



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

**SÍNTESIS DE CÚMULOS TRINUCLEARES DE RUTENIO CON
LIGANTES ENINO Y FOSFINAS Y PRUEBAS CATALÍTICAS EN
HIDRODESULFURACIÓN**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA**

PRESENTA:

ABRIL ISAMAR MUNGUÍA LARA

DIRECTORES:

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Dr. Francisco J. Zuno Cruz

Mineral de la Reforma, Hidalgo 2016



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

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Abril Isamar Munguía Lara**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes enino y fosfinas y pruebas catalíticas en hidrosulfuración**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López

PRIMER VOCAL: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

SEGUNDO VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda

TERCER VOCAL: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

SECRETARIO: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

PRIMER SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel

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

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 27 de mayo de 2016.

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



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 Área Académica de Química

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



www.uaeh.edu.mx

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

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

Y con la beca de licenciatura de CONACyT, número de becario 23958 del proyecto mencionado.

2. *PAI-UAEH-2015-3313. Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.*
3. *PAI-UAEH-2015-3289. Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica.*
4. *Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): "Química Organometálica y Catálisis".*

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes eventos académicos de química:

“Encuentro de Química Inorgánica 2015” con el trabajo titulado Reacciones de sustitución nucleofílica en cúmulos trinucleares de rutenio con los ligantes 1-etinilciclohexeno y 2-metil-1-buten-3-ino.” Munguía Lara, Abril I.; Ferreira García, Thania A.; Zuno Cruz, Francisco J.; Sánchez Cabrera, Gloria. Hotel Camino Real, Saltillo, Coahuila. Del 22 al 25 de septiembre de 2015.

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

Simposio Ángeles Paz Sandoval 30 años de trayectoria científica” con el trabajo titulado “Química de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes enino.” Abril I. Munguía Lara, Angélica Cerón Castelán, Francisco J. Zuno Cruz, José G. Alvarado Rodríguez, Ma. de Jesús Rosales Hoz, Gloria Sánchez Cabrera. CINVESTAV. México, D.F. 26 de abril de 2013.

Agradecimientos

A mi mamá, por estar conmigo desde siempre, por ayudarme a conseguir un nuevo logro y por alentarme y apoyarme siempre a buscar nuevos retos. Te dedico y comparto con todo mi amor este trabajo. Gracias con todo mi corazón.

A mis hermanos Ivonne, Enrique y Coco quienes siempre están en mi corazón. Gracias por estar siempre a mi lado y brindarme su amor, su apoyo y sus consejos.

A mis padrinos de toda la vida Armando y Columba. Gracias por su amor, su apoyo y su cariño.

En especial me gustaría agradecer a mi tío Armando, por ser un gran hombre y estar siempre a mi lado. Eres el padre que todo hijo quisiera tener y me llena de orgullo el hombre noble y trabajador que eres.

A mis pequeñas Aimée y Maryné, aunque crezcan, siempre serán mis hermosas niñas a quienes adoro desde que nacieron. Haré siempre lo posible para que se sientan orgullosas de mí y me quieran tanto como yo a ustedes.

A mí cuñado Amado por ser un miembro muy valioso y querido en nuestra familia. Gracias por todo tu apoyo y por ser un buen esposo para mi hermana y un gran padre para mis sobrinas.

A todos mis tíos y tías de la familia Lara: Jorge, Sergio, Arturo, Mario, Mireya, Malena, Isela y Rosalba. Gracias a todos ustedes y sus respectivas familias por su amor y su cariño.

A mí querido amigo Erik por brindarme tanto en todo momento, donde quiera que estemos; en mí siempre tendrás una familia que te dará siempre la bienvenida con amor y cariño. Tienes toda mi admiración, mi confianza y mi cariño.

A Daniel por ser un gran ejemplo a seguir como profesionista y ser humano, gracias por todo tu apoyo; eres un gran amigo y tienes toda mi admiración, mi respeto y mi agradecimiento.

A mis amigos Emmanuel, Victor, Miguel, Luis Ángel, Alfonso, Melisa, Daniel, Meztli, Alex y Alexandra por brindarme su amistad y los mejores momentos en estos últimos años. A donde quiera que vayamos en la vida siempre están en mi corazón y guardo con mucho cariño los buenos momentos que pasamos juntos.

A Mariana, porque en estos últimos y difíciles años me brindaste tu amistad y tu ayuda. Por ser una mujer con quien platicar y por tus enseñanzas. Te deseo lo mejor y el mejor de los éxitos a donde quiera que vayas.

Un agradecimiento muy especial a todos mis sinodales, quienes con sus consejos y conocimientos contribuyeron enormemente a culminar este trabajo de tesis. Gracias por todas sus enseñanzas.

En especial, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, la doctora Gloria Sánchez Cabrera y el doctor Francisco J. Zuno Cruz por brindarme la oportunidad de trabajar en su equipo de investigación, el cual me ha brindado la oportunidad de conocer el reto y esfuerzo que implica la química organometálica. Les agradezco inmensamente el haberme formado como profesionalista con sus correcciones y sus consejos y por todo su apoyo el cual no tiene agradecimiento con palabras en el ámbito personal. Gracias doctora por su dedicación y compromiso en la realización de este trabajo el cual me llena de gran orgullo presentar pues representa todas sus enseñanzas y el arduo esfuerzo realizado a través de estos últimos años en el laboratorio.

INDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE COMPUESTOS	iv
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	vi
RESUMEN	viii

CAPÍTULO I**INTRODUCCIÓN, GENERALIDADES, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

1. INTRODUCCIÓN	1
2. GENERALIDADES	3
2.1 Cúmulos metálicos	3
2.2 Cúmulos metálicos carbonílicos	4
2.2.1 Ligante carbonilo	5
2.2.2 Ligantes fosfinas	8
2.2.3 Ligantes alquinos	10
2.2.4 Reactividad y selectividad de cúmulos metálicos empleando Me ₃ NO	14
2.2.5 Catálisis	15
2.2.6 Líquidos iónicos	17
3. ANTECEDENTES	18
3.1 Reacciones de cúmulos carbonílicos de rutenio con alquinos	18
3.2. Reacción del cúmulo trinuclear de rutenio con el ligante alquino HC≡CR (R=SiMe ₃ , SiPh ₃ , C(CH ₃) ₃)	19
3.3. Síntesis de compuestos que contienen al ligante enino 2-metil-1- buten-3-ino	20
3.4. Reactividad de cúmulos carbonílicos con acetilenos funcionalizados estabilizados con fosfinas	21
3.5. Hidrodesulfuración (HDS)	24
3.6. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT)	25
3.7. Reactividad de compuestos carbonílicos de rutenio con compuestos azufrados	26
3.8. Líquidos iónicos utilizados como disolventes en catálisis	28

4. OBJETIVOS	30
4.1 Objetivo general	30
4.2 Objetivos específicos	30

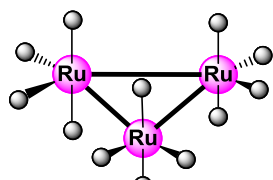
CAPÍTULO II RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
5.1 Síntesis y reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (3a).	31
5.1.1 Caracterización espectroscópica infrarroja de los compuestos 3a y 4a .	32
5.1.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 3a y 4a .	32
5.2 Reactividad del cúmulo 3a con trifenilfosfina PPh_3	43
5.2.1 Caracterización espectroscópica infrarroja de los compuestos 5a – 8a .	45
5.2.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 5a – 8a .	46
5.3 Síntesis y reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2)]$ (3b).	70
5.4 Reactividad del cúmulo 3b con difenilmetilfosfina PPh_2Me .	71
5.4.1 Caracterización espectroscópica infrarroja de los compuestos 5b – 8b .	73
5.4.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 5b – 8b .	73
5.5 Análisis estructural de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (4a), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (7a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (8a).	88
5.6 Pruebas catalíticas de hidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).	95
5.6.1 Prueba 1. HDS de DBT empleando el catalizador 4a y líquido iónico.	95
5.6.2 Prueba 2. HDS de DBT empleando el catalizador 4a en ausencia del líquido iónico.	97
5.6.3 Prueba 3. HDS de DBT empleando el catalizador 4b en ausencia del líquido iónico.	99

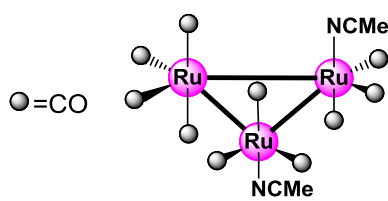
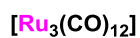
CAPÍTULO III
CONCLUSIONES, PARTE EXPERIMENTAL Y REFERENCIAS

6. CONCLUSIONES	103
7. PARTE EXPERIMENTAL	104
7.1 Materiales y reactivos.	104
7.2 Equipos e instrumentación.	104
7.3 Síntesis del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$.	105
7.4 Síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (3a).	106
7.5 Síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2)]$ (3b).	107
7.6 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (4a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC(CH}_3\text{)=CH}_2)]$ (4b) para las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración.	108
7.7 Síntesis del Líquido iónico cloruro de 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio $[\text{PrenImMe}][\text{Cl}]$	109
7.8 Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración	109
8. REFERENCIAS	110
9. APÉNDICE	114

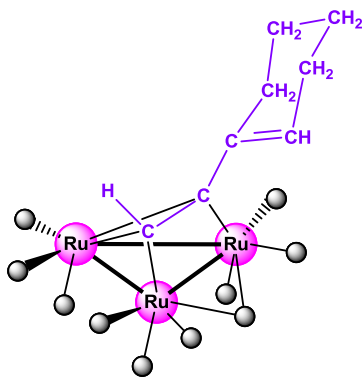
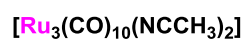
ÍNDICE DE COMPUESTOS



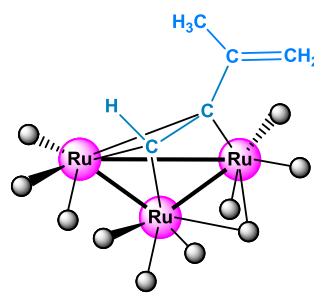
(1)



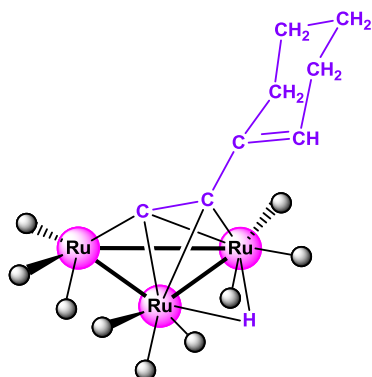
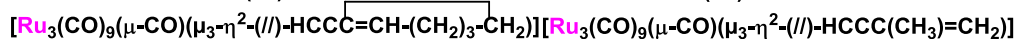
(2)



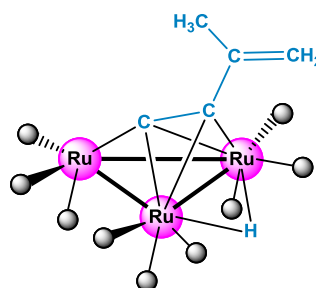
(3a)



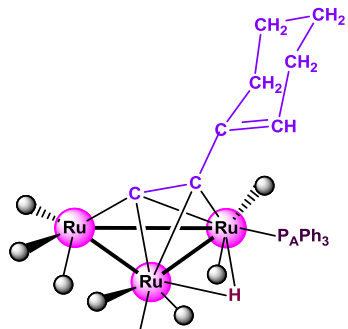
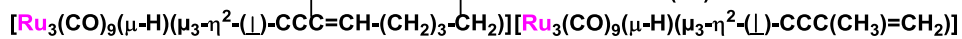
(3b)



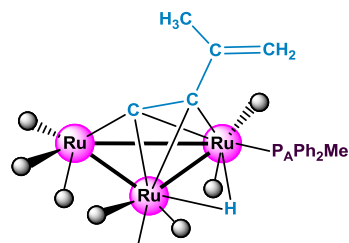
(4a)



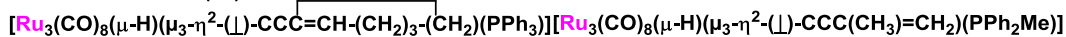
(4b)

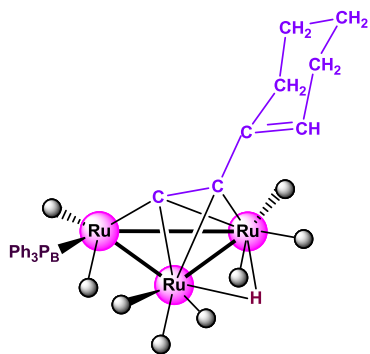


(5a)

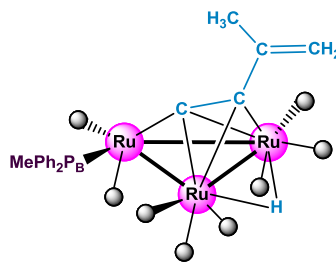


(5b)

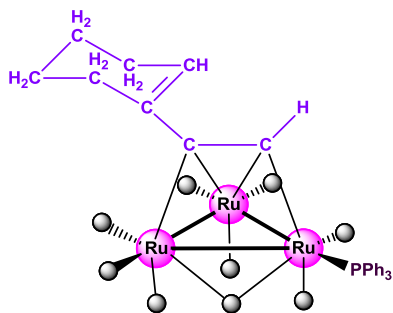
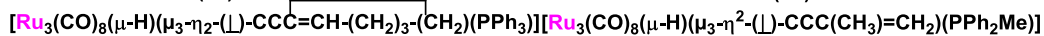




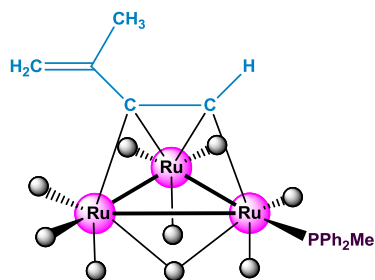
(6a)



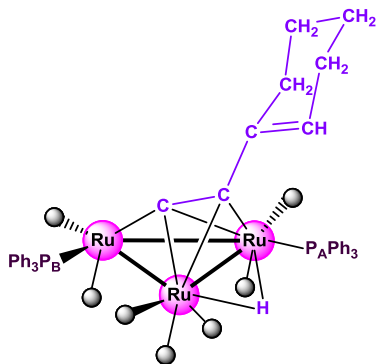
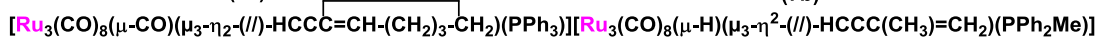
(6b)



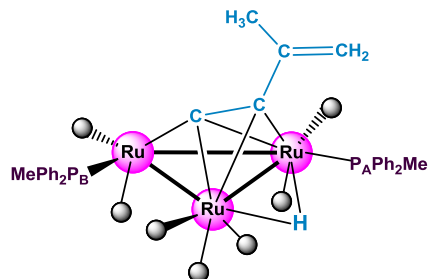
(7a)



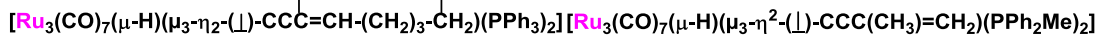
(7b)



(8a)



(8b)



ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å	Angstrom
δ	Desplazamiento químico
//	Paralelo
⊥	Perpendicular
a	Señal ancha
agit.	Agitación
atm	Atmósfera
BHX	Biciclohexano
BIF	Bifenilo
BT	Benzotiofeno
CCF	Cromatografía en Capa Fina
<i>Ci</i>	Carbono <i>ipso</i>
CHB	Ciclohexilbenceno
<i>Cm</i>	Carbono <i>meta</i>
<i>Co</i>	Carbono <i>orto</i>
CO	Carbonilo
<i>Cp</i>	Carbonilo <i>para</i>
<i>C_α</i>	Carbono <i>alfa</i>
<i>C_β</i>	Carbono <i>beta</i>
d	Banda débil (IR), señal doble (RMN)
DBT	Dibenzotiofeno
dd	Señal doble de dobles (RMN)
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (siglas en inglés)
f	Banda fuerte (IR)
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés)

gNOESY	Gradient Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (siglas en inglés)
h	Horas
HDS	Hidrodesulfuración
IL	Ionic Liquid (siglas en inglés)
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento (RMN)
L	Ligante
m	Banda mediana (IR) o señal múltiple (RMN)
Me	metilo
min	minutos
Ph	Grupo fenilo
PPh ₃	Trifenilfosfina
PPh ₂ Me	Difenilmetilfosfina
ppm	Partes por millón
R	Grupo arilo o alquilo
RMN de ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C descoplado de protón
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de ³¹ P	Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P descoplado de protón
rpm	Revoluciones por minuto
s	Señal simple (RMN)
t. a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano

RESUMEN

En este trabajo de tesis se sintetizaron los cúmulos trinucleares $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2})]$ (**3a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2)]$ (**3b**) a partir de las reacciones entre el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**) con los ligantes enino 1-etinilciclohexeno y 2-metil-1-buten-3-ino, respectivamente. Además, se estudió la reactividad del compuesto **3a** con la trifenilfosfina (PPh_3) y la reactividad del compuesto **3b** con la difenilmetilfosfina (PPh_2Me), lo que dio lugar a la formación de ocho nuevos compuestos análogos:

- ◆ Los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2})(\text{PPh}_3)]$ (**5a**) y **6a**) isoméricos y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC(CH}_3\text{)=CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**5b**) y **6b**) también isómeros entre sí, se forman por la ruptura del enlace C–H del fragmento acetilénico, para generar un hidruro puente. En la estructura de estos compuestos es posible observar la sustitución del ligante CO por PPh_3 en el caso de los compuestos **5a** y **6a**, y la sustitución del ligante carbonilo por PPh_2Me en el caso de los compuestos **5b** y **6b**. Los compuestos isoméricos no se pudieron separar y su caracterización se hizo en mezcla. Del análisis de los espectros de RMN de ^1H se determinó que los compuestos **5a** y **6a** se encuentran en una proporción 40:60 y los compuestos **5b** y **6b** en una proporción 52:48.
- ◆ $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2})(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**7b**) se observa la sustitución de un ligante CO por PPh_3 y PPh_2Me respectivamente. En ambos compuestos es posible observar la presencia de un carbonilo puente a dos átomos de rutenio. El compuesto **7a** se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.
- ◆ En $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2})(\text{PPh}_3)_2]$ (**8a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC(CH}_3\text{)=CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**8b**) se observa la

sustitución de dos grupos carbonilo por dos moléculas de PPh_3 y PPh_2Me respectivamente además de la ruptura del enlace C–H del fragmento acetilénico, lo cual da lugar nuevamente a la formación de un hidruro puente. El compuesto **8a** se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.

- ◆ Se presentan además, las pruebas catalíticas de hirodesulfuración de dibenzotiofeno como molécula modelo, utilizando al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (**4a**) y al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC(CH}_3\text{)=CH}_2)]$ (**4b**) con el líquido iónico cloruro de 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio $[\text{PrenImMe}][\text{Cl}]$. Los resultados obtenidos se analizaron mediante cromatografía de gases para determinar el porcentaje de conversión de dibenzotiofeno obtenido.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de la química de metales de transición existe un área de gran interés que se ha estudiado extensamente durante los últimos 40 años; la de los cúmulos de metales de transición, los cuales se definen como aquellos compuestos formados por un grupo finito de átomos metálicos unidos entre sí por enlaces metal-metal, lo que permite obtener cúmulos de diferentes nuclearidades. Por su nuclearidad, los cúmulos metálicos se clasifican en homo- y heteronucleares. Como se muestra en la figura 1.1, a los átomos metálicos en estos compuestos se encuentran unidas bases de Lewis, capaces de donar pares de electrones a los orbitales *d* vacíos del metal. [1]

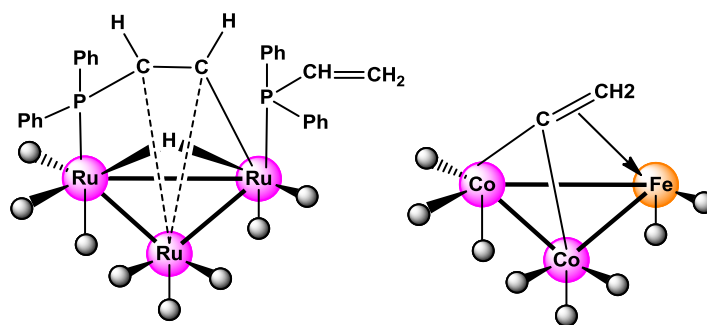


Figura 1.1. Ejemplos de cúmulo metálico carbonílico homonuclear (izquierda) y heteronuclear (derecha).

Por otro lado, dentro de la familia de los cúmulos metálicos se encuentran a los cúmulos metálicos carbonílicos, los cuales tiene una gran importancia debido a que las moléculas de monóxido de carbono confieren una gran estabilidad al cúmulo y pueden experimentar reacciones de sustitución nucleofílica de los ligantes carbonilo, con diversos tipos de ligantes como las fosfinas (PR₃), aminas (NR₃) o alquinos terminales (HC≡CR, R=arilo o alquilo).

En años recientes se ha tenido un interés creciente en el estudio de las características estructurales, de enlace y electroquímicas que presentan los centros metálicos en cúmulos carbonílicos cuando se encuentran coordinados a moléculas insaturadas, los cuales exhiben deslocalización electrónica y tienen un

gran potencial para ser utilizados en la fabricación de sensores, agentes electroquímicos, materiales ópticos, entre otros. [2]

El estudio de la reactividad de alquinos terminales con cúmulos metálicos carbonílicos es de gran importancia debido a la interacción de los átomos metálicos con estas moléculas dando lugar a una variedad de estructuras y formas de coordinación las cuales proveen modelos útiles para estudiar interacciones metal-ligante en reacciones catalíticas y son especialmente útiles para establecer modelos de quimisorción de partículas pequeñas en superficies metálicas. [3]

Los alquinos terminales unidos a cúmulos metálicos exhiben una gran estabilidad y diversos patrones de reactividad, estas características han permitido la síntesis continua de nuevos compuestos, lo que ha permitido realizar estudios estructurales sistemáticos. [4] Es así que tener cada vez mayor información sobre los patrones de comportamiento de ese tipo de compuestos justifica los esfuerzos por incrementar el conocimiento en áreas como la química de metales de transición de la 2ª y 3ª serie, Aunado a esto se tiene la importancia de analizar el uso de cúmulos carbonílicos de metales de transición estabilizados por ligandos enino y fosfinas que puedan ser estudiados como modelos de hidrosulfuración en catálisis homogénea.

2. GENERALIDADES

2.1 Cúmulos metálicos

Los cúmulos metálicos son de gran importancia dentro de la química organometálica, de coordinación, en la catálisis homo- y heterogénea; así como en la química del estado sólido debido a que exhiben interesantes propiedades estructurales, de enlace y electrónicas, las cuales son ampliamente estudiadas por su aplicación potencial en catálisis.

El término cúmulo metálico fue utilizado por primera vez en el año de 1964 por el profesor Albert Cotton para referirse a los compuestos constituidos por un grupo finito de átomos metálicos que se unen entre sí por enlaces metal-metal. Hoy en día, el término “cúmulo” abarca a todos los compuestos que contengan átomos metálicos unidos entre sí por interacciones electrónicas o magnéticas. [5] En la figura 2.1, se muestra un cúmulo metálico trinuclear de osmio donde pueden observarse enlaces directos metal-metal.

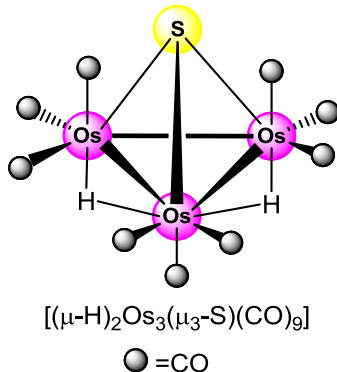


Figura 2.1. Cúmulo metálico de osmio.

Los cúmulos metálicos exhiben diversas estructuras poliédricas cuando se encuentran unidos a grupos orgánicos o inorgánicos conocidos como ligantes. La geometría que adoptan depende de los centros metálicos y de los ligantes (π -donadores o π -aceptores), que se encuentran unidos al cúmulo metálico. En la figura 2.2, se muestran algunas geometrías en cúmulos carbonílicos de hierro e iridio.

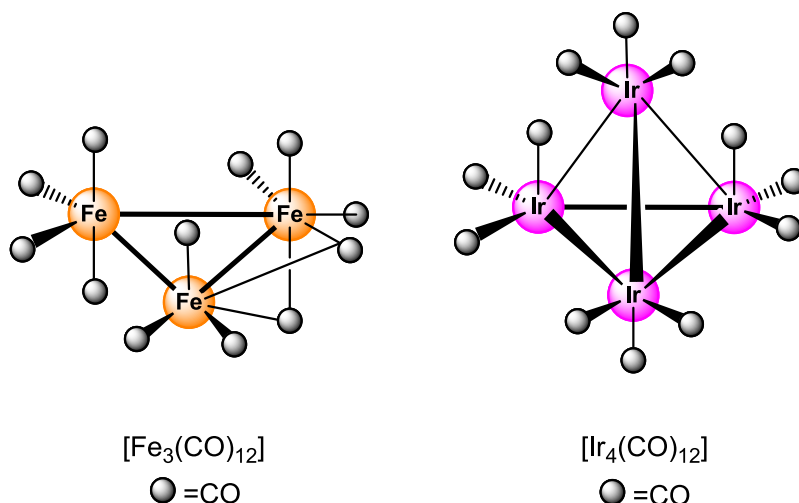


Figura 2.2. Cúmulos carbonílicos trinuclear de hierro (izquierda) y tetranuclear de iridio (derecha) con geometría triangular y tetraédrica, respectivamente.

Metales como el Mo, Ta y Re adoptan geometrías triangulares y octaédricas con los ligantes O^{2-} , S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , y OR^- . $[\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{L}_3]$ adopta una geometría triangular mientras que $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{L}_6]^{4+}$ y $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{L}_6]^{2+}$ presentan geometrías octaédricas donde L es un ligante donador. [6]

2.2 Cúmulos metálicos carbonílicos

La mayor parte de cúmulos metálicos estudiados pertenecen a los que se encuentran moléculas de monóxido de carbono (CO) unidas al metal, conocidos como cúmulos carbonílicos, figura 2.3a; pero también se tienen algunos en donde hay átomos de halógeno (Cl, Br, I) unidos a los centros metálicos, denominados cúmulos halogenados, figura 2.3b; en este tipo de cúmulos es común encontrar a los centros metálicos en estados de oxidación altos de +2 y +3. También se han podido encontrar ligantes como NO, CNR y PR_3 unidos a los centros metálicos. [6]

Los cúmulos metálicos carbonílicos son más estables que los halogenados debido a que el ligante CO tiene gran capacidad para aceptar retrodonación electrónica π y permite tener a los centros metálicos con estados de oxidación bajos.

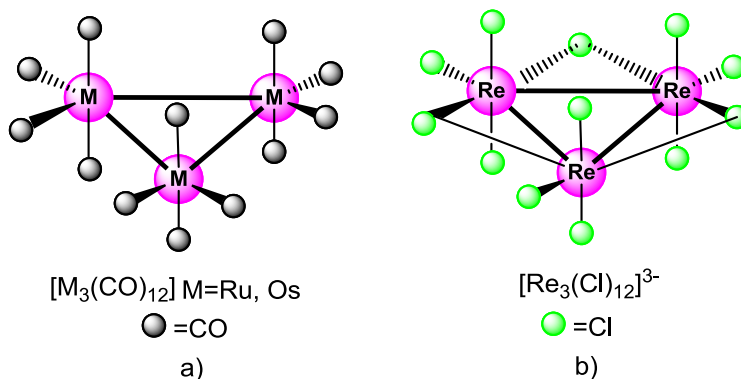


Figura 2.3. Cúmulos carbonílicos y halogenados de rutenio, osmio y renio.

Se conocen cúmulos carbonílicos de metales de transición de los grupos 8 al 10 y estos son más estables al descender en el grupo, debido a que la fuerza del enlace metal-metal se incrementa conforme se desciende en la triada. [7]

2.2.1 Ligante carbonilo

El monóxido de carbono (CO) es el ligante más comúnmente encontrado en compuestos organometálicos. Puede encontrarse dentro de la misma esfera de coordinación con otros ligantes orgánicos e inorgánicos y puede enlazarse a un metal o puede encontrarse puente a dos o tres átomos metálicos. [8]

El ligante carbonilo es un donador σ (ligante con dos electrones) y también un aceptor π . Mediante el par de electrones localizados en el orbital HOMO del carbonilo, el CO ejerce la función de σ donador, donando densidad electrónica a un orbital d vacío del metal. El CO también tiene dos orbitales π^* vacíos LUMO. Un átomo metálico que contenga electrones en el orbital d puede donar densidad electrónica a los orbitales π^* vacíos del CO a través de un enlace π llamado de retrodonación. Los componentes σ y π de este enlace se observan en la figura 2.4.

[8]

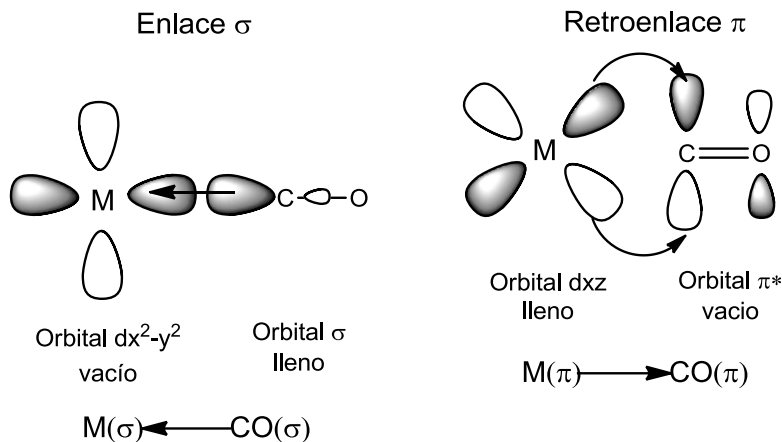


Figura 2.4. Interacciones σ y π entre el ligante carbonilo y un átomo metálico.

La donación σ del carbonilo al metal debilita la densidad electrónica en el átomo de carbono, y la retrodonación π a los orbitales antienlazantes del carbonilo enriquece simultáneamente al enlace carbono oxígeno. Como resultado, el carbono queda globalmente empobrecido por la coordinación, mientras que ésta enriquece al oxígeno. Así pues, al coordinar, el carbonilo se polariza y sufre fácilmente ataques nucleofílicos sobre el carbono que está polarizado positivamente. Cuanto más importante es la retrodonación π del metal, más se llena el orbital π^* antienlazante del carbonilo y más se debilita el enlace entre el carbono y el oxígeno, es decir, se alarga (al mismo tiempo que el enlace metal-carbono se acorta).^[8]

Se puede correlacionar el orden de enlace con la distancia C-O mediante espectroscopía infrarroja, considerando que el debilitamiento del enlace provocado por la retrodonación π , se traduce en una disminución de la frecuencia de absorción. La correlación entre la frecuencia de vibración y el orden de enlace es posible en la medida en que la frecuencia de tensión del enlace C-O es, en una primera aproximación, independiente de las otras vibraciones de la molécula. En la figura 2.5, se muestran los principales modos de enlace del CO con sus frecuencias características de absorción en el infrarrojo.^[7]



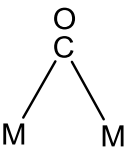
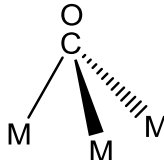
	Libre	Terminal	μ_2 -CO	μ_3 -CO
				
ν_{CO} (cm^{-1})	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730

Figura 2.5. Modos de enlace del ligante carbonilo y sus correspondientes frecuencias características en el infrarrojo.

La tendencia del carbonilo a formar puentes disminuye para una familia de compuestos análogos cuando se desciende en un grupo en los metales de transición. El ligante CO puede formar puentes entre dos metales (μ_2 -CO) de varias maneras. El tipo de puente más conocido es el modo simétrico, en el cual el CO aporta un electrón a cada uno de los dos metales. Los ligantes carbonilo pasan fácilmente de un metal a otro, mediante este modo de enlace puente como se muestra en la figura 2.6. Un complejo de este tipo se denomina “fluxional” y es frecuente encontrar este tipo de comportamiento en los cúmulos carbonílicos de metales de la primera serie de los metales de transición. [7]

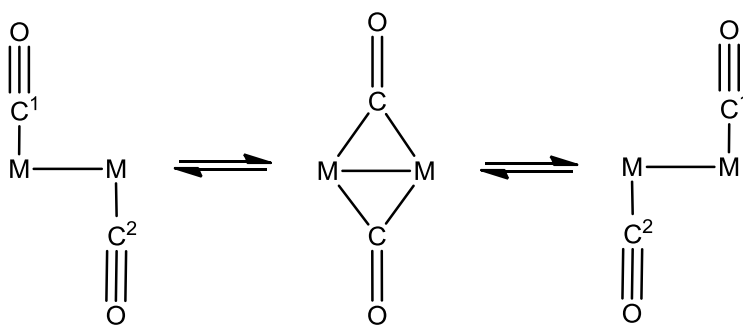


Figura 2.6. Formas de coordinación terminal y simétrico puente del ligante carbonilo

Aunque menos frecuentes, hay que considerar otras variantes disimétricas del carbonilo formando enlace puente entre dos átomos metálicos. Una variante disimétrica es aquella donde el CO se puede coordinar hacia los átomos metálicos

a través de dos enlaces, uno covalente C-M y otro enlace más débil hacia el otro metal, figura 2.7a.

La otra forma disimétrica es donde el ligante CO se une al segundo centro metálico, a través del enlace C-O, figura 2.7b, en un enlace de tres centros y dos electrones. En cúmulos metálicos es frecuente encontrar al ligante carbonilo simétricamente coordinado de forma puente a tres átomos metálicos, donando dos electrones, figura 2.7c. [7]

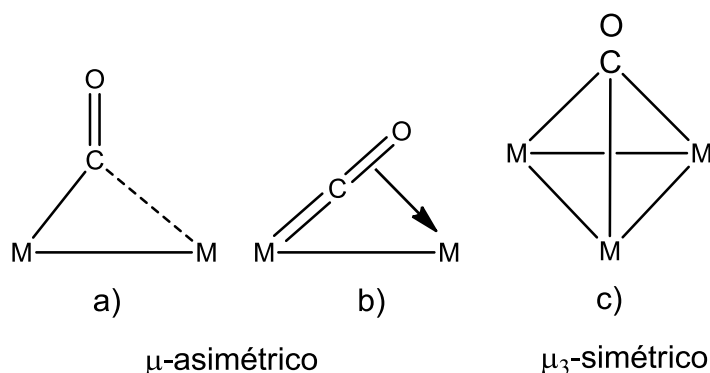
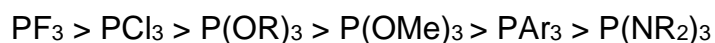


Figura 2.7. Formas de coordinación asimétrica y simétrica puente a tres átomos del ligante carbonilo

2.2.2 Ligantes fosfinas

Las fosfinas se encuentran entre los ligantes auxiliares más importantes en química inorgánica y organometálica, en particular en catálisis. En cualquier complejo que contenga CO se pueden sustituir uno o más grupos CO por los ligantes PR_3 ($R =$ alquilo o arilo) correspondientes. Las fosfinas más empleadas y menos costosas son la trifenilfosfina (PPh_3) y la 1,2-bis(difenilfosfino)etano ($dppe$). Las fosfinas son buenos donadores σ , a través de electrones libres del átomo de fósforo, y son pobres aceptores π , al menos en lo que concierne a las trialquil o triarilfosfina. El orbital que acepta densidad electrónica π es el $\sigma^*(P-R)$. [9] El poder aceptor π sigue el orden:



Mientras mayor sea la electronegatividad del grupo R, más podrá el ligante de tipo PR_3 imitar el comportamiento aceptor π del CO. [7]

Con sustituyentes R electroattractores sobre el átomo de fósforo, la energía del orbital σ^* disminuye hasta el punto en que las fosfinas halogenadas y en menor grado los fosfitos $\text{P}(\text{OR}')_3$ son buenos aceptores π . El PF_3 es el que más se asemeja al ligante CO; se conocen muchos compuestos metálicos que tienen al PF_3 como ligante. [9]

Una propiedad importante de las fosfinas es su impedimento estérico, definido por Chadwick Tolman como el ángulo cónico que, partiendo del metal, engloba todo el espacio ocupado por los sustituyentes de la fosfina. Este concepto fue introducido dado que el carácter electrónico no podía explicar cómo diferentes fosfinas competían por coordinarse al $\text{Ni}(0)$. El ángulo de cono o también conocido como ángulo de Tolman se representa en la figura 2.8, y depende del volumen de los grupos R unidos a la fosfina. [10]

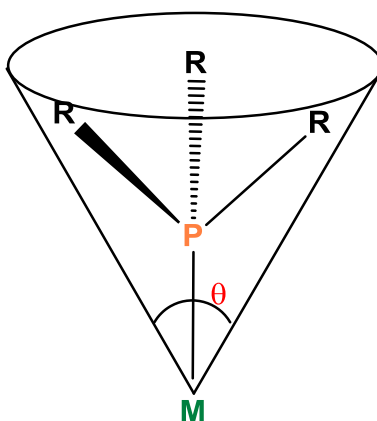


Figura 2.8. Ángulo de cono del ligante fosfina.

En la Tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos de fosfinas con su respectivo ángulo de cono:

Tabla 2.1. Ángulos de cono de diferentes ligantes fosfina. [10]

FOSFINA	ÁNGULO DE CONO θ°
PH ₃	87
PMe ₃	118
PPhMe ₂	122
PEt ₃	132
PPh ₂ Me	136
PPh ₃	145
P(Cyclo-C ₆ H ₁₁)	170

La tendencia de una fosfina a disociarse de un metal está directamente relacionada con su tamaño:



Esta tendencia es de suma importancia en catálisis porque sirve para crear posiciones vacantes sobre el metal. [7]

2.2.3 Ligantes alquinos

La interacción entre alquinos y cúmulos carbonílicos de metales de transición ha sido investigada desde los primeros años de la química organometálica. En los años 60's y 70's esta área demostró una actividad significativa con la difracción de rayos X, la cual es usada para estudiar la distancia y ángulos de los enlaces (orgánicos e inorgánicos) en la esfera de coordinación. Hace poco más de 30 años, Hübel y colaboradores reportaron la reacción entre los cúmulos carbonílicos de cobalto y hierro con alquinos; sus resultados fueron usados de modelo para demostrar la variedad de formas de coordinación que pueden adoptar los cúmulos metálicos cuando se coordinan a ligantes insaturados como los alquinos. [11]

La incorporación de un solo ligante alquino (“acetilenos”) a un cúmulo metálico da como resultado una variedad de formas de coordinación particularmente bien definidas, en donde además se debe considerar que un alquino terminal puede generar la formación de especies denominadas “acetiluros” por la ruptura del

enlace C-H. Para cúmulos trinucleares se pueden observar las coordinaciones paralela $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\parallel)$ y perpendicular $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)$ de un alquino. En ambos modos de coordinación el ligante insaturado dona cuatro electrones al cúmulo metálico trinuclear, figuras 2.9a y 2.9b, o la coordinación $\mu\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)$ de un acetiluro (figura 2.9e), aunque también es posible observar otras formas de coordinación menos comunes de coordinación de acetiluros donadores de uno y tres electrones, figuras 2.9c y 2.9d.

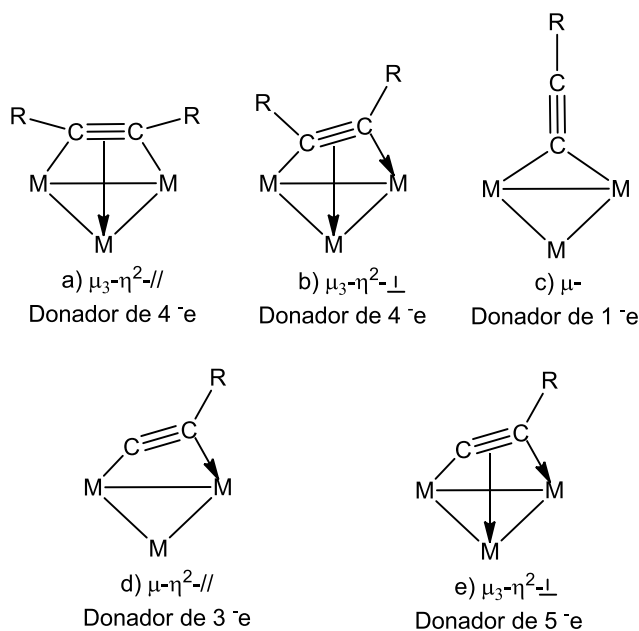


Figura 2.9. Modos de coordinación del ligante alquino en cúmulos trinucleares.

La gran variedad de formas de coordinación que adoptan los cúmulos metálicos, en particular los cúmulos trinucleares con ligantes alquino, se debe básicamente al tipo de enlace que se observa entre el metal y el alquino, ya que este ligante posee dos pares de orbitales π , que poseen la simetría adecuada para interactuar con los orbitales de tipo d del metal. El ligante alquino se puede encontrar coordinado de forma perpendicular y donar densidad electrónica desde un orbital π lleno a orbitales vacíos del centro metálico como se ilustra en la figura 2.10. [12]

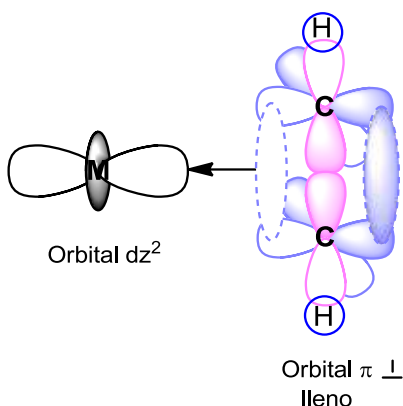


Figura 2.10. Traslape de enlace entre orbitales π llenos del ligante acetileno y orbitales vacíos del átomo metálico.

La molécula de alquino tiene un par de orbitales moleculares π y π^* que se encuentran paralelos al plano del metal y que se denotan como $\pi//$ y $\pi//^*$. También posee un par de orbitales moleculares que se encuentran perpendiculares al plano del metal y se denominan como $\pi \perp$ y $\pi \perp^*$. Estos orbitales moleculares tienen la simetría adecuada para interactuar con los orbitales d del metal como se muestra en la figura 2.11. [12]

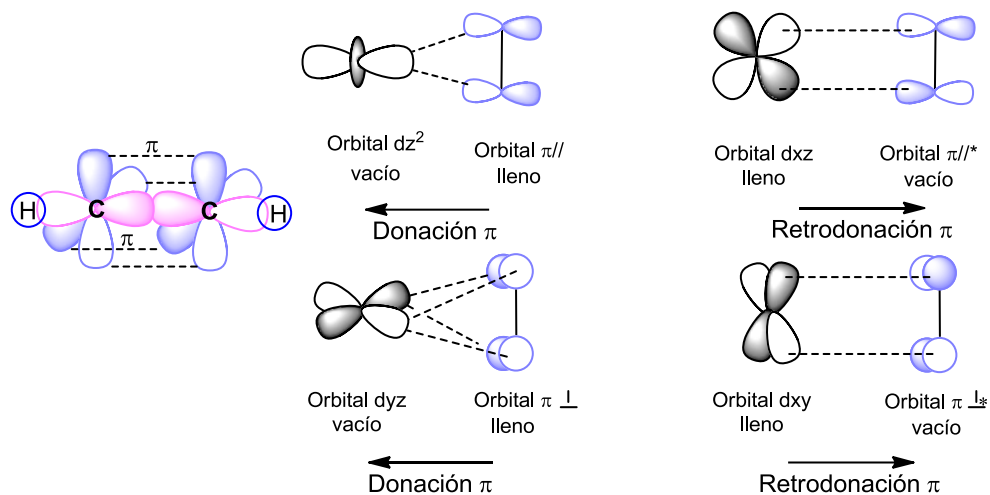


Figura 2.11. Interacción de los orbitales moleculares π del alquino con los orbitales moleculares d del metal con la simetría apropiada.

En los casos en que el enlace C–C del alquino se coordina de forma paralela a un enlace M–M del cúmulo metálico se obtienen compuestos del tipo $[M_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-//)-HC\equiv CR]$, figura 2.12a. También existe la forma de coordinación donde el enlace C–C del ahora acetiluro se coordina de forma perpendicular a un enlace M–M del cúmulo donde se obtienen compuestos del tipo $[M_3(CO)_9(\mu-H)(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C\equiv CR)]$. En esta forma de coordinación se tiene una ruptura del enlace C-H del acetileno para formar un hidruro puente entre dos átomos metálicos del cúmulo como se muestra en la figura 2.12b. [13]

Las reacciones entre cúmulos trinucleares y acetilenos funcionalizados con grupos alqueno, llamados eninos han sido poco estudiadas. El tipo de compuestos obtenidos depende de las condiciones de reacción y del tipo de acetileno empleado. Se ha observado que la naturaleza del cúmulo metálico utilizado y la forma de activación de dicho cúmulo afectan el número y tipo de productos en reacciones con acetilenos. Por ejemplo, aun cuando la química de cúmulos trinucleares de osmio es similar a la observada con los de rutenio, las reacciones con osmio son menos selectivas y se obtienen productos con menor rendimiento. [13]

2.2.4 Reactividad y selectividad de cúmulos metálicos empleando Me_3NO

La activación química con óxido de trimetilamina permite modificar la reactividad en el cúmulo metálico sin alterar su composición y mejorar la selectividad de una reacción. En los cúmulos carbonílicos la pérdida de grupos carbonilo puede efectuarse por la adición de Me_3NO el cual lleva un ataque nucleofílico sobre el átomo de carbono de un ligante carbonilo, como se observa en la figura 2.13. El resultado de esta reacción da como resultado la oxidación del CO a CO_2 y la formación de trimetilamina, generando el cúmulo altamente reactivo $[M_3(CO)_{11}]$, el que en presencia de acetonitrilo ($MeCN$), forma una especie estabilizada con un ligante coordinado débilmente. [14]

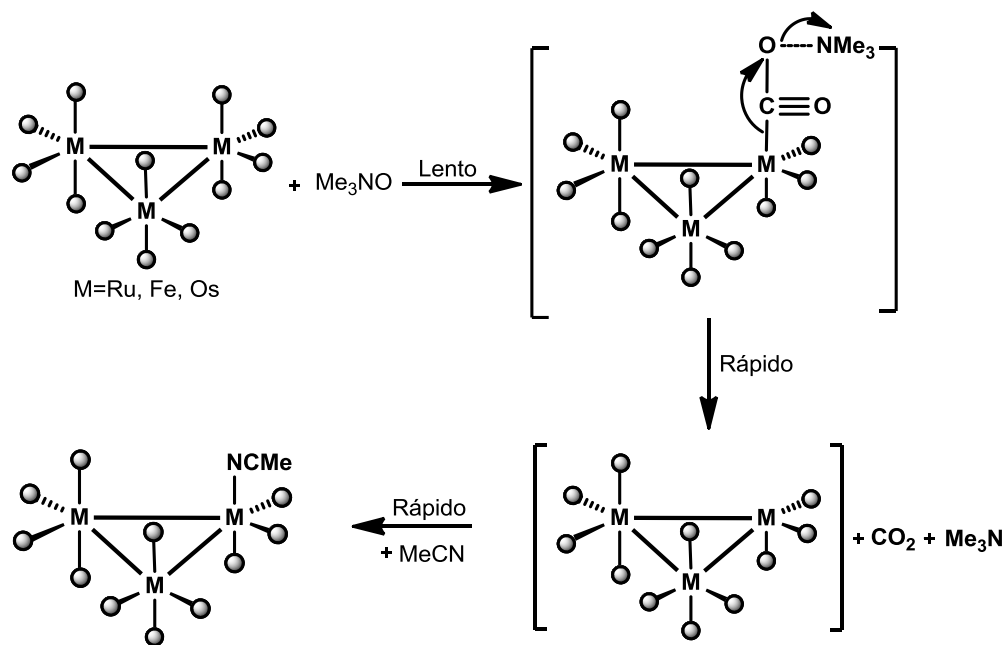


Figura 2.13. Activación química del enlace carbonilo con Me₃NO.

2.2.5 Catálisis

La catálisis juega un rol central en la producción industrial de combustibles líquidos y en la conversión de petroquímicos mediante catálisis homogénea y heterogénea. El número de procesos catalizados homogéneamente ha ido creciendo notablemente durante los años 80 y 90. En el laboratorio una gran variedad de catalizadores homogéneos se ha vuelto indispensable durante los últimos años. El término catálisis fue acuñado por Berzelius hace poco más de 150 años, cuando observó un cambio en ciertas sustancias cuando estas se ponían en contacto con pequeñas cantidades de una especie llamada catalizador. Algunos años más tarde, en 1895 Ostwald definió a un catalizador como una sustancia capaz de alterar la velocidad a la cual una reacción química llega al equilibrio pero sin aparecer en los productos. La definición que se usa actualmente remarca que el catalizador no forma parte de los productos obtenidos. [15]

La catálisis se clasifica en función de la naturaleza química del medio de reacción. A partir del número de fases presentes, es posible encontrar:

Catálisis homogénea: el catalizador se encuentra en la misma fase (normalmente líquida) que los reactivos. Aunque más del 90% de los procesos industriales catalíticos se realiza mediante catálisis heterogénea, la catálisis homogénea ofrece la ventaja de presentar alta selectividad aunque también posee la dificultad de separar y recuperar el catalizador del medio reaccionante lo cual significa un mayor costo en comparación con los procesos heterogéneos convencionales. [16]

Catálisis heterogénea: el catalizador se encuentra en distinta fase a la de los reactivos. Generalmente el catalizador es un sólido y los reactivos son líquidos o gases. Hoy en día la catálisis heterogénea domina la industria petroquímica y ha tenido una creciente demanda, por ejemplo, debido a la estricta legislación sobre el contenido de azufre en diesel y gasolinas. En la tabla 2.2 se muestran algunos ejemplos de la aplicación que tiene la catálisis heterogénea a nivel industrial. [16]

Tabla 2.2. Ejemplos de catálisis heterogénea a nivel industrial.

PROCESO	CATALIZADOR	REACTANTE	PRODUCTO	USO
Síntesis de amoníaco mediante el método de Haber-Bosch	Fe	H ₂ ,N ₂	NH ₃	Como fertilizante y en explosivos
Síntesis de metanol	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	CO, CO ₂ , H ₂	CH ₃ OH	En combustibles
Fischer-Tropsch	Co, Fe	Carbón, gas natural	Hidrocarburos	Combustible para automóviles
Hidrodeshulfuración	Co/Mo	Diesel, gasolina	Diesel libre de azufre	Combustible para automóviles
Oxidación	Óxido de vanadio	Xilenos	Ácido ftálico	Polímeros

2.2.6 Líquidos iónicos ^[16]

Los líquidos iónicos son sales con bajos puntos de ebullición (menores a los 100°C) y líquidos a una temperatura de 25°C. Los líquidos iónicos son una nueva clase de disolventes ya que muchos grupos funcionales muestran diversas propiedades en ambientes iónicos. Están formados generalmente por un catión orgánico y un anión inorgánico. Los cationes más comunes son metilimidazol y piridinio. La figura 2.14 muestra algunos ejemplos de estos cationes con sus respectivos puntos de ebullición en la tabla 2.3.

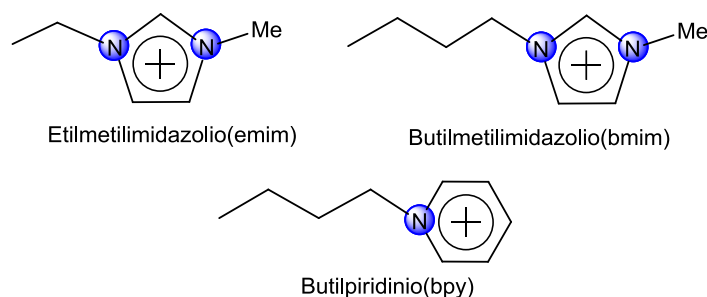


Figura 2.14. Ejemplos de líquidos iónicos basados en los cationes de metilimidazolio y piridinio.

Tabla 2.3. Puntos de ebullición de líquidos iónicos de metilimidazol y piridinio

LÍQUIDO IÓNICO	PUNTO DE EBULLICIÓN °C
[emim] ⁺ [PF ₆] ⁻	62
[emim] ⁺ [ClO ₄] ⁻	7
[emim] ⁺ [NO ₃] ⁻	38
[bmim] ⁺ [PF ₆] ⁻	11
[bmim] ⁺ [Br] ⁻	77
[bmim] ⁺ [Cl] ⁻	41

La aplicación de líquidos iónicos en catálisis empleando metales de transición comenzó en 1990, especialmente para reacciones que involucraban intermediarios iónicos como la acilación de Friedel-Crafts. Algunos catalizadores son más solubles en presencia de líquidos iónicos que en disolventes orgánicos, lo cual facilita la separación del catalizador al final de la reacción.

3. ANTECEDENTES

3.1 Reacciones de cúmulos carbonílicos de rutenio con alquinos. ^[17]

A mediados de los 60's el estudio de la química de alquinos con cúmulos de metales de transición estaba en sus primeras etapas. Las reacciones de cúmulos metálicos que exhibían interesantes propiedades catalíticas ya estaban bien establecidas, en particular, para los metales de hierro y cobalto. Sappa y colaboradores comenzaron el estudio de alquinos con cúmulos de metales de transición proponiendo a la especie de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\perp\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$, la cual tiene al alquino coordinado de forma perpendicular a un enlace metal-metal del cúmulo. Unos años más tarde, se demostró que el cúmulo de rutenio era en realidad una impureza del cúmulo $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_2\text{Ph}_2)]$.

En la búsqueda de la especie perpendicular se hizo reaccionar al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de C_2Ph_2 en solución alcalina con lo cual se obtuvo el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H}_2)(\parallel\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$, figura 3.1, este es el primer ejemplo reportado de un alquino coordinado de forma paralela a uno de los enlaces metal-metal de un cúmulo metálico y que hoy en día, es la forma de coordinación común de alquinos a cúmulos metálicos. ^[17]

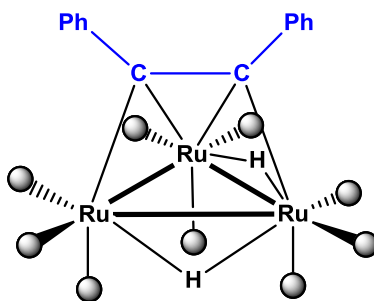


Figura 3.1. Estructura del complejo paralelo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H}_2)(\parallel\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$.

El compuesto perpendicular de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\perp\text{-PhC}\equiv\text{CPh})]$ puede obtenerse utilizando ligantes fosfina o activación química.

Se probaron además otras reacciones térmicas empleado al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con diferentes alquinos. Observando un mayor rendimiento para la especie de

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$, mediante la reacción de adición oxidativa con el alquino $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$ (figura 3.2a). Por otra parte, Valle y colaboradores obtuvieron nuevos resultados empleando al cúmulo carbonílico de rutenio y alquinos que tuvieran grupos CH_2 cercanos al enlace triple. La reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y C_2Et_2 da como resultado el producto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\text{C}_6\text{H}_9)]$, figura 3.2b. ^[17]

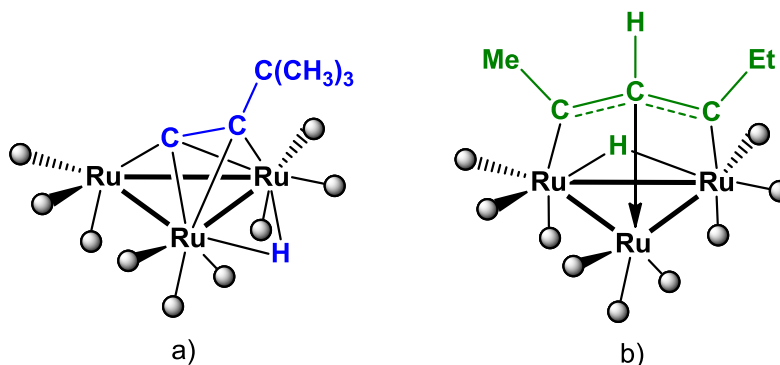


Figura 3.2. Coordinación de diferentes alquinos a un cúmulo metálico de rutenio.

Además de Sappa, las reacciones de alquinos con cúmulos trinucleares de metales de transición han sido extensamente estudiadas en química organometálica. ^[18-22]

3.2. Reacción del cúmulo trinuclear de rutenio con el ligante alquino $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$, SiPh_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^[24]

Las reacciones de cúmulos trinucleares de rutenio con alquinos terminales a menudo conducen a la transferencia del hidrógeno del fragmento acetilénico a dos centros metálicos para obtener un hidruro puente metálico y la formación de un compuesto acetiluro. La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en reflujo de hexano con diferentes alquinos terminales $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$, SiPh_3 y R^tBu) produce los compuestos acetiluro con coordinación perpendicular $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{CR})]$ ($\text{M}=\text{Ru}$ y Os), en donde $\text{R}=\text{SiMe}_3$, SiPh_3 y R^tBu , figura 3.3.

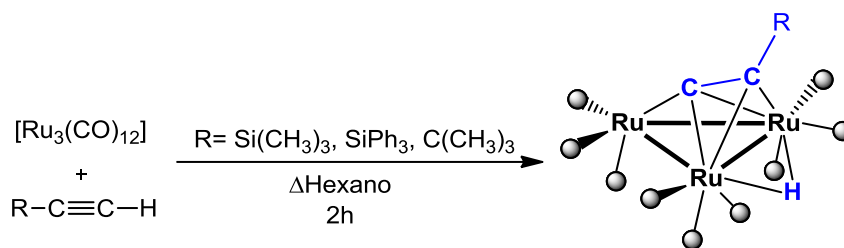


Figura 3.3. Cúmulo trinuclear de rutenio con acetiluros coordinados de forma perpendicular $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)$.

También se ha descrito la formación de los compuestos paralelos de cúmulos trinucleares de rutenio con los alquinos terminales $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$, SiPh_3 y $\text{R}=\text{tBu}$), a partir de la reacción *in situ* de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ con el alquino correspondiente $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$, SiPh_3 y $\text{R}=\text{tBu}$), lo que da como resultado la formación de los acetilenos paralelos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\parallel)\text{-HC}\equiv\text{CR})]$, figura 3.4.

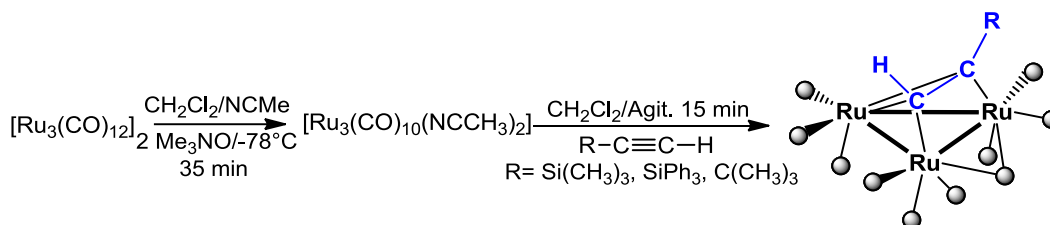


Figura 3.4. Cúmulo trinuclear de rutenio con alquinos coordinados de forma paralela $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\parallel)$.

Se ha podido observar que el compuesto paralelo de rutenio $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\parallel)$ que es el producto cinético de la reacción entre cúmulos metálicos y alquinos terminales, se transforma a el compuesto $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)$, producto termodinámico de la reacción.

3.3. Síntesis de compuestos que contienen al ligante enino 2-metil-1-buten-3-ino. [25]

En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la activación química del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ empleando óxido de trimetilamina $[(\text{CH}_3)_3\text{NO}]$, para formar el compuesto activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ (**2**). A partir de la reacción entre el

compuesto **2** y el ligante 2-metil-1-buten-3-ino se obtiene el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$, figura 3.5a. En donde se observa la coordinación de tipo paralela del ligante acetilénico hacia uno de los enlaces metal-metal del cúmulo de rutenio. El compuesto en solución se transforma a un complejo termodinámicamente más estable donde el alquino se une al cúmulo metálico de forma perpendicular generando el complejo acetiluro $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$, figura 3.5b.

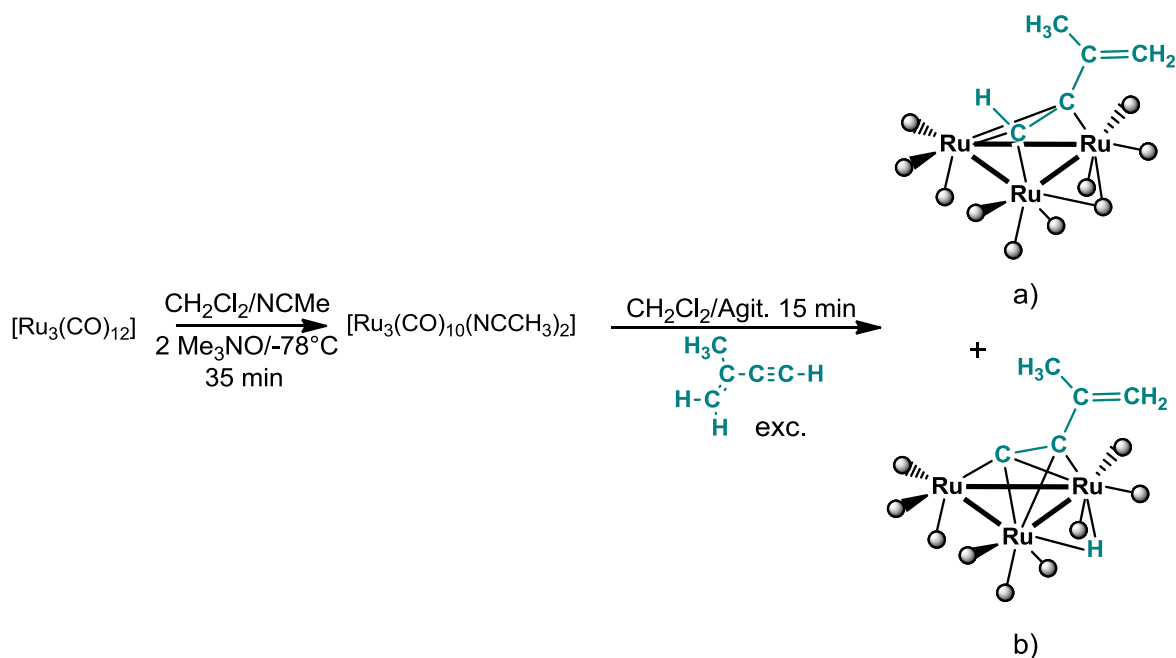


Figura 3.5. Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 2-metil-1-buten-3-ino.

3.4. Reactividad de cúmulos carbonílicos con acetilenos funcionalizados estabilizados con fosfinas.

Se ha estudiado la reactividad de cúmulos metálicos carbonílicos con acetilenos y grupos sustituyentes como las fosfinas. ^[26, 27] El empleo de fosfinas puede cambiar no solo las propiedades electrónicas del cúmulo, sino además incluir factores estéricos debido a los sustituyentes en el átomo de fósforo, esto permite tener una gran variedad de cúmulos metálicos y ligantes acetilénicos. Uno de los mayores problemas relacionados con el uso de cúmulos de metales de transición en catálisis homogénea es el grado de estabilidad que se requiere en condiciones

normales de reacción, como en la reacción de formilación de Fischer-Tropsch. La estabilización de cúmulos de metales de transición se ha buscado a través del empleo de ligantes fosfinas. [28]

Se ha observado que al utilizar condiciones de reacción suaves, tales como agitación a temperatura ambiente, las fosfinas se pueden coordinar mediante la donación del par libre de la fosfina a cúmulos metálicos con acetilenos funcionalizados. Se ha reportado la reacción del compuesto **A** (formado por la reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el acetileno terminal $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$ conocido como terbutilacetileno), con el fosfito PPh_2OEt . El resultado, es la monosustitución de un grupo carbonílico y la coordinación del grupo PR_3 al cúmulo metálico, figura 3.6. [29]

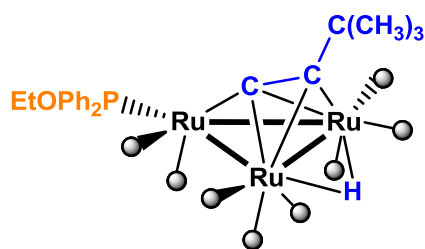


Figura 3.6. Estructura del compuesto monosustituido $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\text{PPh}_2\text{OEt})]$

El empleo de diferentes fosfinas o fosfitos en el medio de reacción tiene influencia en la velocidad de sustitución de los grupos carbonilo, pero no en la posición en que se pueden coordinar al centro metálico una vez que se lleva a cabo la sustitución. [26]

El cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$ es altamente reactivo en presencia de fosfinas. Su reactividad depende de la naturaleza de la fosfina, en presencia de fosfinas monodentadas se puede observar la sustitución de un grupo carbonilo en el cúmulo metálico para generar una especie que tenga coordinada a la fosfina, usualmente de forma ecuatorial.

La reacción de **A**, figura 3.7, con un exceso de PR_3 ($R = Ph_3, OCH_3$) fue monitoreada a $80^\circ C$ (en ciclohexano) y a $110^\circ C$ (en tolueno). En ambas temperaturas se obtuvieron dos productos, figura 3.7a y 3.7b. [30]

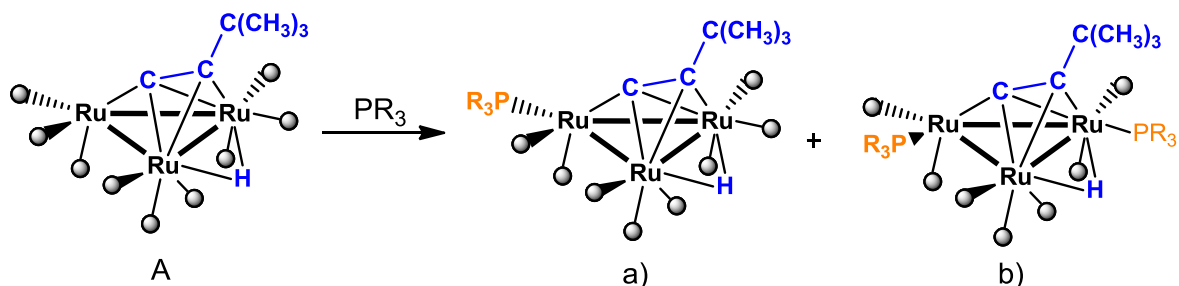


Figura 3.7. Productos de la sustitución de ligandos carbonílicos por la fosfina PR_3 ($R=Ph_3, OCH_3$).

Bajo condiciones más drásticas de reacción, en reflujo con disolventes orgánicos se generan rearrreglos del ligante acetilénico e inserción de moléculas pequeñas entre los enlaces metal-fósforo para generar especies que tengan enlaces carbono-fósforo.

También se ha realizado el estudio del compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu-H)(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C\equiv C^tBu)]$ con fosfinas bidentadas. Cuando se emplean estas fosfinas, la sustitución de los ligandos carbonilo puede ocurrir de diversas maneras: las más comunes ocurren cuando la fosfina bidentada actúa como un grupo quelato a uno sólo de los centros metálicos del cúmulo, figura 3.8a, o cuando el ligante se coordina puente a dos centros metálicos, figura 3.8b. [31]

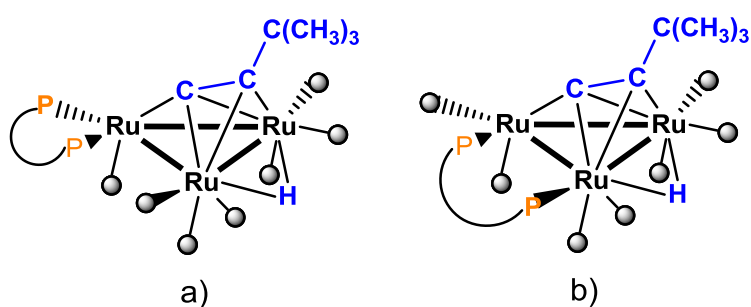


Figura 3.8. Productos de la sustitución de ligandos carbonílicos por fosfinas bidentadas

Se ha reportado la reacción de **A**, figura 3.9, en presencia de la fosfina bidentada 4,5-bis(difenilfosfino)-4-ciclopenten-1,3-diona (bfcd) y de óxido de trimetilamina se obtiene como resultado la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}))(\text{bfcd})]$, figura 3.9a. [31, 32]

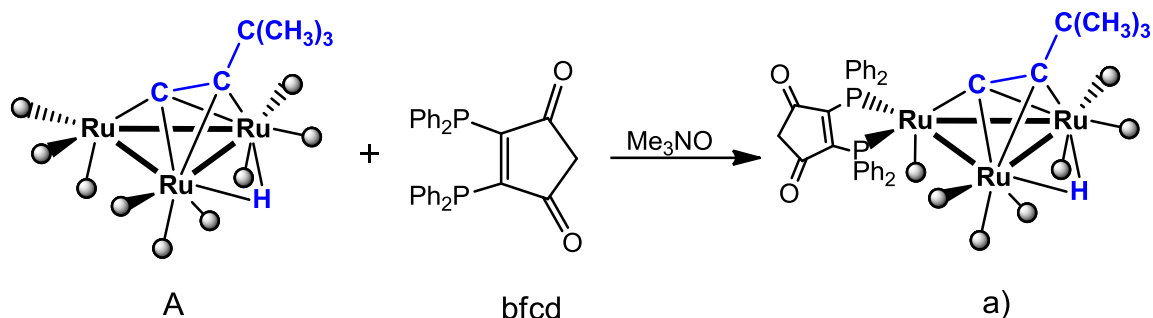


Figura 3.9. Estructura del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}))(\text{bfcd})]$

3.5. Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso donde se remueven átomos de azufre presentes en un compuesto orgánico azufrado mediante la ruptura del enlace C-S. Posteriormente esto da lugar a la formación de enlaces C-H mediante una reacción de hidrogenación. El proceso de hidrodesulfuración catalítica es de suma importancia en la industria petrolera debido a la cantidad de procesos en la producción de combustibles que involucran materias primas con alto contenido de azufre en la forma de derivados benzo- y dibenzotiofénicos. [33] El dibenzotifeno es un sustrato particularmente interesante debido a que representa una clase de compuesto muy difícil de desulfurizar debido a su falta de reactividad química. El dibenzotiofeno se encuentra disponible comercialmente y por lo tanto es un buen modelo a estudiar en el proceso de hidrodesulfuración en compuestos organosulfurados. [34]

La reactividad durante el proceso de HDS convencional de los compuestos azufrados contenidos en gasolinas varía en función de las condiciones de reacción, de su estructura y del entorno del átomo de azufre, por lo que siguen el orden de: Tiofeno > tiofeno alquilado > dibenzotiofeno > 4-metildibenzotiofeno >

4,6-dimetildibenzotiofeno. Lo anterior demuestra que que los grupos alquilo adyacentes al átomo de azufre retardan el proceso de HDS, lo cual se atribuye comúnmente a efectos estéricos. [35] En la figura 3.10, se muestran diversas moléculas organoazufradas que pueden desulfurarse y la reacción general de HDS de los compuestos azufrados.

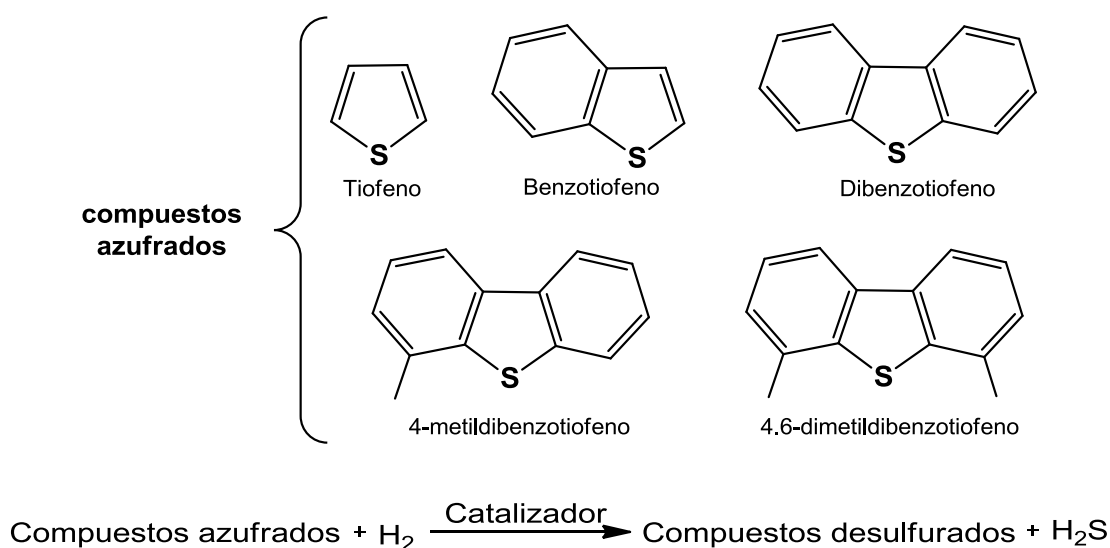


Figura 3.10. Moléculas que contienen azufre y su reacción de HDS.

El proceso de HDS comercial utiliza un catalizador de cobalto-molibdeno o níquel-cobalto soportado en sílica (M-Mo/Al₂O₃, M=Co, Ni), sin embargo, se ha observado mayor reactividad empleando metales como Ru, Os, Rh, Ir, Pd, y Pt, pero estos no son utilizados debido al alto costo que tienen comercialmente, en vez de eso, se emplean una variedad de compuestos organometálicos que contienen a esos metales y que han sido utilizados en estudios de reacciones de HDS con tiofenos. [36]

3.6. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT). [34]

En 1978 se describió la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) por Houalla y colaboradores como se ilustra en la figura 3.11, la cual se lleva a cabo mediante dos vías de reacción: A) la hidrogenación en la que se observan como principales productos biciclohexilo y ciclohexilfenilo y B) la desulfuración directa que produce principalmente bifenilo.

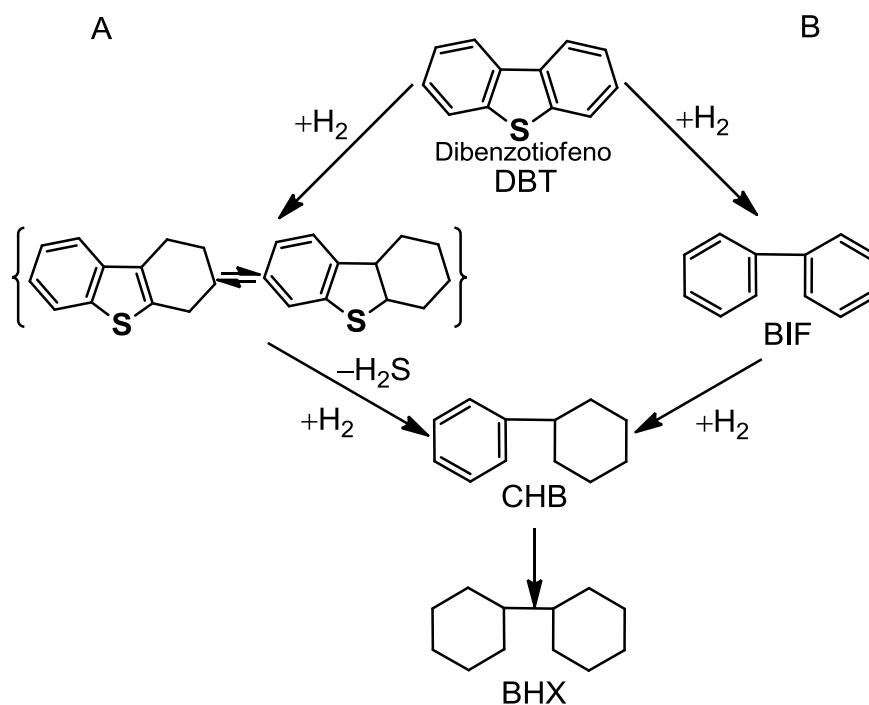


Figura 3.11. Proceso de HDS de DBT.

3.7. Reactividad de compuestos carbonílicos de rutenio con compuestos azufrados. ^[36]

Durante los últimos 50 años se han empleado cúmulos metálicos carbonílicos en procesos de HDS con el fin de incrementar el conocimiento en catálisis homogénea. Sin embargo, en todo ese tiempo no ha sido reportado que algún cúmulo metálico lleve a cabo la apertura de anillo mediante la ruptura de uno o dos enlaces C-S en la molécula de dibenzotiofeno para dar lugar a un compuesto por completo caracterizado.

Chehata y colaboradores describieron la reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con un exceso de DBT en reflujo de heptano. El resultado es la ruptura del enlace C-S en la molécula de DBT y la coordinación de los dos anillos bencénicos del bifenilo al cúmulo carbonílico lo cual da lugar a la formación del compuesto **B** [Ru₂(C₁₂H₈)(μ-CO)(CO)₅], figura 3.12, con un rendimiento del 10%.

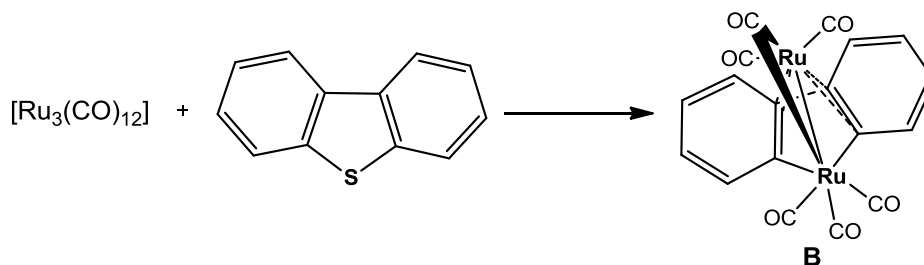


Figura 3.12. Reacción de DBT con el cúmulo de rutenio.

La estructura molecular del compuesto **B** fue determinada mediante difracción de rayos X donde se puede observar al bifenilo coordinado a dos centros de rutenio diferentes, uno de los cuales se encuentra coordinado de forma η^2 formando un metalacido de cinco miembros, y el segundo se encuentra coordinado de forma η^4 por encima del plano de los dos anillos fenilo. El compuesto **B** es un intermediario estable que en presencia de H_2 a $25^\circ C$ y 1atm, libera bifenilo con un 20% de rendimiento.

A pesar de varios intentos, no se ha podido aislar ningún complejo derivado de la interacción del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ con 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, sin embargo, el 3-metildibenzotiofeno y el 2-metildibenzotiofeno reaccionan con $[Ru_3(CO)_{12}]$ para producir una apertura de anillo y generar las especies desulfuradas **C** y **D** respectivamente, figura 3.13.

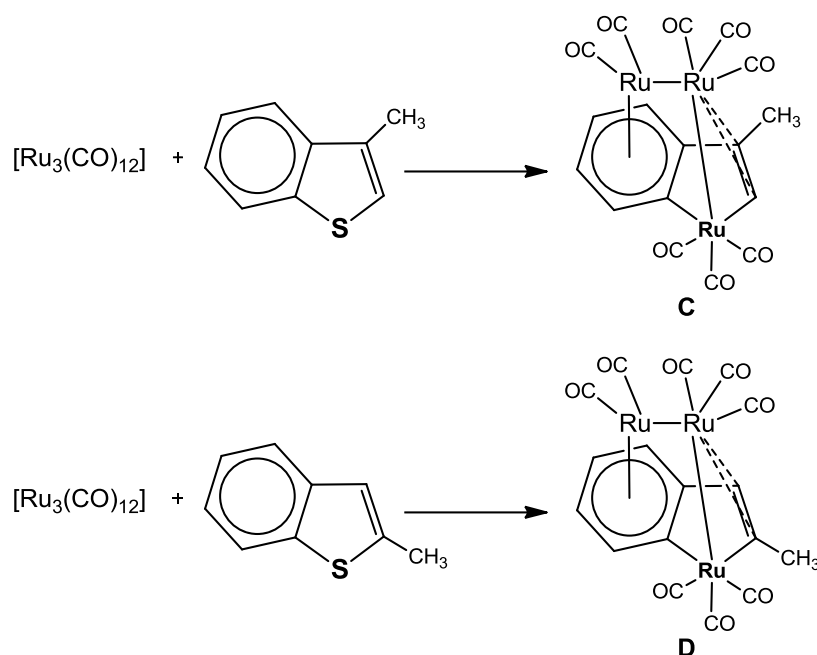


Figura 3.13. Reacción de $[Ru_3(CO)_{12}]$ con 3-metildibenzotiofeno y 2-metildibenzotiofeno.

3.8. Líquidos iónicos utilizados como disolventes en catálisis.

El uso de líquidos iónicos en reacciones catalíticas ha sido extensamente estudiado durante los últimos 20 años. El primer reporte del uso de líquidos iónicos en catálisis fue en el año de 1986 en una acilación de Friedel-Crafts. Los líquidos iónicos son usados como una alternativa verde en vez de disolventes orgánicos, aunque su toxicidad y biodegradabilidad no han sido del todo determinadas. Los líquidos iónicos poseen diversas características que los hacen útiles en hidrogenación catalítica. La solubilidad de H_2 en ellos es una de las propiedades que permiten controlar la reacción. En algunos casos, los líquidos iónicos no son nucleofílicos y aportan un ambiente inerte que puede incrementar la estabilidad del catalizador. [37]

Las primeras reacciones de hidrogenación catalítica utilizando líquidos iónicos se basaron en el uso de catalizadores de Rh tales como $[RhCl(PPh_3)_3]$ y $[Rh(cod)_2][BF_4]$ (cod=ciclooctadieno), para hidrogenizar ciclohexeno en presencia de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio $[bmim][BF_4]$. La conversión de

ciclohexeno a ciclohexano fue mucho mayor empleando el catalizador de $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$, además de que mostró mayor solubilidad en el líquido iónico en comparación con $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. El catalizador de $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ también se emplea en presencia de $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ para llevar a cabo reacciones de hidrogenación catalítica. [38]

En presencia de cualquiera de los catalizadores anteriormente descritos y disolvente orgánicos, la hidrogenación de 1,3-butadieno genera una mezcla de 1-buteno, 2-buteno y *n*-butano. Sin embargo, si se emplea el líquido iónico $[\text{bmim}]_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ como disolvente en la hidrogenación del 1,3-butadieno, se obtiene selectivamente el 100% de 1-buteno, figura 3.14. [38]

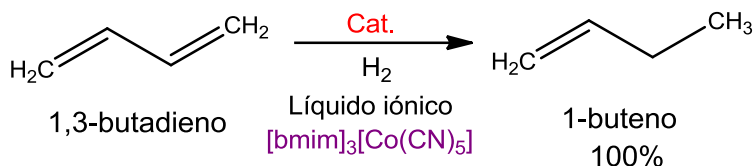


Figura 3.14. Hidrogenación de 1,3-butadieno.

Dyson y colaboradores [39] llevaron a cabo la hidrogenación de benceno a ciclohexano, figura 3.15, se llevó a cabo utilizando como disolventes una solución acuosa-orgánica y el líquido iónico $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$. Al compuesto de rutenio $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$ se añade hidrógeno para dar el catalizador activo $[\text{H}_6\text{Ru}_4(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)_4]^{2+}$. Ambos compuestos son solubles en agua y en el líquido iónico. En el mecanismo de hidrogenación se presume que existe una transferencia, paso a paso, del hidrógeno del cúmulo al areno, ya que cada enlace doble del anillo aromático se reduce secuencialmente

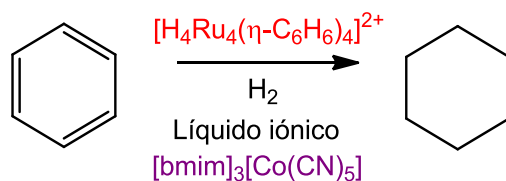


Figura 3.15. Hidrogenación de benceno a ciclohexano.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Estudiar la reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio estabilizados con diferentes ligantes enino y fosfina para establecer patrones de reactividad en reacciones de sustitución nucleofílica, y su aplicación como modelos de hidrodesulfuración en catálisis homogénea.

4.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (**3a**), a partir del ligante 1-etinilciclohexeno con el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**).
2. Estudiar la reactividad de **3a** con la trifenilfosfina (PPh_3) bajo condiciones suaves de reacción.
3. Sintetizar al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**3b**), a partir del ligante 2-metil-1-buten-3-ino con el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**).
4. Estudiar la reactividad de **3b** con la difenilmetilfosfina (PPh_2Me) bajo condiciones suaves de reacción.
5. Caracterizar a los compuestos sintetizados mediante métodos espectroscópicos tales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{31}P , ^{13}C , Infrarrojo, espectrometría de masas y difracción de rayos X cuando sea posible.
6. Realizar pruebas catalíticas en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno empleando como catalizador a los compuestos **3a** y **3b** en ausencia y/o presencia del líquido iónico cloruro de 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio $[\text{PrenImMe}][\text{Cl}]$.
7. Cuantificar los productos obtenidos en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mediante el análisis de los resultados obtenidos por cromatografía de gases.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

 5.1 Síntesis y reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\overline{\text{CH}}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**3a**).

En este capítulo se describen los resultados del estudio de la síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\overline{\text{CH}}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**3a**) con trifenilfosfina (PPh_3).

Al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NCCH}_3$ a -78°C se le agregaron 2 equivalentes de Me_3NO anhidro lo que llevó a la formación del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**), posteriormente se adicionó un exceso del ligante 1-etinilciclohexeno y se dejó agitar durante 20 minutos a temperatura ambiente para obtener el compuesto **3a** cuantitativamente. El compuesto **3a** se transforma al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\overline{\text{CH}}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**4a**) después de una hora de agitación *in situ* y a temperatura ambiente, este cambio se monitoreó mediante CCF. **4a** se obtiene en un 36% de rendimiento con respecto del compuesto **3a**, como se muestra en la figura 5.1. **4a** se forma por la ruptura del enlace C–H acetilénico, lo que genera un cambio de la coordinación del ligante para obtener la formación de una especie acetiluro y la coordinación de con un hidruro puente.

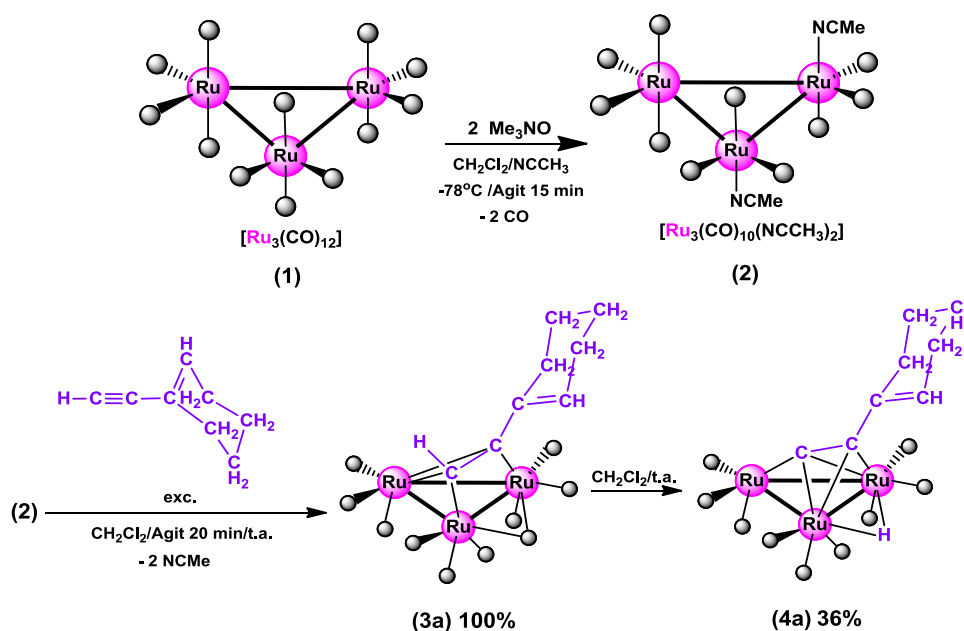


Figura 5.1. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos **3a** y **4a**.

5.1.1 Caracterización espectroscópica infrarroja de los compuestos **3a** y **4a**.

En la tabla 5.1 se muestran los datos de las bandas de vibración del espectro de IR en la zona carbonílica para los compuestos **3a** y **4a**. En el compuesto **3a** se observa la presencia de una banda característica para un carbonilo puente a 1869 cm^{-1} mientras que para el compuesto **4a** solo se observan bandas características para carbonilos terminales a frecuencias altas las cuales se encuentran en un rango de 2097-1981 cm^{-1} .

Tabla 5.1. Frecuencias de vibración en la región carbonílica para los compuestos **3a** y **4a**.

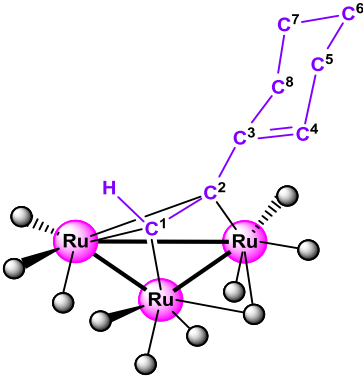
Compuesto	Frecuencias de vibración ν cm^{-1}
3a	2096 (m), 2048 (mf), 2003 (mf), 1869 (m)
4a	2097 (m), 2067 (mf), 2049 (mf), 2011 (mf), 1981 (mf)

En película de NaCl, disolvente CH_2Cl_2 . (mf) muy fuerte, (m) mediana, (h) hombro, (d) débil.

5.1.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **3a** y **4a**.

En la tabla 5.2 se muestran los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3a**. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3a** que se presenta en la figura 5.2, se observa una señal simple en 8.07 ppm, la cual se asignó al hidrógeno del acetileno (H^1), una señal múltiple en 5.99 ppm para el protón H^4 , una señal múltiple en 2.15 ppm, que integra para dos protones, y que se asignó para H^5 y una señal ancha en 1.89 ppm que integra para dos protones y que se asignó para H^8 . A frecuencias bajas también se observan las señales múltiples en 1.58 y 1.54 ppm, que integran para dos protones cada una, y corresponden a los protones H^7 y H^6 respectivamente.

Tabla 5.2. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3a**.



(3a)

^1H δ (ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)	
8.07 (s, 1H, H ¹)	185.2 (s, 1C, C _{β} ²)	26.4 (s, 1C, C ⁵)
5.99 (m, 1H, H ⁴)	144.6 (s, 1C, C ³)	22.9 (s, 1C, C ⁷)
2.15 (m, 2H, H ⁵)	130.3 (s, 1C, C _{α} ¹)	22.5 (s, 1C, C ⁶)
1.89 (a, 2H, H ⁸)	129.2 (s, 1C, C ⁴)	
1.58 (m, 4H, H ⁷)	28.4 (s, 1C, C ⁸)	
1.54 (m, 4H, H ⁶)		

Mediante el experimento de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H (figura 5.3), se asignó el espectro de RMN de ^1H , donde se observa la correlación de la señal del protón H⁴ presente en 5.99 ppm con la señal de los protones H⁵ en 2.15 ppm, esta última señal tiene correlación con las señales de los protones H⁷ y H⁶ en 1.58 y 1.54 ppm respectivamente.

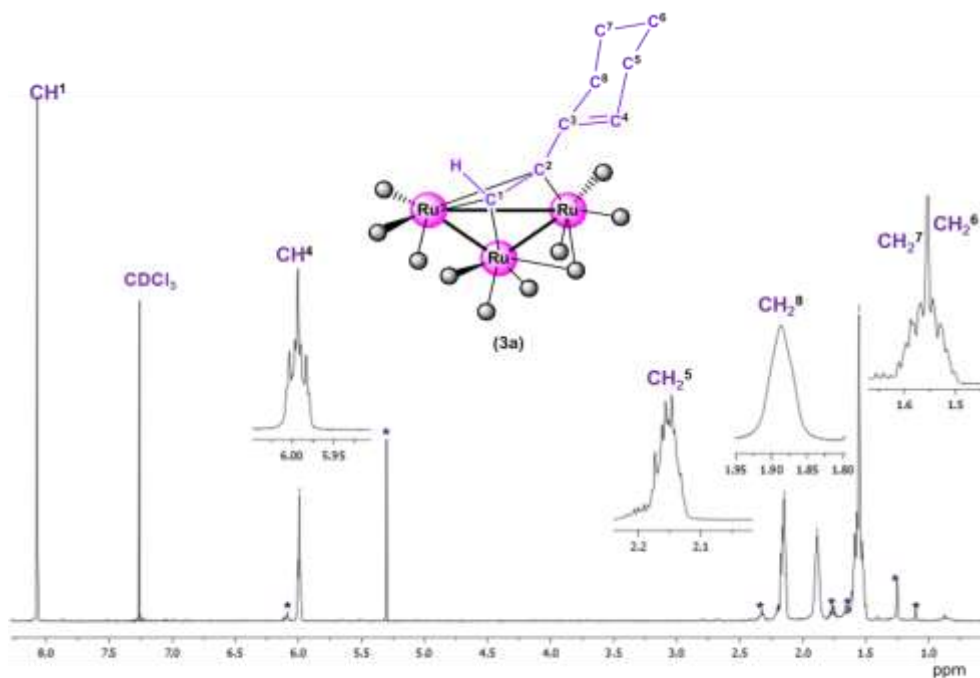


Figura 5.2. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **3a** en CDCl_3 a t.a. *impurezas.

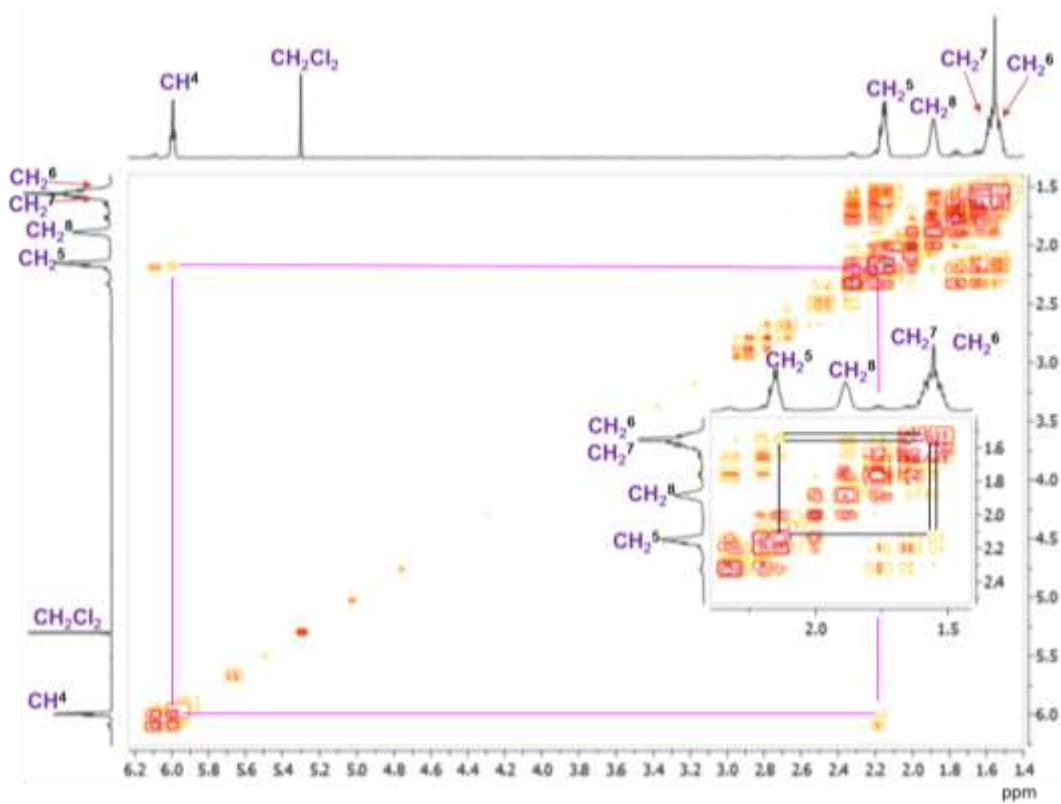


Figura 5.3. Espectro gCOSY de **3a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 5.4) del compuesto **3a**, se observan a frecuencias altas las señales simples del carbono C_{β}^2 en 185.2 ppm, del carbono C^3 en 144.6 ppm, del carbono C_{α}^1 en 130.3 ppm y del carbono C^4 en 129.2 ppm; con desplazamientos de 28.4 ppm y de 26.4 ppm se encuentran las señales de los carbonos C^8 y C^5 respectivamente, además de las señales en 22.9 ppm del C^7 y en 22.5 ppm del C^6

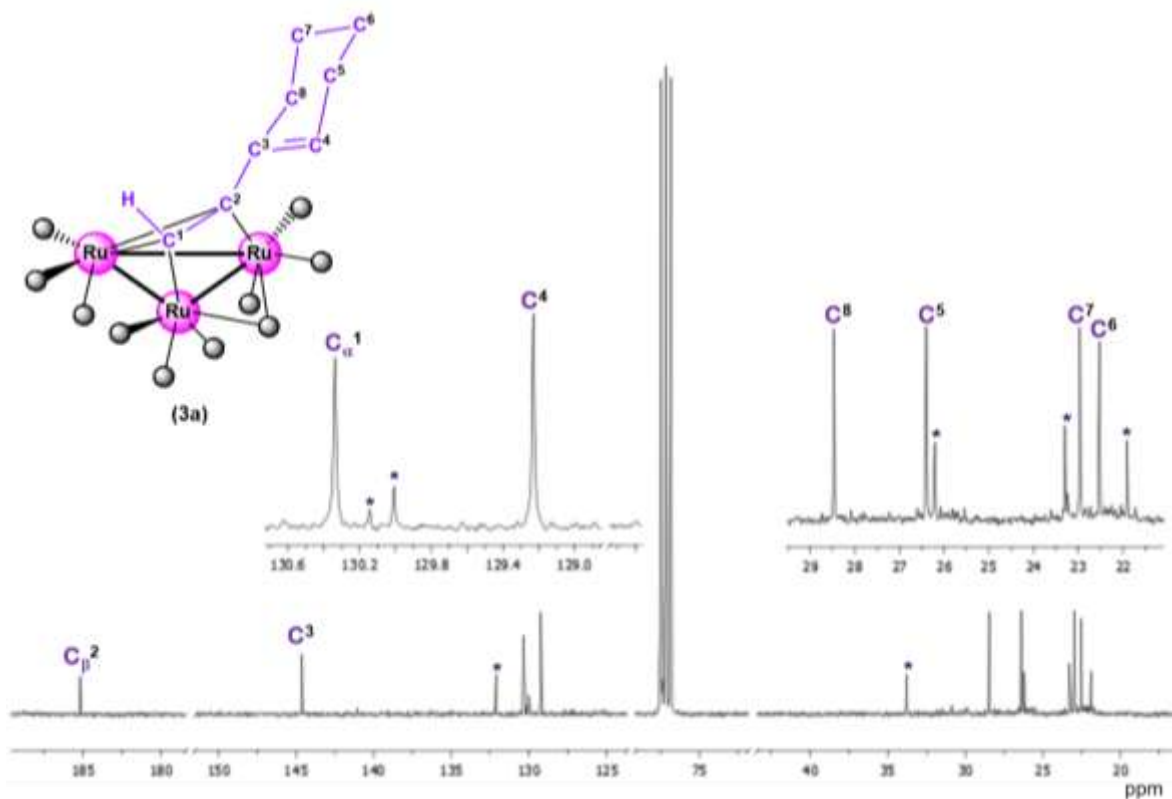


Figura 5.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **3a** en CDCl_3 a t.a. *impurezas.

En el espectro en dos dimensiones gHSQC (figura 5.5) se observan las correlaciones protón-carbono a un enlace lo cual permitió asignar las señales de carbono que tienen átomos de hidrógeno directamente unidos a él. Así, la señal de 8.07 ppm correspondiente al protón H^1 se correlaciona con la señal en 130.3 ppm del C_{α}^1 , las señales de los protones H^4 en 5.99 ppm, H^5 en 2.15 ppm y H^8 en 1.89 ppm presentan una correlación con las señales del C^4 en 129.2 ppm, del C^5 en 26.4 ppm y del C^8 en 28.4 ppm respectivamente. Los protones H^7 en 1.58 ppm

presentan una correlación con la señal del C⁷ en 22.9 ppm. Finalmente, se encuentra la correlación de los protones H⁶ en 1.54 ppm con la señal de carbono en 22.5 ppm correspondiente al C⁶.

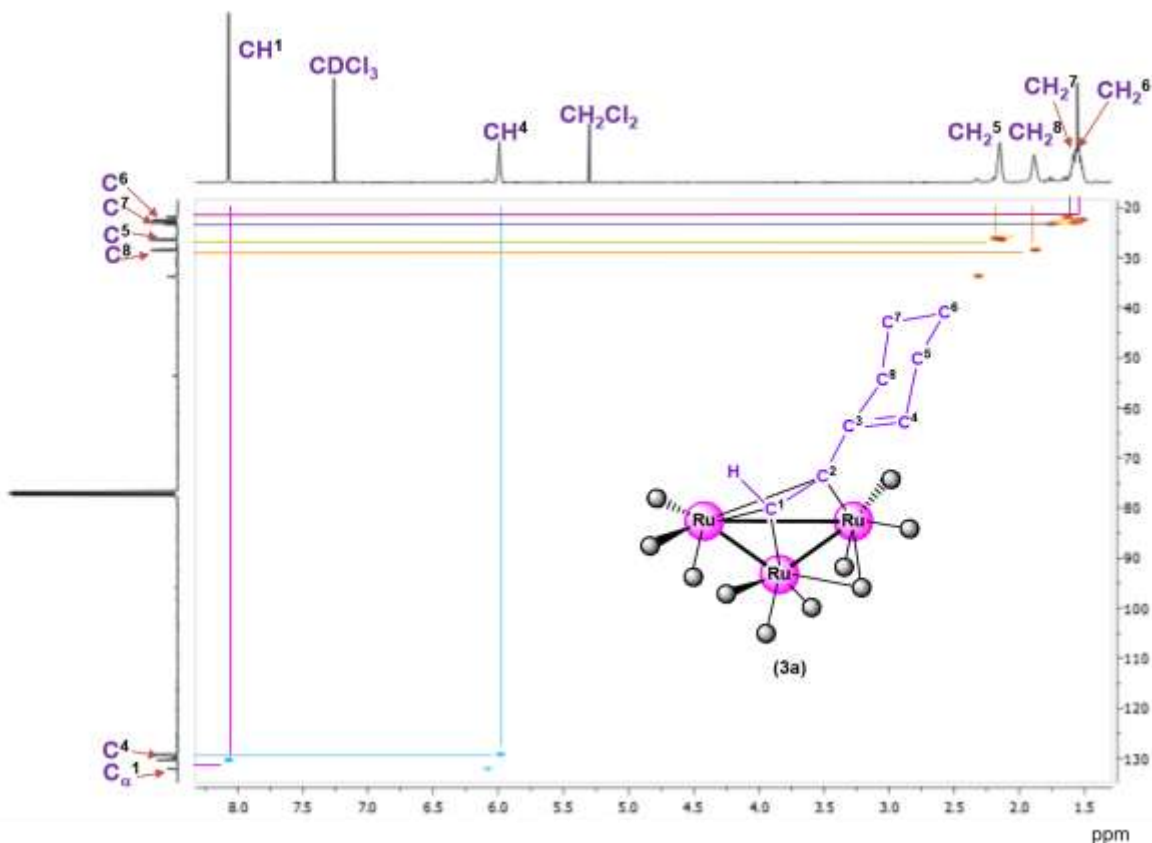


Figura 5.5. Espectro gHSQC de **3a** en CDCl₃ a t.a. *Impurezas.

En el espectro gHMBC de **3a** (figura 5.6), se observa la correlación a dos enlaces del protón H¹ en 8.07 ppm con el carbono C_β² en 185.20 ppm y a tres enlaces con el carbono C³ en 144.6 ppm. Los protones H⁵ que se encuentran en 2.15 ppm se correlacionan con las señales de carbono en 22.9 ppm y 22.5 ppm de los C⁷ y C⁶ respectivamente. También se observan las correlaciones de los protones H⁸ en 1.89 ppm con el C⁷ en 22.9 ppm a dos enlaces y con el C⁶ en 22.5 ppm a tres enlaces. A frecuencias bajas, los protones H⁷ en 1.58 ppm se correlacionan a tres enlaces con el C³ en 144.6 ppm y con el C⁵ en 26.4 ppm y a dos enlaces con el C⁶ en 22.5 ppm. También a frecuencias bajas se observan las correlaciones de los

protones en 1.54 ppm correspondientes a H⁶ con el C⁴ en 129.20 ppm a tres enlaces y con el C⁷ en 22.9 ppm a dos enlaces.

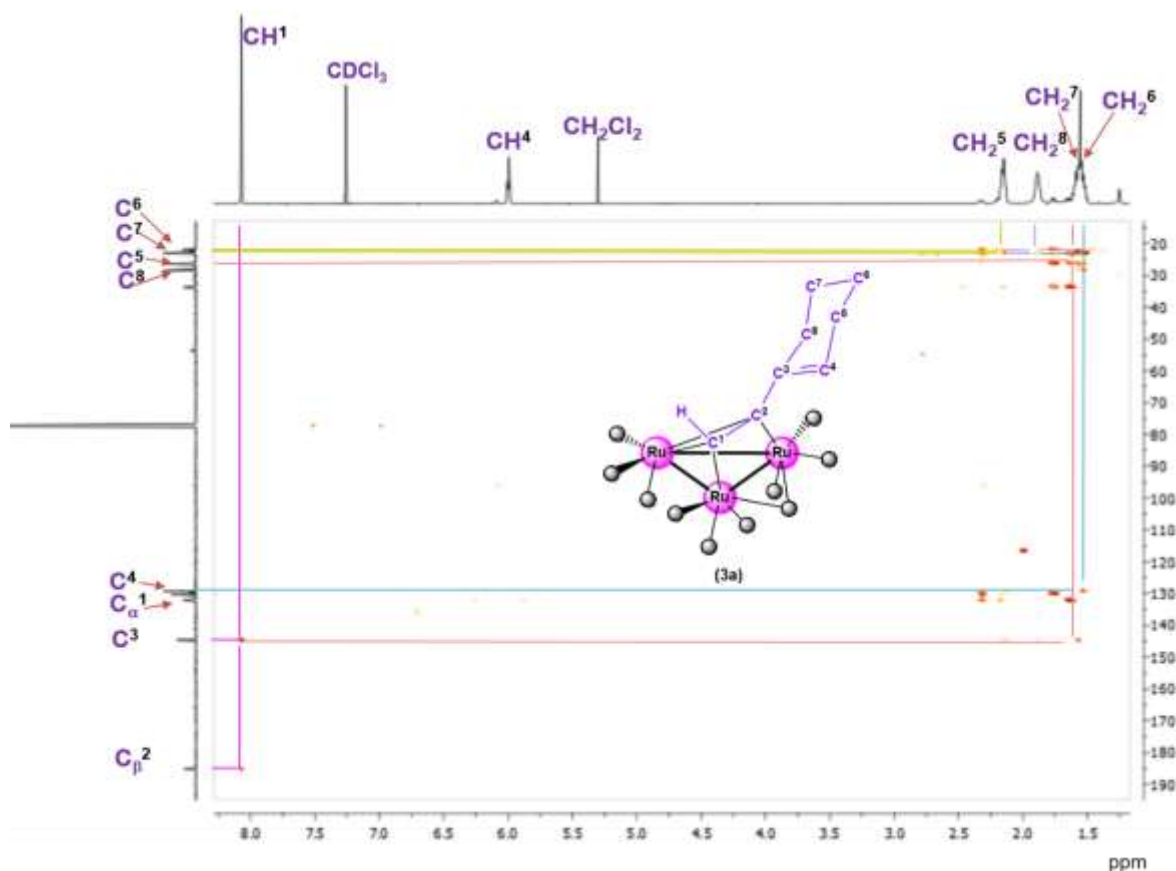
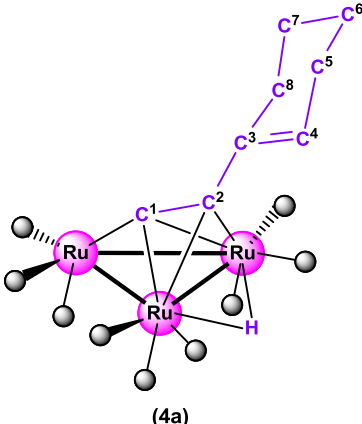


Figura 5.6. Espectro gHMBC de **3a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En la tabla 5.3, se muestran los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4a**. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **4a** que se muestra en la figura 5.7, se observa una señal múltiple en 6.09 ppm para el H⁴, una señal múltiple, que integra para dos protones en 2.33 ppm que se asignó para H⁸, una señal múltiple, que integra para dos protones en 2.20 ppm que se asignó para H⁵ y una señal múltiple que integra para dos protones en 1.76 ppm que corresponde a H⁶, además de una señal múltiple que integra para dos protones en 1.65 que corresponde a H⁷. Además se observa la señal simple característica para el hidruro metálico puente en -20.80 ppm.

Tabla 5.3. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4a**.



^1H δ (ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)	
6.09 (m, 1H, H ⁴)	165.8 (s, 1C, C α^1)	26.2 (s, 1C, C ⁵)
2.33 (m, 2H, H ⁸)	132.1 (s, 1C, C ⁴)	23.3 (s, 1C, C ⁷)
2.20 (m, 2H, H ⁵)	130.0 (s, 1C, C ³)	21.9 (s, 1C, C ⁶)
1.76 (m, 2H, H ⁷)	95.9 (s, 1C, C β^2)	
1.65 (m, 2H, H ⁶)	33.8 (s, 1C, C ⁸)	
-20.80 (s, 1H, Ru-H-Ru)		

Mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H (figura 5.8) se asignaron las señales de RMN de ^1H . A frecuencias altas se observa la correlación de la señal en 6.09 ppm correspondiente al H⁴ con la señal en 2.20 ppm de los protones H⁵ a dos enlaces. A frecuencias altas también fue posible observar la correlación de los protones H⁸ en 2.33 ppm con los protones H⁷ en 1.76 ppm. A frecuencias bajas se observan las correlaciones de las señales de H⁵ en 2.20 ppm y H⁷ en 1.76 ppm con la señal de H⁶ en 1.65 ppm.

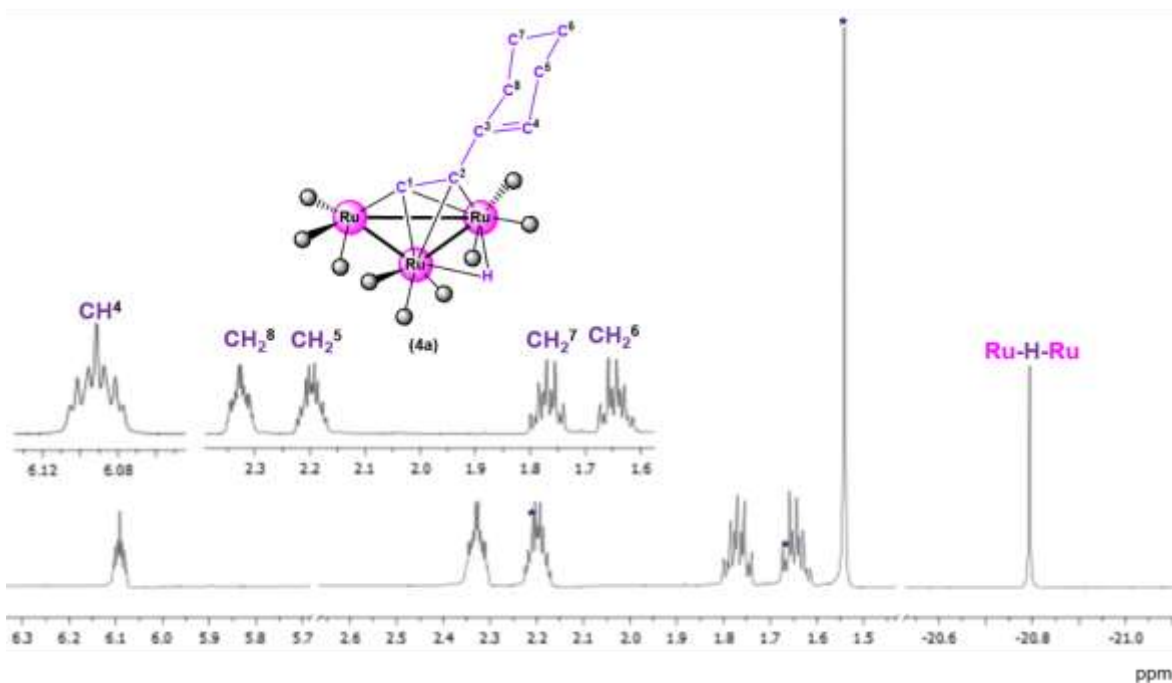


Figura 5.7. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **4a** en CDCl_3 a t.a. *impurezas.

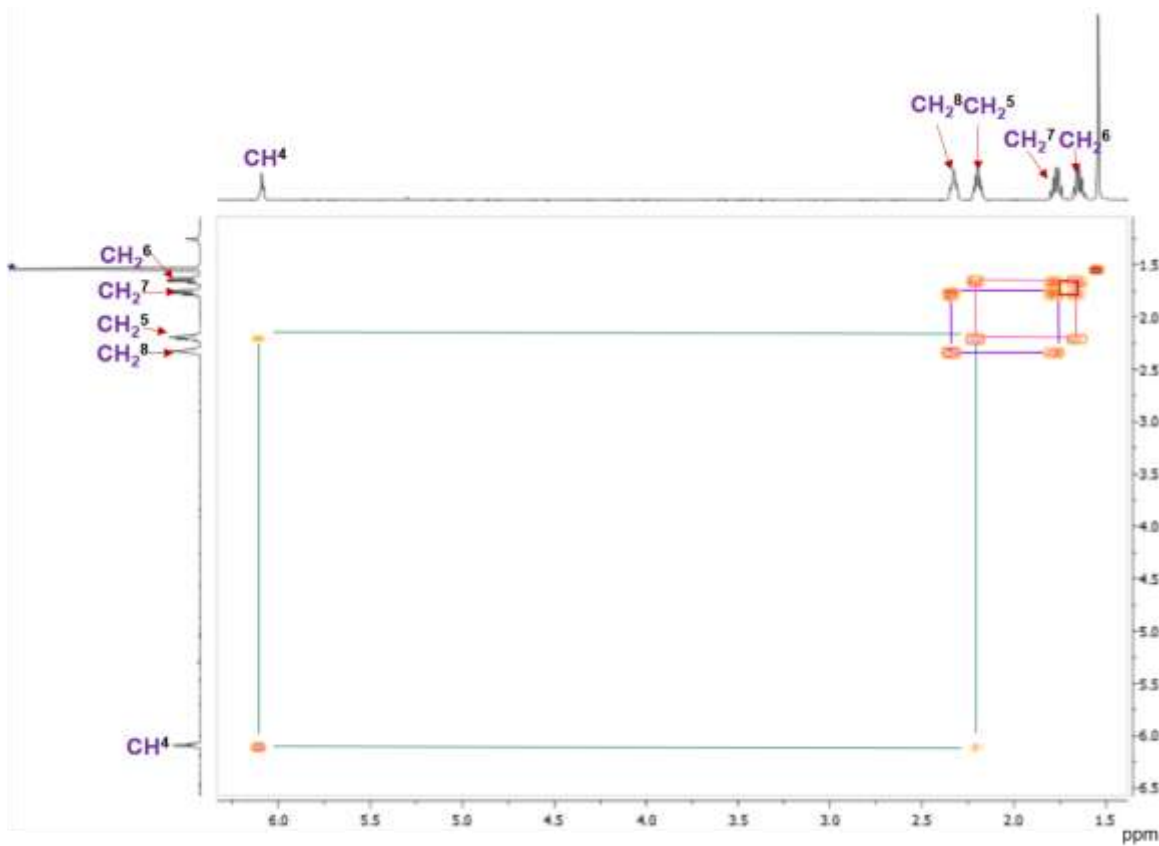


Figura 5.8. Espectro $g\text{COSY}$ de **4a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En la figura 5.9 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4a** en donde se observa una señal simple en 165.8 ppm, la cual se asignó al carbono α (carbono 1 del acetileno, C_{α}^1), una señal simple en 132.1 ppm para el C^4 , además de otras seis señales simples las cuales se encuentran en 130.0 ppm para el C^3 , 95.9 ppm para el carbono β (carbono 2, C_{β}^2), 33.8 ppm para el C^8 , 26.2 ppm para el C^5 , 23.3 ppm para el C^7 y 21.9 ppm para el C^6 .

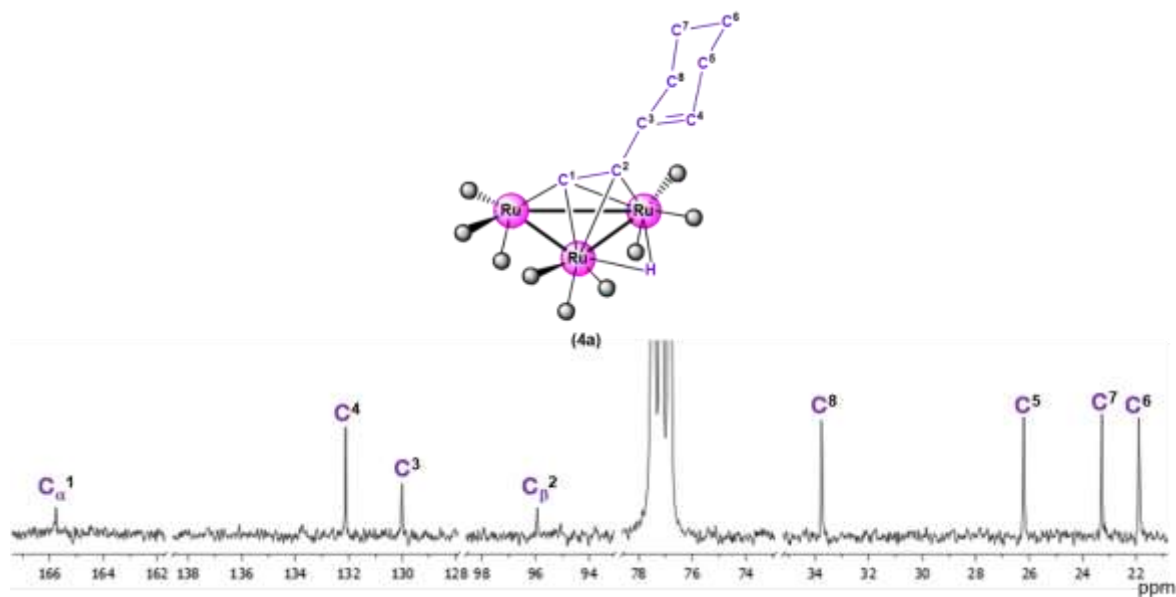


Figura 5.9. Espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **4a** en CDCl_3 a t.a.
*impurezas.

La asignación de los átomos de carbono se corroboró con experimento de RMN de ^{13}C DEPT-135, que se muestra en la figura 5.10. Con fase positiva se pueden observar las señales de los carbonos cuaternarios C_{α}^1 , C^3 y C_{β}^2 en 165.8, 130 y 95.9 ppm respectivamente. Con fase positiva también se observan las señales correspondientes a los metilenos en 33.8, 26.2, 23.3 y 21.9 ppm que se asignan a los carbonos C^8 , C^5 , C^7 y C^6 respectivamente. Con fase negativa se puede observar la señal del metino en 132.1 ppm correspondiente al carbón C^4 .

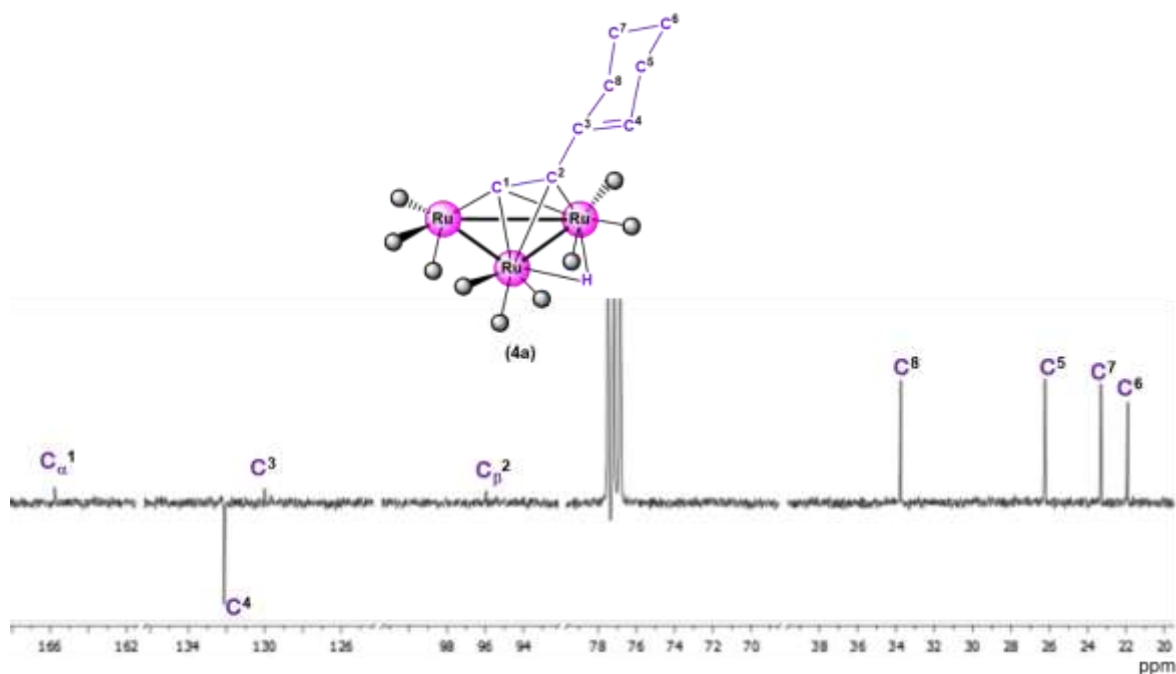


Figura 5.10. Espectro DEPT-135 del compuesto **4a** en CDCl_3 a t.a.

En el espectro gHSQC, que se muestra en la figura 5.11, se observa a frecuencias altas la correlación del H⁴ en 6.09 ppm con el C⁴ en 132.1 ppm, en 2.33 ppm la señal de los protones H⁸ se correlaciona con la señal en 33.8 del C⁸, y en 2.20 ppm la señal de los protones H⁵ tiene correlación con la señal en 26.2 ppm del C⁵. A frecuencias bajas se puede observar la correlación en 1.76 ppm de los protones H⁷ con la señal en 23.3 ppm del C⁷ y la correlación en 1.65 ppm del H⁶ con la señal en 21.9 ppm del C⁶.

Para la asignación de las diferentes señales de carbono se realizó un experimento de correlación heteronuclear gHMBC, figura 5.12. En este experimento se muestra información de espines heteronucleares de ¹H y ¹³C acoplados a dos y tres enlaces.

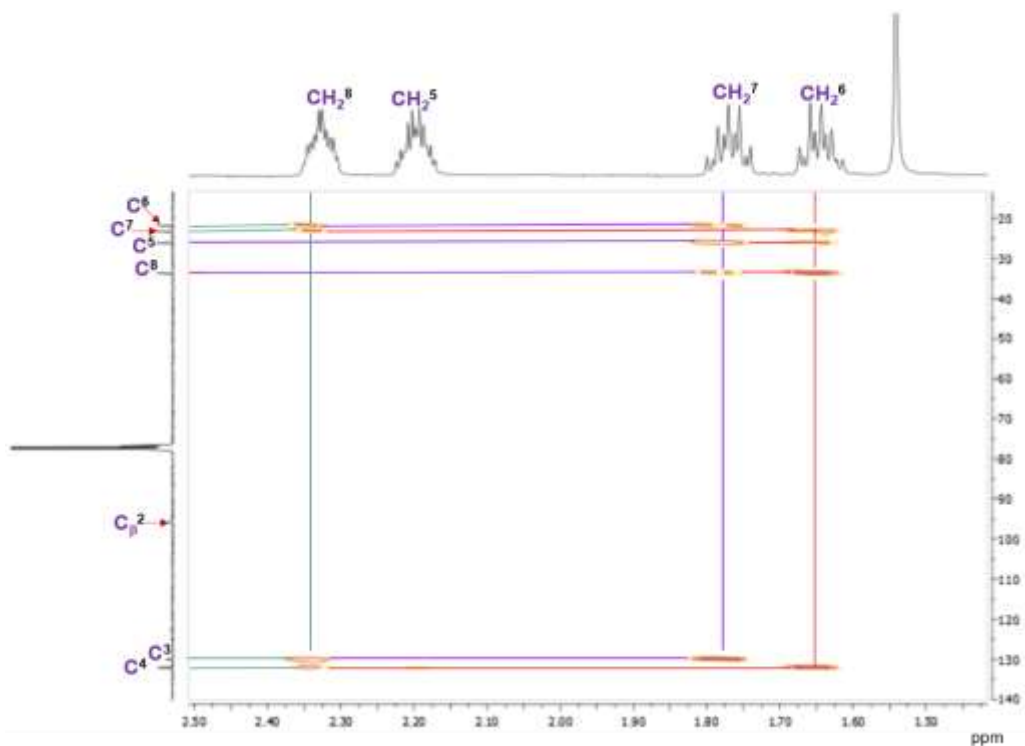


Figura 5.11. Espectro gHSQC de **4a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

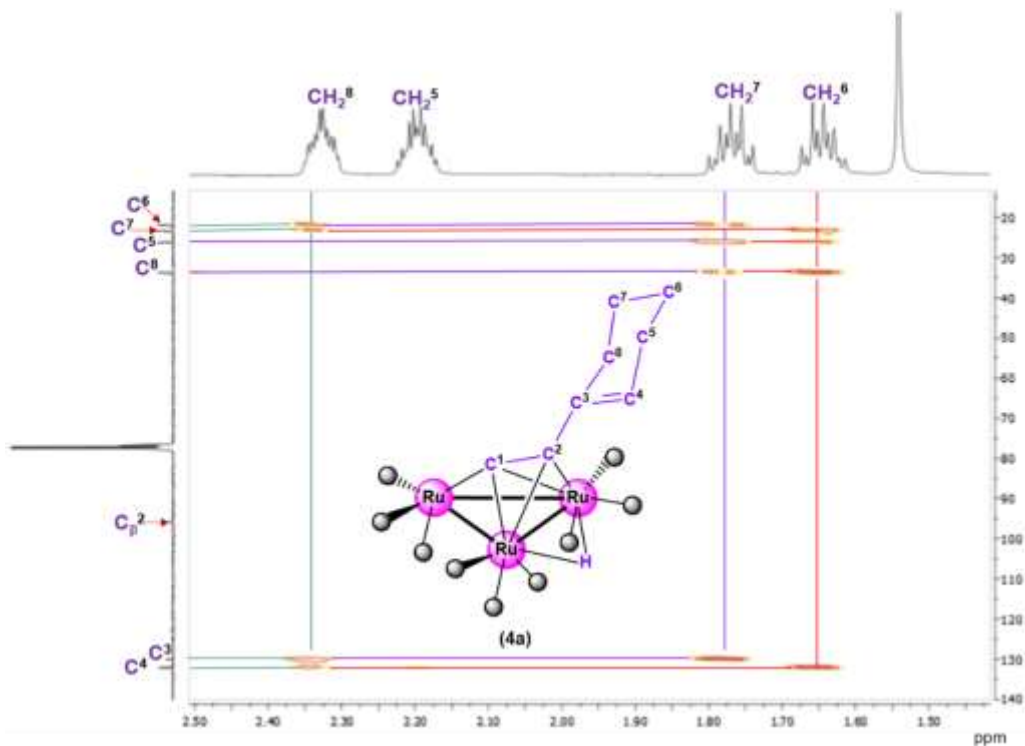


Figura 5.12. Espectro gHMBC de **4a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En el espectro se observa que la señal en 2.33 ppm correspondiente al H⁸ tiene correlación con las señales de ¹³C en 132.1 ppm del C⁴, en 130.0 ppm del C³, en 23.3 ppm del C⁷ y en 21.9 del C⁶. Se observa que la señal en 1.76 correspondiente al H⁷ tiene correlación con las señales de ¹³C en 130.0 ppm del C³, en 33.8 ppm del C⁸, en 26.2 ppm del C⁵ y en 21.9 del C⁶. También se observa una correlación en 1.65 ppm correspondiente al H⁶ con las señales de ¹³C en 132.1 ppm para el C⁴, en 33.8 ppm para el C⁸, en 26.2 ppm para el C⁵, y en 23.2 para el C⁷.

5.2 Reactividad del cúmulo 3a con trifenilfosfina PPh₃

La reacción *in situ* de [Ru₃(CO)₉(μ-CO)(μ₃-η²-(//)-HCCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)] (**3a**) con trifenilfosfina (PPh₃) en diclorometano y agitación por dos horas a temperatura ambiente (t.a.), permitió obtener a los compuestos **5a**, **6a**, **7a** y **8a**, además de materia prima que no reaccionó. Las estructuras de los compuestos se muestran en la figura 5.13 y se proponen en base a la caracterización espectroscópica la cual se discutirá más adelante. Los compuestos fueron separados y purificados mediante Cromatografía en Capa Fina (CCF), el eluyente utilizado fue una mezcla de hexano:diclorometano en relación 8:2.

Los compuestos isoméricos [Ru₃(CO)₈(μ-H)(μ₃-η²-(⊥)-CCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)(PPh₃)] (**5a** y **6a**) se obtuvieron en un rendimiento de 14.6%. Estos compuestos no se pudieron separar, por lo que su caracterización se hizo en mezcla. De la integral del espectro de RMN de ¹H se determinó que los compuestos **5a** y **6a** se encuentran en una proporción relativa 40:60. En estos compuestos se propone la sustitución de un ligante CO por un ligante PPh₃, además de la formación de un hidruro puente a dos átomos metálicos, debido a la ruptura del enlace C-H del fragmento acetilénico para formar un fragmento acetiluro y un rearrreglo en la coordinación del fragmento orgánico hacia los átomos metálicos.

Para **5a** se propone que la PPh₃ se encuentra unida a uno de los átomos de rutenio que tiene coordinado un hidruro puente, mientras que para **6a** la coordinación del ligante PPh₃ se propone sea en el átomo de rutenio que tiene al enlace σ M-C y que no contiene hidruro coordinado. El compuesto **6a** es el que se encuentra en mayor proporción por impedimento estérico entre los anillos de la trifenilfosfina y el fragmento ciclohexil del ligante acetiluro.

El compuesto [Ru₃(CO)₈(μ -CO)(μ_3 - η^2 -(\backslash)-HCCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)(PPh₃)] (**7a**) se obtuvo en un 11.2% de rendimiento, y se propone la sustitución de un ligante CO por PPh₃, conservando la coordinación paralela del fragmento acetilénico al cúmulo metálico. La fosfina se encuentra unida a un átomo de rutenio que tiene coordinado el grupo C-H del ligante acetileno.

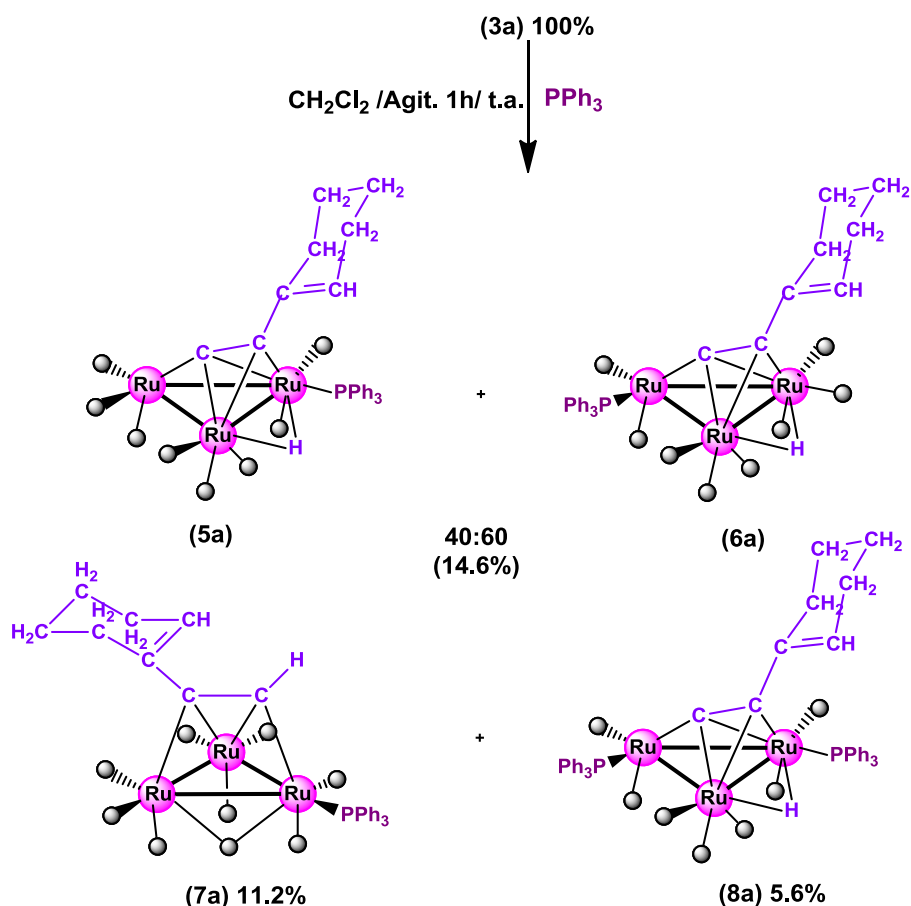


Figura 5.13. Esquema de reacción para la obtención de los compuestos **5a**, **6a**, **7a**, **8a**.

Por último, el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}(\text{PPh}_3)_2]$ (**8a**), se obtuvo en un 5.6% de rendimiento, en el cual no solo se puede observar el rearrreglo en la coordinación del fragmento acetilénico al cúmulo metálico y la formación del hidruro puente, sino también que dos moléculas de PPh_3 sustituyen a dos ligantes carbonilo: uno en el átomo de rutenio que tiene al enlace σ M-C y otro en un átomo de rutenio que contiene al hidruro puente coordinado.

La materia prima que no reaccionó es una mezcla del compuesto **3a** y **4a** y se recuperó en un 45.9% de rendimiento. La mayor parte de la mezcla de reacción se retuvo durante la inyección al separar los compuestos por CCF o se pierde durante la extracción de cada uno de los compuestos descritos anteriormente.

5.2.1 Caracterización espectroscópica infrarroja de los compuestos **5a** - **8a**.

En la tabla 5.4 se muestran los datos de las bandas de vibración del espectro de IR en la zona carbonílica para la mezcla de compuestos **5a** y **6a**, así como del compuesto **8a** donde solo se observan bandas características para carbonilos terminales a frecuencias altas. En el compuesto **7a** se observa la presencia de una banda característica para un carbonilo puente a 1887 cm^{-1} .

*Tabla 5.4. Frecuencias de vibración en la región carbonílica para los compuestos **5a**, **6a**, **7a** y **8a**.*

Compuesto	Frecuencias de vibración $\nu\text{ cm}^{-1}$
5a y 6a	2077 (m), 2046 (m), 2001 (mf), 1838 (m)
7a	2073 (m), 2035 (m), 2015 (h), 1976 (d), 1887 (d)
8a	2060 (m), 2011 (mf), 1987 (mf), 1952 (m), 1927 (m)

En película de NaCl, disolvente CH_2Cl_2 . (mf) muy fuerte, (m) mediana, (h) hombro, (d) débil.

5.2.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 5a - 8a.

En la tabla 5.5 y 5.6, se muestran los datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **5a** y **6a** respectivamente.

Tabla 5.5. Datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5a**.

^1H δ (ppm) y J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm) y J (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)
7.58-7.35 (m, 15H, Ph)	149.1 (s, 1C, C ³)	36.3 (s, P _A)
5.58 (a, 1H, H ⁴)	134.9 (d, 3C, C _i); $^1J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=43.83$	
2.12 (a, 2H, H ⁸)	133.1 (s, 3C, C _o)	
1.96 (a, 1H, H ⁵)	130.0 (s, 3C, C _p)	
1.82 (a, 1H, H ^{5''})	128.7 (s, 1C, C ⁴)	
1.64 (a, 2H, H ⁶)	128.5 (d, 3C, C _m); $^3J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=9.64$	
1.51 (a, 2H, H ⁷)	85.2 (s, 1C, C _{β2})	
-19.80 (d, 1H, Ru-H-Ru);	33.2 (s, 1C, C ⁸)	
$^2J^{1\text{H}}-^{31}\text{P}=7.8$	26.6 (s, 1C, C ⁵)	
	23.0 (s, 1C, C ⁷)	
	21.8 (s, 1C, C ⁶)	

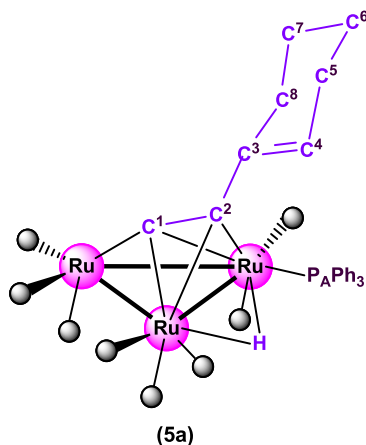
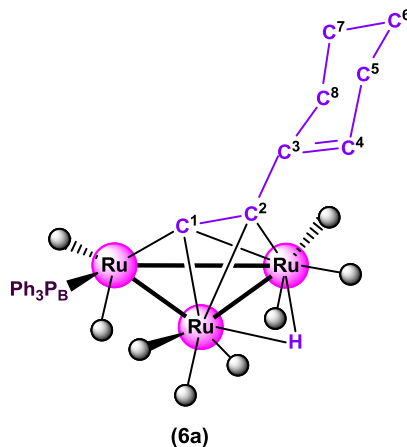


Tabla 5.6. Datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6a**.

^1H δ (ppm) y J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm) y J (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)
7.58-7.35 (m, 15H, Ph)	167.0 (s, 1C, $\text{C}\alpha^1$)	54.7 (s, P_B)
6.09 (a, 1H, H^4)	147.3 (s, 1C, C^3)	
2.38 (a, 2H, H^8)	135.8 (d, 3C, C); $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=46$	
2.19 (a, 2H, H^5)	133.7 (d, Co); $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=12.53$	
1.79 (a, 2H, H^7)	133.6 (d, Co); $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=11.98$	
1.67 (a, 2H, H^6)	130.4 (s, 3C, Cp)	
-20.78 (s, a, 1H, Ru-H- Ru)	128.7 (s, 1C, C^4)	
	128.5 (d, 3C, Cm); $^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=9.72$	
	97.2 (s, 1C, $\text{C}\beta^2$)	
	33.7 (s, 1C, C^8)	
	26.2 (s, 1C, C^5)	
	23.5 (s, 1C, C^7)	
	22.2 (s, 1C, C^6)	



En el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de compuestos **5a** y **6a** (figura 5.14) se observan a frecuencias altas entre 7.58 y 7.35 ppm las señales correspondientes a los protones aromáticos de la fosfina. Para el compuesto minoritario **5a** se observan dos señales anchas en 5.58 ppm correspondiente al H^4 y en 2.12 ppm

para H⁸. En 1.96 ppm y 1.82 ppm se observan dos señales diferentes que corresponden a los protones H⁵, también se observan a frecuencias bajas señales anchas en 1.64 ppm y en 1.51 ppm para los protones H⁶ y H⁷ respectivamente. Para el compuesto mayoritario **6a** se observa una señal ancha en 6.09 ppm la cual se asignó al H⁴, además de cuatro señales anchas que integran para dos protones cada una en 2.38 ppm para H⁸, 2.19 ppm para H⁵, 1.79 ppm H⁷ y en 1.67 ppm para H⁶.

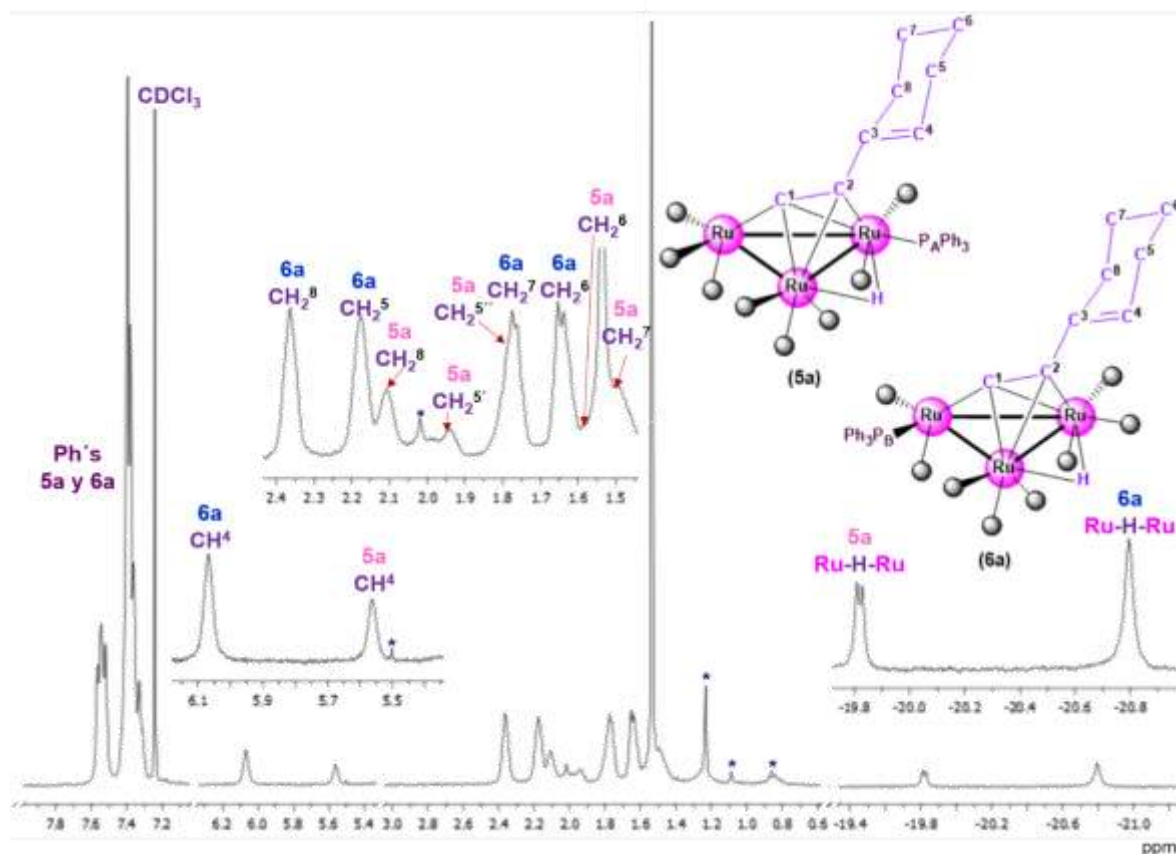


Figura 5.14. Espectro de RMN de ¹H de los compuestos **5a** y **6a** en CDCl₃ a t.a.
*impurezas.

A frecuencias bajas se observan dos juegos de señales en la zona de hidruros: una doble en -19.80 ppm por acoplamiento a dos enlaces con el P_A de la PPh₃ (²J¹H-³¹P=7.8 Hz) del compuesto **5a** y otra señal simple y ancha en -20.78 ppm que no alcanza a acoplarse con el P_B del compuesto **6a**.

En la figura 5.15 se muestra el experimento gCOSY, en donde se observaron los acoplamientos entre las señales de H⁴ en 6.09 ppm del compuesto mayoritario **6a** con el H⁵ en 2.19 ppm a tres enlaces. El H⁴ en 5.58 ppm del compuesto minoritario **5a** presenta acoplamiento a tres enlaces con las señales de H^{5'} y H^{5''} en 1.96 ppm y 1.82 ppm respectivamente. También se observaron acoplamientos entre las señales del compuesto mayoritario **6a** a tres enlaces en 2.38 ppm del H⁸ con H⁷ en 1.79 ppm, en 2.19 ppm del H⁵ con H⁶ en 1.67 ppm y en 1.79 ppm del H⁷ con H⁶ en 1.67 ppm.

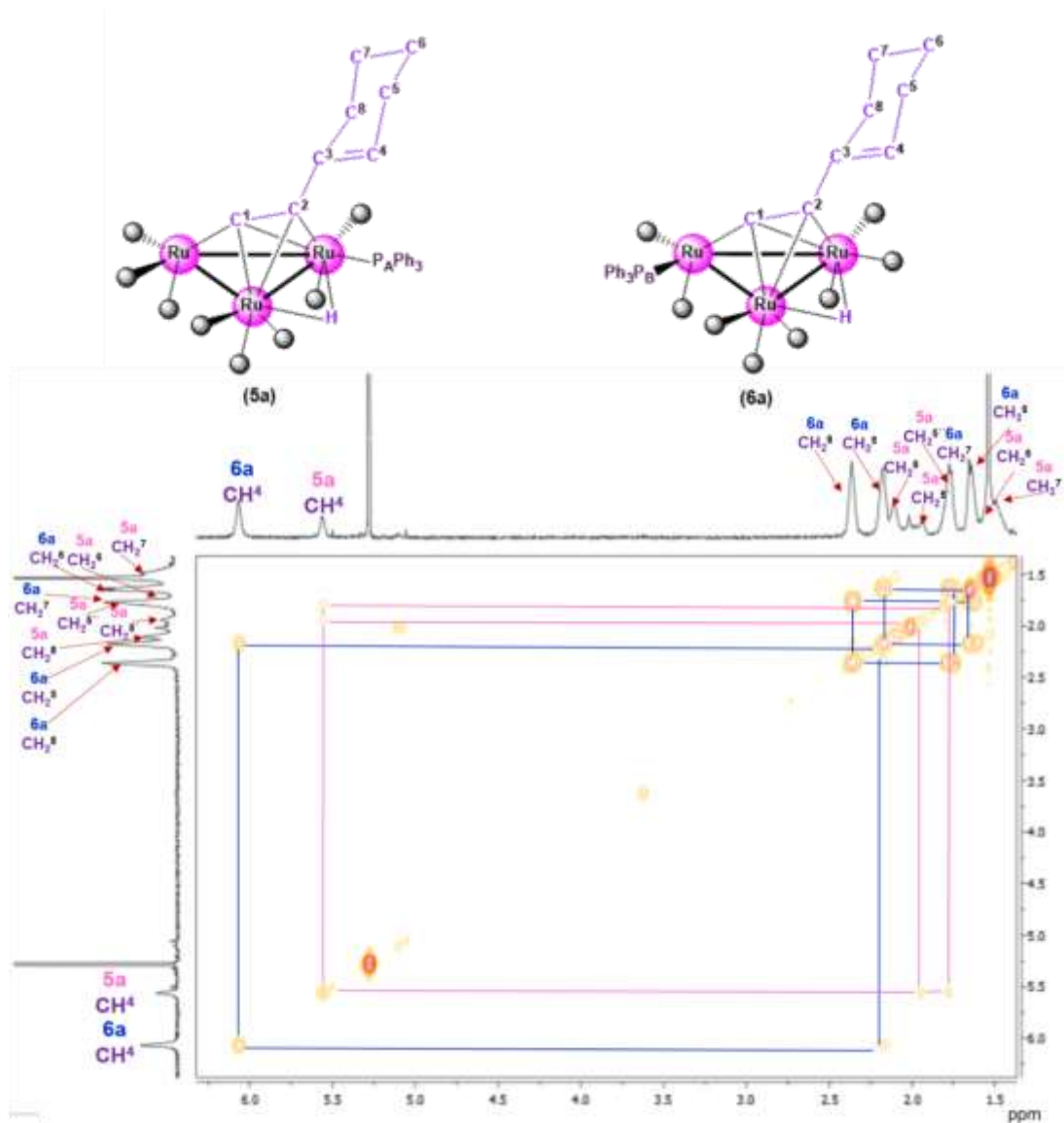


Figura 5.15. Espectro gCOSY de **5a** y **6a** en CDCl₃ a t.a. *Impurezas.

El espectro de dos dimensiones NOESY ^1H - ^1H mostró las correlaciones entre protones de distintas posiciones a través del espacio y se usó para identificar la orientación de los protones H^4 y H^8 del ciclohexeno. A frecuencias altas se pudo observar la correlación de los protones del anillo aromático de la trifenilfosfina en 7.42 ppm con el H^4 en 6.09 ppm y con el H^8 en 2.38 ppm del compuesto mayoritario **6a** indicativo de un rotación del ciclohexano a través del enlace C^2 - C^3 en la molécula. También es posible observar una correlación entre el H^4 en 6.09 ppm con el H^5 en 2.19 ppm.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos **5a** y **6a** se observan dos señales simples que corresponden a los fósforos P_A en 36.3 ppm y P_B en 54.7 ppm (figura 5.16).

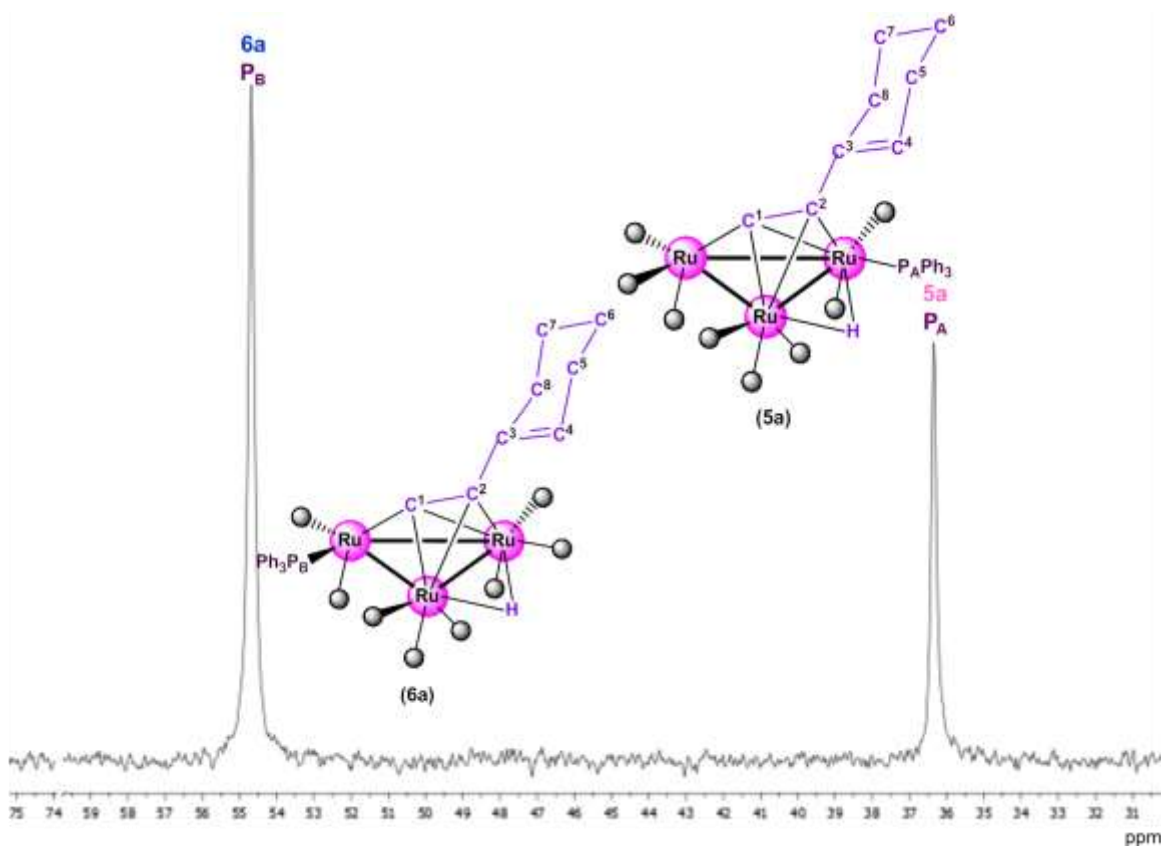


Figura 5.16. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **5a** y **6a** en CDCl_3 a t.a. *impurezas.

Se llevaron a cabo irradiaciones selectivas heteronucleares de ^{31}P - ^1H figura 5.17, para confirmar la asignación de las señales observadas en el espectro de ^{31}P y ^1H . En la figura 5.17a se muestra el espectro en la zona de hidruros de la mezcla de los compuestos **5a** y **6a**, en la figura 5.17b se muestra el espectro obtenido después de irradiar la señal de ^{31}P en 36.3 ppm, correspondiente al compuesto **5a**, en donde se observa que la señal en -19.80 ppm pierde el acoplamiento a dos enlaces $^2\text{J}^1\text{H}$ - ^{31}P , mientras que la figura 5.17c muestra el espectro al irradiar la señal de ^{31}P en 54.7 ppm correspondiente al compuesto **6a** donde no se observa cambio alguno.

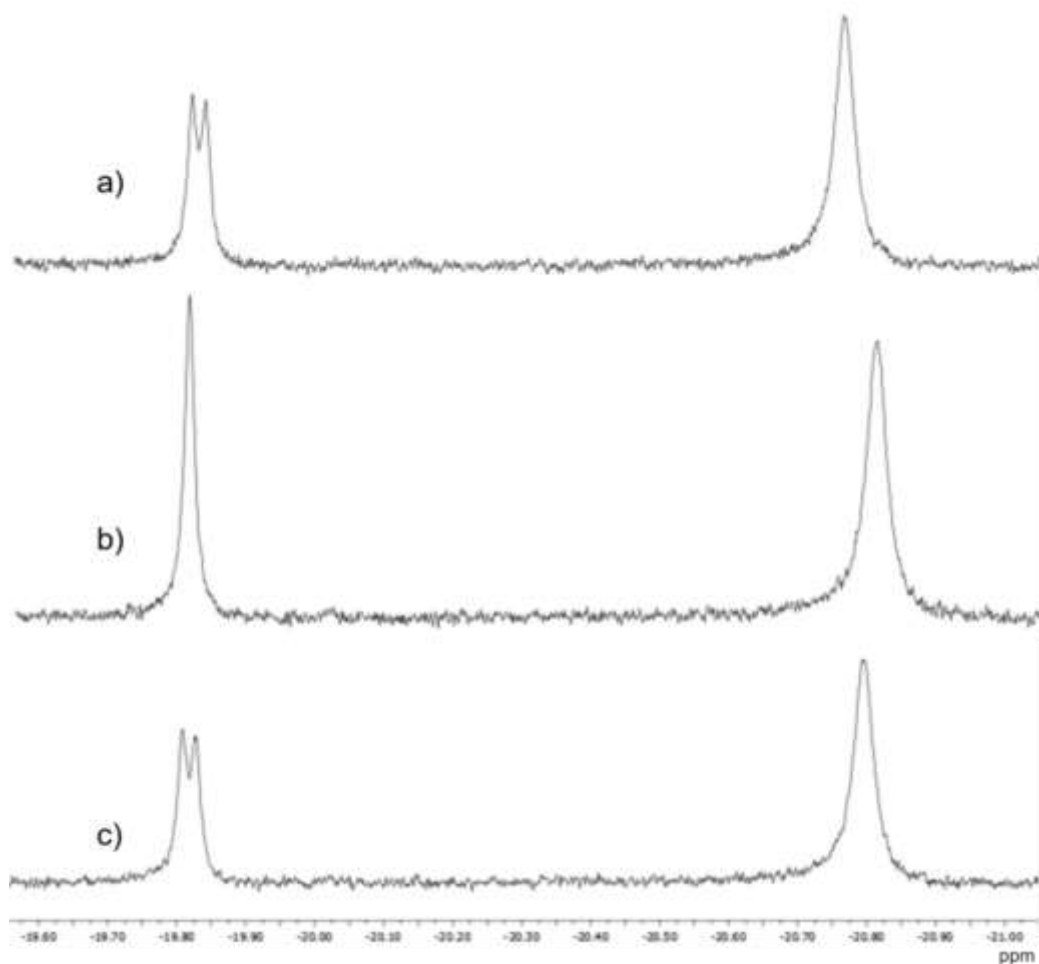


Figura 5.17. a) Espectro de ^1H en la zona de hidruros de los compuestos **5a** y **6a**.
 b) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=36.3$ ppm. c) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=54.7$ ppm. Poder de irradiación 23 dB.

En la figura 5.18, se muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **5a** y **6a**. Para el compuesto minoritario **5a** se observa una señal simple en 149.1 ppm del C^3 , en 134.9 ppm se encuentra una señal doble para los tres C_i del sustituyente aromático con una constante de acoplamiento $^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}$ de 43.8 Hz, en 133.1 ppm y 130.0 ppm se encuentran dos señales simples para los tres carbonos C_o y C_p respectivamente. En 128.7 ppm se encuentra una señal simple que corresponde al C^4 y finalmente a frecuencias altas se encuentra una señal doble asignada para los tres carbonos de los C_m de la fosfina en 128.5 ppm con una constante de acoplamiento $^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}$ de 9.6 Hz.

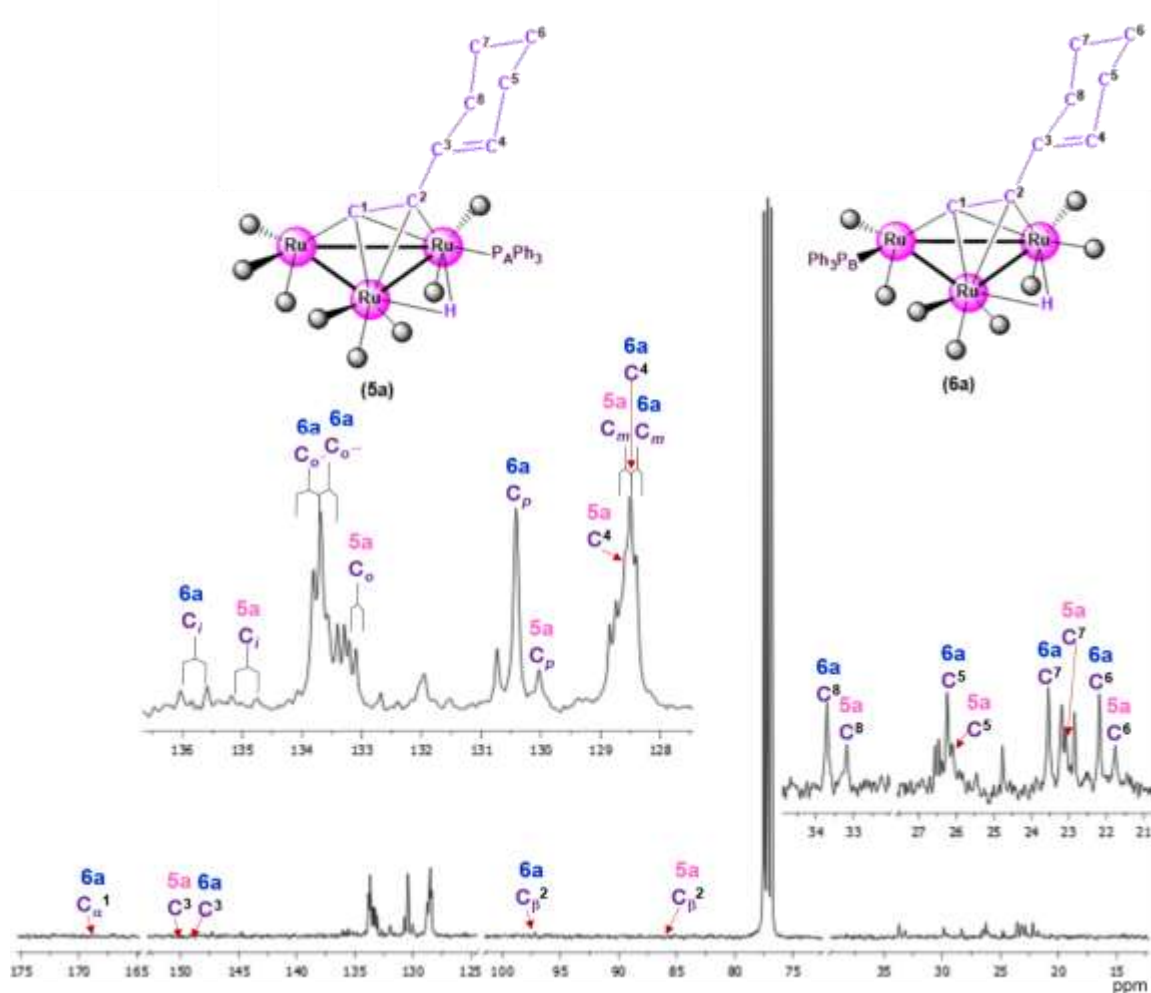


Figura 5.18. Espectro de RMN de ^{13}C de los compuestos **5a** y **6a** en CDCl_3 a t.a.
*impurezas.

A frecuencias bajas se encuentran las señales simples en 85.2 ppm del C_{β^2} , en 33.2 ppm del C^8 , en 26.6 ppm del C^5 , en 23.0 ppm del C^7 y en 21.8 ppm del C^6 . En este espectro no fue posible observar la señal de C_{α^1} del compuesto **5a**.

Para el compuesto mayoritario **6a** se observan dos señales simples en 167.0 ppm correspondiente al C_{α^1} y en 147.3 ppm correspondiente al C^3 . En 135.8 se puede ver una señal doble que integra para tres C_i con una constante de acoplamiento a un enlace ^{13}C - ^{31}P de 46.0 Hz. En 133.7 y 133.6 ppm se encuentran dos señales dobles correspondientes a los C_o de la trifenilfosfina, ambas señales tiene un acoplamiento a dos enlaces de 12.5 y 11.9 Hz respectivamente. En 130.4 y 128.7 ppm se encuentran dos señales simples que corresponden a los C_p y al C^4 . Finalmente, a frecuencias altas se pueden ver los C_m en 128.5 ppm los cuales presentan una constante de acoplamiento a tres enlaces de 9.7 Hz. A frecuencias bajas se encuentran las señales simples en 97.2 ppm del C_{β^2} , 33.7 ppm del C^8 , 26.2 ppm del C^5 , 23.5 ppm del C^7 y 22.2 ppm del C^6 .

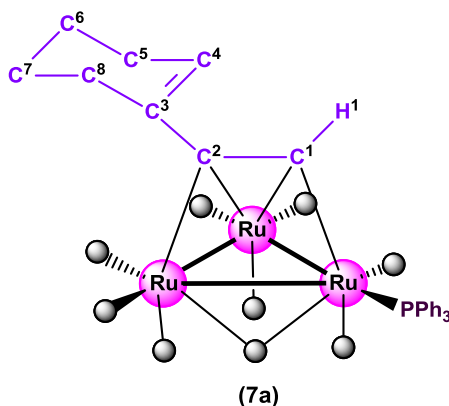
Para la asignación de los átomos de carbono con hidrógenos unidos se realizó el experimento gHSQC en donde se observó una correlación del H^8 en 2.38 ppm con el C^4 en 33.7 ppm a tres enlaces del isómero mayoritario **6a**. También fue posible observar correlaciones del isómero minoritario **5a** entre el H^8 en 2.12 ppm con el C^8 en 33.2 ppm y entre el $H^{5''}$ en 1.82 ppm con el C^5 en 26.6 ppm. Finalmente, a frecuencias bajas fue posible observar las correlaciones de **6a** entre el H^7 en 1.79 ppm con el C^7 en 23.5 ppm y entre el H^6 en 1.67 ppm con el C^6 en 22.5 ppm.

En la tabla 5.7, se muestran los datos de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{31}P\{^1H\}$ del compuesto **7a**.

En el espectro de RMN de 1H del compuesto **7a** (figura 5.19) no se observan señales en la zona de hidruros pero se observa a frecuencias altas una señal doble en 7.53 ppm del H^1 con una constante de acoplamiento a tres enlaces de 17.9 Hz. También es posible observar una señal múltiple que integra para los quince protones de la trifenilfosfina y que se encuentra a 7.42 ppm. En 6.10 ppm

se encuentra una señal triple que corresponde a los protones H⁴ con una constante de acoplamiento de 3.6 Hz. En 2.17 ppm es posible observar una señal ancha en que integra para dos protones y que corresponde a H⁵.

Tabla 5.7. Datos de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} del compuesto **7a**.



¹ H δ (ppm) y J (Hz)	¹³ C{ ¹ H} δ (ppm) y J (Hz)	³¹ P{ ¹ H} δ (ppm)
7.53 (d, 1H, H ¹); ³ J ¹ H- ³¹ P=17.9	190.4 (s, 1C, C _β ²) 144.8 (s, 1C, C ³)	
7.42 (m, 15H, Ph)	133.4 (d, 3C, C _o); ² J ¹³ C- ³¹ P=11.2	
6.10 (t, 1H, H ⁴); ³ J ¹ H- ¹ H=3.6	132.9 (d, 3C, C _i); ¹ J ¹³ C- ³¹ P=45.1 132.0 (d, 1C, C _α ¹); ² J ¹³ C- ³¹ P=4.5	
2.17 (m, 2H, H ⁵)	130.7 (d, 3C, C _p); ⁴ J ¹³ C- ³¹ P=2.4	
1.95 (d, 1H, H ⁸); ² J ¹ H- ¹ H=11.6	128.8 (d, 3C, C _m); ³ J ¹³ C- ³¹ P=10.4 128.4 (s, 1C, C ⁴)	45.0 (s, P)
1.60 (m, 2H, H ⁶)	28.4 (s, 1C, C ⁸)	
1.50 (d, 1H, H ^{8'}); ² J ¹ H- ¹ H=7.4	26.3 (s, 1C, C ⁵) 23.2 (s, 1C, C ⁷)	
1.47 (d, 2H, H ⁷); ² J ¹ H- ¹ H=4.2	22.8 (s, 1C, C ⁶)	

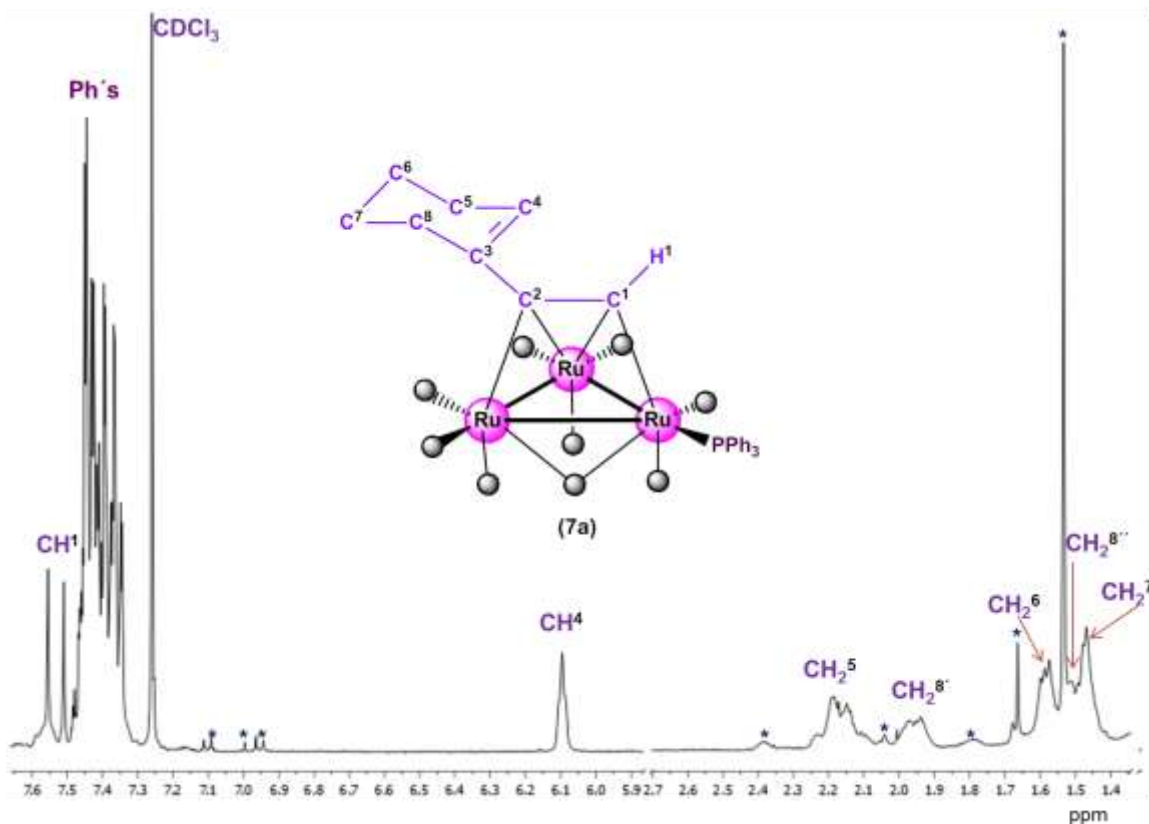


Figura 5.19. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7a** en CDCl_3 a t.a.

*impurezas.

A frecuencias bajas se encuentra una señal doble en 1.95 ppm correspondiente a uno de los $\text{H}^{8'}$ con una constante de acoplamiento de 11.6 Hz, también se encuentra una señal múltiple en 1.60 ppm que integra para los dos protones de H^6 así como otra señal doble en 1.50 ppm que corresponde al segundo de los protones de $\text{H}^{8''}$ y que tiene una constante de acoplamiento a dos enlaces de 7.4 Hz, como se puede observar los hidrógenos del CH_2^8 son magnéticamente no equivalentes. Finalmente, es posible observar en 1.47 ppm una señal doble que integra para los dos protones de H^7 y que se tiene una constante de acoplamiento igual a 4.2 Hz.

El experimento de dos dimensiones gCOSY ayudó a asignar las señales de los protones en el compuesto **7a**. En el espectro que se muestra en la figura 5.20, se pueden apreciar las correlaciones a tres enlaces del H⁴ en 6.10 ppm con el H⁵ en 2.17 ppm. También se observan las correlaciones entre la señal de H^{8'} en 1.95 ppm con H^{8''} en 1.60 ppm y con H⁷ en 1.47 ppm, esta última señal tiene correlación con H⁶ en 1.59 ppm.

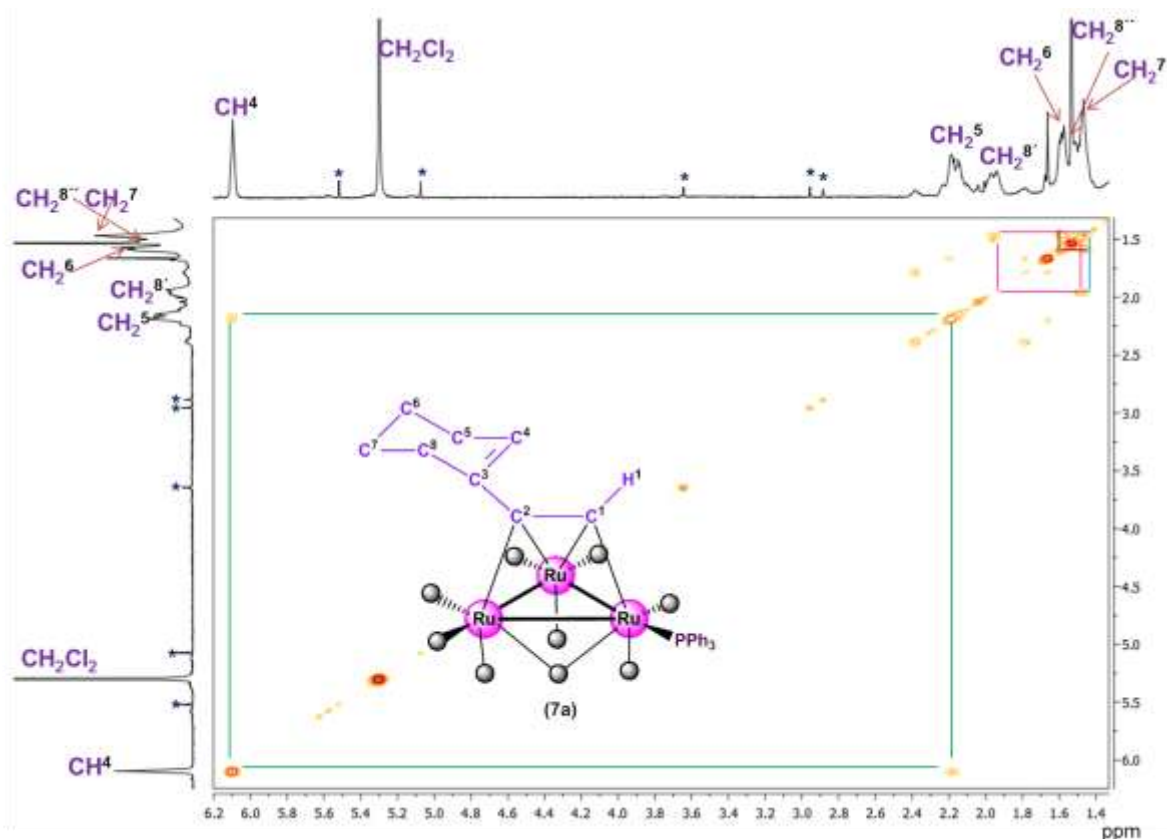


Figura 5.20. Espectro gCOSY de **7a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

El experimento de dos dimensiones gNOESY ^1H - ^1H (figura 5.21) muestra las correlaciones entre el H¹ en 7.53 ppm con el H⁴ en 6.10 ppm, con el H^{8'} en 1.95 ppm y con el H^{8''} en 1.50 ppm. Estas correlaciones permiten proponer que existe una rotación alrededor del enlace C²-C³ en **7a**, lo que genera los conformeros mostrados en la figura 5.21, durante el tiempo de observación de la RMN

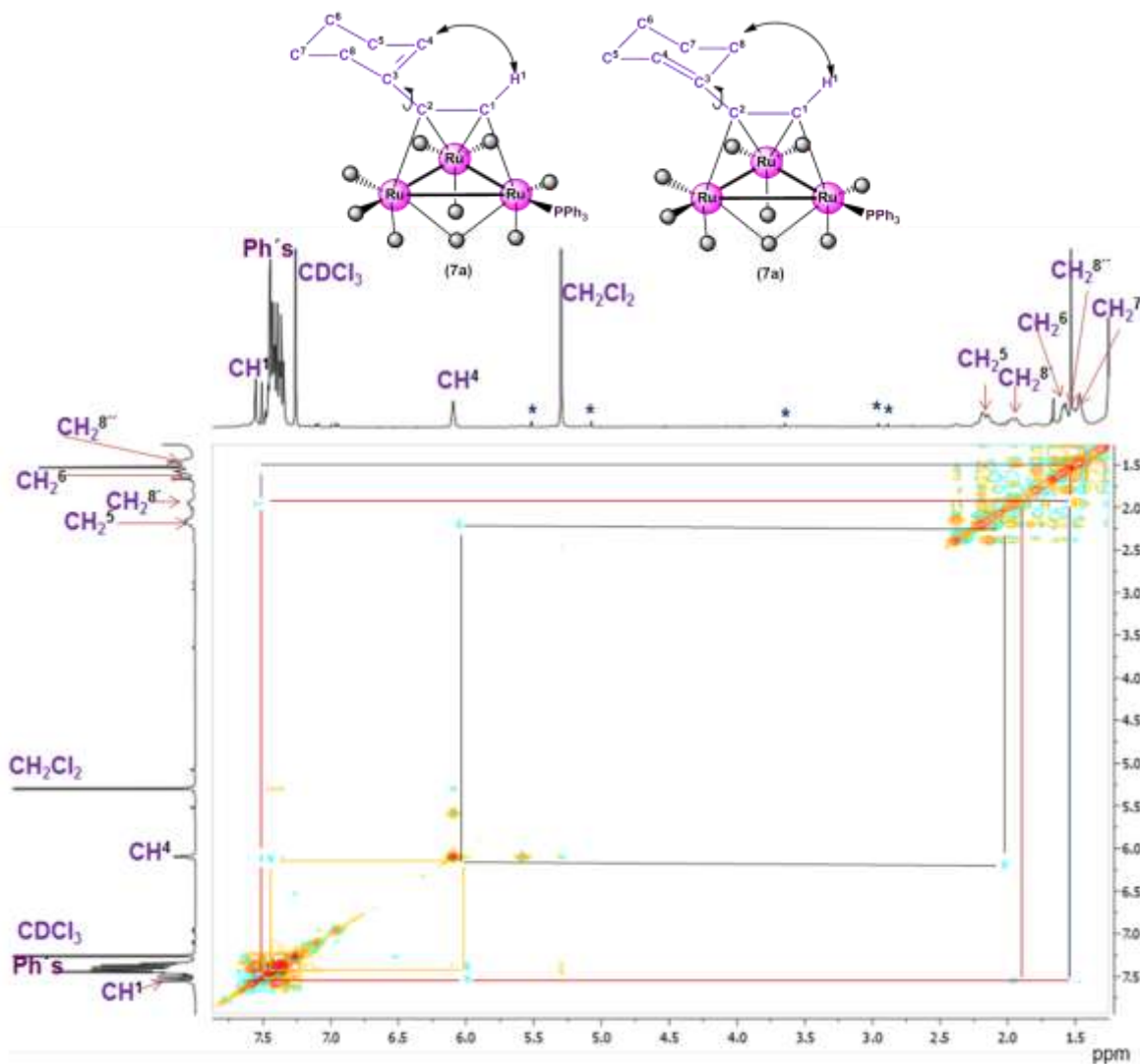


Figura 5.21. Espectro gNOESY de **7a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

Por otra parte, se realizó el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7a** donde se observa una señal simple, lo que corrobora un único átomo de fósforo en el compuesto, en 45.0 ppm (figura 5.22).

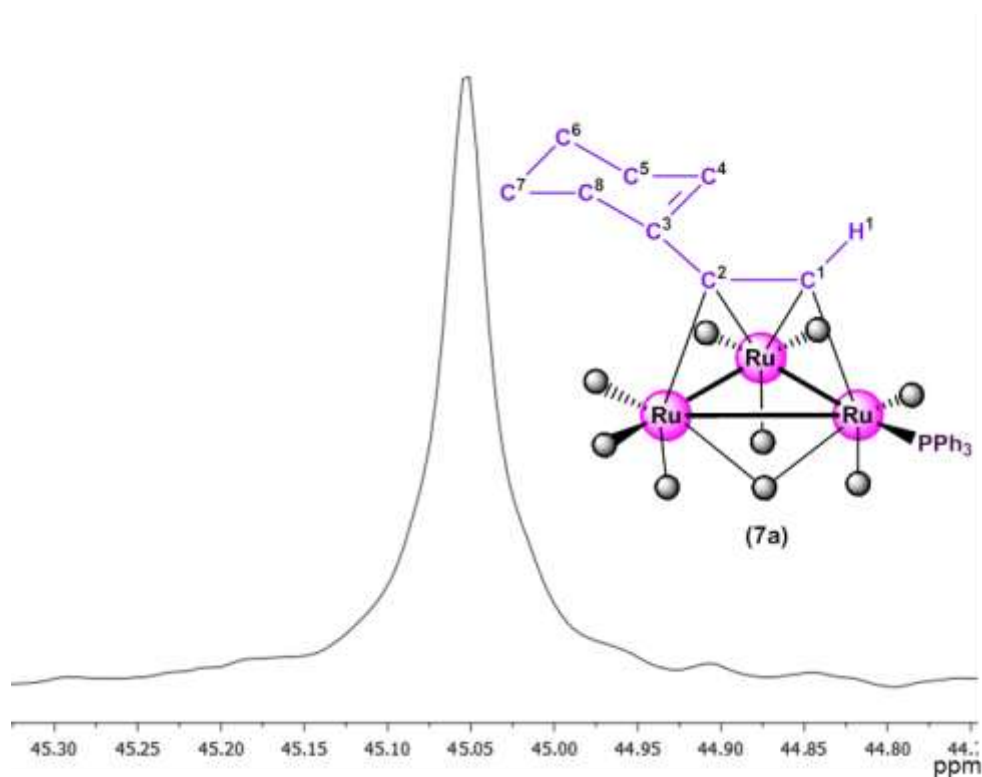


Figura 5.22. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **7a** en CDCl_3 a t.a.
*impurezas.

En la figura 5.23 se muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **7a**, donde a frecuencias altas se encuentran dos señales simples a 190.4 ppm y a 144.8 ppm y que corresponden a el C_{β^2} y C^3 respectivamente. A frecuencias altas también se encuentran dos señales dobles en 133.4 ppm del C_o y en 132.9 ppm del C_i , en 132.0 ppm se encuentra una señal doble correspondiente al C_{α^1} la cual tiene una constante de acoplamiento a dos enlaces de 4.5 Hz. En 130.7 ppm y 128.8 ppm se encuentran señales dobles que corresponden a los C_p y C_m de la trifenilfosfina, ambas señales tienen constantes de acoplamiento igual a 2.4 y 10.4 Hz respectivamente. También es posible observar cinco señales simples las cuales se encuentran en 128.4 ppm del C^4 , en 28.4 ppm del C^8 , en 26.3 ppm del C^5 , en 23.2 ppm del C^7 y en 22.8 ppm del C^6 .

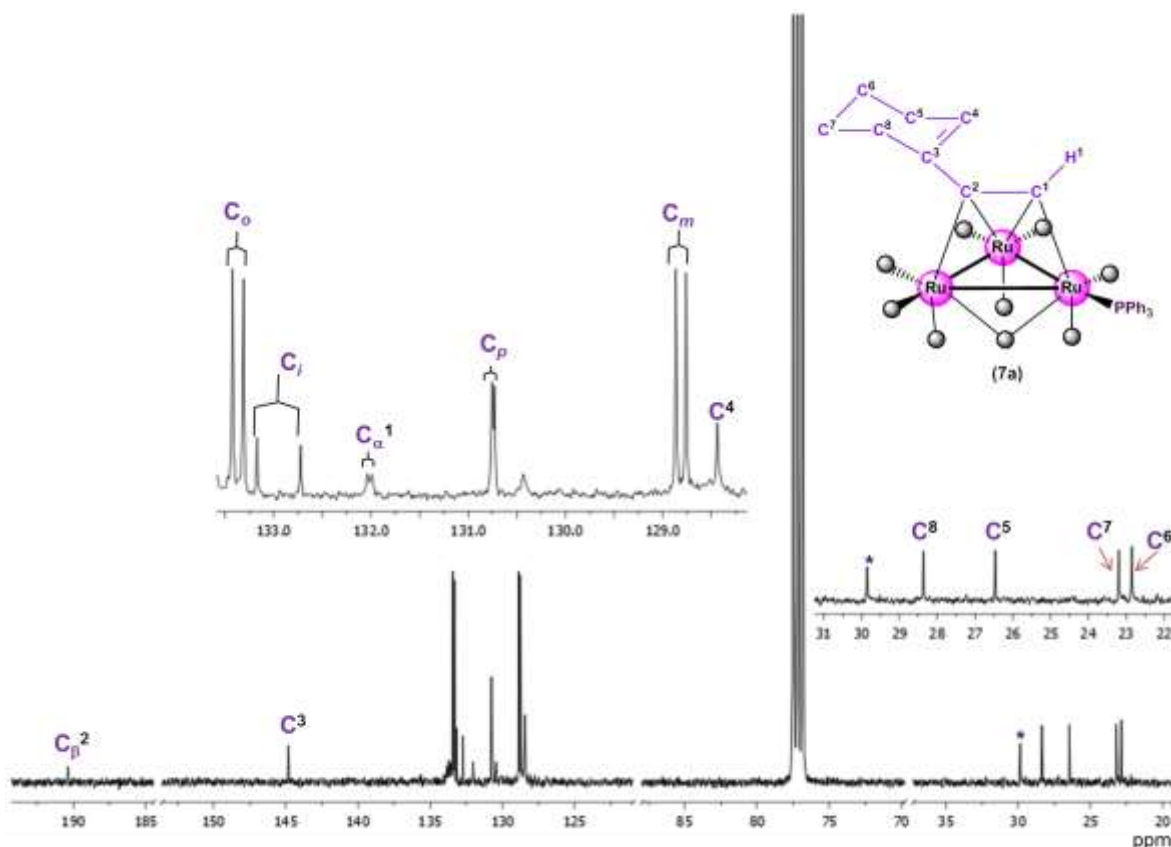


Figura 5.23. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **7a** en CDCl_3 a t.a.
*impurezas.

En el espectro de dos dimensiones gHSQC (figura 5.24) se observó la correlación a un enlace de la señal H^4 en 6.10 ppm con la señal en 128.4 ppm del C^4 y la señal de H^5 en 2.17 ppm se correlaciona con la señal de C^5 en 26.3 ppm. También se pudo observar la correlación de la señal asignada a $\text{H}^{8'}$ en 1.95 ppm con la señal en 28.4 ppm del C^8 , así mismo, se observó una correlación de H^6 en 1.60 ppm con la señal de C^6 en 22.8 ppm. Por último, también se pudo observar una correlación a tres enlaces del $\text{H}^{8''}$ en 1.50 ppm con el C^6 en 22.8 ppm y a un enlace con el C^8 en 28.4 ppm.

En el espectro gHMBC se pudo observar la correlación entre el protón H^1 en 7.53 ppm con el C_{β}^2 en 190.4 ppm a dos enlaces y con el C^3 en 144.8 ppm a tres

enlaces. Lo que permitió llevar a cabo la asignación de los carbonos cuaternarios 2 y 3.

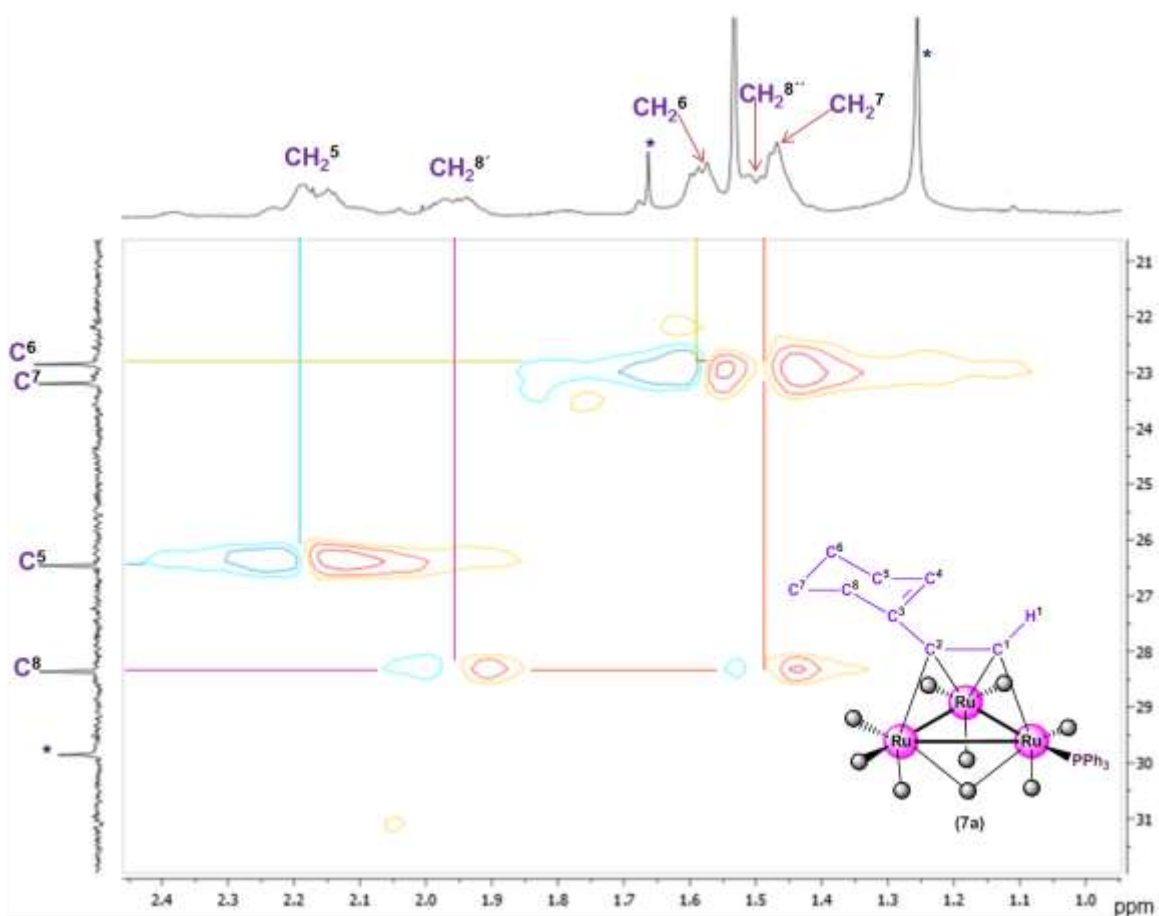
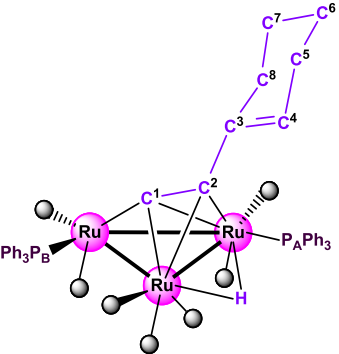


Figura 5.24. Espectro gHSQC de **7a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En la tabla 5.8, se muestran los datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8a**.

Tabla 5.8. Datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8a**.



(8a)

$^1\text{H}\delta$ (ppm) y J (Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm) y J (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm) y J (Hz)
7.63 (m, 6H, Ho)	169.4 (s, 1C, C α^1)	
7.34 (m, 24H, Ho, Hm, Hp)	148.2 (s, 1C, C 3)	
5.66 (a, 1H, H 4)	136.6 (d, 6C, C i); $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=44.1$	
2.19 (m, 2H, H 8)	135.8 (d, 6C, C i); $^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=40.7$	
2.05 (m, 1H, H $^{5'}$)	134.0 (d, 6C, C o); $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=12.6$	
1.94 (m, 1H, H $^{5''}$)	133.6 (d, 6C, C o); $^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=11.9$	
1.67 (m, 2H, H 7)	130.0 (s, 3C, C p)	54.7 (d, P $_B$)
1.61 (m, 2H, H 6)	129.9 (s, 3C, C p)	36.3 (d, P $_A$);
-20.06 (dd, 1H, Ru-H-Ru);	129.2 (s, 1C, C 4)	$^3\text{J}^{31}\text{P}-^{31}\text{P}=10.3$
$^2\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=8.6$	128.4 (d, 3C, C m); $^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=9.9$	
$^3\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=0.8$	128.2 (d, 3C, C m); $^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}=10.3$	
	86.8 (s, 1C, C β^2)	
	33.6 (s, 1C, C 8)	
	26.4 (s, 1C, C 5)	
	23.4 (s, 1C, C 7)	
	22.2 (s, 1C, C 6)	

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **8a** (figura 5.25) se observan a frecuencias altas dos juegos de señales múltiples en 7.63 ppm correspondientes a los Ho y en 7.34 ppm correspondientes también a los Ho, Hm e Hp. En 5.66 ppm

es posible observar una señal ancha que corresponde al H^4 . A frecuencias bajas se encuentran cinco señales múltiples en 2.19 ppm para H^8 , 2.05 ppm para $H^{5'}$, 1.94 ppm para $H^{5''}$, 1.67 ppm para H^7 y en 1.61 ppm para H^6 . En este caso se observa que los hidrógenos del CH_2^5 son ahora no equivalentes, lo que debe ser ocasionado por la coordinación de la fosfina al átomo de rutenio y su cercanía con dicho grupo CH_2 . En la zona de hidruros es posible observar una señal doble de doble a -20.06 ppm por acoplamiento a dos y a tres enlaces del hidruro puente con los átomos de fósforo de la trifenilfosfina y que tienen constantes de acoplamiento de 8.6 Hz cuando el hidruro se acopla al P_A y de 0.8 Hz cuando se acopla al P_B .

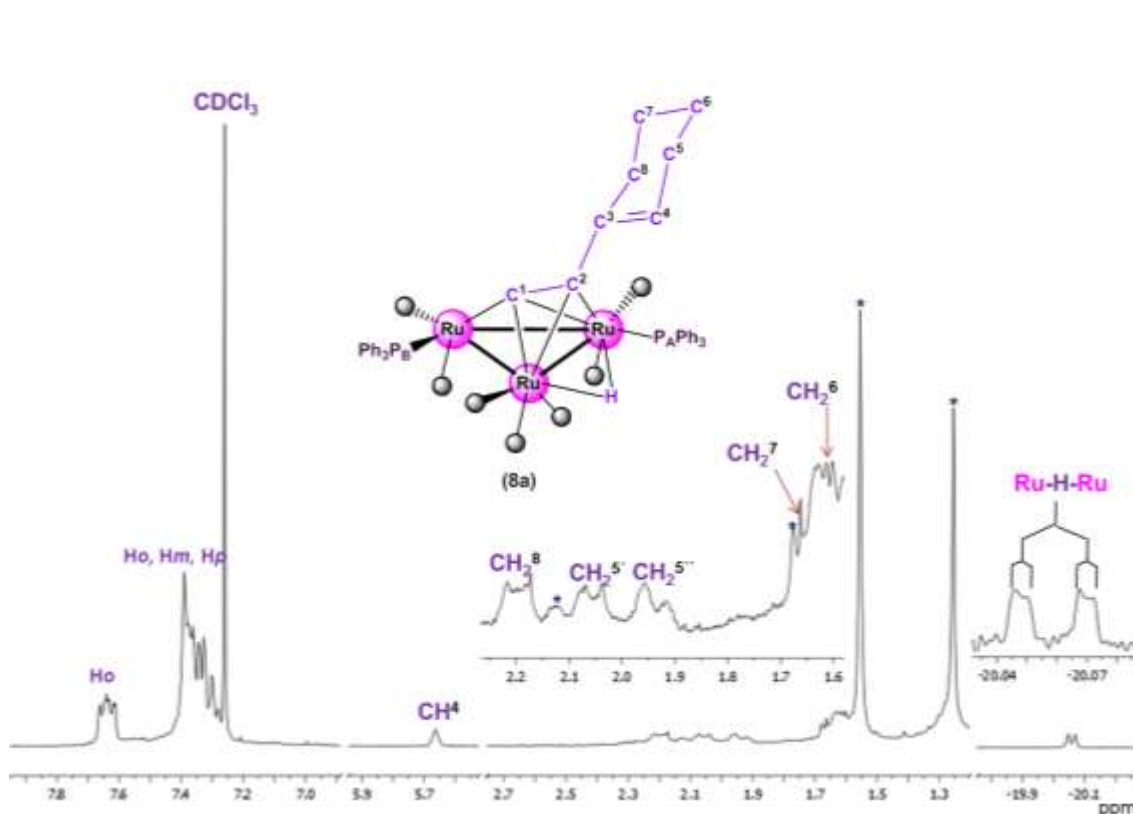


Figura 5.25. Espectro de RMN de 1H del compuesto **8a** en $CDCl_3$ a t.a.
*impurezas.

El experimento de dos dimensiones gCOSY permitió asignar las señales de los protones en el compuesto **7a**. En el espectro figura 5.26, se observa que la señal en 5.66 ppm correspondiente a H^4 tiene correlación con las señales en 2.05 ppm de $H^{5'}$ y en 1.94 ppm de $H^{5''}$. Estas dos últimas señales correlacionan entre sí. La

señal en 1.94 ppm de H^{5'} presenta una correlación con la señal en 1.61 ppm de H⁶. Finalmente, la señal en 1.61 ppm de H⁷ presenta correlación con H⁸ el cual se encuentra en 2.19 ppm.

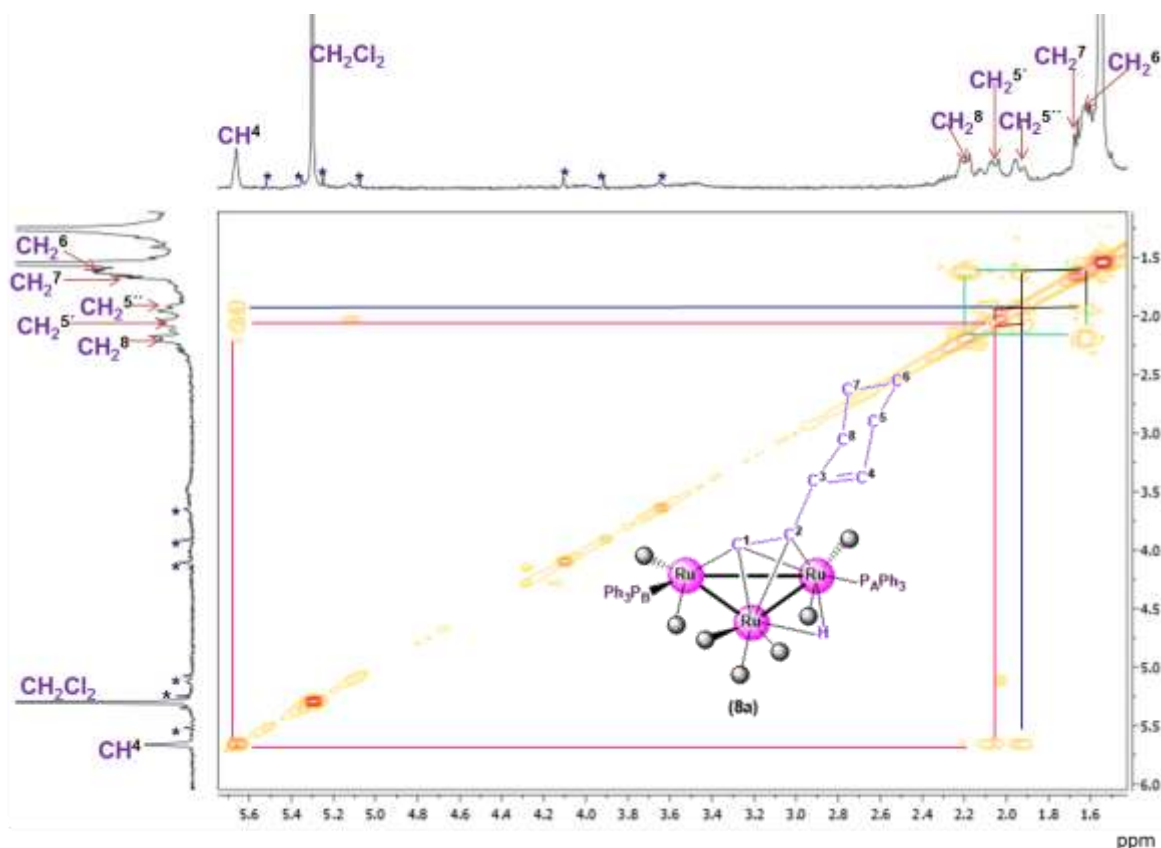


Figura 5.26. Espectro gCOSY de **8a** en CDCl₃ a t.a. *Impurezas.

En el espectro de dos dimensiones gNOESY ¹H-¹H (figura 5.27) se observa la correlación de la señal en 7.34 ppm que corresponde a los H_o, H_m e H_p de la trifenilfosfina con el H⁴ en 5.66 ppm y con el H⁸ en 2.19 ppm, en el espectro también se observa una correlación del H⁴ que se encuentra en 5.66 ppm con los hidrógenos H^{5'} en 2.05 ppm y H^{5''} en 1.94 ppm. Lo cual indica que el fragmento ciclohexenil también presenta giro alrededor del enlace C²-C³ en **8a**.

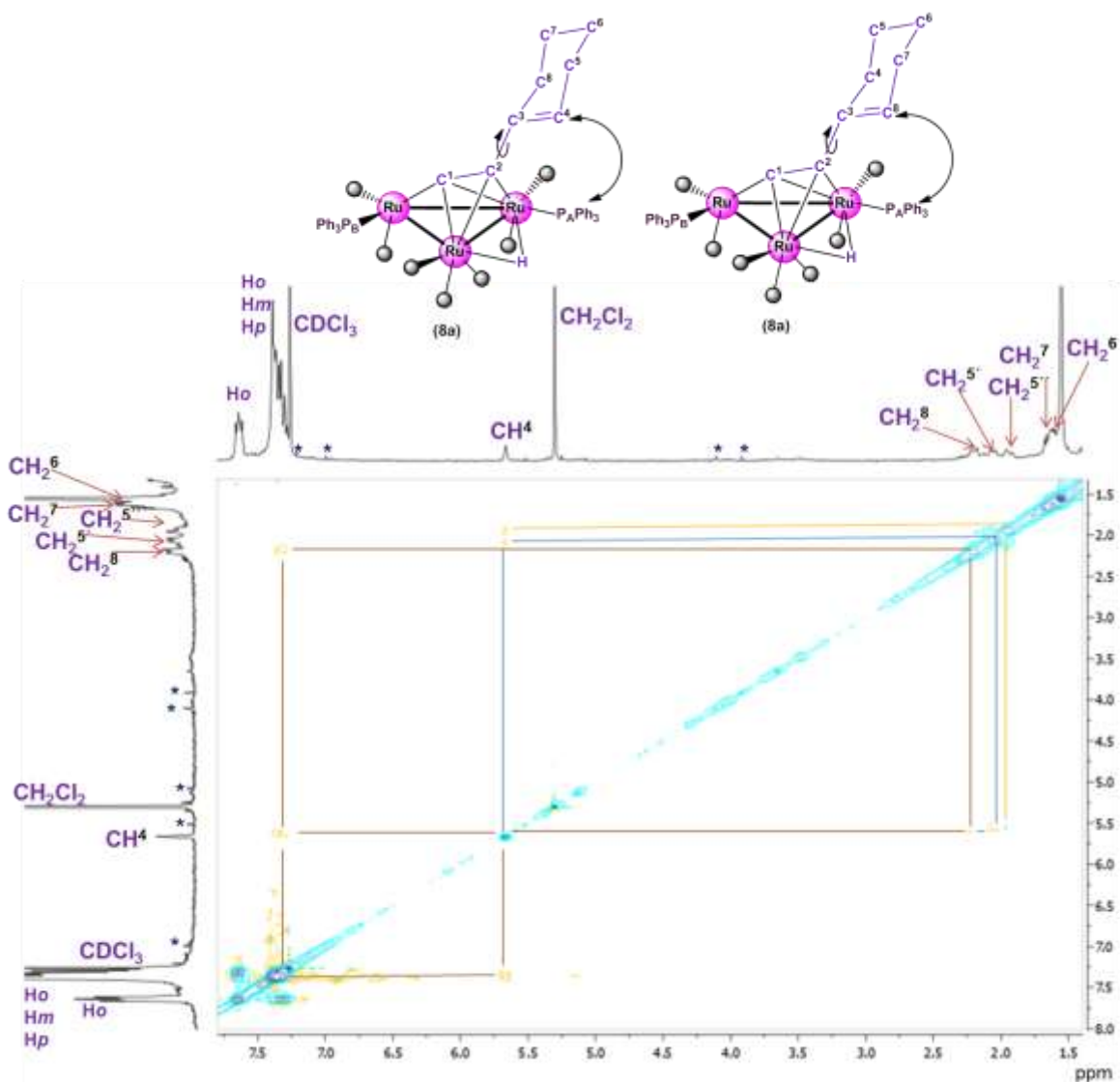


Figura 5.27. Espectro gNOESY de **8a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En la figura 5.28 se muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8a** donde se observan dos señales dobles una en 54.7 ppm que se asignó al P_B y la señal en 36.3 ppm que se asignó al P_A . Ambas presentan una constante de acoplamiento a 3 enlaces de $^3J^{31}\text{P}-^{31}\text{P} = 10.3$ Hz. Estos desplazamientos son similares a los observados para los átomos de fósforos de los compuestos **5a** (36.3 ppm, P_A) y **6a** (54.7 ppm, P_B) respectivamente; sin embargo, se llevaron a

cabo irradiaciones selectivas heteronucleares de ^{31}P - ^1H , para confirmar la asignación de las señales observadas en el espectro de ^{31}P y ^1H .

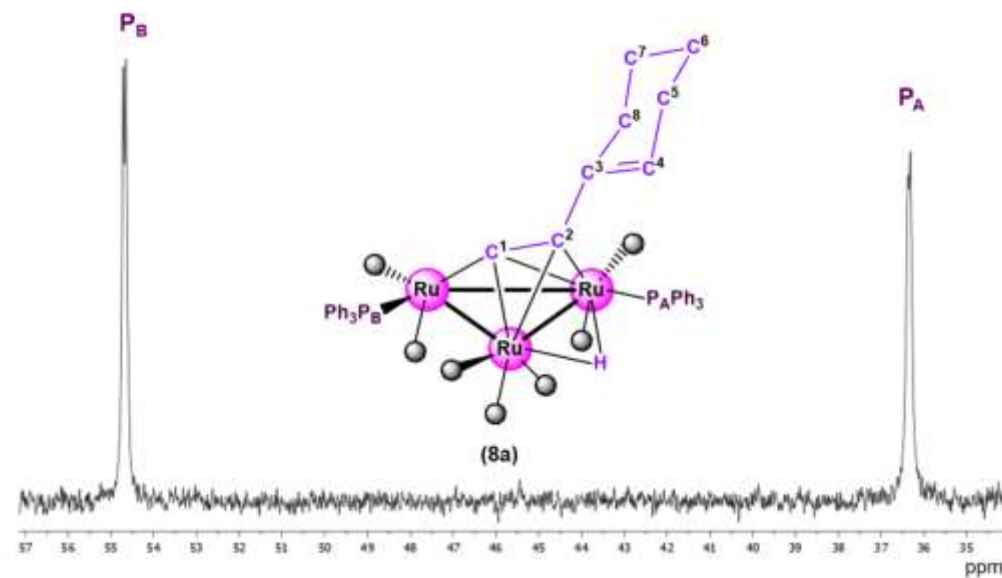


Figura 5.28. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **8a** en CDCl_3 a t.a.
*impurezas.

En la figura 5.29, se muestran los espectros obtenidos de irradiaciones selectivas heteronucleares de ^{31}P - ^1H . En la figura 5.29a se muestra el espectro en la zona de hidruros del compuesto **8a**, en la figura 5.29b se muestra el espectro obtenido después de irradiar la señal de ^{31}P en 36.3 ppm, en donde se observa que la señal en -19.80 ppm pierde el acoplamiento más grande, lo que indica que este es el fósforo P_A que se encuentra a dos enlaces del hidruro, mientras que la figura 5.29c se muestra el espectro al irradiar la señal de ^{31}P en 54.7 ppm en el cual se observa que se pierde el acoplamiento más pequeño, lo que indica que el P_B es el que se encuentra a tres enlaces del hidruro, confirmando así la asignación en la estructura propuesta para este compuesto.

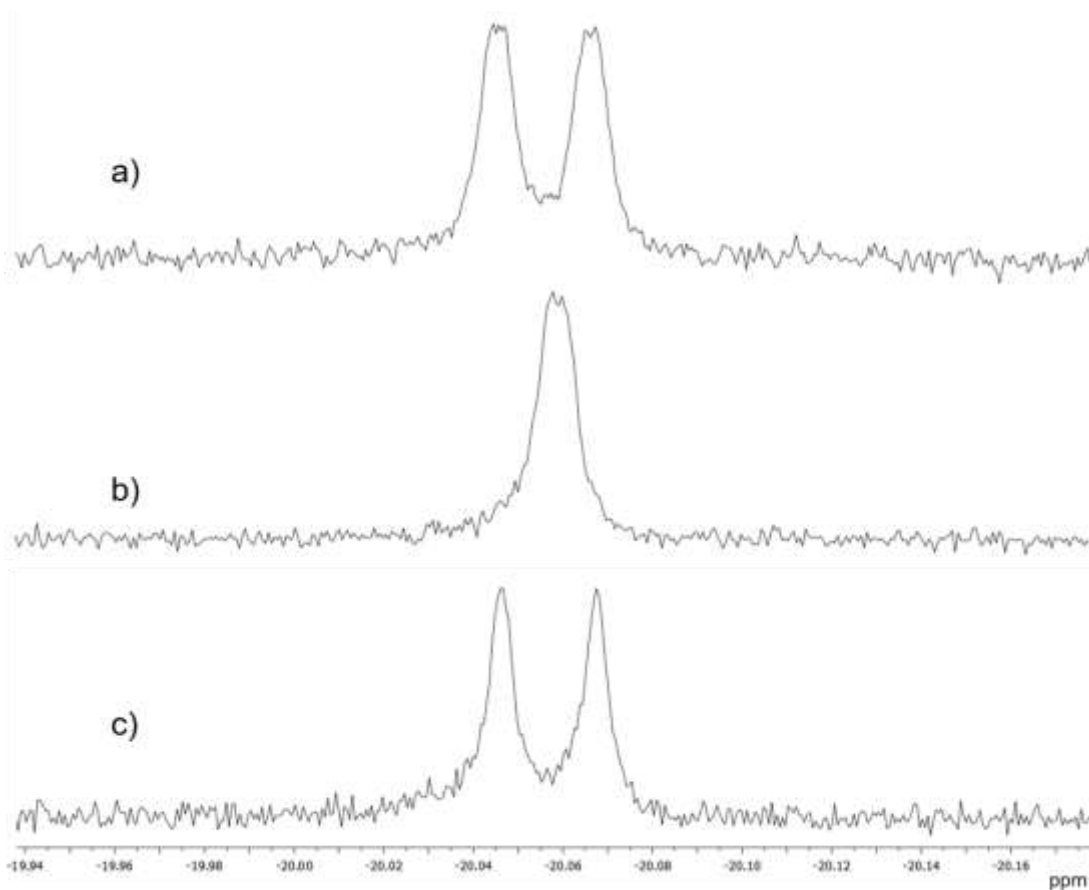


Figura 5.29. a) Espectro de ^1H del compuesto **8a**. b) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=36.3$ ppm. c) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=54.7$ ppm. Poder de irradiación 23 dB.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8a** que se muestra en la figura 5.30, se pueden observar dos señales simples a frecuencias altas en 169.4 ppm y en 148.20 ppm que corresponden a el $\text{C}\alpha^1$ y a el C^3 respectivamente. También se pueden observar las señales dobles en 136.6 ppm con constante de acoplamiento de 44.1 Hz, en 135.8 ppm con constante de acoplamiento de 40.7 Hz de los C_i . Así mismo, se pueden observar las señales dobles en 134.0 ppm con constante de acoplamiento de 12.6 Hz y en 133.6 ppm con constante de acoplamiento de 11.9 Hz para los C_o . Para los C_p se pueden observar dos señales simples que integran para tres carbonos cada una en 130.0 ppm y 129.9 ppm. En 129.2 ppm se tiene la señal simple del C^4 . También es posible observar dos señales dobles de los C_m en 128.4 ppm con una constante de acoplamiento de 9.9 Hz y en 128.2

ppm con una constante de acoplamiento de 10.3 Hz. Finalmente, a frecuencias bajas se encuentran las señales simples en 86.8 ppm del C_{β^2} , en 33.6 del C^8 , en 26.4 ppm del C^5 , en 23.4 ppm del C^7 y en 22.2 ppm del C^6 .

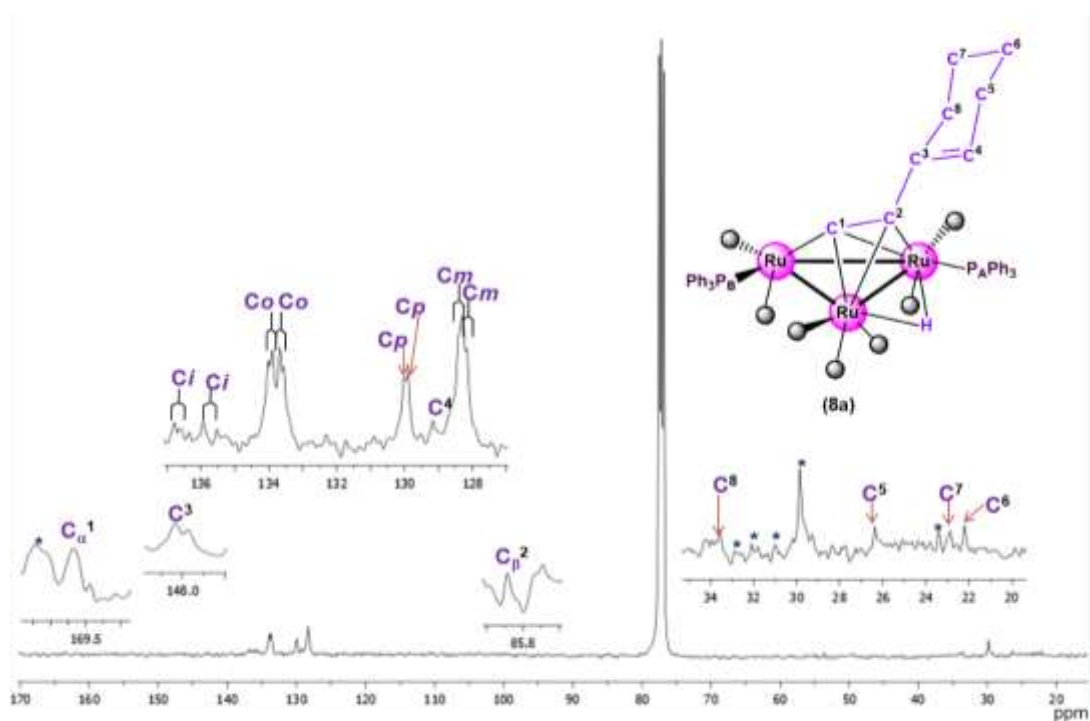


Figura 5.30. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **8a** en CDCl_3 a t.a.
*impurezas.

La asignación de los átomos de carbono se corroboró con un experimento DEPT-135, que se muestra en la figura 5.31. Con fase positiva se pueden observar las señales de los carbonos cuaternarios C_{α^1} , C^3 y C_{β^2} en 169.4, 148.2 y 86.8 ppm respectivamente. También con fase positiva se observan las señales correspondientes a los metilenos en 33.6, 26.4, 23.4 y 22.2 ppm que corresponden a los carbonos C^8 , C^5 , C^7 y C^6 respectivamente. Con fase negativa se puede observar las señales de los C_i en 136.6 y 135.8 ppm, de los C_o en 134 y 133.6 ppm, de los C_p en 130 y 129.9 ppm, del C^4 en 129.2 ppm y las señales de los C_m en 128.4 y 128.2 ppm.

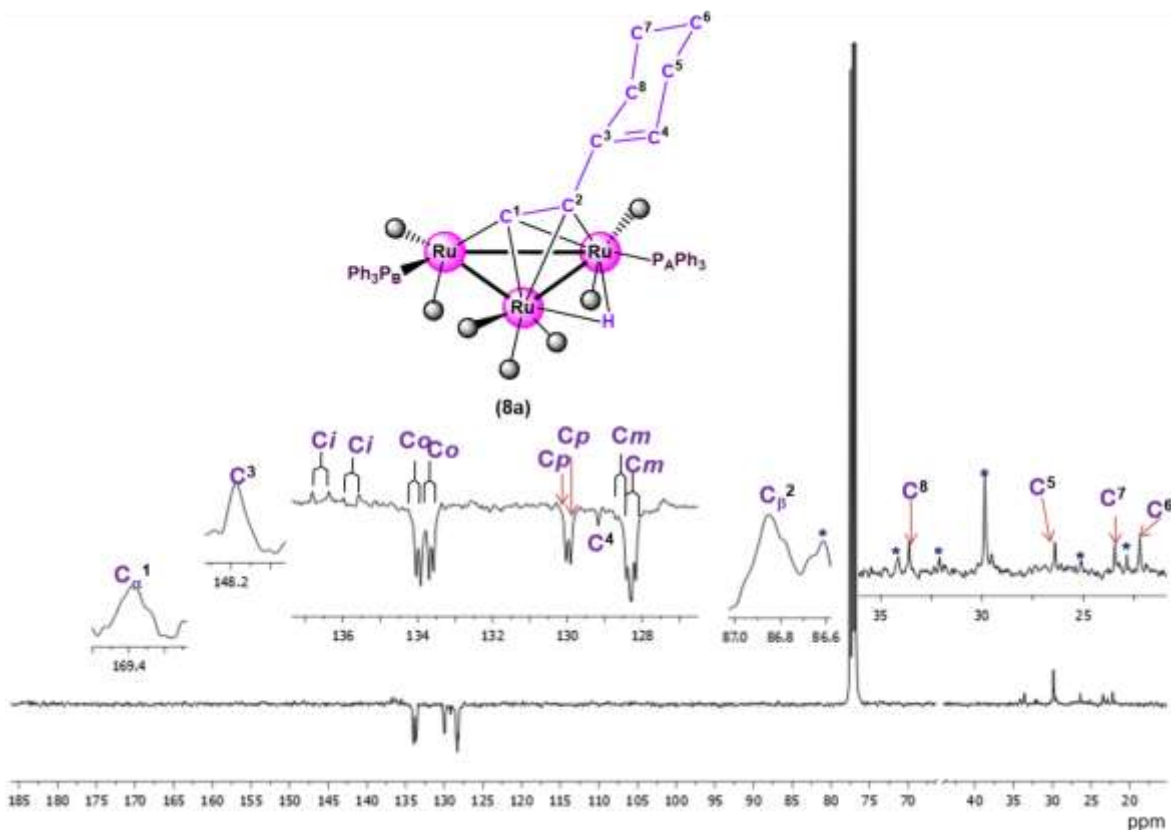


Figura 5.31. Espectro DEPT-135 del compuesto **8a** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En el espectro de dos dimensiones gHSQC (figura 5.32) se observó la correlación de la señal de los protones H^8 en 2.19 ppm con la señal en 33.6 ppm del C^8 , las señales de $\text{H}^{5'}$ en 2.05 ppm y $\text{H}^{5''}$ en 1.94 ppm se correlacionan con la señal del C^5 en 26.4 ppm. A frecuencias bajas también se pueden ver las correlaciones de H^7 en 1.67 ppm con el C^7 en 23.4 ppm y de H^6 en 1.61 ppm con el C^6 en 22.2 ppm.

El experimento de gHMBC no permitió la asignación de los carbonos cuaternarios del acetiluro, por lo que los carbonos C^1 , C^2 y C^3 se asignaron por comparación con compuestos similares. [1]

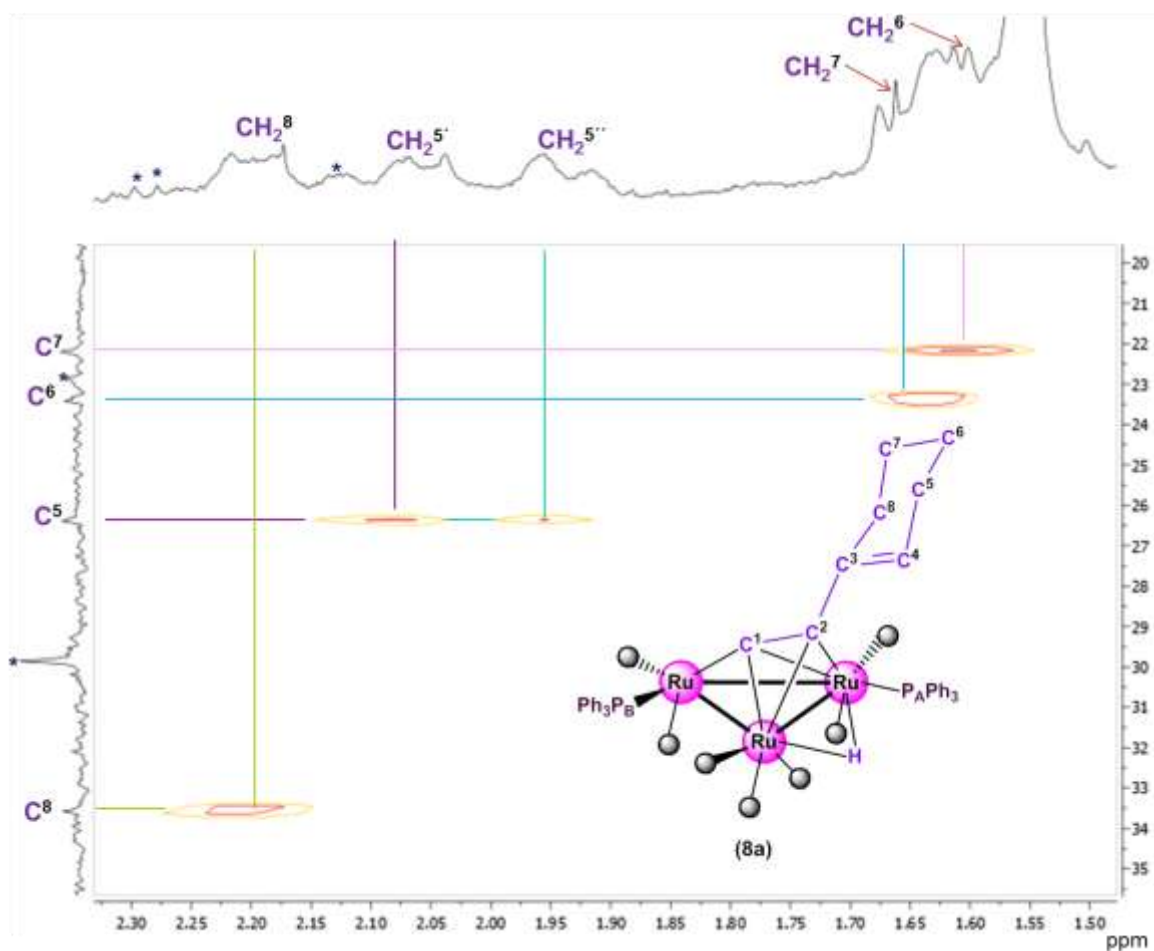


Figura 5.32. Espectro gHSQC de **8a** en $CDCl_3$ a t.a. *Impurezas.

5.3 Síntesis y reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**3b**).

A continuación se describen los resultados del estudio de la síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**3b**)^[25] con difenilmetilfosfina (PPh_2Me).

Al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NCCH}_3$ a -78°C se le agregaron 2 equivalentes de Me_3NO anhidro lo que llevó a la formación del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**). Posteriormente se adicionó un exceso del ligante 2-metil-1-buten-3-ino y se dejó agitar durante 20 minutos a temperatura ambiente para obtener el compuesto **3b**, el cual en solución se transforma al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**4b**) como se muestra en la figura 5.33, debido a la ruptura del enlace C–H acetilénico, para obtener la formación de una especie acetiluro con un hidruro puente. La caracterización espectroscópica de estos compuestos ya ha sido descrita antes, por lo que no se incluye en este trabajo ^[25]

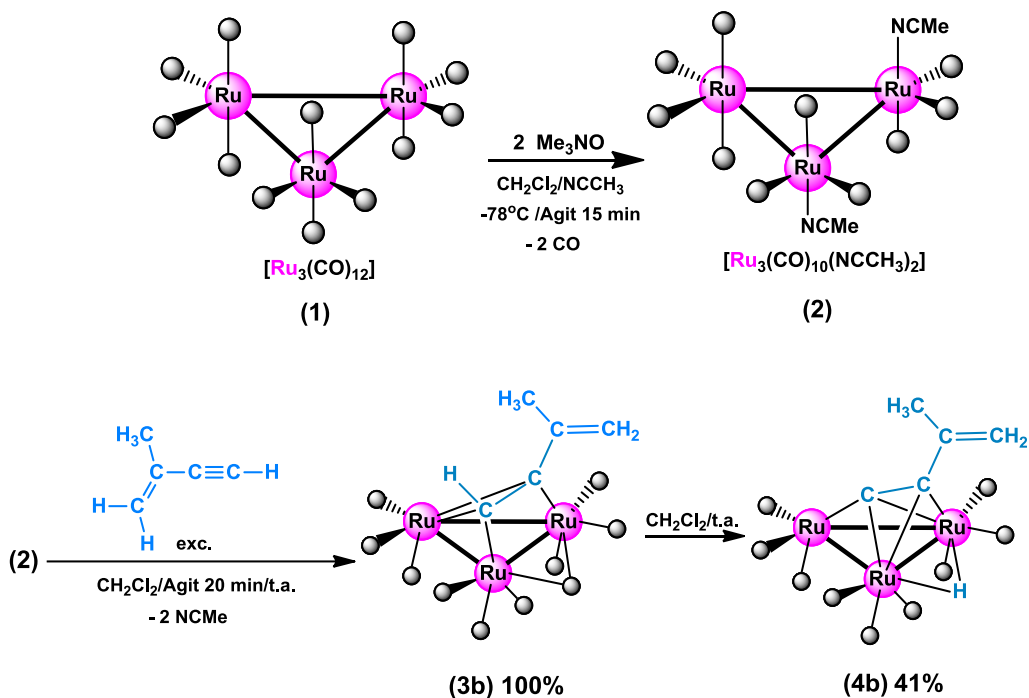


Figura 5.33. Reacción para la obtención de los compuestos **3b** y **4b**.

5.4 Reactividad del cúmulo 3b con difenilmetilfosfina PPh₂Me.

La reacción *in situ* de [Ru₃(CO)₉(μ-CO)(μ₃-η²-*(//)*-HCCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)] (**3b**), con difenilmetilfosfina (PPh₂Me) en diclorometano y agitación por dos horas a temperatura ambiente (t.a), permitió obtener los compuestos **5b**, **6b**, **7b** y **8b**, además de materia prima que no reaccionó. Las estructuras de los compuestos que se muestran en la figura 5.34 se proponen en base a la caracterización espectroscópica en solución, que se discutirá más adelante. Los compuestos fueron separados y purificados mediante Cromatografía en Capa Fina (CCF), el eluyente utilizado fue una mezcla de hexano:diclorometano en relación 8:2.

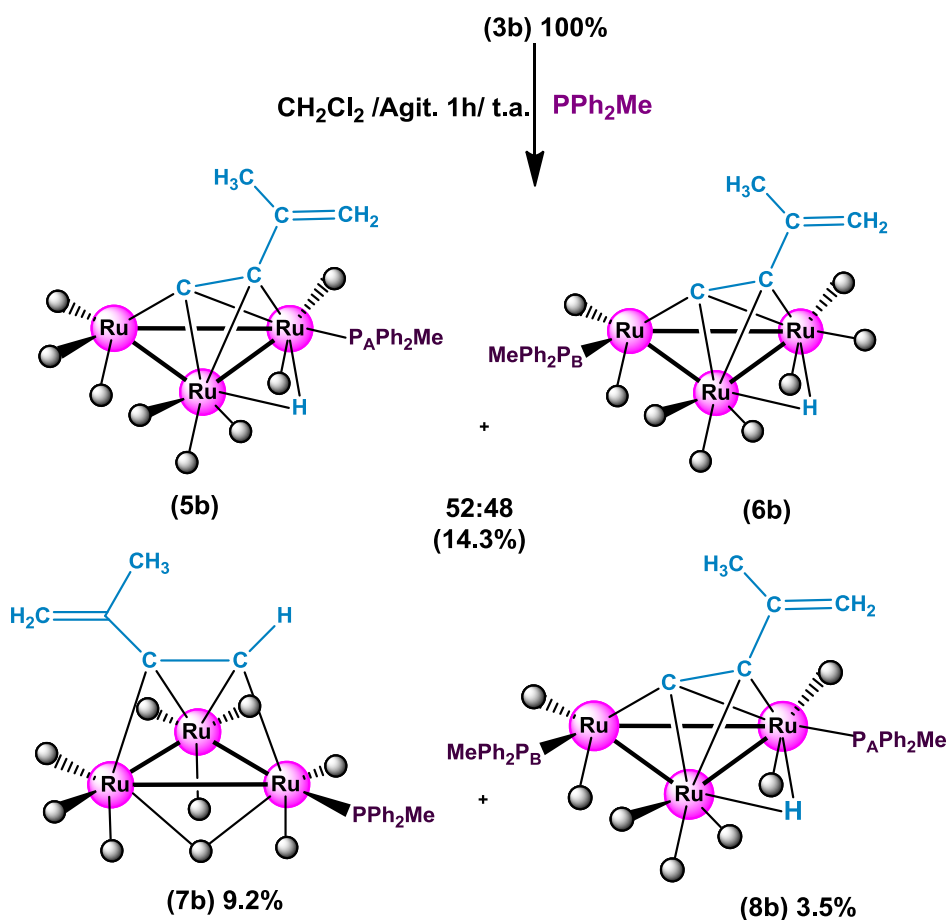


Figura 5.34. Reacción para la obtención de los compuestos **5b**, **6b**, **7b**, **8b**.

Los compuestos **5b-8b** obtenidos mediante la reacción de **3b** con PPh_2Me , son análogos estructurales a los compuestos **5a-8a** obtenidos mediante la reacción de **3a** con PPh_3 .

En los compuestos **5b** y **6b** se puede observar que se lleva a cabo la sustitución de un solo ligante CO por una molécula de PPh_2Me y en **8b** la sustitución de dos ligantes CO por dos ligantes PPh_2Me , en los tres compuestos se presenta la ruptura del enlace C–H del fragmento acetilénico para generar una especie que contiene un hidruro puente a dos átomos metálicos y un rearrreglo en la coordinación del fragmento orgánico al cúmulo metálico. El compuesto **7b** mantiene el modo de coordinación paralelo y se puede observar la sustitución de un ligante carbonilo por ligante PPh_2Me .

Los compuestos isoméricos **5b** y **6b** fueron caracterizados en mezcla y se encuentran en una relación de 52:48, la cual fue calculada con base en la integral de las señales de los hidruros de ambos compuestos en el espectro de RMN de ^1H . **5b** y **6b** fueron obtenidos en un 14.3% de rendimiento, el compuesto **7b** se obtuvo en un 9.2% de rendimiento y el compuesto **8b** se obtuvo en un 3.5% de rendimiento. La materia prima que no reaccionó contiene a **3b** y **4b** y se recuperó en un 37% de rendimiento. La mayor parte de la mezcla de reacción se retuvo durante la inyección al separar los compuestos por CCF o se pierde durante la extracción de cada uno de los compuestos descritos anteriormente.

En este caso la proporción en la que se encuentran los compuestos **5b** y **6b** es casi 50%, comparada con los compuestos **5a** y **6a** (40:60), eso es debido probablemente a que existe un menor impedimento estérico en el compuesto **5b**, al tener una fosfina con un menor ángulo de cono (PPh_2Me $136^\circ < \text{PPh}_3$ 145°) y un sustituyente menos voluminoso en el ligante acetiluro, incrementando su proporción.

5.4.1 Caracterización espectroscópica infrarroja de los compuestos **5b** – **8b**.

En la tabla 5.9 se muestran los datos de las bandas de vibración del espectro de IR en la zona carbonílica para la mezcla de compuestos **5b** y **6b**, **7b** y **8b**. Para **5b**, **6b** y **8b** solo se observan bandas características para carbonilos terminales a frecuencias altas. Para **7b** se observa bandas para carbonilos terminales además de una banda característica para del carbonilo puente a 1881 cm^{-1} .

*Tabla 5.9. Frecuencias de vibración en la región carbonílica para los compuestos **5b**, **6b**, **7b** y **8b**.*

Compuesto	Frecuencias de vibración ν cm^{-1}
5b y 6b	2079 (m), 2047 (m), 2001 (h), 1979 (mf)
7b	2077 (m), 2049 (h), 2038 (m), 2004 (mf), 1893 (h), 1881 (d)
8b	2057 (m), 2003 (h) 1988 (mf), 1948 (m)

En película de NaCl, disolvente CH_2Cl_2 . (mf) muy fuerte, (m) mediana, (h) hombro, (d) débil.

5.4.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **5b** – **8b**.

En la tabla 5.10 y 5.11, se muestran los datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **5b** y **6b** respectivamente. Cabe mencionar que por el bajo rendimiento de los compuestos no fue posible llevar a cabo su caracterización por RMN de ^{13}C .

En el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de compuestos **5b** y **6b** (figura 5.35) se observan a frecuencias altas entre 7.69 y 7.43 ppm las señales correspondientes a los protones aromáticos de la fosfina.

Para el compuesto mayoritario **5b** se observan dos señales simples anchas en 5.03 ppm y 4.94 ppm que integran cada una para un protón y que corresponden a

los átomos de hidrógeno del grupo CH₂. En 2.01 ppm se encuentra la señal del metilo que se encuentra acoplado a dos enlaces al ³¹P con una constante de acoplamiento igual a 8.6 Hz. La señal simple en 1.91 ppm que integra para tres protones, se asignó a los protones del grupo metilo unido al enlace doble.

Tabla 5.10. Datos de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} del compuesto **5b**.

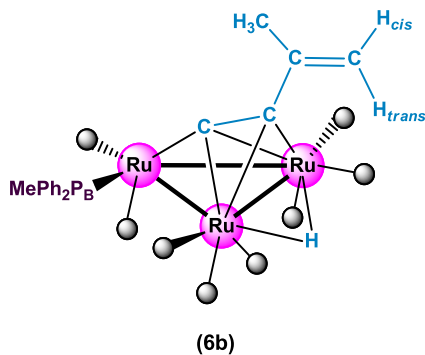
¹ H δ (ppm) y J (Hz)	³¹ P{ ¹ H} δ (ppm)
7.69 (m, 4H, H _o)	
7.43 (m, 16H, H _m , H _p)	
5.03 (s, a, 1H, H _{cis})	
4.94 (s, a, 1H, H _{trans})	
2.01 (d, 3H, Me ^A); ² J ¹ H- ³¹ P=8.6	14.3 (s, P _A)
1.91 (s, 3H, CH ₃)	
-20.25 (d, 1H, Ru-H-Ru); ² J ¹ H- ³¹ P=9.4	

Para el compuesto minoritario **6b** también se observan dos señales simples anchas en 5.34 ppm y 5.16 ppm que integran cada una para un protón y que corresponden a los átomos de hidrógeno del grupo CH₂. En 2.07 ppm se encuentra la señal del metilo acoplado a dos enlaces al ³¹P con una constante de acoplamiento de 8.9 Hz. La señal simple en 2.21 ppm que integra para tres protones, se asignó a los protones del grupo metilo unido al enlace doble. A frecuencias bajas se observan dos juegos de señales en la zona de hidruros: una

doble en -20.25 ppm por acoplamiento a dos enlaces con el P_A de la PPh₂Me (²J¹H-³¹P=9.40 Hz) asignada al compuesto **5b** y otra señal simple y ancha en -20.97 ppm que no alcanza a acoplarse con el P_B en el compuesto **6b**.

Tabla 5.11. Datos de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} del compuesto **6b**.

¹ H δ (ppm) y J (Hz)	³¹ P{ ¹ H} δ (ppm)
7.69 (m, 4H, H _o)	35.6 (s, P _B)
7.43 (m, 16H, H _m , H _p)	
5.34 (s, a, 1H, H _{cis})	
5.16 (s, a, 1H, H _{trans})	
2.07 (d, 3H, Me ^B); ² J ¹ H- ³¹ P=8.9	
2.21 (s, 3H, CH ₃)	
-20.97 (s, a, 1H)	



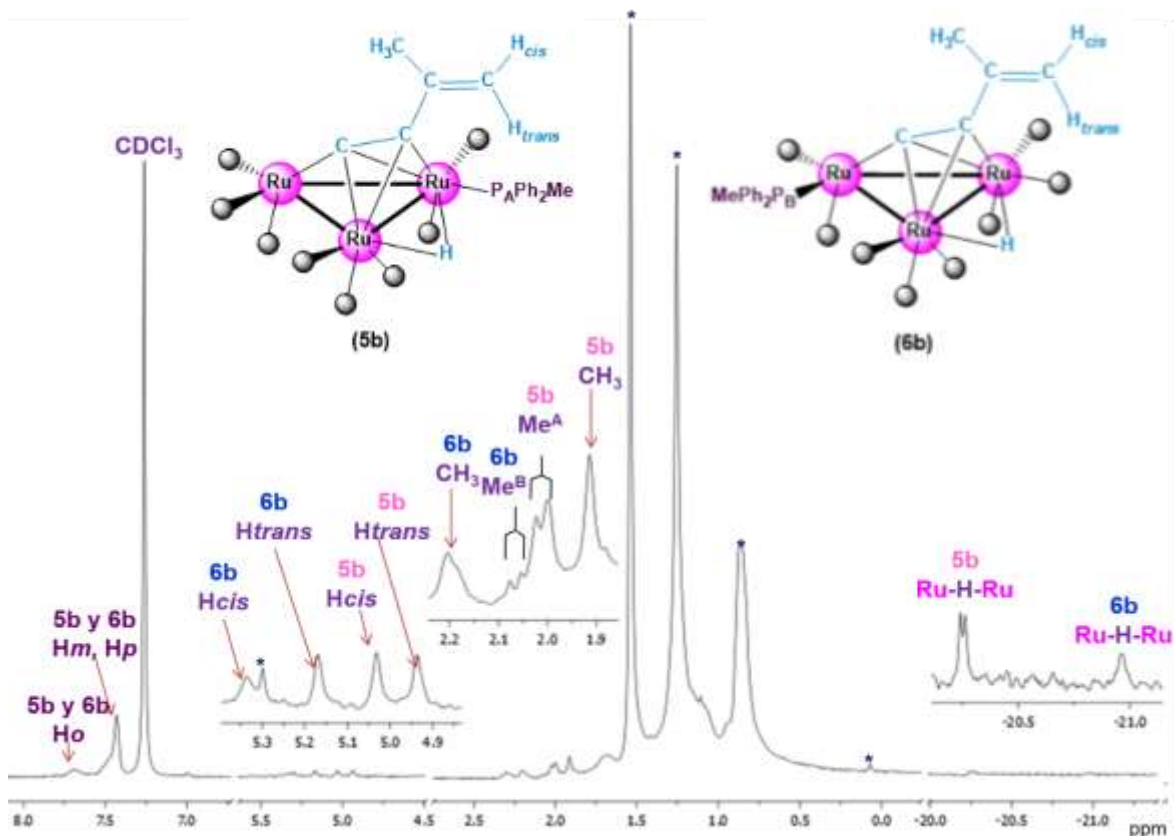


Figura 5.35. Espectro de RMN de ^1H de los compuestos **5b** y **6b** en CDCl_3 a t.a. *impurezas.

Para corroborar las asignaciones de los diferentes protones en la mezcla de compuestos **5b** y **6b** se realizó un experimento gCOSY con acoplamiento ^1H - ^1H , figura 5.36. Para el compuesto minoritario **6b** se observa la correlación entre la señal en 5.16 ppm que corresponde al hidrógeno en posición *trans* con la señal en 2.20 ppm del grupo CH_3 unido al enlace doble. También se observa una correlación entre la señal en 5.03 correspondiente al H_{cis} del compuesto mayoritario **5b** con la señal en 1.91 ppm del grupo CH_3 unido al enlace doble.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos **5b** y **6b** se observan dos señales simples que corresponden a los fósforos P_A en 14.3 ppm y P_B en 35.6 ppm (figura 5.37).

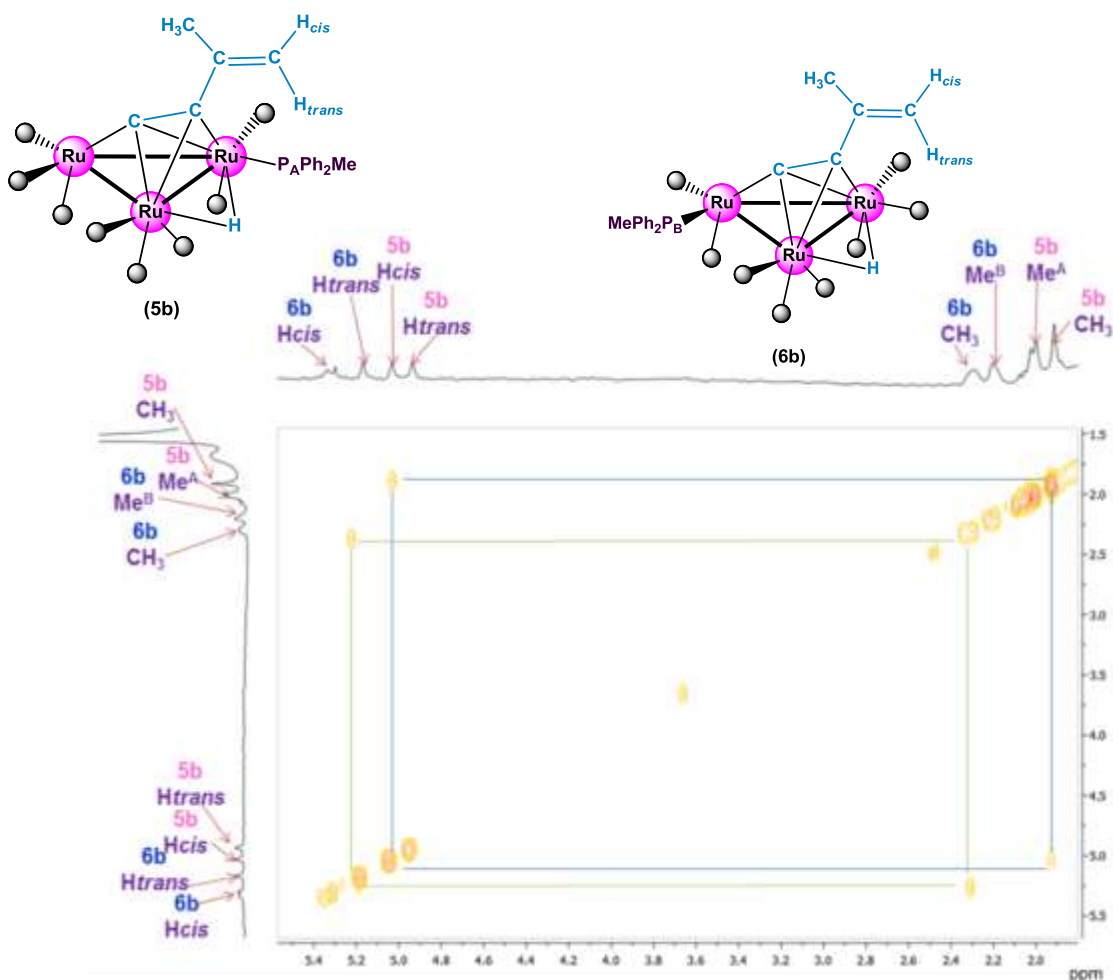


Figura 5.36. Espectro gCOSY de los compuestos **5b** y **6b** en CDCl_3 a t.a.
*Impurezas.

Asimismo, se llevaron a cabo irradiaciones selectivas heteronucleares de ^{31}P - ^1H figura 5.38, que confirman las asignaciones de las señales observadas en los espectros de ^{31}P y ^1H . En la figura 5.38a se muestra el espectro en la zona de hidruros de la mezcla de los compuestos **5b** y **6b**, en la figura 5.38b se muestra el espectro obtenido después de irradiar la señal de ^{31}P en 14.3 ppm, correspondiente al compuesto **5b**, en donde se observa que la señal en -20.25 ppm pierde el acoplamiento a dos enlaces $^2\text{J}^1\text{H}$ - ^{31}P , mientras que la figura 5.38c muestra el espectro al irradiar la señal de ^{31}P en 35.6 ppm correspondiente a **6b** en donde no se observa cambio alguno.

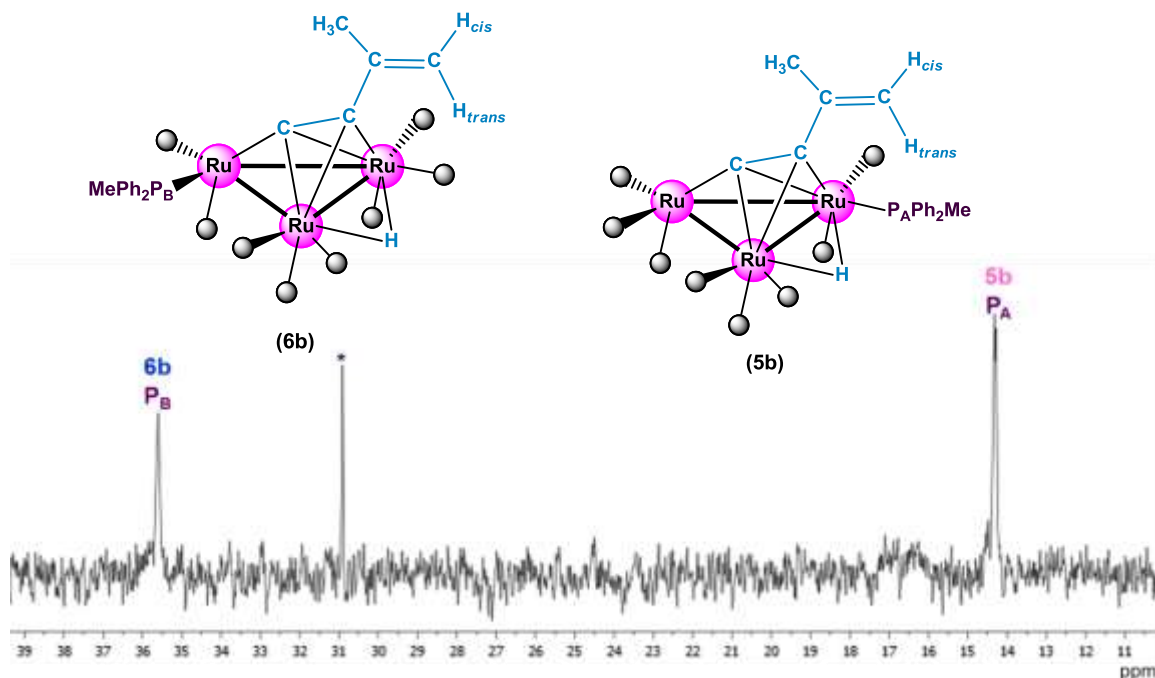


Figura 5.37. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **5b** y **6b** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

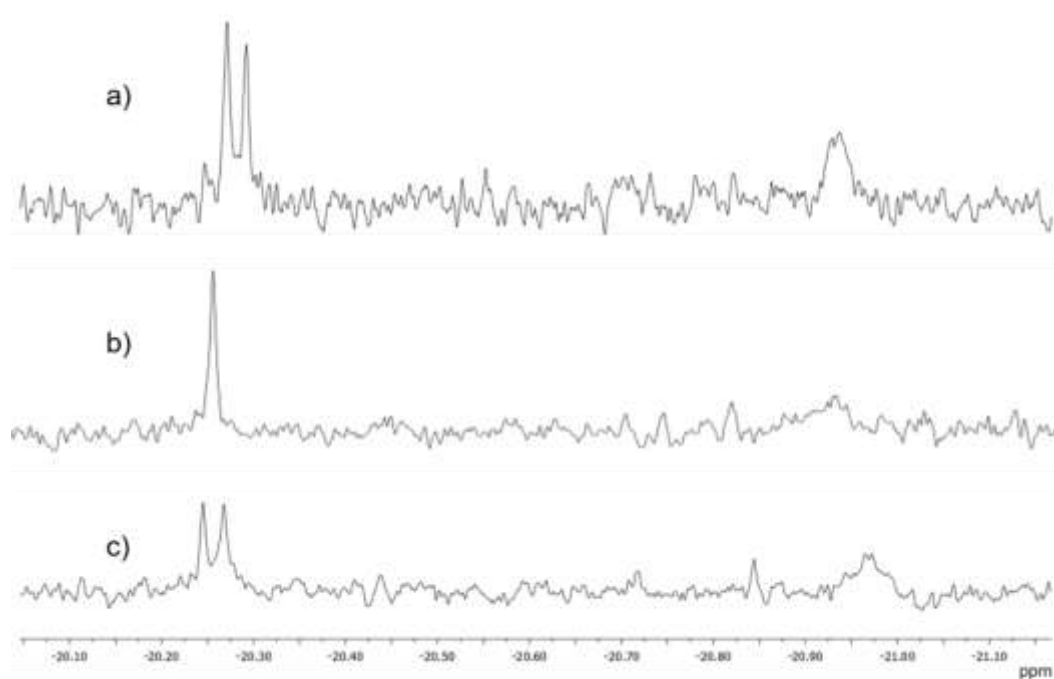


Figura 5.38. a) Espectro de ^1H del compuesto de los compuestos **5b** y **6b**. b) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=14.3$ ppm. c) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=35.6$ ppm. Poder de irradiación 23 dB.

En la tabla 5.12 se muestran los datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7b**.

En el espectro de ^1H del compuesto **7b** (figura 5.39) se observa una señal múltiple a frecuencias altas en 7.45 ppm que corresponde a los hidrógenos aromáticos de la fosfina. En 7.45 ppm se observa una señal doble que corresponde a H^1 , esta señal presenta un acoplamiento con el átomo de fósforo de la fosfina a tres enlaces de 15.7 Hz. También se observan dos señales en 5.22 y 4.82 ppm, cada señal integra para un protón correspondientes a los hidrógenos del fragmento CH_2 .

Tabla 5.12. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7b**.

^1H δ (ppm) y J (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)
7.45 (m, 10H, Ph)	
7.45 (d, 1H, H^1); $^3\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=15.7$	
5.22 (d, 1H, H_{Trans}); $^2\text{J}^1\text{H}-^1\text{H}=1.5$	
4.82 (dd, 1H, H_{Cis}); $^2\text{J}^1\text{H}-^1\text{H}=1.5$, $^4\text{J}^1\text{H}-^1\text{H}=1.1$	23.2 (s, P)
2.17 (d, 3H, Me); $^2\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=8.7$	
1.58 (d, 3H, CH_3); $^3\text{J}^1\text{H}-^1\text{H}=0.7$	

La señal en 5.22 ppm se observa como una señal doble por acoplamiento a dos enlaces con la señal del H_{Cis} con una constante de acoplamiento de 1.5 Hz. Mientras que las señal en 4.82 ppm se asigna al H_{Cis} y se observa como una señal doble por acoplamiento a dos enlaces con la señal H_{Trans} y a cuatro enlaces con

los átomos de hidrógeno del grupo metilo. En 2.17 ppm se puede observar una señal doble que corresponde al metilo de la fosfina y que tiene una constante de acoplamiento a dos enlaces de 8.7 Hz. Finalmente, a frecuencias bajas en 1.58 ppm se encuentra una señal doble que integra para tres protones y que se asigna al grupo metilo unido al doble enlace, con una constante de acoplamiento a tres enlaces de 0.7 Hz.

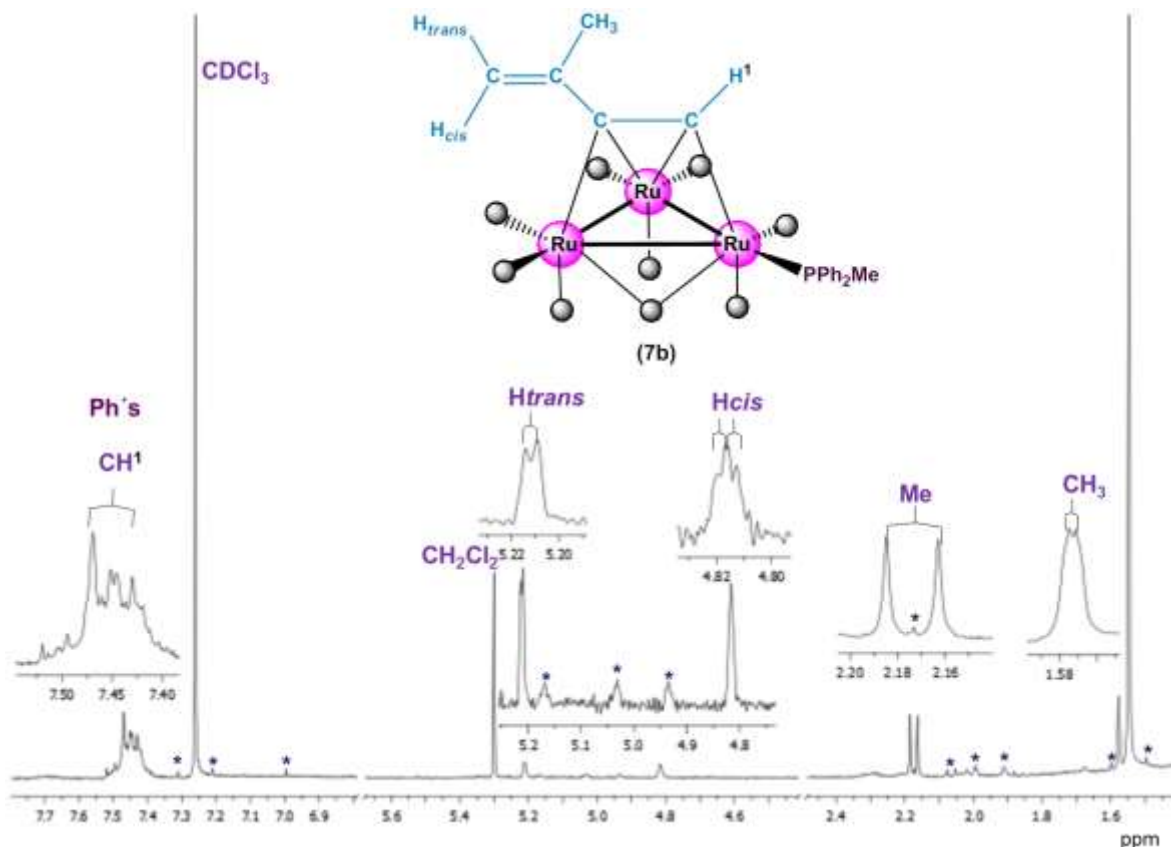


Figura 5.39. Espectro de RMN de 1H del compuesto **7b** en $CDCl_3$ a t.a.

*Impurezas.

En la figura 5.40 se muestra el experimento gCOSY, en donde se observaron los acoplamientos entre las señales de 1H en 5.22 ppm correspondiente al H_{trans} con las señales en 4.82 ppm del H_{cis} y en 1.58 ppm del CH_3 , también se observó un acoplamiento entre la señal del H_{cis} con el grupo CH_3 .

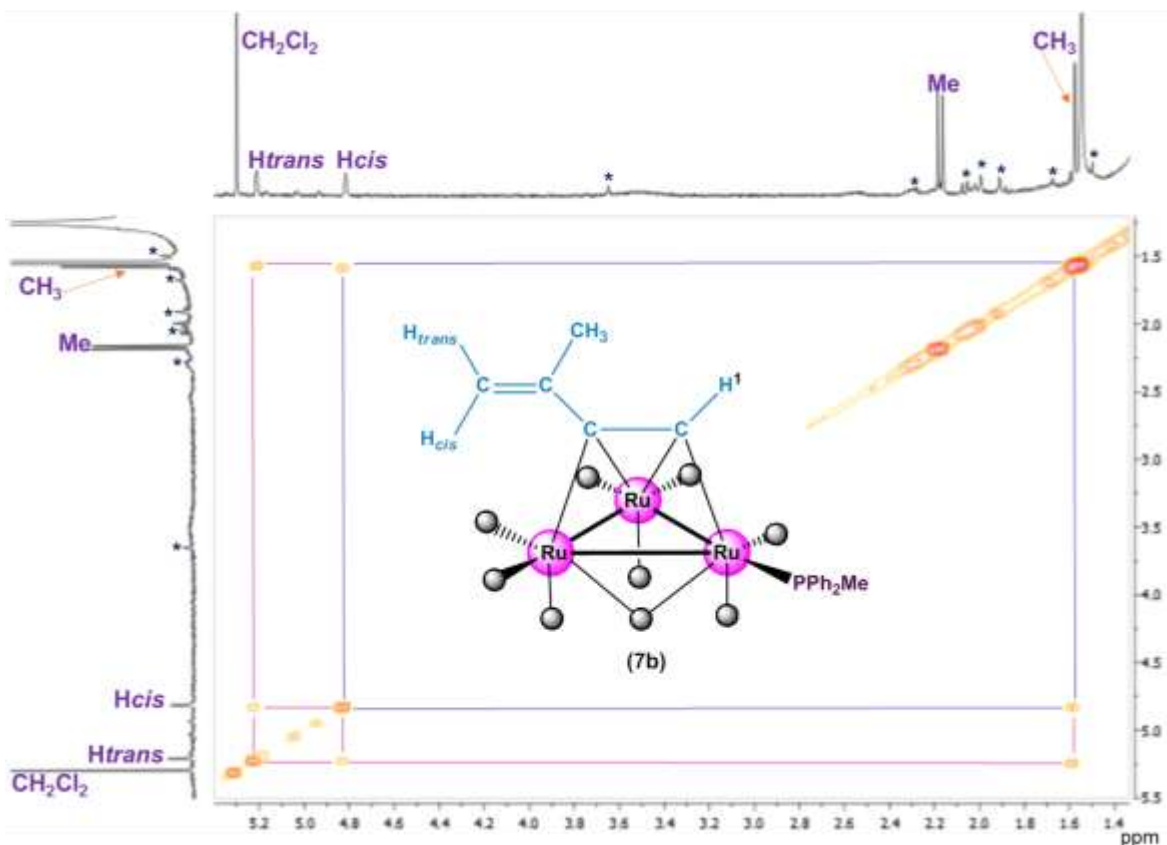


Figura 5.40. Espectro gCOSY del compuesto **7b** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7b** se observa una señal simple en 23.2 ppm, la cual se asignó al átomo de fósforo presente en el compuesto (figura 5.41).

Se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de $^{31}\text{P}-^1\text{H}$, figura 5.42, para confirmar la asignación de las señales observadas en los espectros de ^{31}P y ^1H . En la figura 5.42a se muestra el espectro de ^1H sin irradiar del compuesto **7b**, en la figura 5.42b se muestra el espectro obtenido después de irradiar la señal de ^{31}P en 23.2 ppm, en donde se observa que la señal en 2.17 ppm pierde el acoplamiento a dos enlaces $^2\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}$, también se observa que la señal en 7.45 ppm pierde el acoplamiento a tres enlaces $^3\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}$.

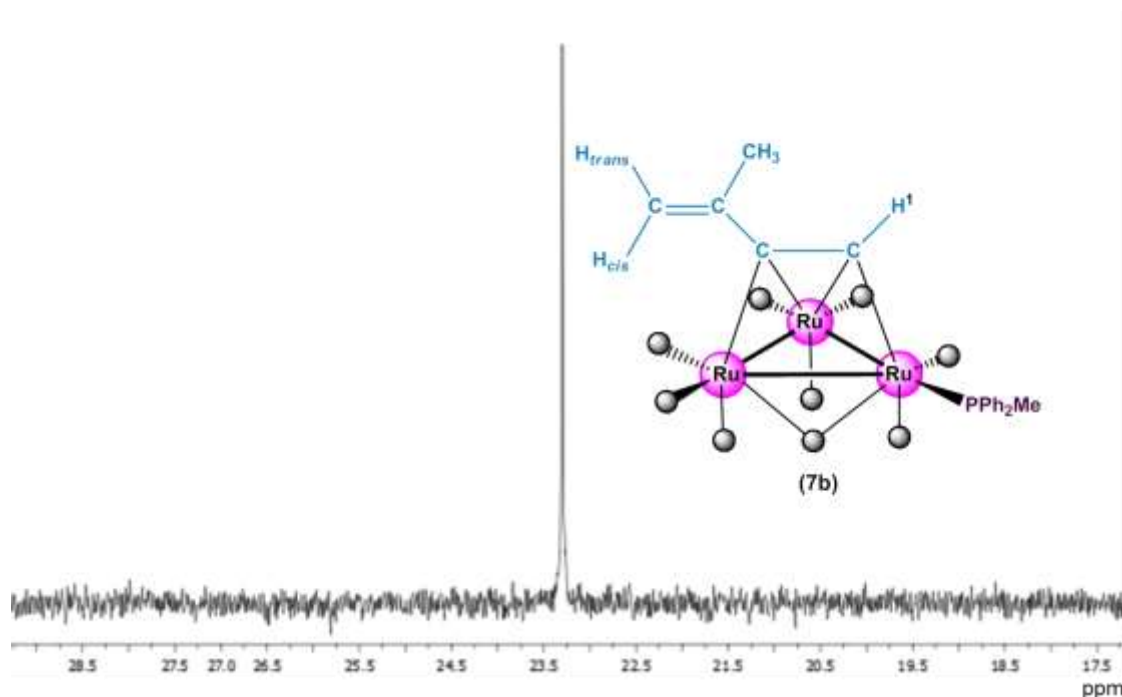


Figura 5.41. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **7b** en CDCl_3 a t.a.

*Impurezas.

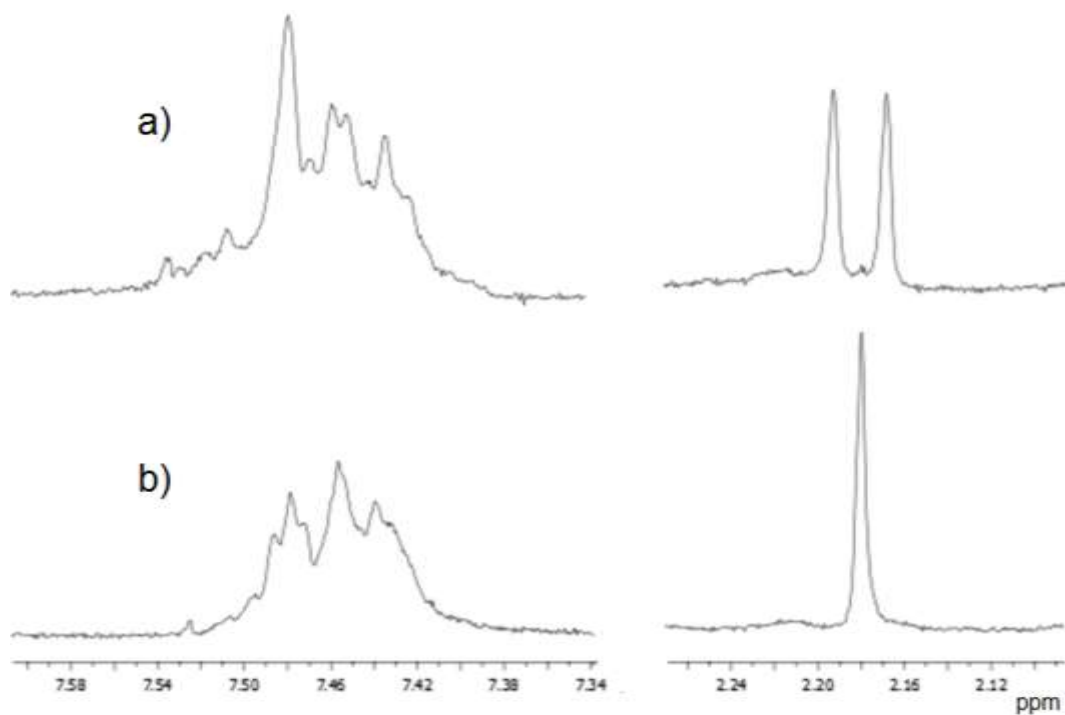


Figura 5.42. a) Espectro de ^1H en la zona de aromáticos y de metilos del compuesto del compuesto **7b**. b) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=23.2$ ppm. Poder de irradiación 23 dB.

En la tabla 5.13, se muestran los datos de RMN de ^1H del compuesto **8b**.

Tabla 5.13. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8b**

^1H δ (ppm) y J (Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)
7.83 (m, 2H, Ho^{B})	
7.61 (m, 2H, Ho^{B})	
7.48 (m, 3H, Ho^{A} , Hp^{A})	
7.38 (m, 10H, Hm^{B} , Hm^{A} , Hp^{B})	
7.35 (m, 3H, Ho^{A} , Hp^{A})	
5.00 (a, 1H, H_{cis})	35.8 (s,a, P_{B})
4.97 (a, 1H, H_{trans})	13.3 (s,a, P_{A})
2.30 (d, 3H, Me^{B}); $^2\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=8.9$	
1.96 (s, 3H, CH_3)	
1.94 (d, 3H, Me^{A}); $^2\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=8.2$	
-20.37 (dd, 1H, Ru-H-Ru); $^2\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=9.5$ $^3\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}=0.8$	

En la figura 5.43 se muestra el espectro de ^1H del compuesto **8b**, en donde se observan a frecuencias altas señales múltiples en 7.83, 7.61, 7.48, 7.38 y 7.35 ppm correspondientes a los Ho , Hm y Hp de los anillos aromáticos de la fosfina A y B. En 5.00 y 4.97 ppm se encuentran respectivamente las señales anchas correspondientes a los H_{cis} y H_{trans} del grupo CH_2 . En 2.30 ppm se encuentra una señal doble que integra para los tres protones del metilo en la fosfina B y que tiene

una constante de acoplamiento a dos enlaces ^1H - ^{31}P de 8.9 Hz. En 1.96 ppm se encuentra una señal simple que integra para tres protones y que corresponde al grupo CH_3 del fragmento olefínico.

En el espectro también puede observarse una señal doble en 1.94 ppm que corresponde al metilo de la fosfina A y que tiene una constante de acoplamiento ^1H - ^{31}P de 8.2 Hz. A frecuencias bajas, en la zona de hidruros se observa una señal doble de dobles en -20.37 ppm debido al acoplamiento con ^{31}P a dos y a tres enlaces con $^2J^1\text{H}$ - ^{31}P =9.5 y $^3J^1\text{H}$ - ^{31}P =0.8 Hz respectivamente, esta señal es asignada al hidruro metálico puente a los dos átomos de rutenio, proveniente de la ruptura del enlace C-H acetilénico.

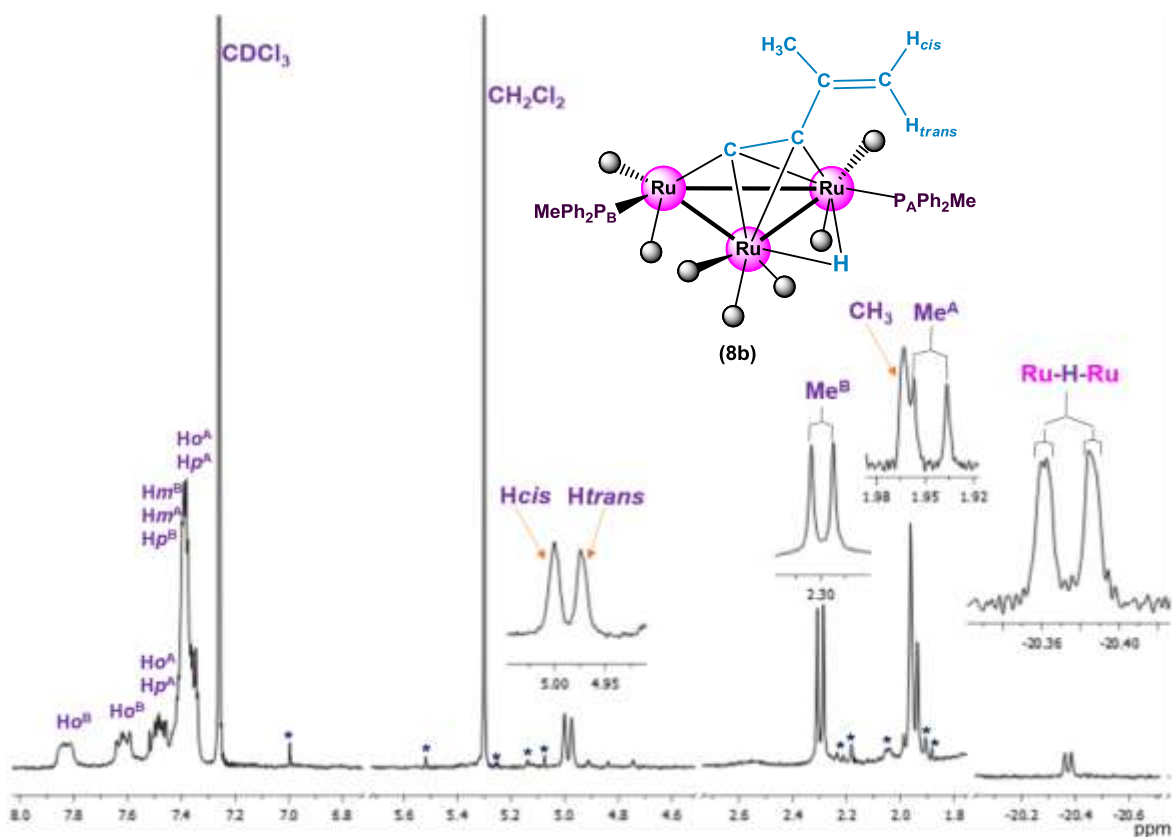


Figura 5.43. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8b** en CDCl_3 a t.a.

*Impurezas.

Un experimento en dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H permitió la asignación del grupo metilo de la fosfina al observar la correlación entre la señal en 5.00 ppm del H_{cis} con la señal en 1.95 ppm del metilo en la fosfina en **8b**.

El experimento de dos dimensiones NOESY ^1H - ^1H (figura 5.44) permitió la asignación de las señales correspondientes a los H_{cis} y H_{trans} al observar una correlación de la señal en 5.00 ppm del H_{cis} con las señales en 7.38 ppm del H_{m} de la fosfina A, con la señal en 4.97 ppm del H_{trans} y con la señal en 1.96 ppm del grupo CH_3 . En 2.30 ppm se presenta la correlación del metilo de la fosfina B con las señales en 7.83 y 7.61 ppm del H_{o} de la fosfina B y en 1.96 ppm del grupo CH_3 .

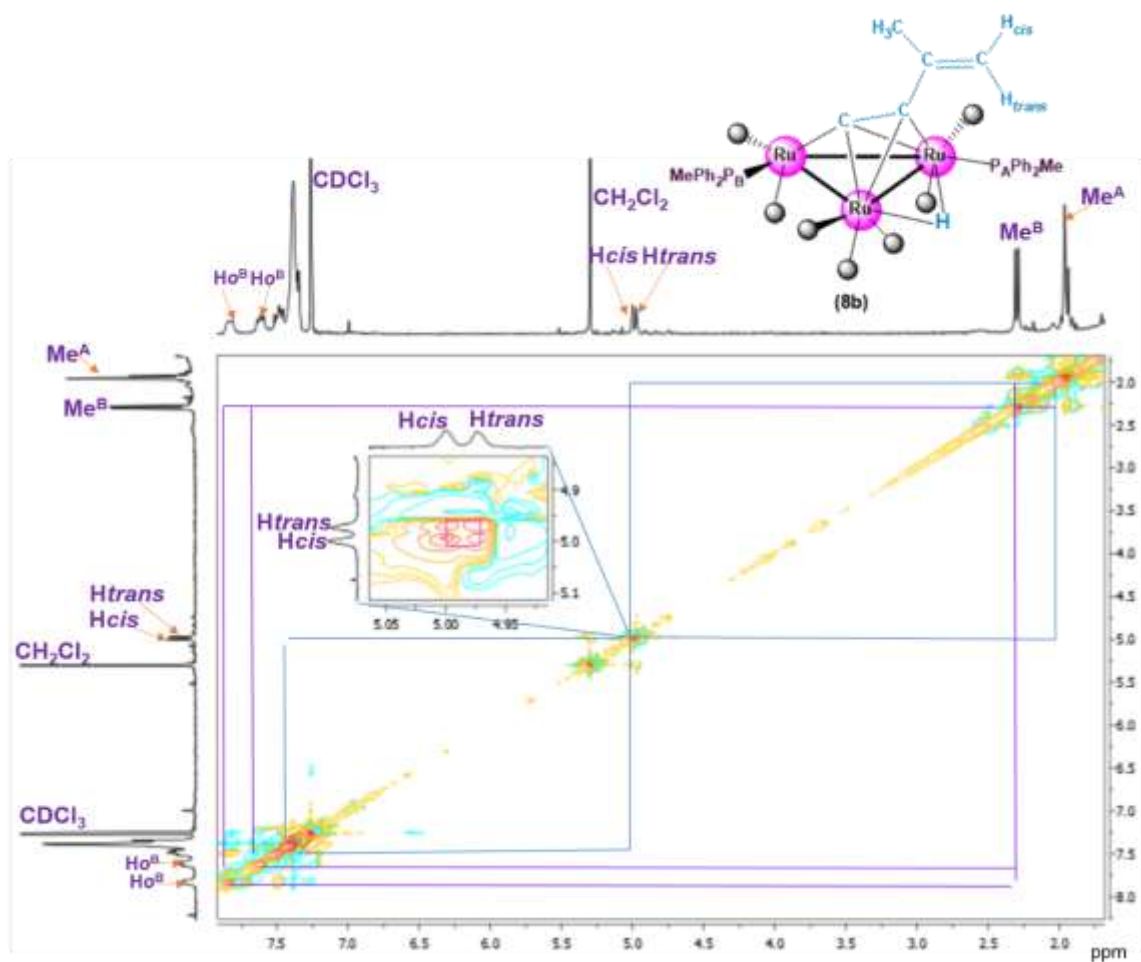


Figura 5.44. Espectro gNOESY del compuesto **8b** en CDCl_3 a t.a. *Impurezas.

En la figura 5.45 se muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8b** donde se observan dos señales anchas en 35.8 ppm que se asignó al P_B y en 13.3 ppm la señal asignada al P_A . Estos desplazamientos son muy parecidos a los fósforos de los compuestos **5b** y **6b**, lo cual concuerda con la asignación de los fósforos A y B en el compuesto **8b**.

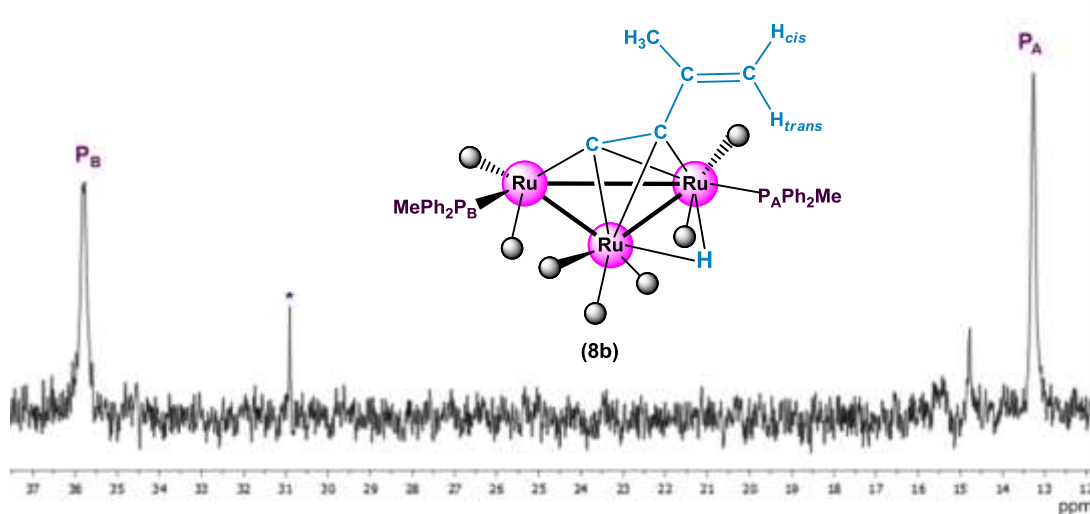


Figura 5.45. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8b** en CDCl_3 a t.a.
*Impurezas.

Se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ figura 5.46, para confirmar la asignación de las señales observadas en los espectros de ^{31}P y ^1H . En la figura 5.46a se muestra el espectro de ^1H en la zona de hidruros del compuesto **8b**, en la figura 5.46b se muestra el espectro obtenido después de irradiar la señal de ^{31}P en 13.3 ppm, en donde se observa que la señal en -20.37 ppm pierde el acoplamiento más grande, lo que indica que este fósforo es el que se encuentra a dos enlaces del hidruro, mientras que la figura 5.46c se muestra el espectro al irradiar la señal de ^{31}P en 35.8 ppm en donde se observa que se pierde el acoplamiento más pequeño, lo que indica que el fósforo se encuentra a tres enlaces del hidruro, confirmando así con la estructura propuesta para este compuesto.

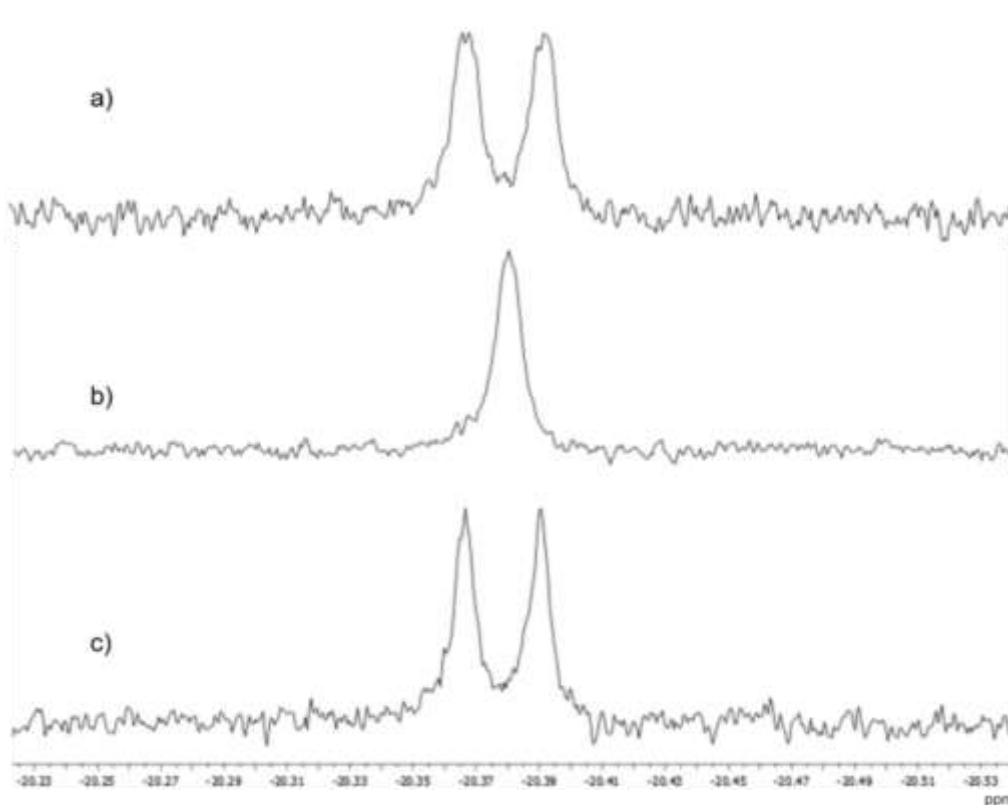


Figura 5.46. a) Espectro de ^1H en la zona de hidruros del compuesto **8b**. b) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=13.30$ ppm. c) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=35.80$ ppm. Poder de irradiación 23 dB.

En el espectro también se puede observar que al irradiar la señal en 35.8 ppm desaparece el acoplamiento del Me^{B} a dos enlaces $^2\text{J}^1\text{H}-^{31}\text{P}$, lo que indica que este P es el que se encuentra a dos enlaces de los hidruros pertenecientes al metilo de la PPh_2Me . Al irradiar la señal en 13.3 ppm se pierde el acoplamiento del Me^{A} a dos enlaces y del CH^3 a tres enlaces, lo que indica que este P es el que se encuentra a dos enlaces de los hidruros pertenecientes al metilo de la PPh_2Me , pero que también se encuentra cerca del grupo metilo del fragmento olefínico (figura 5.47). Lo cual concuerda con la estructura propuesta para el compuesto **8b**.

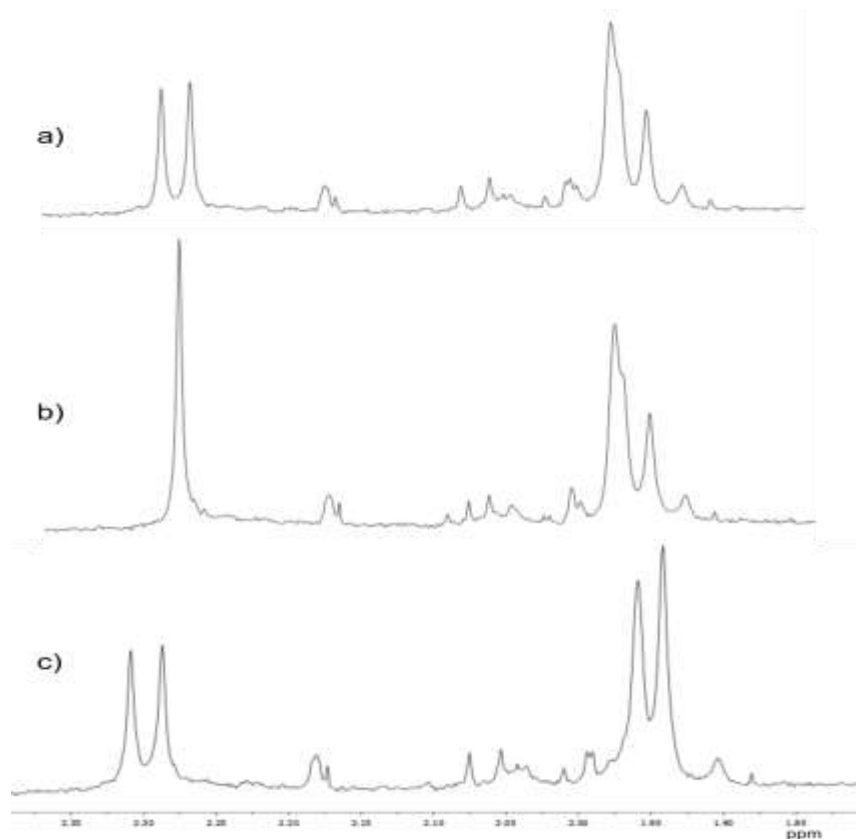


Figura 5.47. a) Espectro de ^1H en la zona de metilos del compuesto **8a**. b) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=13.30$ ppm. c) Espectro irradiado en ^{31}P , $\delta=35.80$ ppm. Poder de irradiación 23 dB.

5.5 Análisis estructural de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (4a**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\parallel)\text{-HCCC=CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (**8a**).**

La estructura de los compuestos **4a**, **7a** y **8a** en estado sólido fueron determinadas mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. En las tablas 5.14 y 5.15 se muestran las distancias y ángulos de enlace más importantes para los compuestos **4a**, **7a** y **8a** respectivamente. En la figura 5.48, se muestra la estructura del compuesto **4a** en la cual se puede observar la coordinación del ligante acetiluro, proveniente del 1-etinilciclohexeno, a través de los átomos C(1) y C(2) de forma $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)$ perpendicular hacia el cúmulo trinuclear de rutenio. En la

estructura también se puede observar un hidruro puente coordinado a los átomos de rutenio Ru(1) y Ru(2). La distancia de enlace Ru(1)-Ru(2) con un valor de 2.7909(3) Å es la más corta de las tres distancias Ru-Ru, debido a que estos átomos de rutenio se encuentran coordinados tanto por el ligante hidruro puente como por el fragmento acetilénico, que a su vez está coordinado mediante dos enlaces de tipo π a los átomos metálicos, C(1)/C(2)-Ru(1) y C(1)/C(2)-Ru(2). El anillo del fragmento ciclohexenil presenta dos conformaciones, una de sobre y otra plana, las cuales se encuentran presentes al 50% cada una en la estructura cristalina.

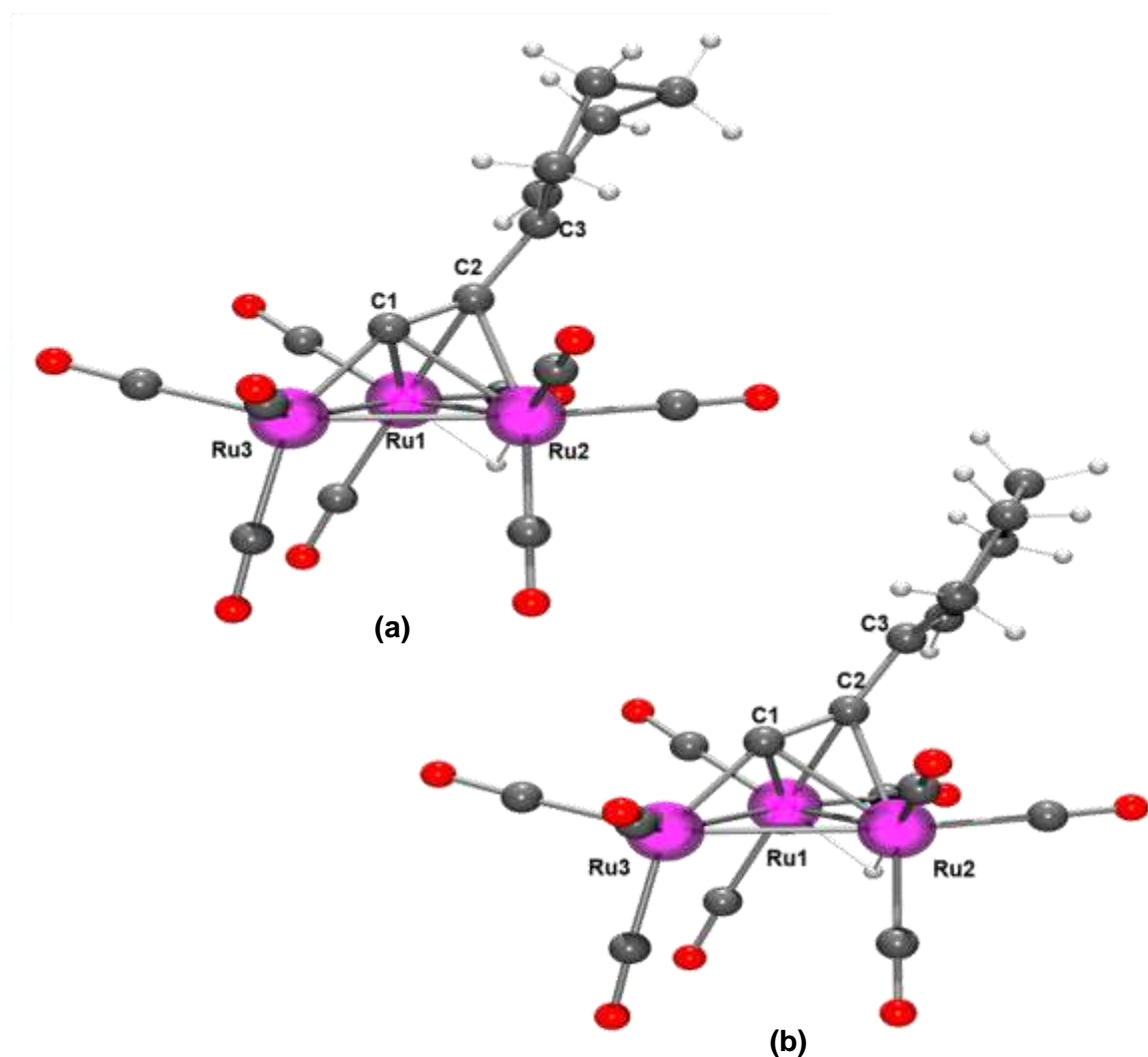


Figura 5.48. Estructura de Rayos X de **4a**. a) conformación de sobre del grupo ciclohexenil y b) conformación plana del grupo ciclohexenil

La estructura molecular del compuesto **7a**, figura 5.49, muestra que el ligante acetilénico, 1-etinilciclohexeno se encuentra coordinado de forma $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\parallel\text{)}$, paralela al enlace Ru(1)–Ru(3), en este mismo enlace se encuentra coordinado un grupo carbonilo puente. Asimismo, se confirma estructuralmente la coordinación del ligante PPh₃ al átomo de rutenio Ru(1) que también tiene enlazado al C(1) (grupo C-H del ligante enino). La distancia de enlace Ru(1)-Ru(3), con un valor de 2.8446(5) Å, es la distancia más larga de las tres distancias M-M, debido a que estos átomos de rutenio están puenteados tanto por un grupo $\mu\text{-CO}$ como por el fragmento acetilénico, que en este compuesto está coordinado a través de dos enlaces de tipo σ , C(1)-Ru(1) y C(2)-Ru(2).

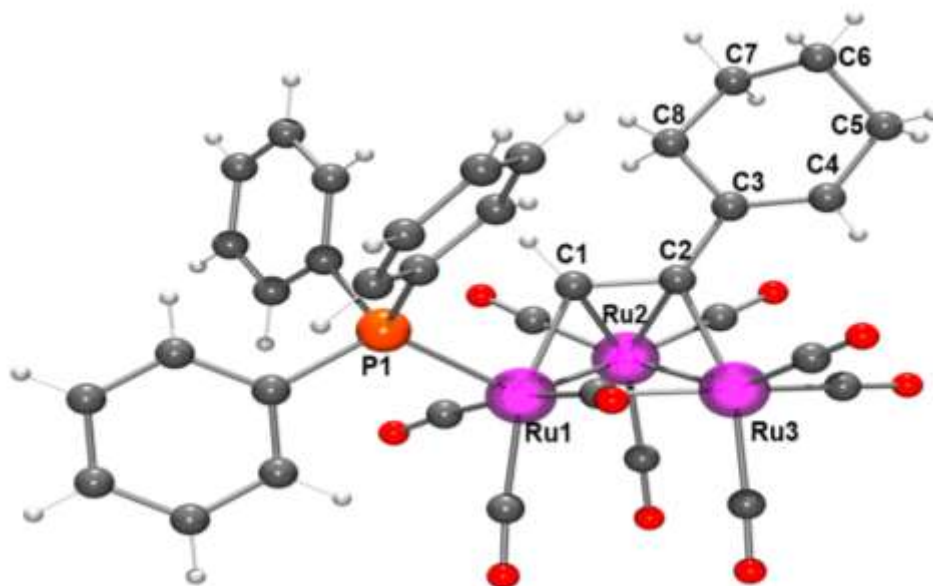


Figura 5.49. Estructura de Rayos X de **7a**.

La estructura molecular del compuesto **8a** en estado sólido, se muestra en la figura 5.50, en donde se puede observar la coordinación del acetiluro proveniente del 1-etinilciclohexeno, a través de los átomos C(1) y C(2), de forma $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)}$ perpendicular hacia el cúmulo trinuclear de rutenio. En la estructura también se puede observar el hidruro puente entre los átomos de rutenio Ru(1) y Ru(2), además de la coordinación de dos ligantes trifenilfosfina, uno de ellos coordinados

al átomo de Ru(1) que contiene al hidruro puente y al ligante acetiluro coordinado de forma π , mientras que la segunda fosfina se encuentra coordinada a través del átomo de fósforo P(2) al átomo de Ru(3) que no tiene hidruro coordinado y tiene al C(1) del acetiluro coordinado de forma σ .

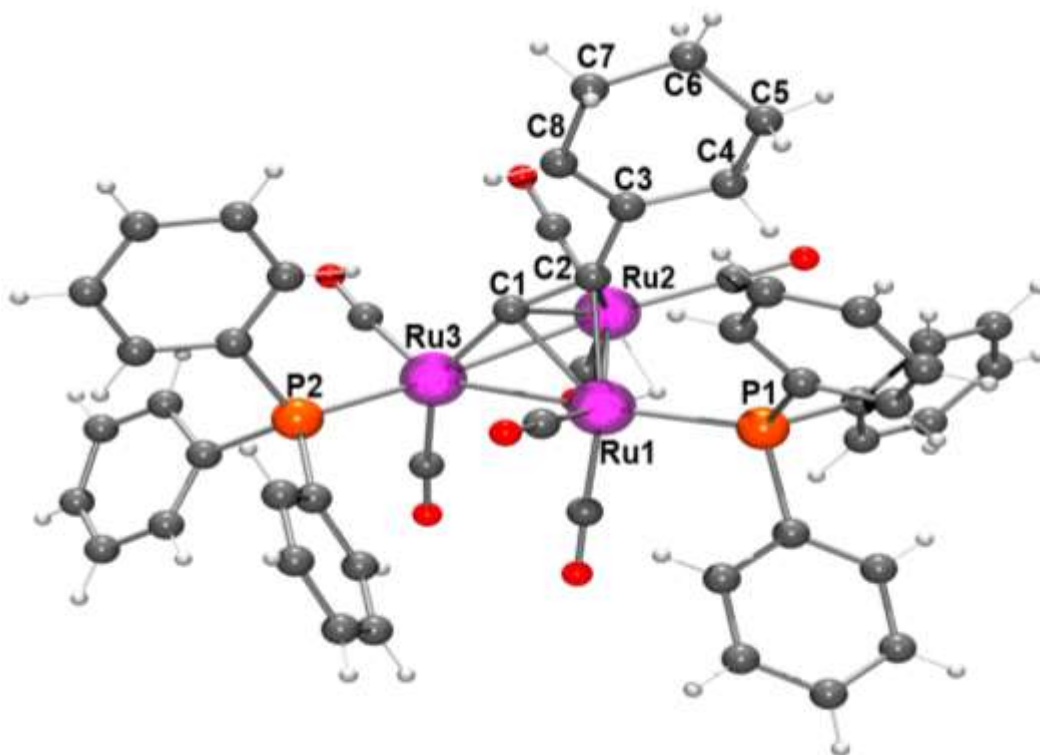


Figura 5.50. Estructura de Rayos X de **8a**.

Es importante comentar que el ángulo diedro entre los átomos de P(1)-Ru(1)-Ru(3)-P(2) es de 165.07° , en donde el átomo de P(1) se encuentra localizado en el plano formado por los centros metálicos Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) y el átomo de P(2) se encuentra por arriba de ese plano a una distancia de 0.557 \AA y con un ángulo Ru(1)-Ru(2)-P(2) 161.32° . Asimismo, la distancia de enlace más larga es la distancia Ru(3)-Ru(1) con un valor de $2.8639(5) \text{ \AA}$, debido a la coordinación de los átomos de fósforo a estos centros metálicos.

Tabla 5.14. Distancias de enlace de los compuestos **4a**, **7a** y **8a**.

Enlace	Distancias de enlace (Å)		
	4a	7a	8a
Ru(1)-Ru(2)	2.7909(3)	2.7538(5)	2.8090(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.7967(3)	2.6994(5)	2.8106(6)
Ru(3)-Ru(1)	2.8265(3)	2.8446(5)	2.8639(5)
C(1)-Ru(1)	2.203(2)	2.108(4)	2.163(5)
C(1)-Ru(2)	2.200(2)	2.192(4)	2.226(5)
C(1)-Ru(3)	1.946(2)		1.946(5)
C(2)-Ru(1)	2.233(2)		2.256(5)
C(2)-Ru(2)	2.290(2)	2.283(4)	2.251(6)
C(2)-Ru(3)		2.100(4)	
C(1)-C(2)	1.303(4)	1.404(6)	1.322(8)
C(2)-C(3)	1.507(6)	1.489(5)	1.464(8)
Ru(1)-P(1)		2.3713(11)	2.3675(13)
Ru(3)-P(2)			2.3277(14)

Tabla 5.15. Ángulos de enlace de los compuestos **4a**, **7a** y **8a**.

Enlace	Ángulos de enlace (°)		
	4a	7a	8a
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	60.777(7)	62.875(13)	61.277(14)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.509(7)	59.497(13)	59.335(14)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.714(7)	57.628(12)	59.388(14)
C(1)-C(2)-C(3)	143.7(3)	122.7(4)	139.2(6)
C(1)-C(2)-Ru(1)	71.65(14)		68.8(3)
C(1)-C(2)-Ru(2)	69.37(14)	68.2(2)	71.8(3)
C(1)-C(2)-Ru(3)		107.1(3)	
C(2)-C(1)-Ru(1)		112.8(3)	
C(2)-C(1)-Ru(2)	76.96(14)	75.3(2)	73.9(3)
C(2)-C(1)-Ru(3)	154.9(2)		155.3(4)
C(1)-Ru(2)-Ru(3)		70.40(12)	
C(2)-Ru(2)-Ru(1)		71.02(10)	
C(11)-Ru(1)-Ru(3)		59.17(16)	
C(11)-Ru(3)-Ru(1)		42.38(13)	
C(1)-Ru(1)-P(1)		88.42(11)	
C(2)-Ru(3)-P(1)			102.08(15)
Ru(3)-C(1)-Ru(2)	84.60(9)		84.42(19)
Ru(2)-C(2)-Ru(1)	76.19(7)		77.10(18)
Ru(1)-C(11)-Ru(3)		78.45(19)	
Ru(2)-Ru(1)-P(1)		131.98(3)	110.48(4)
Ru(3)-Ru(1)-P(1)		137.61(3)	168.49(4)
Ru(1)-Ru(3)-P(2)			107.71(4)
Ru(2)-Ru(3)-P(2)			161.32(4)

Por otro lado, las distancias de enlace C(1)-C(2) para los tres compuestos con valores de 1.303(4), 1.404(6) y 1.322(8) Å para **4a**, **7a** y **8a** respectivamente reflejan las formas de coordinación del ligante insaturado, de tipo acetiluro para **4a** y **8a** más cortas que las del tipo acetilénico en **7a**.

Los compuestos de tipo acetiluro **4a** y **8a** tiene un ángulo C(1)-C(2)-C(3) con valores de 143.7(3) y 139.2(6)° respectivamente, lo cual implica que el ángulo para **8a** es menor debido a la presencia del ligante trifenilfosfina coordinado al átomo de Ru(1), ocasionando que el ángulo sea más pequeño, por impedimento estérico entre el grupo ciclohexenil y los anillos aromáticos de la trifenilfosfina. El ángulo C(2)-C(1)-Ru(3) es similar en ambos compuestos.

La suma de los ángulos de enlace Ru(3)-Ru(2)-Ru(1), Ru(2)-Ru(3)-Ru(1) y Ru(2)-Ru(1)-Ru(3) en los compuestos **4a**, **7a** y **8a** es igual a 180° lo cual determina la geometría triangular que adopta el cúmulo metálico en la esfera de coordinación.

Las distancias de enlace Ru(1)-P(1) para **7a** y **8a** son similares con valores de 2.3713(11) y 2.3675(13) Å respectivamente, mientras que la distancia Ru(3)-P(2) de 2.3277(14) Å es más corta lo cual podría ser explicado debido a que existe una interacción más fuerte entre el C(1) y el átomo de Ru(3) con una distancia de enlace 1.946(5) Å, enlace de tipo σ , que en el compuesto **7a**, con una distancia de enlace C(1)-Ru(1) de 2.108(4). Asimismo, el ángulo de enlace C(1)-Ru(1)-P(1) en **7a**, de 88.42(11)°, es menor que el ángulo similar C(2)-Ru(3)-P(1) en **8a** con un valor de 102.08(15)°, lo que está en concordancia con el menor valor de la distancia de enlace Ru(3)-P(2) en **8a**.

5.6 Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

A continuación se presentan los resultados correspondientes a las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración.

Las pruebas se realizaron en un reactor por lotes para controlar las condiciones de la reacción catalítica. Los parámetros a evaluar fueron temperatura, presión y tiempo, las modificaciones de estos parámetros se hacen con el fin de incrementar la conversión en la reacción. En la primera y segunda prueba se analiza la influencia del líquido iónico cloruro de 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio [PrenImMe][Cl] ^[43] en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, empleando al cúmulo metálico **4a** como catalizador. En la segunda y tercera prueba se analiza la influencia del cúmulo metálico como catalizador en ausencia del líquido iónico en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

5.6.1 Prueba 1. HDS de DBT empleando el catalizador **4a** y líquido iónico.

En la primera prueba se colocaron 3.96 mg (0.006 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 38 mL de heptano con 0.110 mg (0.6 mmol) de dibenzotiofeno DBT, utilizando una relación sustrato:catalizador [100:1 mol:mol] y 2 mL del líquido iónico cloruro de 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio [PrenImMe][Cl] utilizando un rango de temperatura de 80° a 100 °C durante ocho horas tomando muestras cada 30 minutos durante las primeras seis horas y, cada hora durante las últimas dos horas. Las condiciones de reacción se presentan en la figura 5.51.

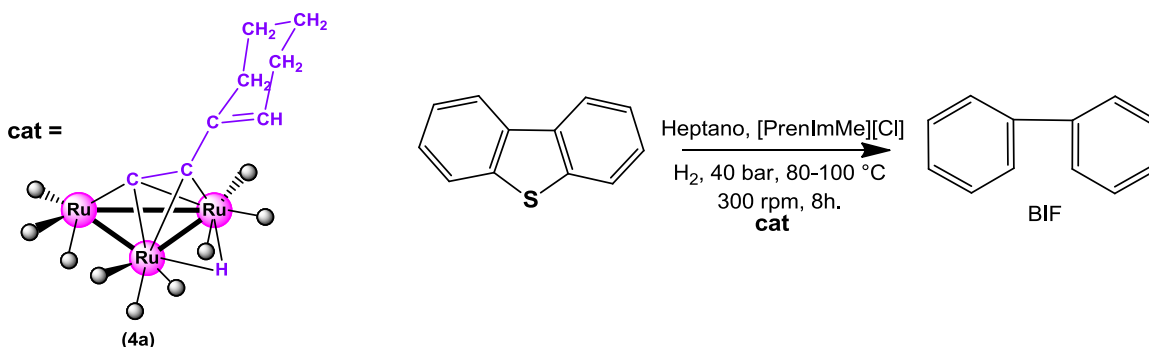


Figura 5.51. Esquema de reacción de la prueba 1.

Posteriormente, las muestras se analizaron en el cromatógrafo de gases donde se obtuvo el porcentaje de conversión de DBT y el porcentaje de formación de bifenilo (BIF), el cual es prácticamente el único producto que se genera por la desulfuración del DBT.

En el gráfico 5.1, se muestra el porcentaje de conversión de DBT, en donde se puede observar que conforme el tiempo transcurre el porcentaje de conversión aumenta. El porcentaje de conversión máximo observado fue de 3.7%. Las condiciones de reacción de la prueba 1 se resumen en la tabla 5.16 y la relación temperatura-tiempo en la tabla 5.17.

Tabla 5.16. Condiciones de reacción de la prueba 1.

CONDICIONES	
DBT/Ru	100:1 mol:mol
IL (mL)	2
Heptano (mL)	38
Temperatura (°C)	80-100
Tiempo (h)	8

Gráfica 5.1. Conversión de DBT después de 8 h de reacción.

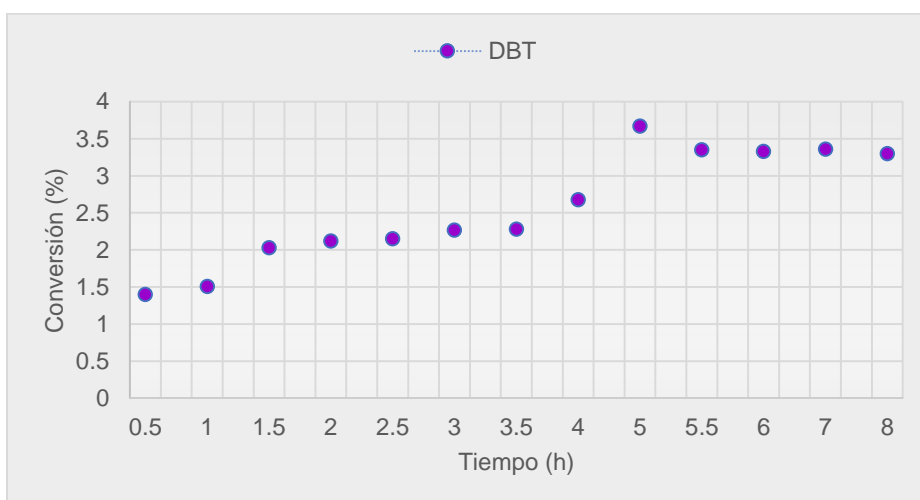


Tabla 5.17. Relación temperatura-tiempo de la prueba 1.

T (°C)	Tiempo (h)	T (°C)	Tiempo (h)	T (°C)	Tiempo (h)
					0.5
	0.5		0.5		1.0
80	1.0	90	1.0	100	1.5
	1.5		1.5		2.0
	2.0		2.0		3.0
					4.0

Para la prueba 1 se observó la formación de una especie, compuesto X, durante las primeras cuatro horas de reacción, no fue posible caracterizar a este compuesto para llevar a cabo una propuesta estructural. En un porcentaje muy bajo de formación, se observa al bifenilo el cual va incrementando conforme avanza el tiempo de reacción. Para esta prueba, el porcentaje de formación máximo observado para el bifenilo fue de 0.18%.

5.6.2 Prueba 2. HDS de DBT empleando el catalizador 4a en ausencia del líquido iónico.

En la segunda prueba se colocaron 3.96 mg (0.006 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 40 mL de heptano con 0.110 mg (0.6 mmol) de dibenzotiofeno DBT, utilizando una relación sustrato:catalizador [100:1 mol:mol]. Se trabajó con un rango de temperatura de 60° a 80 °C durante seis horas tomando muestras cada 30 minutos para posteriormente ser analizadas mediante cromatografía de gases.

Las condiciones de reacción de la prueba 2 se resumen en la tabla 5.18 y se representan en la figura 5.52.

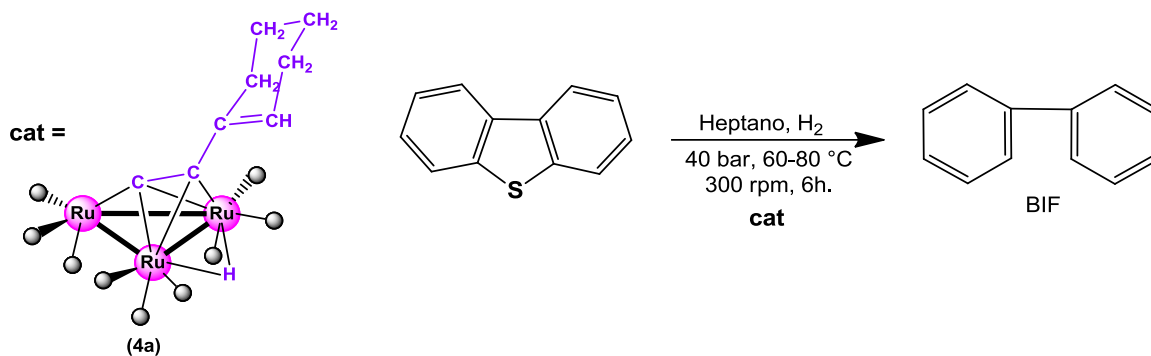


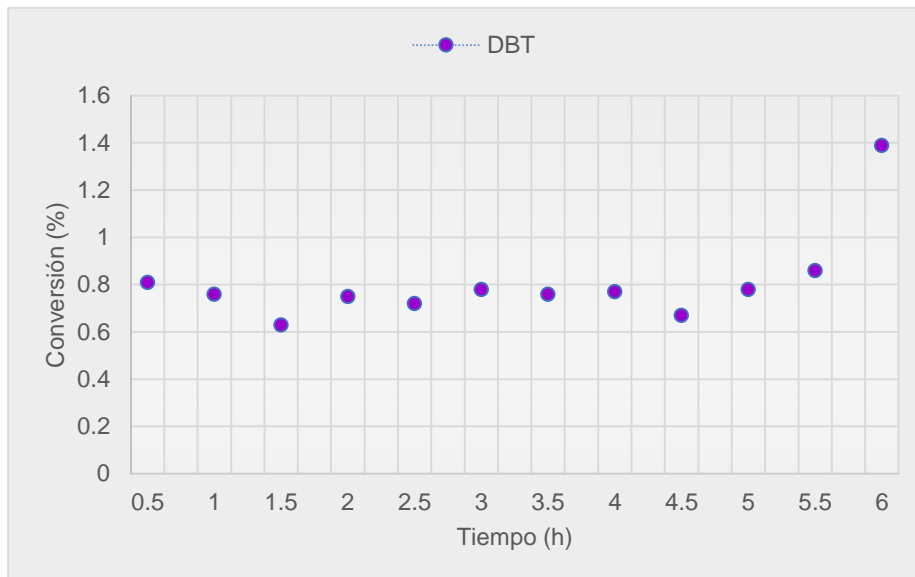
Figura 5.52. Esquema de reacción de la prueba 2.

Tabla 5.18. Condiciones de reacción de la prueba 2.

CONDICIONES	
DBT/Ru	100:1 mol:mol
Heptano (mL)	40
Temperatura (°C)	60-80
Tiempo (h)	6

En la gráfica 5.2, se muestra el porcentaje de conversión de DBT, donde se puede observar que conforme el tiempo transcurre el porcentaje de conversión aumenta. Para esta prueba, el porcentaje de conversión máximo observado es de 1.39%. En comparación con la prueba 1, se observa que el porcentaje de conversión de DBT disminuye sin líquido iónico, por lo que puede decirse que la presencia de líquido iónico aumenta el porcentaje de conversión con respecto a las pruebas donde solo está presente el heptano como disolvente.

Gráfica 5.2. Conversión de DBT después de 6 h de reacción.



Para esta prueba, el porcentaje de formación máximo observado para el bifenilo también fue de 0.18%.

La relación temperatura-tiempo de la prueba 2 se resume en la tabla 5.19.

Tabla 5.19. Relación temperatura-tiempo de la prueba 2.

T (°C)	Tiempo (h)	T (°C)	Tiempo (h)	T (°C)	Tiempo (h)
60	0.5	70	0.5	80	0.5
	1.0		1.0		1.0
	1.5		1.5		1.5
	2.0		2.0		2.0

5.6.3 Prueba 3. HDS de DBT empleando el catalizador 4b en ausencia del líquido iónico.

En la tercer prueba se colocaron 3.96 mg (0.006 mmol) del compuesto **4b** disuelto en 40 mL de heptano con 0.110 mg (0.6 mmol) de dibenzotiofeno DBT, utilizando una relación sustrato:catalizador [100:1 mol:mol] sin líquido iónico. Se trabajó con

un rango de temperatura de 60° a 80 °C durante seis horas tomando muestras cada 30 minutos para posteriormente ser analizadas mediante cromatografía de gases.

Las condiciones de reacción de la prueba 3 se resumen en la tabla 5.20 y se representan en la figura 5.53. En el gráfico 5.3, se muestra el porcentaje de conversión de DBT, donde se puede observar que conforme el tiempo transcurre el porcentaje de conversión aumenta. Para esta prueba, el porcentaje de conversión máximo observado es de 1.46%. En comparación con la prueba 2 que emplea el catalizador **4a** sin líquido iónico puede decirse que los porcentajes de conversión son muy similares aunque se emplearon catalizadores diferentes.

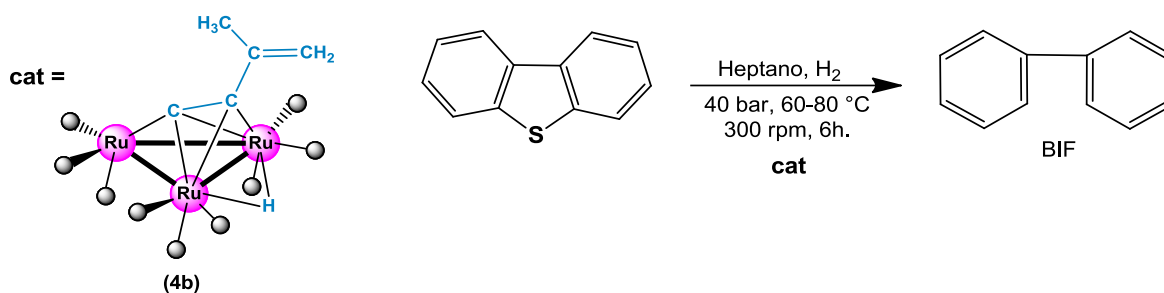


Figura 5.53. Esquema de reacción de la prueba 3.

Tabla 5.20. Condiciones de reacción de la prueba 3.

CONDICIONES	
DBT/Ru	100:1 mol:mol
Heptano (mL)	40
Temperatura (°C)	60-80
Tiempo (h)	6

La relación temperatura-tiempo de la prueba 3 se resume en la tabla 5.21.

Para esta prueba, el porcentaje de formación máximo observado para el bifenilo fue de 0.18% igual que en las dos primeras pruebas.

Gráfica 5.3. Conversión de DBT después de 6 h de reacción.

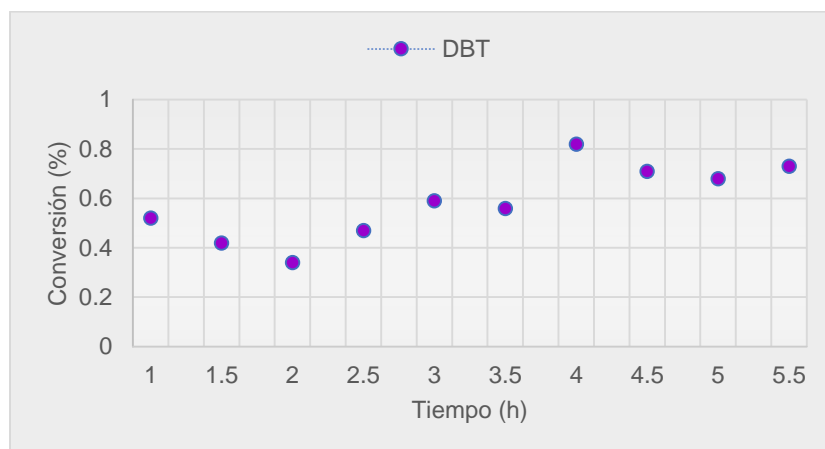


Tabla 5.21. Relación temperatura-tiempo de la prueba 3.

T (°C)	Tiempo (h)	T (°C)	Tiempo (h)	T (°C)	Tiempo (h)
60	0.5	70	0.5	80	0.5
	1.0		1.0		1.0
	1.5		1.5		1.5
	2.0		2.0		2.0

Con base en el bajo porcentaje de conversión de DBT y de formación de BIF obtenido en las pruebas anteriores, es posible que el proceso de hidrodesulfuración no se está llevando a cabo por completo. Esto es posiblemente debido a que la hidrogenación afecta también al fragmento orgánico que se encuentra unido al cúmulo metálico, lo cual tiene como consecuencia que ese fragmento se hidrogene produciendo un compuesto orgánico saturado que se descoordina del fragmento metálico; sin embargo, no fue posible asociar el pico de retención observado en el cromatograma con un compuesto orgánico conocido,

como hexano, octano, o ciclohexano que fueron algunas de las especies con las que se comparó. El resultado de que la hidrogenación afecte al ligante enino significa que el cúmulo metálico interacciona con el sustrato y deja de catalizar la reacción de HDS, lo que da como resultado que se tengan porcentajes tan bajos de conversión de DBT.

También se puede observar que en presencia del líquido iónico, el porcentaje de conversión de DBT es mucho mayor en comparación con el porcentaje obtenido empleando únicamente heptano como disolvente, lo cuál puede ser debido a un efecto de protección por parte del líquido iónico hacia el catalizador impidiendo que reaccione desde el inicio de la reacción con el sustrato y se desactive.

6. CONCLUSIONES

- ◆ La reacción entre el compuesto **3a** y la trifenilfosfina (PPh₃) da lugar a la formación de los compuestos **5a-8a**, en los cuales se llevan a cabo reacciones de sustitución de grupos carbonilo por el ligante PPh₃, además de un rearrreglo en la coordinación del acetileno a acetiluro el cual tiene un hidruro metálico puente a dos átomos de rutenio.
- ◆ La reacción entre el compuesto **3b** y la difenilmetilfosfina (PPh₂Me) da lugar a la formación de los compuestos **5b-8b**, los cuales son compuestos análogos a los cuatro compuestos obtenidos de la reacción de **3a** con la PPh₃.
- ◆ Se llevó a cabo la caracterización estructural en solución de los compuestos obtenidos **3a-8a** mediante IR, RMN de ¹H, ¹³C{¹H} en una y dos dimensiones, y RMN de ³¹P{¹H}, lo cual permitió determinar las estructuras de los compuestos. La caracterización de los compuestos **5b-8b** solo fue posible mediante IR y RMN de ¹H y ³¹P{¹H} debido al bajo rendimiento en que estos compuestos se obtuvieron.
- ◆ Fue posible determinar la estructura molecular en estado sólido de los compuestos **4a**, **7a** y **8a** por difracción de rayos X de monocristal, lo cual permitió confirmar las formas de coordinación paralela y perpendicular de los ligandos enino 1-etinilciclohexeno y 2-metil-1-buten-3-ino en estas especies.
- ◆ Al realizar las pruebas catalíticas del proceso de HDS de DBT empleando como catalizadores a los cúmulos **4a** y **4b** y al líquido iónico cloruro de 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio [PrenImMe][Cl] (únicamente con el cúmulo **4a**), se determinó mediante cromatografía de gases que los porcentajes de conversión de las especies correspondientes en el proceso de HDS son muy bajos. Y se determinó también que el líquido iónico influye para mejorar el porcentaje de conversión de DBT además de que el enino empleado en la formación del catalizador no influye significativamente en la formación de BIF

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Materiales y reactivos.

Las reacciones se llevaron a cabo empleando técnicas convencionales Schlenk. Para la evaporación de los compuestos se utilizó una línea doble vacío-nitrógeno. Para el empleo de materiales y reactivos se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- ◆ El material de vidrio y metal que se utilizó en las reacciones fue previamente lavado con acetona y secado en la estufa a 100° C durante doce horas para asegurar las mejores condiciones anhidras.
- ◆ Los disolventes empleados como CH₂Cl₂, hexano, acetonitrilo fueron secados utilizando hidruro de calcio como agente desecante para el caso de CH₂Cl₂ y hexano, mientras que para secar el acetonitrilo se empleó pentóxido de fósforo. ^[40] Los disolventes se dejaron en agitación con los agentes desecantes previamente mencionados por lo menos doce horas para su posterior destilación y recuperación.
- ◆ Los reactivos empleados como materia prima son grado reactivo de la marca Aldrich y fueron utilizados sin requerir ningún tipo de purificación a excepción del Me₃NO el cual se purificó y secó de acuerdo a las técnicas reportadas. ^[41]
- ◆ Las mezclas de reacción se separaron utilizando cromatografía en capa fina o cromatografía en columna, utilizando sílica gel.

7.2 Equipos e instrumentación.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear (RMN), difracción de rayos X de monocristal y espectrometría de masas de alta resolución.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system, empleando una película con ventanas de NaCl utilizando CH₂Cl₂ como disolvente.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un equipo Varian de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich.

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

El análisis estructural en estado sólido de los compuestos **4a** y **7a**, se realizó en un difractómetro Enraf-Nonius Cappa CCD usando radiación Mo-K α y el compuesto **8a** en un difractómetro Xcalibur, Atlas, Gemini usando radiación Mo-K α . Para todos los casos el refinamiento de las estructuras se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL. [42]

7.3 Síntesis del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$.

De acuerdo a la literatura [25] en un Schlenk provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{NCCH}_3$ 25:4 mL respectivamente bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente. Una vez disuelto, se adicionaron, con ayuda de un embudo de adición 7.7 mg (0.103 mmol) de Me_3NO previamente disueltos en 4 mL de NCCH_3 , (considerando una estequiometría 1:2) a -78°C y mediante un goteo lento durante 20 minutos. Una vez agregado el óxido de trimetilamina, el Schlenk se retiró del ultraenfriador y se dejó agitar hasta alcanzar temperatura ambiente, lo cual lleva a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**), proceso que se monitorea por el cambio de coloración de naranja a amarillo-naranja.

7.4 Síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (**3a**).

Al cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**), se le adicionaron 50 μL (0.318 mmol) del ligante 1-etinilciclohexeno y se dejó agitando durante 30 minutos, observándose un cambio de coloración de amarillo-naranja a rojo, indicativo de la formación del compuesto **3a** de forma cuantitativa.

Terminado el tiempo de reacción para la formación del compuesto **3a** se agregaron 11 mg (0.042 mmol) de trifenilfosfina PPh_3 y se dejó agitar durante dos horas a temperatura ambiente, manteniéndose una coloración roja en la solución. La mezcla de reacción obtenida fue llevada a sequedad bajo presión reducida, la separación y purificación se realizó mediante Cromatografía en Capa Fina empleando como eluyente una mezcla 8:2 de CH_2Cl_2 :hexano, de donde se obtuvieron cinco fracciones.

La primera fracción de color naranja corresponde a la materia prima que no reaccionó, la cual contiene al compuesto **3a** y al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)]$ (**4a**) producto termodinámicamente más estable formado en solución a partir del compuesto **3a**. La primera fracción se obtuvo en un 45.9% de rendimiento.

La segunda fracción, también de color naranja, corresponde a los isómeros monosustituidos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**5a** y **6a**), con un rendimiento de 14.6%, donde los compuestos se encuentran en una relación 40:60 de acuerdo a la integral de las señales de hidruros en RMN de ^1H .

La tercera fracción, de color amarillo, corresponde al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**7a**), el cual se obtuvo en un 11.2% de rendimiento.

La cuarta fracción, de color naranja corresponde al compuesto disustituido $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (**8a**) el cual se obtiene en

un 5.6% de rendimiento. Además, es posible observar una fracción de color rojo la cuál descompone y no fue caracterizada.

7.5 Síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**3b**).

Al cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (**2**), se le adicionaron 50 μL (0.318 mmol) del ligante 2-metil-1-buten-3-ino y se dejó agitando durante 30 minutos, observándose un cambio de coloración de naranja a rojo, indicativo de la formación del compuesto **3b** de forma cualitativa.

Terminado el tiempo de reacción para la formación del compuesto **3b** se agregaron 11 mg (0.042 mmol) de difenilmetilfosfina PPh_2Me y se dejó agitar durante dos horas a temperatura ambiente, manteniéndose una coloración roja en la solución. La mezcla de reacción obtenida fue llevada a sequedad bajo presión reducida, la separación y purificación se realizó mediante Cromatografía en Capa Fina empleando como eluyente una mezcla 8:2 de CH_2Cl_2 :hexano, de donde se obtuvieron cinco fracciones.

La primera fracción de color naranja corresponde a la materia prima que no reaccionó, la cual contiene al compuesto **3b** y al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**4b**) producto termodinámicamente más estable formado en solución a partir del compuesto **3b**. La primera fracción se obtuvo en un 36.8% de rendimiento.

La segunda fracción, también de color naranja, corresponde a los isómeros monosustituídos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**5b** y **6b**) con un rendimiento de 14.3%, donde los compuestos se encuentran en una relación 52:48 de acuerdo a la integral de las señales de hidruros en RMN de ^1H .

La tercera fracción, de color amarillo, corresponde al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})]$ (**7b**) el cual se obtuvo en un 9.2% de rendimiento.

La cuarta fracción, de color naranja corresponde al compuesto disustituido $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ (**8b**) el cual se obtiene en un 3.5% de rendimiento. Poner con decimales como los anteriores

7.6 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\text{CH}\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (4a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**4b**) para las pruebas catalíticas de hidrodesulfuración.**

Además de la metodología descrita anteriormente para la obtención del compuesto **4a** se utilizó adicionalmente otra ruta de síntesis, que consiste en colocar en un matraz balón de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 20 mL de hexano, se agregaron 22.14 μL (0.195 mmol) estequiometría 1:2.5 del ligante 1-etinilciclohexeno y la solución se llevó a reflujo durante dos horas en agitación. El disolvente fue removido bajo presión reducida, la separación y purificación se realizó en una columna cromatográfica empleando como eluyente hexano, de donde se obtuvieron dos fracciones, la primera de color amarillo correspondiente al compuesto perpendicular **4a** en un 24% de rendimiento y la segunda fracción de color naranja correspondiente al compuesto paralelo **3a** en un 31% de rendimiento.

Para la obtención del compuesto **4b** se siguió la misma ruta de síntesis que para el compuesto **4a**, donde en un matraz balón de 100 mL provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 20 mL de hexano, se agregaron 18.22 μL (0.195 mmol) estequiometría 1:2.5 del ligante 2-metil-1-buten-3-ino y la solución se llevó a reflujo durante dos horas en agitación. El disolvente fue removido bajo presión reducida, la separación y purificación se realizó en una columna cromatográfica empleando como eluyente hexano, de donde se obtuvieron dos fracciones, la primera de color amarillo correspondiente al compuesto perpendicular **4b** en un 38% de rendimiento y la segunda fracción de color naranja correspondiente al compuesto paralelo **3b** en un 22% de rendimiento.

7.7 Síntesis del Líquido Iónico cloruro de 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio [PrenImMe][Cl]

Se empleó la metodología descrita,^[43] que consiste en colocar el 1-metilimidazolio y el 3-cloro-1-propeno en una relación 1:2 respectivamente, se dejó a reflujo de THF durante doce horas. Al término de la reacción se realizaron lavados con THF seco y el disolvente fue removido bajo presión reducida.

7.8 Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración

En un reactor Batch de la marca Parr modelo 4848, se colocaron 3.96 mg (0.006 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 38 mL de heptano con 0.110 mg (0.6 mmol) de dibenzotiofeno DBT, utilizando una relación sustrato:catalizador [100:1 mol/mol] y 2 mL del líquido iónico 1-(propen-2-il)-3-metilimidazolio [PrenImMe][Cl] utilizando una presión de 40 bar de H₂, una agitación de 300 rpm y un rango de temperatura de 80° a 100 °C durante ocho horas tomando muestras cada 30 minutos durante las primeras seis horas y cada hora durante las últimas dos horas para posteriormente ser analizadas mediante cromatografía de gases.

En la siguiente prueba, se colocaron 3.96 mg (0.006 mmol) del compuesto **4a** disuelto en 40 mL de heptano con 0.110 mg (0.6 mmol) de dibenzotiofeno DBT, utilizando una relación sustrato:catalizador [100:1 mol/mol] sin líquido iónico. Se trabajó a una presión de 40 bar de H₂, una agitación de 300 rpm y un rango de temperatura de 60° a 80 °C durante seis horas tomando muestras cada 30 minutos para posteriormente ser analizadas mediante cromatografía de gases.

En la tercer prueba se colocaron 3.96 mg (0.006 mmol) del compuesto **4b** disuelto en 40 mL de heptano con 0.110 mg (0.6 mmol) de dibenzotiofeno DBT, utilizando una relación sustrato:catalizador [100:1 mol/mol] sin líquido iónico. Se trabajó a una presión de 40 bar de H₂, una agitación de 300 rpm y un rango de temperatura de 60° a 80 °C durante seis horas tomando muestras cada 30 minutos para posteriormente ser analizadas mediante cromatografía de gases.

8. REFERENCIAS

- [1] Ferreira, T. A.; Tesis de Licenciatura: *Estudio de la reactividad de cúmulos carbonílicos de rutenio con ligantes fosfina y tiourea*. **2015**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, México. pp. 2-3.
- [2] Rosseto, R.; Vargas, M. D.; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 111.
- [3] Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P.; *Chem. Rev.*, **1983**, 83, 204.
- [4] Hernández, M.; Sánchez, G.; Rosales, M. J.; Leyva, M. A.; Salazar, V.; Alvarado, J. G.; Zuno, F. J.; *Polyhedron*, **2013**, 52, 170-171.
- [5] Cotton, F. A. en *Metal Clusters in Chemistry*; Vol. I.; Braunstein, P.; Oro, L.A.; Raithby, P.R.; Ed. Wiley-VCH, Alemania. **1999**, pp. 3-9.
- [6] Mingos, D. M. P.; Wales, D. J.; *Introduction to Cluster Chemistry*; Ed. Prentice-Hall, New Jersey. **1990**, pp. 17-18, 32.
- [7] Astruc, D.; *Química Organometálica*; Ed. Reverté, España. **2003**, pp. 155-163.
- [8] Miessler, G. L.; Tarr, D. A.; *Inorganic Chemistry*; Ed. Prentice-Hall, 2da Edición, Estados Unidos. 1998, pp. 435-438.
- [9] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Química Inorgánica Avanzada*; Ed. Limusa, México. **1999**, pp. 1269.
- [10] Tolman, C. A.; *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 314.
- [11] Morris, M. J. en *Metal Clusters in Chemistry*; Vol. I.; Braunstein, P.; Oro, L.A.; Raithby, P.R.; Ed. Wiley-VCH, Alemania. **1999**, pp. 221.
- [12] Raithby, P. R.; Rosales, M. J.; *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem*; Ed. Academic Press, **1985**, pp. 194-196.
- [13] Zuno, F. J.; Tesis de Doctorado: *Derivados de acetilenos funcionalizados con cúmulos de rutenio y osmio. Síntesis, caracterización y reactividad*. **2002**, CINVESTAV. México. pp. 126-127, 246-247.

- [14] Cerón, A.; Tesis de Licenciatura: *Sustitución nucleofílica de ligantes carbonilo por trifenilfosfina en el cúmulo trinuclear de rutenio con 2-metil-1-buten-2-ino*. **2013**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, México. pp. 13.
- [15] Van-Leeuwen, P.; *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, **2004**, pp. 1-3.
- [16] Rothenberg, G.; *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Ed. Wiley-VCH, **2008**, pp. 77,127-129, 163-164.
- [17] Sappa, E.; *J. Cluster Sci.*, **1994**, 5, 211-215.
- [18] Gervasio, G.; Sappa, E.; Secco, A.; *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 111-152.
- [19] Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3456-3467.
- [20] Granozzi, G.; Tondello, E.; Casarin, M.; Aime, S.; Osella, D.; *Organometallics*, **1983**, 2, 430-434.
- [21] Muetterties, E. L.; Rhodin, T. N.; Band, E.; Brucker, C.F.; Pretzer, W.R.; *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 91-137.
- [22] Aime, S.; Gobetto, R.; Milone, L.; Osella, D.; Violano, L.; *Organometallics*, **1991**, 10, 2854-2856.
- [23] Aime, S.; Bertocello, R.; Busetti, V.; Gobetto, R.; Granozzi, G.; Osella, D.; *Inorg. Chem.*; **1986**, 25, 4004-4010.
- [24] Zuno, F. J.; Carrasco, A. L.; Rosales, M. J.; *Polyhedron*, **2002**, 21, 1105-1115.
- [25] Gómez, I.; Tesis de Licenciatura: *Estudio de la reactividad de los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y 2-metil-1-hexen-3-ino con el cúmulo trinuclear [Ru₃(CO)₁₂]*, **2013**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, México. pp. 25.
- [26] Torres, I.; Brayshaw S. K.; Raithby, P. R.; Rosales, M. J.; *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 156-161.

- [27] Koridze, A. A.; Zdanovich, V. I.; Lagunova, V. Y.; Ezernitskaya, P. V.; Petrovskii, P. V.; Dolgushin, F. M.; Yanovsky, A. I.; *Russ. Chem. Bull.*, **1998**, *47*, 988-994.
- [28] Sappa, E.; Pasquinelli, G.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, *1*, 601-605.
- [29] Carty, A. J.; MacLaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Sappa, E.; *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 4437-4440.
- [30] Jangala, C.; Rosenberg, E.; Skinner, D.; Aime, S.; Milone, L.; Sappa, E.; *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1571-1575.
- [31] Shen, H.; Senter, R. A.; Richmond, M. G.; *Organometallics*, **2003**, *22*, 1953-1959.
- [32] Shen, H.; Williams, T. J.; Bott, S. G.; Richmond, M. G.; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *505*, 1-9.
- [33] Bianchini, C.; Jiménez, M. V.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sánchez, R.; *Organometallics*, **1995**, *14*, 2342-2352.
- [34] Girgis, M. J.; Gates, B. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, *30*, 2027-2029, 2031-2032.
- [35] Schultz, H.; Böhringer, W.; Ousmanov, F.; Waller, P.; *Fuel Process. Tech.*, **1999**, *61*, 6-8.
- [36] Chehata, A.; Oviedo, A.; Arévalo, A.; Bernés, S.; García, J.; *Organometallics*, **2003**, *22*, 1585-1587.
- [37] Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2615, 2623.
- [38] Welton, T.; *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2074.
- [39] Dyson, P. J.; *Trans. Met. Chem.*, **2002**, *27*, 356.

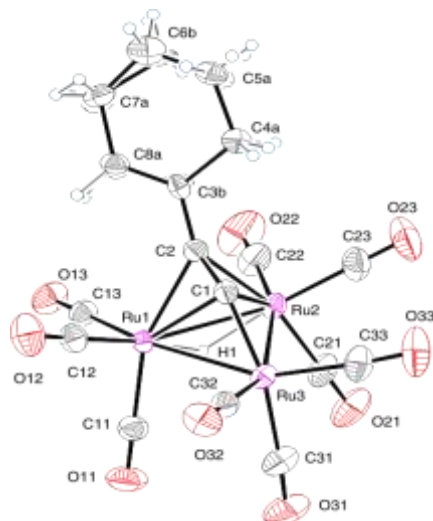
[40] Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Ed. Pergamon Press, 3ra Edición, U. K.. **1988**, pp. 68, 91, 121, 145, 194, 290.

[41] Hernández, M.; Tesis de Licenciatura: *Síntesis y caracterización de cúmulos homo y heteronucleares de rutenio y oro con acetilenos terminales*, **2006**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, México. pp. 90.

[42] Sheldrick, G.M.; *Acta Crystallogr.*, **2008**, A64, 112-122.

[43] Tressia, A. P.; Paulose, J. A.; Olson, J.; Wilson, Q.; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3405.

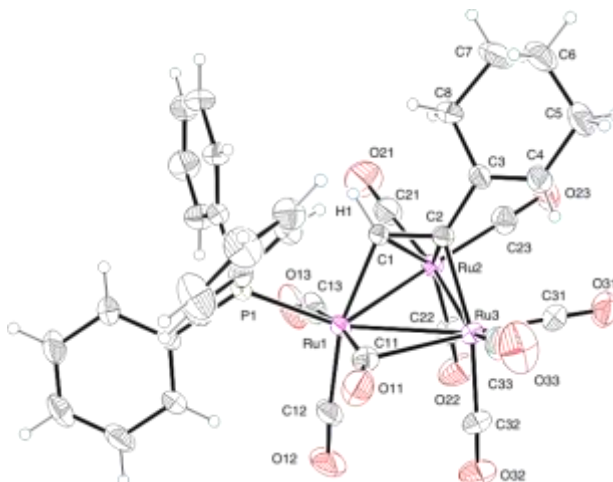
9. APÉNDICE



Estructura ORTEP del compuesto **4a**.

Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 4a.

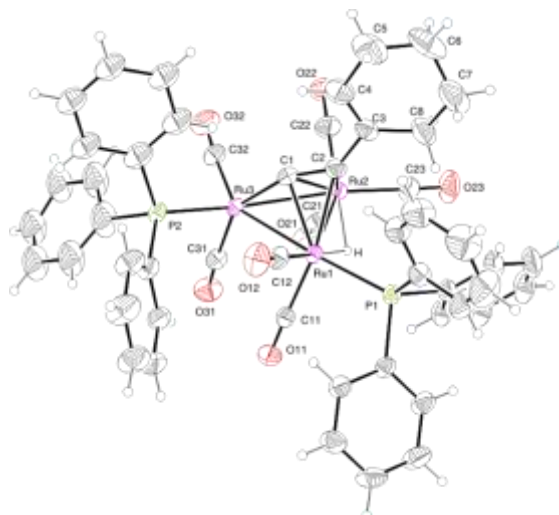
Fórmula empírica	$C_{17}H_{10}O_9Ru_3$
Peso molecular	661.46
Tamaño del cristal	0.28 x 0.15 x 0.12 mm ³
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda	a = 9.1531(2) Å $\alpha = 76.6930(10)^\circ$ b = 9.3234(2) Å $\beta = 81.0110(10)^\circ$ c = 14.5625(3) Å $\gamma = 63.1370(10)^\circ$
Volúmen [Å ³]	1076.91(4)
Z	2
Densidad calculada ρ (calcd.) [Mg/m ³]	2.040
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	2.120
F (000)	632
Difractómetro	Enraf-Nonius CCD
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda = 0.71073$ Å
Tipo de barrido	ω
Temperatura [K]	293(2)
Rango 2θ para los datos colectados [°]	7.40 a 54.90
Rango Index	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 12$ $-18 \leq l \leq 18$
Reflexiones colectadas	21056
Reflexiones independientes o únicas	4883 ($R_{int} = 0.0313$)
Reflexiones observadas (4σ)	4035 ($F > 4\sigma(F)$)
Corrección por absorción	multi-scan
Datos / restricciones / parámetros	4883 / 162 / 329
GOOF	1.055
Final R (4σ)	0.0295
Final wR2	0.0675
Mayor diferencia entre máximos y mínimos [e/ Å ³]	0.654 a -0.589



Estructura ORTEP del compuesto **7a**.

Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 7a.

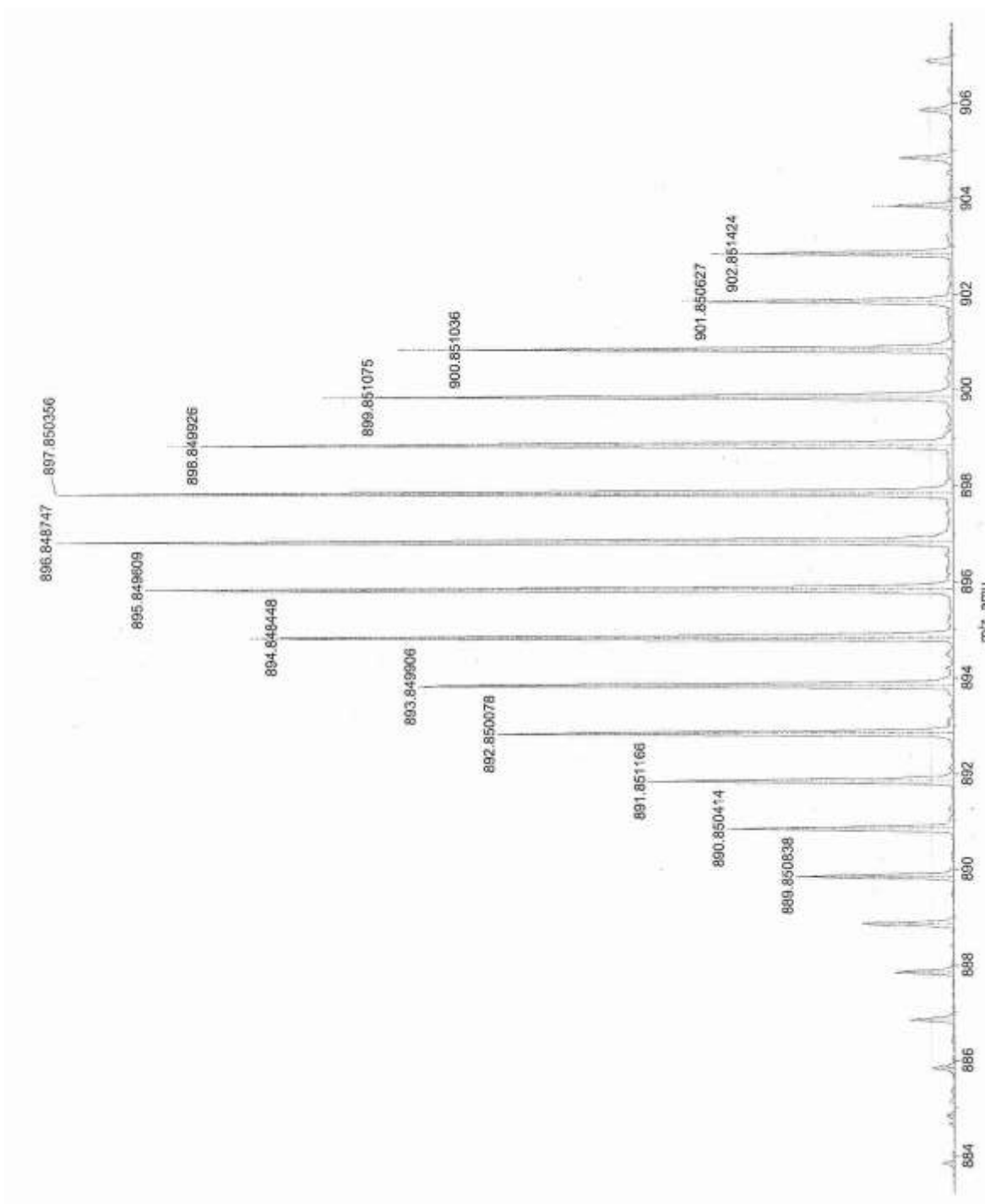
Fórmula empírica	$C_{35}H_{25}O_9PRu_3$
Peso molecular	923.75
Tamaño del cristal	0.31 x 0.21 x 0.15 mm ³
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda	a. = 9.0880(3) Å $\alpha = 75.778(1)^\circ$ b = 10.9049(3) Å $\beta = 77.828(1)^\circ$ c = 18.7091(5) Å $\gamma = 81.345(1)^\circ$
Volúmen [Å ³]	1747.36(9)
Z	2
Densidad calculada ρ (calcd.) [Mg/m ³]	1.7556
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	1.378
F (000)	901.1
Difractorómetro	Enraf-Nonius CCD
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda = 0.71073$ Å
Tipo de barrido	ω
Temperatura [K]	293(2)
Rango 2θ para los datos colectados [°]	6.16 a 55.38
Rango Index	$-11 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 12$ $-24 \leq l \leq 24$
Reflexiones colectadas	27902
Reflexiones independientes o únicas	8027 ($R_{int} = 0.0303$)
Reflexiones observadas (4σ)	6973 ($F > 4\sigma(F)$)
Corrección por absorción	multi-scan
Datos / restricciones / parámetros	8027 / 0 / 440
GOOF	1.062
Final R (4σ)	0.0420
Final wR2	0.1053
Mayor diferencia entre máximos y mínimos [e/ Å ³]	2.38 a -1.35



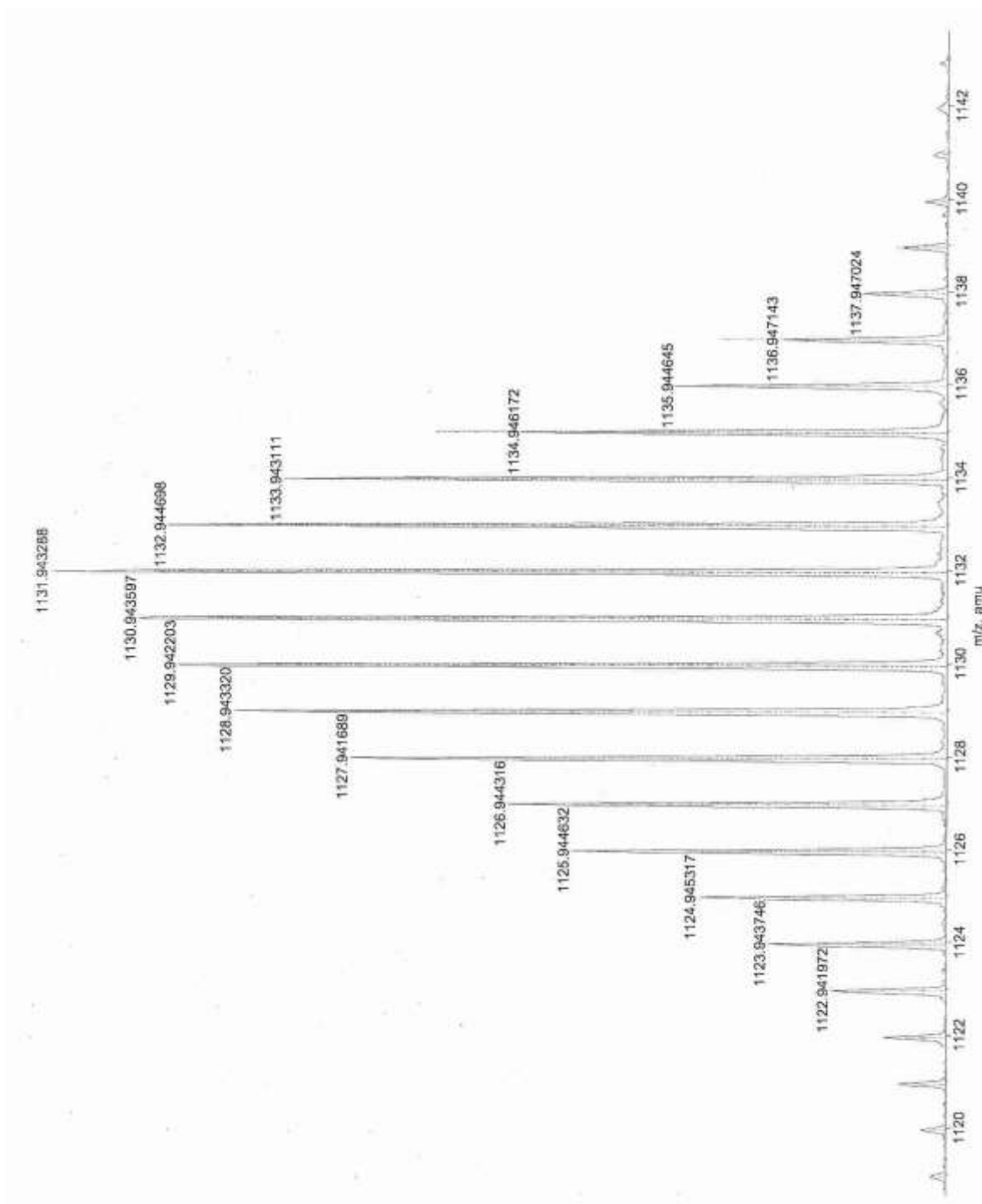
Estructura ORTEP del compuesto **8a**.

Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 8a.

Fórmula empírica	$C_{53}H_{42}O_7P_2Ru_3$
Peso molecular	1368.71
Tamaño del cristal	0.6 x 0.5 x 0.5 mm ³
Color y forma del cristal	Prisma naranja
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda	a = 12.3117(2) Å $\alpha = 117.7915(18)^\circ$ b = 16.2801(3) Å $\beta = 90.2235(13)^\circ$ c = 16.6746(3) Å $\gamma = 103.5485(15)^\circ$
Volúmen [Å ³]	2849.42(10)
Z	2
Densidad calculada ρ (calcd.) [Mg/m ³]	1.595
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	1.170
F (000)	1360.00
Difractómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda = 0.71073$ Å
Tipo de barrido	ω
Temperatura [K]	293(2)
Rango 2 θ para los datos colectados [°]	6.006 a 52.744
Rango Index	-15 $\leq h \leq 15$ -20 $\leq k \leq 20$ -20 $\leq l \leq 20$
Reflexiones colectadas	117670
Reflexiones independientes o únicas	11640 ($R_{int} = 0.0339$)
Reflexiones observadas (4σ)	9653 ($F > 4\sigma(F)$)
Corrección por absorción	multi-scan
Datos / restricciones / parámetros	11640 / 72 / 586
GOOF	1.077
Final R (4σ)	0.0545
Final wR2	0.1415
Mayor diferencia entre máximos y mínimos [e/ Å ³]	2.50 a -1.14



Espectro de masas de la mezcla de los compuestos **5a** y **6a**.



Espectro de masas del compuesto **8a**.

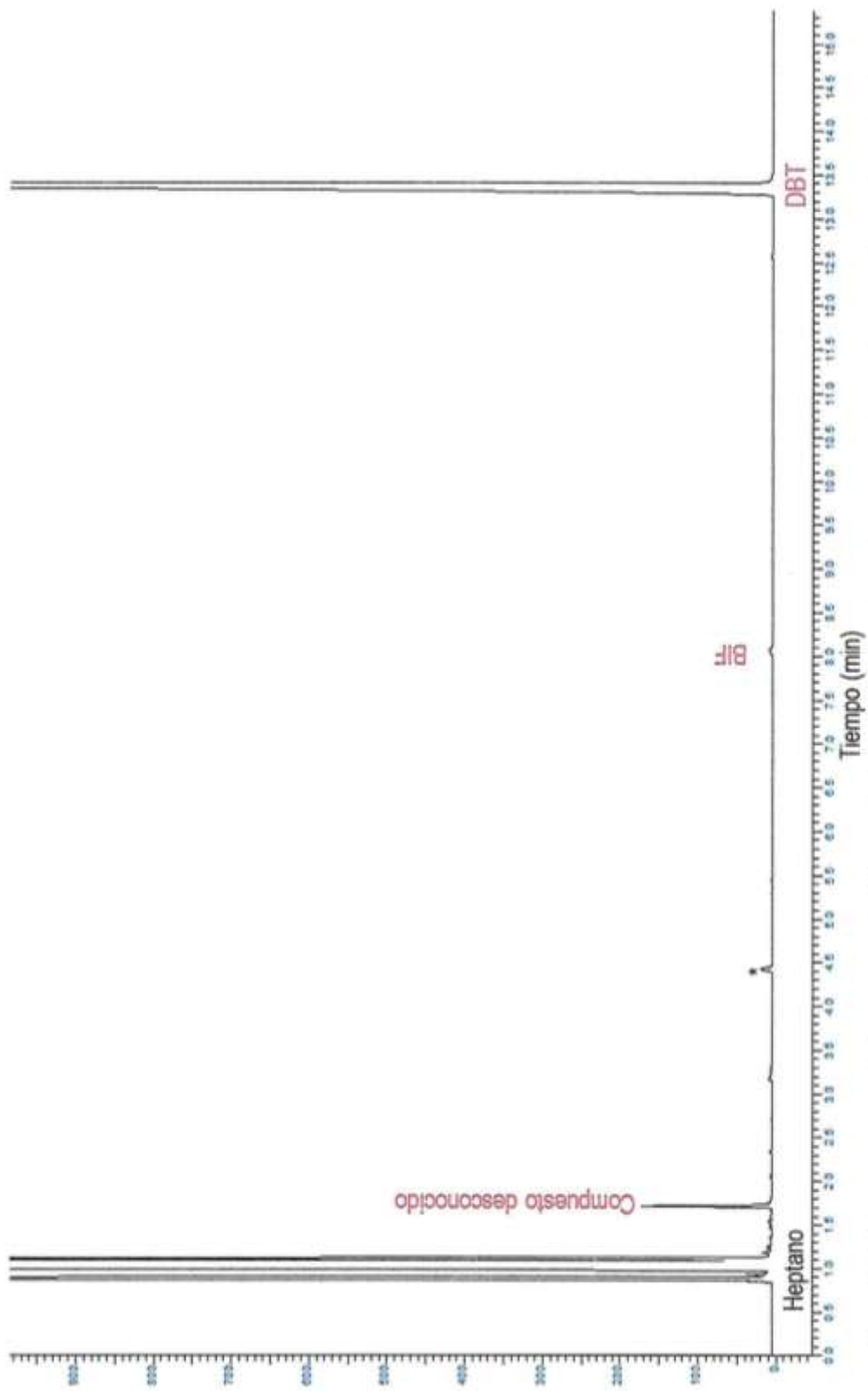


Figura A1. Cromatograma del proceso catalítico de hidrodesulfuración después de ocho horas de reacción empleando al catalizador **4a** con el líquido iónico [PrenImMe][Cl]