disustituido **11**, esquema 2.12.

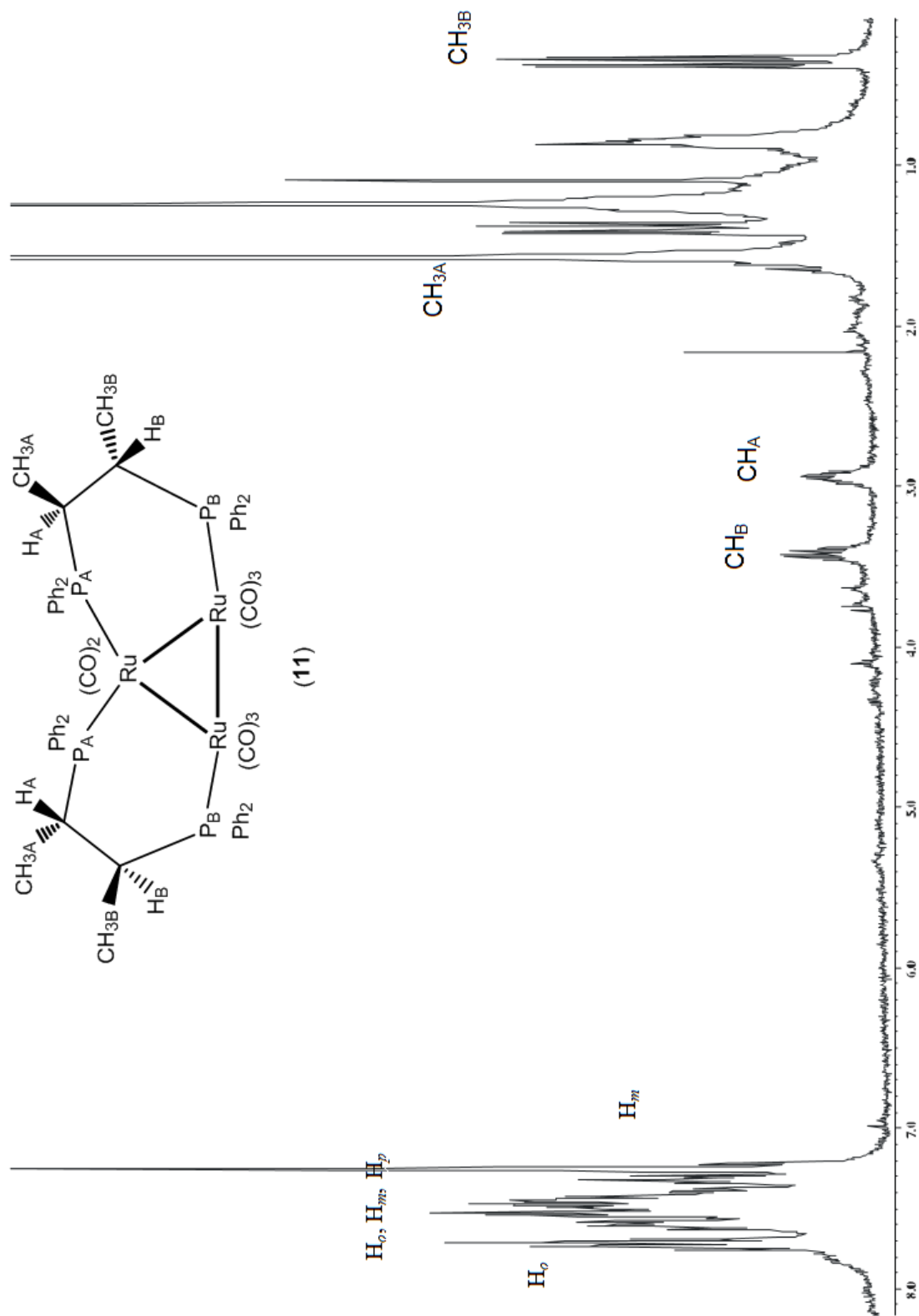
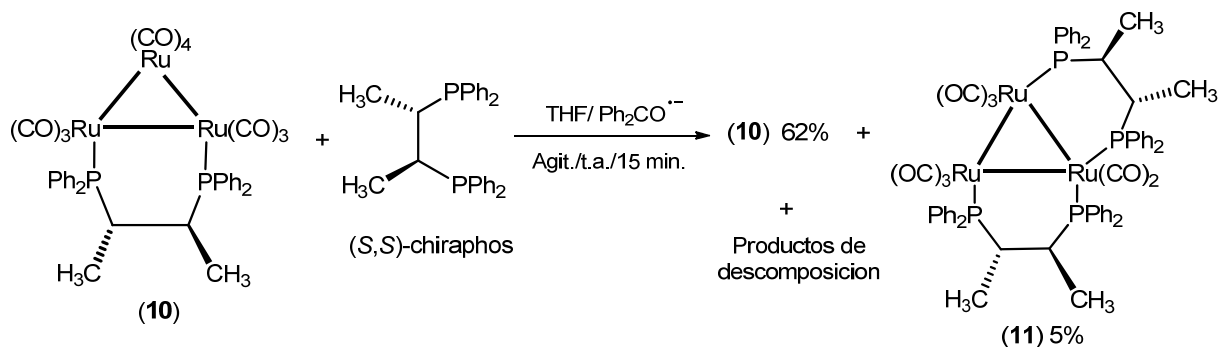


Figura 2.17. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **11** en CDCl_3 a t. a.



Esquema 2.12 Síntesis del cúmulo [Ru₃(CO)₈(μ-κ²-S,S'-chiraphos)₂] (**11**).

El disolvente de la mezcla de reacción se elimina a presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano:CHCl₃ 3:2 como eluyente, durante este proceso es posible apreciar cinco bandas en la placa, la primera de color rojo es la mayoritaria y fue identificada como materia prima, la segunda y tercer banda de color café descomponen en la sílica durante el proceso de separación, la cuarta banda de color morado corresponde al cúmulo **11**, obtenido en un muy bajo rendimiento y una quinta banda en el punto de inyección inicialmente de color naranja y posteriormente color gris, indicativo de un proceso de descomposición, no fue recuperada. Queda claro que no es sencillo obtener una mejora en el rendimiento del cúmulo **11**, aún cuando se cambie el material de partida por lo que no se pudo establecer una estrecha relación entre el cúmulo con la fosfina en modo puente y el cúmulo con las dos fosfinas también en modo puente.

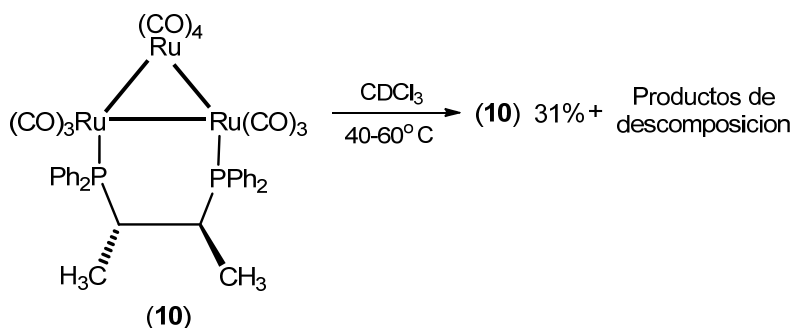
2.10 Estudios de reactividad del cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-chiraphos)] (**10**).

2.10.1 Estudio térmico del cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-chiraphos)] (**10**).

Se llevó a cabo un estudio de la estabilidad térmica del cúmulo **10** para generar más información acerca de este primer derivado de un cúmulo trinuclear de rutenio con la fosfina S,S'-chiraphos, además de que se realizaron algunos experimentos de hidrogenación asimétrica en fase homogénea con este cúmulo. Debido a la inestabilidad que presentaba el complejo **10** en solución a temperatura ambiente se anticipaba que su estabilidad térmica fuera baja, así que el estudio se llevó a cabo en CDCl₃ para poder monitorear la reacción por RMN

de ^1H . Se inició el calentamiento en 40°C y permaneció de esta forma por 30 minutos hasta llegar a 60°C , mismo rango de temperaturas evaluadas que para el análogo de S,S' -DIOP.

Como se puede observar en el esquema 2.13, existe una descomposición parcial del cúmulo, ya que se observa una disminución en su concentración conforme aparecen nuevas señales en el espectro de RMN de ^1H asociadas con productos de descomposición. Con estas observaciones, se trató al cúmulo en un intervalo de temperatura no mayor a 60°C , ya que un calentamiento mayor está comprometida la integridad del cúmulo y se fomenta la formación de productos de descomposición.



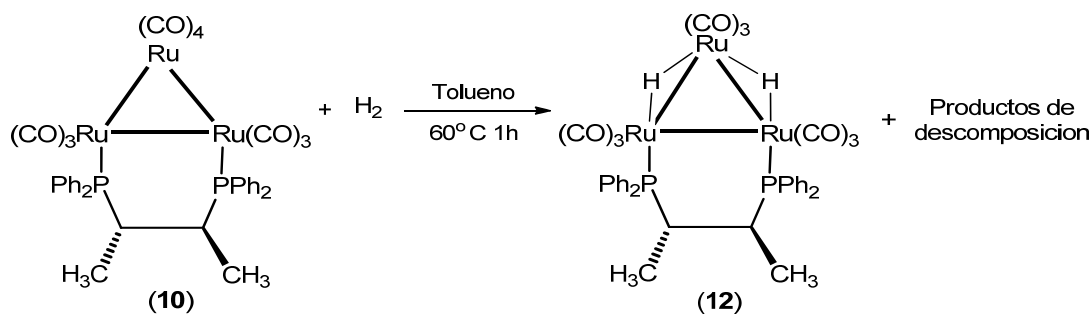
Esquema 2.13 Estudio térmico del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (10).

2.10.2 Hidrogenación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (10).

Con la estabilidad térmica analizada se inició la hidrogenación del cúmulo **10** para incorporar átomos de hidrógeno a su estructura sin descomponerlo. La reacción se llevó a cabo en tolueno con un burbujeo de gas hidrógeno a 60°C durante 1 hora; desde que se inicia el burbujeo del gas, la solución roja disminuye paulatinamente su intensidad hasta llegar al naranja, indicativo de un cambio en la reacción. Después de 1 h de calentamiento, mediante CCF se observaron cuatro bandas fuera del punto de inyección y ninguna correspondía a la materia prima por lo que se eliminó el disolvente bajo presión reducida y se procedió a analizar el residuo mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. El análisis de los datos muestra la formación de tres derivados que en su estructura presentaban hidruros metálicos y ligante fosfina.

La mezcla de reacción se separó mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 7:3 como eluyente; se aislaron cuatro fracciones, en donde la primera fracción amarilla, la

segunda y tercera fracciones ambas de color naranja se recuperaron en cantidad insuficiente para continuar su análisis, pero la cuarta fracción de color amarillo se volvió a inspeccionar mediante RMN de ^1H y no se encontraron rastros de los compuestos antes observados. Con estos resultados se decidió estudiar a la reacción como mezcla sin purificación y del análisis por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se propone la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**12**), como se muestra en el esquema 2.14.



Esquema 2.14 Hidrogenación del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**).

2.10.2.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**12**).

La propuesta estructural del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**12**) se realizó en base a su caracterización por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En la tabla 2.19 se muestran los datos obtenidos en el espectro de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. No se llevó a cabo la obtención del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ porque la cantidad aislada del compuesto es demasiado baja para observar las señales del mismo.

En el espectro de RMN de ^1H se observaron las señales correspondientes a dos diferentes grupos metilo de la fosfina, así como una señal para cada protón metínico, una señal múltiple que se asigna para los protones aromáticos de los fenilos de la fosfina. En la figura 2.18 se muestra la zona de hidruros metálicos del espectro de RMN de ^1H del compuesto **12**, en donde, a bajas frecuencias se encuentran dos señales dobles de dobles en -15.07 y -15.40 ppm que integran cada una para un protón y corresponde a dos hidruros metálicos en la

estructura con un ambiente químico y magnético diferentes. La multiplicidad de las señales indica que se acoplan con los núcleos de fósforo no equivalentes, por lo que se propone que los hidruros se encuentren coordinados de manera puente hacia diferentes enlaces. La asignación se muestra en el esquema de la figura 2.17 y se realizó en base a experimentos de irradiación heteronucleares $^1\text{H}-^{31}\text{P}$.

Tabla 2.19 Datos espectroscópicos del cúmulo **12**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) |
|-----------|--|--|
| 12 | 0.90 (dd) (AB_3X) (3H) (CH_3) $^3\text{J}_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.8$ $^3\text{J}_{1\text{H}-^{31}\text{P}} = 11.7$ 1.02 (dd) (AB_3X) (3H) (CH_3) $^3\text{J}_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.8$ $^3\text{J}_{1\text{H}-^{31}\text{P}} = 11.7$ 1.76 (m) (AB_3X) (1H) (CH) 2.40 (m) (AB_3X) (1H) (CH) 7.46 (m) (20H) (Ph) -15.07 (ddd) (1H) (M- H_A -M) $^2\text{J}_{1\text{H}-^{31}\text{P}_\text{A}} = 35.1$ $^3\text{J}_{1\text{H}-^{31}\text{P}_\text{B}} = 8.3$ $^2\text{J}_{1\text{H}-1\text{H}} = 2.0$ -15.40 (ddd) (1H) (M- H_B -M) $^2\text{J}_{1\text{H}-^{31}\text{P}_\text{B}} = 35.4$ $^3\text{J}_{1\text{H}-^{31}\text{P}_\text{A}} = 10.3$ $^2\text{J}_{1\text{H}-1\text{H}} = 2.0$ | 58.3 (d) P_B $^3\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{B}} = 31.0$ 64.9 (d) P_A $^3\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{B}-^{31}\text{P}_\text{A}} = 31.0$ |

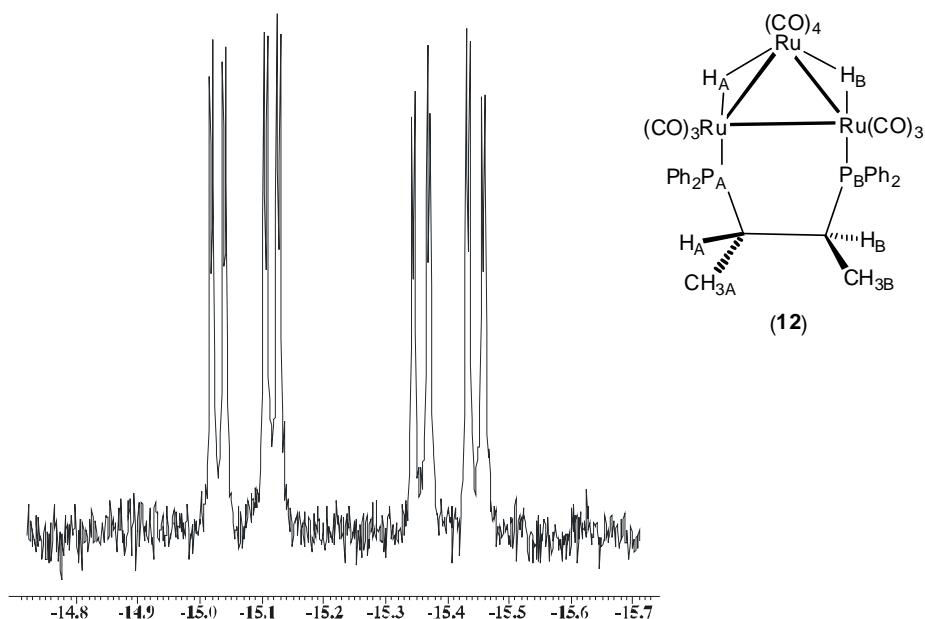
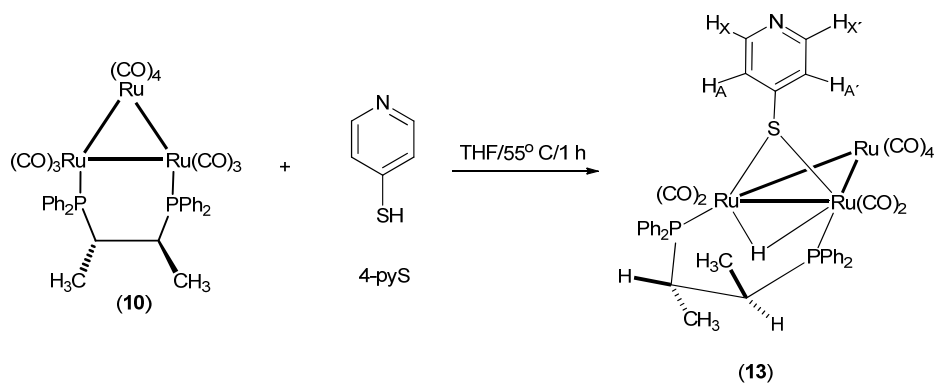


Figura 2.18. Espectro de RMN de ^1H en la zona de hidruros metálicos para el compuesto **12** en CDCl_3 a t. a.

2.10.3 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**) con 4-pyS.

Nuevamente se emplearon las condiciones encontradas para la reacción análoga con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) con el ligante 4-pyS, por lo cual se llevó a cabo la reacción como se muestra en el esquema 2.15.



Esquema 2.15 Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**) y el ligante 4-pyS.

A pesar de cuidar las condiciones de reacción, se observa la formación nuevamente de un precipitado café durante la reacción. Una vez que termina la reacción la mezcla se evapora a presión reducida. Los intentos por separarla en CCF no fueron exitosos, razón por la cual el exceso del ligante y materia prima que no reacciona sólo pudieron ser eliminados de la mezcla de reacción mediante lavados con hexano.

2.10.3.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**13**).

El compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**13**) solamente pudo ser caracterizado mediante espectroscopia de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y la propuesta estructural se basa en lo observado en complejos similares que se han preparado en el grupo de investigación[93]. y su caracterización se realiza en la mezcla de reacción.

En la tabla 2.20 se muestran los datos obtenidos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^1H se observan las señales para los anillos aromáticos de la fosfina, así como los hidrógenos del sistema AA'XX' del anillo de piridina; también se observan 2 señales correspondientes a dos diferentes tipos de CH y CH₃ del ligante difosfina.

En la figura 2.19 se muestra la zona de hidruros metálicos del espectro de RMN de ^1H del compuesto **13**, en donde, a frecuencias bajas se encuentra una señal doble de dobles en -16.71 ppm que integran para un protón y corresponde a un hidruro metálico en la estructura el cual se acopla a dos átomos de fósforo con un ambiente químico y magnético ligeramente diferentes ya que las constante de acoplamiento observadas son muy parecidas. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal simple correspondiente a los dos átomos de fósforo equivalentes en el compuesto.

Tabla 2.20 Datos espectroscópicos del cúmulo **13**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) J (Hz) | δ RMN ³¹ P { ¹ H} (ppm) |
|-----------|---|--|
| 13 | 0.88 (dd) (AB ₃ X) (3H) (CH ₃) ³ J _{H-¹H} = 6.8 ³ J _{H-³¹P} = 12.2 Hz 0.94 (dd) (AB ₃ X) (3H) (CH ₃) ³ J _{H-¹H} = 6.3 ³ J _{H-³¹P} = 11.2 2.47 (AB ₃ X) (1H) (CH) ² J _{H-³¹P} = 45.9 ³ J _{H-¹H} = 6.8 2.55 (AB ₃ X) (1H) (CH) ² J _{H-³¹P} = 25.4 ³ J _{H-¹H} = 6.3 6.77 (2H) (H _{AA'}) J _{AA'} = 4.4, J _{XX'} = 1.5, J _{AX} , J _{A'X'} = 5.9 7.53 (m) (20H) Ph 8.16 (2H) (H _{XX'}) -16.71 (dd) (1H) (M-H-M) ² J _{H-³¹P} = 11.0 ² J _{H-³¹P} = 7.8 | 60.8 (s) |

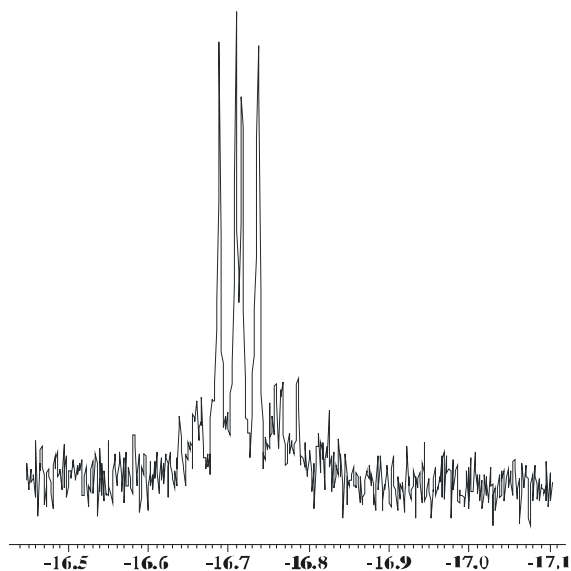


Figura 2.19. Espectro de RMN de ¹H en la zona de hidruros metálicos para el compuesto **13** en CDCl₃ a t. a.

CAPÍTULO III

Reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a las fosfinas quirales S,S' -DIOP y S,S' -chiraphos.

Este capítulo aborda los estudios realizados al cúmulo trinuclear de osmio y las dos fosfinas quirales; al ser este cúmulo menos reactivo que su análogo de rutenio; algunos de los métodos de activación estudiados en el trabajo de rutenio no se utilizaron en esta sección. La química de los derivados de osmio se desarrolló con base a la generación de especies activas como el $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**14**) y el dihidruro $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**). También se realizó el análisis espectroscópico en solución de los compuestos obtenidos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (**15**), $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (**17**), $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (**18**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**19**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**20**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**21**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-}\eta^3\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{H})(\text{Me})\text{PPh}_2)]$ (**22**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**23**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**24**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**25**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**26**).

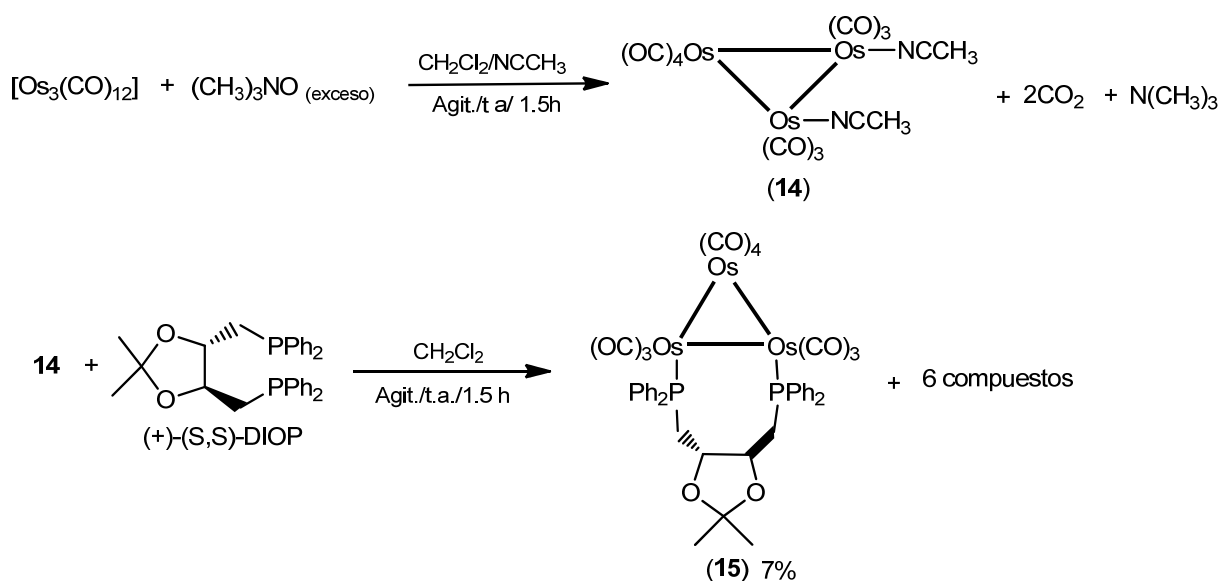
3.1 Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a S,S' -DIOP en presencia de Me_3NO : método químico.

Se siguió el método descrito en la literatura [27] para la síntesis del derivado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**14**). La elevada estabilidad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ trae como consecuencia que los tiempos de reacción en la síntesis de **14** sean más largos que los empleados con los derivados de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, además de que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

El cúmulo trinuclear $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de un exceso de óxido de trimetilamina anhidro a temperatura ambiente y en agitación durante una hora genera mayoritariamente la especie $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**14**), el ligante quiral se agrega *in situ* para continuar la reacción de

sustitución y se deja en agitación por 1.5 horas, esquema 3.1. El disolvente se elimina bajo presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano:CHCl₃ 1:1 como eluyente, obteniéndose siete fracciones.

La primera fracción corresponde a materia prima sin reaccionar, la segunda, tercera y cuarta fracciones de color amarillo se obtienen de forma minoritaria por lo que no se realizaron mayores estudios, la quinta fracción se asigna como el derivado [Os₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**15**) mediante su caracterización espectroscópica en solución y por comparación con sistemas similares previamente descritos en la literatura [48]. Las últimas dos fracciones de alta polaridad no fueron posibles de recuperar de la placa cromatográfica. Cabe destacar que las dos fracciones restantes quedan dispersas en la parte baja de la placa y se impregnan en el punto de inyección, lo cual se podría deber a la presencia del óxido en exceso que no es eliminado de la mezcla y que por consiguiente tiene la capacidad de descomponer algunas de las especies posiblemente formadas.



Esquema 3.1 Síntesis del cúmulo [Os₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**15**).

No se tuvieron evidencias de la formación del isómero quelato en ninguna de las reacciones llevadas a cabo, como sucede con el análogo de rutenio.

3.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**15**).

Los datos de infrarrojo obtenidos para la vibración del enlace C–O de los carbonilos metálicos en el compuesto se encuentran en la zona de CO terminales y se muestran en la tabla 3.1, se observaron seis bandas para los diez carbonilos, lo que indica que algunos se vuelven equivalentes por simetría, están en el rango de CO terminales y por los valores en los que se encuentran se deduce que hay un buen grado de retrodonación en ellos ya que se encuentran más desplazados a mayores frecuencias que en el análogo de rutenio.

Tabla 3.1 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **15**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|--|
| 15 | 2087(f), 2066 (d), 2043 (h), 1998 (mf), 1967 (m), 1950 (f) |

Los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **15** fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente y se encuentran en la tabla 3.2. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **15**, figura 3.1, se muestran las señales correspondientes al ligante coordinado, estas comprenden una señal simple a bajas frecuencias para los dos metilos de la fosfina, tres juegos de señales que corresponden al protón del metino y los dos protones diastereotópicos del metileno y cuatro señales múltiples que se asignan para los protones aromáticos de los cuatro grupos fenilo. Se puede ver que todas las señales del ligante en **15** se encuentran más desplazadas que las señales del análogo de rutenio **2** y a su vez que el ligante libre, lo que está involucrando una mayor desprotección de estos protones debido a la coordinación de los átomos de fósforo.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se identifica una señal simple cuyo desplazamiento se encuentra a frecuencias bajas, en partes negativas. A diferencia de su análogo de rutenio **3**, no se genera un cambio tan grande en el desplazamiento respecto al del ligante libre y esto se atribuye al átomo de osmio, ya que en la literatura [47,48] se ha encontrado para compuestos similares este mismo comportamiento. La señal también presenta señales satélite con el núcleo de ^{187}Os , con una $^1J_{^{31}\text{P},^{187}\text{Os}} = 59.0$ Hz.

Tabla 3.2 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **15**.
Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) | |
|-----------|---|--|---|---|
| 15 | 1.16(s) (6H) (CH_3) 2.72 (ddd) (2H) (H_a) $^3J_{\text{H}_a-^1\text{H}_c} = 3.5$ $^2J_{\text{H}_a-^1\text{H}_b} = 13.7$ $^2J_{\text{H}_a-^{31}\text{P}} = 5.6$ 3.30 (ddd) (2H) (H_b) $^3J_{\text{H}_b-^1\text{H}_c} = 5.3$ $^2J_{\text{H}_b-^1\text{H}_a} = 13.7$ $^2J_{\text{H}_b-^{31}\text{P}} = 14.3$ 3.99 (ddd) (2H) (H_c) $^3J_{\text{H}_c-^1\text{H}_a} = 3.5$ $^3J_{\text{H}_c-^1\text{H}_b} = 5.3$ $^3J_{\text{H}_c-^{31}\text{P}} = 4.4$ 7.25 (m) (4H) H_o 7.37 (m) (6H) H_m, H_p 7.48 (m) (6H) H_m, H_p 7.69 (m) (4H) H_o | -12.6 (s) $^1J_{^{31}\text{P}, ^{187}\text{Os}} = 59.0$ | 28.3 (s) CH_3 38.2 (d) CH_2 $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 28.5$ 76.7 (dd) CH $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 8.5$ $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 3.1$ 108.4 (s) C_q 126.9 (d) C_m $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.0$ 127.0 (d) C_o $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 10.8$ 127.6 (d) C_m $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 9.2$ | 128.2 (d) C_p $^4J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 1.5$ 129.6 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 47.7$ 129.8 (d) C_p $^4J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 1.5$ 132.3 (d) C_o $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 11.5$ 140.0 (d) C_i $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 56.1$ 169.8 (d) CO $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 2.3$ 179.9 (s) CO |

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales correspondientes a los grupos metilos, metinos y carbonos aromáticos, la fosfina presenta simetría tipo C_2 y es por eso que sólo se ve la mitad de los núcleos de carbono existentes en el ligante y no presentan variaciones importantes comparadas con su análogo de rutenio **3**.

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para confirmar la fórmula molecular del compuesto **15**. En el espectro obtenido, figura 3.2, no fue posible observar el pico del ión molecular $[\text{M}]^+$ en 1355 uma, correspondiente a la fórmula $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Os}_3$, con un pico calculado de 1350.0286 uma y el encontrado experimentalmente de 1355.0289 uma, con una tolerancia de +3.0000 y un error de 0.1909 ppm.

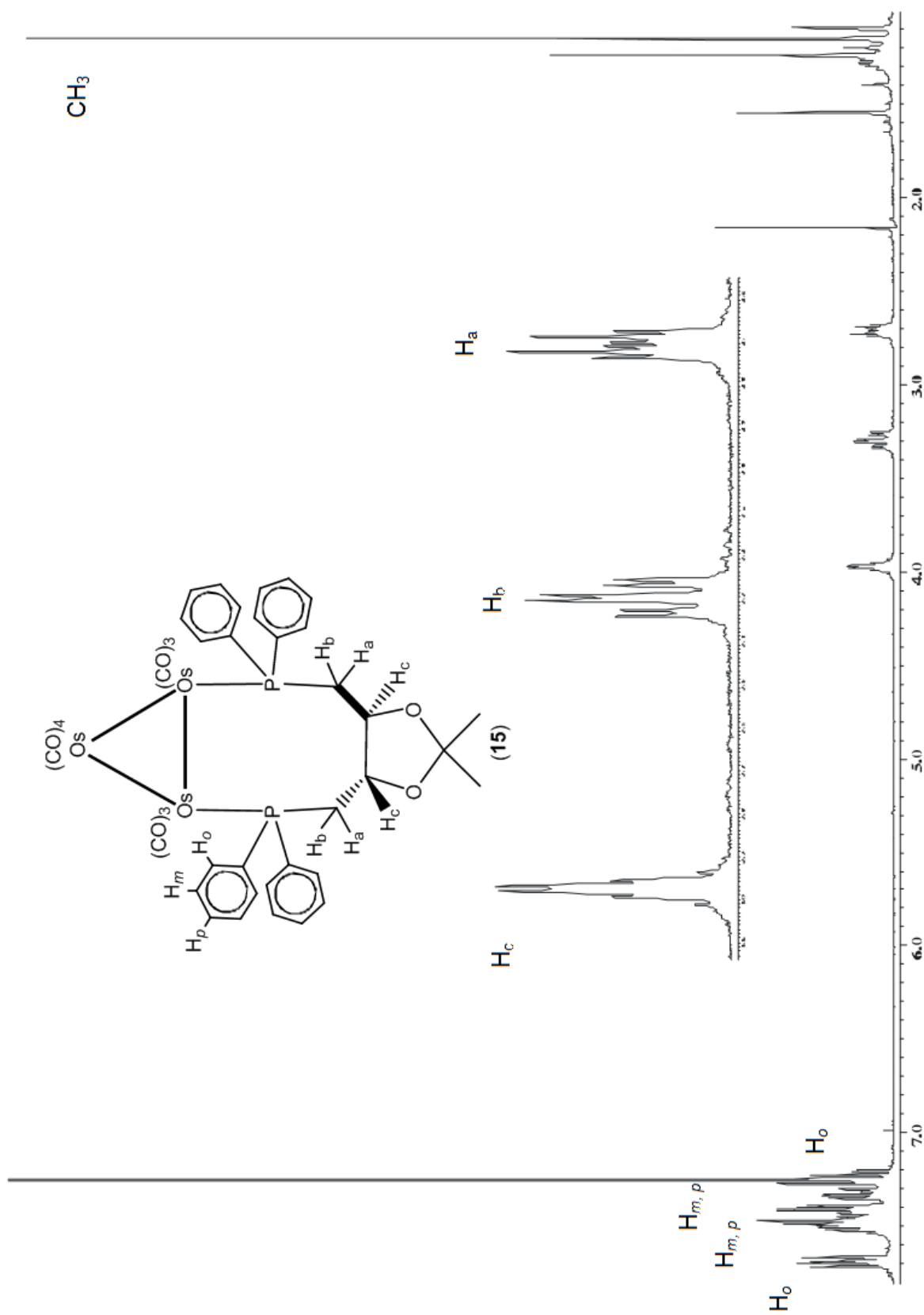


Figura 3.1. Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **15** en CDCl₃ a t. a.

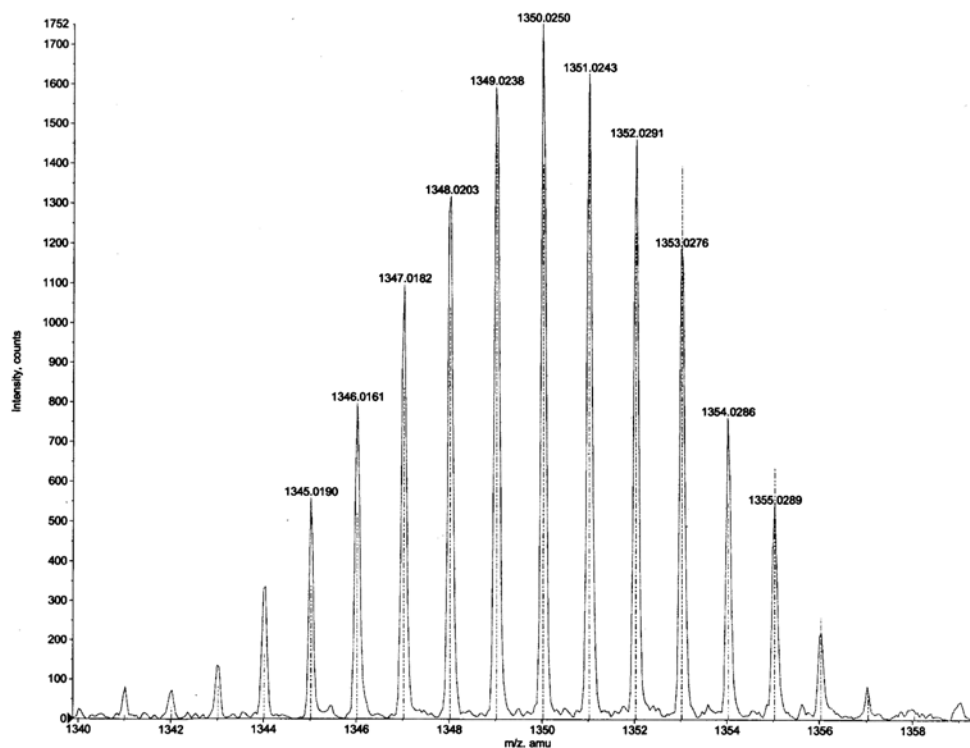
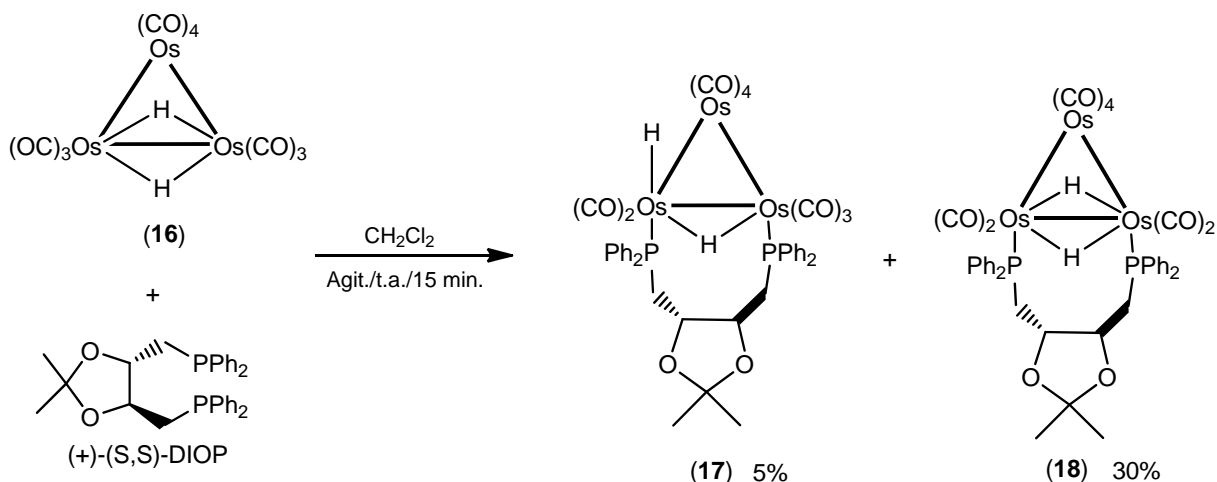


Figura 3.2. Espectro de masas experimental y calculado del fragmento isotópico $[M^+ + H]$ del compuesto **15**.

3.2 Reactividad de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**) frente a S,S' -DIOP.

El cúmulo trinuclear de osmio es mucho más estable que su análogo de rutenio, así que debido a esto son menos los métodos de activación del cúmulo que se pueden usar, de esta forma se prefirió trabajar con otra especie trinuclear de osmio, pero cuya principal característica es la facilidad con la que reacciona frente a ligantes donadores, $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**) cuya química se puede explicar principalmente en función de su deficiencia electrónica ya que es un cúmulo de 46 electrones. Al presentar dos hidruros coordinados de manera puente hacia el mismo enlace Os–Os, cada sección Os–H–Os presenta un enlace de tres centros dos electrones y dadas estas características la deficiencia de electrones puede ser compensada rápidamente con el par de electrones de un ligante donador, como es el caso de las fosfinas quirales empleadas en este trabajo. Otra ventaja encontrada al trabajar con este cúmulo es que los hidruros permanecen en la estructura, así ya no fue necesario hidrogenar térmicamente los



Esquema 3.3 Síntesis de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**17**) y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**18**).

Se obtienen cuatro fracciones de las cuales la primera fue obtenida en trazas y su espectro de RMN de ^1H no mostró señales características del ligante, la segunda fracción de color verde corresponde al compuesto $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**17**) y la tercera fracción amarilla corresponde al compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**18**), la estructura de ambos compuestos se propone en base a su caracterización espectroscópica en solución y por comparación con sus análogos quirales derivados de la R,R' -DIOP, $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-R,R}'\text{-DIOP})]$ y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-R,R}'\text{-DIOP})]$ descritos en la literatura [55].

El compuesto $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**17**) se propone como una especie intermediara para la formación del compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**18**), **17** experimenta esta conversión a través de la coordinación de forma puente del ligante hidruro terminal y la pérdida de un ligante carbonilo para dar paso a **18**. Esta transformación se observó en solución de CHCl_3 ; al momento de la purificación o con el paso del tiempo, por eso su rendimiento disminuye, esto concuerda con lo anteriormente descrito para el compuesto análogo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-R,R}'\text{-DIOP})]$ [55]. Sin embargo, si el compuesto **17** se mantiene libre de disolvente y en atmósfera inerte, es posible retrasar su transformación y realizar caracterización espectroscópica.

3.2.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (**17**).

Los datos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **17** fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente y se encuentran en la tabla 3.3. En el espectro de RMN de ^1H de **17**, figura 3.3, se muestran las señales correspondientes a la fosfina coordinada, como son las señales para dos diferentes grupos metilo, señales para dos grupos diferentes de protones diastereotópicos (H_a y H_b) y dos señales, una para cada uno de los protones del metino (H_c) también hay tres señales múltiples para los protones de los anillos aromáticos, además a frecuencias bajas se observan dos señales correspondientes a dos diferentes hidruros metálicos, una señal triple asignada al hidruro H_A y una señal doble de dobles que se asigna al H_B , ambas presentan acoplamiento con el núcleo de ^{31}P . En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan dos señales simples correspondiente a los dos núcleos de fósforo del ligante quiral no equivalentes, las cuales se asignaron por comparación con el compuesto **18**.

Tabla 3.3 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **17**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | δ RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) | |
|-----------|--|---|--|--|
| 16 | -11.4 (s) (M-H-M) | - | - | - |
| 17 | 1.15 (s) (3H)(CH ₃) 1.18 (s) (3H)(CH ₃) 2.64 (m) (1H)(CH ₂) 3.11 (m) (1H)(CH ₂) 3.16 (m) (1H)(CH ₂) 3.67 (m) (1H)(CH ₂) 3.96 (m) (1H)(CH) 4.27 (m) (1H)(CH) 7.13 (m) (2H)(H _o) 7.47 (m) (16H)(Ph) 7.82 (m) (2H)(H _o) -10.05 (t) (M-H _A -M) $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}=7.7$ -21.16 (d) (M-H _B) $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}=9.9$ | -8.25 (s) P _A -15.15 (s) P _B | 26.6 (s) (1C) (CH ₃) 27.0 (s) (1C) (CH ₃) 38.2 (s) (1C) (CH ₂) 38.6 (s) (1C) (CH ₂) 76.4 (s) (1C) (CH) 78.8 (d) (1C) (CH) $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}=13.0$ 109.5 (s) (1C) (C _q) 128.3 (d) (2C) (C _o) $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}=10.0$ 128.7 (s) (4C) (C _m) 128.9 (s) (2C) (C _m) 129.4 (s) (2C) (C _m) 129.5 (s) (2C) (C _p) | 129.6 (d) (2C) (C _o) $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}=10.0$ 130.5 (s) (2C) (C _p) 130.9 (d) (2C) (C _i) $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}=51.5$ 131.1 (s) (2C) (C _p) 131.8 (s) (2C) (C _p) 132.6 (d) (2C) (C _i) $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}=52.3$ 133.6 (d) (2C) (C _o) $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}=11.5$ 134.9 (d) (2C) (C _o) $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}=13.0$ |

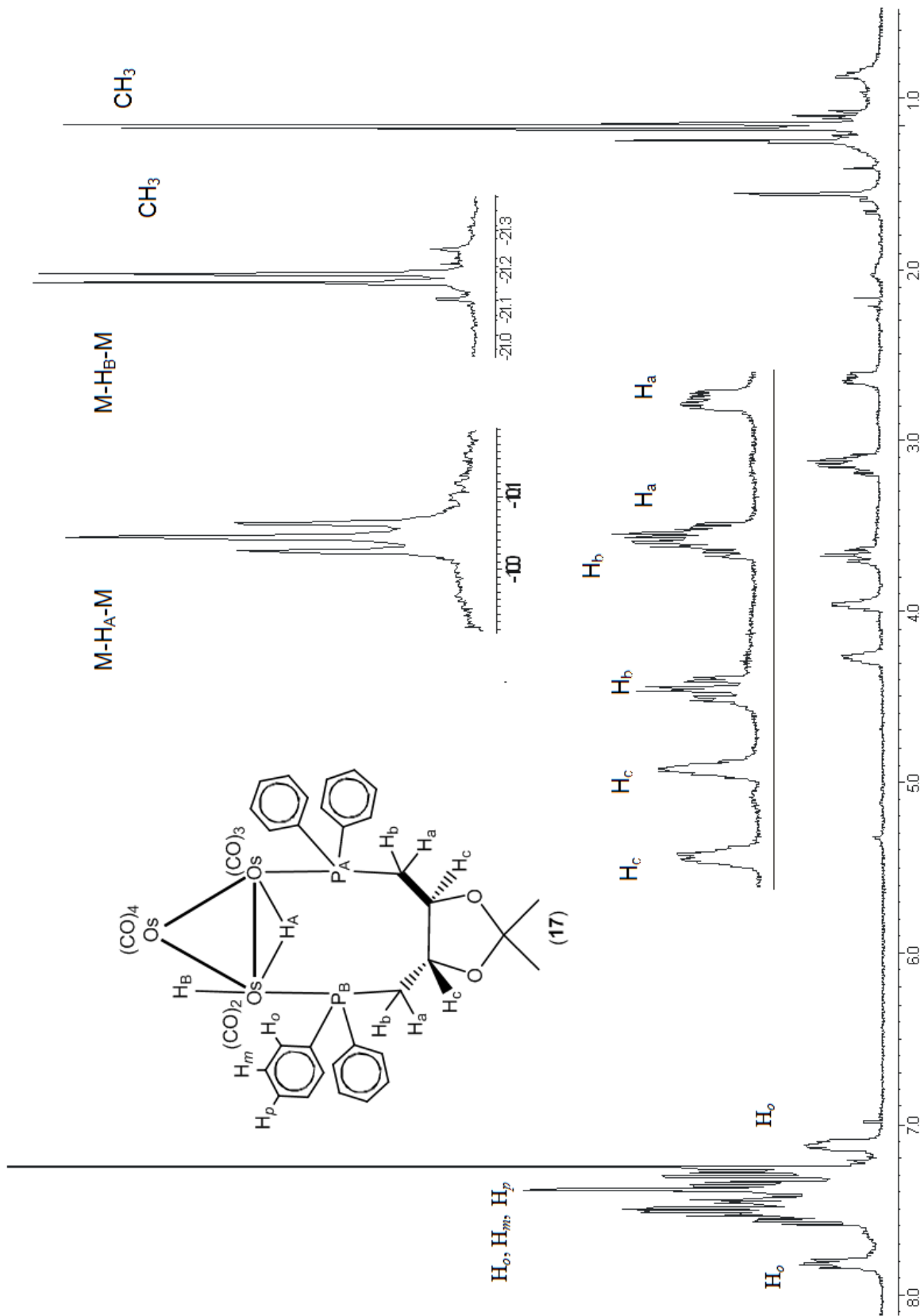


Figura 3.3. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **17** en CDCl_3 a t. a.

El experimento de APT $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, mostró la presencia de dos grupos de señales, cada una para las dos partes diferentes de la molécula, grupo metilo, metileno y metino del ligante *S,S'*-DIOP, y una señal para el átomo de carbono cuaternario y en la zona de anillos aromáticos, se observó que los 4 anillos son diferentes con un juego de señales para cada uno de los diferentes átomos de carbono C_i , C_o , C_m y C_p .

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para confirmar la fórmula molecular del compuesto **17**, en el espectro obtenido, figura 3.4, no se observó el pico del ión molecular $[\text{M}]^+$ correspondiente a la fórmula $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Os}_3$, con un pico calculado de 1323 uma, pero se encuentran fragmentos que pueden estar relacionados con el ión molecular por la ganancia de átomos de hidrógeno y el pico encontrado experimentalmente se ubica en 1329.0467 uma, con una tolerancia de +3.0000 y un error de -2.0139 ppm.

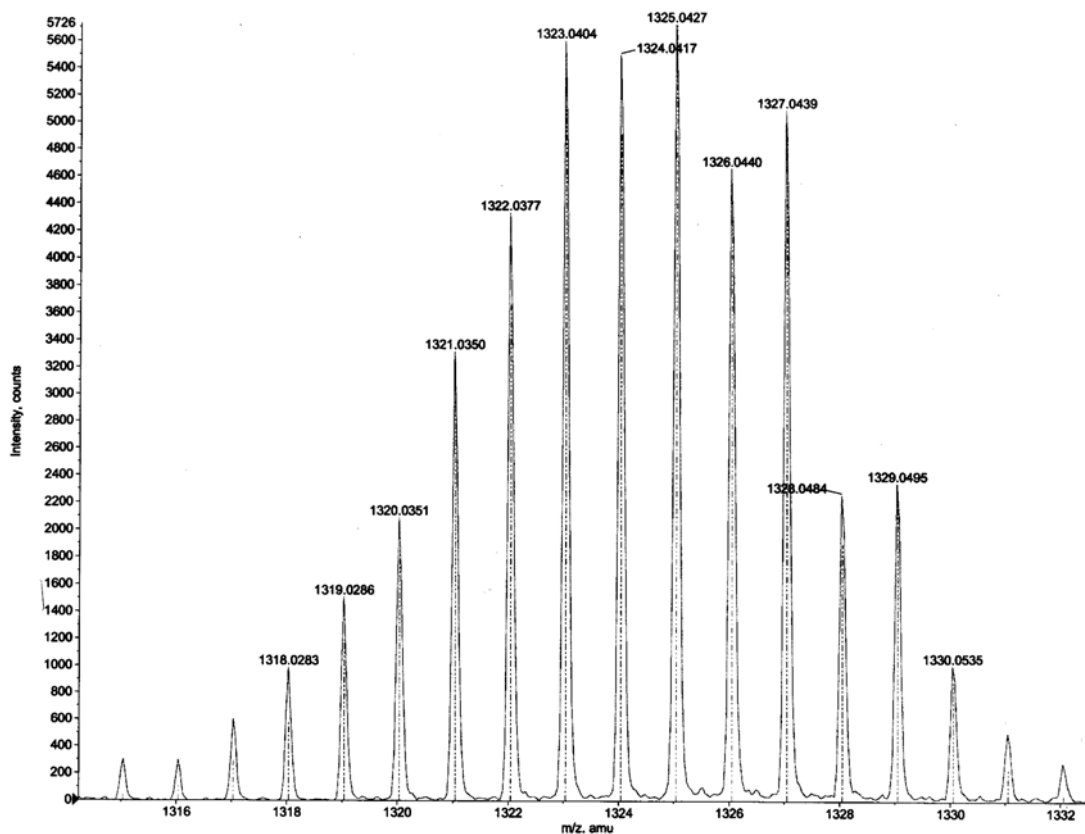


Figura 3.4. Espectro de masas experimental y calculado del fragmento isotópico del compuesto **17**.

3.2.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**18**).

Se adquirió el espectro de IR del compuesto **18** y en la tabla 3.4 se encuentran las bandas observadas para la vibración del enlace C-O de los carbonilos metálicos, se obtuvieron el mismo número de bandas que para el compuesto **15** que también contiene la fosfina coordinada de manera puente, pero en este caso las frecuencias a las que aparecen dichas bandas es mayor a lo encontrado para el cúmulo **15**; esto se puede atribuir a la presencia de los hidruros en la estructura metálica ya que este tipo de ligantes no puede formar un enlace de retrodonación con los metales y, recordando que las fosfinas son poco eficientes también en este enlace, se incrementa la función de retrodonar sobre los nueve carbonilos que permanecen en la estructura. Como ya se ha mencionado anteriormente, un incremento en la retrodonación sobre un CO produce el alargamiento del enlace C–O así que su vibración se presenta a frecuencias mayores.

Tabla 3.4 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **18**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| 18 | 2091(d), 2065 (f), 2046 (m), 2010 (mf), 1978 (mf), 1943 (h) |

Los datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **18** fueron obtenidos en CDCl_3 a temperatura ambiente y se encuentran en la tabla 3.5. En el espectro de RMN de ^1H , figura 3.5, se muestran las señales correspondientes a la fosfina coordinada, como son las señales para los grupos metilo, señales para los protones diasterotópicos (H_a y H_b) y el protón del metino (H_c) también se observan las señales características de los hidrógenos aromáticos de los 4 grupos fenilo, además hay una señal triple a bajas frecuencias en la zona para hidruros metálicos, la cual integra para dos hidrógenos y se asigna para los dos hidruros equivalentes que se encuentran coordinados de manera puente en el enlace Os–Os que a su vez contiene a la fosfina coordinada también de manera puente. Debido a que estos dos hidrógenos son química y magnéticamente similares, sólo se obtiene una señal para ellos y su ubicación entre la fosfina produce que ambos núcleos de fósforo sean equivalentes y la consecuencia es que al estar a dos enlaces de dichos núcleos se acoplan a ellos y se obtenga un triplete. La señal para

los hidruros se ubica en una frecuencia mayor a la observada para la materia prima, con esto se deduce que debido a la coordinación del ligante y la pérdida de un carbonilo se genera una desprotección de estos hidrógenos.

Tabla 3.5 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **18**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|-----------|---|---|--|
| | J (Hz) | | |
| 18 | 1.41(s) (6H) (CH_3) 2.58 (ddd) (2H) (H_a) $^3\text{J}_{\text{H}_a-^1\text{H}_c} = 5.4$ $^2\text{J}_{\text{H}_a-^1\text{H}_b} = 14.3$ $^2\text{J}_{\text{H}_a-^{31}\text{P}} = 5.7$ 3.24 (ddd) (2H) (H_b) $^3\text{J}_{\text{H}_b-^1\text{H}_c} = 3.6$ $^2\text{J}_{\text{H}_b-^1\text{H}_a} = 14.3$ $^2\text{J}_{\text{H}_b-^{31}\text{P}} = 14.2$ | 4.38 (ddd) (2H) (H_c) $^3\text{J}_{\text{H}_c-^1\text{H}_a} = 5.7$ $^3\text{J}_{\text{H}_c-^1\text{H}_b} = 3.6$ $^3\text{J}_{\text{H}_c-^{31}\text{P}} = 1.1$ 7.27 (m) (8H) $\text{H}_o, \text{H}_m, \text{H}_p$ 7.35 (m) (8H) H_m, H_p 7.51 (m) (4H) H_o -10.05 (t) (2H) (M–H–M) $^2\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 7.4$ | 10.4 (s) |

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal simple correspondiente a los dos núcleos de fósforo del ligante quiral, los cuales deben ser equivalentes por simetría; su desplazamiento es mucho mayor que el observado para el cúmulo **15**, lo que sigue indicando una desprotección de estos núcleos y que posiblemente está relacionado con que la fosfina se encuentra coordinada en el mismo enlace que contiene a los hidruros metálicos, los cuales han sido considerados en la literatura como una protonación del enlace metálico. Tomando en cuenta este criterio se explica la disminución de la densidad electrónica en el enlace Os–Os y así la desprotección de los átomos de fósforo.

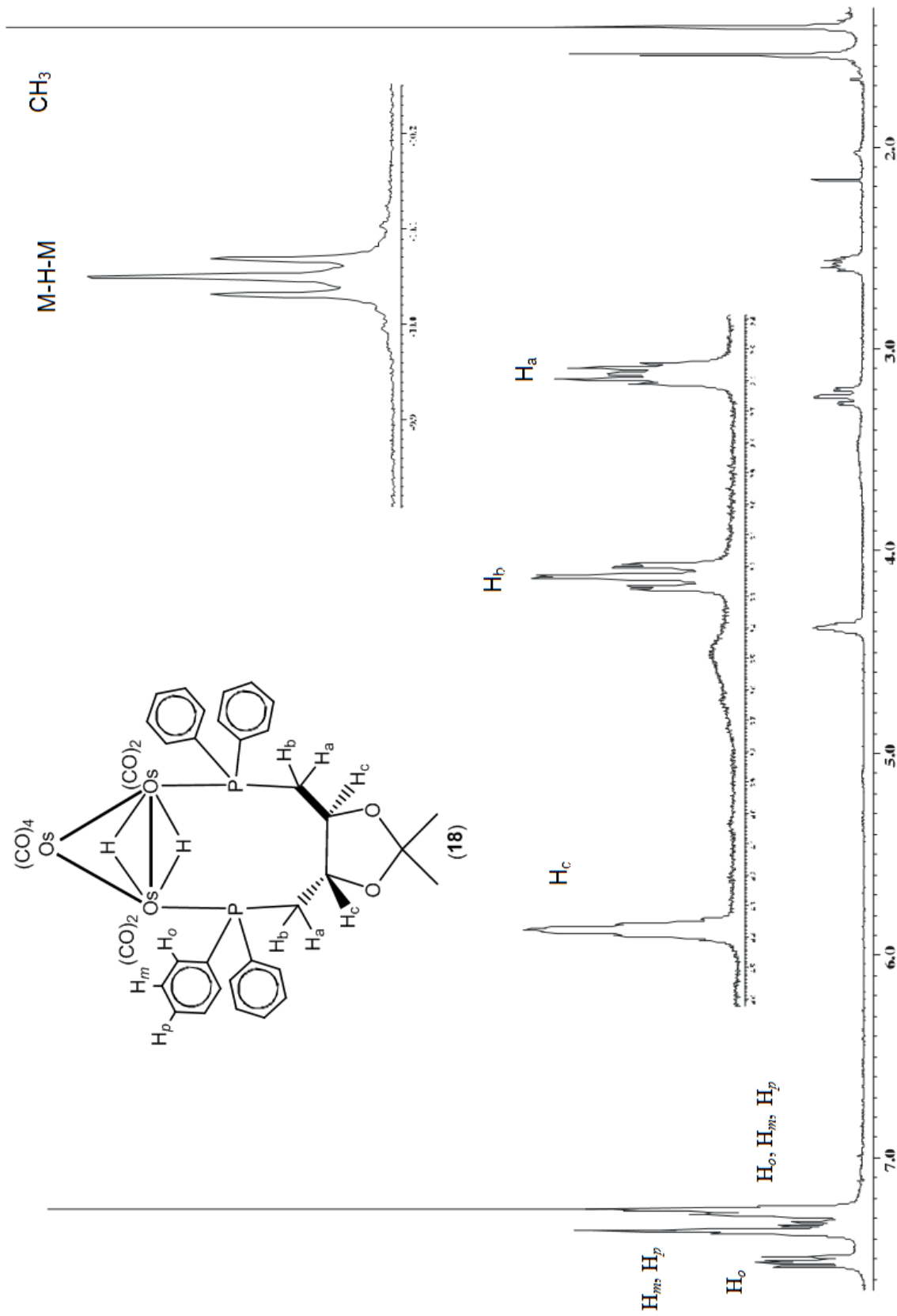


Figura 3.5. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **18** en CDCl_3 a t. a.

dos fracciones corresponden a dos productos que no pudieron ser identificados pero que no contienen al ligante 4-pyS de acuerdo a su espectros de RMN de ^1H . La estructura del compuesto **19** se propone con base a su caracterización espectroscópica en solución como se discute a continuación. El compuesto **19** fue el producto mayoritario de la reacción descrita y en él se observó la sustitución de los dos grupos NCCH_3 por el ligante 4-pyS. La coordinación del fragmento $\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$ y del hidrógeno proveniente del ligante son de forma puente al mismo enlace metal-metal.

3.3.2.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (**19**)

Las bandas de vibración para los grupos CO del espectro de IR se muestran en la tabla 3.6. Se aprecia una disminución en el número de bandas de vibración respecto del cúmulo **14**, lo cual pudiera ser atribuido a un cambio en la simetría local debido a la presencia de los sustituyentes.

Tabla 3.6 Datos de IR para la zona de carbonilos del compuesto **19**.

| Comp | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|--|
| 19 | 2111 (m), 2060 (f), 2003 (f, a), 1973(f, a). |

Los desplazamientos químicos obtenidos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se presentan en la tabla 3.7. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **19**, figura 3.6, muestra a frecuencias altas las señales características para el sistema AA'XX' de los hidrógenos del ligante y a frecuencias bajas una señal simple en -17.19 ppm para el hidruro metálico. Esta señal mostró dos diferentes tipos de señales satélites por acoplamiento con ^{187}Os y ^{13}C a uno y dos enlaces respectivamente y fue posible determinar el desplazamiento isotopomérico $^2\Delta^{13/12}\text{C}$, el cual tiene un valor de $+2.80$ ppb.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **19** mostró 2 señales para los CH del heterociclo y 6 señales para los carbonos de los grupos CO. La asignación inequívoca de los carbonos correspondientes a los CH de los hidrógenos $\text{H}_{\text{AA}'}$ y los $\text{H}_{\text{XX}'}$ del anillo del ligante 4-pyS se realizó mediante un espectro en 2-D HETCOR.

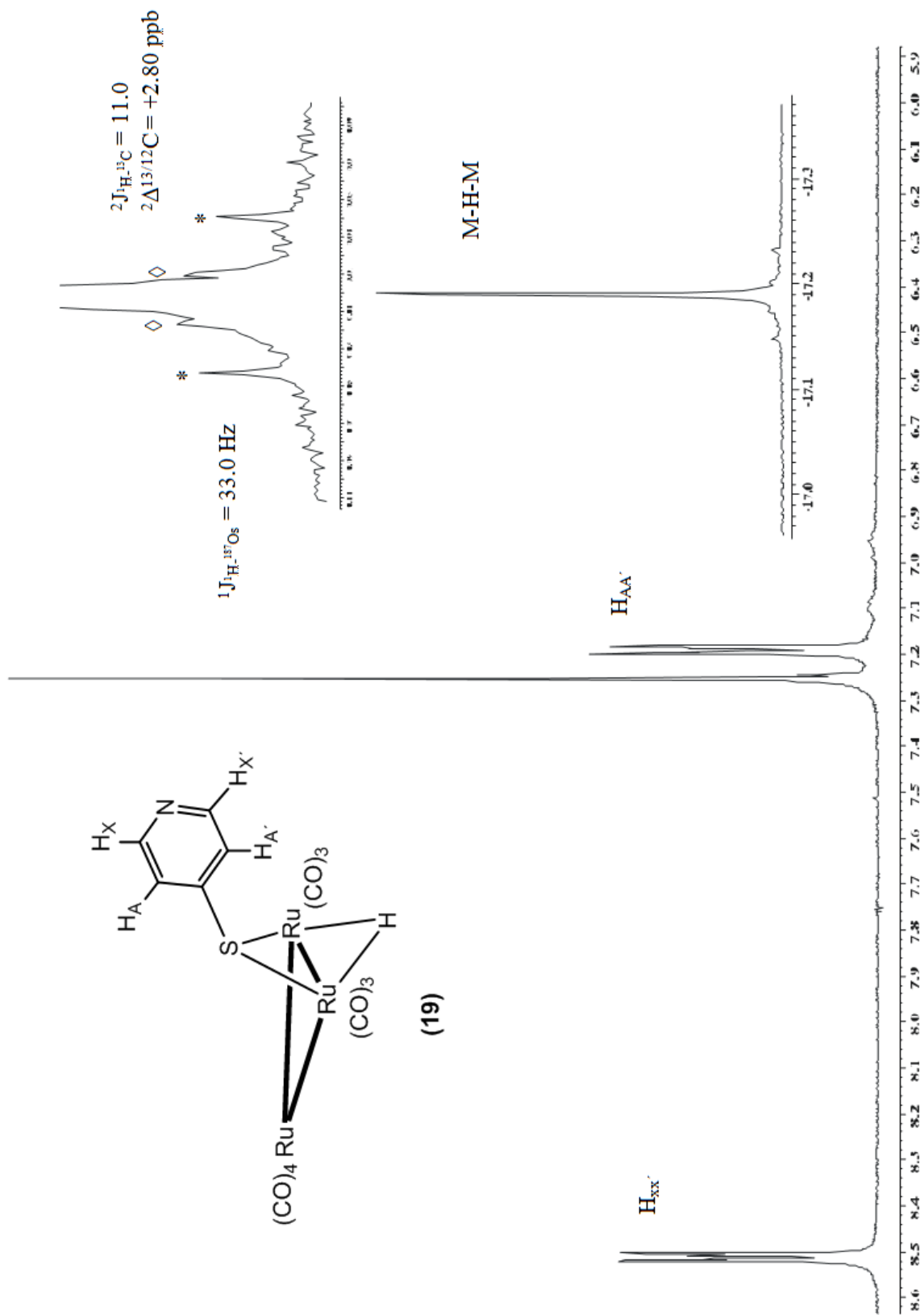


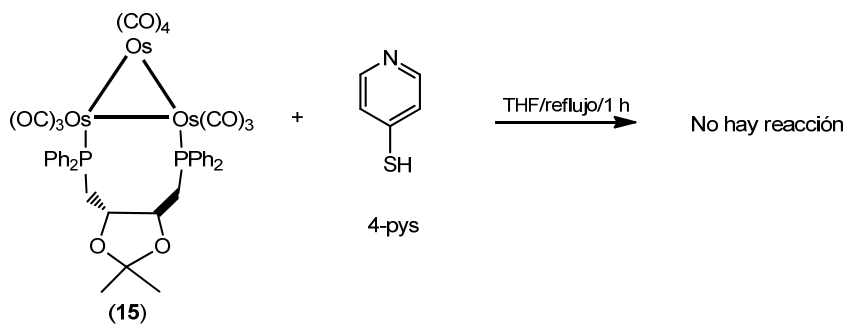
Figura 3.6. Espectro de RMN de ¹H para el compuesto 19 en CDCl₃ a t. a.

Tabla 3.7 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **19**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp | δ RMN ^1H (ppm) | δ RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm) | |
|-----------|---|--|------------------------------------|
| | J (Hz) | | |
| 19 | 7.19 (2H) ($\text{H}_{\text{AA}'}$) | 180.4 (s) CO | 156.1 (s) C_i |
| | $J_{\text{AA}'} = 5.5$ | 179.6 (s) CO | 149.8 (s) $\text{CH}_{\text{XX}'}$ |
| | $J_{\text{XX}'} = 1.3$ | 175.6 (s) CO | 126.1 (s) $\text{CH}_{\text{AA}'}$ |
| | $J_{\text{AX}}, J_{\text{A}'\text{X}'} = 6.2$ | 173.4 (s) CO | |
| | 8.51 (2H) ($\text{H}_{\text{XX}'}$) | 171.5 (s) CO | |
| | -17.19 (s) (1H) (M-H-M) | 168.7 (s) CO | |
| | $^1J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 33.0$ | | |
| | $^2J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 11.0$ | | |
| | $^2\Delta^{13/12}\text{C} = +2.80$ ppb | | |

3.3.3. Reacción del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-DIOP})]$ (**15**) con 4-pyS.

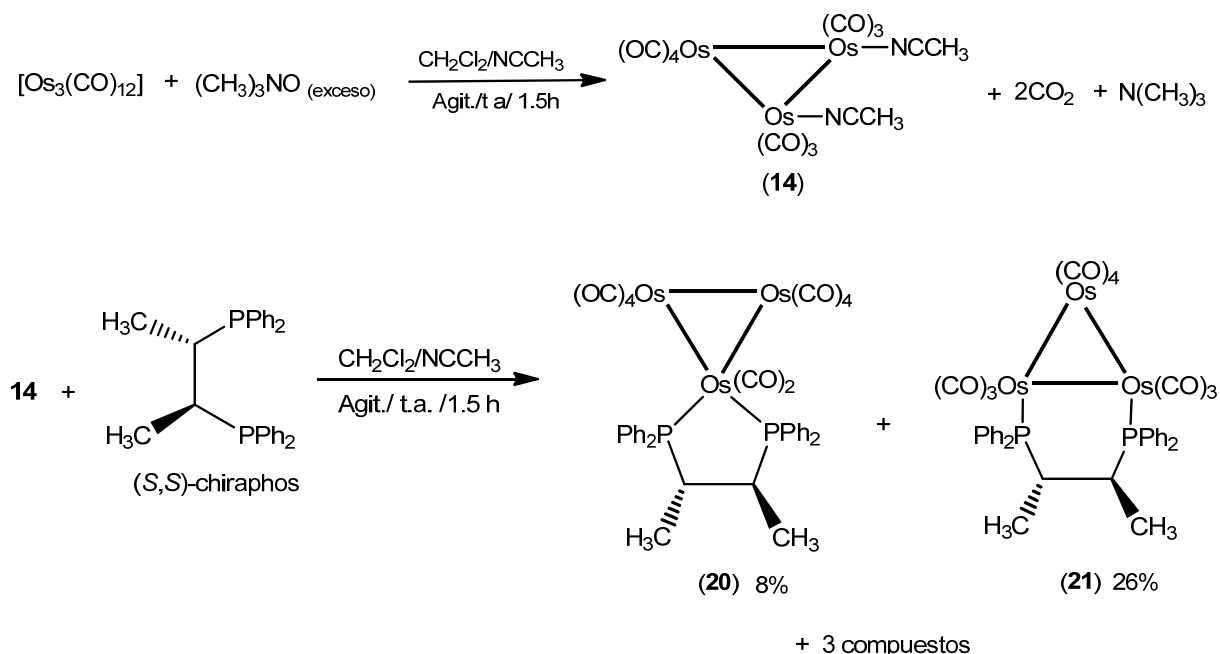
En este caso las condiciones empleadas para la formación de **19** no pudieron ser empleadas para realizar la reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-DIOP})]$ (**15**) con el ligante 4-pyS, ya que el cúmulo **15** es mucho más estable que el cúmulo activado **14**, por lo cual se llevó a cabo la reacción bajo las condiciones descritas para el análogo de rutenio, en una estequiometría 1:1 y en reflujo de THF, esquema 3.5. Sin embargo, no se logró la coordinación del ligante 4-pyS al derivado de osmio y $\text{S},\text{S}'\text{-DIOP}$, indicativo de que este compuesto es inerte bajo estas condiciones.



Esquema 3.5 Reacción entre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\text{-DIOP})]$ (**15**) y el ligante 4-pyS.

3.4 Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente a S,S' -chiraphos en presencia de Me_3NO

Para estudiar esta reacción involucrando a la disfosfina S,S' -chiraphos, se siguió una metodología similar a la descrita en el apartado 3.1. Primeramente se preparó el cúmulo activado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**14**), a partir del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, este intermediario no se aísla ya que *in situ* se adiciona la fosfina quiral S,S' -chiraphos y la mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente durante dos horas, esquema 3.6.



Esquema 3.6 Síntesis de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'$ -chiraphos)] (**20**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'$ -chiraphos)] (**21**).

Al término de la reacción se retira el disolvente bajo presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 3:2 como eluyente. En la placa se observan seis bandas, las dos primeras sólo están presentes en trazas, la tercera fracción contiene una mezcla de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'$ -chiraphos)] (**20**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'$ -chiraphos)] (**21**), la cual no pudo ser separada a pesar de utilizar diferentes mezclas de disolventes y sus estructuras se proponen con base a su caracterización espectroscópica en solución y por comparación a sistemas similares descritos en la literatura [48]. Las tres bandas restantes de color amarillo también poseen baja concentración y en el punto de inyección

queda impregnada una buena cantidad de compuesto, que puede corresponder a productos de descomposición.

3.4.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**20**)

Como ya se mencionó anteriormente inicialmente se realizó la caracterización espectroscópica de la mezcla de los compuestos **20** y **21**, con lo que realizaron las propuestas estructurales de los compuestos; los datos permitieron suponer que se trataban de isómeros estructurales, en donde uno tendría a la fosfina coordinada de manera puente y el otro la tendría de forma quelato. Teniendo en cuenta esta premisa y con base en la RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y con experimentos de irradiación heteronuclear fue posible asignar inequívocamente a los protones de ambos compuestos.

Debido a que no se puede obtener el isómero quelato **20** de manera pura es que no se presentan sus datos de IR, pero si se pudo realizar su caracterización espectroscópica por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y los datos se presentan en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **20**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|-----------|--|--|
| 20 | 1.01 (dd) (6H) (CH_3) $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 12.4$ 2.40 (m) (2H) (CH) 7.48 (m) (20H) (Ph) | 28.5 (s) |

Cuando por otras reacciones se obtiene al compuesto **21** de forma pura es posible encontrar todas las señales correspondientes al cúmulo **20** por eliminación del espectro de la mezcla de reacción. De esta forma en el espectro de RMN de ^1H se observan las señales correspondientes a los grupos metilo de las fosfina, que presentan acoplamiento con el protón del metino, y con los núcleos de fósforo, en el caso de los metinos es una señal ancha en la que pareciera que

disminuyen casi por completo sus acoplamientos con fósforo y con los metilos, pero, lo que pudiera estar sucediendo es que las constantes de acoplamiento del sistema son muy parecidas y no se definen, pero si ensanchan la señal. En la zona de aromáticos no fue posible identificar todos los tipos de protones debido a que algunas de las señales quedan traslapadas o debajo de las pertenecientes a las del compuesto **21**.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de isómeros puente y quelato, la señal a frecuencia alta se asigna al cúmulo **20**, ya que el isómero quelato suele tener el mayor de los desplazamientos entre estos dos, al ser una señal simple indica que ambos átomos de fósforo del ligante son equivalentes por simetría y poseen ambientes químicos y magnéticos semejantes. Por otro lado no fue posible obtener el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de una muestra pura del complejo **20**.

3.4.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**21**).

La espectroscopía del compuesto **21** se pudo obtener después de tratar térmicamente la muestra de éste con su isómero quelato **20** y generar como producto mayoritario a **21** sin residuos de **20**; la reacción se purifica y se aísla de manera pura al cúmulo **21**.

Los datos de IR obtenidos para el compuesto **21** puro en la zona de la vibración del enlace C–O de los carbonilos metálicos del compuesto se presentan la tabla 3.9. Se puede observar que para los diez CO se observan siete bandas, lo que indica que la estructura presenta una baja simetría. Debido a la zona en la que aparecen las señales se deduce que hay una menor retrodonación en estos carbonilos que la existente en el compuesto **15** y todavía mucho más baja que en el dihidruro **18**, así que es posible que la longitud de la cadena que une a los átomos de fósforo tenga una influencia sobre la capacidad de retrodonación que posea la difosfina. En este caso las cadenas son de 4 y 2 átomos de carbono para la *S,S'*-DIOP y la *S,S'*-chiraphos respectivamente.

Tabla 3.9 Datos de IR para las zona de carbonilos del compuesto **21**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm ⁻¹) |
|-----------|--|
| 21 | 2085 (f), 2040 (f, a), 1999 (f, a), 1987(f, a), 1948 (f), 1929 (f), 1910 (h) |

Los datos de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} del compuesto **21** se presentan en la tabla 3.10. En el espectro de RMN de ¹H, mostrado en la figura 3.7, se observa en la zona de grupos alifáticos una señal correspondiente a los dos grupos metilo de la fosfina, una sola señal para los dos grupos CH; que se acoplan con el núcleo de ³¹P. En la zona de aromáticos se observan las señales correspondientes a los hidrógenos H_o, H_m y H_p de los grupos fenilo.

Tabla 3.10 Datos espectroscópicos del cúmulo **21**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) | δ RMN ³¹ P{ ¹ H} (ppm) | δ RMN ¹³ C{ ¹ H} (ppm) | |
|-----------|---|--|--|---|
| | J (Hz) | | J (Hz) | |
| 21 | 0.74 (dd) (AB ₃ X) (6H) (CH ₃) ³ J _{H-¹H} = 7.2 ² J _{H-³¹P} = 13.8 2.75 (AB ₃ X) (2H) (CH) ³ J _{H-¹H} = 7.2 ³ J _{H-³¹P} = 25.8 7.36 (m) (6H) (H _m , H _p) 7.46 (m) (4H) (H _o) 7.56 (m) (6H) (H _m , H _p) 7.77 (m) (4H) (H _o) | 12.5 (s) | 31.1 (s) CH ₃ 37.6 (d) CH ¹ J _{C-³¹P} = 33.8 127.3 (m) C _m 128.6 (s) C _p 129.1 (d) C _o ² J _{C-³¹P} = 8.5 | 130.1 (d) C _i ¹ J _{C-³¹P} = 46.1 130.4 (s) C _p 134.1 (d) C _o ² J _{C-³¹P} = 10.0 135.6 (d) C _i ¹ J _{C-³¹P} = 50.7 |

En el espectro de ³¹P{¹H} se ve una señal simple que corresponde a los dos núcleos de fósforo, lo cual indica que el ambiente químico y magnético de los dos núcleos es similar en solución. De acuerdo al desplazamiento químico de dicha señal se asigna que la fosfina debe estar coordinada de manera puente hacia el cúmulo metálico, ya que se ha observado que generalmente los complejos puente presentan desplazamientos químicos de ³¹P a menores frecuencias que los complejos quelato.

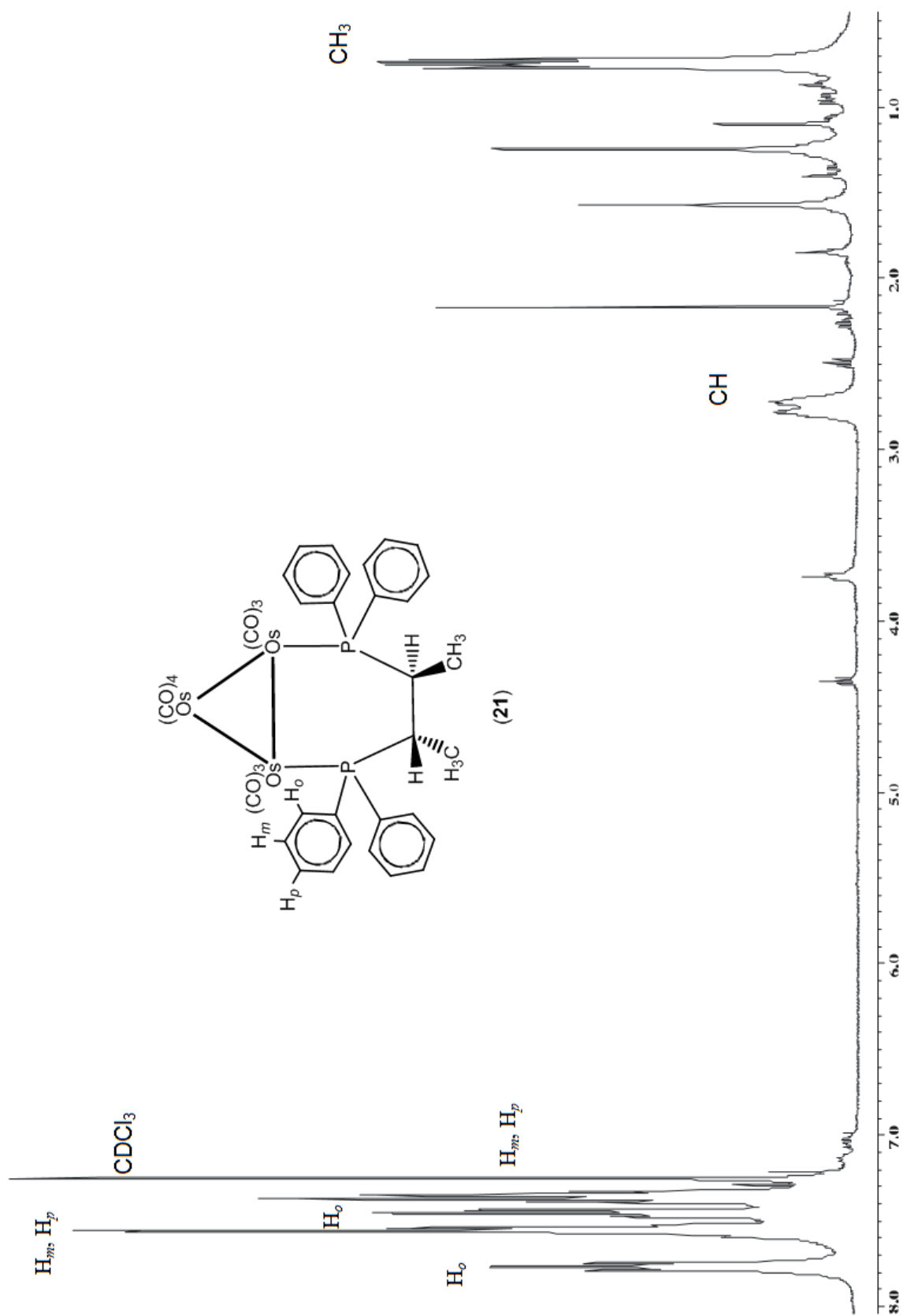


Figura 3.7. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **21** en CDCl_3 a t. a.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales correspondientes a los grupos metilo, metino y aromáticos, todas las señales presentan acoplamiento con el núcleo de ^{31}P . La asignación inequívoca de las señales se realizó mediante experimentos en dos dimensiones de correlación heteronuclear $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, HETCOR.

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para confirmar la fórmula molecular del compuesto **21**, en el espectro obtenido, figura 3.8, no fue posible observar el pico del ión molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ en 1283 uma, correspondiente a la fórmula $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{O}_3$, con un pico calculado de 1283.0075 uma y se encontró experimentalmente un pico en 1279.0013 uma, con una tolerancia de +3.0000 y un error de 0.3805 ppm. Asociado al ión molecular de **21** pero con pérdida de algunos fragmentos.

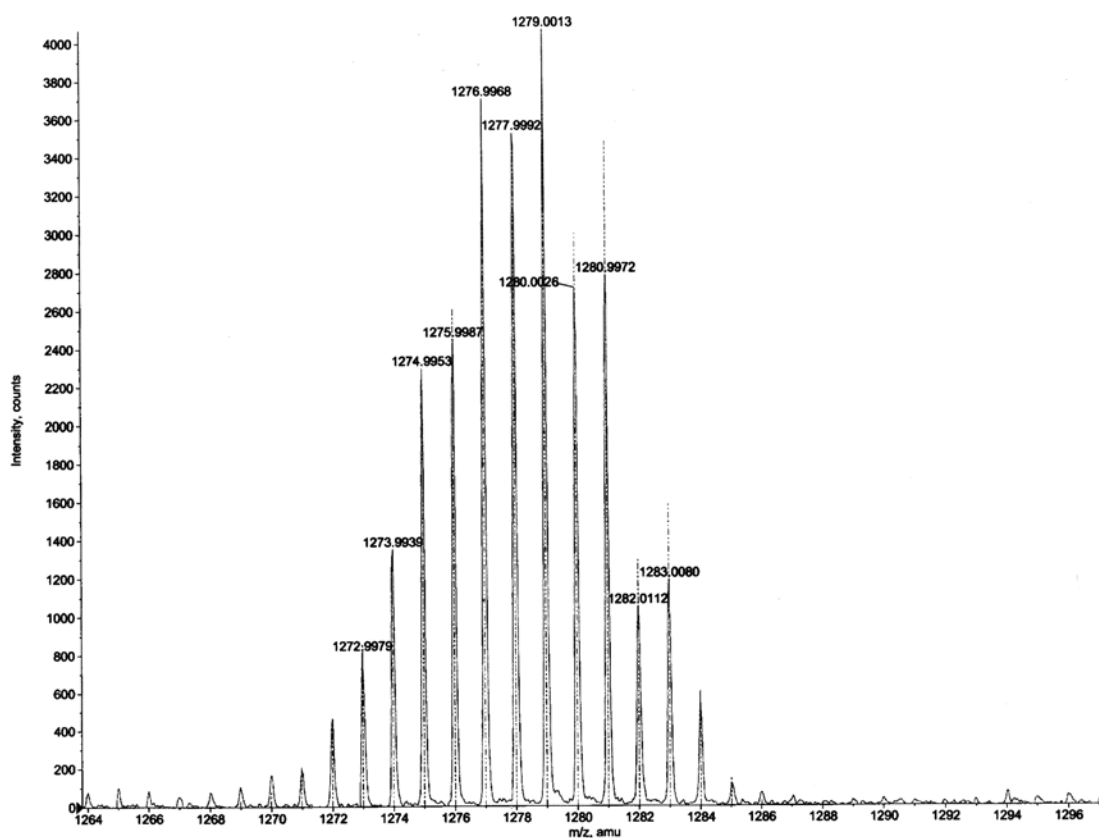


Figura 3.8. Espectro de masas experimental y calculado del fragmento isotópico $[\text{M}+\text{H}]^+$ del compuesto **21**.

3.5 Estudio térmico de la mezcla de cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**20**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**).

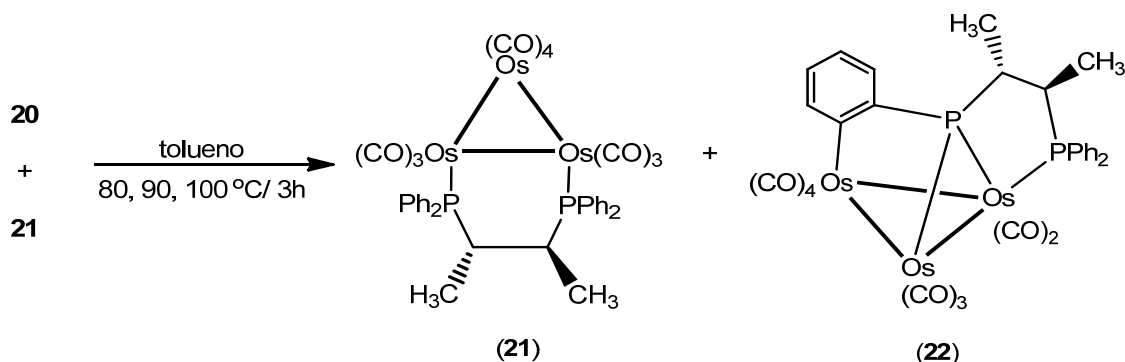
Debido a la imposibilidad de separar la mezcla de compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**20**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**) y como en la caracterización espectroscópica en solución de la mezcla se tenía evidencia de la presencia de dos compuestos, se trató térmicamente a la muestra para obtener a uno solo de los isómeros, que fuera termodinámicamente más estable, para de esta forma también evaluar la estabilidad térmica de ambos, ya que se podrían generar nuevos derivados o descomponer mayoritariamente los cúmulos ya existentes.

En primer lugar la reacción se llevó a cabo en un matraz y posteriormente al observar los resultados se practicó en un tubo para resonancia sellado; se hará la descripción de ambos experimentos en ese orden.

Una mezcla de los compuestos **20** y **21**, (previamente identificados por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), se puso a reaccionar en un matraz empleando tolueno como disolvente y se calentó a una temperatura de 80, 90 y 100° C durante una hora en cada temperatura. Se dejó durante tres horas para asegurar cambio en la reacción, sin embargo, no se observó un cambio de color o apariencia evidente durante la misma. Terminada la reacción se eliminó el disolvente bajo presión reducida y se adquirieron nuevamente los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Se observó que las señales correspondientes al cúmulo **20** habían desaparecido, lo que indicaría que es la especie termodinámicamente más inestable. Aparentemente se incrementó la intensidad de las señales del derivado **21**, lo que significaría que es el isómero más estable y que los dos isómeros estaban relacionados por un proceso de isomerización quelato-puente.

Además de observar la transformación de **20** a **21**, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observaron otros juegos de señales que de acuerdo a su desplazamiento estaban directamente relacionadas con un modo de coordinación del tipo fosfuro, así que en la reacción también hubo otro tipo de transformación que llevaron a nuevos modos de coordinación

La separación de la mezcla de reacción mediante CCF empleando una mezcla de hexano:THF 3:2 como eluyente, permitió obtener tres fracciones, de las cuales la primera correspondió al cúmulo **21**, la segunda se propone que corresponde al nuevo compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**22**), esquema 3.7, cuya propuesta es sustentada por su caracterización espectroscópica en solución, la cual se discute a continuación y una tercera fracción no pudo ser identificada debido a que se obtuvo en trazas.



Esquema 3.7 Termólisis de la mezcla de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**20**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**).

3.5.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**22**).

Los datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **22** se presentan en la tabla 3.11. En el espectro de RMN de ^1H , mostrado en la figura 3.9, se observa en la zona de grupos alifáticos una señal correspondiente a los dos diferentes grupos metilo de la fosfina, también se observan dos señales para dos diferentes grupos CH, en la zona de aromáticos se observan 8 señales que integran para 14 átomos de hidrógeno, las cuales corresponden a dos diferentes tipos de anillos aromáticos H_o , H_m y H_p y 4 señales en 8.30, 7.62, 7.45 y 7.00 ppm que por el desplazamiento químico corresponden a un anillo aromático ortometalado, el complejo no presenta señales a frecuencias negativas, por lo que no contiene hidruros metálicos.

Tabla 3.11 Datos espectroscópicos del cúmulo **22**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) | | δ RMN ³¹ P { ¹ H} (ppm) J (Hz) |
|-----------|---|---|--|
| | J (Hz) | | |
| 22 | 0.96 (dd) (AB ₃ X) (3H) (CH ₃) ³ J _{H-¹H} =6.4 ³ J _{H-³¹P} =13.7 | 7.13 (dt) (2H) (H _m) ³ J _{H-¹H} =7.7 ⁴ J _{H-¹H} =1.7 | 37.4 (d) P _A ³ J _{P-³¹P} =10.4 63.4 (d) P _B ³ J _{P-³¹P} =10.4 |
| | 1.38 (dd) (AB ₃ X) (3H) (CH ₃) ³ J _{H-¹H} =6.8 ³ J _{H-³¹P} =16.6 | 7.33 (dt) (2H) (H _m) ³ J _{H-¹H} =7.7 ⁴ J _{H-¹H} =2.8 | |
| | 1.94 (m) (1H)(CH) | 7.45 (td) (1H) (H _c) | |
| | 2.09 (m) (1H)(CH) | ³ J _{H-¹H} =7.7 | |
| | 7.00 (dd) (1H) (H _d) ³ J _{H-¹H} =5.8 ⁴ J _{H-¹H} =1.7 | ⁴ J _{H-¹H} =1.7 7.77 (m) (4H) (2H _o , 2H _p) | |
| | 7.04 (dd) (2H) (H _o) ³ J _{H-¹H} =7.2 ⁴ J _{H-¹H} =4.4 | 7.62 (m) (1H) (H _b) 8.30 (dd) (1H) (H _a) ³ J _{H-¹H} =8.3 ⁴ J _{H-¹H} =1.7 | |

En el espectro de ³¹P{¹H} de **22** se observaron dos señales dobles que corresponden a dos átomos de fósforo que presentan un acoplamiento a dos enlaces entre sí, indicativo de que el ambiente químico y magnético de los dos núcleos es diferente en solución. La señal a frecuencias bajas en 37.4 ppm corresponde a un átomo de fosforo en posición terminal (P_A) mientras que la señal a frecuencias más altas (63.4 ppm) corresponde a una especie fosforo (P_B), puente a dos átomos de osmio.

Confirmada la transformación entre los isómeros se realizó el estudio en un tubo de RMN sellado para monitorear la transformación y evitar posibles pérdidas de los compuestos como cuando se efectúa la reacción en un matraz, sin perturbaciones. Se pudo integrar los espectros de RMN de ¹H y proponer lo que pasaba con el isómero quelato.

La mezcla de los compuestos **20** y **21** se disolvió en tolueno-d₈ y se colocó en un tubo J-young, se adquirieron los espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} a t. a. y posteriormente se colocó en un baño maría que se encontraba a una temperatura de 94° C, durante 30 minutos y se adquirieron de nuevo espectros de ¹H y ³¹P{¹H} de la muestra, figura 3.10.

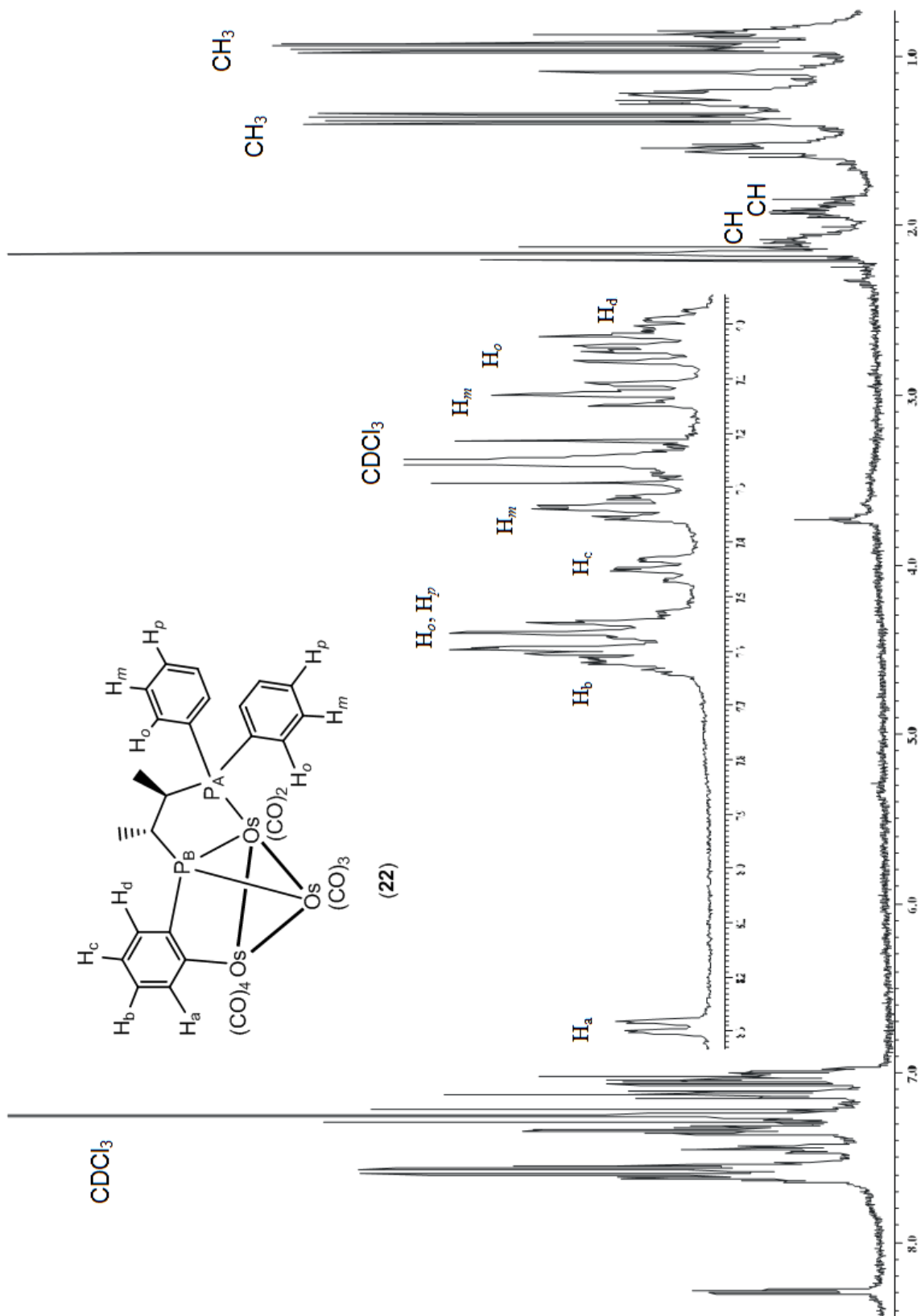


Figura 3.9. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **22** en CDCl_3 a t. a.

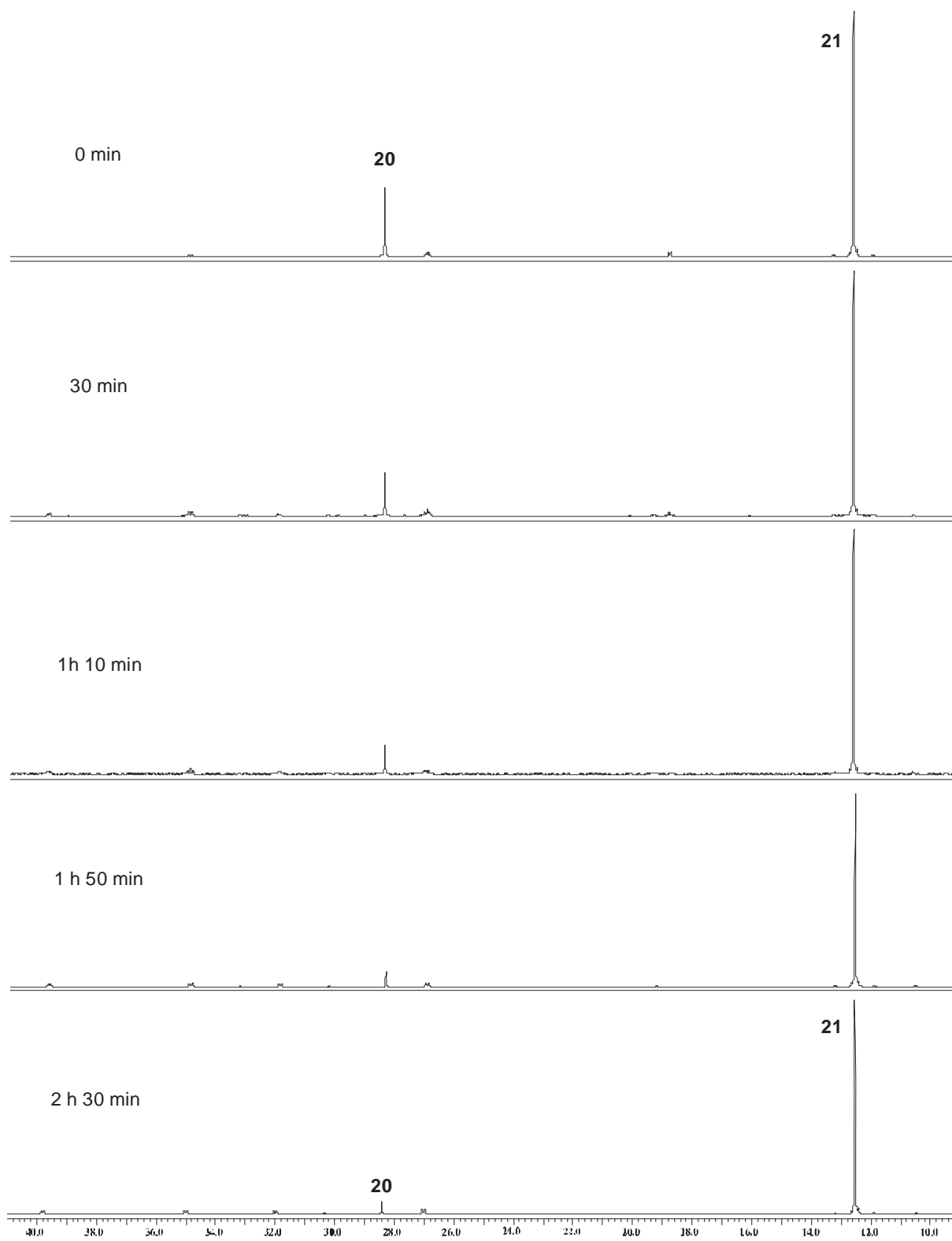
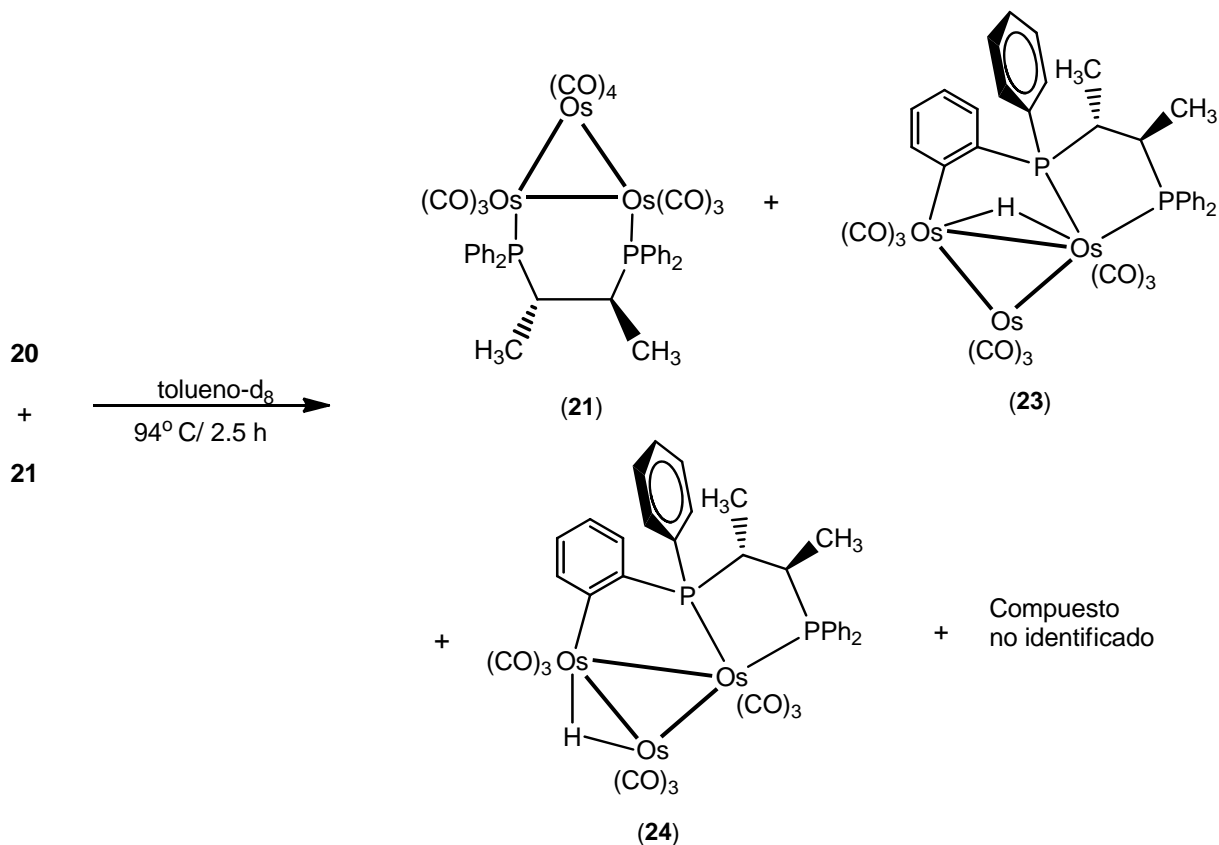


Figura 3.10. Espectros de RMN de ^{31}P para el proceso de transformación del compuesto **20** a **21** en CDCl_3 a t. a.

Se observó una disminución en la intensidad de las señales para el compuesto **20** y un incremento de las señal de **21**, además aparecieron nuevos juegos de señales, que fueron más evidentes en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Así se prosiguió a calentar de nuevo la mezcla y se adquirieron espectros cada 40 min y después de un tiempo total de reacción de 2h y 30 min. Es claro ver que el compuesto **20** casi desapareció; éste pudo transformarse en una pequeña cantidad en el compuesto **21**, pero sobre todo se cree que se transformó al menos en dos nuevos productos, uno de ellos presenta dos señales dobles en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, una en 39.3 y la otra en 19.5 ppm, ambas con una $^{\text{N}}\text{J}_{31\text{P}-31\text{P}}$ de 7.5 Hz, pero que no se tienen más datos para poder proponer su estructura.

En el proceso se forma un nuevo complejo, que conforme se incrementa el tiempo de calentamiento su concentración aumenta proporcionalmente. La estructura de este compuesto se propone con base a lo observado en los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de este seguimiento, ya que se pudieron identificar las señales correspondientes por integración. Este compuesto se propone que corresponde al cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**23**), esquema 3.8, en donde el ligante difosfina se encontraría coordinado de manera quelato hacia un centro metálico, pero además uno de los anillos aromáticos unidos a un átomo de fósforo ha experimentado una ortometalación, de manera similar a lo observado en **22**, así que el anillo aromático se encuentra enlazado al segundo centro metálico, el átomo de hidrógeno desplazado se une al cúmulo como un hidruro coordinado de manera puente que de acuerdo a la magnitud de sus constantes de acoplamiento debe de estar a dos enlaces de los átomos de fósforo de la difosfina.

Cabe mencionar que la muestra inicialmente estaba contaminada con otro compuesto al que no se le prestó atención, pero después del tratamiento térmico se observó que era estable y que además incrementó su concentración. A partir de este hecho cobró interés y también se generó una propuesta estructural con base a la caracterización espectroscópica por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtenida con este estudio, se propone que corresponde a un isómero del compuesto **23**, el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**24**), pero en éste, el hidruro metálico se propone se encuentre coordinado de forma puente al enlace Os–Os que no contiene coordinada al ligante quelato, ver esquema 3.8.



Esquema 3.8 Seguimiento de reacción del calentamiento de la mezcla de los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (20) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (21).

3.5.2 Caracterización espectroscópica de los compuestos isoméricos $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})_2\text{PPh}_2\})]$ (23) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})_2\text{PPh}_2\})]$ (24).

Del seguimiento de reacción anterior se pudieron asignar algunas de las señales de los compuestos **23** y **24**, tabla 3.12, que contribuyen a formar la propuesta estructural, sin embargo, la mayoría de las señales quedan traslapadas con las del compuesto **21** y/o del disolvente debido a su baja concentración.

En el espectro de RMN de ^1H en la zona de hidruros metálicos se observan las señales dobles de dobles correspondientes al hidruro metálico en ambos compuestos, figura 3.11a, la

multiplicidad observada es debida al acoplamiento con los dos núcleos de fósforo del ligante quirral, los cuales no son equivalentes debido a la ortometalación. El aspecto de las señales es muy similar entre ellas debido a que la diferencia entre ambas estructuras es mínima, y sólo está relacionada con la posición del hidruro.

Tabla 3.12 Datos espectroscópicos de los cúmulos **23** y **24**. Obtenidos en tolueno-d₈ a t.a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) J (Hz) | δ RMN ³¹ P { ¹ H} (ppm) J (Hz) |
|-----------|---|--|
| 23 | 8.52 (ddd) (1H) (H _a) ³ J _{H-¹H} =7.8 ⁴ J _{H-¹H} =3.4 ⁵ J _{H-¹H} =1.5 -16.07 (dd) (1H) (M-H-M) ² J _{H-³¹P} =10.7 ³ J _{H-³¹P} =9.3 | 48.7 (d) P _A ² J _{P-³¹P} =13.8 40.9 (d) P _B ² J _{P-³¹P} =13.8 |
| 24 | 8.42 (ddd) (1H) (H _a) ³ J _{H-¹H} =7.8 ⁴ J _{H-¹H} =2.9 ⁵ J _{H-¹H} =1.5 -16.54 (dd) (1H) (M-H-M) ² J _{H-³¹P} =17.1 ³ J _{H-³¹P} =11.2 | 43.9 (d) P _A ² J _{P-³¹P} =16.9 35.9 (d) P _B ² J _{P-³¹P} =16.9 |

En la zona de protones aromáticos se puede identificar la señal a altas frecuencias que corresponde al hidrógeno más afectado del anillo aromático que experimenta la ortometalación, figura 3.11b; ambos átomos de hidrógeno (H_a) también se encuentran muy cercanos y con una forma muy parecida debido a la similitud entre las estructuras. El desplazamiento químico de estas señales es similar al observado para el hidrógeno en la misma posición H_a del compuesto **22**, encontrado en 8.30 ppm. Las señales de estos protones son ddd porque se puede acoplar con los protones restantes en el anillo ortometalado, cuyas señales se encuentran traslapadas y no se pueden asignar,

Para ambos compuestos se observan dos juegos de señales dobles correspondientes a dos diferentes átomos de fósforo coordinados de manera terminal, las señales a frecuencias más

bajas se asignan a los átomos de fósforo P_A , cuyo desplazamiento es similar a la señal asignada al P_A del compuesto **22**, para el cual también se propone su coordinación de forma terminal y las señales a frecuencia más alta corresponden a los átomos de fósforo P_B , cuya coordinación también se propone de forma terminal, pero debido a una mayor tensión por el anillo formado se desplazan a frecuencias mayores.

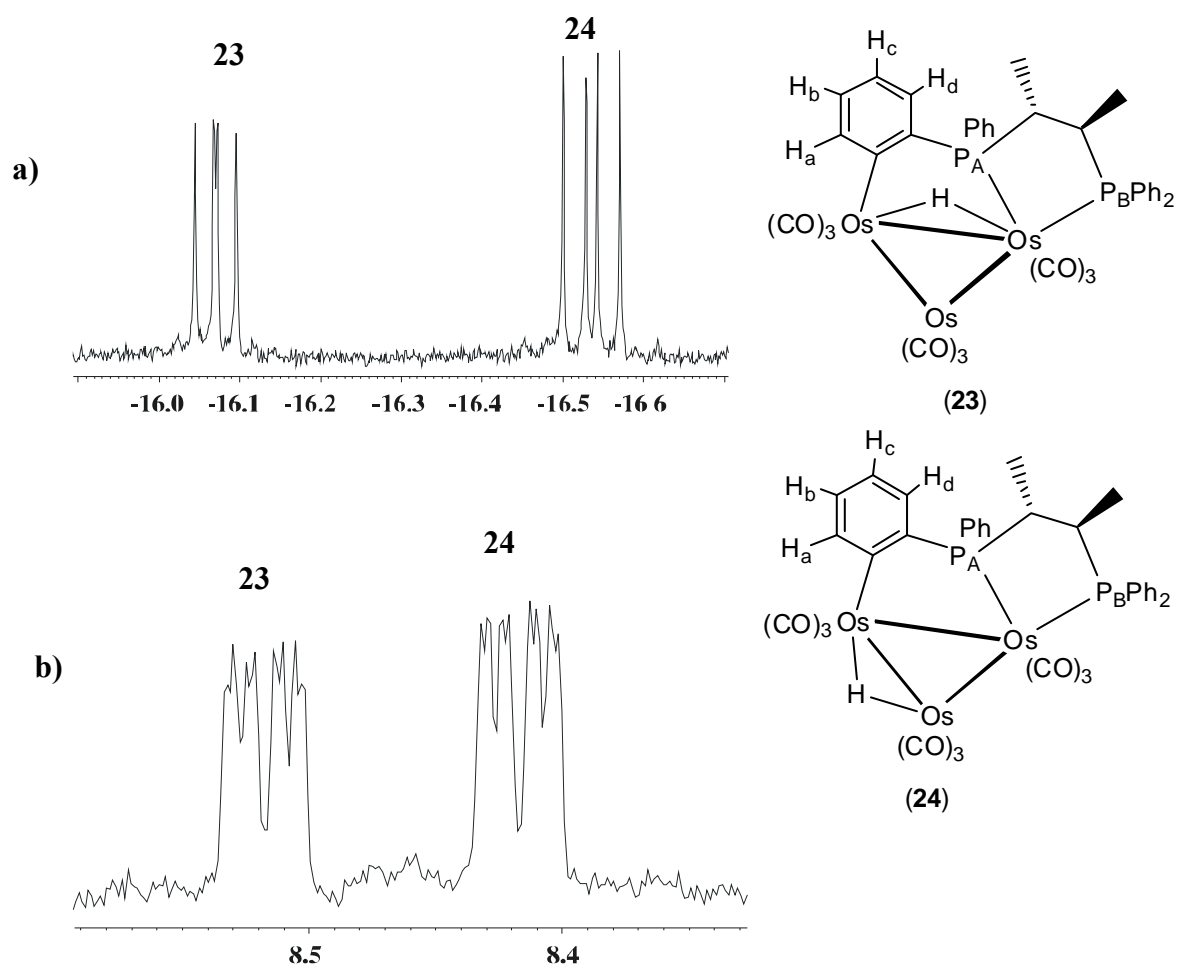
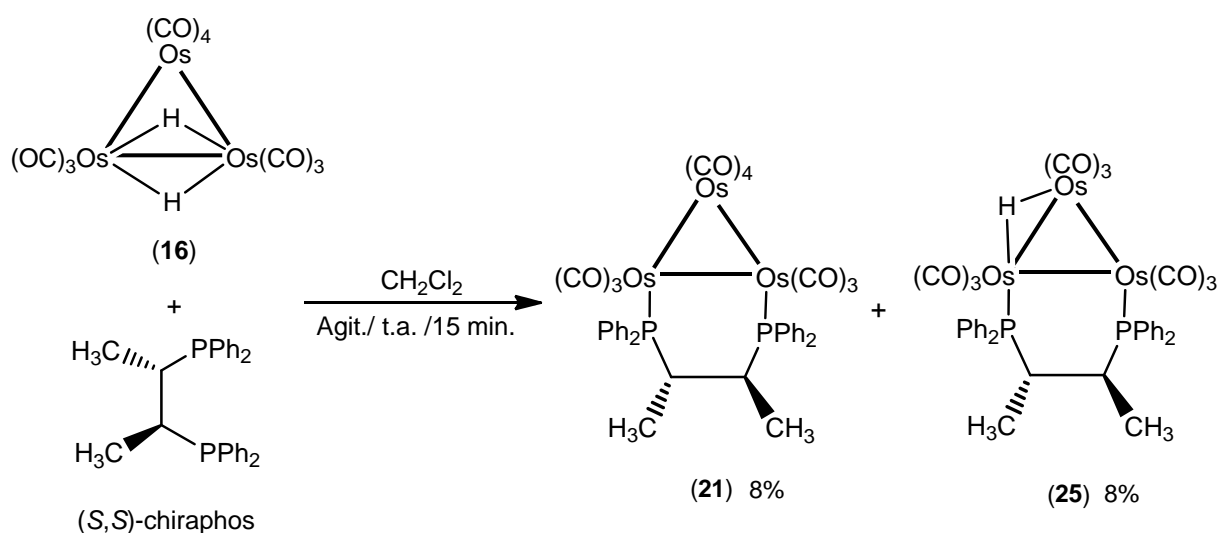


Figura 3.11. Espectro de RMN de ^1H para los compuestos **23** y **24** en tolueno- d_8 a t.a. a) en la zona de hidruros metálicos y b) en la zona de protones aromáticos.

3.6 Reactividad de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**) frente a S,S' -chiraphos.

Nuevamente se empleó el cúmulo insaturado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**) con el ligante quiral S,S' -chiraphos con el fin de lograr la coordinación de la fosfina de manera análoga al cúmulo **18**, manteniendo a los hidruros en la estructura metálica. La reacción entre el cúmulo **16** y la S,S' -chiraphos procede de manera similar a la antes mencionada para la S,S' -DIOP; se lleva a cabo a temperatura ambiente y en un periodo de tiempo muy corto, esquema 3.8, también cambia de color morado hacia amarillo conforme la reacción procede.



Esquema 3.8 Síntesis del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**25**).

Cuando la reacción ha concluido se elimina el disolvente bajo presión reducida y la mezcla se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1. Se logran ver cuatro bandas en la placa, todas ellas amarillas, de las cuales la primera no pudo ser identificada, la segunda corresponde al cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**21**), la tercer fracción tampoco fue identificada y la cuarta banda contiene el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**25**) del cual se propone su estructura con base a su caracterización espectroscópica en solución.

Particularmente de la reacción entre **16** y la S,S' -chiraphos se esperaba obtener una estructura similar a la del cúmulo **18** en la que se perdiera un CO debido a la coordinación del ligante y a

su vez se conservaran en el cúmulo ambos hidruros, pero los resultados con *S,S'*-chiraphos no estaban previstos, ya que uno de los productos que se obtiene es el complejo **21** que no contiene hidruros en la estructura y el otro derivado propuesto **25**. Este último sólo presenta un hidruro, lo que indica que la coordinación de la fosfina hace necesario eliminar a uno de los átomos de hidrógeno del cúmulo, así que las propiedades electrónicas de la fosfina podrían tener un papel importante en la generación de los productos de esta reacción, ya que en la literatura se encuentra reportada [94] la reacción de protonación del cúmulo [$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})$], cuya cadena que une a los átomos de fósforo posee la misma longitud que la que une a las unidades PPh_3 en la *S,S'*-chiraphos y de todas formas procede la reacción, permitiendo la incorporación de uno o dos hidruros a la estructura, así que la restricción por la longitud de la cadena no es el factor que evita la permanencia de ambos hidruros en los productos, sólo resta considerar el aspecto electrónico como el responsable en gran medida de la pérdida de los hidrógenos.

Los requerimientos electrónicos del cúmulo se deben satisfacer de forma más efectiva con la difosfina al grado que no son necesarios los hidruros; al ser ligantes que no compiten por la retrodonación podrían fácilmente perderse en el caso de tener un ligante con mayor densidad electrónica y que además tuviera una buena capacidad retrodonante. Es así que se puede explicar la presencia del compuesto **21** y en parte la formación de **25**, sin embargo, es necesario mencionar que **25** no es el intermediario para llegar a **21** al que sólo hay que retirarle el hidruro que le queda, ya que esta premisa se intentó corroborar mediante la agitación de **25** por tiempos prolongados o bien, con el uso del ultrasonido sin obtener en ninguno de los casos la formación de **21**, así que ambos se deben estar produciendo por diferentes mecanismos de reacción.

3.6.1 Caracterización espectroscópica de [$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})$] (**25**).

Los datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **25** se presentan en la tabla 3.13. En el espectro de RMN de ^1H , figura 3.12, se observa en la zona de grupos alifáticos una señal correspondiente a dos diferentes grupos metilo de la fosfina, así como 2 diferentes hidrógenos

de metino, y varias señales múltiples a frecuencias altas correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la difosfina.

Tabla 3.13 Datos espectroscópicos del cúmulo **25**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) J (Hz) | δ RMN ³¹ P{ ¹ H} (ppm) J (Hz) |
|-----------|---|---|
| 25 | 0.64 (dd) (AB ₃ X) (3H) (CH _{3B}) $^3J_{H-^{31}P(B)}^1 = 14.3$ $^3J_{H-H}^1 = 7.0$ 0.88 (dd) (AB ₃ X) (3H) (CH _{3A}) $^3J_{H-^{31}P(A)}^1 = 14.2$ $^3J_{H-H}^1 = 7.0$ 2.87 (dc) (AB ₃ X) (1H) (CH _B) $^2J_{H-^{31}P(B)}^1 = 26.4$ $^3J_{H-H}^1 = 7.0$ 3.03 (dc) (AB ₃ X) (1H) (CH _A) $^2J_{H-^{31}P(A)}^1 = 26.4$ $^3J_{H-H}^1 = 7.0$ 7.35 (m) (2H) (Ph) 7.48 (m) (12H) (Ph) 7.60 (m) (4H) (Ph) 7.72 (m) (2H) (H _o) -12.20 (dd) (1H) (M-H-M) $^2J_{H-^{31}P(A)}^1 = 37.4$ Hz $^3J_{H-^{31}P(B)}^1 = 2.2$ Hz | 21.5 (d) P _A $^3J_{P-^{31}P}^{31} = 6.0$ 18.3 (a) P _B |

En el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se observan dos señales correspondientes a dos diferentes átomos de fósforo coordinados de manera terminal en el complejo; la señal a frecuencia baja se asigna al átomo de fósforo P_B y la señal a frecuencia alta corresponde al átomo de fósforo P_A, ambos átomos de fósforo se propone se coordinen de forma terminal con un desplazamiento intermedio entre los encontrados para el complejo puente **21** y el complejo quelato propuesto **20**. Se observa que la señal asignada al átomo de fósforo que se encuentra a dos enlaces del hidruro presenta acoplamiento con el otro núcleo de ³¹P{¹H}, mientras que la otra señal se observa como señal ancha.

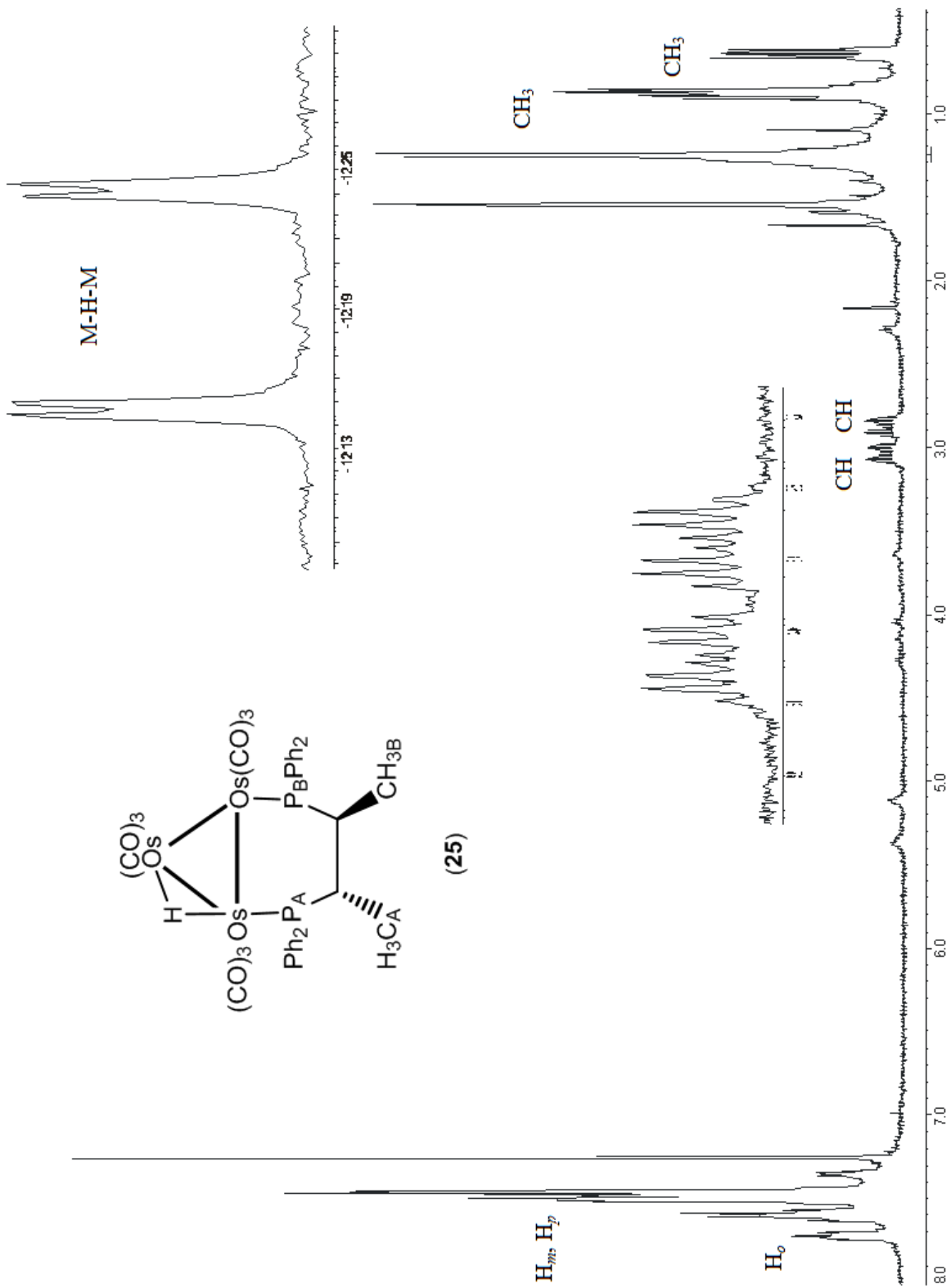


Figura 3.12. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **25** en CDCl_3 a t. a.

3.7 Estudios de reactividad del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**21**).

3.7.1 Estudio térmico del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**21**).

El tratamiento térmico que recibió el cúmulo **21** se limitó al calentamiento de la mezcla de isómeros **20** y **21** en donde se pudo observar que a pesar de que se prolongó el calentamiento de reflujo de tolueno hasta por tres horas, el isómero puente no es afectado de manera importante por este proceso. Sin embargo el cúmulo quelato **20** en el proceso es transformado irreversiblemente al derivado termodinámicamente más estable **21**, y en el proceso se forma el compuesto fosfuro de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**22**).

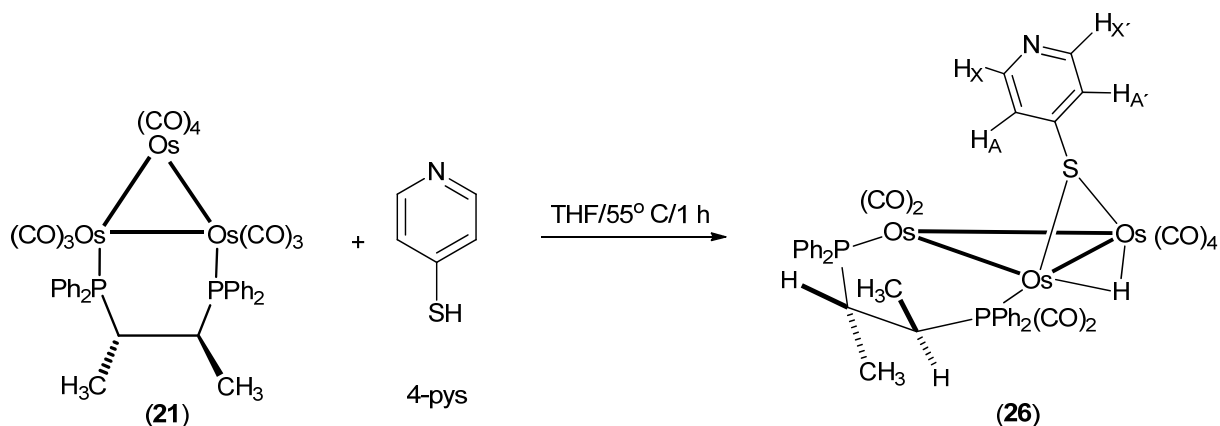
3.7.2 Hidrogenación térmica del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**21**).

Debido a lo interesante del derivado formado en la reacción entre el dihidruro de osmio y el ligante *S,S'*-chiraphos se buscó sintetizarlo a partir de la hidrogenación del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**21**) en calentamiento de tolueno, pero la caracterización en solución del crudo de reacción mostró una elevada descomposición del cúmulo de partida; la formación de una especie que posiblemente contenga un hidruro coordinado de manera puente hacia el mismo enlace Os-Os que contiene a la fosfina, misma que se atribuye a la existencia de una señal triple en -10.25 ppm y cuya ${}^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}}$ es de 8.8 Hz, y la completa ausencia del complejo buscado, así que se puede concluir que la formación de la especie $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\text{-chiraphos})]$ sólo se da a partir del cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**) y no necesariamente procede del cúmulo **21**, quizá porque tiene una barrera energética muy alta o porque la deficiencia electrónica lo vuelve inestable a determinadas condiciones.

3.7.3 Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**21**) con 4-pyS.

Nuevamente se emplearon las condiciones utilizadas para la reacción análoga con el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (**15**) con el ligante 4-pyS, por lo cual, se llevó a cabo la reacción en reflujo de THF durante 1 hora, como se muestra en el esquema 3.9. El disolvente se elimina bajo presión reducida y se observa mediante CCF que la reacción procedió con muy

bajo rendimiento para dar el compuesto propuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**26**), la mayoría del compuesto **21** permanece sin reaccionar.



Esquema 3.9 Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**) y el ligante 4-pyS.

3.7.3.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**26**).

La estructura del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**26**) se propone con base a su caracterización espectroscópica en solución mediante RMN de ¹H y ³¹P{¹H} y por comparación con complejos similares que se han preparado en el grupo de investigación [93]. En la tabla 3.14 se muestran los datos obtenidos de RMN de ¹H y ³¹P{¹H}. En el espectro de RMN de ¹H se observan las señales para los anillos aromáticos de la fosfina, así como los hidrógenos del sistema AA'XX' del anillo de piridina, también se observan 2 señales correspondientes a dos diferentes tipos de CH y CH₃ del ligante difosfina.

En la figura 3.13 se muestra la zona de hidruros metálicos del espectro de RMN de ¹H del compuesto **26**, en donde, a frecuencias bajas se encuentra una señal doble de dobles en -16.71 ppm que integra para un protón y corresponde a un hidruro metálico que se acopla a dos átomos de fósforo con un ambiente químico y magnético diferentes. En el espectro de RMN de ³¹P{¹H} se observan dos señales dobles que presentan un acoplamiento entre sí con un valor de 11 Hz y corresponden a los dos átomos de fósforo no equivalentes de la fosfina en el

compuesto. De esta forma se propone que el ligante 4-pyS y el ligante hidruro se encuentren coordinados de forma puente al mismo enlace Os–Os y este es uno de los enlaces que no contiene a la difosfina coordinada.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|-----------|--|--|--|
| | J (Hz) | | |
| 26 | 0.74 (dd) (AB_3X) (3H) (CH_3) $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 13.7$ $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$ 0.84 (dd) (AB_3X) (3H) (CH_3) $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 13.2$ $^3\text{J}_{\text{H}-\text{H}} = 6.8$ 2.03 (m) (AB_3X) (1H) (CH) 2.74 (m) (AB_3X) (1H) (CH) 7.27 (2H) ($\text{H}_{\text{AA}'}$) $\text{J}_{\text{AA}'} = 4.9$, $\text{J}_{\text{XX}'} = 2.0$ J_{AX} , $\text{J}_{\text{A}'\text{X}'} = 6.4$ | 7.42 (m) (16H) (Ph) 7.76 (m) (4H) (H_o) 8.56 (2H) ($\text{H}_{\text{XX}'}$) -16.75 (dd) (1H) (M–H–M) $^2\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 11.0$ $^2\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 7.8$ | 27.5 (d) $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 11.0$ 17.2 (d) $^3\text{J}_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 11.0$ |

Tabla 3.14 Datos espectroscópicos del cúmulo **26**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a. (s) simple, (d) doble, (dd) doble de dobles, (m) múltiple.

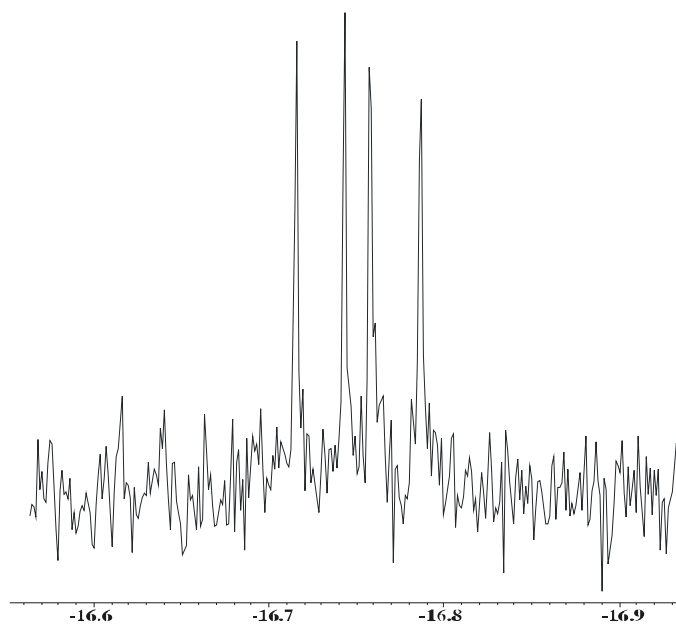
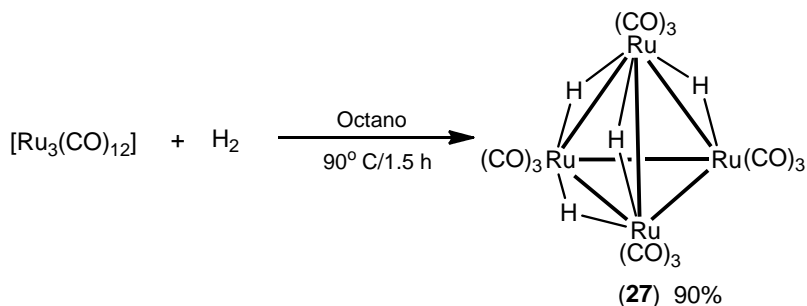


Figura 3.13. Espectro de RMN de ^1H en la zona de hidruros metálicos para el compuesto **26** en CDCl_3 a t. a.

CAPÍTULO IV

Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ frente a las fosfinas quirales S,S' -DIOP y S,S' -chiraphos.

Es este capítulo se hace referencia a los estudios de reactividad de las disfosfinas quirales S,S' -DIOP y S,S' -chiraphos con el cúmulo tetranuclear de rutenio $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**), mismo que es sintetizado de acuerdo al procedimiento previamente descrito en la literatura [58], esquema 4.1. Se presenta la caracterización espectroscópica en solución de los derivados $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (**28**), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (**29**), $[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})\}_2]$ (**30**), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (**31**), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-}S,S'\text{-chiraphos})]$ (**32**), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$ (**33**), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$ (**34**) y $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (**35**).

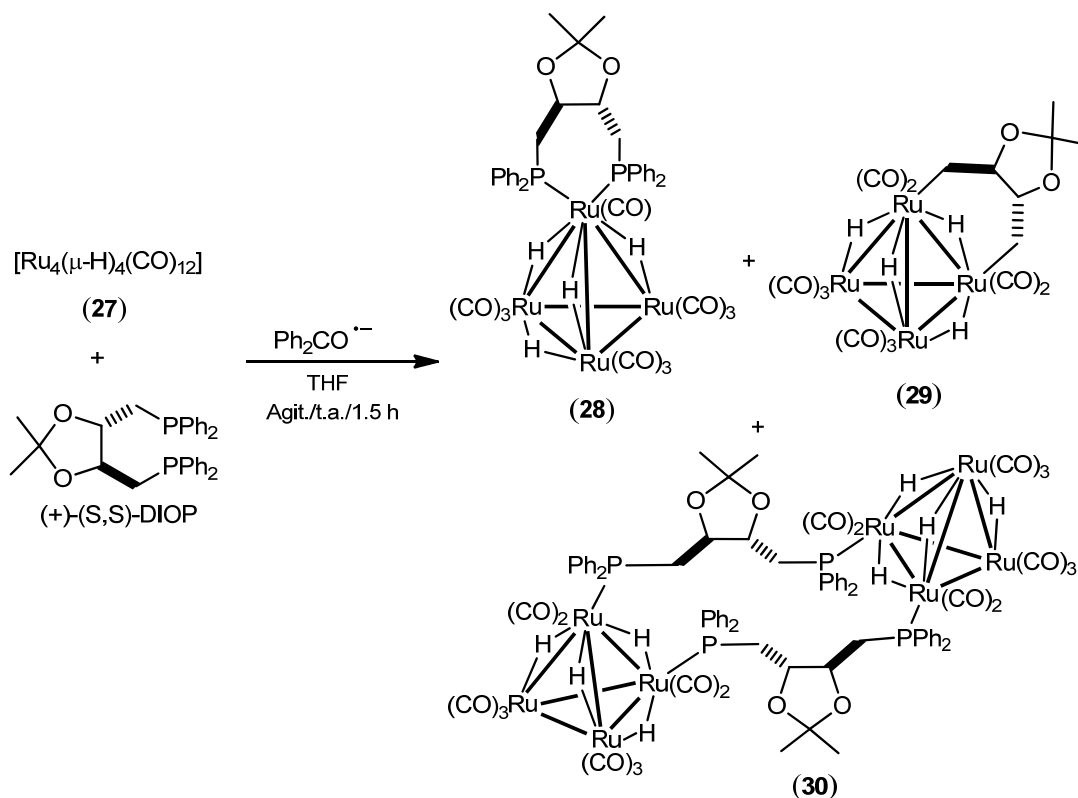


Esquema 4.1 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**).

4.1 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (27**) frente a S,S' -DIOP en presencia del catalizador Ph_2CO^- : método catalítico.**

Este tipo de activación también es adecuado emplearlo con el cúmulo tetranuclear $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) ya que genera pocos derivados sustituidos y es de fácil manipulación, así que se llevó a cabo la reacción del cúmulo **27** y la fosfina S,S' -DIOP en THF, en presencia

del catalizador Ph_2CO^- a temperatura ambiente y en agitación por 15 minutos; el cambio de color amarillo a rojo intenso es indicativo de la coordinación del ligante, esquema 4.2.



Esquema 4.2 Síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (28), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (29) y $[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})\}_2]$ (30).

Cuando la reacción se ha completado, se evapora el disolvente mediante presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se pudieron aislar cuatro fracciones y se encontró el ligante sólo en tres de ellas. La primera fracción contiene un compuesto que resultó ser inestable en solución y se descompone, razón por la cual no fue posible llevar a cabo su caracterización. Las siguientes dos fracciones de color naranja corresponden a los cúmulos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (28) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (29) y corresponden a los compuestos de sustitución en donde el ligante se encuentra coordinado de forma quelato y puente al cúmulo tetranuclear respectivamente. La cuarta fracción de color amarillo intenso corresponde al dímero $[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})\}_2]$ (30) en el que dos cúmulos tetranucleares se unen a través de dos ligantes quirales que forman dos puentes entre ellos. Estos productos fueron identificados

por su caracterización espectroscópica en solución por IR y RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y por comparación con lo descrito en la literatura para los compuestos similares [80].

4.1.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (**28**).

Los datos observados en el espectro de IR para la vibración del enlace C–O de los carbonilos metálicos se encuentran reportados en la tabla 4.1 Se puede observar que todos corresponden a carbonilos terminales, además hay numerosas bandas lo que está indicando que el compuesto presenta baja simetría. Debido a la baja concentración de las muestras obtenidas y a su inestabilidad en solución sólo fue posible adquirir los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto; los datos se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.1 Datos de IR para la zona de carbonilos metálicos del compuesto **28**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| 28 | 2092(m), 2086(m), 2053(f), 2026(f), 2004(f), 1980(h), 1957(h) |

Tabla 4.2 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{31}P del cúmulo **28**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) |
|-----------|--|--|
| 28 | 1.03 (s) (6H) (CH_3) 2.25 (m) (2H) (CH_{2a}) 2.42 (m) (2H) (CH_{2b}) 3.60 (m) (2H) (CH_c) 7.42 (m) (20H) (Ph) -17.48 (d) (4H) (M–H–M) $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 3.9$ | 27.7 (s) |

En el espectro de RMN de ^1H de **28**, se observó un juego de señales correspondientes a la fosfina coordinada; una señal para los 2 grupos metilo, la señal correspondiente al metino CH_c y las dos señales de los protones diastereotópicos del metileno (CH_{2a} y CH_{2b}). Estas señales se observan anchas y múltiples por lo que no se pudieron medir sus constantes de acoplamiento, de la misma forma en la zona de protones aromáticos se encuentran traslapadas las señales

para los hidrógenos *orto*, *meta* y *para* de los anillos aromáticos de la difosfina. Estas observaciones indican que en solución el compuesto tiene un comportamiento dinámico y su rápido movimiento no permite obtener señales finas para determinar los patrones de acoplamiento. A frecuencias bajas se ve una señal doble correspondiente a los cuatro hidruros metálicos del cúmulo. Cabe mencionar que es común encontrar en los reportes de la literatura [59,63] que los hidruros en los cúmulos tetranucleares de rutenio no se encuentran fijos en una posición, sino que se mueven a través de toda la estructura metálica y este podría ser el factor que obliga a que el ligante fluctúe entre diferentes ambientes magnéticos impidiendo la definición completa de su acoplamiento.

En el espectro de RMN de $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal simple lo que indica que los dos núcleos de fósforo son equivalentes porque sus ambientes químicos y magnéticos son iguales.

4.1.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (29).

Los datos observados en el espectro de IR para la vibración del enlace C–O de los ligantes CO del cúmulo se encuentran en la tabla 4.3. Se observan siete bandas que corresponden a carbonilos terminales, el número de bandas indica una baja simetría del sistema. Al comparar estos datos con los reportados previamente para el enantiómero $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-R,R}'\text{-DIOP})]$ se observa una gran similitud entre los complejos

También para este complejo sólo se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ debido a la baja concentración de la muestra y los datos se encuentran en la tabla 4.4. En el espectro de RMN de ^1H se observan las señales correspondientes al ligante quiral coordinado. Para este cúmulo las señales son anchas y tampoco es posible detectar su multiplicidad y sus constantes de acoplamiento respectivas. En la zona de hidruros metálicos se encuentra una señal múltiple y ancha que corresponde a los cuatro hidruros de la molécula, de la misma forma que en el complejo anterior esta también presenta fluxionalidad, tanto en el ligante como en los hidruros y es por eso que se obtienen de esa forma las señales en el espectro.

Tabla 4.3 Datos de IR para la zona de carbonilos metálicos del compuesto **29**. * [80] En CH₂Cl₂,

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm ⁻¹) |
|--|---|
| 29 | 2072(f, h), 2052(mf), 2022(f), 2007(f), 1986(a), 1956(a), 1935(a) |
| [Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₁₀ (μ-κ ² -R,R'-DIOP)]* | 2074 (f), 2055 (mf), 2016 (f, a) 1992 (m, a) 1951 (d), 1934 (d) |

Tabla 4.4 Datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ³¹P del cúmulo **29**. Obtenidos en CDCl₃ a t. a.

| Comp. | δ RMN ¹ H (ppm) J (Hz) | δ RMN ³¹ P { ¹ H} (ppm) |
|-----------|---|---|
| 29 | 1.10 (s) (6H) (CH ₃) 2.01 (m) (2H) (CH _{2a}) 2.33 (m) (2H) (CH _{2b}) 3.48 (m) (2H) (CH _c) 7.34 (m) (20H) (Ph) -17.42 (m, a) (4H) (M-H-M) | 29.3 (s) |

En el espectro de RMN de ³¹P {¹H} se observa de manera similar a **28**, una señal simple que indica la semejanza de ambientes químico y magnético para los dos núcleos del ligante. Cabe mencionar que este desplazamiento se encuentra desplazado a una frecuencia mayor que el encontrado para el isómero quelato, pero concuerda en gran medida para el reportado para el enantiómero [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₀(μ-κ²-R,R'-DIOP)] que es de 29.6 ppm y para el que está reportada la estructura de rayos-X [80].

4.1.3 Caracterización espectroscópica de [{Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-DIOP)}₂] (30).

En la tabla 4.5 se encuentran las bandas observadas en IR para la vibración del enlace C-O de los carbonilos metálicos del compuesto **30**. Se detecta un gran número de bandas, lo cual es congruente con la poca simetría que presenta esta especie dimérica. En la tabla se anexan los

valores para las vibraciones de los mismos CO en el compuesto isomérico [$\{\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-R,R}'\text{-DIOP})\}_2$] previamente reportado en la literatura. La comparación permite ver que también posee un gran número de bandas en valores cercanos a los encontrados para el cúmulo **30**.

Tabla 4.5 Datos de IR para la zona de carbonilos metálicos del compuesto **19**. * [80]. En CH_2Cl_2 .

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|--|---|
| 30 | 2072(f, h), 2052(mf), 2022(f), 2007(f), 1986(a), 1956(a), 1935(a) |
| $\{\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-R,R}'\text{-DIOP})\}_2^*$ | 2071 (f), 2051 (f), 2029 (mf) 2009 (f) 1964 (d), 1945 (d) |

La caracterización en solución se hizo mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, tabla 4.6. En el espectro de RMN de ^1H de **30**, figura 4.1, se pueden identificar las señales para los 4 grupos metilo de los dos ligantes que unen a los dos cúmulos, indicativo de una baja simetría de este compuesto en solución, ya que estos grupos están muy alejados de los centros quirales o de los sitios de coordinación como para tener ambientes magnéticos diferentes. En la zona donde se ubican los metinos (CH_c) y protones diaterotópicos del metileno (CH_{2a} y CH_{2b}), nuevamente existen varios juegos de señales en los que se identifican las relaciones entre ellos mediante experimentos en 2D COSY y NOESY. Las señales correspondientes a los 40 protones aromáticos quedan traslapadas y se observan múltiples y anchas. Por último, para los 8 hidruros de los dos cúmulos se observan a frecuencias bajas cuatro señales, la señal en -17.66 ppm es múltiple y la señal en -16.74 ppm es ancha lo que indica la movilidad de los hidruros sobre la superficie metálica, por lo que no se logran resolver los acoplamientos entre ellos y con los núcleos de fósforo.

Tabla 4.6 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{31}P del cúmulo **30**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--|
| | J (Hz) | | |
| 30 | 0.98 (s) (CH_3) | 7.52 (m) (Ph) | 16.6 (s) |
| | 1.05 (s) (CH_3) | -17.66 (m) (M-H-M) | 23.2 (s) |
| | 1.43 (s) (CH_3) | -17.38 (s) (M-H-M) | 24.5 (s) |
| | 1.55 (s) (CH_3) | -16.90 (d) (M-H-M) | 26.4 (s) |
| | 2.47 (m) (CH_{2a} (2)) | -16.74 (a) (M-H-M) | |
| | 2.54 (m) (CH_{2a} (I)) | | |
| | 2.54 (m) (CH_{2b} (2)) | | |
| | 2.84 (m) (CH_{2a} (2)) | | |
| | 2.95 (m) (CH_{2b} (I))1 | | |
| | 3.02 (m) (CH_{2a} (I))1 | | |
| | 3.38 (m) (CH_{2b} (2)) | | |
| | 3.47 (m) (CH_{2b} (I))1 | | |
| | 3.80 (m) (CH_c (2)) | | |
| | 4.23 (m) (CH_c (I))1 | | |
| | 4.32 (m) (CH_c (2)) | | |
| 4.63 (m) (CH_c (I))1 | | | |

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, figura 4.2, se observan cuatro señales para cada uno de los átomos de fósforo de los dos ligantes bidentados, evidenciando que todos los núcleos poseen un ambiente químico y magnético diferente. Esto se puede deber a que cuando las difosfinas se unen a los dos cúmulos, pueden ocupar posiciones axiales o ecuatoriales sobre los centros metálicos.

Con esta información se propone que en solución deben existir dos isómeros del dímero metálico, ya que en general, la mayoría de los cúmulos tetranucleares con hidruros de rutenio presentan un comportamiento dinámico y consiste principalmente en el intercambio de los ligantes hidruro puente a lo largo de los enlace Ru-Ru del esqueleto metálico, además de la rotación intramolecular de los grupos $\text{Ru}(\text{CO})_n\text{L}$ ($n = 1-3$) sobre los ejes C_3 del tetraedro, esquema 4.3.

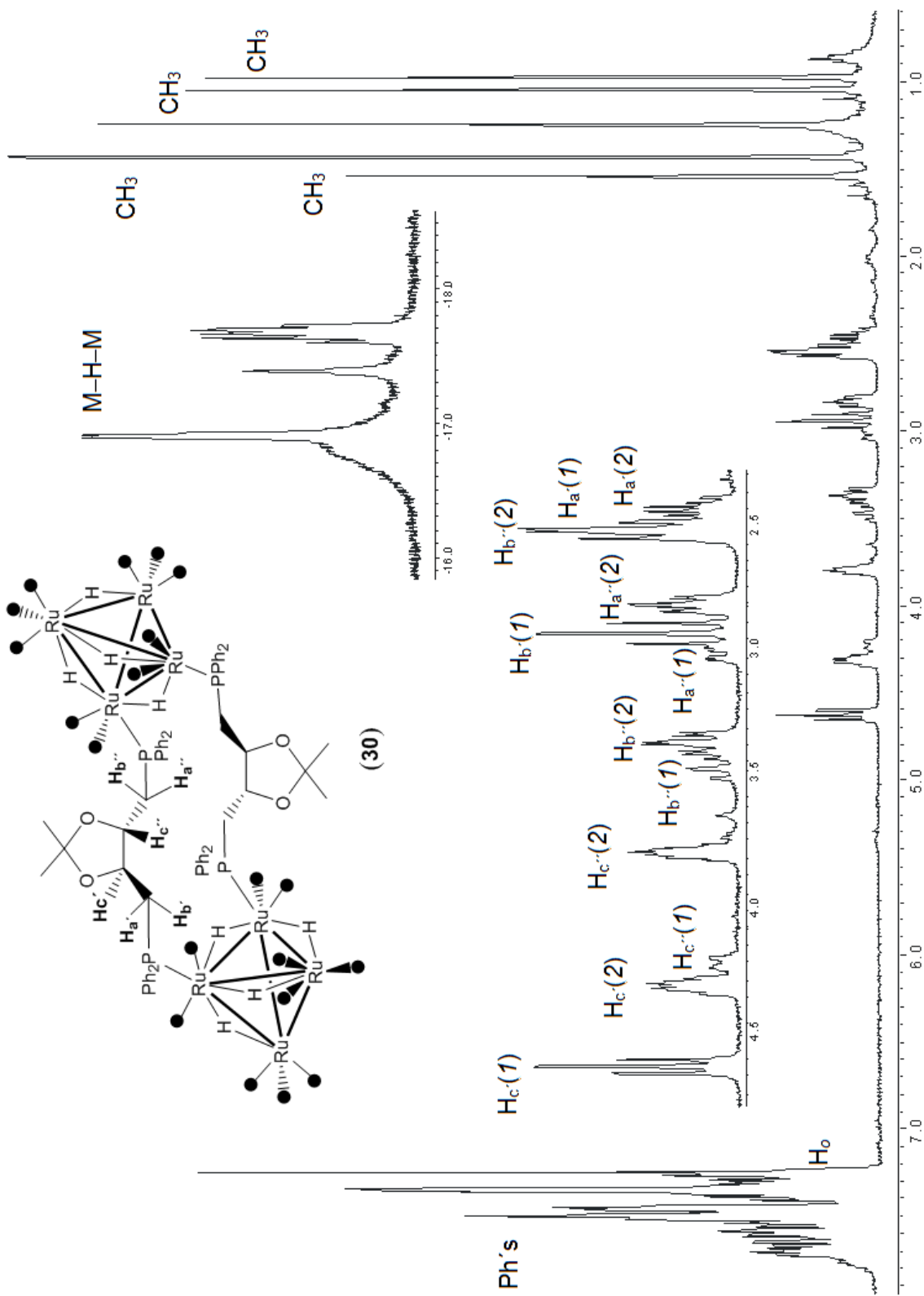


Figura 4.1. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **30** en CDCl_3 a t. a.

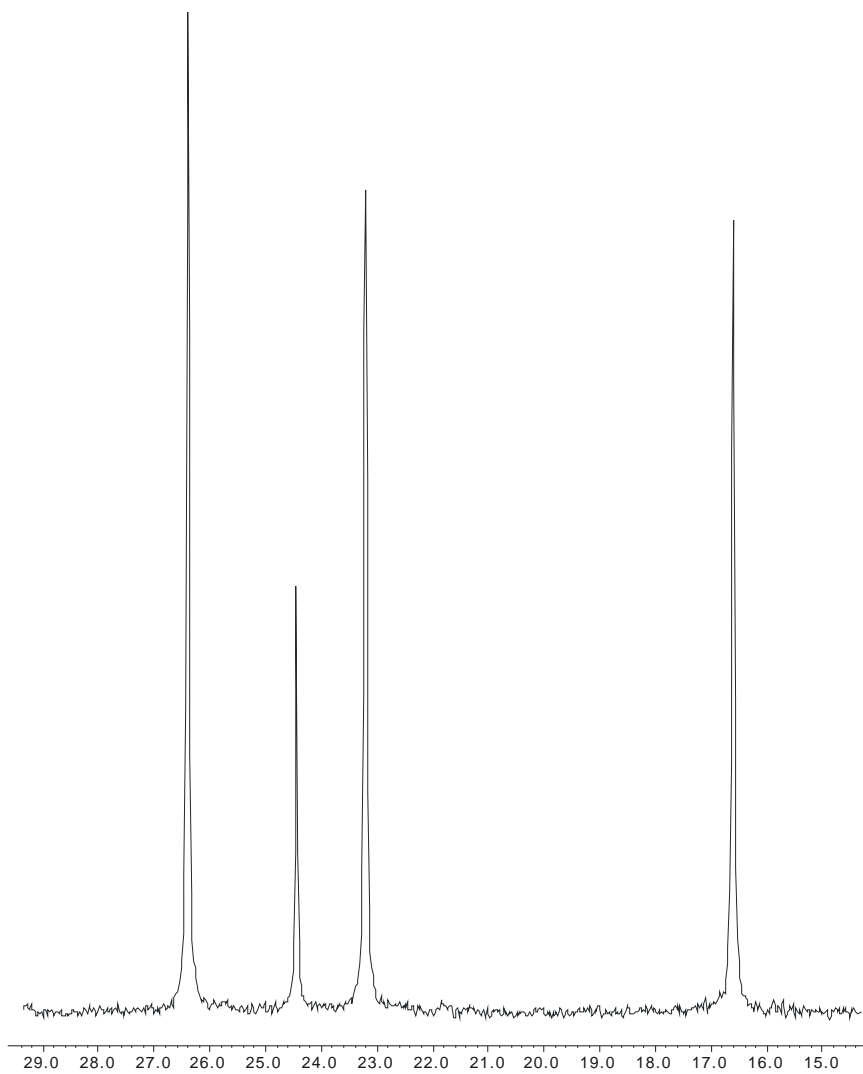
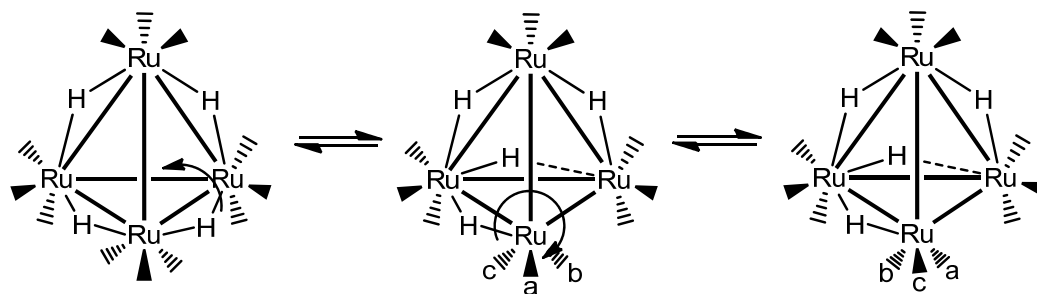


Figura 4.2. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **30** en CDCl_3 a t.a.



Esquema 4.3 Procesos dinámicos en el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ [63].

Con estos movimientos de rotación del hidruro se genera una serie de posibilidades para el cúmulo tetranuclear, y deben incrementarse para el complejo **30** puesto que hay dos cúmulos y en cada uno de ellos se están dando estos procesos. Aparentemente sólo se distinguen dos isómeros en el tiempo de la resonancia y para cada uno de ellos sólo se generan dos ambientes químicos y magnéticos diferentes lo que lleva a tener en RMN de ^1H dos juegos de protones alifáticos por cada isómero, que presentan correlación entre ellos de acuerdo al experimento en 2D COSY. En el experimento COSY, figura 4.3, se puede ver que existen dos isómeros, etiquetados como 1 y 2, a su vez en cada isómero se generan dos ambientes magnéticos no equivalentes, por lo que los diferentes átomos de hidrógeno metino (H_c), metileno (CH_{2a} y CH_{2b}) se etiquetaron como a' , b' y c' y como a'' , b'' y c'' y pertenecen a la contraparte magnética de un mismo isómero. y que en total generarían los cuatro juegos observados y de igual modo, en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sólo dos de las cuatro señales pertenecen a un isómero y las otras dos corresponden al otro isómero.

De acuerdo a las integrales y las intensidades relativas de las señales tanto en RMN de ^1H como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, estos isómeros tienen poblaciones diferentes con una proporción de 54:46, sugiriendo la existencia de un isómero mayoritario a temperatura ambiente, sin embargo, no se tiene mayor evidencia para proponer a que isómeros corresponderían las señales observadas.

4.2 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (27) frente a S,S' -chiraphos en presencia de Me_3NO : método químico.

Se empleó el método de activación química para que a través del óxido de trimetilamina se promoviera la pérdida de carbonilos del cúmulo tetranuclear y así generar los sitios vacantes para coordinar a la difosfina S,S' -chiraphos. Para el caso de los cúmulos tetranucleares no es necesario sintetizar un derivado activado como se hace con los cúmulos trinucleares, así que la reacción procede *in situ*, la única restricción es que no es estequiométrica en los equivalentes del Me_3NO , ya que sólo es necesario agregar una proporción menor a un equivalente para lograr la activación.

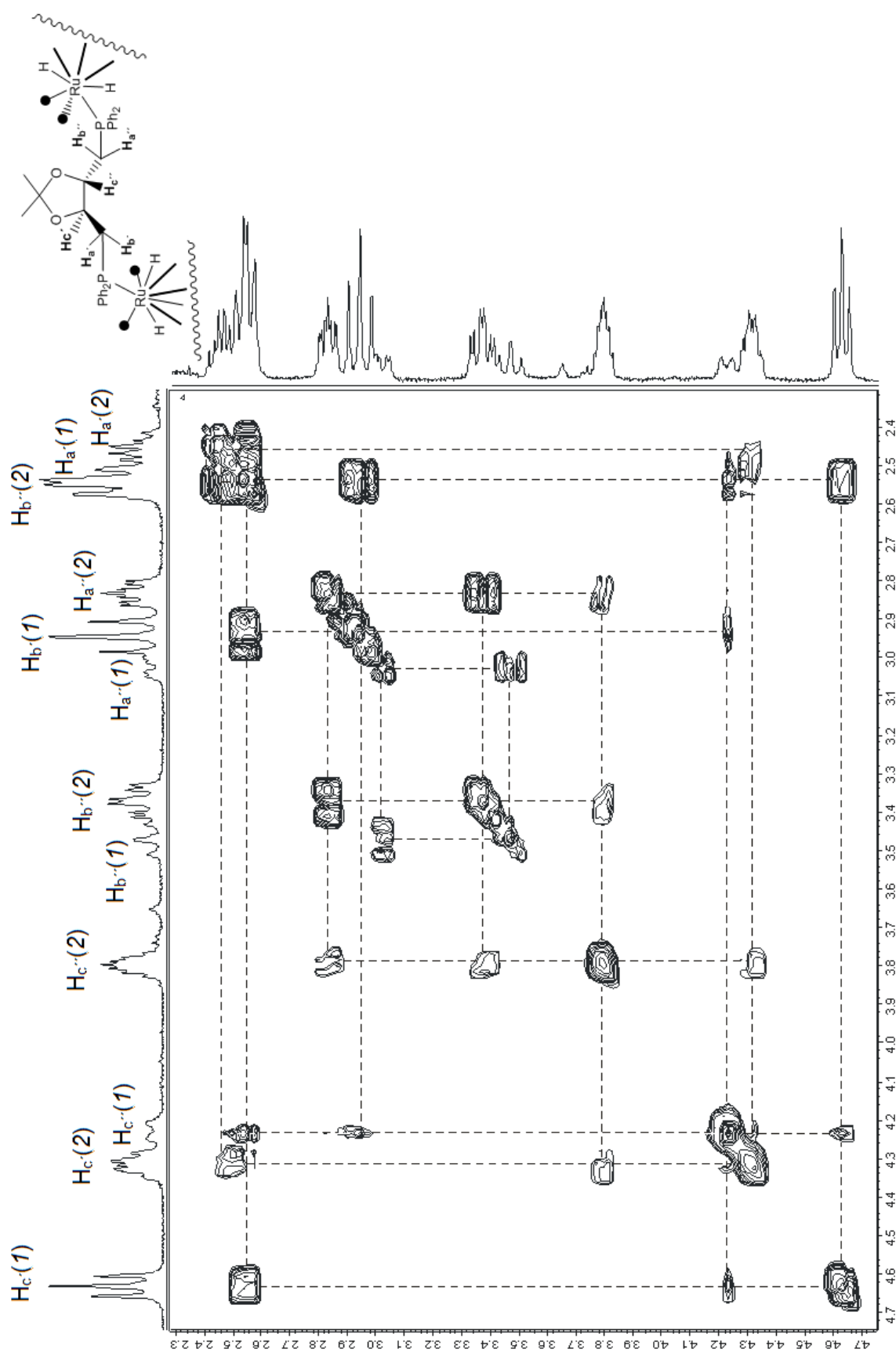
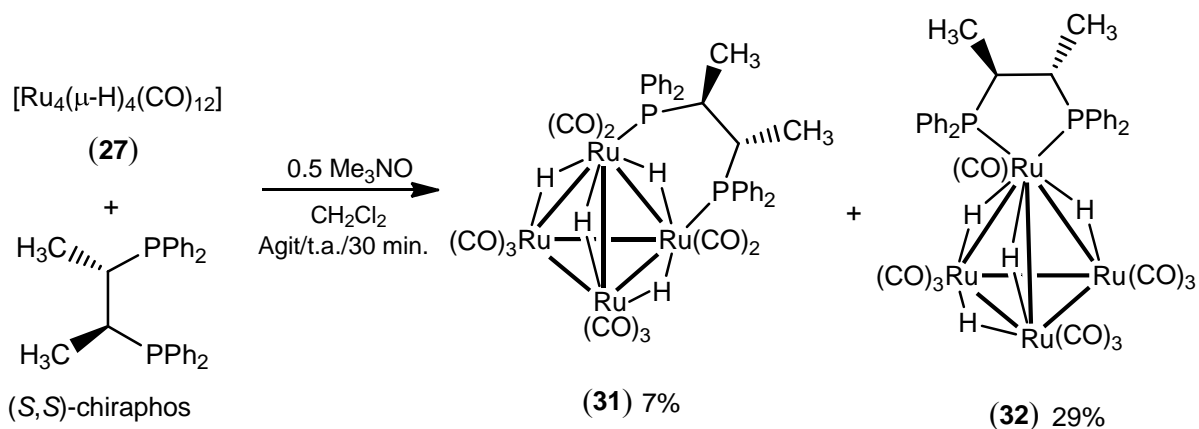


Figura 4.3. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **30** en CDCl_3 a t. a.

Esta reacción procede a temperatura ambiente a diferencia del cúmulo trinuclear de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ que se lleva a cabo a -78°C . Para esta síntesis se empleó una relación cúmulo: Me_3NO anhidro de 1:0.5 y con un equivalente de ligante quiral en solución de CH_2Cl_2 se deja agitar durante media hora, esquema 4.4.



Esquema 4.4 Síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (31) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (32), por activación química.

Es fácil detectar el cambio de color durante la reacción que va del amarillo hacia el rojo; una vez terminado el tiempo se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se separa mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se aislaron cuatro fracciones, de las cuales la segunda contenía dos complejos con el ligante coordinado, así que se purificó nuevamente esta fracción y se separaron dos fracciones que fueron suficientemente estables para ser analizadas. Como primer fracción se identifica al derivado $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (31) con un rendimiento bajo, en donde se propone que la fosfina se ha coordinado de manera puente hacia el cúmulo metálico, en la segunda fracción se aísla al complejo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (32) que resulta ser el isómero quelato y que se genera con rendimiento moderado. Estas propuestas se hacen con base a su caracterización espectroscópica en solución y por comparación con lo ya descrito en la literatura para sistemas similares [60,63].

4.2.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-chiraphos})]$ (**31**).

El estudio por IR del cúmulo **31** permite encontrar las bandas para la vibración del enlace C–O de los carbonilos metálicos, mismos que se presentan en la tabla 4.7. Como en los casos anteriores es posible identificar un gran número de bandas para ligantes terminales, lo que indica poca simetría del complejo.

Tabla 4.7 Datos de IR para la zona de carbonilos metálicos del compuesto **31**

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|--|
| 31 | 2070 (f), 2041 (f, a), 2017 (f, a), 1997(f, a), 1994 (f), 1977 (f), 1939 (h) |

La caracterización en solución se hizo mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, misma que se encuentra en la tabla 4.8. En el espectro de RMN de ^1H de **31**, figura 4.4, se pueden observar las señales correspondientes a la disfosfina coordinada. Debido a la poca simetría del cúmulo se observan las señales para los dos grupos metilo, los dos metinos los cuales deben tener ambientes magnéticos diferentes; en la zona de protones aromáticos se ven las señales múltiples para los grupos fenilo de la fosfina. A frecuencia bajas, partes negativas se encuentran dos señales para los cuatro hidruros metálicos presentes en el cúmulo, una de ellas bastante ancha indicativo de un proceso dinámico en los hidruros, la otra múltiple, cuyas constantes de acoplamiento no se resuelven debido al movimiento de los protones y porque a su vez se debe estar acoplando con los dos núcleos de fósforo del ligante coordinado. Las integrales de las señales no fue medida debido a la forma de éstas y al proceso antes mencionado.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se ven dos señales dobles en donde cada una corresponde a un núcleo de fósforo de la fosfina coordinada hacia la especie metálica tetranuclear; al tener ambientes químicos y magnéticos diferentes dichos núcleos se acoplan entre ellos a través de tres enlaces. De acuerdo a su desplazamiento se propone que sea el derivado con la fosfina coordinada de manera puente.

Tabla 4.8 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{31}P del cúmulo **31**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz) |
|-----------|---|--|
| 31 | 0.51 (dd) (3H) (CH_3) $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 17.6$ 0.58 (dd) (3H) (CH_3) $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 17.6$ 2.64 (m) (1H) (CH) 3.00 (m) (1H) (CH) 7.48 (m) (16H) (Ph) 7.86 (m) (2H) H_o 7.94 (m) (2H) H_o -17.00 (a) (M-H-M) -17.77 (m) (M-H-M) | 53.5 (d) $^3J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 20.8$ Hz 47.6 (d) $^3J_{^{31}\text{P-}^{31}\text{P}} = 20.8$ Hz |

4.2.2 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**32**).

En la tabla 4.9 se reportan los datos de IR para la vibración del enlace C–O para los diez carbonilos metálicos del cúmulo **32**. Se puede observar el mismo número de bandas que las observadas en el isómero **31**. Todos estos ligantes se encuentran en posición terminal.

Tabla 4.9 Datos de IR para la zona de carbonilos metálicos del compuesto **32**.

| Compuesto | IR ν_{CO} (cm^{-1}) |
|-----------|--|
| 32 | 2070 (f), 2037 (f, a), 2014 (f, a), 1998(f, a), 1994 (f), 1976 (f), 1948 (h) |

La caracterización de **32** en solución se hizo mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y los datos se encuentran en la tabla 4.10. En el espectro de RMN de ^1H , se observaron las señales correspondientes al ligante quiral coordinado, la asimetría del cúmulo es responsable de producir más señales en el espectro y es por eso que ahora se pueden diferenciar cada CH y CH_3 ya que cada uno posee un ambiente químico y magnético diferente. A frecuencias altas se

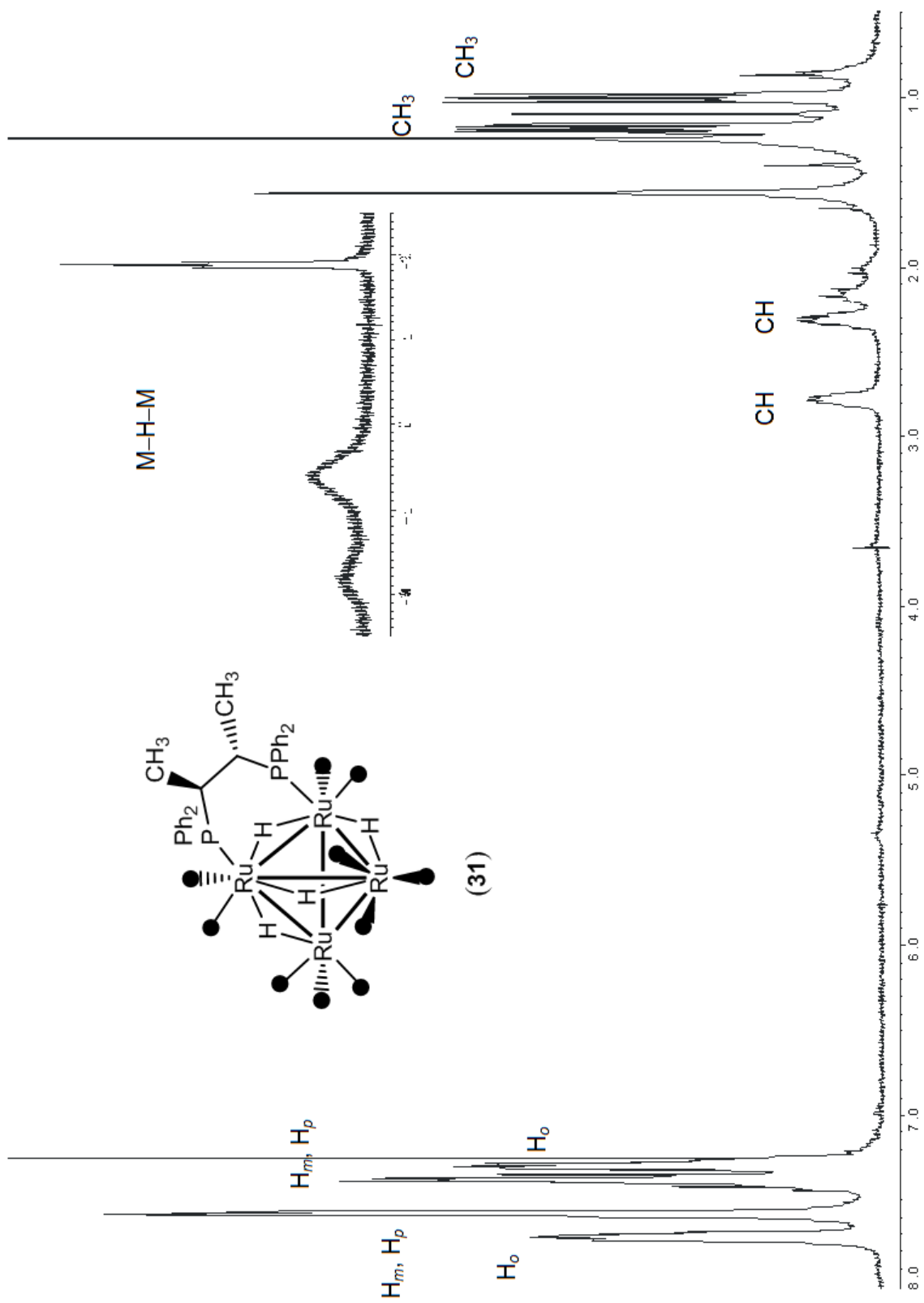


Figura 4.4. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **31** en CDCl_3 a t. a.

Tabla 4.10 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{31}P del cúmulo **32**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|-----------|---|--|--|
| | J (Hz) | | |
| 32 | 1.00 (dd) (3H) (CH_3) $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 13.2$ | 7.30 (m) (4H) H_o | 65.7 (m, a) 72.1 (d) $^2J_{\text{P-}^{31}\text{P}} = 24.2$ |
| | 1.18 (dd) (3H) (CH_3) $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 12.1$ | 7.38 (m) (6H) H_m, H_p | |
| | 2.31 (m) (1H) (CH) | 7.58 (m) (6H) H_m, H_p | |
| | 2.79 (m) (1H) (CH) | 7.71 (m) (4H) H_o | |
| | | -15.17 (a) (M-H-M) | |
| | | -16.39 (a) (M-H-M) | |
| | | -18.89 (m) (M-H-M) | |

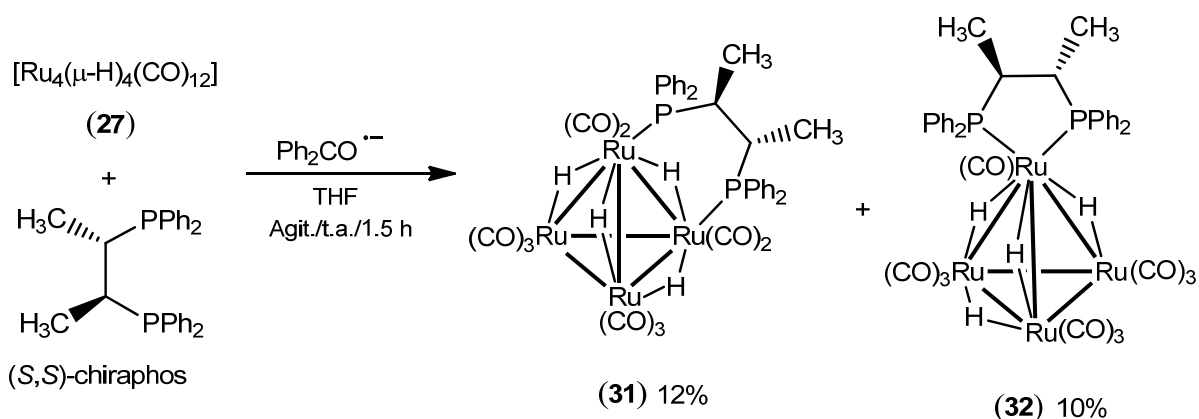
encuentran varias señales múltiples, correspondientes a los protones aromáticos de la difosfina. A frecuencias bajas se identifican tres señales correspondientes a los cuatro hidruros del cúmulo, que de nueva cuenta son anchas debido a la fluxionalidad de éstos.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observaron dos señales correspondientes a dos diferentes núcleos de fósforo, es posible que debido al movimiento del ligante, se generen ambientes químicos y magnéticos diferentes alrededor de los núcleos; estos se acoplan entre ellos a tres enlace, pero sólo en una de las señales es posible medir la constante de este acoplamiento, en la otra señal la constante no se define, ya que es muy ancha para observarla. De acuerdo al desplazamiento químico en el que aparecen las señales se propone que el cúmulo **32** contiene a la difosfina coordinada de manera quelato, ya que el anillo de cinco miembros produce una desprotección en el átomo de fósforo.

4.3 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) frente a *S,S'*-chiraphos en presencia del catalizador Ph_2CO^- : método catalítico.

Este método de activación también fue ensayado para esta reacción de síntesis, pero los resultados no mejoraron respecto al método de activación con óxido de trimetilamina, pues los rendimientos muestran que los derivados metálicos con la difosfina coordinada son menos favorables que los productos de descomposición. Esta reacción se llevó a cabo en THF

empleando el catalizador que se sintetiza de acuerdo a lo descrito en la literatura [37]. El tratamiento del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con el radical aniónico $\text{Ph}_2\text{CO}^{\cdot -}$ hace que la solución pase del amarillo hacia el rojo y después de la incorporación de la fosfina se intensifica esta coloración llegando hasta el vino en cuestión de minutos, las condiciones de reacción se muestran en el esquema 4.5. Terminada la reacción, se retira el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purifica mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se recuperan cuatro fracciones, de las cuales la primera y tercera se encontraban en trazas y no fueron caracterizadas, la segunda contenía la mezcla de los isómeros **31** y **32**, encontrándose que el derivado metálico con la fosfina coordinada de manera puente es el mayoritario en una relación 5:4 y la cuarta fracción que fue la más intensa y se encontraba conformada por los productos de descomposición de la reacción.



Esquema 4.5 Síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S\text{-DIOP})]$ (**31**) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S\text{-chiraphos})]$ (**32**), por activación catalítica.

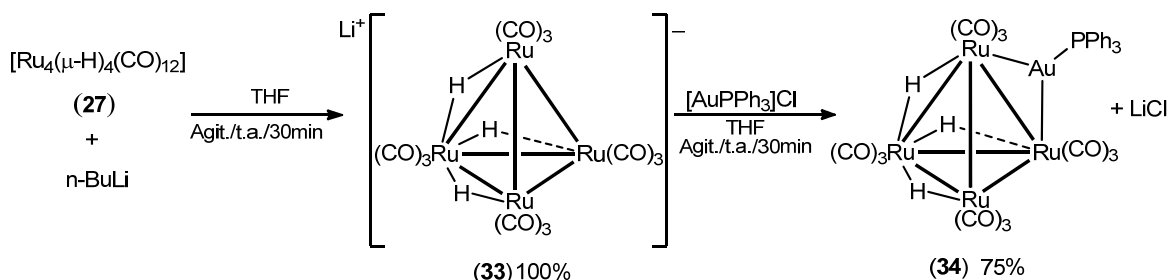
Se puede concluir que para generar los derivados tetranucleares de rutenio con *S,S'*-chiraphos el método de activación con Me_3NO es más eficiente que con el radical $\text{Ph}_2\text{CO}^{\cdot -}$, quizás debido a que los productos formados son más susceptibles al radical que al óxido en la reacción.

4.4 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$ (34)

Inicialmente se buscó generar un derivado tetranuclear con la amina quirál (1R,1'R)-N-N'-bis(α -metilbencil)-1,2-etilendiamina, (*R,R'*-difea) a través de un tratamiento térmico, pero no se logró coordinar la amina, sin embargo con la caracterización espectroscópica y por comparación con lo descrito en la literatura [95] se determinó que el compuesto formado durante esta reacción era el cúmulo aniónico $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$. Esta especie es bastante estable a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte, pero es susceptible a experimentar reacciones de adición oxidativa, así que se exploró su reactividad haciendo uso de la analogía isolobal con el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$, ya que se ha reportado que algunos cúmulos de rutenio incrementan sus propiedades catalíticas cuando es incorporado un átomo de oro a la estructura [92].

La síntesis del anión $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$ se encuentra descrita en la literatura [95,96], pero se obtiene en rendimientos moderados, además de que se requiere el uso de una base fuerte (KOH) [95] durante varias horas o del hidruro KH [96] para poder desprotonar al cúmulo metálico, en ambos casos se requiere una posterior purificación para eliminar los residuos de materia prima.

Como el objetivo no era aislar al cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$ sino derivar de él otro cúmulo neutro se diseñó una ruta de síntesis nueva, esquema 4.6 que consistió en colocar el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ en una solución de THF anhidro, posteriormente se adiciona un equivalente de *n*-butil litio (base muy fuerte) e inmediatamente se observa el cambio de color de la solución que pasa del amarillo al café-rojizo, se deja agitar a temperatura ambiente por 30 min y con una placa cromatográfica se confirma la formación de la especie cuantitativamente. A esta mezcla de reacción se adiciona el complejo $[\text{AuPPh}_3\text{Cl}]$ para que siga reaccionando “*in situ*” en agitación por 30 min y se forme el cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$, mediante CCF se determina que hay tres compuestos nuevos además de la materia prima de oro, esquema 4.6.



Esquema 4.6 Síntesis de los cúmulos $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ (**33**) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$ (**34**)

Se elimina el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purifica mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 7:3 como eluyente. Se observan numerosas bandas en la placa, pero casi todas se encuentran en trazas, sin embargo la segunda banda de color rojo-naranja es la mayoritaria, así que se aísla para su posterior caracterización.

4.4.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (**34**).

Este compuesto ya está descrito en la literatura [98], por lo que sólo se realizaron los estudios por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para corroborar su obtención y los datos de estos análisis se encuentran en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{31}P del cúmulo **34**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|-----------|--|--|
| 34 | 7.50 (m) (15H) (Ph) -17.67 (s) (3H) (M-H-M) | 68.1 (s) |

En el espectro de RMN de ^1H se puede observar a frecuencias altas una señal múltiple correspondiente a los tres anillos aromáticos de la fosfina unida al átomo de oro, y a frecuencias bajas se ve una señal simple que integra para tres protones que corresponden a los tres hidruros presentes en el cúmulo y que debido a su movimiento se vuelven equivalentes, por eso se obtiene una señal simple.

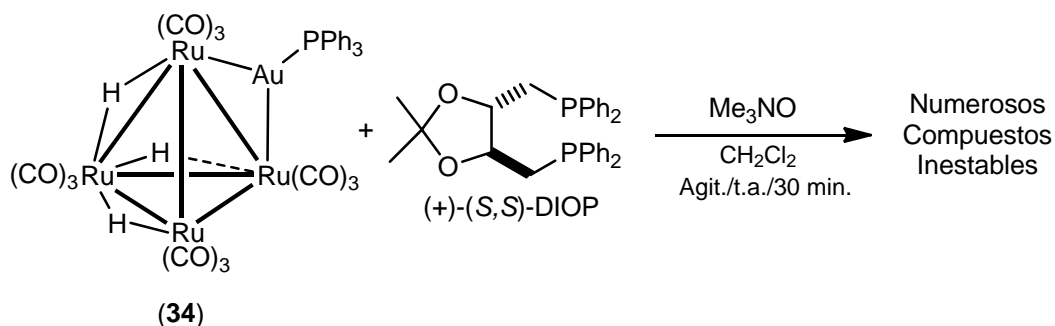
En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal simple en 68.1 ppm que se encuentra a frecuencia mayor que la materia prima la cual es de 33.8 ppm lo que indica la coordinación del átomo de oro hacia el cúmulo. En la propuesta estructural se sugiere que su modo de coordinación sea puente hacia un enlace Ru–Ru dado que siguiendo la analogía isolobal esa sería la posición del hidruro que fue removido.

4.5 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (34**) frente a S,S' –DIOP en presencia de Me_3NO .**

Una vez caracterizado el cúmulo heteronuclear **34** se empleó como materia prima para estudiar su reactividad con una fosfina quiral. Se eligió a la fosfina quiral S,S' –DIOP para su estudio debido a que los derivados de la S,S' –DIOP han mostrado ser más estables que los derivados de la S,S' –chiraphos. Para lograr la coordinación del ligante se probó con el óxido de trimetilamina para activar el cúmulo, ya que esta especie ataca a los carbonilos para generar sitios vacantes en el cúmulo, a diferencia del radical de la benzofenona que va sobre los enlaces del cúmulo para generar una ruptura heterolítica y con esto se compromete la integridad del cúmulo pentanuclear.

La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, se mezcla una solución en diclorometano del cúmulo **34** con la fosfina quiral y a esta mezcla se le adicionan 0.5 equivalente de Me_3NO , se deja agitar por 20 min y por CCF se evidenció la formación de varios compuestos, esquema 4.6.

Se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción y en ellos se pudieron observar los juegos de señales correspondientes a compuestos diferentes a la materia prima.



Esquema 4.6 Reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$ (34) y la S,S' -DIOP en presencia de Me_3NO .

En el espectro de RMN de ^1H se observan varias señales de baja intensidad para los protones alifáticos (CH , CH_2 , CH_3) del ligante coordinado, observándose más de un juego de señales lo que estaría indicando la obtención de más de un derivado que tiene a la difosfina coordinada, en la zona de protones aromáticos sólo es posible observar una señal muy ancha en la que se encontrarían traslapadas las correspondientes a la AuPPh_3 y los cuatro anillos aromáticos de la S,S -DIOP de varios derivados. A frecuencias bajas se encuentran cuatro señales en la zona de hidruros metálicos y ninguna corresponde a la materia prima, sin embargo fue posible identificar la señal que corresponde al anión $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$ pero además hay otras tres de baja intensidad de las cuales dos son anchas y la última presenta una multiplicidad compleja.

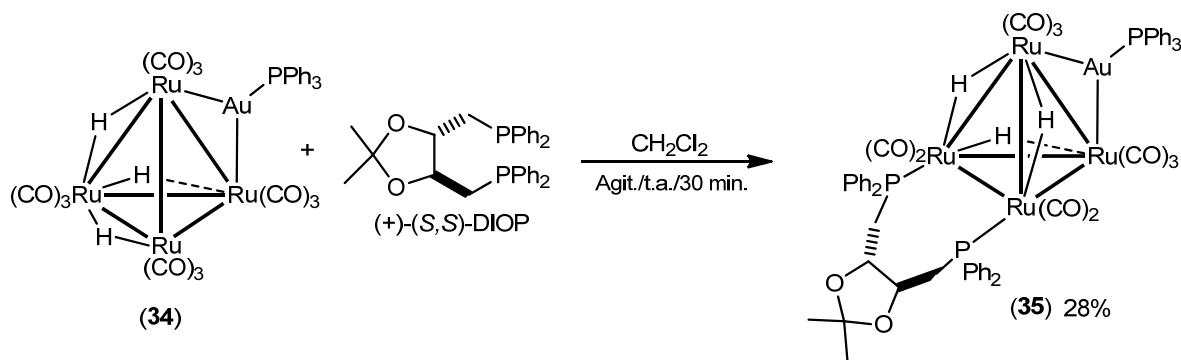
En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparecen numerosas señales, en donde las de menor intensidad presentan multiplicidad y existen tres más intensas que son simples y ninguna corresponde a la materia prima o a los cúmulos tetranucleares previamente sintetizados con S,S' -DIOP. Con estos estudios se propone que es posible que se haya dado la coordinación de la fosfina quiral hacia el cúmulo heteronuclear, pero la formación de numerosos productos indica que la reacción no es selectiva.

Cuando se procedió a purificar la reacción anterior, los compuestos quedaron impregnados en la placa cromatográfica así que no fue posible aislar ninguno de ellos. Esto se pudo deber a que los productos formados fueron muy inestables o bien a que los residuos de Me_3NO terminaran descomponiendo las especies generadas.

4.6 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-AuPPh}_3)]$ (34) frente a S,S' -DIOP en agitación.

Con los datos espectroscópicos de la reacción anterior se sabía que era viable coordinar la fosfina hacia el cúmulo pentanuclear, así que se repitió la reacción, pero en esta ocasión antes de adicionar el Me_3NO a la mezcla de cúmulo con ligante se dejó agitar a temperatura ambiente y después de unos minutos se observaron cambios de color en la solución, así que ésta permaneció en agitación por 30 min, esquema 4.7. Al cabo de dicho tiempo se monitoreó la reacción mediante CCF y se observaron compuestos diferentes a la materia prima.

Se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante CCF empleando una mezcla de hexano:THF 1:1 como eluyente. Se observaron cuatro bandas en la placa, la primera fracción de color amarillo, la segunda de color rojo y la tercera de color naranja eran minoritarias así que no se analizaron, la cuarta fracción de color naranja fue mayoritaria y se propone que corresponde al compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (35) con base a su caracterización espectroscópica en solución.



Esquema 4.7 Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}S,S'\text{-DIOP})]$ (35)

4.6.1 Caracterización espectroscópica de $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (**35**).

Los datos resultantes del estudio por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **35** se encuentran en la tabla 4.12

Tabla 4.12 Datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{31}P del cúmulo **35**. Obtenidos en CDCl_3 a t. a.

| Comp. | δ RMN ^1H (ppm) J (Hz) | δ RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) |
|-----------|--|--|
| 35 | 1.03(s) (6H) (CH_3) 2.49 (m) (2H) (H_a) 2.94 (m) (2H) (H_b) 4.19 (m) (2H) (H_c) 7.50 (m) (35H) (Ph) -17.66 (s) (3H) (M-H-M) $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 3.9$ | 67.8 (s) (PPh_3) 73.2 (s) (DIOP) |

En el espectro de RMN de ^1H se observan a las señales correspondientes al esqueleto alifático de la difosfina, es decir los protones correspondientes a los grupos CH_3 , CH_2 y CH , las señales de los protones diastereotópicos y del metino se observan como múltiples. En la zona de protones aromáticos se tienen en una señal ancha que integra para 35 protones y corresponde a los cuatro anillos aromáticos del ligante quiral junto con los protones de la trifenilfosfina del grupo AuPPh_3 . Por último hacia frecuencias menores en desplazamientos negativos se observa una señal simple que integra para los tres hidruros metálicos del esqueleto tetraédrico.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sólo se observan dos señales simples con diferentes intensidades; la señal a menor frecuencia en 67.8 ppm se asigna al núcleo de fósforo de la unidad AuPPh_3 , el cual no ha modificado considerablemente su desplazamiento respecto a la materia prima y la señal a frecuencia alta en 73.2 ppm corresponde a los dos núcleos de la $\text{S,S'}\text{-DIOP}$, cabe mencionar que esta señal se desplaza considerablemente en comparación con los derivados tetranucleares de rutenio previamente sintetizados con este mismo ligante

sugiriendo que la incorporación del átomo de oro al esqueleto metálico afecta drásticamente sus propiedades electrónicas, pero al observar una señal simple se considera que ambos núcleos de la difosfina se afectan de la misma forma y es por eso que conservan un ambiente químico y magnético semejante.

Desafortunadamente el compuesto **35** es inestable ya que al dejar esta muestra en CDCl_3 por un día se observaron cambios en los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ con la aparición de nuevas señales y la disminución de las ya existentes, así que ya no se continuaron los estudios con este nuevo cúmulo heteronuclear y se descartó la posibilidad de realizar el estudio comparativo con la *S,S'*-chiraphos debido a que con esta difosfina se generan derivados más inestables al menos con los cúmulos estudiados en este trabajo.

CAPÍTULO V

Procesos de hidrogenación en fase homogénea

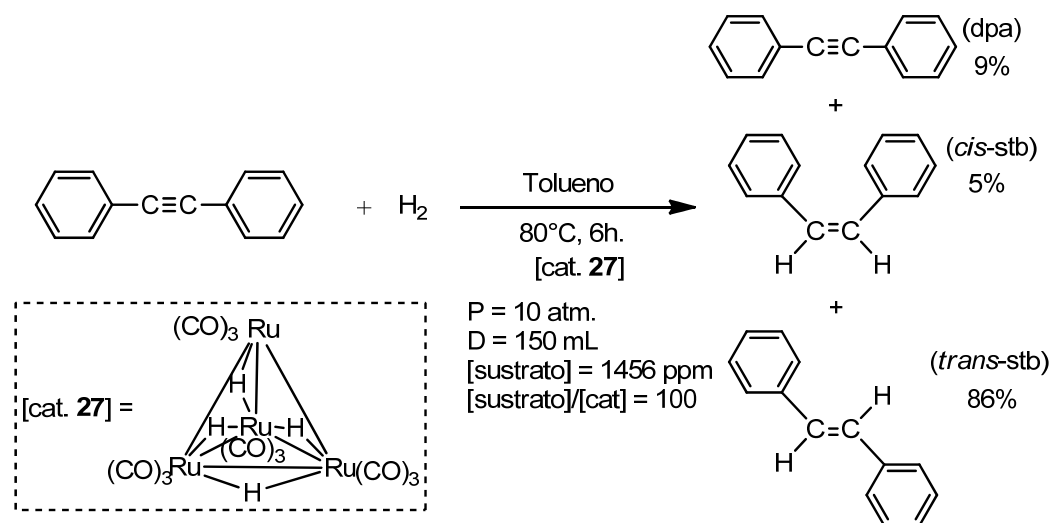
A lo largo de este capítulo se describirá la serie de ensayos que se hicieron para hidrogenar sustratos insaturados del tipo $C\equiv C$ y $C=C$ en fase homogénea en donde algunos de los cúmulos sintetizados en este proyecto se emplearon como precursores catalíticos. Cabe mencionar que durante el proceso de reducción de estos enlaces, fue observado el proceso de isomerización de la olefina como ya había sido mencionado en el capítulo I. Así mismo en el caso del enlace doble se emplearon compuestos orgánicos proquirales (2-acetoamidocrilato de metilo e itaconato de dimetilo) para observar la posible inducción quiral que producirían los cúmulos quirales generados. En estos procesos se involucraron a los complejos $[Ru_4(\mu-H)_4(CO)_{12}]$ (**27**), $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppe)]$ (**7**), $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**3**), $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-chiraphos)]$ (**10**), $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**15**), $[Os_3(\mu-H)_2(CO)_8(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**18**), $[Os_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-chiraphos)]$ (**21**) y $[Os_3(CO)_{10}(\mu-H)(\mu-\kappa^2-S,S'-chiraphos)]$ (**25**), debido a presentaban estabilidad en solución, algunos eran estables térmicamente y además en su estructura contenían uno o más átomos de hidrógeno o bien podían hidrogenarse fácilmente.

5.1 Hidrogenación del difenilacetileno (dpa).

Cada uno de estos experimentos se realizó en un reactor Batch, empleando tolueno como disolvente, a 500 rpm y con una relación [sustrato]/[catalizador] = 100. El proceso se monitoreó por intervalos de una hora y las muestras fueron analizadas mediante cromatografía de gases para detectar las concentraciones del *cis*- y *trans*-estilbeno como productos de la reacción.

5.1.1 En presencia de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**).

El primer cúmulo en ser evaluado fue el $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) debido a que, de acuerdo a la literatura, se ha empleado como catalizador [98] además de que ya ha sido probado en este proceso mostrando buenos resultados [99], así que era ideal para conocer el sistema y adquirir conocimiento sobre el mismo además de obtener habilidad operacional. La reacción se efectuó a 80° C durante 6 horas con una P_{H_2} de 10 atm, esquema 5.1. Se tomaron 10 muestras que fueron analizadas por CG, los datos se encuentran en la tabla 5.1.



Esquema 5.1 Hidrogenación del dpa, empleando al compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**).

Tabla 5.1 Resultados de la catálisis del dpa empleando a $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) como precursor catalítico

| tiempo [min] | [dpa], ppm | [cis-stb], ppm | [trans-stb], ppm |
|--------------|------------|----------------|------------------|
| 0 | 1647.4 | 0 | 0 |
| 15 | 557 | 107.1 | 87.2 |
| 30 | 719.6 | 162.1 | 139.1 |
| 45 | 394.7 | 320.7 | 526.1 |
| 60 | 296.5 | 374.0 | 672.9 |
| 90 | 134.4 | 247.7 | 1070.3 |
| 120 | 51.4 | 171.6 | 1162.2 |
| 180 | 11.3 | 130.3 | 1452.4 |
| 240 | 0 | 69.9 | 1188.9 |
| 300 | 0 | 84.7 | 1373.4 |
| 360 | 0 | 75.9 | 1257.7 |

El cúmulo es bastante activo o genera especies muy activas ya que se consume casi en su totalidad el dpa, además cabe destacar que sólo se producen los dos isómeros olefinicos, ya que al menos bajo estas condiciones no se observa la reducción del enlace doble en los estilbenos. Así mismo, se propone la existencia de un posible proceso de isomerización del *cis*-estilbeno (*cis*-stb) a *trans*-estilbeno (*trans*-stb) o bien la descomposición del mismo ya que se puede ver como su concentración va en aumento durante los primeros 60 minutos de reacción y a partir de entonces se observa un descenso de la misma pasando de 374 a 76 ppm y la única especie que sólo incrementa su concentración durante toda la reacción es el *trans*-stb llegando a constituir el 86% del rendimiento global, figura 5.1.

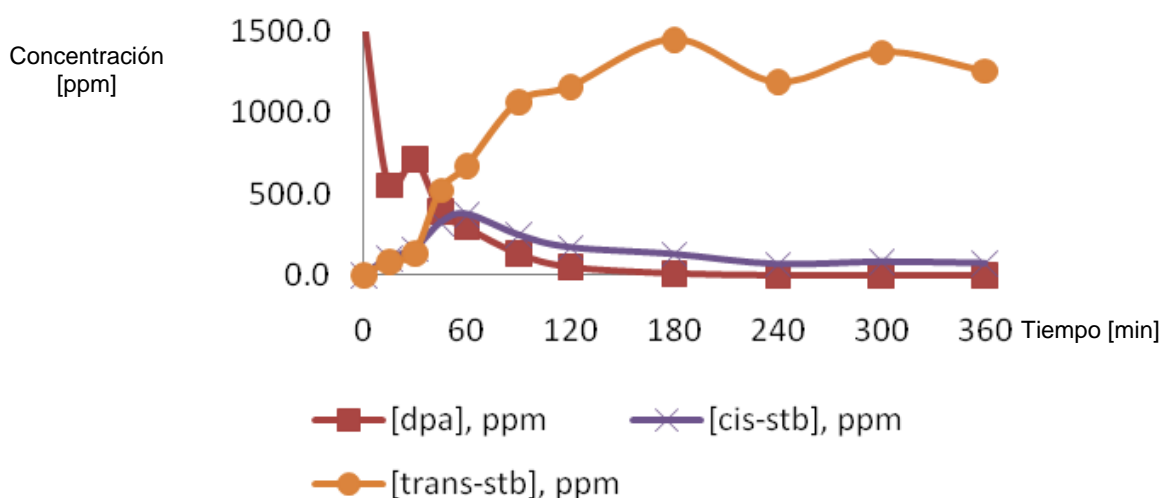
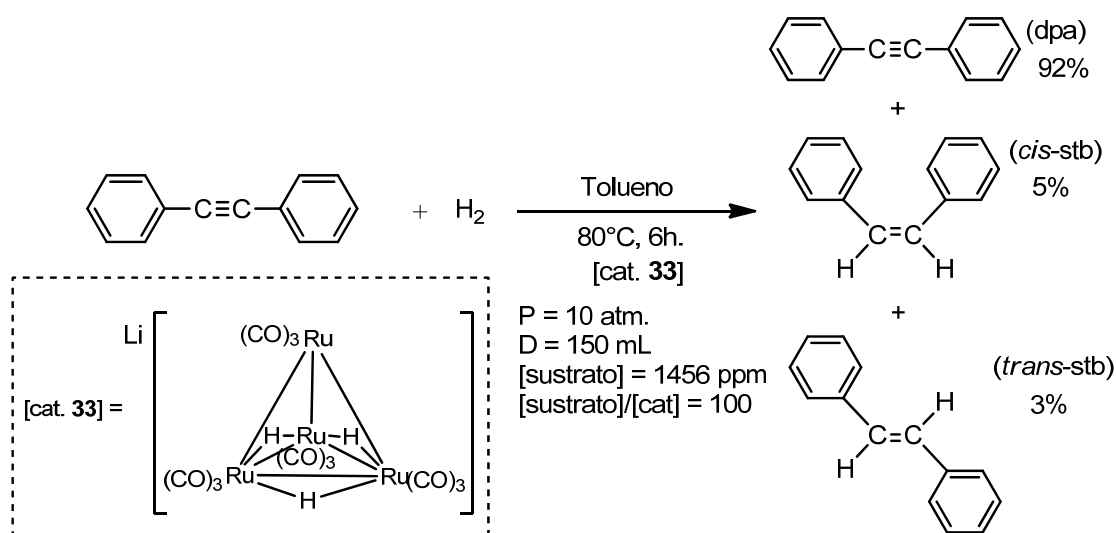


Figura 5.1 Gráfica de la formación de *cis*-stb y *trans*-stb y consumo del dpa empleando a $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) como precursor catalítico.

Se practicó un experimento de RMN de ^1H a este crudo de reacción esperando identificar alguna estructura metálica formada, pero no hay presencia de hidruros metálicos, así que se descarta la presencia de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ y dado que las posibles especies metálicas formadas se quedan impregnadas en la placa de sílica no fue posible aislar y elucidar los complejos resultantes de la catálisis.

5.1.2 En presencia de $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ (**33**).

También se intentó esta reacción con el cúmulo aniónico $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ (**33**), esquema 5.2, ya que en el grupo de investigación [93] se habían obtenido resultados moderados como catalizador en fase heterogénea para el proceso de HDS, el cual involucra por un lado la remoción del átomo de azufre de la molécula de dibenzotiofeno y por otro, la hidrogenación de la misma. Así que estos resultados alentaron nuestra propuesta para conocer su capacidad de reducción de enlaces múltiples en fase homogénea.



Esquema 5.2 Hidrogenación del dpa, empleando al compuesto aniónico $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ (**33**)

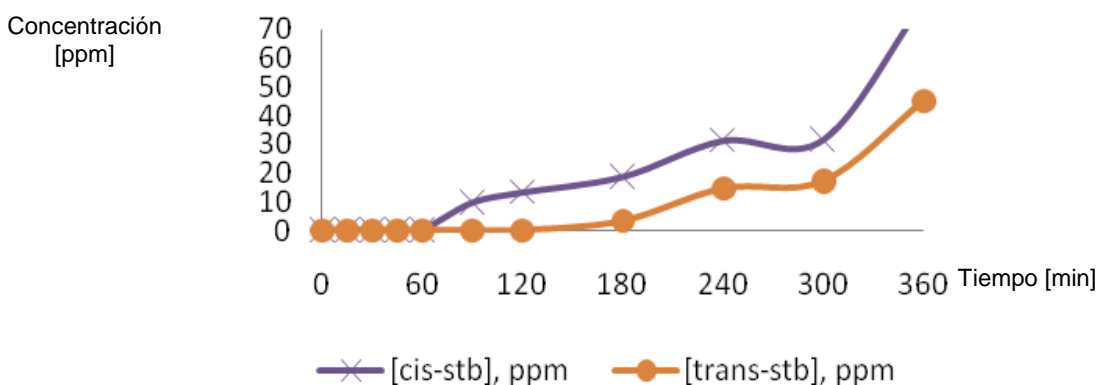
Se tomó el mismo número de muestras que en la reacción anterior y nuevamente fueron analizadas por CG generando la información contenida en la tabla 5.2, para el mismo tiempo de reacción el cúmulo $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ es menos activo que $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$.

Se encontró que en un tiempo de 90 minutos se produce el *cis*-stb y su concentración va en aumento durante el transcurso de la reacción. Lleva el doble de tiempo originar al compuesto *trans*-stb pues se detectó a los 180 minutos y también se mantiene creciendo su concentración. Después de eliminar el disolvente y los volátiles de la reacción bajo presión

reducida, se adquirió un espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción para contrastar los cambios sobre la especie metálica que se colocó de inicio. En el espectro ya no fue posible observar señales para hidruros metálicos, por lo cual es posible que entre las transformaciones que el cúmulo aniónico experimentó en este proceso se encuentre la pérdida de los 4 hidruros. Otro aspecto a considerar de acuerdo a la literatura es el cambio en la nuclearidad del cúmulo, ya sea para generar especies mononucleares o agregados metálicos de mayor tamaño.

Tabla 5.2 Resultados de la catálisis del dpa empleando a $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ (**33**) como precursor catalítico

| tiempo [min] | [dpa], ppm | [cis-stb], ppm | [trans-stb], ppm |
|--------------|------------|----------------|------------------|
| 0 | 1647.4 | 0 | 0 |
| 15 | 1563.9 | 0 | 0 |
| 30 | 1560.7 | 0 | 0 |
| 45 | 1569.7 | 0 | 0 |
| 60 | 1604.4 | 0 | 0 |
| 90 | 1589.2 | 9.6 | 0 |
| 120 | 1416.9 | 13.3 | 0 |
| 180 | 1400.9 | 18.7 | 3.1 |
| 240 | 1423.7 | 31.5 | 14.5 |
| 300 | 1424.0 | 31.8 | 17.1 |
| 360 | 1384.8 | 80.4 | 45.1 |



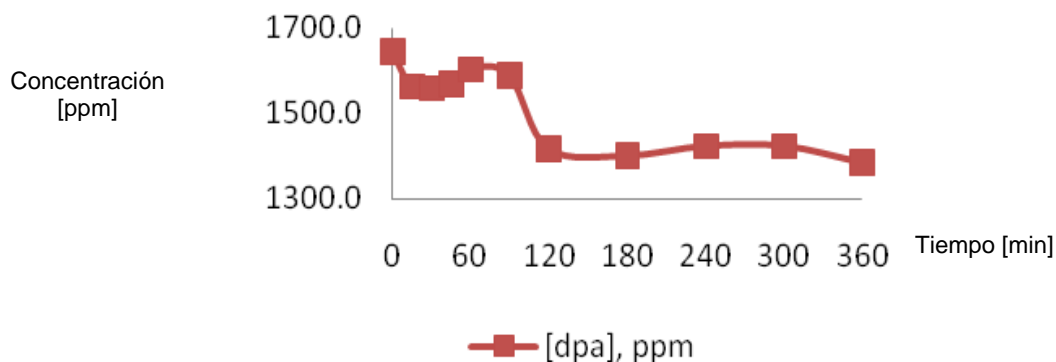


Figura 5.2 Gráfica de la formación de *cis*-stb y *trans*-stb y consumo del dpa, empleando a $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ (**33**) como precursor catalítico.

Además con esta reacción se concluye que las diferencias electrónicas entre $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ y $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ deben ser importantes debido a que el cúmulo neutro es mucho más activo en la reducción del dpa porque muestra una mayor conversión durante el proceso.

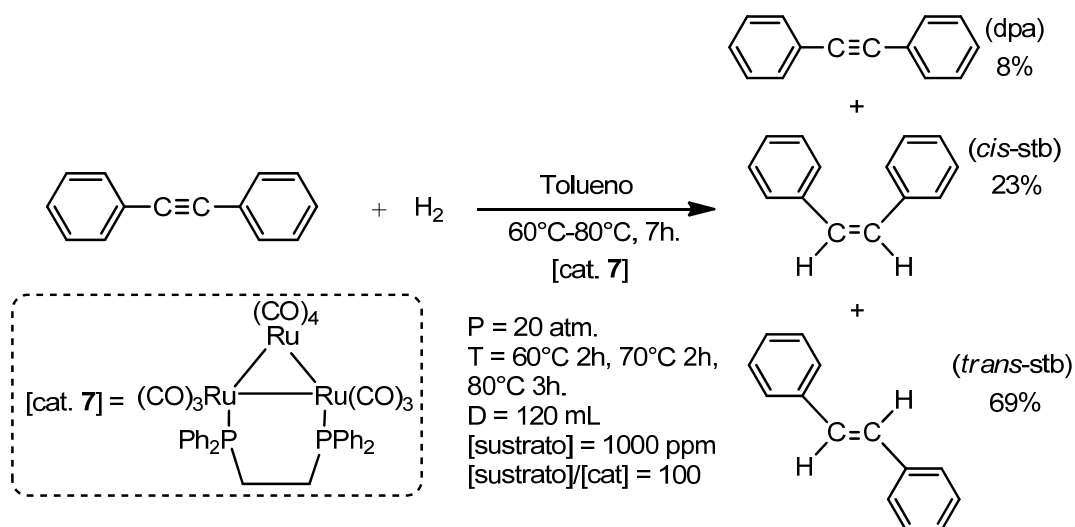
5.1.3 En presencia de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**7**).

Para iniciar las pruebas de catálisis homogénea con los cúmulos metálicos que contienen fosfinas quirales se decidió empezar con los estudios de un análogo que cubriera las siguientes características: fácil de sintetizar, con materias primas de fácil adquisición y económicas y la más importante, la estructura metálica debe poseer una fosfina bidentada coordinada de manera puente. Todos estos aspectos fueron satisfactoriamente cubiertos con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**7**) además de que ya ha sido probado como catalizador en otros procesos de hidrogenación.

5.1.3.1 Efecto de la temperatura (60–80° C). Proceso isobárico.

Se llevó a cabo la reacción de hidrogenación del triple enlace del dpa bajo condiciones de catálisis homogénea en presencia de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**7**), esquema 5.3, variando la temperatura en 10° C cada dos horas, iniciando en 60° C y finalizando en 80° C y

manteniendo constante la P_{H_2} de 20 atm, es decir en un proceso isobárico. Se eligió esta presión debido a que está reportado que cuando se incorporan fosfinas a un cúmulo carbonílico, éste puede reducir su actividad y por eso las condiciones fueron más drásticas. Con los resultados obtenidos se generó la tabla 5.3 y el gráfico 5.3.



Esquema 5.3 Hidrogenación del dpa, empleando al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (7).
Efecto de Temperatura.

Tabla 5.3 Resultados de la catálisis del dpa empleando a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (7), como precursor catalítico.

| Tiempo [min] | Temp [°C] | [dpa], ppm | [cis-stb], ppm | [trans-stb], ppm |
|--------------|-----------|------------|----------------|------------------|
| 0 | 60 | 400.2 | 322.8 | 169.5 |
| 30 | 60 | 347.8 | 284.8 | 152.0 |
| 60 | 60 | 321.8 | 312.5 | 195.7 |
| 90 | 60 | 302.3 | 296.2 | 209.2 |
| 120 | 60 | 334.2 | 352.1 | 248.5 |
| 150 | 70 | 309.2 | 339.8 | 261.4 |
| 180 | 70 | 288.2 | 326.3 | 267.8 |
| 210 | 70 | 220.2 | 332.5 | 388.9 |
| 240 | 70 | 152.0 | 315.3 | 448.9 |
| 270 | 80 | 148.1 | 290.4 | 452.6 |
| 300 | 80 | 81.2 | 268.2 | 655.5 |
| 360 | 80 | 47.1 | 230.7 | 695.8 |

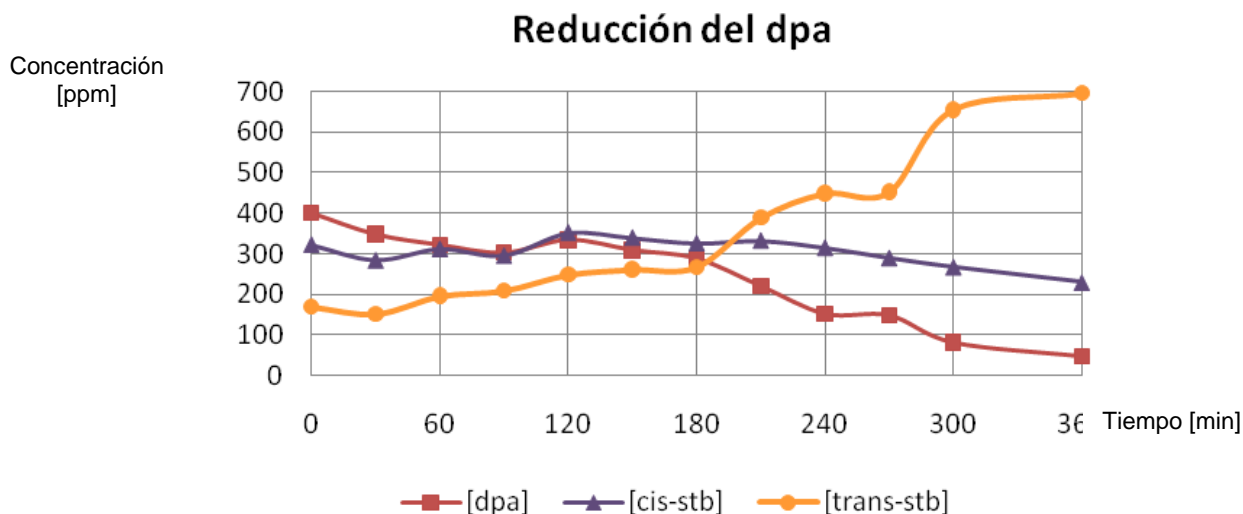
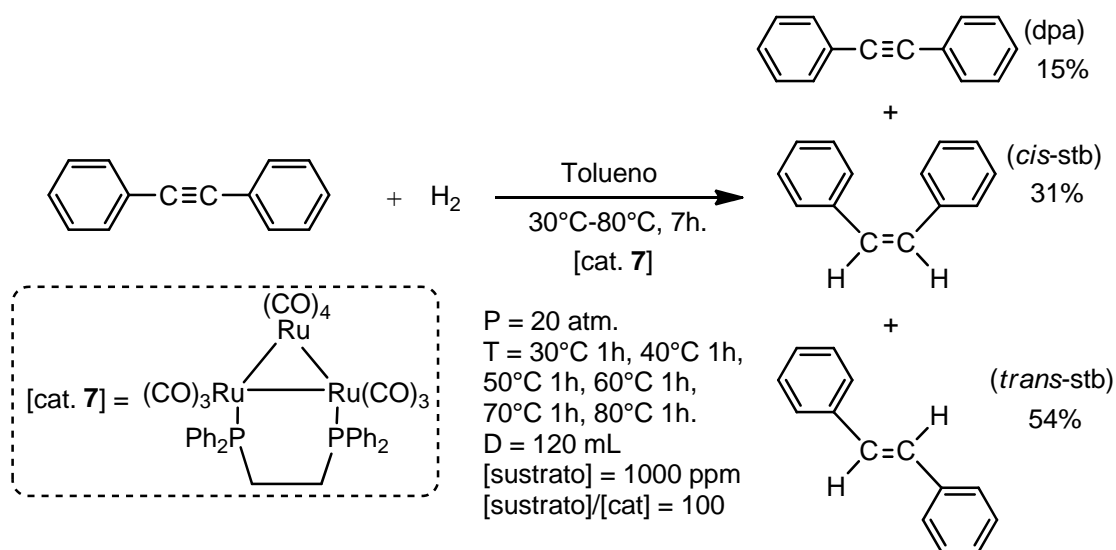


Figura 5.3 Gráfica de la formación de *cis*-stb y *trans*-stb y consumo del dpa, empleando a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (7), como precursor catalítico.

Se encontró que al tiempo cero, es decir, una vez que la reacción ha alcanzado la temperatura de 60°C se observa un consumo del dpa y la formación de los productos *cis*- y *trans*-stb. De esta forma se determina que este cúmulo es más reactivo que $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ debido a que la conversión del sustrato se presenta a temperaturas menores. También es posible observar que la concentración de *cis*-stb se eleva proporcionalmente y es mayor que la de *trans*-stb durante las primeras tres horas de reacción, después de este tiempo comienza a decrecer mientras la concentración de *trans*-stb se eleva hasta convertirse en el producto mayoritario de la reacción.

5.1.3.2 Efecto de la temperatura ($30\text{--}80^\circ\text{C}$). Proceso isobárico.

Fue necesario repetir la reacción anterior con el fin de poder determinar a qué temperatura presenta actividad catalítica el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (7), por eso para esta prueba se inició con una temperatura cercana al medio ambiente (30°C) y se realizó el barrido de temperaturas hasta alcanzar 80°C con incrementos de temperatura de 10°C por hora, esquema 5.4. Con los datos recopilados de esta reacción se llenó la tabla 5.4 y se generó la gráfica 5.4.



Esquema 5.4 Hidrogenación del dpa, empleando al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7).

Efecto de Temperatura.

Tabla 5.4 Resultados de la catálisis del dpa empleando a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) como precursor catalítico.

| Tiempo [min] | Temp [°C] | [dpa], ppm | [cis-stb], ppm | [trans-stb], ppm |
|--------------|-----------|------------|----------------|------------------|
| 0 | 30 | 830.4 | 322.8 | 0.01 |
| 60 | 30 | 987.8 | 284.8 | 25.6 |
| 90 | 40 | 811.7 | 312.5 | 86.0 |
| 120 | 40 | 840.2 | 296.2 | 92.6 |
| 150 | 50 | 597.0 | 352.1 | 193.4 |
| 180 | 50 | 489.0 | 339.8 | 233.9 |
| 210 | 60 | 361.8 | 326.3 | 205.0 |
| 240 | 60 | 243.5 | 332.5 | 312.9 |
| 270 | 70 | 165.3 | 315.3 | 351.2 |
| 300 | 70 | 147.1 | 290.4 | 370.0 |
| 330 | 80 | 129.7 | 268.2 | 497.6 |
| 360 | 80 | 69.3 | 230.7 | 550.1 |

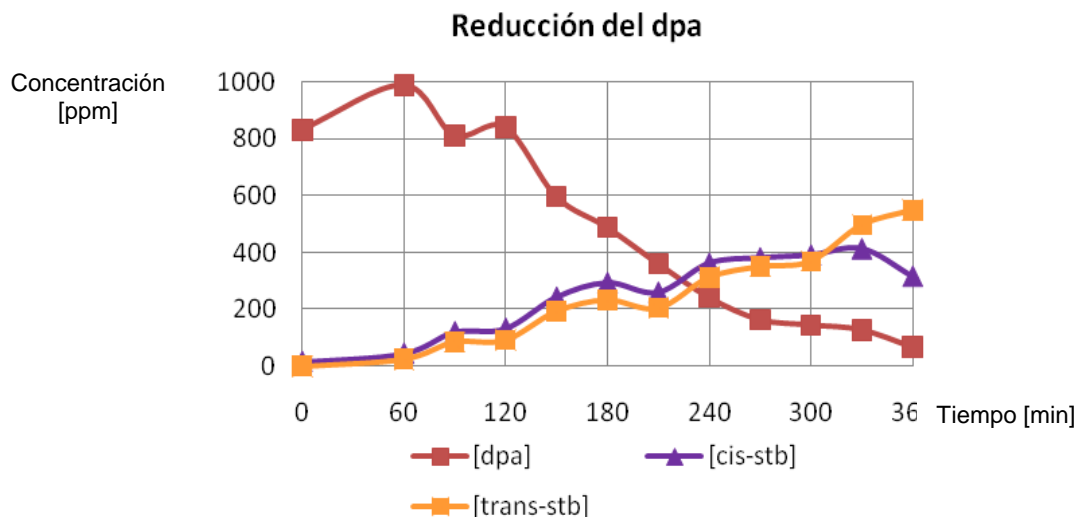


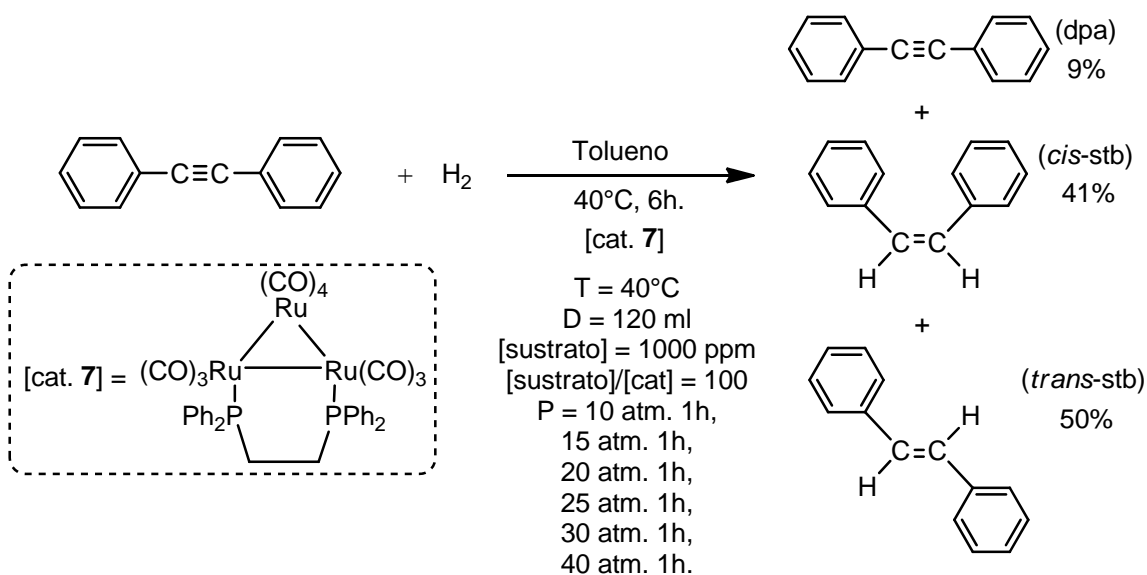
Figura 5.4 Gráfica de la formación de *cis*-stb y *trans*-stb y consumo del dpa, empleando a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) como precursor catalítico.

En los datos anteriores se muestra que a 30° C se transforma el sustrato en las respectivas olefinas, y que entre los dos isómeros el predominante es el *cis*-stb, esta condición prevalece casi durante todo el curso de la reacción, sin embargo al alcanzar la temperatura de 70° C la condición se modifica colocando al isómero *trans*-stb como producto mayoritario y ocurriendo un descenso en la cantidad de *cis*-stb formado.

5.1.3.3 Efecto de la PH_2 (10–40 atm). Proceso isotérmico.

Debido a que el isómero *cis*- presenta mayor valor agregado se buscó favorecer su producción optimizando las condiciones previamente estudiadas, de tal forma que con los procesos isobáricos se determinó que es el isómero predominante siempre y cuando la temperatura sea baja, e inclusive se encontró que al pasar de 30 a 40° C casi se triplican las concentraciones de los alquenos, además el *cis*-stb que tiene mayor importancia para nuestro estudio presenta un a concentración alrededor de 30 ppm mayor a la del *trans*-stb. Así que parecía ser una condición ideal para efectuar un proceso isotérmico en la hidrogenación del dpa y precisamente se evaluó el efecto de la PH_2 de esta reacción en fase homogénea empleando nuevamente al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) como catalizador o precursor catalítico, manteniendo constante la temperatura de 40° C y variando la PH_2 en 5 atm cada hora,

iniciando en 10 atm y concluyendo en 40 atm, esquema 5.5. El análisis de las muestras reveló que al incrementar la P_{H_2} , se acelera el consumo del sustrato, pero no mejora notablemente la estereoselectividad en la reacción, pues en tabla la 5.5 y gráfica 5.5 se puede ver que por debajo de 25 atm de presión el compuesto *cis*-stb se encuentra unos 30 ppm por arriba del isómero *trans*-, sin embargo, de 30 a 40 atm se reduce su concentración colocando al *trans*-stb como el isómero predominante.



Esquema 5.5 Hidrogenación del dpa, empleando al compuesto $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppe)]$ (**7**).

Efecto de Presión.

Tabla 5.5 Resultados de la catálisis del dpa empleando a $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-dppe)]$ (**7**) como precursor catalítico.

| Tiempo [min] | Presión [atm] | [dpa], ppm | [<i>cis</i> -stb], ppm | [<i>trans</i> -stb], ppm |
|--------------|---------------|------------|-------------------------|---------------------------|
| 0 | 10 | 994.5 | 0 | 8.2 |
| 60 | 10 | 843.2 | 67.3 | 54.3 |
| 120 | 15 | 730.5 | 135.6 | 104.6 |
| 180 | 20 | 502.6 | 251.0 | 223.6 |
| 240 | 25 | 369.1 | 363.9 | 332.4 |
| 300 | 30 | 159.2 | 408.3 | 429.8 |
| 360 | 40 | 82.9 | 410.4 | 501.8 |

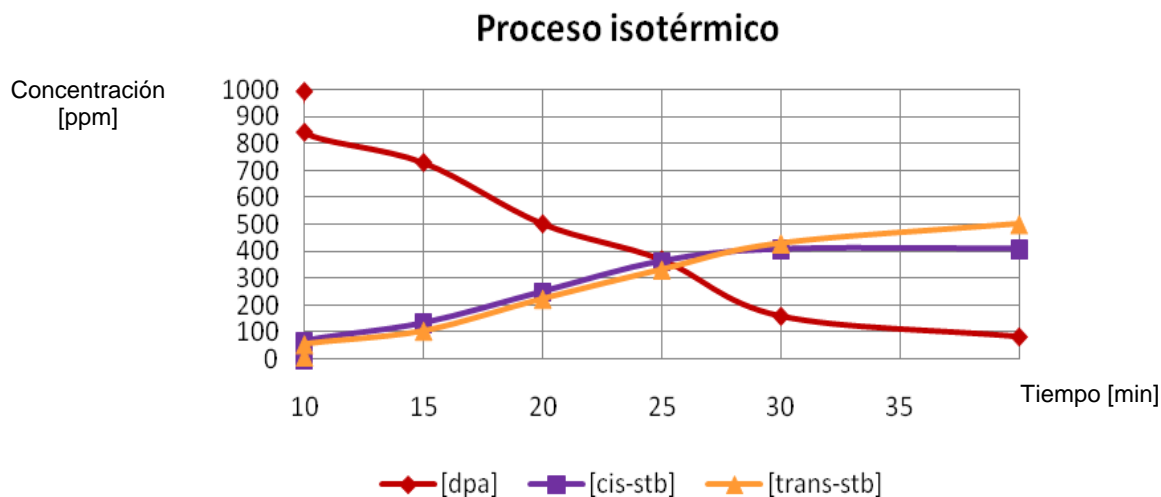
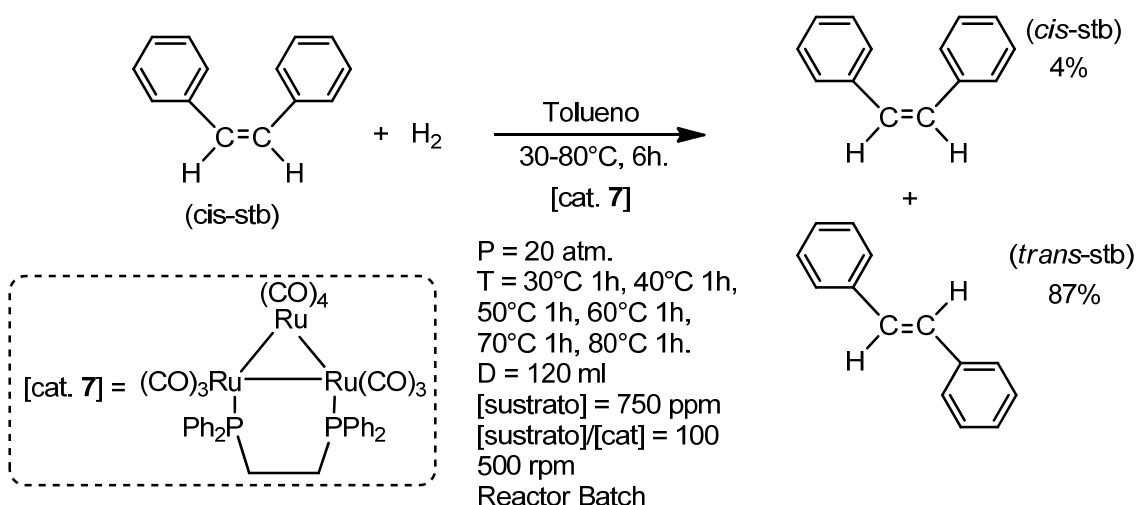


Figura 5.5 Gráfica de la formación de *cis*-stb y *trans*-stb y consumo del dpa empleando a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (**7**) como precursor catalítico.

5.1.3.4 Reacción de isomerización.

Al resultar evidente que en la hidrogenación del dpa bajo condiciones más drásticas, sin importar si la reacción se estaba llevando un proceso isobárico o isotérmico, se reducía la concentración del *cis*-stb y aumentaba la concentración del isómero *trans*-stb se estudió la reacción del *cis*-stb en presencia de hidrógeno, variando la temperatura desde 30° C hasta 80° C en 10° C cada hora en presencia de cantidades catalíticas del cúmulo **7**, esquema 5.6, para demostrar que esta especie metálica promovía la isomerización de de la olefina *cis* a *trans*.

Los resultados de la reacción se muestran en la tabla 5.6 y el gráfico 5.6, con ellos se corrobora que conforme la concentración de *cis*-stb va disminuyendo se produce e incrementa la cantidad de *trans*-stb, además no se observa la formación de otro compuesto hidrocarbonado por lo que este proceso sólo se puede asociar con la isomerización de la olefina propuesta de inicio.



Esquema 5.6 Proceso de isomerización del *cis*-estilbena, empleando al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7).

Tabla 5.6 Resultados de la catálisis del dpa empleando a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) como precursor catalítico.

| Tiempo [min] | Temp [°C] | [<i>cis</i> -stb], ppm | [<i>trans</i> -stb], ppm |
|--------------|-----------|-------------------------|---------------------------|
| 0 | 20 | 659.6 | 0.0 |
| 0 | 30 | 662.5 | 3.5 |
| 60 | 30 | 651.5 | 2.7 |
| 120 | 40 | 579.4 | 33.4 |
| 180 | 50 | 509.5 | 135.3 |
| 240 | 60 | 281.8 | 367.5 |
| 300 | 70 | 80.8 | 638.8 |
| 360 | 80 | 27.2 | 655.4 |

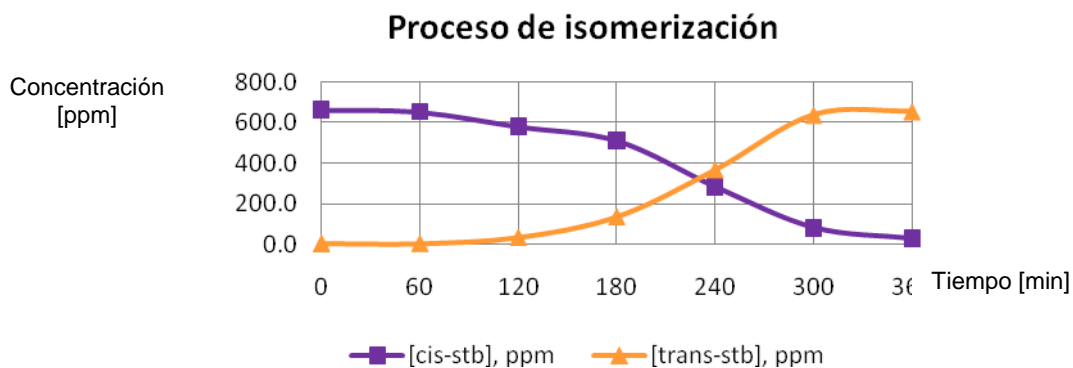


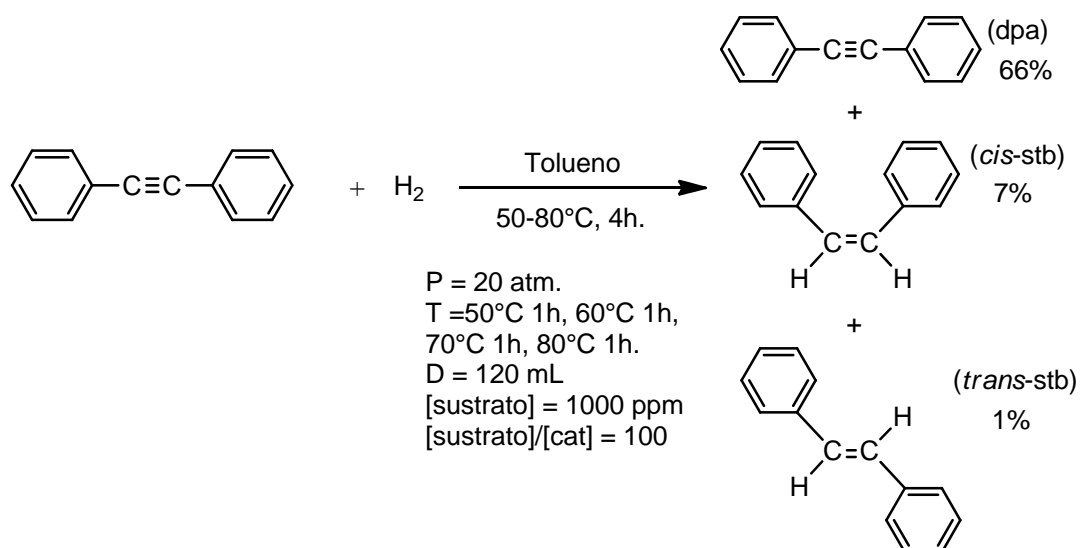
Figura 5.6 Gráfica de la isomerización de *cis*-stb a *trans*-stb empleando a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) como precursor catalítico.

Finalmente el compuesto *cis*-stb es transformado casi en su totalidad al elevarse la temperatura hasta los 80° C, lo cual es consistente con lo observado en las reacciones anteriores y que ahora se puede atribuir a esta conversión, además de que sugiere que el isomero *trans*-stb es el producto termodinámico de la reacción y el *cis*-stb es el producto cinético.

5.1.3.5 Efecto de la ausencia de cúmulos.

El último ensayo realizado consistió en analizar el comportamiento del sustrato bajo las condiciones de catálisis homogéneas estudiadas en ausencia de cúmulos metálicos para examinar si bajo ese tratamiento era posible llevar a cabo la reducción del enlace triple.

En el esquema 5.7 se muestran las condiciones de reacción empleadas y los datos se reportan en la tabla 5.7, en donde se observa que con una P_{H_2} de 20 atm no se tiene la formación de ningún producto por debajo de los 70°C y con temperaturas mayores a ésta aparecen cantidades mínimas del *cis*-stb y *trans*-stb, gráfico 5.7. De esta forma queda confirmado que es la especie metálica la que actúa como el catalizador o precursor catalítico en la reducción del dpa.



Esquema 5.7 Reacción de hidrogenación del dpa en ausencia de catalizador metálico.

Tabla 5.7 Resultados de la catálisis del dpa en ausencia de cúmulos metálicos.

| Tiempo [min] | Temp [°C] | [dpa], ppm | [cis-stb], ppm | [trans-stb], ppm |
|--------------|-----------|------------|----------------|------------------|
| 0 | 50 | 778.4 | 0.0 | 0.0 |
| 60 | 50 | 695.0 | 0.0 | 0.0 |
| 120 | 60 | 692.8 | 2.1 | 0.0 |
| 180 | 70 | 592.5 | 10.8 | 0.0 |
| 240 | 80 | 664.8 | 69.1 | 6.5 |

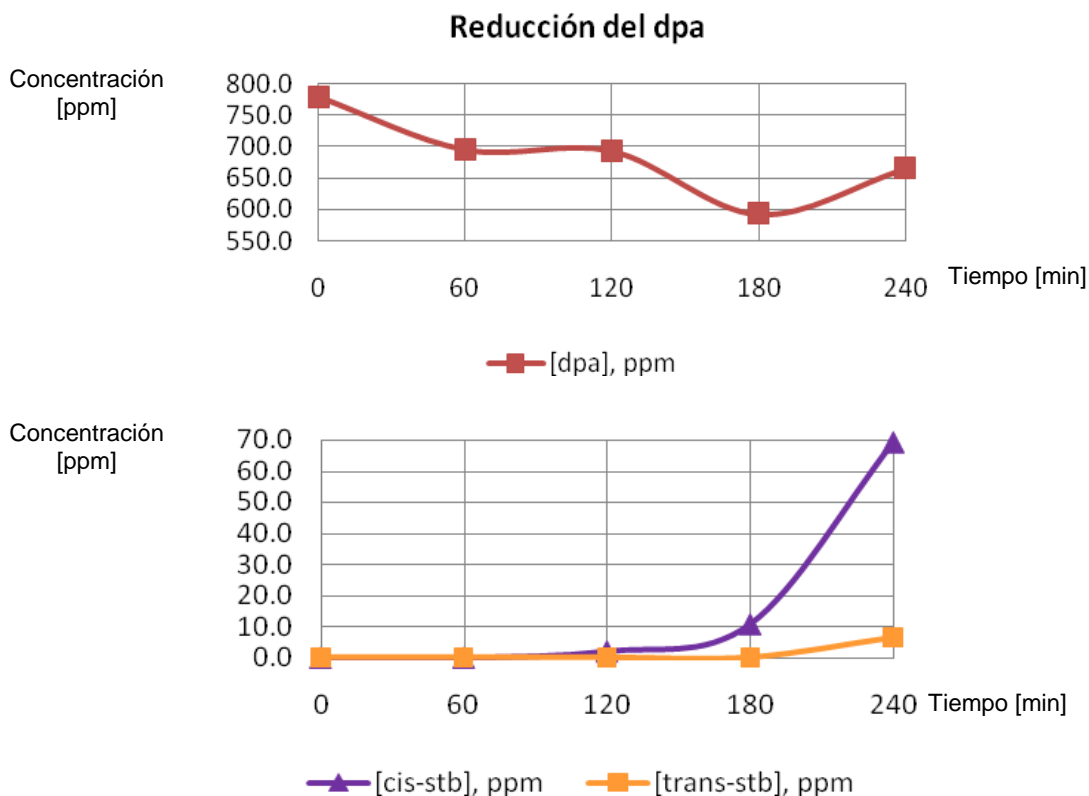
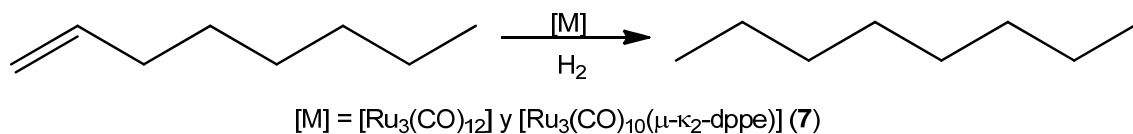


Figura 5.7 Gráfica de la formación de *cis*-stb y *trans*-stb y consumo del dpa en ausencia de cúmulos metálicos.

5.2 Hidrogenación del 1-octeno.

Además de reducir enlaces del tipo $C\equiv C$ la evaluación catalítica de algunos cúmulos se dirigió hacia los sustratos que presentaban enlaces $C=C$ y la primer aproximación a este nuevo enfoque la constituyó la hidrogenación del 1-octeno la cual se llevó a cabo por comparación con lo ya descrito en la literatura para el 1-hexeno [75,76]. A su vez se buscó estandarizar las

condiciones de reducción de esta clase de enlace con el objetivo de emplear posteriormente los complejos con las fosfinas quirales bajo esas condiciones empleando sustratos proquirales y si las reacciones lo ameritan, hacer sólo los ajustes adecuados a cada situación con los cúmulos quirales.



Esquema 5.8 Hidrogenación del 1–octeno.

Se utilizaron los cúmulos trinucleares de $[Ru_3(CO)_{12}]$ y $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) porque se ha descrito su comportamiento catalítico y sólo se estaba en busca de ubicar posibles dificultades en el sistema además de acercarse a las condiciones ideales de trabajo. Los resultados de la reducción del 1–octeno se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Resultados de la reacción de hidrogenación de 1–octeto

| Exp. | [M] | P _{H₂} (bar) | T (°C) | Tiempo (h) | % conversión |
|------|----------------------|----------------------------------|--------|------------|--------------|
| 1 | $[Ru_3(CO)_{12}]^a$ | 3 | 90 | 20 | 97 |
| 2 | $[Ru_3(CO)_{12}]^b$ | 50 | 90 | 2 | 99 |
| 3 | 7^c | 50 | 90 | 3 | 96 |

^a D=5mL Tolueno, [sustrato]/[catalizador] = 1114 [75]

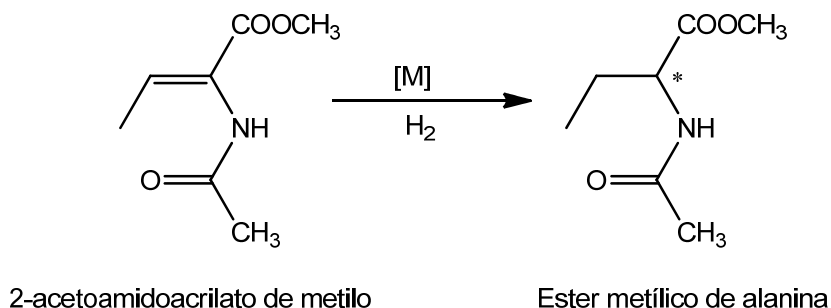
^b D=5mL Tolueno, [sustrato]/[catalizador] = 2545 [76]

^c D=5mL Tolueno, [sustrato]/[catalizador] = 2545

Como se puede observar en la primera y segunda entradas, el efecto de incrementar la P_{H₂} acelera la reacción sin generar cambios importantes en la conversión ya que en ambos casos es cuantitativa. Por otro lado al comparar la segunda y tercera entradas se encuentra que el uso de un cúmulo carbonílico o uno que contiene una fosfina bidentada (dppe) en su estructura como precursores catalíticos de la reacción de hidrogenación del 1–octeto, no crea una gran diferencia en los porcentajes de conversión, y por lo tanto no se puede observar de manera contundente el efecto estabilizador del ligante. Cabe mencionar que en todos los casos se observó que el crudo de reacción se había obscurecido y, se observaba un precipitado de color gris suspendido en el medio.

5.3 Hidrogenación asimétrica del 2-acetoamidocrilato de metilo (MAA)

Posteriormente se ensayó la reacción de diferentes sustratos proquirales para estudiar la inducción quiral ejercida por los cúmulos. La primera hidrogenación asimétrica estudiada correspondió a la reacción de hidrogenación del éster α -insaturado 2-acetoamidoacrilato de metilo (MAA) que se muestra en el esquema 5.9.



Esquema 5.9 Reacción de hidrogenación del éster α -insaturado 2-acetoamidoacrilato de metilo (MAA).

En la tabla 5.9 se reportan los datos de la hidrogenación del MAA en presencia de dos diferentes cúmulos trinucleares de rutenio que contienen una fosfina bidentada coordinada de manera puente.

Tabla 5.9 Resultados de la reacción de hidrogenación del 2-acetoamidoacrilato de metilo.

| Exp | [M] | Disolvente | T (°C) | P _{H₂} (bar) | Tiempo (h) | % conversión | %ee |
|-----|----------------------|------------|--------|----------------------------------|------------|--------------|-----|
| 1 | 7^a | THF | 25 | 10 | 2 | 2 | - |
| 2 | 7^a | THF | 60 | 20 | 24 | 12 | - |
| 3 | 7^a | THF | 60 | 50 | 24 | 15 | - |
| 4 | 7^a | Tolueno | 90 | 50 | 24 | 86 | - |
| 5 | 3^a | Tolueno | 90 | 50 | 24 | 76 | <5 |

^a D=5mL, [sustrato]/[catalizador] = 100

Con esta serie de experimentos se analizaron varios factores como lo fueron disolvente, temperatura, presión y tiempo; así como su repercusión en la conversión y el exceso enantiomérico de los productos formados.

Si se emplea el cúmulo **7** en THF como precursor catalítico en la reacción y se utilizan condiciones de reacción muy suaves (exp. 1) además de tiempos cortos, la conversión es prácticamente despreciable y no existe el exceso enantiomérico (ee); si se elevan estas condiciones (exp. 2) mejora la conversión, pero como es de esperarse con un cúmulo carente de quiralidad sigue sin haber ee. Con un incremento en la P_{H_2} no se obtienen grandes mejoras en la conversión hacia los productos (exp. 4). Ahora bien, para el mismo cúmulo cuando se cambia el disolvente por tolueno es posible llegar a temperaturas más elevadas alcanzando de este modo condiciones más drásticas para este proceso (exp. 5), mejorando de forma contundente la conversión del éster.

Bajo estas condiciones encontradas se empleó el cúmulo quiral **3** (exp. 5) y se determinó que la conversión sigue siendo buena, pero el exceso enantiomérico es muy bajo aún cuando el precursor catalítico contiene una difosfina quiral y robusta como la S,S' -DIOP.

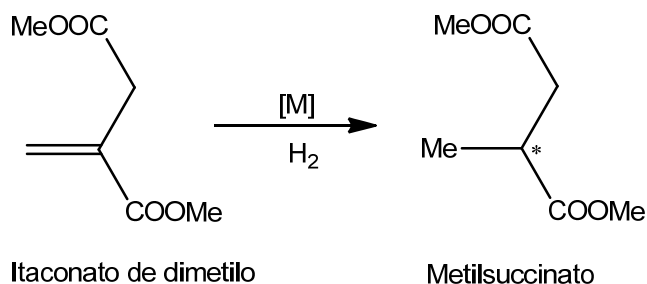
Los experimentos corroboraron que las condiciones de hidrogenación que producen a una mayor conversión implican elevadas presión y temperatura y como disolvente tolueno, pero bajo estas condiciones se pierde el exceso enantiomérico.

5.4 Hidrogenación asimétrica del itaconato de dimetilo (DMI)

La última prueba catalítica involucró la reacción de hidrogenación del itaconato de dimetilo (DMI), bajo las mejores condiciones encontradas con la reacción anterior, esquema 5.10, empleando en casi todos los casos los cúmulos quirales que de acuerdo a sus características estructurales y comportamiento en sus estudios de reactividad, eran los mejores candidatos para este tipo de reacciones. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.10.

Los datos obtenidos muestran que hay elevadas conversiones en tiempos de reacción razonablemente cortos, sugiriendo que estos cúmulos son muy activos en la hidrogenación del diéster α -insaturado DMI sin importar que se trate de un catalizador sintetizado previamente o de uno generado “*in situ*” como es el caso del cúmulo **27** con las difosfinas, pero en cualquiera de las condiciones mostradas los excesos enantioméricos son muy bajos, debido posiblemente

a las condiciones de reacción, porque al elevar la temperatura es posible que los dos diastereoisómeros generados de la coordinación del sustrato hacia el cúmulo quiral puedan reaccionar con el hidrógeno por igual, pues la diferencia entre la barrera energética de cada uno de ellos se acorta o desaparece al incrementar la temperatura, o bien como ya ha sido descrito en la literatura [81], la presencia de grupos éster en el sustrato debilita la interacción entre la olefina y el catalizador disminuyendo la enantioselectividad de la reacción.



Esquema 5.10 Reacción de hidrogenación del itaconato de dimetilo (DMI)

Tabla 5.10 Resultados de la reacción de hidrogenación del itaconato de dimetilo, empleando diferentes cúmulos.

| [M] ^a | %conversión | %ee |
|---------------------------|-------------|-----|
| 1 | 94 | <1 |
| 3 | 96 | <5 |
| 10 | 93 | <1 |
| 15 | 93 | <1 |
| 21 | 92 | <1 |
| 18 | 96 | <1 |
| 25 | 87 | <1 |
| 27 + S,S-DIOP | 90 | <1 |
| 27 + S,S-chiraphos | 94 | <5 |

^a disolvente = 5mL Tolueno, PH₂ = 50bar, T = 90°C, tiempo = 24h, [sustrato]/[catalizador] = 100.

Se puede concluir que los cúmulos empleados son activos para las reacciones de hidrogenación de sustratos orgánicos y en algunos casos proquirales, pero las condiciones empleadas no permiten buenos ee, por lo cual queda la posibilidad de modular dichas condiciones para mejorar los ee y mantener conversiones importantes.

CAPITULO VI

Conclusiones

Se estudió la reactividad de la fosfina quiral S,S' -DIOP frente al cúmulo trinuclear de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por tres métodos de activación diferentes, lográndose la síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**2**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**3**) previamente descritos en la literatura, así como los nuevos derivados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})_2]$ (**4**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{OH})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**5**).

Por primera vez se exploró la reactividad de la fosfina quiral S,S' -chiraphos frente al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ empleando óxido de trimetilamina o el radical $\text{Ph}_2\text{CO}^\cdot$ para lograr la coordinación del ligante, con lo que se lograron sintetizar los nuevos derivados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**10**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})_2]$ (**11**).

Se estudió la estabilidad térmica de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**10**), se encontró que a pesar de que ambos cúmulos tienen una disfosfina coordinada de manera puente, el derivado de S,S' -DIOP es más estable.

En el estudio de hidrogenación térmica de los complejos **3** y **10** se propone que se forman las especies que contienen dos hidruros coordinados de forma puente hacia la estructura metálica $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**6**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})_2(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**12**) ambas presentan inestabilidad durante el proceso de purificación y estructuralmente difieren por la posición en la que se encuentran los hidruros coordinados.

Se evaluó la reactividad del ligante 4-pyS con los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**3**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**10**) obteniéndose los derivados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu-\text{H})(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**9**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**13**) que podrían ser útiles en procesos catalíticos como la HDS.

Al utilizar el derivado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**14**) en reacción con el ligante quiral S,S' -DIOP se obtiene únicamente el derivado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**15**) con la fosfina coordinada de manera puente, sin embargo cuando se emplea el ligante S,S' -chiraphos se producen los isómeros quelato $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**20**) y puente $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**21**) marcando nuevamente las diferencias estéricas y electrónicas de las fosfinas.

Los resultados con el cúmulo $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**) frente a ambas fosfinas también difieren en la generación de productos, porque con S,S' -DIOP se producen $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu-\text{H})(\text{CO})_9(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**17**) y $[\text{Os}_3(\mu-\text{H})_2(\text{CO})_8(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**18**) que mantienen dos hidruros en la estructura, sin embargo con S,S' -chiraphos se forman **21** y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**25**) en donde el número de hidrógenos del cúmulo ha disminuido.

El estudio térmico de una mezcla de los complejos **20** y **21** permitió establecer que el isómero $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**21**) es el más estable de los dos, en el proceso se forman los nuevos derivados ortometalados $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\kappa^2-\eta^1-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**22**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})(\kappa^2-\eta^1-\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**23**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})(\kappa^2-\eta^1-\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**24**).

Se evaluó la reactividad del ligante 4-pyS con los cúmulos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**15**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**21**), en el primer caso no procede la reacción y en el segundo se obtiene el derivado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**26**).

La reacción del cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu-\text{H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) con la S,S' -DIOP empleando el radical aniónico Ph_2CO^- permitió obtener a $[\text{Ru}_4(\mu-\text{H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**28**), $[\text{Ru}_4(\mu-\text{H})_4(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**29**) y $[\{\text{Ru}_4(\mu-\text{H})_4(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})\}_2]$ (**30**) que presentan diversos modos de coordinación: quelato, puente a un enlace Ru-Ru y puente entre dos cúmulos tetranucleares. El mismo compuesto $[\text{Ru}_4(\mu-\text{H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) en reacción con el ligante quiral S,S' -chiraphos empleando los métodos de activación química y catalítico

permitió obtener a los derivados tetránucleares $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**31**), $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**32**) análogos a **29** y **28** respectivamente.

Se estudió la reacción del cúmulo aniónico $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$ (**33**) con la especie $[\text{AuPPh}_3\text{Cl}]$ lo que produjo el cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{12}]$ (**34**), el cual bajo condiciones de reacción muy suaves es capaz de coordinar una difosfina quirál originando el complejo $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**35**) que se propone tiene a la $\text{S,S}'\text{-DIOP}$ coordinada de manera puente.

Se evaluó la actividad catalítica de los cúmulos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**), $\text{Li}[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]$ (**33**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**7**) en la reacción de hidrogenación del alquino difenilacetileno mostrando que todos pueden llevar a cabo este proceso, pero que el más activo es **7** pues presenta conversión del sustrato bajo condiciones de reacción muy suaves, además de que es capaz de efectuar el proceso de isomerización del *cis* al *trans*-estilbeno.

Se evaluó la actividad catalítica de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**7**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) en la hidrogenación asimétrica del éster α -insaturado 2-acetoamidoacrilato de metilo (MAA) mostrando que si bien son activos, no presentan buenos excesos enantioméricos en esta reacción.

Se efectuó la hidrogenación asimétrica del itaconato de dimetilo (DMI) empleando como catalizadores o precursores catalíticos a los cúmulos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (**7**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**15**), $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**), $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**18**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**25**) observando que son activos bajo condiciones menores a las reportadas para sustratos semejantes, pero no es posible generar una discriminación enantiomérica suficientemente buena como para crear ee en los productos.

CAPITULO VII

Parte experimental

7.1 Instrumentación y reactivos

Todo el material de vidrio y cánulas empleadas se manejaron en condiciones anhidras, manteniéndolos en una estufa a una temperatura de 100° C por 12 horas. Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando la técnica de Schlenk bajo atmósfera inerte. La evaporación de disolvente se hizo a presión reducida en una línea doble de vacío-N₂. Los disolventes utilizados fueron secados previa purificación de acuerdo a la técnica descrita por Perrin y Armarego [100]. CH₂Cl₂, hexano y octano se secaron con CaH₂; CHCl₃ y NCCH₃ se secaron con P₂O₅; Tolueno, THF y benceno fueron secados con Na metálico y la dimetilformamida (DMF) fue secada mediante destilación azeotrópica con benceno seco, 10% v/v a presión atmosférica.

Los reactivos empleados fueron grado reactivo de las casas Strem y Aldrich y se utilizaron sin previa purificación, a excepción del (CH₃)₃NO·2H₂O el cual se purificó y secó como se describe a continuación: Se disuelven 4.9 g (0.065 mmol) en 100 mL de DMF seca, la mezcla se destiló a presión atmosférica hasta que se concentra, aproximadamente 15-20 mL, se dejó enfriar y el producto se lavó 3 veces con DMF seca. Las agujas blancas obtenidas se filtraron y colocaron en un Schlenk y se sublimaron a presión reducida, calentando en un baño de aceite mineral a 100° C.

Todos los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película en una ventana de CsI. Los espectros de RMN de los núcleos ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} se obtuvieron en un equipo JEOL Eclipse-400. Los disolventes deuterados empleados fueron CDCl₃, CD₂Cl₂ y tolueno-*d*₈. Los espectros de masas fueron determinados en un espectrómetro (HR-LC 1100/MSD TOF Agilent Technology equipment). El análisis de la estructura de los compuesto **3** y **5** se realizó mediante difracción de rayos X de monocristal en un difractor Enraf-Nonius Cappa CCD de detección de área usando el programa SHELXL-97.

Para los experimentos de catálisis, las reacciones se hicieron en un contenedor de vidrio en el interior del un reactor Batch (Parr Instrument Co. de 500 mL), se coloca el sustrato y el

catalizador, el reactor se cierra y se purga tres veces con H₂, se adiciona el disolvente recién destilado antes de la presurización final de hidrógeno. La mezcla de reacción se agita continuamente y se calienta a través de un horno a la temperatura deseada. Después de enfriarse por un periodo de 30 min, el reactor se despresuriza y abre. La mezcla homogénea se trasfiere a un matraz y se elimina el disolvente. Las muestras intermedias o finales se analizan por cromatografía de gases, en un equipo CG (Autosystem XL, Perkin Elmer) equipado con una columna hp (25 m, D. I. de 0.320 mm y espesor 0.17μm),

7.2 Preparación del compuesto [Ru₃(CO)₁₀(NCCH₃)₂] (1).

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se colocaron 50 mg, (0.078 mmol) de [Ru₃(CO)₁₂] en 20 mL de CH₂Cl₂ seco y se dejó agitar en atmósfera de N₂ hasta que el compuesto se disolvió, el matraz se introdujo en un baño de CO₂/acetona a -78° C. Al matraz redondo se le colocó un embudo de adición a presión igualada, en el cual se adicionaron 12.3 mg, (0.163 mmol) de (CH₃)₃NO anhidro disueltos en 9 mL de CH₃CN seco, la mezcla se adicionó gota a gota durante aproximadamente 15 minutos en atmósfera de N₂. Se retiró el baño y se permitió que la solución llegue a temperatura ambiente e inmediatamente después se adicionaron los ligantes según sea el caso.

7.3 Preparación del compuesto [Os₃(CO)₁₀(NCCH₃)₂] (14).

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvieron 30 mg, (0.033 mmol) de [Os₃(CO)₁₂] en 10 mL de CH₂Cl₂ seco y se dejaron agitar en atmósfera de N₂ hasta formar una suspensión fina. Al matraz redondo se le colocó un embudo de adición a presión igualada, en el cual se adicionaron 5.7 mg, (0.076 mmol) de (CH₃)₃NO anhidro disueltos en 4 mL de CH₃CN seco, la mezcla se adicionó gota a gota durante aproximadamente 15 minutos. La mezcla se dejó agitar bajo atmósfera de N₂ durante 1.5 h, para asegurar la mayor conversión de [Os₃(CO)₁₂] a [Os₃(CO)₁₀(NCCH₃)₂]. Se presentó un cambio de coloración de la solución de amarillo pálido a amarillo intenso.

7.4 Preparación del compuesto [Os₃(μ-H)₂(CO)₁₀] (16).

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética se disolvieron 50 mg (0.055 mmol) de [Os₃(CO)₁₂] en 25 mL de octano, se colocó un refrigerante recto en posición de reflujo y se puso en un baño de aceite a 100 °C con burbujeo de H₂ durante 6 h. Se presenta un cambio de coloración de naranja a morado. La solución resultante fue llevada hasta sequedad a presión reducida, posteriormente el sólido

fue disuelto en hexano y la solución se pasó a través de una columna de sílica gel empleando hexano como eluyente para eliminar las impurezas, la primera fracción fue de color morado que correspondió a $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ en un 66% de rendimiento (31.1 mg), la segunda fue de color amarillo encontrándose materia prima sin reaccionar en un 10% (5 mg) y la tercera fracción de color naranja que no fue identificada en un 24%. Nuevamente se eliminó el disolvente a presión reducida para emplear el cúmulo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ en reacciones posteriores.

7.5 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (27).

En un matraz redondo de 250 mL provisto de una barra de agitación magnética se disolvieron 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 25 mL de octano, se colocó un refrigerante recto en posición de reflujo y se puso en un baño de aceite a 90 °C con burbujeo de H_2 durante 1.5 h, después de lo cual se presentó un cambio de coloración de naranja a amarillo. La solución resultante se llevó hasta sequedad a presión reducida, posteriormente el sólido fue disuelto en hexano y la solución se pasó a través de una columna de sílica gel empleando hexano como eluyente para eliminar las impurezas, el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ se recuperó como primera fracción y después de haberse eliminado el disolvente a presión reducida se obtuvo un polvo amarillo correspondiente al $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ en un 90% de rendimiento.

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

La preparación se realizó mediante la técnica reportada por Bruce y colaboradores [36]. En un matraz redondo de 100 mL provisto de un agitador magnético se adicionaron 10 mL de THF recién destilado y seco, seguido de 45 mg (0.0250 mmol) de benzofenona y tres placas pequeñas de sodio metálico, la mezcla se dejó agitar en atmósfera de N_2 hasta que se obtuvo una solución morada, de esta manera se generó el catalizador de $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$.

7.7 Preparación de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$, (2) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (3) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})_2]$ (4).

7.7.1 Método A: a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (1).

En la solución resultante de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ se adicionaron *in situ* 39.0 mg (0.0782mmol) del ligante (+)-2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano (*S,S'*-DIOP) y se dejó agitar en atmósfera de N_2 durante 15

minutos tiempo durante el cual la solución amarilla cambió a color rojo intenso. La mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano:CHCl₃ 1:1 como eluyente. La primera fracción de color naranja se identificó como materia prima sin reaccionar. La segunda fracción de color naranja y se identificó como [Ru₃(CO)₁₀(κ²-S,S'-DIOP)] (**2**) (3.4 mg, 4%). La tercera fracción de color rojo se identificó como [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**3**) (5.9 mg, 7%), los cristales de este compuesto se obtuvieron de una solución de tolueno que se evaporó lentamente a 5° C. Una cuarta fracción de color rojo no pudo ser identificada y no contenía a la fosfina DIOP de acuerdo a su caracterización por RMN. Las fracciones 5 y 6 fueron inestables en la placa, por lo que no pudieron ser aisladas. La séptima fracción de color morado se identificó como [Ru₃(CO)₈(μ-κ²-S,S'-DIOP)₂] (**4**) (4.8 mg, 4%).

7.7.2 Método B: Empleando el catalizador [Ph₂CO]⁻

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron 50 mg (0.078 mmol) de [Ru₃(CO)₁₂] en 15 mL de THF recién destilado y seco bajo atmósfera de N₂. A la solución se le agregaron 7 gotas del catalizador [Ph₂CO]⁻, e inmediatamente se le añadieron 39.0 mg (0.0782mmol) del ligante S,S'-DIOP, en seguida se le agregaron otras 7 gotas del catalizador y se dejó agitar por 15 minutos, se observó un cambio de coloración del naranja inicial a un rojo intenso al término de la reacción. La mezcla se llevó hasta sequedad bajo presión reducida, el sólido fue disuelto en CH₂Cl₂ y se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano:CHCl₃ 1:1 como eluyente. La primera fracción de la placa se identificó como materia prima sin reaccionar en trazas La segunda fracción se identificó como [Ru₃(CO)₁₀(κ²-S,S'-DIOP)] (**2**) también en trazas. La tercera se identificó como [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**3**) (41.5 mg, 49%). La cuarta fracción no contiene fosfina coordinada y la quinta fracción contiene compuestos de descomposición.

7.7.3 Método C: Calentando en THF

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron 50 mg (0.078 mmol) de [Ru₃(CO)₁₂] en 15 mL de THF recién destilado y seco en atmósfera de N₂ y se adicionaron 39.0 mg (0.0782mmol) del ligante S,S'-DIOP, al matraz redondo se le colocó un refrigerante en posición de reflujo y se saturó nuevamente

la atmósfera con N_2 , la mezcla se calentó hasta $55^\circ C$ durante 30 min. Al cabo de dicho tiempo se retiró el disolvente hasta sequedad bajo presión reducida y el residuo se separó mediante CCF empleando una mezcla hexano: $CHCl_3$ 1:1 como eluyente. En la primera fracción se encontró $[Ru_3(CO)_{12}]$ (6.00 mg, 12%), nuevamente la segunda y tercera contenían a los compuestos $[Ru_3(CO)_{10}(\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**2**) (1.7 mg, 2%) y $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**3**) (11.8 mg, 14%) . La cuarta y quinta fracción correspondieron a compuestos que descompusieron en el proceso de separación. En la sexta fracción de color amarillo se pudo aislar el compuesto $[Ru_3(CO)_8(\mu-OH)_2(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**5**) (1.7 mg, 2%), los cristales de este compuesto se obtuvieron de una solución de $CDCl_3$ que se evaporó lentamente a $5^\circ C$.

7.8 Preparación del compuesto $[Ru_3(CO)_8(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)_2]$ (**4**) a partir de **3**.

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se colocaron 10 mg, (0.092 mmol) de $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**3**) en 6 ml de CH_2Cl_2 seco y se dejó agitar en atmósfera de N_2 . hasta que el compuesto se disolvió se adicionaron 6.9 mg, (0.092 mmol) de $(CH_3)_3NO$ anhidro disueltos en 1 mL de CH_3CN seco, inmediatamente después se adicionan 4.4 mg (0.031 mmol) de S,S' -DIOP. La mezcla se llevó hasta sequedad bajo presión reducida, el sólido fue disuelto en CH_2Cl_2 y se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: $CHCl_3$ 2:3 como eluyente., la placa debe ser sumergida en numerosas ocasiones para lograr la correcta separación de los compuestos formados. Se observan tres fracciones de las cuales la primera y tercera se forman en trazas, pero la segunda banda de color morado corresponde al cúmulo $[Ru_3(CO)_8(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)_2]$ (**4**) en un 18% (2.5 mg).

7.9 Preparación del compuesto $[Ru_3(CO)_8(\mu-OH)_2(\mu-\kappa^2-S,S'-DIOP)]$ (**5**).

7.9.1 Método A: A partir de $[Ru_3(CO)_{12}]$

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética se disolvieron 20 mg (0.031 mmol) de $[Ru_3(CO)_{12}]$ y 15.6 mg (0.031 mmol) S,S' -DIOP en 2 ml de CH_2Cl_2 en atmósfera de N_2 y se adicionaron 14.5 mg (0.156 mmol) de $(CH_3)_3NO \cdot 2H_2O$ previamente disueltos en 0.4 mL de CH_3OH y 2 mL de CH_3CN , posteriormente se colocaron otros 12 mL de CH_2Cl_2 en el matraz y se colocó un refrigerante en posición de reflujo, se saturó nuevamente la atmósfera con N_2 , y la mezcla se calentó hasta que alcanzó un reflujo constante por 1h. Al cabo de dicho tiempo se

eliminó el exceso de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ haciendo pasar la mezcla de reacción por una columna rápida de sílica gel empleando CH_2Cl_2 como eluyente. Se obtuvo una solución color naranja de la cual se eliminó la mezcla de disolventes bajo presión reducida. El residuo se separó mediante CCF empleando una mezcla hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. La primera fracción correspondió al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) (1.4 mg, 4%), la segunda fracción no fue identificada, la tercer fracción fue $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**5**) (2.0 mg, 6%). La cuarta fracción de color rojo intenso perteneció a productos de descomposición en un 90% de rendimiento aproximadamente.

7.9.2 Método B: A partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**).

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética se disolvieron 20 mg (0.018 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) en 10 mL de CH_2Cl_2 seco, posteriormente se agregó 0.7 mg (0.009 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ disuelto en 1 mL de CH_2Cl_2 , se dejó agitar por 15 min. Se retiró el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Sólo se obtuvieron dos fracciones, la primera perteneció a la materia prima (5.2 mg, 26%) y la segunda fue el producto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-OH})_2(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**5**) (1.4 mg, 7%) de rendimiento.

7.10 Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**).

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron 15 mg (0.014 mmol) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**) disueltos en 10 mL de THF recién destilado y seco. Se puso en un baño de aceite a 55°C durante 1 h. Se destiló el disolvente a presión reducida y el sólido fue redissuelto en CH_2Cl_2 . No se observó la formación de nuevos productos, solo la mínima descomposición de la materia prima (14 mg, 95%).

7.11 Hidrogenación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**3**).

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron 15 mg (0.014 mmol) disueltos en 10 mL de tolueno seco. Se puso en un baño de aceite a 55°C con burbujeo de H_2 durante 30 min y se pudo observar un cambio en el color

de la solución de naranja a amarillo. Se destiló el disolvente a presión reducida y el sólido fue redisoluto en CH_2Cl_2 y separado mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se obtuvieron tres fracciones, la primera de color naranja contenía la materia prima sin reaccionar, la segunda de color amarillo correspondió al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\text{-DIOP})]$ (6) (1.5 mg, 14%). La tercera solo tenía productos de descomposición.

7.12 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7).

El compuesto 7 se preparó de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [37]. En un matraz de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron (50 mg, 0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 5 mL de THF y se dejó agitar a temperatura ambiente y atmósfera de N_2 , a la solución se le agregaron 8 gotas del catalizador Ph_2CO^- e inmediatamente se le adicionaron (31.1 mg, 0.078 mmol) de dppe, después se le agregaron otras 7-8 gotas del catalizador, se dejó agitar por 5 min, el cambio de coloración de naranja a rojo fue instantáneo. La mezcla se llevó a sequedad a presión reducida, el sólido se disolvió en CHCl_3 y se separó mediante columna cromatográfica utilizando una mezcla de hexano CH_2Cl_2 8:2 como eluyente, se obtuvieron tres fracciones. La primera fracción corresponde a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ que no reaccionó, la tercera fracción no fue identificada y la segunda de color naranja intenso fue la correspondiente al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) en un rendimiento de 60.0% (46 mg).

7.13 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (8).

En un matraz de 100 mL provisto de una barra magnética, termómetro y refrigerante, se disolvieron 30 mg (0.031 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (7) en 15 mL de THF, enseguida se le adicionaron 3.4 mg (0.031 mmol) del ligante 4-mercaptopiridina ($\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$); la mezcla se calentó hasta una temperatura no mayor de 55°C durante 1 h, (ya que si se deja elevar la temperatura se observa la formación de un precipitado insoluble). La mezcla de reacción se llevó a sequedad a presión reducida, el sólido obtenido se disolvió en CHCl_3 y se separó mediante CCF utilizando una mezcla de CH_2Cl_2 :hexano 4:1 como eluyente. Esta reacción fue selectiva. En la segunda fracción se obtuvo al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-dppe})]$ (8) en un 50% de rendimiento (15.8 mg), y en la primera fracción se recuperó materia prima (7) en un 50% de rendimiento (14 mg).

7.14 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (9).

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron 9.6 mg (0.009 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (3) disueltos en 10 mL de THF recién destilado y seco. Se adicionó el ligante 4-pyS 1.0 mg (0.009 mmol). Se puso en un baño de aceite a 55°C durante 1 h. Se destiló el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó con lavados de hexano. Se recuperó materia prima sin reaccionar (5.1 mg, 52%) y el sólido restante contenía mayoritariamente al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (9).

7.15 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (10).**7.15.1 Método A: a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (1).**

En la solución resultante de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (1) se adicionó “*in situ*” 33.3 mg (0.0782 mmol) del ligante (2*S*, 3*S*)-(–)-bis(difenilfosfino)butano, (*S,S'*-chiraphos) y se dejó agitar en atmósfera de N_2 durante 15 minutos, observando un cambio de color en la solución de amarillo a rojo intenso. La mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. La primera fracción fue materia prima sin reaccionar (1.5 mg, 3%). La segunda fracción de color naranja correspondió a un compuesto que se descompuso durante el proceso de separación, la tercera fracción de color rojo contenía al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (10) (6.3 mg, 8%). La cuarta fracción de color café se descompuso en la placa. La quinta fracción de color rojo intenso y mayoritaria se quedó impregnada en la placa y por lo tanto no pudo ser identificada.

7.15.2 Método B: Empleando el catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$.

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 15 mL de THF recién destilado y seco y se disolvieron con agitación a temperatura ambiente y en atmósfera de N_2 . A la solución se le agregaron 7 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$, inmediatamente se le agregaron 33.3 mg (0.0782 mmol) del ligante *S,S'*-chiraphos, en seguida se le agregaron otras 10 gotas del catalizador y se dejó agitar por 15 minutos, se observó un cambio de coloración del naranja inicial por un rojo intenso al término de la reacción. La mezcla se llevó hasta sequedad

bajo presión reducida, el sólido fue disuelto en CH_2Cl_2 y se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente.

Se aislaron cuatro fracciones, nuevamente la primera fracción fue materia prima, la segunda fracción no contenía ligante coordinado, la tercera correspondió al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**) (41.8 mg, 53%) y en la cuarta fracción se encontró al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})_2]$ (**11**), (2.9 mg, 3%).

7.16 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})_2]$ (**11**).

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se colocaron 9.8 mg, (0.010 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**) en 6 ml de THF seco y se agregaron 3 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$, inmediatamente se le agregaron 4.38 mg (0.010 mmol) del ligante *S,S'*-chiraphos, en seguida se le agregaron otras 2 gotas del catalizador y se dejó agitar por 15 minutos, se observó un cambio de coloración del rojo inicial por un rojo intenso al término de la reacción. La mezcla se llevó hasta sequedad bajo presión reducida, el sólido fue disuelto en CH_2Cl_2 y se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 3:2 como eluyente. Durante este proceso es posible apreciar cinco bandas en la placa, la primera de color rojo es la mayoritaria y fue identificada como materia prima (7.6 mg, 78%), la segunda se encuentra en trazas y la tercer banda de color morado se identifica como $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})_2]$ (**11**) (1.0 mg, 8%).

7.17 Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**), en tubo de RMN.

Se preparó el tubo de resonancia con 7 mg (0.007 mmol) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**) disuelto en CDCl_3 y se calentó la muestra a baño maría desde 40° C hasta 60° C con incrementos de 10° C cada 30 min. En cada nueva temperatura se tomó el correspondiente espectro de RMN de ^1H .

7.18 Termólisis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**).

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron 15 mg (0.015 mmol) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**) disueltos en 10 mL de tolueno seco. Se puso en un baño de aceite a 60° C con burbujeo de H_2 durante 1 h. y se pudo observar un cambio en el color de la solución de roja a café

rojizo. Se removió el disolvente a presión reducida y el sólido fue muy inestable por lo que se hizo la caracterización espectroscópica del crudo de reacción identificándose de esta forma el producto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**12**). Ya no se observaron las señales correspondientes al cúmulo de partida.

7.19 Preparación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**13**).

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron (8.5 mg, 0.084 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**10**) disueltos en 10 mL de THF recién destilado y seco. Se adicionó el ligante 4-pyS (1.0 mg, 0.084 mmol) Se puso en un baño de aceite a 55°C durante 1 h. Se eliminó el disolvente y el residuo sólido fue redissuelto en CDCl_3 . Se observó en solución la formación de un nuevo producto, mismo que se asigna como $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**13**) pero que en el proceso de separación se pierde debido a que se queda impregnado en la sílica de la placa.

7.20 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**15**).

7.20.1 Método A: a partir de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**14**).

En la solución resultante de la preparación del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ se adicionó “*in situ*” 16.5 mg (0.033 mmol) del ligante S,S' -DIOP y se dejó agitar en atmósfera de N_2 a temperatura ambiente durante 1 h sin evidente cambio de color. La mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. La primera fracción obtenida fue $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (1.5 mg, 5%), la segunda fue el subproducto de la activación química $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)]$. La tercera fracción de color amarilla correspondió al producto mayoritario identificado como $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**15**) (6.7 mg, 15%).

7.21 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'-DIOP})]$ (17) y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'-DIOP})]$ (18)

7.21.1 Método A: a partir de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (16).

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se pusieron 20 mg (0.035 mmol) de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ en 10 mL de CH_2Cl_2 y se dejó disolver con agitación a temperatura ambiente y en atmósfera de N_2 . A la solución se le agregaron (17.5 mg, 0.035 mmol) de la fosfina S,S'-DIOP y la solución morada cambió instantáneamente a color amarillo, se dejó agitar en atmósfera de N_2 durante 15 min después de lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se recuperaron tres fracciones en donde la segunda corresponde al cúmulo $[\text{Os}_3(\text{H})(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'-DIOP})]$ (17) (5%) y la tercera contiene al complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'-DIOP})]$ (18) (30%).

7.22 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (19).

En la solución resultante de la preparación de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (14) se adicionaron *in situ* 3.7 mg, (0.033 mmol) del ligante $\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N}$ y se dejó agitar bajo atmósfera de N_2 durante 2 h. La mezcla de reacción de color amarillo intenso se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Como primer fracción se recuperó 6% de materia prima. En la segunda fracción color amarillo se identificó al compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ (19) (12.1 mg, 38%).

7.23 Reacción entre el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'-DIOP})]$ (15) y la 4-pyS

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron 8.0 mg (0.006 mmol) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S'-DIOP})]$ (15) disueltos en 10 mL de THF recién destilado y seco. Se adicionó el ligante 4-pyS (1.0 mg, 0.006 mmol) Se puso en un baño de aceite a 80°C durante 1 h. Se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo y se purificó con lavados de hexano. Se recuperó materia prima sin reaccionar (5 mg, 52%) y el sólido restante contenía mayoritariamente un precipitado que no presentaba señales de ligantes coordinados.

7.24 Preparación de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**20**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**).

7.24.1 Método A: a partir de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**14**).

En la solución resultante de la preparación del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ (**14**) se adicionó *in situ* 14.1 mg (0.033 mmol) del ligante *S,S'*-chiraphos y se dejó agitar en atmósfera de N_2 a temperatura ambiente durante 1 h sin cambios de color notorios. La mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente.

Se obtuvieron tres fracciones; en la primera se recuperó materia prima, en la segunda de color naranja se aislaron los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**20**) (3 mg, 8 %) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**) (11 mg, 26 %) los cuales no pudieron ser separados. Posteriormente, como resultado de un tratamiento térmico fue posible obtener el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**) puro y de este modo hacer la caracterización espectroscópica.

7.25 Termólisis de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**20**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**21**).

Se preparó el tubo de resonancia con 25 mg (0.069 mmol) de la mezcla de isómeros **20** y **21** disueltos en tolueno- d_8 y se calentó la muestra a baño maría a 94°C y cada 40 min se tomó el correspondiente espectro de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. De acuerdo a lo observado en dichos espectros se propone que se forman los cúmulos ortometalados isoméricos $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**23**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**24**) y cuando la temperatura excede los 100°C se llega a la especie $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-}\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)\{\text{C}(\text{H})(\text{Me})\}_2\text{PPh}_2)]$ (**22**).

7.26 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**25**).

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron 20 mg (0.023 mmol) de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (**16**) en 10 mL de CH_2Cl_2 se dejó disolver en atmósfera de N_2 . A la solución se le agregaron 10.0 mg (0.023 mmol) de la fosfina *S,S'*-chiraphos y la solución morada cambió lentamente de color a amarilla, se dejó agitar en atmósfera de N_2 durante 30 min, y se eliminó el disolvente a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se recuperaron tres fracciones de color amarillo; en la primera se encontró

un compuesto que no pudo ser identificado, en la segunda se identificó el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**21**) (6.6 mg, 22%). En la tercera fracción se aisló el cúmulo $[\text{Os}_3(\mu-H)(\text{CO})_9(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**25**) (8.8 mg, 30%).

7.27 Hidrogenación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**21**).

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron (20 mg, 0.016 mmol) del compuesto **25** disueltos en 10 mL de tolueno seco. Se puso en un baño de aceite a 100°C con burbujeo de H_2 durante 2 h. Se retiró el disolvente a presión reducida y el sólido fue separado mediante CCF empleando una mezcla de hexano: CHCl_3 1:1 como eluyente. Se recuperó materia prima y productos de descomposición.

7.28 Preparación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-H)(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})((\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos}))]$ (**26**).

En un matraz redondo de tres bocas de 25 mL adaptado con termómetro, refrigerante en posición de reflujo, un tapón abatible y una barra de agitación en atmósfera de N_2 se colocaron 8.5 mg (0.007 mmol) de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{chiraphos})]$ (**21**) disueltos en 10 mL de THF recién destilado y seco. Se adicionó el ligante 4-pyS 1.0 mg (0.007 mmol). Se puso en un baño de aceite a 80°C durante 1 h. Se eliminó el disolvente bajo presión reducida y mediante caracterización espectroscópica de la mezcla de reacción se determinó que el compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-H)(\mu-\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})((\mu-S,S'-\text{chiraphos}))]$ (**26**) se encontraba en trazas.

7.29 Preparación de los compuestos $[\text{Ru}_4(\mu-H)_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**28**), $[\text{Ru}_4(\mu-H)_4(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})]$ (**29**) y $[\{\text{Ru}_4(\mu-H)_4(\text{CO})_{10}(\mu-\kappa^2-S,S'-\text{DIOP})\}_2]$ (**30**)

7.29.1 Método A: Empleando el catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron 30 mg (0.040 mmol) de $[\text{Ru}_4(\mu-H)_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) en 15 mL de THF recién destilado y seco; se dejó disolver con agitación a temperatura ambiente y en atmósfera de N_2 . A la solución se le agregaron 7 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$, inmediatamente se le adicionó 20.1 mg (0.040 mmol) del ligante S,S' -DIOP, se agregaron otras 7 gotas del catalizador y se dejó agitar por 15 minutos, se observó un cambio de coloración del

amarillo inicial por un rojo intenso al término de la reacción. La mezcla se llevó hasta sequedad bajo presión reducida, el sólido fue disuelto en CH_2Cl_2 y se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano: CHCl_3 3:2 como eluyente. Se identificó como primer fracción el compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**28**), en la segunda fracción se encontraba el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-DIOP})]$ (**29**) y en la tercer banda de la placa se aisló el dímero $[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-S,S}'\text{-DIOP})\}_2]$ (**30**).

7.30 Preparación de los compuestos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4\text{CO}]_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**31**) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**32**).

7.30.1 Método A: Empleando $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron 30 mg (0.040 mmol) de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) en 15 mL de CH_2Cl_2 seco a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 , se agregaron 1.5 mg (0.020 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ anhidro disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 y se dejó agitar la mezcla por dos minutos observándose un cambio de color de amarillo a naranja, por último se adicionaron 17.2 mg (0.040 mmol) de S,S' -chiraphos disueltos en 3 mL de CH_2Cl_2 y la mezcla se volvió de color rojo. Se dejó en agitación bajo atmósfera de N_2 durante 30 min. Se retiró el disolvente bajo presión reducida y el residuo se separó mediante CCF empleando una mezcla hexano: CHCl_3 3:2 como eluyente. Se extrajeron cuatro fracciones; de la primera se obtuvo materia prima, en la segunda fracción color rojo se identificó al compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4\text{CO}]_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**31**) (3.1 mg, 7%). En la tercera fracción color naranja se encontró el cúmulo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}(\kappa^2\text{-S,S}'\text{-chiraphos})]$ (**32**) (13.00 mg, 29 %). En la cuarta fracción de color café rojizo se hallaron productos de descomposición de la reacción.

7.30.2 Método B: Empleando el catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$.

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se disolvieron 30 mg (0.040 mmol) de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (**27**) en 15 mL de THF recién destilado y seco y se dejó disolver con agitación a temperatura ambiente y en atmósfera de N_2 . A la solución se le agregaron 5 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^-$, inmediatamente se le agregaron 17.2 mg (0.040 mmol) de S,S' -chiraphos y nuevamente se adicionaron 6 gotas de catalizador y se dejó agitar por 1h. La mezcla se llevó hasta sequedad bajo presión reducida. El sólido fue disuelto en CH_2Cl_2 y se separó mediante cromatografía en capa fina

utilizando una mezcla de hexano:CHCl₃ 3:2 como eluyente. Se aislaron tres fracciones de las cuales la primera fracción correspondió al compuesto [Ru₄(μ-H)₄CO]₁₀(μ-κ²-S,S'-chiraphos)] (**31**) (5.4 mg, 12 %), la segunda fracción correspondió al complejo [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₀(κ²-S,S'-chiraphos)] (**32**) (4.5 mg, 10 %) y la tercera fracción mayoritaria contenía productos de descomposición.

7.31 Preparación del cúmulo [Ru₄(μ-H)₃(μ-AuPPh₃)(CO)₁₂] (**34**).

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se disolvieron 21 mg (0.029mmol) de [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] (**27**) en 7mL de THF recién destilado y seco, la mezcla se dejó agitar en atmósfera de N₂; una vez que se forma la solución amarillo pálido se adicionaron cuidadosamente y bajo atmósfera inerte 18 μL (0.029mmol) de *n*-BuLi en solución 1.6 M de hexano, después de lo cual se oscureció la solución, se deja agitar por 30 min y transcurrido es tiempo se adicionan 14.5 mg (0.029mmol) de [AuPPh₃Cl] disueltos en 2 mL de THF y de mantiene en agitación por otros 30 min. La mezcla se llevó hasta sequedad bajo presión reducida, el sólido fue disuelto en CH₂Cl₂ y se separó mediante cromatografía en capa fina utilizando una mezcla de hexano:CHCl₃ 7:3 como eluyente. Se recuperó la segunda fracción de color naranja-rojo por ser la mayoritaria y en ella se encontró el cúmulo [Ru₄(μ-H)₃(μ-AuPPh₃)(CO)₁₂] (**34**) (26.5 mg, 75 %).

7.32 Preparación del cúmulo [Ru₄(CO)₁₀(μ-H)₃(μ-AuPPh₃)(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**35**).

En un matraz redondo de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron 20 mg (0.017 mmol) de [Ru₄(μ-H)₃(μ-AuPPh₃)(CO)₁₂] (**34**) en 10 mL de CH₂Cl₂ se dejó disolver en atmósfera de N₂. A la solución se le agregaron 8.3 mg (0.017 mmol) de la fosfina S,S'-DIOP y la solución cambió lentamente de color a rojo intenso, se dejó agitar en atmósfera de N₂ durante 30 min tras lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante CCF empleando una mezcla de hexano:THF 1:1 como eluyente. Se observaron curato bandas en la placa, pero las primeras tres se encontraban en trazas, y en la cuarta fracción se encontró el compuesto [Ru₄(CO)₁₀(μ-H)₃(μ-AuPPh₃)(μ-κ²-S,S'-DIOP)] (**35**) (7.7 mg, 21%).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. A. Cotton, R. A. Watson, Multiple bonds between metal atoms, Wiley Nueva York, 1982
- [2] L. Pauling, The nature of the chemical bond; 3ra ed., Cornell University Press Ithaca, 1980, p. 440.
- [3] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, Introduction to cluster chemistry, Prentice Hall United States, 1990, p. 2, 318.
- [4] C. P. Horwitz, E. M. Holt, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2491.
- [5] J. A. Connor, *Topics in current chemistry* 71 (1977) 71.
- [6] M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Prog. Inorg. Chem.* 29 (1982) 1.
- [7] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1983) 239.
- [8] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, Transition metal carbonyl cluster chemistry, Gordon and Breach Science, 2000, p. 166.
- [9] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18 (1951) C71.
- [10] L. A. Duncanson, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* (1953) 2939.
- [11] J. C. Green, D. M. P. Mingos, E. A. Seddon, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2595.
- [12] D. E. Sherwood, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3458.
- [13] M. R. Churchill, S. W.-Y. Chang, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2413.
- [14] M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2697.
- [15] R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 21 (1982) 711.
- [16] D. Austruc, *Química Organometálica, España*, Reverte S. A., 2003, p. 193.
- [17] R. H. Crabtree, E. P. Fajarnes, *Química Organometálica de los Metales de Transición, España*, Universitat Jaume I, 1997, p. 72.
- [18] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [19] P. Garrou, *Chem. Rev.* 81 (1981) 229.
- [20] H. Kaesz, *Chem. Brit.* (1973) 344.
- [21] M. I. Bruce, M. I. Williams, G. Lavigne, T. Arliguie, *Inorg. Synth.* 26 (1989) 262.
- [22] D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; 10 a ed., VCH, 1990, p. 173.
- [23] K. Dahlinger, A. J. Poe, P. K. Sayal, V. C. Sekhar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 2145.
- [24] F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta* 50 (1981) 65.
- [25] A. J. Deeming, *Adv. Organomet. Chem.* 26 (1986) 1.
- [26] C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution processes*, Benjamin Nueva York, 1965.
- [27] J.-K. Shen, Y.-L. Shi, Y.-C. Gao, Q.-Z. Shi, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2414.
- [28] B. F. G. Johnson, *Inorg. Chim. Acta* 115 (1986) L39.
- [29] D. J. Darensbourg, M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2585.
- [30] I. D. Slater, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 10, Pergamon Press, 1995, p. 711.
- [31] F. A. Cotton, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 3369.
- [32] M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 2094.
- [33] G. Lavigne, J.-J. Bonnet, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2713.
- [34] G. Sanchez-Cabrera, E. V. Garcia-Baez, M. J. Rosales-Hoz, *J. Organomet. Chem.* 599 (2000) 313.
- [35] K.-B. Shiu, S.-M. Peng, M. C. Cheng, *J. Organomet. Chem.* 453 (1993) 133.

- [36] H. Shen, S. G. Bott, M. G. Richmond, *Organometallics* 14 (1995) 4625.
- [37] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, M. R. Snow, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 83.
- [38] S. E. Kabir, A. Miah, K. Uddin, A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* 476 (1994) 121.
- [39] G. Süss-Fink, E. Lozano Diz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron* 20 (2001) 2771.
- [40] G. Sánchez-Cabrera, M. A. Leyva, F. J. Zuno-Cruz, M. G. Hernández-Cruz, M. J. Rosales-Hoz, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1949.
- [41] H.-C. Bottcher, H. Thonnessen, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 15.
- [42] B. Walther, H. Hartung, S. Bambirra, A. Krug, H.-C. Bottcher, *Organometallics* 13 (1994) 172.
- [43] G. Süss-Fink, H. Jungbluth, *J. Organomet. Chem.* 352 (1988) 185.
- [44] K. Mashima, T. Hino, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 2099.
- [45] A. J. Deeming, D. M. Speel, M. Stchedroff, *Organometallics* 16 (1997) 6004.
- [46] A. J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi, S. E. Kabir, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) C65.
- [47] A. J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi, K. I. Hardcastle, S. E. Kabir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 579.
- [48] W. H. Watson, G. Wu, M. G. Richmond, *Organometallics* 24 (2005) 5431.
- [49] A. J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi, S. E. Kabir, *J. Organomet. Chem.* 333 (1987) 253.
- [50] W. H. Watson, G. Wu, M. G. Richmond, *Organometallics* 25 (2006) 930.
- [51] W. H. Watson, B. Poola, M. G. Richmond, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 4676.
- [52] V. Nesterov, B. Poola, X. Wang, M. G. Richmond, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 1806.
- [53] E. Nordlander, F. Prestopino, R. Persson, M. Monari, N. Focci, *Inorg. Chem. Comm.* 1 (1998) 302.
- [54] A. J. Deeming, M. Stchedroff, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3819.
- [55] M. J. Stchedroff, V. Moberg, E. Rodriguez, A. E. Aliev, J. Bottcher, J. W. Steed, E. Nordlander, M. Monari, A. J. Deeming, 359 (2006) 926.
- [56] B. J. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, B. H. Roninson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1958) 2856.
- [57] M. I. Bruce, M. L. Williams, *Inorg. Synth.* 26 (1989) 262.
- [58] H. D. Kaesz, S. A. R. Knox, J. W. Koepke, M. A. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* (1975) 3942.
- [59] J. R. Shapley, S. I. Richter, M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, *J. Am. Chem. Soc.* (1977) 7384.
- [60] M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, J. R. Shapley, S. I. Richter, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1277.
- [61] P. E. Garrou, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1435.
- [62] M. I. Bruce, E. Horne, O. Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, M. L. Williams, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 187.
- [63] J. Puga, A. Arce, D. Braga, N. Centritto, F. Grepioni, R. Castillo, J. Ascanio, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 867.
- [64] M. G. Richmond, S. Kandala, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5976.
- [65] D. Braga, U. Matteoli, P. Sabatino, A. Scrivanti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 419.

- [66] S. P. Tunik, T. S. Pilyugina, I. O. Koshevoy, S. I. Selivanov, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *Organometallics* 23 (2004) 568.
- [67] H. Bruner, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, vol. 1, Wiley-VCH, Alemania, 2002, p. 195.
- [68] L. Horner, H. Siegel, H. Biiithe, *Angew. Chem.* 80 (1968) 1034.
- [69] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* (1968) 481.
- [70] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.
- [71] M. Le'autey, G. Castelot-Deliencourt, P. Jubault, X. Pannecoucke, J. C. Quirion, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 5566.
- [72] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5856.
- [73] R. A. Sanchez Delgado, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, vol. 1, Wiley-VCH, Alemania, 2007, p. 199.
- [74] H. S. Hilal, W. Jondi, S. Khalaf, R. Abu-Halawa, *J. Organomet. Chem.* 452 (1992) 161.
- [75] K. Dallmann, R. Buffon, *J. Mol. Catal. A* 172 (2001) 81.
- [76] B. Fontal, M. Reyes, T. Suarez, F. Bellandi, J. C. Diaz, *J. Mol. Catal. A* 149 (1999) 75.
- [77] B. Fontal, M. Reyes, T. Suarez, F. Bellandi, N. Ruiz, *J. Mol. Catal. A* 149 (1999) 87.
- [78] F. Piacenti, U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, M. Bianchi, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 281.
- [79] E. Nordlander, P. Homanen, R. Persson, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *Organometallics* 19 (2000) 5568.
- [80] E. Nordlander, M. Monari, V. Moberg, P. Homanen, S. Selva, R. Persson, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2006) 279.
- [81] U. Matteoli, V. Beghetto, A. Scrivanti, *J. Mol. Catal. A* 109 (1996) 45.
- [82] M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. P. Hutchinson, *Inor. Chem.* 16 (1977) 2655.
- [83] J. Evans, A. G. Jones, M. Webster, *Acta Cryst. C* 45 (1989) 595.
- [84] K. A. Azam, K. Dilshad, S. E. Kabir, R. Miah, M. Shahiduzzaman, E. Rosenberg, K. I. Hardcastle, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Clust. Chem* 7 (1996) 49.
- [85] J. E. Ditzel, M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 1623.
- [86] S. R. Hodge, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 931.
- [87] G.-Y. Ho, W. T. Wong, *Polyhedron* 14 (1995) 2849.
- [88] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii>.
- [89] R. D. Adams, E. Trufan, *Phil. Trans. Royal Soc.* 368 (2010) 1473.
- [90] J. A. de los Reyes, *Appl. Catal. A: Gen.* 322 (2007) 106.
- [91] M. Shibue, M. Hirotsu, T. Nishioka, I. Kinoshita, *Organometallics* 27 (2008) 4475.
- [92] J. Evans, G. Jingxing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 39.
- [93] M. G. Hernández Cruz, "Estudio de ls reactividad de tiofenoles con cumulos de rutenio que contienen en su estructura ligantes bidentados estericamente impedidos" (2010), AAQ, Pachuca, Hgo., p. En proceso.
- [94] A. J. Deeming, S. E. Kabir, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 359.
- [95] J. W. Koepke, J. R. Johnson, S. A. R. Knox, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3947.
- [96] S. G. Shore, K. E. Inkrott, *Inor. Chem.* 18 (1979) 2817.
- [97] M. I. Bruce, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 243.
- [98] Y. Doi, K. Koshizuka, T. Keii, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2732.

BIBLIOGRAFÍA

- [99] R. Giordano, E. Sappa, *J. Organomet. Chem.* 448 (1993) 157.
[100] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*; 3 ed., Pergamon Press., 1988, p. 68, 91, 121, 145, 194, 290.

APÉNDICE

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS COMPUESTOS 3 Y 5

Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 3.

| | | |
|---|--|------------|
| Formula empírica | C ₆₁ H ₅₄ O ₁₂ P ₂ Ru ₃ | |
| Peso molecular | 1341.19 | |
| Tamaño del cristal | 0.6 x 0.6 x 0.4 mm | |
| Color y forma del cristal | prima rojo | |
| Sistema cristalino | ortorrómbico | |
| Grupo espacial | P 21 21 21 | |
| Dimensiones de la celda | a = 14.525(3) Å | α = 90.00° |
| | b = 15.066(3) Å | β = 90.00° |
| | c = 28.257(6) Å | γ = 90.00° |
| Volumen [Å ³] | 6183(2) | |
| Z | 4 | |
| Densidad calculada ρ(calcd.) [Mg/m ³] | 1.441 | |
| Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹] | 0.832 | |
| F(000) | 2706 | |
| Difractómetro | Enraf-Nonius CCD | |
| Radiación y longitud de onda | MoKα con λ=0.71073 Å | |
| Tipo de barrido | ω | |
| Temperatura [K] | 293(2) | |
| Rango 2θ para los datos colectados [°] | 2.88 a 54.96 | |
| Rango Index | -15 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -34 ≤ l ≤ 36 | |
| Reflexiones colectadas | 28298 | |
| Reflexiones independientes o únicas | 11235 (R _{int} = 0.0357) | |
| Reflexiones observadas (4σ) | 9170 (F>4σ(F)) | |
| Corrección por absorción | multi-scan | |

Tabla A2. Solución y refinamiento del compuesto 3.

| | |
|--|--|
| Programa de solución de estructura y de refinamiento | SHELXS-97(Sheldrick 1990 y 1997) |
| Versión CifRtf | 2.0 |
| Solución | método de átomo pesado |
| Método de refinamiento | Matriz total de mínimos cuadrados sobre F ² |
| Átomos de hidrógeno | mezclado |
| Esquema de pesado | $w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (xP)^2 + yP$; donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |
| Estructura absoluta | 0.04(5) (Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881) |
| Datos / restricciones / parámetros | 11235 / 3 / 574 |
| Datos -parámetros-relación | 19.6 : 1 (16.0 : 1 [F>4σ(F)]) |
| Índices Finales R [F>4σ(F)] | R1 = 0.0577, wR2 = 0.1623 |
| Índices R (todos los datos) | R1 = 0.0785, wR2 = 0.1783 |
| GOOF sobre F ² | 1.150 |
| Más grande y media Δ/σ | 0.142 0.005 |
| Diferencia de pico más larga [e/Å ³] | 1.100 |
| Diferencia de hueco más larga [e/Å ³] | -1.461 |

Tabla A3. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 3.

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| C(1)-C(2) | 1.535(10) | C(1)-P(1) | 1.817(8) |
| C(2)-O(1) | 1.427(9) | C(2)-C(3) | 1.520(11) |
| C(3)-O(2) | 1.456(9) | C(3)-C(4) | 1.524(12) |
| C(4)-P(2) | 1.837(8) | C(5)-O(1) | 1.408(12) |
| C(5)-O(2) | 1.432(12) | C(5)-C(6) | 1.501(15) |
| C(5)-C(7) | 1.528(16) | C(14)-O(14) | 1.109(10) |
| C(14)-Ru(1) | 1.939(8) | C(15)-O(15) | 1.143(10) |
| C(15)-Ru(1) | 1.891(10) | C(16)-O(16) | 1.149(10) |
| C(16)-Ru(1) | 1.920(9) | C(21)-O(21) | 1.155(9) |
| C(21)-Ru(2) | 1.933(7) | C(22)-O(22) | 1.136(10) |
| C(22)-Ru(2) | 1.882(9) | C(23)-O(23) | 1.148(9) |
| C(23)-Ru(2) | 1.919(7) | C(31)-O(31) | 1.153(13) |
| C(31)-Ru(3) | 1.942(13) | C(32)-O(32) | 1.120(13) |
| C(32)-Ru(3) | 1.922(12) | C(33)-O(33) | 1.141(12) |
| C(33)-Ru(3) | 1.935(12) | C(34)-O(34) | 1.103(11) |
| C(34)-Ru(3) | 1.932(10) | C(41)-C(42) | 1.3900 |
| C(41)-C(46) | 1.3900 | C(41)-P(2) | 1.832(4) |
| C(42)-C(43) | 1.3900 | C(43)-C(44) | 1.3900 |
| C(44)-C(45) | 1.3900 | C(45)-C(46) | 1.3900 |
| C(51)-C(52) | 1.3900 | C(51)-C(56) | 1.3900 |
| C(51)-P(2) | 1.840(4) | C(52)-C(53) | 1.3900 |
| C(53)-C(54) | 1.3900 | C(54)-C(55) | 1.3900 |
| C(55)-C(56) | 1.3900 | C(61)-C(62) | 1.3900 |
| C(61)-C(66) | 1.3900 | C(61)-P(1) | 1.833(5) |
| C(62)-C(63) | 1.3900 | C(63)-C(64) | 1.3900 |
| C(64)-C(65) | 1.3900 | C(65)-C(66) | 1.3900 |
| C(71)-C(72) | 1.354(15) | C(71)-C(76) | 1.368(14) |
| C(71)-P(1) | 1.844(9) | C(72)-C(73) | 1.382(16) |
| C(73)-C(74) | 1.34(2) | C(74)-C(75) | 1.32(2) |
| C(75)-C(76) | 1.419(16) | P(1)-Ru(1) | 2.329(2) |
| P(2)-Ru(2) | 2.365(2) | Ru(1)-Ru(3) | 2.8668(11) |
| Ru(1)-Ru(2) | 2.9354(10) | Ru(2)-Ru(3) | 2.8735(10) |
| C(8A)-C(9A) | 1.3900 | C(8A)-C(13A) | 1.3900 |
| C(9A)-C(10A) | 1.3900 | C(10A)-C(11A) | 1.3900 |
| C(11A)-C(12A) | 1.3900 | C(12A)-C(13A) | 1.3900 |
| C(8B)-C(9B) | 1.3900 | C(8B)-C(13B) | 1.3900 |
| C(9B)-C(10B) | 1.3900 | C(10B)-C(11B) | 1.3900 |
| C(11B)-C(12B) | 1.3900 | C(11B)-C(14B) | 1.48(3) |
| C(12B)-C(13B) | 1.3900 | C(35A)-C(36A) | 1.3900 |
| C(35A)-C(40A) | 1.3900 | C(36A)-C(37A) | 1.3900 |
| C(37A)-C(38A) | 1.3900 | C(38A)-C(39A) | 1.3900 |
| C(39A)-C(40A) | 1.3900 | C(35B)-C(36B) | 1.3900 |
| C(35B)-C(40B) | 1.3900 | C(36B)-C(37B) | 1.3900 |
| C(37B)-C(38B) | 1.3900 | C(38B)-C(39B) | 1.3900 |
| C(39B)-C(40B) | 1.3900 | C(24A)-C(25A) | 1.3900 |
| C(24A)-C(29A) | 1.3900 | C(25A)-C(26A) | 1.3900 |
| C(26A)-C(27A) | 1.3900 | C(27A)-C(28A) | 1.3900 |
| C(28A)-C(29A) | 1.3900 | C(24B)-C(25B) | 1.3900 |
| C(24B)-C(29B) | 1.3900 | C(25B)-C(26B) | 1.3900 |
| C(25B)-C(30B) | 1.40(3) | C(26B)-C(27B) | 1.3900 |
| C(27B)-C(28B) | 1.3900 | C(28B)-C(29B) | 1.3900 |
| C(2)-C(1)-P(1) | 116.1(6) | O(1)-C(2)-C(3) | 105.7(6) |
| O(1)-C(2)-C(1) | 109.1(6) | C(3)-C(2)-C(1) | 114.6(6) |
| O(2)-C(3)-C(2) | 103.1(6) | O(2)-C(3)-C(4) | 107.7(6) |
| C(2)-C(3)-C(4) | 117.0(7) | C(3)-C(4)-P(2) | 119.2(5) |
| O(1)-C(5)-O(2) | 106.3(7) | O(1)-C(5)-C(6) | 109.9(10) |
| O(2)-C(5)-C(6) | 109.6(10) | O(1)-C(5)-C(7) | 110.5(10) |
| O(2)-C(5)-C(7) | 107.8(9) | C(6)-C(5)-C(7) | 112.6(10) |
| O(14)-C(14)-Ru(1) | 172.1(8) | O(15)-C(15)-Ru(1) | 178.7(9) |
| O(16)-C(16)-Ru(1) | 176.0(8) | O(21)-C(21)-Ru(2) | 173.0(8) |
| O(22)-C(22)-Ru(2) | 179.5(9) | O(23)-C(23)-Ru(2) | 171.6(7) |
| O(31)-C(31)-Ru(3) | 174.7(12) | O(32)-C(32)-Ru(3) | 179.0(14) |
| O(33)-C(33)-Ru(3) | 175.0(9) | O(34)-C(34)-Ru(3) | 177.2(12) |
| C(42)-C(41)-C(46) | 120.0 | C(42)-C(41)-P(2) | 120.6(3) |
| C(46)-C(41)-P(2) | 118.9(3) | C(41)-C(42)-C(43) | 120.0 |
| C(44)-C(43)-C(42) | 120.0 | C(43)-C(44)-C(45) | 120.0 |
| C(46)-C(45)-C(44) | 120.0 | C(45)-C(46)-C(41) | 120.0 |

APÉNDICE

| | | | |
|----------------------|-----------|----------------------|------------|
| C(52)-C(51)-C(56) | 120.0 | C(52)-C(51)-P(2) | 120.9(3) |
| C(56)-C(51)-P(2) | 119.1(3) | C(51)-C(52)-C(53) | 120.0 |
| C(54)-C(53)-C(52) | 120.0 | C(53)-C(54)-C(55) | 120.0 |
| C(56)-C(55)-C(54) | 120.0 | C(55)-C(56)-C(51) | 120.0 |
| C(62)-C(61)-C(66) | 120.0 | C(62)-C(61)-P(1) | 119.5(4) |
| C(66)-C(61)-P(1) | 120.4(4) | C(63)-C(62)-C(61) | 120.0 |
| C(62)-C(63)-C(64) | 120.0 | C(65)-C(64)-C(63) | 120.0 |
| C(64)-C(65)-C(66) | 120.0 | C(65)-C(66)-C(61) | 120.0 |
| C(72)-C(71)-C(76) | 118.8(9) | C(72)-C(71)-P(1) | 120.3(8) |
| C(76)-C(71)-P(1) | 120.9(8) | C(71)-C(72)-C(73) | 121.4(13) |
| C(74)-C(73)-C(72) | 119.4(15) | C(75)-C(74)-C(73) | 121.3(13) |
| C(74)-C(75)-C(76) | 120.3(14) | C(71)-C(76)-C(75) | 118.7(12) |
| C(5)-O(1)-C(2) | 106.5(6) | C(5)-O(2)-C(3) | 109.0(7) |
| C(1)-P(1)-C(61) | 103.6(3) | C(1)-P(1)-C(71) | 104.7(4) |
| C(61)-P(1)-C(71) | 101.7(4) | C(1)-P(1)-Ru(1) | 113.7(3) |
| C(61)-P(1)-Ru(1) | 113.8(2) | C(71)-P(1)-Ru(1) | 117.7(4) |
| C(41)-P(2)-C(4) | 100.2(3) | C(41)-P(2)-C(51) | 103.8(3) |
| C(4)-P(2)-C(51) | 101.1(3) | C(41)-P(2)-Ru(2) | 107.7(2) |
| C(4)-P(2)-Ru(2) | 120.1(3) | C(51)-P(2)-Ru(2) | 121.03(18) |
| C(15)-Ru(1)-C(16) | 98.6(4) | C(15)-Ru(1)-C(14) | 92.4(4) |
| C(16)-Ru(1)-C(14) | 168.9(4) | C(15)-Ru(1)-P(1) | 95.7(3) |
| C(16)-Ru(1)-P(1) | 87.1(3) | C(14)-Ru(1)-P(1) | 90.3(3) |
| C(15)-Ru(1)-Ru(3) | 91.0(3) | C(16)-Ru(1)-Ru(3) | 91.9(3) |
| C(14)-Ru(1)-Ru(3) | 89.4(3) | P(1)-Ru(1)-Ru(3) | 173.38(6) |
| C(15)-Ru(1)-Ru(2) | 149.2(3) | C(16)-Ru(1)-Ru(2) | 91.1(3) |
| C(14)-Ru(1)-Ru(2) | 80.1(3) | P(1)-Ru(1)-Ru(2) | 114.09(5) |
| Ru(3)-Ru(1)-Ru(2) | 59.36(2) | C(22)-Ru(2)-C(23) | 90.7(3) |
| C(22)-Ru(2)-C(21) | 89.6(3) | C(23)-Ru(2)-C(21) | 179.6(4) |
| C(22)-Ru(2)-P(2) | 94.7(3) | C(23)-Ru(2)-P(2) | 88.7(3) |
| C(21)-Ru(2)-P(2) | 91.0(2) | C(22)-Ru(2)-Ru(3) | 91.6(3) |
| C(23)-Ru(2)-Ru(3) | 89.8(3) | C(21)-Ru(2)-Ru(3) | 90.5(2) |
| P(2)-Ru(2)-Ru(3) | 173.53(6) | C(22)-Ru(2)-Ru(1) | 150.2(3) |
| C(23)-Ru(2)-Ru(1) | 84.2(2) | C(21)-Ru(2)-Ru(1) | 95.7(3) |
| P(2)-Ru(2)-Ru(1) | 114.45(5) | Ru(3)-Ru(2)-Ru(1) | 59.13(2) |
| C(32)-Ru(3)-C(34) | 105.1(4) | C(32)-Ru(3)-C(33) | 89.3(6) |
| C(34)-Ru(3)-C(33) | 92.8(5) | C(32)-Ru(3)-C(31) | 89.4(6) |
| C(34)-Ru(3)-C(31) | 91.5(6) | C(33)-Ru(3)-C(31) | 175.7(5) |
| C(32)-Ru(3)-Ru(1) | 98.1(3) | C(34)-Ru(3)-Ru(1) | 156.8(3) |
| C(33)-Ru(3)-Ru(1) | 86.2(3) | C(31)-Ru(3)-Ru(1) | 89.9(4) |
| C(32)-Ru(3)-Ru(2) | 159.5(3) | C(34)-Ru(3)-Ru(2) | 95.4(3) |
| C(33)-Ru(3)-Ru(2) | 91.5(3) | C(31)-Ru(3)-Ru(2) | 88.3(4) |
| Ru(1)-Ru(3)-Ru(2) | 61.51(3) | C(9A)-C(8A)-C(13A) | 120.0 |
| C(8A)-C(9A)-C(10A) | 120.0 | C(11A)-C(10A)-C(9A) | 120.0 |
| C(12A)-C(11A)-C(10A) | 120.0 | C(13A)-C(12A)-C(11A) | 120.0 |
| C(12A)-C(13A)-C(8A) | 120.0 | C(9B)-C(8B)-C(13B) | 120.0 |
| C(10B)-C(9B)-C(8B) | 120.0 | C(9B)-C(10B)-C(11B) | 120.0 |
| C(10B)-C(11B)-C(12B) | 120.0 | C(10B)-C(11B)-C(14B) | 130.8(16) |
| C(12B)-C(11B)-C(14B) | 108.9(16) | C(13B)-C(12B)-C(11B) | 120.0 |
| C(12B)-C(13B)-C(8B) | 120.0 | C(36A)-C(35A)-C(40A) | 120.0 |
| C(35A)-C(36A)-C(37A) | 120.0 | C(38A)-C(37A)-C(36A) | 120.0 |
| C(39A)-C(38A)-C(37A) | 120.0 | C(38A)-C(39A)-C(40A) | 120.0 |
| C(39A)-C(40A)-C(35A) | 120.0 | C(36B)-C(35B)-C(40B) | 120.0 |
| C(35B)-C(36B)-C(37B) | 120.0 | C(38B)-C(37B)-C(36B) | 120.0 |
| C(39B)-C(38B)-C(37B) | 120.0 | C(40B)-C(39B)-C(38B) | 120.0 |
| C(39B)-C(40B)-C(35B) | 120.0 | C(25A)-C(24A)-C(29A) | 120.0 |
| C(26A)-C(25A)-C(24A) | 120.0 | C(27A)-C(26A)-C(25A) | 120.0 |
| C(26A)-C(27A)-C(28A) | 120.0 | C(29A)-C(28A)-C(27A) | 120.0 |
| C(28A)-C(29A)-C(24A) | 120.0 | C(25B)-C(24B)-C(29B) | 120.0 |
| C(24B)-C(25B)-C(26B) | 120.0 | C(24B)-C(25B)-C(30B) | 136(2) |
| C(26B)-C(25B)-C(30B) | 104(2) | C(27B)-C(26B)-C(25B) | 120.0 |
| C(26B)-C(27B)-C(28B) | 120.0 | C(29B)-C(28B)-C(27B) | 120.0 |
| C(28B)-C(29B)-C(24B) | 120.0 | | |

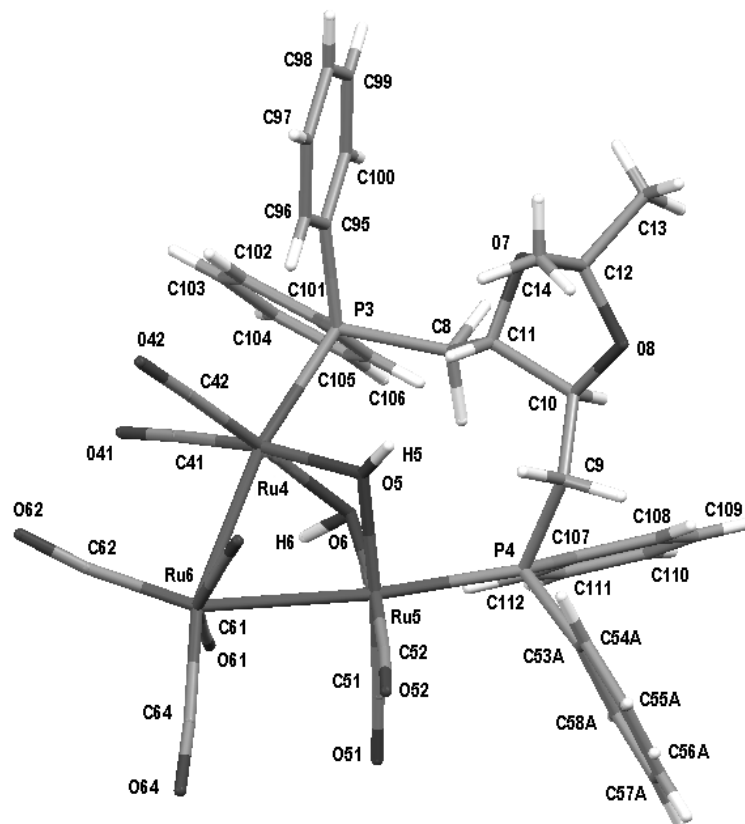


Figura A1. Estructura de la segunda molécula del compuesto 5.

Tabla A4: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 5.

| | | |
|--|---|------------------------|
| Formula empírica | $C_{39}H_{32}O_{12}P_2Ru_3$ | |
| Peso molecular | 1057.29 | |
| Tamaño del cristal | 0.09 x 0.05 x 0.02 mm | |
| Color y forma del cristal | lamina amarilla | |
| Sistema cristalino | ortorrómbico | |
| Grupo espacial | $C 2 2 2 1$ | |
| Dimensiones de la celda | $a = 16.263(3) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90.00^\circ$ |
| | $b = 24.301(5) \text{ \AA}$ | $\beta = 90.00^\circ$ |
| | $c = 46.334(9) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90.00^\circ$ |
| Volumen [\AA^3] | 18311(6) | |
| Z | 16 | |
| Densidad calculada $\rho(\text{calcd.}) [\text{Mg/m}^3]$ | 1.534 | |
| Coefficiente de Absorción $\mu [\text{mm}^{-1}]$ | 1.101 | |
| F(000) | 8376 | |
| Difractometro | Enraf-Nonius CCD | |
| Radiación y longitud de onda | MoK α con $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ | |
| Tipo de barrido | ω - ϕ | |
| Temperatura [K] | 293(2) | |
| Rango 2θ para los datos colectados [°] | 6.94 a 56.00 | |
| Rango Index | $-20 \leq h \leq 8$ $-31 \leq k \leq 28$ $-56 \leq l \leq 60$ | |
| Reflexiones colectadas | 51652 | |
| Reflexiones independientes o únicas | 19698 ($R_{\text{int}} = 0.0648$) | |
| Reflexiones observadas (4σ) | 12743 ($F > 4\sigma(F)$) | |
| Corrección por absorción | multi-scan | |
| Transmisión máxima y mínima | 0.9783 and 0.9074 | |

Tabla A5. Solución y refinamiento del compuesto 5.

| | |
|--|--|
| Programa de solución de estructura y de refinamiento | Diridif 2008(Berkunsen P. 1999)y SHELXS-97(Sheldrick 1997) |
| Versión CifRtf | 2.0 |
| Solución | método de átomo pesado |
| Método de refinamiento | Matriz total de mínimos cuadrados sobre F ² |
| Corrección de extinción | SHELXL |
| Coefficiente de extinción | 0.00032(5) |
| Átomos de hidrógeno | constr |
| Esquema de pesado | w ⁻¹ = σ ² F _o ² + (xP) ² + yP; donde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3 |
| Estructura absoluta | 0.96(4) (Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881) |
| Datos / restricciones / parámetros | 19698 / 38 / 968 |
| Datos -parámetros-relación | 20.3 : 1 (13.2 : 1 [F>4σ(F)]) |
| Índices Finales R [F>4σ(F)] | R1 = 0.0689, wR2 = 0.1447 |
| Índices R (todos los datos) | R1 = 0.1244, wR2 = 0.1749 |
| GOOF sobre F ² | 1.021 |
| Más grande y media Δ/σ | 1.353 0.018 |
| Diferencia de pico más larga [e/Å ³] | 0.876 |
| Diferencia de hueco más larga [e/Å ³] | -0.959 |

Tabla A6. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 5.

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| C(1)-C(3) | 1.538(11) | C(1)-P(2) | 1.827(9) |
| C(1)-H(1A) | 0.8171 | C(1)-H(1B) | 0.8170 |
| C(2)-C(4) | 1.467(13) | C(2)-P(1) | 1.870(9) |
| C(2)-H(2A) | 0.9700 | C(2)-H(2B) | 0.9700 |
| C(3)-O(1) | 1.406(11) | C(3)-C(4) | 1.548(12) |
| C(3)-H(3) | 0.9800 | C(4)-O(4) | 1.453(11) |
| C(4)-H(4) | 0.9800 | C(5)-O(1) | 1.438(10) |
| C(5)-O(4) | 1.451(11) | C(5)-C(6) | 1.522(17) |
| C(5)-C(7) | 1.568(16) | C(6)-H(6C) | 1.2193 |
| C(6)-H(6B) | 1.2193 | C(6)-H(6A) | 1.2193 |
| C(7)-H(7A) | 1.1931 | C(7)-H(7B) | 1.1931 |
| C(7)-H(7C) | 1.1931 | C(8)-C(11) | 1.531(13) |
| C(8)-P(3) | 1.849(9) | C(8)-H(8B) | 1.1665 |
| C(8)-H(8A) | 1.1665 | C(9)-C(10) | 1.526(17) |
| C(9)-P(4) | 1.845(13) | C(9)-H(9A) | 1.0427 |
| C(9)-H(9B) | 1.0427 | C(10)-O(8) | 1.394(14) |
| C(10)-C(11) | 1.561(16) | C(10)-H(10) | 0.9800 |
| C(11)-O(7) | 1.424(13) | C(11)-H(11) | 0.9800 |
| C(12)-O(8) | 1.43(2) | C(12)-O(7) | 1.449(15) |
| C(12)-C(14) | 1.52(2) | C(12)-C(13) | 1.55(2) |
| C(13)-H(13B) | 0.9186 | C(13)-H(13C) | 0.9186 |
| C(13)-H(13A) | 0.9186 | C(14)-H(14B) | 0.9600 |
| C(14)-H(14C) | 0.9600 | C(14)-H(14A) | 0.9600 |
| C(15)-O(15) | 1.128(12) | C(15)-Ru(1) | 1.820(9) |
| C(16)-O(16) | 1.157(12) | C(16)-Ru(1) | 1.835(11) |
| C(21)-O(21) | 1.130(10) | C(21)-Ru(2) | 1.863(9) |
| C(22)-O(22) | 1.141(12) | C(22)-Ru(2) | 1.873(11) |
| C(31)-O(31) | 1.150(11) | C(31)-Ru(3) | 1.919(10) |
| C(32)-O(32) | 1.160(13) | C(32)-Ru(3) | 1.887(11) |
| C(33)-O(33) | 1.133(11) | C(33)-Ru(3) | 1.914(10) |
| C(34)-O(34) | 1.138(14) | C(34)-Ru(3) | 1.943(12) |
| C(41)-O(41) | 1.141(13) | C(41)-Ru(4) | 1.849(12) |
| C(42)-O(42) | 1.159(14) | C(42)-Ru(4) | 1.854(13) |
| C(51)-O(51) | 1.157(15) | C(51)-Ru(5) | 1.841(14) |
| C(52)-O(52) | 1.163(14) | C(52)-Ru(5) | 1.819(12) |
| C(61)-O(61) | 1.147(11) | C(61)-Ru(6) | 1.939(11) |
| C(62)-O(62) | 1.191(14) | C(62)-Ru(6) | 1.858(13) |
| C(63)-O(63) | 1.129(12) | C(63)-Ru(6) | 1.897(11) |
| C(64)-O(64) | 1.142(16) | C(64)-Ru(6) | 1.890(14) |
| C(71)-C(72) | 1.3900 | C(71)-C(76) | 1.3900 |
| C(71)-P(1) | 1.835(5) | C(72)-C(73) | 1.3900 |
| C(72)-H(72) | 0.9300 | C(73)-C(74) | 1.3900 |
| C(73)-H(73) | 0.9300 | C(74)-C(75) | 1.3900 |

APÉNDICE

| | | | |
|-----------------|------------|------------------|------------|
| C(74)-H(74) | 0.9300 | C(75)-C(76) | 1.3900 |
| C(75)-H(75) | 0.9300 | C(76)-H(76) | 0.9300 |
| C(77)-C(78) | 1.3900 | C(77)-C(82) | 1.3900 |
| C(77)-P(1) | 1.839(5) | C(78)-C(79) | 1.3900 |
| C(78)-H(78) | 0.9300 | C(79)-C(80) | 1.3900 |
| C(79)-H(79) | 0.9300 | C(80)-C(81) | 1.3900 |
| C(80)-H(80) | 0.9300 | C(81)-C(82) | 1.3900 |
| C(81)-H(81) | 0.9300 | C(82)-H(82) | 0.9300 |
| C(83)-C(84) | 1.3900 | C(83)-C(88) | 1.3900 |
| C(83)-P(2) | 1.837(5) | C(84)-C(85) | 1.3900 |
| C(84)-H(84) | 0.9300 | C(85)-C(86) | 1.3900 |
| C(85)-H(85) | 0.9300 | C(86)-C(87) | 1.3900 |
| C(86)-H(86) | 0.9300 | C(87)-C(88) | 1.3900 |
| C(87)-H(87) | 0.9300 | C(88)-H(88) | 0.9300 |
| C(89)-C(90) | 1.3900 | C(89)-C(94) | 1.3900 |
| C(89)-P(2) | 1.837(5) | C(90)-C(91) | 1.3900 |
| C(90)-H(90) | 0.9300 | C(91)-C(92) | 1.3900 |
| C(91)-H(91) | 0.9300 | C(92)-C(93) | 1.3900 |
| C(92)-H(92) | 0.9300 | C(93)-C(94) | 1.3900 |
| C(93)-H(93) | 0.9300 | C(94)-H(94) | 0.9300 |
| C(95)-C(96) | 1.3900 | C(95)-C(100) | 1.3900 |
| C(95)-P(3) | 1.811(7) | C(96)-C(97) | 1.3900 |
| C(96)-H(96) | 0.9300 | C(97)-C(98) | 1.3900 |
| C(97)-H(97) | 0.9300 | C(98)-C(99) | 1.3900 |
| C(98)-H(98) | 0.9300 | C(99)-C(100) | 1.3900 |
| C(99)-H(99) | 0.9300 | C(100)-H(10A) | 0.9300 |
| C(101)-C(102) | 1.3900 | C(101)-C(106) | 1.3900 |
| C(101)-P(3) | 1.800(7) | C(102)-C(103) | 1.3900 |
| C(102)-H(10B) | 0.9300 | C(103)-C(104) | 1.3900 |
| C(103)-H(10C) | 0.9300 | C(104)-C(105) | 1.3900 |
| C(104)-H(10D) | 0.9300 | C(105)-C(106) | 1.3900 |
| C(105)-H(10E) | 0.9300 | C(106)-H(10F) | 0.9300 |
| C(107)-C(108) | 1.3900 | C(107)-C(112) | 1.3900 |
| C(107)-P(4) | 1.851(11) | C(108)-C(109) | 1.3900 |
| C(108)-H(10G) | 0.9300 | C(109)-C(110) | 1.3900 |
| C(109)-H(10H) | 0.9300 | C(110)-C(111) | 1.3900 |
| C(110)-H(11A) | 0.9300 | C(111)-C(112) | 1.3900 |
| C(111)-H(11B) | 0.9300 | C(112)-H(11C) | 0.9300 |
| C(53A)-C(54A) | 1.3900 | C(53A)-C(58A) | 1.3900 |
| C(53A)-P(4) | 1.864(8) | C(54A)-C(55A) | 1.3900 |
| C(54A)-H(54A) | 0.9300 | C(55A)-C(56A) | 1.3900 |
| C(55A)-H(55A) | 0.9300 | C(56A)-C(57A) | 1.3900 |
| C(56A)-H(56A) | 0.9300 | C(57A)-C(58A) | 1.3900 |
| C(57A)-H(57A) | 0.9300 | C(58A)-H(58A) | 0.9300 |
| C(53B)-C(54B) | 1.3900 | C(53B)-C(58B) | 1.3900 |
| C(53B)-P(4) | 1.841(9) | C(54B)-C(55B) | 1.3900 |
| C(54B)-H(54B) | 0.9300 | C(55B)-C(56B) | 1.3900 |
| C(55B)-H(55B) | 0.9300 | C(56B)-C(57B) | 1.3900 |
| C(56B)-H(56B) | 0.9300 | C(57B)-C(58B) | 1.3900 |
| C(57B)-H(57B) | 0.9300 | C(58B)-H(58B) | 0.9300 |
| O(2)-Ru(2) | 2.135(6) | O(2)-Ru(1) | 2.142(5) |
| O(2)-H(2) | 1.0946 | O(3)-Ru(1) | 2.111(5) |
| O(3)-Ru(2) | 2.125(5) | O(3)-H(3A) | 0.8502 |
| O(5)-Ru(5) | 2.087(6) | O(5)-Ru(4) | 2.137(6) |
| O(5)-H(5A) | 0.8499 | O(6)-Ru(4) | 2.124(6) |
| O(6)-Ru(5) | 2.120(6) | O(6)-H(6) | 1.0855 |
| P(1)-Ru(1) | 2.382(3) | P(2)-Ru(2) | 2.376(3) |
| P(3)-Ru(4) | 2.386(3) | P(4)-Ru(5) | 2.391(3) |
| Ru(1)-Ru(3) | 2.8674(12) | Ru(1)-Ru(2) | 3.0214(10) |
| Ru(2)-Ru(3) | 2.8695(12) | Ru(4)-Ru(6) | 2.8387(13) |
| Ru(4)-Ru(5) | 3.0271(11) | Ru(5)-Ru(6) | 2.8579(12) |
| C(3)-C(1)-P(2) | 117.0(6) | C(3)-C(1)-H(1A) | 108.0 |
| P(2)-C(1)-H(1A) | 108.0 | C(3)-C(1)-H(1B) | 108.1 |
| P(2)-C(1)-H(1B) | 108.0 | H(1A)-C(1)-H(1B) | 107.3 |
| C(4)-C(2)-P(1) | 120.0(6) | C(4)-C(2)-H(2A) | 107.3 |
| P(1)-C(2)-H(2A) | 107.3 | C(4)-C(2)-H(2B) | 107.3 |
| P(1)-C(2)-H(2B) | 107.3 | H(2A)-C(2)-H(2B) | 106.9 |
| O(1)-C(3)-C(1) | 109.6(7) | O(1)-C(3)-C(4) | 105.7(8) |
| C(1)-C(3)-C(4) | 113.5(7) | O(1)-C(3)-H(3) | 109.3 |

APÉNDICE

| | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| C(1)-C(3)-H(3) | 109.3 | C(4)-C(3)-H(3) | 109.3 |
| O(4)-C(4)-C(2) | 108.1(7) | O(4)-C(4)-C(3) | 101.5(6) |
| C(2)-C(4)-C(3) | 118.5(9) | O(4)-C(4)-H(4) | 109.4 |
| C(2)-C(4)-H(4) | 109.4 | C(3)-C(4)-H(4) | 109.4 |
| O(1)-C(5)-O(4) | 103.4(6) | O(1)-C(5)-C(6) | 108.8(9) |
| O(4)-C(5)-C(6) | 109.0(9) | O(1)-C(5)-C(7) | 109.6(10) |
| O(4)-C(5)-C(7) | 109.2(9) | C(6)-C(5)-C(7) | 116.0(9) |
| C(5)-C(6)-H(6C) | 109.5 | C(5)-C(6)-H(6B) | 109.5 |
| H(6C)-C(6)-H(6B) | 109.5 | C(5)-C(6)-H(6A) | 109.5 |
| H(6C)-C(6)-H(6A) | 109.5 | H(6B)-C(6)-H(6A) | 109.5 |
| C(5)-C(7)-H(7A) | 109.5 | C(5)-C(7)-H(7B) | 109.5 |
| H(7A)-C(7)-H(7B) | 109.5 | C(5)-C(7)-H(7C) | 109.5 |
| H(7A)-C(7)-H(7C) | 109.5 | H(7B)-C(7)-H(7C) | 109.5 |
| C(11)-C(8)-P(3) | 114.0(7) | C(11)-C(8)-H(8B) | 108.8 |
| P(3)-C(8)-H(8B) | 108.8 | C(11)-C(8)-H(8A) | 108.8 |
| P(3)-C(8)-H(8A) | 108.8 | H(8B)-C(8)-H(8A) | 107.7 |
| C(10)-C(9)-P(4) | 121.2(9) | C(10)-C(9)-H(9A) | 107.0 |
| P(4)-C(9)-H(9A) | 107.0 | C(10)-C(9)-H(9B) | 107.0 |
| P(4)-C(9)-H(9B) | 107.0 | H(9A)-C(9)-H(9B) | 106.8 |
| O(8)-C(10)-C(9) | 108.3(10) | O(8)-C(10)-C(11) | 103.8(10) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 114.6(11) | O(8)-C(10)-H(10) | 110.0 |
| C(9)-C(10)-H(10) | 110.0 | C(11)-C(10)-H(10) | 110.0 |
| O(7)-C(11)-C(8) | 109.9(9) | O(7)-C(11)-C(10) | 100.8(8) |
| C(8)-C(11)-C(10) | 113.1(9) | O(7)-C(11)-H(11) | 110.9 |
| C(8)-C(11)-H(11) | 110.9 | C(10)-C(11)-H(11) | 110.9 |
| O(8)-C(12)-O(7) | 104.3(11) | O(8)-C(12)-C(14) | 115.0(19) |
| O(7)-C(12)-C(14) | 110.5(14) | O(8)-C(12)-C(13) | 108.5(13) |
| O(7)-C(12)-C(13) | 104.0(13) | C(14)-C(12)-C(13) | 113.6(14) |
| C(12)-C(13)-H(13B) | 109.5 | C(12)-C(13)-H(13C) | 109.5 |
| H(13B)-C(13)-H(13C) | 109.5 | C(12)-C(13)-H(13A) | 109.4 |
| H(13B)-C(13)-H(13A) | 109.5 | H(13C)-C(13)-H(13A) | 109.5 |
| C(12)-C(14)-H(14B) | 109.4 | C(12)-C(14)-H(14C) | 109.5 |
| H(14B)-C(14)-H(14C) | 109.5 | C(12)-C(14)-H(14A) | 109.5 |
| H(14B)-C(14)-H(14A) | 109.5 | H(14C)-C(14)-H(14A) | 109.5 |
| O(15)-C(15)-Ru(1) | 178.7(11) | O(16)-C(16)-Ru(1) | 179.3(12) |
| O(21)-C(21)-Ru(2) | 177.3(11) | O(22)-C(22)-Ru(2) | 177.3(12) |
| O(31)-C(31)-Ru(3) | 178.2(11) | O(32)-C(32)-Ru(3) | 177.8(11) |
| O(33)-C(33)-Ru(3) | 178.1(11) | O(34)-C(34)-Ru(3) | 173.8(12) |
| O(41)-C(41)-Ru(4) | 175.0(13) | O(42)-C(42)-Ru(4) | 177.8(16) |
| O(51)-C(51)-Ru(5) | 177.0(14) | O(52)-C(52)-Ru(5) | 176.1(13) |
| O(61)-C(61)-Ru(6) | 177.8(9) | O(62)-C(62)-Ru(6) | 172.4(14) |
| O(63)-C(63)-Ru(6) | 174.8(12) | O(64)-C(64)-Ru(6) | 175.4(15) |
| C(72)-C(71)-C(76) | 120.0 | C(72)-C(71)-P(1) | 118.5(3) |
| C(76)-C(71)-P(1) | 121.4(3) | C(71)-C(72)-C(73) | 120.0 |
| C(71)-C(72)-H(72) | 120.0 | C(73)-C(72)-H(72) | 120.0 |
| C(74)-C(73)-C(72) | 120.0 | C(74)-C(73)-H(73) | 120.0 |
| C(72)-C(73)-H(73) | 120.0 | C(73)-C(74)-C(75) | 120.0 |
| C(73)-C(74)-H(74) | 120.0 | C(75)-C(74)-H(74) | 120.0 |
| C(76)-C(75)-C(74) | 120.0 | C(76)-C(75)-H(75) | 120.0 |
| C(74)-C(75)-H(75) | 120.0 | C(75)-C(76)-C(71) | 120.0 |
| C(75)-C(76)-H(76) | 120.0 | C(71)-C(76)-H(76) | 120.0 |
| C(78)-C(77)-C(82) | 120.0 | C(78)-C(77)-P(1) | 119.1(4) |
| C(82)-C(77)-P(1) | 120.6(4) | C(77)-C(78)-C(79) | 120.0 |
| C(77)-C(78)-H(78) | 120.0 | C(79)-C(78)-H(78) | 120.0 |
| C(80)-C(79)-C(78) | 120.0 | C(80)-C(79)-H(79) | 120.0 |
| C(78)-C(79)-H(79) | 120.0 | C(79)-C(80)-C(81) | 120.0 |
| C(79)-C(80)-H(80) | 120.0 | C(81)-C(80)-H(80) | 120.0 |
| C(82)-C(81)-C(80) | 120.0 | C(82)-C(81)-H(81) | 120.0 |
| C(80)-C(81)-H(81) | 120.0 | C(81)-C(82)-C(77) | 120.0 |
| C(81)-C(82)-H(82) | 120.0 | C(77)-C(82)-H(82) | 120.0 |
| C(84)-C(83)-C(88) | 120.0 | C(84)-C(83)-P(2) | 118.8(3) |
| C(88)-C(83)-P(2) | 121.1(3) | C(85)-C(84)-C(83) | 120.0 |
| C(85)-C(84)-H(84) | 120.0 | C(83)-C(84)-H(84) | 120.0 |
| C(84)-C(85)-C(86) | 120.0 | C(84)-C(85)-H(85) | 120.0 |
| C(86)-C(85)-H(85) | 120.0 | C(85)-C(86)-C(87) | 120.0 |
| C(85)-C(86)-H(86) | 120.0 | C(87)-C(86)-H(86) | 120.0 |
| C(88)-C(87)-C(86) | 120.0 | C(88)-C(87)-H(87) | 120.0 |
| C(86)-C(87)-H(87) | 120.0 | C(87)-C(88)-C(83) | 120.0 |
| C(87)-C(88)-H(88) | 120.0 | C(83)-C(88)-H(88) | 120.0 |
| C(90)-C(89)-C(94) | 120.0 | C(90)-C(89)-P(2) | 122.3(4) |

APÉNDICE

| | | | |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| C(94)-C(89)-P(2) | 117.7(4) | C(91)-C(90)-C(89) | 120.0 |
| C(91)-C(90)-H(90) | 120.0 | C(89)-C(90)-H(90) | 120.0 |
| C(92)-C(91)-C(90) | 120.0 | C(92)-C(91)-H(91) | 120.0 |
| C(90)-C(91)-H(91) | 120.0 | C(91)-C(92)-C(93) | 120.0 |
| C(91)-C(92)-H(92) | 120.0 | C(93)-C(92)-H(92) | 120.0 |
| C(92)-C(93)-C(94) | 120.0 | C(92)-C(93)-H(93) | 120.0 |
| C(94)-C(93)-H(93) | 120.0 | C(93)-C(94)-C(89) | 120.0 |
| C(93)-C(94)-H(94) | 120.0 | C(89)-C(94)-H(94) | 120.0 |
| C(96)-C(95)-C(100) | 120.0 | C(96)-C(95)-P(3) | 118.8(6) |
| C(100)-C(95)-P(3) | 120.5(6) | C(97)-C(96)-C(95) | 120.0 |
| C(97)-C(96)-H(96) | 120.0 | C(95)-C(96)-H(96) | 120.0 |
| C(96)-C(97)-C(98) | 120.0 | C(96)-C(97)-H(97) | 120.0 |
| C(98)-C(97)-H(97) | 120.0 | C(99)-C(98)-C(97) | 120.0 |
| C(99)-C(98)-H(98) | 120.0 | C(97)-C(98)-H(98) | 120.0 |
| C(98)-C(99)-C(100) | 120.0 | C(98)-C(99)-H(99) | 120.0 |
| C(100)-C(99)-H(99) | 120.0 | C(99)-C(100)-C(95) | 120.0 |
| C(99)-C(100)-H(10A) | 120.0 | C(95)-C(100)-H(10A) | 120.0 |
| C(102)-C(101)-C(106) | 120.0 | C(102)-C(101)-P(3) | 118.2(6) |
| C(106)-C(101)-P(3) | 121.6(6) | C(101)-C(102)-C(103) | 120.0 |
| C(101)-C(102)-H(10B) | 120.0 | C(103)-C(102)-H(10B) | 120.0 |
| C(104)-C(103)-C(102) | 120.0 | C(104)-C(103)-H(10C) | 120.0 |
| C(102)-C(103)-H(10C) | 120.0 | C(103)-C(104)-C(105) | 120.0 |
| C(103)-C(104)-H(10D) | 120.0 | C(105)-C(104)-H(10D) | 120.0 |
| C(106)-C(105)-C(104) | 120.0 | C(106)-C(105)-H(10E) | 120.0 |
| C(104)-C(105)-H(10E) | 120.0 | C(105)-C(106)-C(101) | 120.0 |
| C(105)-C(106)-H(10F) | 120.0 | C(101)-C(106)-H(10F) | 120.0 |
| C(108)-C(107)-C(112) | 120.0 | C(108)-C(107)-P(4) | 122.0(7) |
| C(112)-C(107)-P(4) | 117.8(7) | C(109)-C(108)-C(107) | 120.0 |
| C(109)-C(108)-H(10G) | 120.0 | C(107)-C(108)-H(10G) | 120.0 |
| C(108)-C(109)-C(110) | 120.0 | C(108)-C(109)-H(10H) | 120.0 |
| C(110)-C(109)-H(10H) | 120.0 | C(109)-C(110)-C(111) | 120.0 |
| C(109)-C(110)-H(11A) | 120.0 | C(111)-C(110)-H(11A) | 120.0 |
| C(112)-C(111)-C(110) | 120.0 | C(112)-C(111)-H(11B) | 120.0 |
| C(110)-C(111)-H(11B) | 120.0 | C(111)-C(112)-C(107) | 120.0 |
| C(111)-C(112)-H(11C) | 120.0 | C(107)-C(112)-H(11C) | 120.0 |
| C(54A)-C(53A)-C(58A) | 120.0 | C(54A)-C(53A)-P(4) | 125.0(10) |
| C(58A)-C(53A)-P(4) | 114.9(10) | C(55A)-C(54A)-C(53A) | 120.0 |
| C(55A)-C(54A)-H(54A) | 120.0 | C(53A)-C(54A)-H(54A) | 120.0 |
| C(54A)-C(55A)-C(56A) | 120.0 | C(54A)-C(55A)-H(55A) | 120.0 |
| C(56A)-C(55A)-H(55A) | 120.0 | C(55A)-C(56A)-C(57A) | 120.0 |
| C(55A)-C(56A)-H(56A) | 120.0 | C(57A)-C(56A)-H(56A) | 120.0 |
| C(58A)-C(57A)-C(56A) | 120.0 | C(58A)-C(57A)-H(57A) | 120.0 |
| C(56A)-C(57A)-H(57A) | 120.0 | C(57A)-C(58A)-C(53A) | 120.0 |
| C(57A)-C(58A)-H(58A) | 120.0 | C(53A)-C(58A)-H(58A) | 120.0 |
| C(54B)-C(53B)-C(58B) | 120.0 | C(54B)-C(53B)-P(4) | 111.9(16) |
| C(58B)-C(53B)-P(4) | 126.8(16) | C(53B)-C(54B)-C(55B) | 120.0 |
| C(53B)-C(54B)-H(54B) | 120.0 | C(55B)-C(54B)-H(54B) | 120.0 |
| C(54B)-C(55B)-C(56B) | 120.0 | C(54B)-C(55B)-H(55B) | 120.0 |
| C(56B)-C(55B)-H(55B) | 120.0 | C(57B)-C(56B)-C(55B) | 120.0 |
| C(57B)-C(56B)-H(56B) | 120.0 | C(55B)-C(56B)-H(56B) | 120.0 |
| C(56B)-C(57B)-C(58B) | 120.0 | C(56B)-C(57B)-H(57B) | 120.0 |
| C(58B)-C(57B)-H(57B) | 120.0 | C(57B)-C(58B)-C(53B) | 120.0 |
| C(57B)-C(58B)-H(58B) | 120.0 | C(53B)-C(58B)-H(58B) | 120.0 |
| C(3)-O(1)-C(5) | 105.7(6) | Ru(2)-O(2)-Ru(1) | 89.9(2) |
| Ru(2)-O(2)-H(2) | 102.1 | Ru(1)-O(2)-H(2) | 122.2 |
| Ru(1)-O(3)-Ru(2) | 91.0(2) | Ru(1)-O(3)-H(3A) | 134.5 |
| Ru(2)-O(3)-H(3A) | 134.5 | C(5)-O(4)-C(4) | 110.1(7) |
| Ru(5)-O(5)-Ru(4) | 91.5(2) | Ru(5)-O(5)-H(5A) | 134.2 |
| Ru(4)-O(5)-H(5A) | 134.2 | Ru(4)-O(6)-Ru(5) | 91.0(2) |
| Ru(4)-O(6)-H(6) | 94.3 | Ru(5)-O(6)-H(6) | 115.9 |
| C(11)-O(7)-C(12) | 104.2(11) | C(10)-O(8)-C(12) | 110.0(10) |
| C(71)-P(1)-C(77) | 101.5(3) | C(71)-P(1)-C(2) | 102.9(3) |
| C(77)-P(1)-C(2) | 103.3(4) | C(71)-P(1)-Ru(1) | 108.3(3) |
| C(77)-P(1)-Ru(1) | 120.0(2) | C(2)-P(1)-Ru(1) | 118.3(3) |
| C(1)-P(2)-C(83) | 102.1(3) | C(1)-P(2)-C(89) | 106.4(4) |
| C(83)-P(2)-C(89) | 106.4(3) | C(1)-P(2)-Ru(2) | 111.5(3) |
| C(83)-P(2)-Ru(2) | 112.2(2) | C(89)-P(2)-Ru(2) | 116.9(2) |
| C(101)-P(3)-C(95) | 107.1(5) | C(101)-P(3)-C(8) | 101.8(5) |
| C(95)-P(3)-C(8) | 106.5(4) | C(101)-P(3)-Ru(4) | 108.1(4) |
| C(95)-P(3)-Ru(4) | 121.7(3) | C(8)-P(3)-Ru(4) | 109.9(3) |

APÉNDICE

| | | | |
|-------------------|-----------|--------------------|-----------|
| C(53B)-P(4)-C(9) | 110.0(11) | C(53B)-P(4)-C(107) | 89.4(12) |
| C(9)-P(4)-C(107) | 104.0(7) | C(53B)-P(4)-C(53A) | 25.6(10) |
| C(9)-P(4)-C(53A) | 91.9(9) | C(107)-P(4)-C(53A) | 111.9(9) |
| C(53B)-P(4)-Ru(5) | 115.2(12) | C(9)-P(4)-Ru(5) | 116.5(5) |
| C(107)-P(4)-Ru(5) | 118.4(4) | C(53A)-P(4)-Ru(5) | 111.1(9) |
| C(15)-Ru(1)-C(16) | 89.4(5) | C(15)-Ru(1)-O(3) | 97.6(4) |
| C(16)-Ru(1)-O(3) | 171.1(4) | C(15)-Ru(1)-O(2) | 169.9(4) |
| C(16)-Ru(1)-O(2) | 98.9(4) | O(3)-Ru(1)-O(2) | 73.6(2) |
| C(15)-Ru(1)-P(1) | 92.2(4) | C(16)-Ru(1)-P(1) | 95.3(4) |
| O(3)-Ru(1)-P(1) | 89.91(18) | O(2)-Ru(1)-P(1) | 92.68(18) |
| C(15)-Ru(1)-Ru(3) | 87.2(4) | C(16)-Ru(1)-Ru(3) | 88.9(4) |
| O(3)-Ru(1)-Ru(3) | 86.08(17) | O(2)-Ru(1)-Ru(3) | 87.33(17) |
| P(1)-Ru(1)-Ru(3) | 175.81(6) | C(15)-Ru(1)-Ru(2) | 125.2(3) |
| C(16)-Ru(1)-Ru(2) | 126.5(3) | O(3)-Ru(1)-Ru(2) | 44.69(14) |
| O(2)-Ru(1)-Ru(2) | 44.95(15) | P(1)-Ru(1)-Ru(2) | 119.22(6) |
| Ru(3)-Ru(1)-Ru(2) | 58.25(3) | C(21)-Ru(2)-C(22) | 87.4(4) |
| C(21)-Ru(2)-O(3) | 170.4(3) | C(22)-Ru(2)-O(3) | 101.3(3) |
| C(21)-Ru(2)-O(2) | 97.6(3) | C(22)-Ru(2)-O(2) | 174.0(3) |
| O(3)-Ru(2)-O(2) | 73.5(2) | C(21)-Ru(2)-P(2) | 95.4(4) |
| C(22)-Ru(2)-P(2) | 98.5(4) | O(3)-Ru(2)-P(2) | 87.40(18) |
| O(2)-Ru(2)-P(2) | 84.22(17) | C(21)-Ru(2)-Ru(3) | 90.3(4) |
| C(22)-Ru(2)-Ru(3) | 89.4(4) | O(3)-Ru(2)-Ru(3) | 85.77(17) |
| O(2)-Ru(2)-Ru(3) | 87.41(16) | P(2)-Ru(2)-Ru(3) | 170.43(6) |
| C(21)-Ru(2)-Ru(1) | 126.5(3) | C(22)-Ru(2)-Ru(1) | 129.0(3) |
| O(3)-Ru(2)-Ru(1) | 44.31(15) | O(2)-Ru(2)-Ru(1) | 45.14(14) |
| P(2)-Ru(2)-Ru(1) | 112.32(6) | Ru(3)-Ru(2)-Ru(1) | 58.19(3) |
| C(32)-Ru(3)-C(33) | 97.0(5) | C(32)-Ru(3)-C(31) | 96.5(4) |
| C(33)-Ru(3)-C(31) | 160.0(5) | C(32)-Ru(3)-C(34) | 104.2(5) |
| C(33)-Ru(3)-C(34) | 94.0(4) | C(31)-Ru(3)-C(34) | 96.9(5) |
| C(32)-Ru(3)-Ru(1) | 95.5(3) | C(33)-Ru(3)-Ru(1) | 81.6(3) |
| C(31)-Ru(3)-Ru(1) | 82.4(4) | C(34)-Ru(3)-Ru(1) | 160.2(4) |
| C(32)-Ru(3)-Ru(2) | 159.0(3) | C(33)-Ru(3)-Ru(2) | 82.1(4) |
| C(31)-Ru(3)-Ru(2) | 80.0(3) | C(34)-Ru(3)-Ru(2) | 96.8(4) |
| Ru(1)-Ru(3)-Ru(2) | 63.56(3) | C(41)-Ru(4)-C(42) | 87.5(6) |
| C(41)-Ru(4)-O(6) | 99.3(4) | C(42)-Ru(4)-O(6) | 172.2(5) |
| C(41)-Ru(4)-O(5) | 171.6(4) | C(42)-Ru(4)-O(5) | 99.9(5) |
| O(6)-Ru(4)-O(5) | 73.0(2) | C(41)-Ru(4)-P(3) | 93.6(4) |
| C(42)-Ru(4)-P(3) | 100.8(5) | O(6)-Ru(4)-P(3) | 82.59(19) |
| O(5)-Ru(4)-P(3) | 88.8(2) | C(41)-Ru(4)-Ru(6) | 90.1(4) |
| C(42)-Ru(4)-Ru(6) | 90.7(5) | O(6)-Ru(4)-Ru(6) | 85.59(18) |
| O(5)-Ru(4)-Ru(6) | 85.90(19) | P(3)-Ru(4)-Ru(6) | 168.02(8) |
| C(41)-Ru(4)-Ru(5) | 128.3(4) | C(42)-Ru(4)-Ru(5) | 128.0(5) |
| O(6)-Ru(4)-Ru(5) | 44.45(17) | O(5)-Ru(4)-Ru(5) | 43.57(16) |
| P(3)-Ru(4)-Ru(5) | 111.10(7) | Ru(6)-Ru(4)-Ru(5) | 58.21(3) |
| C(52)-Ru(5)-C(51) | 88.8(6) | C(52)-Ru(5)-O(5) | 98.0(5) |
| C(51)-Ru(5)-O(5) | 172.3(4) | C(52)-Ru(5)-O(6) | 170.3(5) |
| C(51)-Ru(5)-O(6) | 98.7(5) | O(5)-Ru(5)-O(6) | 74.1(2) |
| C(52)-Ru(5)-P(4) | 92.0(4) | C(51)-Ru(5)-P(4) | 95.6(4) |
| O(5)-Ru(5)-P(4) | 87.7(2) | O(6)-Ru(5)-P(4) | 93.39(19) |
| C(52)-Ru(5)-Ru(6) | 88.6(4) | C(51)-Ru(5)-Ru(6) | 90.3(4) |
| O(5)-Ru(5)-Ru(6) | 86.32(19) | O(6)-Ru(5)-Ru(6) | 85.17(17) |
| P(4)-Ru(5)-Ru(6) | 174.04(9) | C(52)-Ru(5)-Ru(4) | 125.7(4) |
| C(51)-Ru(5)-Ru(4) | 127.7(4) | O(5)-Ru(5)-Ru(4) | 44.88(16) |
| O(6)-Ru(5)-Ru(4) | 44.56(16) | P(4)-Ru(5)-Ru(4) | 117.69(8) |
| Ru(6)-Ru(5)-Ru(4) | 57.59(3) | C(62)-Ru(6)-C(64) | 104.9(7) |
| C(62)-Ru(6)-C(63) | 95.0(5) | C(64)-Ru(6)-C(63) | 98.7(6) |
| C(62)-Ru(6)-C(61) | 96.6(5) | C(64)-Ru(6)-C(61) | 92.6(5) |
| C(63)-Ru(6)-C(61) | 161.2(5) | C(62)-Ru(6)-Ru(4) | 92.4(5) |
| C(64)-Ru(6)-Ru(4) | 162.7(5) | C(63)-Ru(6)-Ru(4) | 79.7(4) |
| C(61)-Ru(6)-Ru(4) | 85.1(4) | C(62)-Ru(6)-Ru(5) | 156.6(5) |
| C(64)-Ru(6)-Ru(5) | 98.5(5) | C(63)-Ru(6)-Ru(5) | 80.0(4) |
| C(61)-Ru(6)-Ru(5) | 83.5(3) | Ru(4)-Ru(6)-Ru(5) | 64.20(3) |