



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA
REACTIVIDAD DE ALQUINOS TERMINALES
CON CÚMULOS HOMO Y HETERONUCLEARES
DE RUTENIO, OSMIO Y ORO.**

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN QUÍMICA

Presenta:

L. en Q. MICAELA HERNÁNDEZ SANDOVAL

Asesores:

Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Dra. Gloria Sánchez Cabrera



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dirección

M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante del Doctorado en Química, **L. en Q. Micaela Hernández Sandoval**, quien presenta el trabajo “ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REACTIVIDAD DE ALQUINOS TERMINALES CON CÚMULOS HOMO Y HETERONUCLEARES DE RUTENIO, OSMIO Y ORO”, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

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

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López (AAQ)

SECRETARIO: Dra. María del Jesús Rosales Hoz (CINVESTAV)

1er VOCAL: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz (AAQ)

SUPLENTE: Dra. Gloria Sánchez Cabrera (AAQ)

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

ATENTAMENTE

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 29 de Mayo de 2012

Dr. Osvaldo Avila Pozo
Director del ICB
avilap@uaeh.edu.mx



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231



Dedicatoria.

Dedico esta tesis a mis amados angelitos y a mi familia.

Para mis padres Mary Paz y Roberto, por su comprensión y ayuda en los momentos complicados de mi vida. En especial a mi madre, que me ha enseñado a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento, me ha dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño; y todo ello con una gran dosis de amor, sin pedir nunca nada a cambio.

Para mi amado hermano Enrique, por su apoyo en los momentos difíciles, porque nuestras vivencias nos unen cada día; y por todo su amor, nobleza, tranquilidad y alegría que me ha transmitido desde el día de su nacimiento.

A mis angelitos, que son lo más importante que he tenido en mi vida, los AMO.

A todos ellos,
muchas gracias de todo corazón.

Agradecimientos.

A Dios por permitirme haber terminado esta etapa de mi vida, porque sé que siempre está a mi lado, confió en su sabiduría y lo reconozco como señor de la vida.

A mi familia, que siempre está presente como un pilar principal en mi vida, que me inspira y motiva, la cual me ha hecho una mujer honesta y leal a sus principios, este logro es por ellos y para ellos.

A mis asesores: Dr. Fco. J. Zuno Cruz, Dra. Gloria Sánchez Cabrera, Dra. Noemí López Andrade y Dra. María de Jesús Rosales Hoz; por sus valiosos aportes, consejos, conocimientos y dedicación durante todo el tiempo de la realización de esta tesis. Así como al I.F. Marco Antonio Leyva, por toda su ayuda, paciencia y enseñanza que me brindó durante mi estancia en el CINVESTAV en el área de Rayos-X.

Y por último, pero no menos importante, estaré eternamente agradecida a mis grandes amigos: José Roberto Pioquinto, Rosa María Padilla y Erica Islas; así como, Edmundo, Saray, Nayeli, Erick, Araceli, Karen, Angélica, Víctor Hugo, Jessica, Emilio, Benito, Vianney, Aldo, y a todas aquellas grandes personas que escapan a mi mente; gracias por todos los divertidos y bellos momentos que han pasado a mi lado, por la motivación y optimismo que me han dado en cada momento de mi vida.

El presente trabajo se llevó a cabo en el Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Francisco Javier Zuno Cruz y de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y en el laboratorio 17 del Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN en colaboración con la Dra. María de Jesús Rosales Hoz.

Esta tesis se realizó con el apoyo financiero del Proyecto CONACyT-Ciencia Básica/CB-2008-01-106849.

Estudio de las interacciones de aminas y fosfinas bidentadas con complejos mononucleares de Ti, V, Cr y polinucleares de Ru y Os con potencial aplicación en procesos de hidrogenación e hidrosulfuración.

Y la beca CONACyT para estudios de posgrados. CVU/Becario: 218572/206554.

Además se agradece el apoyo financiero para la realización de una estancia de investigación en el Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN bajo la dirección de la Dra. María de Jesús Rosales Hoz.

Beca Santander ECOES 2009.

Partes de los resultados de este trabajo han sido enviados para su publicación en:

Journal of Organometallic Chemistry (2011) 696, 10, 2177-2185, con el título "Synthesis of homo- and heteronuclear ruthenium-gold clusters with diphosphine and thiolato bridged ligands. Single crystal molecular structure of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})]$ and $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-dppe})]$ ".

Autores: M. G. Hernández-Cruz, G. Sánchez-Cabrera, M. Hernández-Sandoval, M. A. Leyva, M. J. Rosales-Hoz, B. A. Ordoñez-Flores, V. Salazar, A. Guevara Lara, F. J. Zuno-Cruz*.

Journal of Organometallic Chemistry (2011) 696, 25, 4070-4078, con el título "C-H and C-C bond activations of terminal alkynes in the presence of a butterfly-shaped heteronuclear Ru_3Au cluster".

Autores: M. Hernández-Sandoval, F. J. Zuno-Cruz, M. J. Rosales-Hoz, M. A. Leyva, N. Andrade, V. Salazar, G. Sánchez-Cabrera*.

Polyhedron enviado (2012), con el título "A study of acetylene and acetylide carbonyl and diphosphine substituted ruthenium trinuclear clusters: synthesis and structural characterization".

Autores: M. Hernández-Sandoval, G. Sánchez-Cabrera, M. J. Rosales-Hoz, M. A. Leyva, V. Salazar, J. G. Alvarado, F. J. Zuno-Cruz*.

Se participó con partes de éste trabajo en los siguientes congresos de química:

1. Tercer Encuentro de Química Inorgánica. Con el trabajo titulado "Síntesis y caracterización del cúmulo homonuclear de Ru con los ligantes 2-metil-1-buten-3-ino y trimetilsililacetileno". Agosto 2007. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Guanajuato.
2. 13ª Jornada de Química. Con el trabajo titulado "Estudio de la reactividad de alquinos terminales e intermedios con cúmulos homonucleares de Ru y Os". 7-11 de julio del 2008. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Cuernavaca, Morelos.
3. Cuarto Encuentro de Química Inorgánica. Con el trabajo titulado "Reactividad del 1-etinil-2,4,5-trimetilbenceno con cúmulos homo y heteronucleares de rutenio y osmio". 19-21 de agosto del 2009. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México.
4. Primer Simposio de Investigación del Posgrado en Química 2009. Con el trabajo titulado "Estudio comparativo de la reactividad de alquinos terminales e intermedios con cúmulos homo y heteronucleares de Ru, Os y Au". 11-13 de noviembre del 2009. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca de Soto, Hidalgo.

5. 45° Congreso Mexicano de Química. 29° Congreso Nacional de Educación Química. Con el trabajo titulado "Síntesis y caracterización de acetilenos y acetiluros trinucleares de rutenio". 18-22 de Septiembre 2010. Riviera Maya. Quintana Roo.
6. Primer Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. Con el trabajo titulado "Estudio de la reactividad de cúmulos homo y heteronucleares de rutenio y oro con alquinos terminales". 27-29 de octubre del 2010. Universidad Autónoma Metropolitana. Ciudad de México, D.F.
7. Encuentro de Química Inorgánica. Con el trabajo titulado "Reactividad del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-dppe})(\text{CO})_{10}]$ con alquinos terminales". 29 de junio al 2 de julio del 2011. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco.

*Acogeré la felicidad porque engrandece mi corazón;
pero también soportaré la tristeza porque descubre mi alma.*

Og Mandino.

Índice

Índice	i
Índice de compuestos	vi
Abreviaturas y símbolos	ix
Resumen	xi
1. Capítulo I	1
1.1. Introducción	1
1.2. Generalidades	2
1.2.1. Tipos de enlace en complejos con alquinos	3
1.2.2. Enlace Metal-CO	7
1.2.3. Ligantes que contienen fósforo	8
1.2.4. Ligantes hidruro	10
1.2.5. Analogía isolobal	11
1.3. Antecedentes	13
1.3.1. Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes donadores	13
1.3.2. Cúmulos trinucleares de osmio con ligantes donadores	22
1.3.3. Cúmulos heteronucleares Ru-Au con ligantes donadores	24
1.4. Objetivos	28
1.4.1. Objetivo General	28
1.4.2. Objetivos particulares	28
2. Capítulo II	29
2.1. Síntesis de los compuestos homonucleares de rutenio 1a-1f y 2a-2f .	29
2.1.1. Caracterización de los alquinos paralelos de rutenio 1a-1f .	32
2.1.1.1. Caracterización por IR de los compuestos 1a-1f .	32

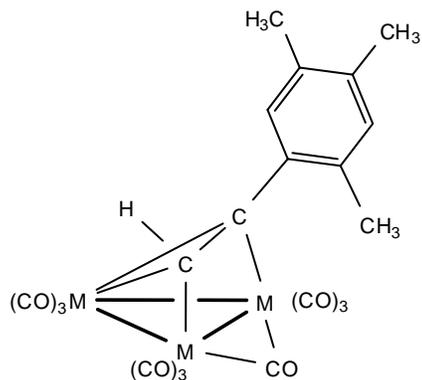
2.1.1.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 1a .	33
2.1.1.3. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 1b .	37
2.1.1.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1c-1f .	40
2.1.2. Caracterización de los acetiluros perpendiculares de rutenio 2a-2f .	47
2.1.2.1. Caracterización por IR de los compuestos 2a-2f .	47
2.1.2.2. Caracterización por masas de alta resolución de los compuestos 2b-d y 2f .	48
2.1.2.3. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2a .	49
2.1.2.4. Análisis estructural del compuesto 2a .	52
2.1.2.5. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2b .	54
2.1.2.6. Análisis estructural del compuesto 2b .	58
2.1.2.7. Caracterización por RMN de ^1H de los compuestos 2c-2f .	60
2.1.2.8. Estudios cinéticos de los compuestos alquinos paralelos 1a y 1c-1e .	64
2.1.2.9. Caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 2c-2f .	67
2.1.2.10. Análisis estructural del compuesto 2d .	70
2.2. Síntesis de los compuestos homonucleares de osmio con alquinos coordinados de forma paralela.	74
2.2.1. Caracterización por IR de los compuestos 3a-3f .	75
2.2.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 3a .	76
2.2.3. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 3b .	79
2.2.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 3c-3f .	83
2.3. Síntesis de los compuestos homonucleares de osmio con acetiluros coordinados de forma perpendicular.	90
2.3.1. Caracterización de los compuestos 4a-4d por IR.	91
2.3.2. Caracterización por espectrometría de masas de alta resolución de los compuestos 4a-4d .	92

2.3.3. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4a .	93
2.3.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4b .	95
2.3.5. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 4c y 4d .	97
3. Capítulo III	104
3.1. Síntesis de los compuestos heteronucleares “Ru-Au” 5a-5c .	104
3.1.1. Caracterización por IR de los compuestos 5a-5c .	106
3.1.2. Caracterización por espectrometría de masas de los compuestos 5a-5c .	107
3.1.3. Caracterización espectroscópica de RMN del compuesto 5a .	108
3.1.4. Caracterización espectroscópica de RMN del compuesto 5b .	114
3.1.5. Caracterización espectroscópica de RMN del compuesto 5c .	118
3.1.6. Análisis estructural de los compuestos 5a-4c .	123
3.1.6.1. Estructura de Rayos-X del compuesto 5a .	124
3.1.6.2. Estructura de rayos-X del compuesto 5b .	126
3.1.6.3. Estructura de rayos-X del compuesto 5c .	127
4. Capítulo IV	132
4.1. Síntesis de los compuestos homonucleares de rutenio con fosfinas bidentadas y alquinos terminales.	132
4.2. Caracterización por IR de los compuestos 6a-6c y 7a-7c .	134
4.3. Caracterización por masas de alta resolución de los compuestos 6a-6c y 7a-7c .	135
4.4. Caracterización por RMN de ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 6a y 7a .	136
4.5. Caracterización por RMN de ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los	

compuestos 6b y 7b .	144
4.5.1. Análisis estructural del compuesto 7b .	149
4.6. Caracterización por RMN de ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 6c y 7c .	154
5. Conclusiones	163
6. Parte Experimental.	166
6.1. Instrumentación y reactivos	166
6.2. Síntesis de los compuestos alquinos paralelos 1a-1f y acetiluros perpendiculares 2a-2f de rutenio.	167
6.3 Síntesis de los compuestos alquinos paralelos de osmio 3a-3f .	168
6.4 Síntesis de los compuestos acetiluros perpendiculares de osmio 4a-4d .	169
6.5. Síntesis de los compuestos heteronucleares de rutenio-oro 5a-5c .	170
6.6. Síntesis de los compuestos acetiluros perpendiculares de rutenio con la fosfina bidentada dfppe 6a-6c .	170
6.7. Síntesis de los compuestos acetiluros perpendiculares de rutenio con la fosfina bidentada dppe 7a-7c .	171
7. Bibliografía	173
8. Apéndice	180
Tabla A.1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 2a .	180
Tabla A.2 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 2a .	181
Tabla A.4 Datos cristalográficos y refinamiento estructural	

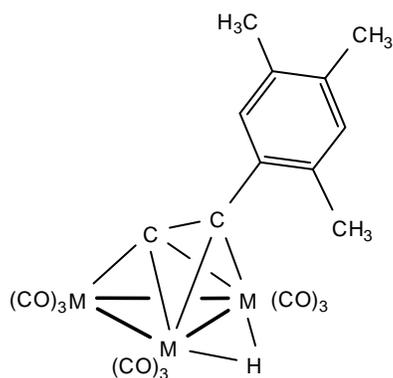
para el compuesto 2b .	185
Tabla A.5 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 2b .	186
Tabla A.7 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 2d .	188
Tabla A.8 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 2d .	189
Tabla A.10 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 5a .	191
Tabla A.11 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 5a .	192
Tabla A.13 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 5b .	194
Tabla A.14 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 5b .	195
Tabla A.16 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 5c .	199
Tabla A.17 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 5c .	201
Tabla A.19 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 7b .	202
Tabla A.20 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto 7b .	203

ÍNDICE DE COMPUESTOS.



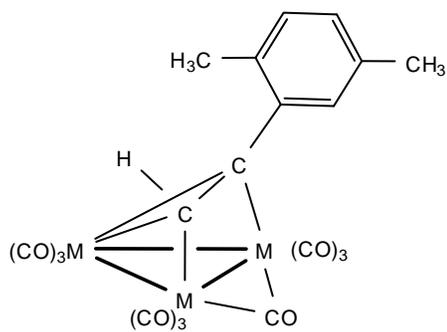
$$[M_3(\mu\text{-CO})(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HC}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$$

(Ru= **1a** y Os= **3a**)



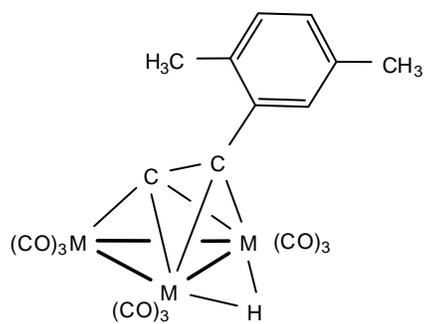
$$[(\mu\text{-H})M_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(L)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$$

(Ru= **2a** y Os= **4a**)



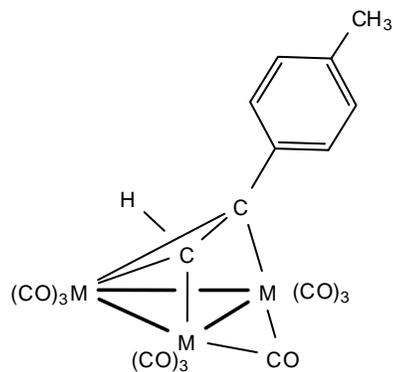
$$[M_3(\mu\text{-CO})(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HC}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$$

(Ru= **1b** y Os= **3b**)



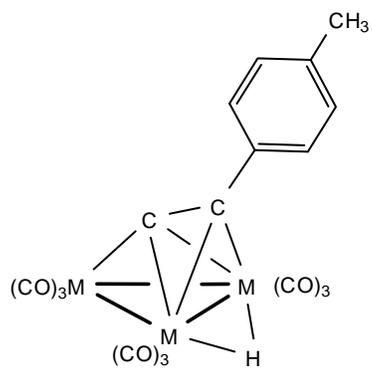
$$[(\mu\text{-H})M_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(L)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$$

(Ru= **2b** y Os= **4b**)



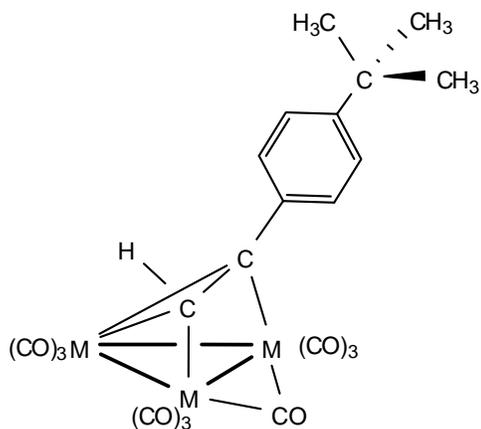
$$[M_3(\mu\text{-CO})(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$$

(Ru= **1c** y Os= **3c**)

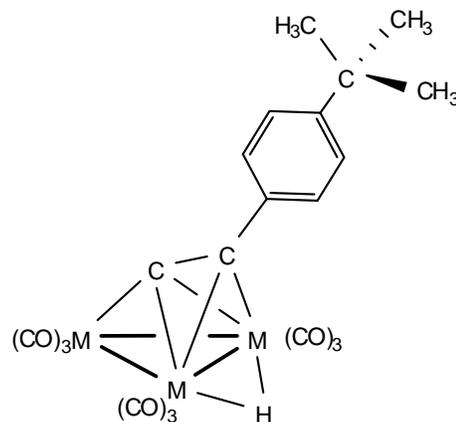


$$[(\mu\text{-H})M_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(L)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$$

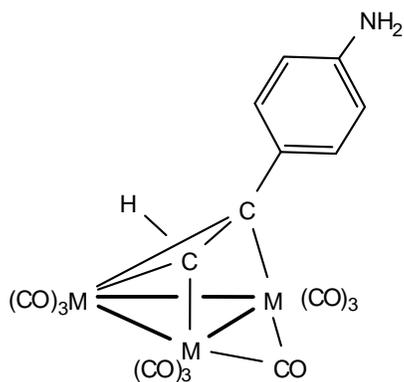
(Ru= **2c** y Os= **4c**)



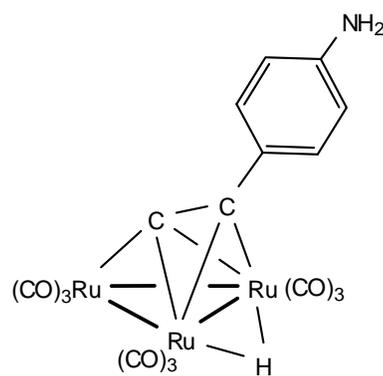
$[M_3(\mu-CO)(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(p)\text{-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$
(Ru= **1d** y Os= **3d**)



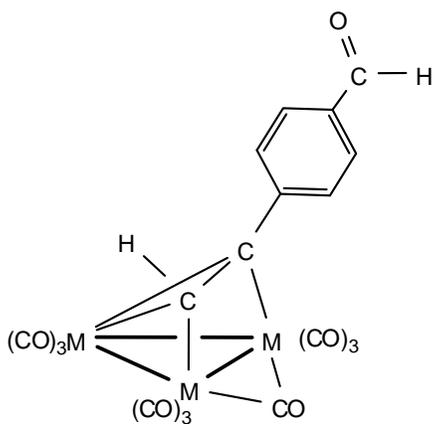
$[(\mu-H)M_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(l)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$
(Ru= **2d** y Os= **4d**)



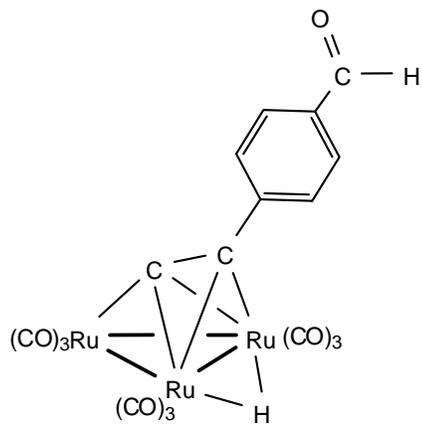
$[M_3(\mu-CO)(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(p)\text{-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$
(Ru= **1e** y Os= **3e**)



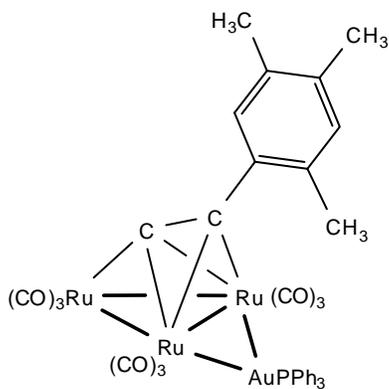
$[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(l)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$ (**2e**)



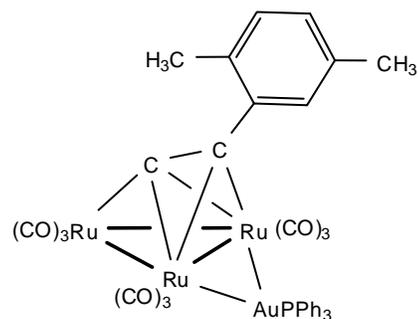
$[M_3(\mu-CO)(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(p)\text{-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})]$
(Ru= **1f** y Os= **3f**)



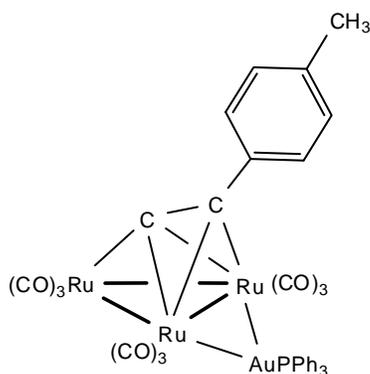
$[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(l)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})]$ (**2f**)



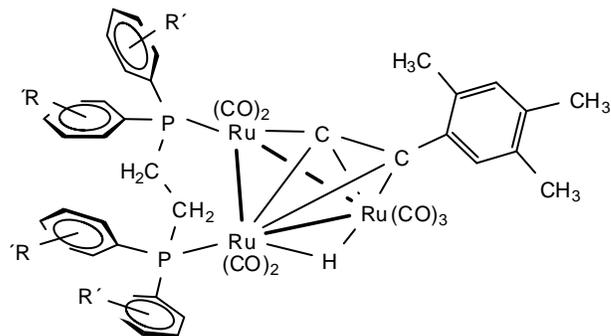
$[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{L})\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$ (**5a**)



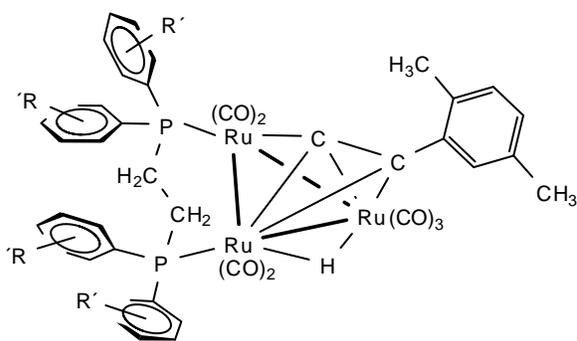
$[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{L})\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$ (**5b**)



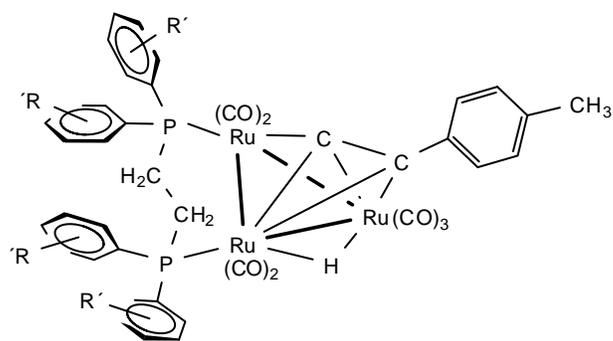
$[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{L})\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ (**5c**)



$[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{L})\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$ ($\text{R}' = \text{F y H}$; **6a y 7a**)



$[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{L})\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$ ($\text{R}' = \text{F y H}$; **6b y 7b**)



$[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{L})\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ ($\text{R}' = \text{F y H}$; **6c y 7c**)

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Espectro de ^{13}C desacoplado de ^1H .
Å	Angström
a	Banda ancha.
CCF	Cromatografía en capa fina.
CH_3	Grupo metilo.
C_α	Carbono alfa.
C_β	Carbono beta.
C_i	Carbono- <i>ipso</i> .
C_m	Carbono- <i>meta</i> .
C_o	Carbono- <i>orto</i> .
C_p	Carbono- <i>para</i> .
d	Señal doble ó banda débil.
DMF	Dimetilformamida.
dfppe	1,2-bis(dipentafluorofenilfosfino)etano
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
dppm	1,2-bis(difenilfosfina)metano
NEV	Número de electrones de valencia.
PSEPT	Del ingles Polyhedral skeletal electron pair theory.
PPNCI	Cloruro de bis(trifenilfosfina)iminio.
f	Banda fuerte.
Fc	Ferroceno
h	Hora, hombro.
HETCOR	Del inglés Heteronuclear Correlation.
HOMO	Del inglés Highest Occupied Molecular Orbital.
Hz	Hercios.
IR	Infrarrojo.
J	Constante de acoplamiento.
LUMO	Del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

m	Banda media.
M	Metal.
mf	Banda muy fuerte.
ML _n	Complejo metal-ligante.
NEV	Número de electrones de valencia.
^t Bu	Grupo terc-butilo.
Ph	Grupo fenilo.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.
PSEPT	Del ingles Polyhedral skeleton electron pair theory.
R	Grupo aril o alquil.
RMN de ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C.
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H.
RMN de ³¹ P	Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P.
s	Señal simple.
T. A.	Temperatura ambiente.
Δ	Calor.
ⁿ Δ ^{13/12} C	Desplazamiento isotopomérico.
δ	Desplazamiento químico.
$\bar{\nu}$	Número de onda.
⊥	Perpendicular.
//	Paralelo.

Resumen

En el presente trabajo de investigación, se describe el estudio de la reactividad de cúmulos homo y heteronucleares de rutenio, osmio y oro conteniendo ligantes alquinos terminales para establecer los diferentes modos de coordinación de éstos.

En el primer capítulo se menciona una breve introducción acerca de los cúmulos metálicos y de su influencia en la ciencia, por otra parte, también se describen las generalidades y antecedentes que estos presentan en conjunto con la coordinación de distintos ligantes a la esfera metálica, lo que da lugar a diferentes especies de acuerdo a las características químicas que presentan, tanto el ligante como el metal involucrado.

En el segundo capítulo se presenta la discusión de la reactividad de cúmulos tri y homonucleares de rutenio y osmio con los alquinos terminales: 1-etinil-2,4,5-trimetilbenceno, 1-etinil-2,5-dimetilbenceno, 4-etinil-tolueno, 1-etinil-4-*terc*Butilbenceno, 4-etinil-anilina y 4-etinil-benzaldehido, así como la descripción del comportamiento que estos presentan de acuerdo al tipo de coordinación del alquino y del metal involucrado.

En el tercer capítulo se presenta el estudio de la reactividad del cúmulo tetra y heteronuclear de $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ con los alquinos terminales: 1-etinil-2,4,5-trimetilbenceno, 1-etinil-2,5-dimetilbenceno y 4-etinil-tolueno, en donde las reacciones dan lugar a la formación de compuestos acetiluros perpendiculares y que a su vez se encuentra la presencia del análogo isolobal, en donde se intercambia el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ por $[\text{H}]^+$ de cada especie.

En el cuarto capítulo se discute la reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio con los alquinos terminales: 1-etinil-2,4,5,-trimetilbenceno, 1-etinil-2,5-dimetilbenceno y 4-etinil-tolueno y las fosfinas bidentadas ([bis(dipentafluorofenilfosfino)etano] “dfppe” y [bis(difenilfosfino)etano] “dppe”) con características electrónicas diferentes, para establecer el orden de adición de los ligantes al cúmulo metálico, y coordinar tanto el ligante alquino como la fosfina al átomo metálico.

En la parte experimental se presenta la metodología y caracterización completa de los compuestos sintetizados en este proyecto mediante espectroscopia Infraroja, Resonancia Magnética Nuclear; en una y dos dimensiones; de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, así como de espectrometría de masas de alta resolución.

1. Capítulo I

1.1. Introducción.

El avance de la química de cúmulos metálicos ha probado ser un recurso de nuevas e interesantes reacciones [1]. Los cúmulos de metales de transición han sido reconocidos como aquellos que forman la unión entre la química organometálica convencional y la química de superficies metálicas, en donde existen interacciones con tres o más átomos metálicos para formar arreglos triangulares o poliédricos [2]. En ellos pueden estar involucrados otro tipo de átomos en la estructura metálica, formando enlaces de gran importancia como son: metal-hidrógeno (hidruros), metal-oxígeno (oxo), metal-fosforo (fosfinas), metal-azufre (sulfuros), metal-carbono (alquiluros) y metal-nitrógeno (imido) [3].

Los cúmulos carbonílicos de metales de transición se pueden clasificar comúnmente en cúmulos homonucleares y cúmulos heteronucleares [4, 5]; de los cuales se han realizado importantes estudios estructurales debido a los ligantes que se encuentran involucrados en su esfera de coordinación, los cuales presentan características estéricas y electrónicas diferentes que influyen en la conectividad metal-metal y en la interacción metal-ligante, las cuales pueden diferir dependiendo del centro metálico en cuestión [6]. Parece ser que en el futuro, los descubrimientos en la química de cúmulos tienden a la producción de nanopartículas con estequiometrias bien definidas, las cuales pueden ser usadas como modelos en catálisis homo y heterogénea [7, 8]. En particular aquellos compuestos relacionados con ligantes alquinos se consideran como modelos en quimisorción de moléculas pequeñas sobre superficies metálicas, modelos en los que; de acuerdo al sitio de la superficie del metal, las moléculas son absorbidas y pueden reaccionar para formar nuevas especies moleculares [9, 10].

1.2. Generalidades.

Existen muchos tipos de compuestos a los que frecuentemente llaman cúmulos. Por ejemplo, cúmulos que están formados por n átomos metálicos enlazados entre sí o cúmulos que además de tener átomos metálicos involucran en su mayoría al menos un ligante orgánico y/o grupos dentro de su esfera de coordinación, llevando a la obtención de estructuras deltaédricas también conocidas como “esqueleto”, las cuales dependiendo del número de vértices son colocadas dentro de las categorías *closo*, *nido*, *arachno*, etc.; las cuales según la teoría PSEPT [11], predice que el arreglo estructural de un cúmulo, de acuerdo al NEV (Número de Electrones de Valencia) se realiza considerando el número de vértices (n) metálicos en el poliedro.

Closo, corresponde a la estructura más “cerrada” posible de acuerdo al número de vértices que tiene el compuesto, y que debe tener $14n + 2$ electrones de valencia (EV). El quitar uno, dos o más vértices del cúmulo *closo* de partida genera geometrías más abiertas, llamadas estructuras *nido*, *arachno*, *hypho* y *klado* respectivamente, como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Estructuras propuestas por la PSEPT de acuerdo al número de vértices metálicos (n) y al NEV del compuesto.

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

En éste trabajo se tratará con cúmulos de metales de transición que se encuentran primordialmente sustituidos por grupos carbonilo, de los cuales se sabe que interactúan como ligantes aceptores π con metales de transición de los grupos 7-10; así como con ligantes electrodonadores como: ligantes fosfinas (PR_3) y moléculas orgánicas insaturadas como alquinos [12].

1.2.1. Tipos de enlace en complejos con alquinos.

Antes de considerar el enlace de alquinos en complejos de cúmulos metálicos, es importante discutir los casos simples de complejos mononucleares de alquinos ya que el ligante por sí solo presenta todos los orbitales moleculares llenos y un carácter formal de enlace triple.

El enlace en complejos de alquinos mononucleares es usualmente interpretado en términos del modelo de Dewar-Chatt-Duncanson [13], se sabe que la molécula del alquino tiene dos pares de orbitales moleculares π y π^* los cuales se encuentran en el plano del metal y en los dos átomos de carbono. El primer par de orbitales es denotado como π_{\parallel} y π_{\parallel}^* , y son análogos a los complejos de alquenos enlazados de forma π . El segundo par de orbitales moleculares es denotado como π_{\perp} y π_{\perp}^* ; ya que se encuentran perpendicularmente sobre el plano metal-carbono, ilustrados en la figura 1.1.

Ambos grupos de orbitales π y π^* tienen la simetría correcta para interactuar con los orbitales d del metal. La interacción que involucra el orbital π_{\perp}^* (D) no es energéticamente significativa porque únicamente está involucrado un tipo de traslape δ . El traslape que involucra el orbital molecular lleno π_{\perp} (C) es importante, y tiene una magnitud similar a la del orbital π_{\parallel}^* (B), lo cual significa que de acuerdo

a las interacciones π del alquino, este puede funcionar simultáneamente como ligante aceptor- π y donador- π (A).

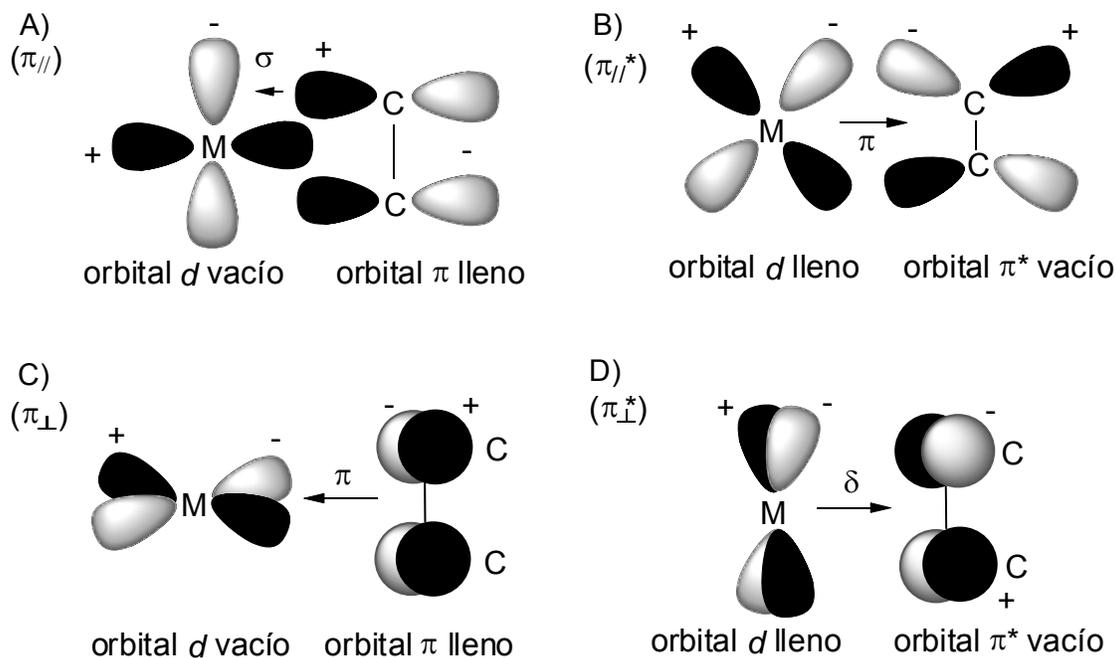


Figura 1.1. Interacciones entre los orbitales moleculares π y π^* de un alquino con orbitales de simetría apropiada del metal.

En términos de conteo de electrones, un alquino puede actuar formalmente como donador de 2 electrones (considerando la donación electrónica solo del orbital π_{\parallel}) o donador de 4 electrones (usando ambos orbitales llenos π_{\parallel} y π_{\perp}). Cálculos teóricos confirman la importancia del orbital π_{\perp} en el enlace de complejos mono metálicos e indica que la orientación observada de los alquinos es parcialmente dependiente de la fuerza de la interacción de éste orbital. De acuerdo a lo descrito, este enlace es consistente con el cambio en la distancia del enlace C-C y el ángulo de enlace C-C-R. Hoffman y colaboradores [14] han hecho un estudio exhaustivo de la variación de los parámetros de distancia y ángulo de enlace en un rango de complejos dinucleares sustituidos con alquinos. Para sistemas bimetalicos, el enlace acetilénico C-C puede estar esencialmente paralelo o perpendicular al enlace metal-metal. Las interacciones entre orbitales

moleculares que participan en estas dos estereoquímicas son diferentes, y esto explica las diferencias en los ángulos observados C-C-R para los dos tipos: 120-130° para los alquinos enlazados en forma paralela y 130-150° para los alquinos enlazados en forma perpendicular.

Para cúmulos trinucleares que contienen ligantes alquino coordinados, la situación de los modos de enlace de los fragmentos orgánicos es considerablemente más complicada. Un solo alquino puede donar de 2 a 6 electrones a un cúmulo dependiendo del modo de coordinación. A diferencia de un grupo carbonilo, un fragmento alquino tiende a cambiar el número de electrones que dona formalmente de acuerdo al tipo de coordinación que adopte sobre un cúmulo trinuclear, como se observa en la figura 1.2.

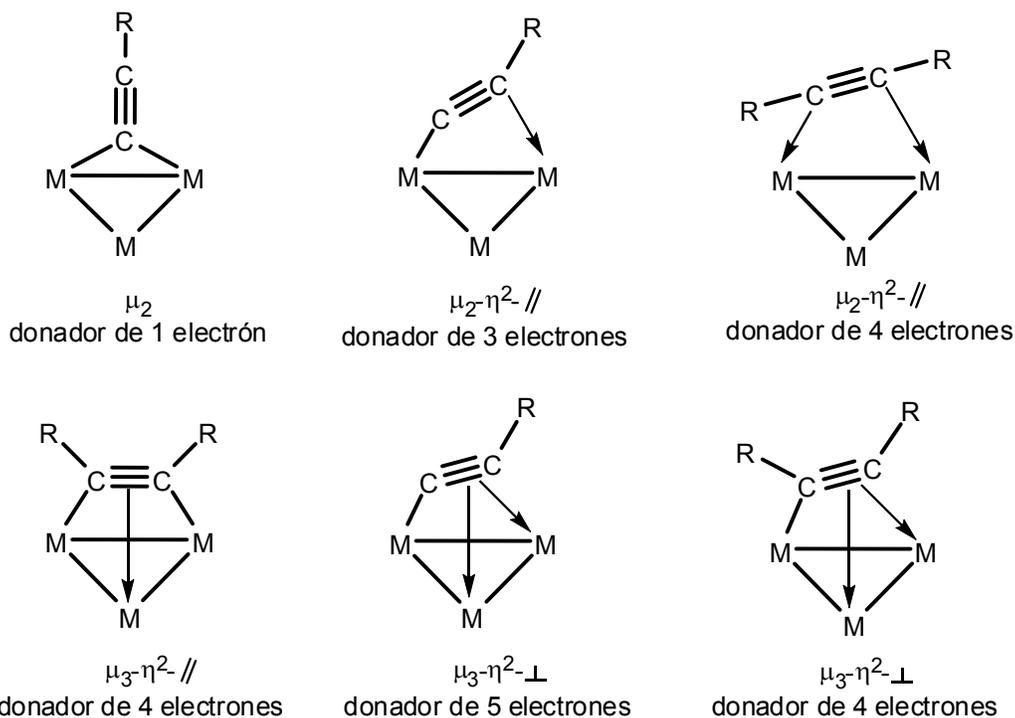
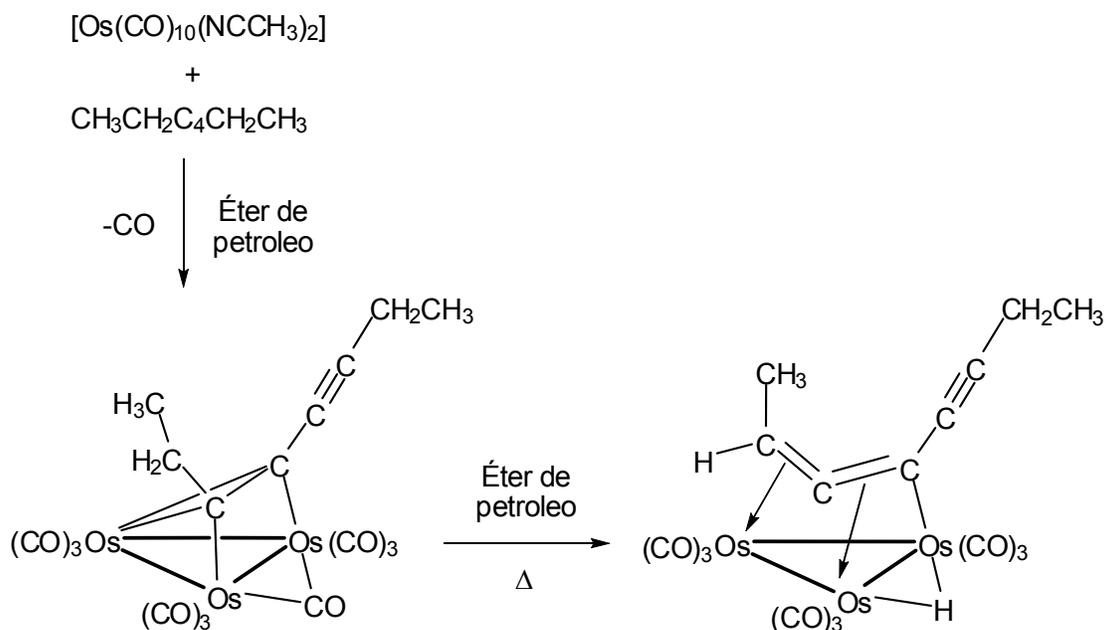


Figura 1.2. Modos de coordinación de acetilenos mono y disustituidos en cúmulos metálicos trinucleares [15].

En el caso de tener un hidrógeno acetilénico (alquino terminal), se puede romper el enlace C-H y transferir el H al fragmento metálico para formar un hidruro metálico, el cual dona formalmente un electrón al cúmulo, es decir, se produce una adición oxidativa. Por otro lado, una unidad "C-C", en la cual todos los sustituyentes orgánicos se han perdido, podría formalmente donar seis electrones. Para alquinos disustituídos la naturaleza del grupo R puede también tener una influencia en el modo de enlace, dependiendo de la influencia estérica y electrónica, como se muestra en el esquema 1.1. En todos los casos, la fragmentación del alquino puede resultar en fragmentos que no aparezcan coordinados en el complejo, pero forman parte de otro producto en la reacción. Alternativamente, es posible que en la coordinación sobre el cúmulo, el alquino pueda unirse con otros ligantes vía la formación de nuevos enlaces C-C, para formar unidades orgánicas de cadena más larga enlazadas al cúmulo.



Esquema 1.1. Esquema de reacción ejemplificando los diferentes tipos de coordinación que adopta el enlace C –C de un diino [16].

1.2.2. Enlace Metal–CO.

El grupo carbonilo es una base muy débil, en el cual el par libre sobre el átomo de carbono (s_{σ}^*), que genera la componente de donación interactúa como donador hacia un orbital metálico vacío; así mismo los orbitales LUMO π^* del CO juegan un papel crucial en el enlace M-CO debido a que pueden traslaparse con orbitales d del metal llenos con la simetría adecuada, como se muestra en la figura 1.3. Esta interacción π conduce a la deslocalización de los electrones desde orbitales llenos d del metal (por ejemplo d_{xz} , d_{yz}) hacia los orbitales π^* del CO, de manera que este ligante también actúa como un ligante π -aceptor (contribución más importante de enlace M-CO) [17, 18].

Este proceso de deslocalización electrónica es cíclico o sinérgico, en donde, como se dijo, el CO puede donar densidad electrónica vía un orbital σ al átomo metálico, lo que ocasiona una acumulación de carga negativa en el metal (aunado a la presencia de otros ligantes), el cual se encuentra ahora más habilitado para regresar densidad electrónica a los orbitales π^* del CO [17, 19], hecho que es conocido como “retrodonación”.

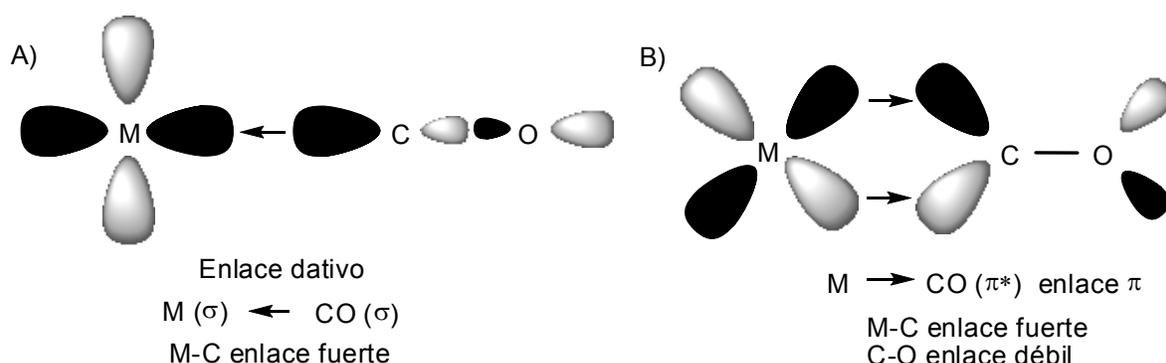


Figura 1.3. Enlaces σ y π en un compuesto típico metal-carbonilo que contiene enlaces M-CO terminales.

En complejos multinucleares los CO pueden adoptar varios modos de coordinación, los cuales son fáciles de identificar por sus frecuencias características de vibración ν_{CO} . Estos son: CO terminal en un rango de 2120-1850 cm^{-1} , CO puente (μ_2) entre 1850-1750 cm^{-1} y CO puente (μ_3) entre 1730-1620 cm^{-1} , de manera simétrica o asimétrica. Esta tendencia se debe, por ejemplo, a que en los casos que el ligante CO forma un puente entre dos átomos metálicos, y ambos átomos metálicos pueden contribuir con densidad electrónica hacia el orbital π^* del CO debilitando el enlace C-O, resultando entonces en una frecuencia de estiramiento C-O menor que para carbonilos terminales [20].

1.2.3. Ligantes que contienen fósforo.

Los ligantes fosfina (PR_3) son buenos donadores σ y pobres aceptores π , véase figura 1.4, y comúnmente son encontrados en sitios de coordinación ecuatorial. Hay muchos ejemplos de cúmulos de metales de transición con ligantes fosfina, puesto que el CO es rápidamente sustituido por este tipo de ligante. Su habilidad de retrodonación al metal varía considerablemente de acuerdo a las características de los sustituyentes en el átomo de fósforo; las fosfinas con sustituyentes electronegativos, como lo son $\text{P}(\text{OR})_3$ (donde R= alquil y aril) llamados fosfitos o PF_3 son los mejores aceptores π [21].

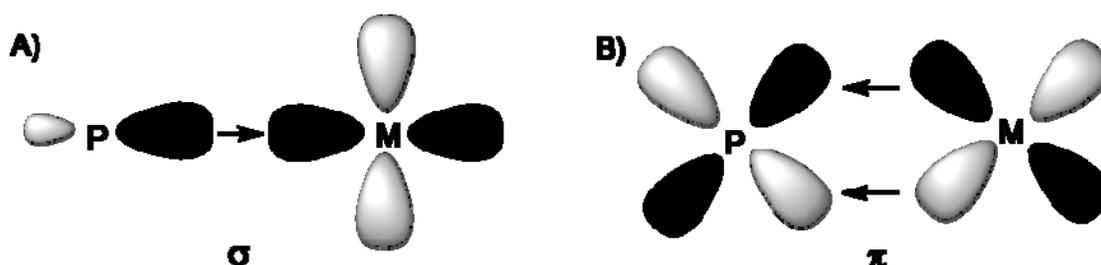
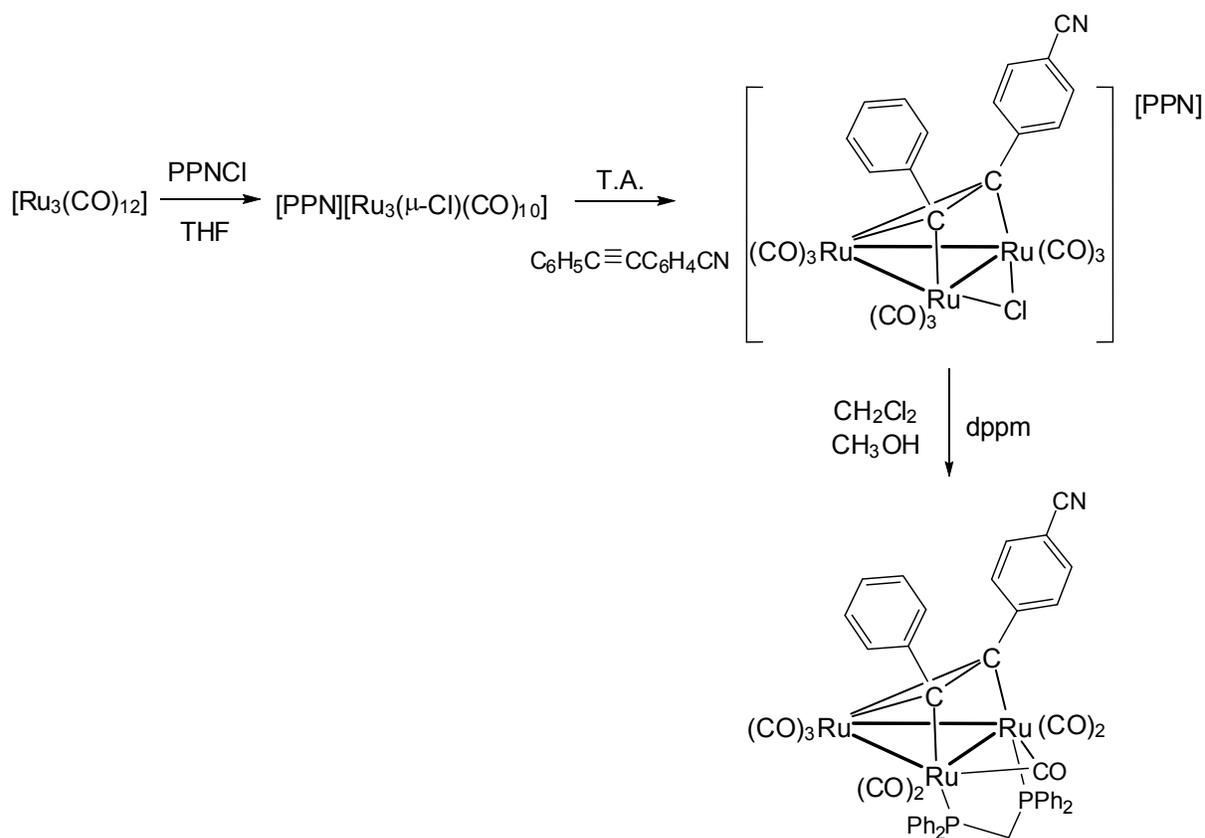


Figura 1.4. Enlaces σ y π en un compuesto típico metal-fosfina.

Principalmente en el caso de ligantes como con 2 tipos de fosfinas como lo son: $R_2P(CH_2)_nPR_2$ (donde R= alquil y aril) llevan a la formación de compuestos: quelato a un solo átomo metálico en el cúmulo o puente a lo largo de un enlace M-M (como se muestra en el esquema 1.2) es posible además formar una unión intermolecular entre cúmulos; dependiendo del sustituyente R y del número de grupos metileno enlazados entre los átomos de fósforo; las razones por las que una difosfina pueda reemplazar a un grupo CO ecuatorial queda restringido por los requerimientos estéricos y electrónicos de la fosfina [21].



Esquema 1.2. Esquema de reacción del cúmulo homonuclear de rutenio con la difosfina $dppm$ [1].

1.2.4. Ligantes hidruro.

El carácter fuertemente electrodonador del CO lleva a la polarización del enlace M-H en compuestos de tipo $[\text{HM}(\text{CO})_n]$. Como consecuencia los hidruros de compuestos carbonílicos metálicos funcionan como ácidos en solución acuosa [22].

Algunas características generales que siguen los complejos de hidruros metálicos son:

- Al reemplazar el CO con ligantes fuertemente donadores como algunas fosfinas, rápidamente disminuye la acidez del enlace M-H.
- La estabilidad térmica de los hidruros metálicos varía de acuerdo a la posición de los metales de transición en la tabla periódica: primera serie de transición << segunda serie de transición << tercera serie de transición.
- La acidez sigue la tendencia de: primera serie de transición > segunda serie de transición \geq tercera serie de transición. Los hidruros puente son más ácidos que los hidruros terminales.
- Los átomos de hidrógeno son ligantes comunes en la química de los cúmulos y pueden enlazarse a estos complejos de varias formas: terminal (H), puente (μ -H); que es el más común; y sobre una cara (μ_3 -H). También pueden ocupar sitios de coordinación intersticiales, como se muestra en la figura 1.5 [23].

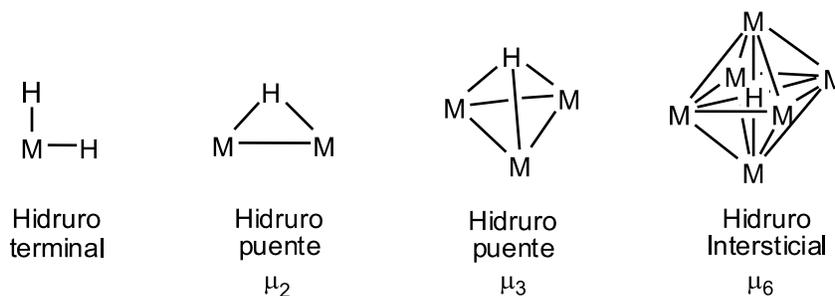


Figura 1.5. Formas de interacción entre el hidrógeno y los metales de transición.

El enlace del ligante hidruro puente en un enlace M-M es explicado por la descripción de tres centros-dos electrones, el cual es definido como: un enlace químico con deficiencia en electrones, donde tres átomos comparten un par de electrones. La combinación de tres orbitales atómicos forman tres orbitales moleculares: un orbital enlazante, un orbital no enlazante y un orbital antienlazante. Los dos electrones llenan el orbital enlazante, resultando en un efecto neto de enlace y constituyendo un enlace químico entre los tres átomos (figura 1.6); hecho que produce un alargamiento del enlace metal-metal [24]. Este fenómeno es a veces empleado para localizar ligantes hidruro en estructuras obtenidas por difracción de rayos-X.

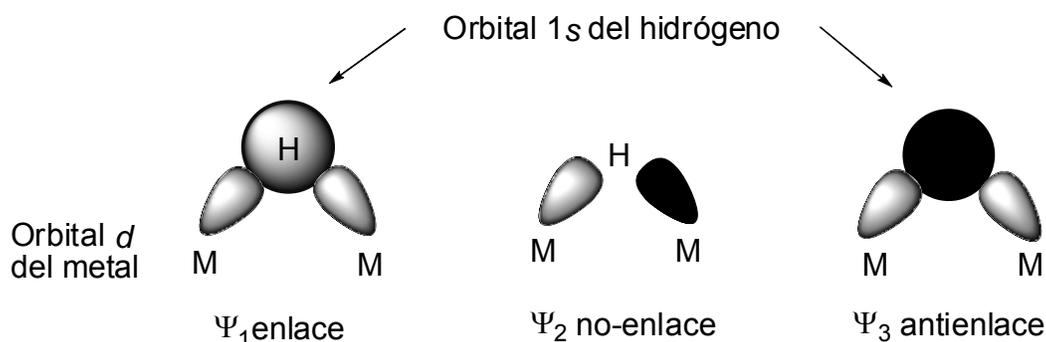
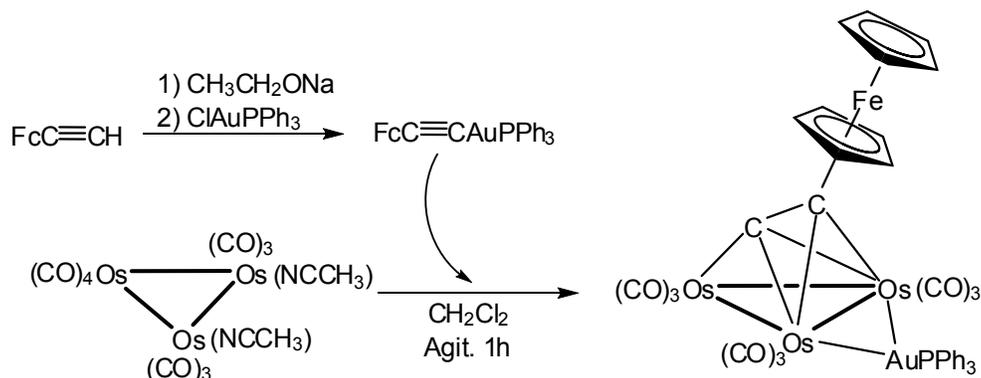


Figura 1.6. Traslape de los orbitales en un sistema M-H-M.

1.2.5. Analogía isolobal.

La sustitución de un fragmento molecular por otro es muy frecuente en química. De acuerdo a la terminología se dice que los fragmentos que presenten la misma simetría, un nivel similar de energía de sus orbitales moleculares frontera y que contenga el mismo número de electrones, son *isolobales* (relación que se expresa mediante el símbolo $\overleftrightarrow{\sigma}$) [22]. En el caso del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ la simetría, características nodales y energías relativas derivados de los orbitales de

oro $s-p_z$ son enteramente análogos a los agregados estructurales que contienen el fragmento $[H]^+$ (esquema 1.3); hecho que es útil como una herramienta predictiva para la síntesis de nuevos compuestos [25].



Esquema 1.3. Esquema de reacción donde se observa el intercambio isolobal de los fragmentos $[H]^+$ y $[AuPPh_3]^+$ [26].

Las reacciones de cúmulos en las cuales se observa el intercambio del fragmento $[H]^+$ por su análogo isolobal $[AuPPh_3]^+$; conducen a la formación de compuestos heteronucleares con mayor polaridad en la molécula, lo cual puede resultar en un aumento de su actividad catalítica [27] y por lo tanto en un mayor uso en procesos catalíticos como: hidrogenaciones, carbonilaciones o reacciones de hidrodesulfuración de sustratos orgánicos.

1.3. Antecedentes.

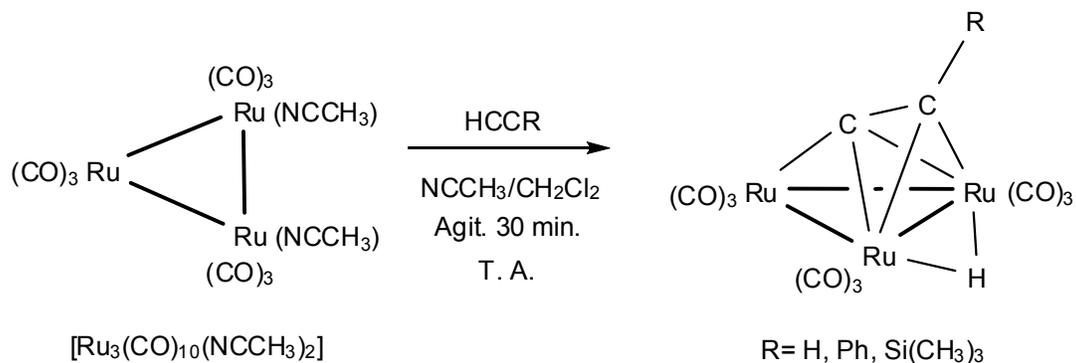
1.3.1. Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes donadores.

En años recientes, los aspectos estructurales del enlace químico y de los estudios electroquímicos de cúmulos metálicos carbonílicos que contienen alquinos y poliinos con diferentes sitios activos redox coordinados, han sido de gran interés [28-30]. Estos cúmulos pueden exhibir deslocalizaciones electrónicas (sistemas donadores π -aceptores) y mostrar aplicaciones potenciales como cables moleculares, sensores, agentes electroquímicos o materiales ópticos no lineales, entre otros [31].

Reacciones de cúmulos metálicos trinucleares de rutenio y osmio con ligantes pequeños han sido ampliamente estudiadas [32-37], debido a que estos compuestos proveen de un buen modelo molecular para ligantes coordinados sobre las superficies metálicas. Por ejemplo, la reacción entre el cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ [38] con alquinos, lleva a la formación de diferentes compuestos, de los cuales dos de los más comunes son aquellos en donde la coordinación del alquino puede ser $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel$ (forma paralela) o $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp$ (forma perpendicular), los cuales pueden ser obtenidos dependiendo de la presencia o ausencia de un hidrógeno terminal en el alquino $\text{HC}\equiv\text{CR}$.

Por ejemplo, la reacción del cúmulo activado de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con alquinos terminales $\text{HC}\equiv\text{CR}$ lleva a la formación de los compuestos acetiluros del tipo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9((\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR}))]$, en donde $[\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, en los cuales se propone que los átomos de carbono que conforman el alquino se coordinen de manera perpendicular sobre uno de los enlaces metálicos Ru-Ru, así como la ruptura del enlace C-H del fragmento orgánico para la formación de un

hidruro puente sobre el mismo enlace M-M al que se encuentra perpendicular el fragmento "C-C", como se observa en el esquema 1.4 [39].

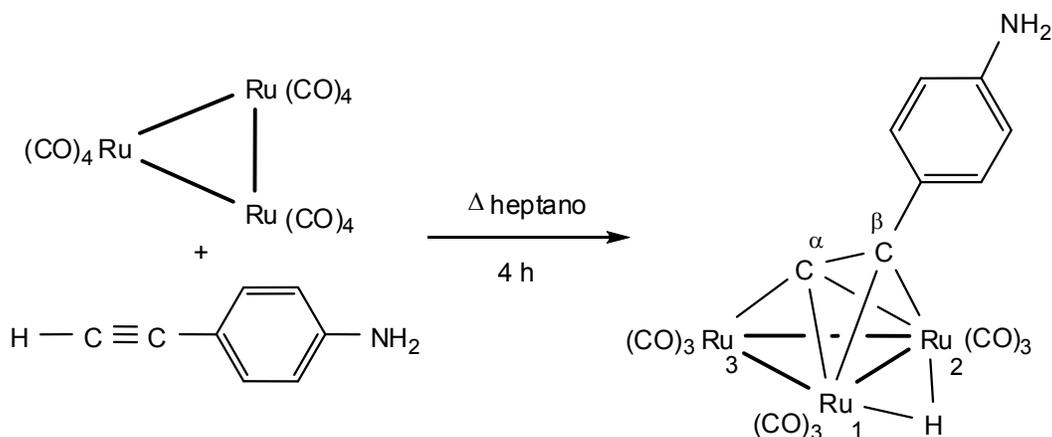


Esquema 1.4. Esquema de reacción del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ con diferentes alquinos terminales para la obtención de los compuestos de tipo $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp$ [39].

Por otro lado; un gran número de cúmulos saturados trirutenio-alquínil de fórmula general $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RCCR})(\text{CO})_{10}]$ se han obtenido a partir de las reacciones directas de alquinos con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, o por desplazamiento de ligantes lábiles en precursores activados como $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ o $[\text{PPN}][\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ [36, 40] (en el último caso resulta en la formación selectiva del alquino coordinado de forma paralela).

Deeming y colaboradores han descrito la reacción entre el ligante 4-etinil-anilina con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ [41], a reflujo de heptano durante 4 horas, con posterior aislamiento por cromatografía para obtener al acetiluro $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9((\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2))]$ con un rendimiento del 32%, esquema 1.5 [40]. En este compuesto se encontró que el C_α se enlaza a los 3 átomos metálicos $[\text{Ru}(3)\text{-C}(\alpha) 1.969(4), \text{Ru}(1)\text{-C}(\alpha) 2.221(4), \text{Ru}(2)\text{-C}(\alpha) 2.224(4) \text{ \AA}]$, mientras que el C_β se enlaza a dos centros metálicos $[\text{Ru}(1)\text{-C}(\beta) 2.318(4) \text{ y } \text{Ru}(2)\text{-C}(\beta) 2.297(4) \text{ \AA}]$; se puede decir que el enlace $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ $[2.8113(10) \text{ \AA}]$ se alarga por la

presencia del acetiluro, el cual también presenta un hidruro puente que se encuentra *trans* al C $_{\alpha}$. Como era de esperarse el enlace acetilénico se alargó al coordinarse de manera π [C(α)-C(β) 1.314(6) con respecto al ligante libre de 1.206(6) Å] y también se desvió significativamente su linealidad de 175.24(46) a 145.5(4) $^{\circ}$. El sustituyente *para*-aminofenil se encontró aproximadamente perpendicular al plano que incluye los átomos de carbono del acetiluro bisectando a los átomos metálicos Ru(1)-Ru(2).

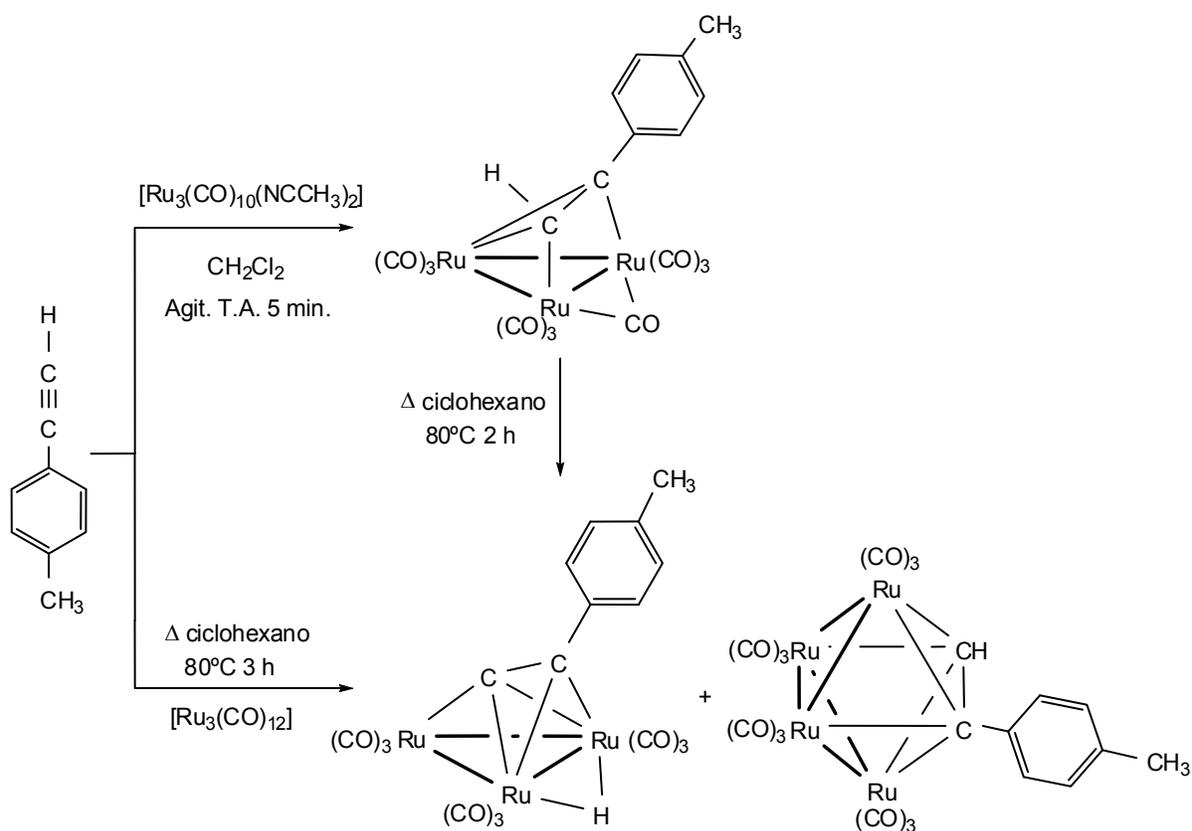


Esquema 1.5. Esquema de reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el alquino 4-etinil-anilina.

El tratamiento de alquinos terminales con los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ ó $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ lleva a la formación de compuestos acetiluros polinucleares; Shen y colaboradores llevaron a cabo el estudio del acetileno 4-etinil-tolueno bajo diferentes condiciones de reacción [42], como se muestra en el esquema 1.6, donde se observa que bajo condiciones de reacción suaves se lleva a la formación del intermediario $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9((\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\text{H-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ el cual posteriormente, bajo fuertes condiciones de reacción llevó a la formación de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9((\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ y $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}((\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ [42].

Las distancias de enlace Ru-Ru del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9((\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{-}\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ se encuentran en un intervalo de 2.7925 (9) a 2.8016 (8) Å con una distancia promedio de 2.7971 (9) Å, lo cual concuerda con las distancias reportadas en la literatura, del cúmulo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9((\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]$ [43].

La presencia del hidruro puente alarga el enlace Ru(1)-Ru(2). La distancia Ru(3)-C $_{\alpha}$ de 1.967 (8) Å representa la componente de enlace σ y los enlaces más largos Ru-C, la componente de enlace π [Ru(1)-C $_{\alpha}$, Ru(1)-C $_{\beta}$, Ru(2)-C $_{\alpha}$ y Ru(2)-C $_{\beta}$]. El ángulo diedro formado por los átomos [Ru(1)-Ru(2)-C $_{\beta}$ -C $_{\alpha}$] es aproximadamente de 98°, confirmando una ligera torsión del grupo {C $_6$ H $_4$ CH $_3$ } el cual se encuentra como sustituyente sobre el C $_{\beta}$.

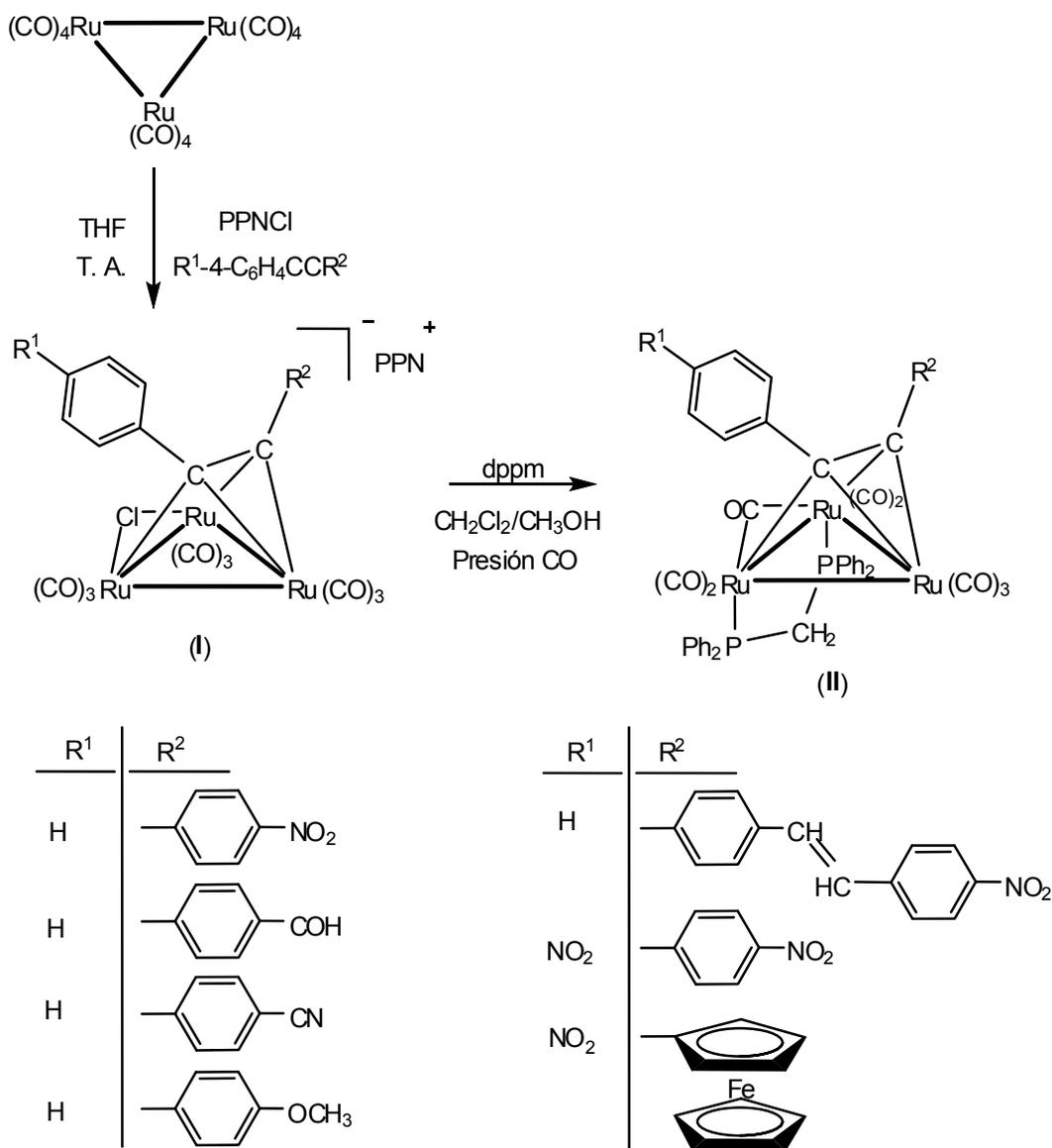


Esquema 1.6. Esquema de reacción del alquino 4-etinil-tolueno con los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ bajo diferentes condiciones de reacción.

Según la literatura, en estos cúmulos los diferentes alquinos $R^1-C_6H_4C\equiv CR^2$ (esquema 1.7), se coordinan al fragmento metálico de forma perpendicular $\mu_3-\eta^2$; uno de los objetivos de estudio de Rosseto y colaboradores fue la síntesis de derivados insaturados del tipo $[Ru_3(\mu_3-\eta^2-RCCR')(CO)_9]$ conteniendo al alquino coordinado de manera perpendicular; como se tiene en la especie $[Fe_3(\mu_3-\eta^2-RCCR')(CO)_9]$ [44, 45]. La presencia del alquino en derivados trinucleares de rutenio y osmio es inestable en el modo de coordinación perpendicular pero que podrían lograr la incorporación de ligantes como [bis(difenilfosfino)metano] (dppm) en la esfera de coordinación de $[M_3(\mu_3-\eta^2-RCCR')(CO)_{10}]$ (M=Ru [46] y Os [47]), y así estabilizar la coordinación del alquino en compuestos insaturados $[Ru_3(\mu_3-\eta^2-RCCR')(CO)_9]$, esto debido a que se asocia al aumento de la habilidad retrodonadora del metal inducida por el ligante dppm [48].

El interés en este tipo de compuestos se deriva de la posibilidad de ajustar las propiedades electrónicas, no únicamente del alquino coordinado sino también de la estructura metálica sobre la naturaleza de saturación/insaturación y/o sustitución de carbonilos por fosfinas y difosfinas, lo que prueba la comunicación entre la estructura metálica y el alquino en el cúmulo.

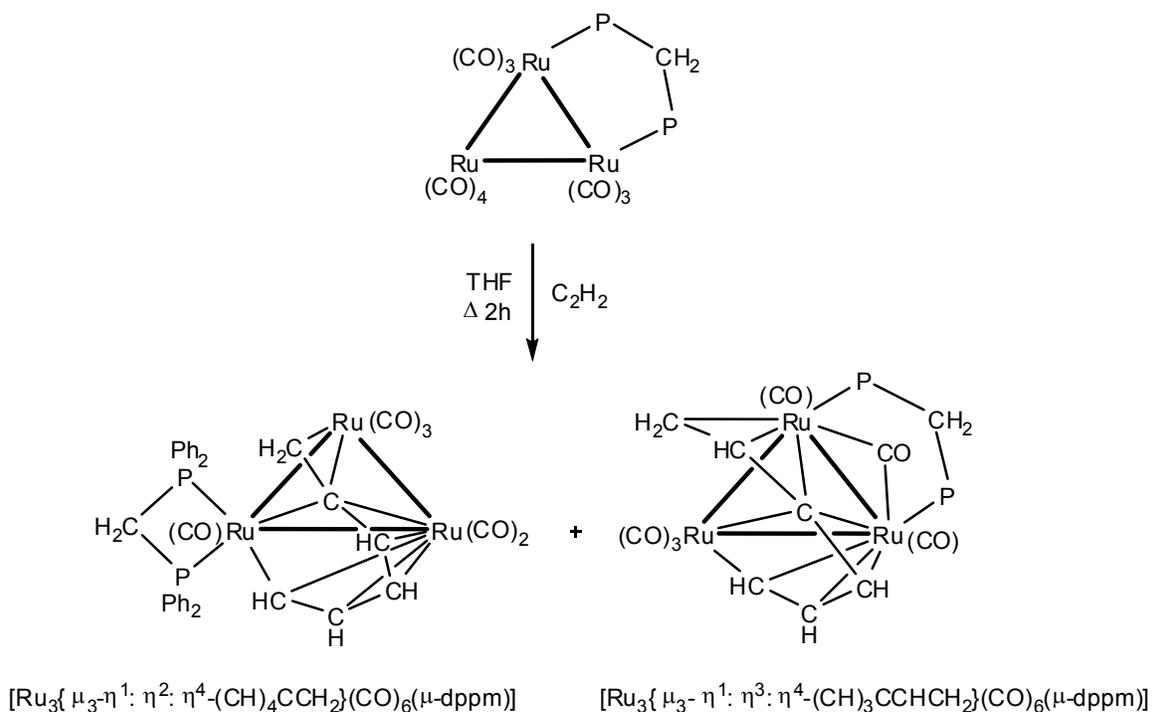
Las especies siguientes fueron preparadas con la metodología usada por Lavigne [1, 46], iniciando con la especie iónica activada $[PPN][Ru_3(\mu-Cl)(CO)_{10}]$, generada *in situ* por el tratamiento de la materia prima de partida $[Ru_3(CO)_{12}]$ con $[PPN]Cl$ en THF. La adición de los alquinos respectivos a temperatura ambiente bajo corriente de argón generó los cúmulos intermediarios de fórmula general $[PPN][Ru_3(\mu-Cl)(CO)_9(\mu_3-\eta^2-R^1-4-C_6H_4CCR^2)]$, esquema 1.7 (I), en rendimientos cuantitativos corroborados de forma espectroscópica, los cuales fueron aislados como polvos cristalinos. La rapidez de estas reacciones dependió de las propiedades electrónicas de los sustituyentes en el alquino; en donde se observó que grupos electroattractores ($-NO_2$, $-CHO$ y $-CN$) aceleran las reacciones.



Esquema 1.7. Esquema de reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con diferentes alquinos que contienen distintos sustituyentes electrónicos [1].

Los cúmulos intermedios formados se hicieron reaccionar con la difosfina dppm en CH_2Cl_2 , en presencia de CH_3OH , para ayudar al desplazamiento del ligante Cl^- y bajo ligera presión de CO para evitar la disociación del grupo CO , lo que llevó a la formación de los compuestos de fórmula general $[(\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-dppm})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}^1\text{-4-C}_6\text{H}_4\text{CCR}^2))]$, esquema 1.7 (II), los cuales fueron aislados como

sólidos microcristalinos variando sus rendimientos del 70 al 50% dependiendo del alquino, de la presión de CO y del modo de adición de la dppm. Los mejores rendimientos fueron para los compuestos que contienen alquinos con grupos electroattractores $-\text{NO}_2$, lo cual sugiere que en estos compuestos los fragmentos metálicos de estos cúmulos fueron los más electrodeficientes y susceptibles de un ataque nucleofílico de la dppm.

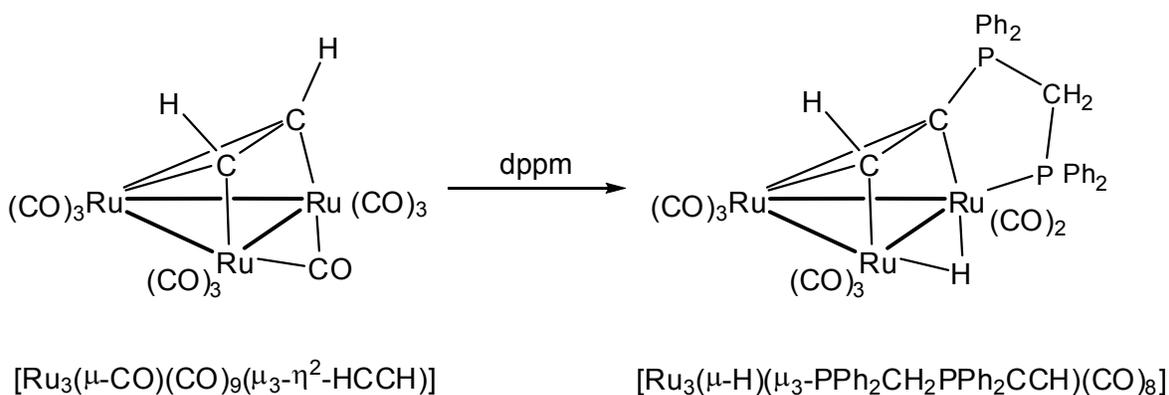


Esquema 1.8. Esquema de reacción del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ con acetileno.

Por otro lado, se conocen otro tipo de estructuras mono y dinucleares nombradas como rutena-ciclopentadienos y cúmulos tri- o tetranucleares que contienen en su esfera de coordinación unidades "C-C" provenientes de ligantes pequeños, las cuales se dimerizan y llevan a la formación de compuestos isoméricos. Bruce y colaboradores han descrito algunas reacciones de este tipo [49]. Por ejemplo la reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ y el ligante alquino (acetileno) mostrada en el esquema 1.8, llevó a la formación de dos

compuestos isómericos; el isómero $[\text{Ru}_3\{\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^4\text{-(CH)}_4\text{CCH}_2\}\text{(CO)}_6(\mu\text{-dppm})]$ en donde se observa la trimerización del fragmento orgánico, el cual se coordina por todos los átomos de carbono al cúmulo; mejor descrito como la formación de un metenorutenociclohexadieno; y el isómero $[\text{Ru}_3\{\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{:}\eta^4\text{-(CH)}_3\text{CCHCH}_2\}\text{(CO)}_6(\mu\text{-dppm})]$ en el cual tres moléculas de etinos se enlazan para formar el segundo trímero así como la coordinación de forma puente de la dppm y de un grupo CO lo cual da como resultado el alargamiento de la distancia Ru-Ru, y se observa que la interacción del sistema rutenociclohexadieno con el tercer átomo de rutenio lleva como consecuencia el significativo alargamiento de la distancia $\mu_3\text{C-Ru}$.

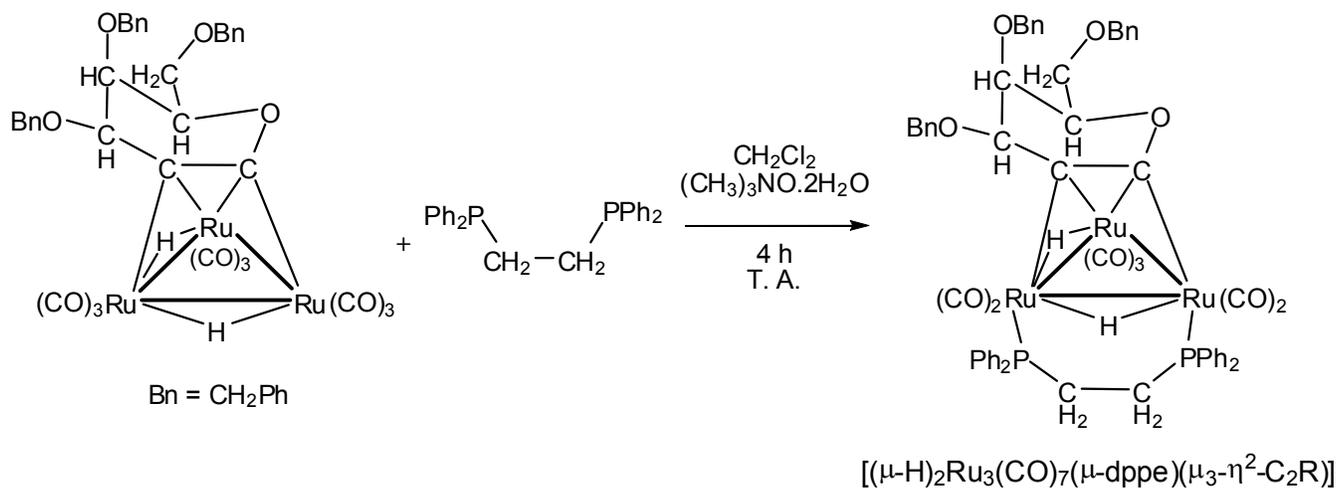
Como ruta alternativa en cúmulos de rutenio que contienen tanto ligantes etino como derivados de la dppm (esquema 1.9); se examinó la reacción entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCH})]$ con dppm, llevando a la formación de un único complejo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CCH})(\text{CO})_8]$ obtenido en un 39% de rendimiento; en donde se observó que la molécula consiste en un cúmulo cerrado de rutenio que contiene un ligante ilidico formado por el ataque de la dppm tanto al etino coordinado como a uno de los átomos de Ru.



Esquema 1.9. Esquema de reacción del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCH})]$ con el ligante dppm.

Se ha explorado la actividad anticancerígena del tipo de compuestos mostrados en el esquema 1.10, $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{R})]$ [50]; cuya actividad se compara con el *cisplatino*, compuesto que pertenece a un grupo de medicamentos denominados citostáticos que se utilizan en el tratamiento de cáncer. Este estudio fue realizado *in vitro* para seis tipos de células humanas cancerígenas, de las cuales se comprobó que inhibió la actividad de las células correspondientes a leucemia; acción que puede ser debida a la selectividad de enlace con los receptores en la superficie de la célula que involucran varias vías de señalización importantes.

La sustitución de dos grupos carbonilos por el ligante dppe en los cúmulos carbonílicos de rutenio, exhibe una baja toxicidad en todas las líneas de células probadas. La citotoxicidad *in vitro* fue comparada con la actividad del cisplatino, presentando una considerable mejora con los cúmulos sintetizados en la literatura [50].



Esquema 1.10. Síntesis del cúmulo $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{R})]$ que presenta actividad anticancerígena [50].

1.3.2. Cúmulos trinucleares de osmio con ligantes donadores.

La química del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ ha sido estudiada desde los años 70's siendo un punto importante en el descubrimiento de compuestos de cúmulos de metales de transición. Estos sistemas continúan en desarrollo y aumentan su uso para establecer mecanismos de reacción y detallar propiedades estructurales y físicas, así como su comportamiento frente a distintos ligantes orgánicos o inorgánicos, debido a su extrema versatilidad en la coordinación [51].

La química en sistemas análogos como $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ o $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ es menos rica en la formación de cúmulos con distintos ligantes en la esfera de coordinación, que los de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y, mientras que $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ es un material fascinante, y su química es similar en muchas formas al de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, es más difícil de controlar.

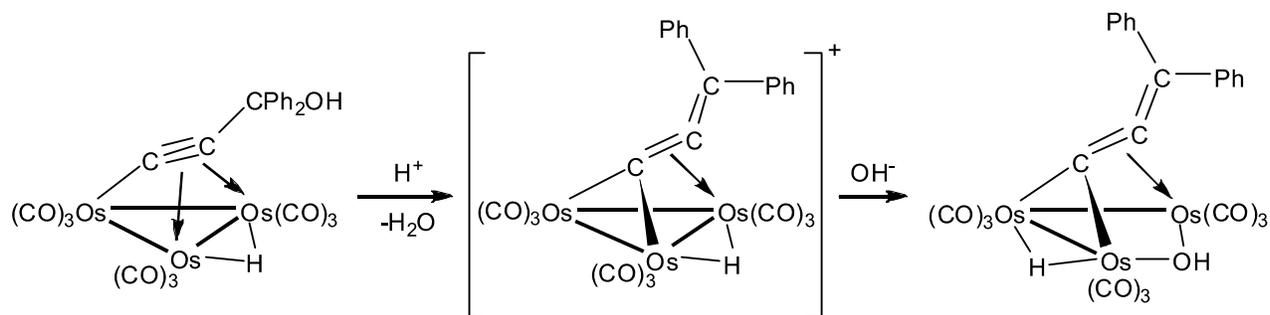
Los cúmulos de nuclearidad mayor a 3, han sido de mayor interés debido a la variedad de formas que presentan en el esqueleto metálico ya que estos se identifican por el número de vértices formados o por los átomos encapsulados. La variedad en la forma de los cúmulos trinucleares es obviamente limitada, pero por otro lado se han sintetizado compuestos con muchos ligantes diferentes llevando a una química de coordinación más rica; aunado a esto son más fáciles de caracterizar debido a la estabilidad que presentan, virtualmente todas las especies de Os_3 son diamagnéticas, estables al aire, inertes a temperatura ambiente y cumplen con la regla de los 18 electrones en casi todos los casos.

El conocimiento de la química en compuestos dinucleares con ligantes orgánicos e inorgánicos se ha extrapolado hacia cúmulos trinucleares. Por ejemplo la química del compuesto del tipo $[\text{Os}_3\text{H}(\mu\text{-R})(\text{CO})_{10}]$ se ha encontrado que es paralela a la de $[\text{Re}_2\text{H}(\mu\text{-R})(\text{CO})_8]$ (R= 2-piridil, alquínil, alquénil y acil).

El dodecarboniltriosmio es el material de partida para la obtención de cúmulos trinucleares de osmio, el cual directamente tiene relación con miles de compuestos que han sido formados por reacciones con sustratos orgánicos o inorgánicos. Estos sustratos reaccionan comúnmente con derivados más reactivos como son las especies: $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ [52], $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{L}]$ [53-55] o $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$ [55-58] (en donde L es un ligante fácilmente desplazable como lo es acetonitrilo o cicloocteno) o con complejos dienos como lo es $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{ciclohexadieno})]$ [59].

Existen varias formas de sintetizar cúmulos metálicos de osmio, entre las cuales se pueden mencionar: adición oxidativa, en la que un fragmento orgánico “H-R” se coordina sobre el cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, o mejor aún sobre la especie activada de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ ó algunas especies similares con ligantes fácilmente desplazables. Otro tipo de reacción es la inserción de moléculas en los enlaces Os–H de la especie $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$; y también, el ataque nucleofílico de nucleófilos (aminas, RLi, OR^-) a grupos CO del cúmulo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ seguidos por una descarbonilación y una protonación para formar especies del tipo $[\text{Os}_3\text{H}_2(\mu\text{-NuCO})(\text{CO})_{10}]$ [60, 61].

Un ejemplo de la reactividad de cúmulos trinucleares de osmio se presenta en el esquema 1.11, en donde el compuesto $[\text{Os}_3\text{H}(\text{C}\equiv\text{CCPh}_2\text{OH})(\text{CO})_9]$ proviene de la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con el alquino terminal $\text{HC}\equiv\text{CCPh}_2\text{OH}$ a 130°C . Este compuesto es un interesante ejemplo de complejos μ_3 -alenilidenos, en el cual se propone que un enlace metálico Os–Os se rompa y que estos átomos de osmio queden unidos mediante la formación de un puente OH proveniente del fragmento orgánico [62].



Esquema 1.11. Esquema de reacción en donde se observa el rearrreglo del ligante $\text{HC}\equiv\text{CCPh}_2\text{OH}$ en un cúmulo trinuclear de osmio.

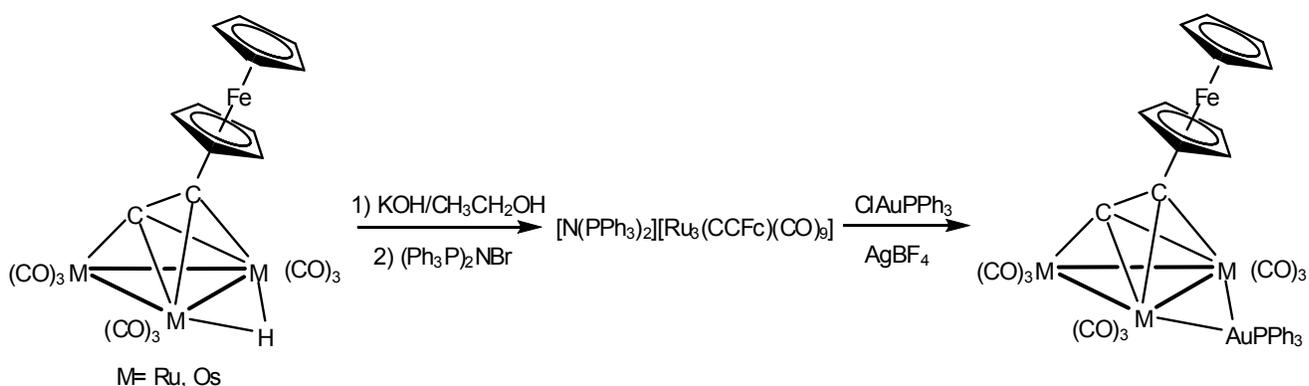
1.3.3. Cúmulos heteronucleares Ru-Au con ligantes donadores.

La mayoría de compuestos que contienen enlaces con oro y algunos otros metales de transición han sido preparados usando la relación isolobal entre ligantes hidruro y fragmentos $[\text{AuPR}_3]^+$ [63, 64]. Algunos de ellos involucran el reemplazo del ligante hidruro en cúmulos homonucleares por grupos AuPR_3 para la formación de compuestos heteronucleares [65, 25].

Algunos cúmulos heteronucleares que contienen oro son importantes en catálisis homogénea [27], debido a que la polaridad intrínseca de los enlaces heterometálicos pueden proveer activaciones multifuncionales y selectividad directa de las interacciones sustrato-catalizador, esto es, que un aumento en la polaridad de la molécula podría resultar en el aumento de la actividad catalítica [66].

La química de cúmulos de Ru_3 y Os_3 con ligantes ferrocenilacetenos, por ejemplo, a partir del complejo $[\text{M}_3\text{H}(\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{CO})_9]$ ($\text{M}=\text{Ru}$ y Os) usando diferentes procedimientos, esquema 1.12, en donde se muestra el tipo de sistemas estudiados. Se sintetizaron los complejos $[\text{M}_3(\text{AuPPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{CO})_9]$ ($\text{M}=\text{Ru}$ y Os

[67]) [26], en los que se llevó a cabo la desprotonación del complejo $[\text{Ru}_3\text{H}(\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{CO})_9]$ diluido en THF a la acción de una solución etanólica de KOH, análoga al procedimiento usado para la desprotonación [68] del complejo $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RCCR}')(\text{CO})_9]$. La adición del reactivo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NBr}]$ a una solución del complejo aniónico forma la sal $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_3(\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{CO})_9]$ en rendimiento cuantitativo. El tratamiento de esta sal con $[\text{ClAuPPh}_3]$ en presencia de $[\text{AgBF}_4]$ llevó a la obtención del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{AuPPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{CO})_9]$ en un rendimiento del 56%.



Esquema 1.12. Esquema de reacción para llevar a cabo el intercambiando isolobal de los fragmentos $[\text{H}]^+$ y $[\text{AuPPh}_3]^+$.

El cúmulo heteronuclear presenta una estructura tipo “mariposa” (la cual es explicada por las reglas de Williams, Wade, Mingos y Rudolph, los cuales propusieron que las geometrías que adoptan estos compuestos es de acuerdo al número de vértices (n) metálicos en el poliedro, clasificándolos como *closo*, *nido* y *aracno* [11]) el cual es similar al complejo $[\text{Ru}_3(\text{AuPPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)(\text{CO})_9]$ el cual entra en la clasificación tipo *closo*, estudiado previamente [23].

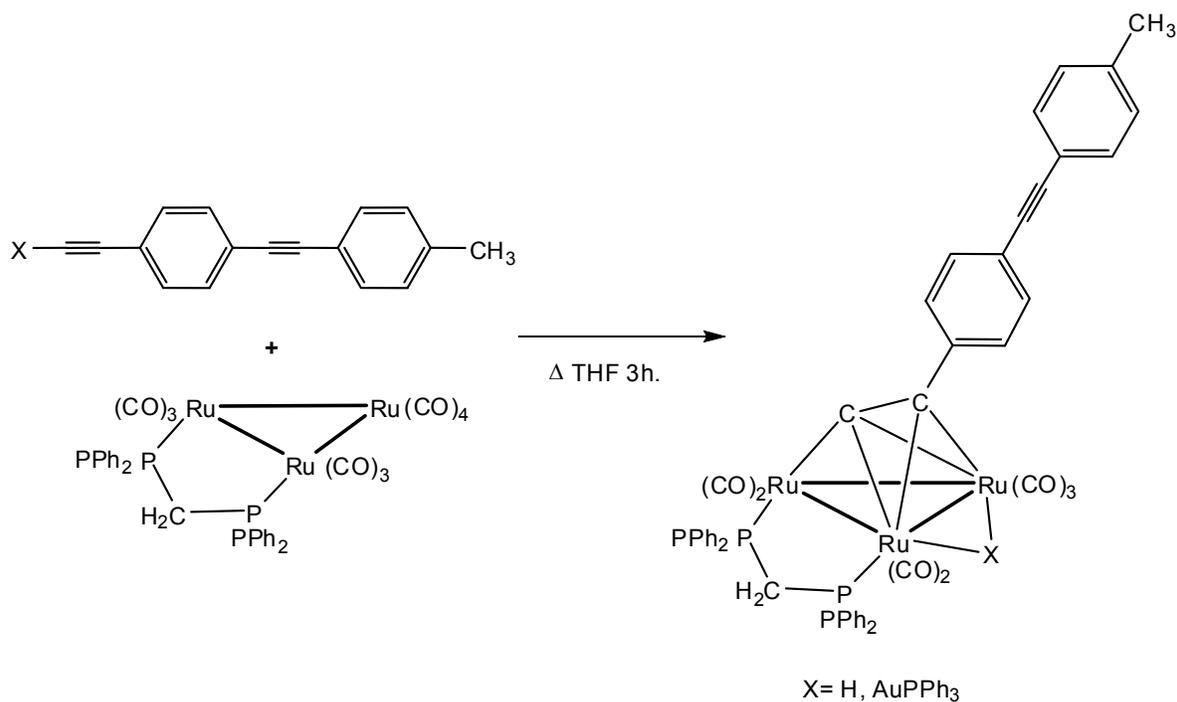
En el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{AuPPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CFc})(\text{CO})_9]$ el ángulo diedro entre los planos que forman las “alas” de la mariposa es de 122.5° ; este ángulo es

notablemente más pequeño que el observado en el complejo $[\text{Ru}_3(\text{AuPPh}_3)(\text{C}\equiv\text{CBu}^t)(\text{CO})_9]$ el cual es de 129.3° . Otra comparación entre estas estructuras es en las distancias de enlace Au-P (2.303(2) y 2.276(3) Å, respectivamente), y en las distancias Ru-Au (2.7731(8) y 2.7685(11) en derivado de Fc y 2.763(1) y 2.757(1) Å en el derivado de tBu), por lo que revelan un intervalo de valores para este tipo de estructuras “mariposa”.

Otra ruta para estudiar la reactividad de alquinos terminales con cúmulos carbonílicos o con sus especies activadas, usualmente da como resultado la generación de productos derivados de la fragmentación del alquino al coordinarse, se sabe que tanto acetilenos terminales como fragmentos llamados alquiniil-oro $[\text{RC}\equiv\text{CAuPR}'_3]$ reaccionan rápidamente con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ para llevar a la formación de los compuestos alquiniílicos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-X})(\mu\text{-C}_2\text{R})(\text{CO})_7(\mu\text{-dppm})]$ (X= H, AuPPh₃) en alto rendimiento [69].

En este contexto, se colocó el ligante $\text{XC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (X= H, AuPPh₃) con el cúmulo **26** en reflujo de THF, llevando a la formación de los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_7(\mu\text{-dppm})]$ y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_7(\mu\text{-dppm})]$, esquema 1.13. En el caso del primer compuesto mencionado, se propone que se fragmente el enlace H-“R” del alquino para la posterior formación de un hidruro puente adyacente al grupo fosfina, así como la coordinación de manera perpendicular del acetiluro sobre el mismo enlace que contiene el hidruro puente. Su caracterización espectroscópica de RMN de ^1H mostró que el ligante hidruro aparece como una señal doble cercana a -19 ppm, mientras que en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se encuentra un par de señales dobles ($J_{\text{P-P}} = 54$ Hz), lo que indica la inequivalencia de los átomos de fósforo debido a la coordinación del acetiluro.

En lo que respecta al compuesto isolobal de oro, se observó que el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ se coordinó en el mismo lugar adoptado por el ligante hidruro, demostrando la relación isolobal entre los fragmentos.



Esquema 1.13. Esquema de reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ con diferentes alquinos para la formación de compuestos isolobales.

1.4. Objetivos.

1.4.1 Objetivo General.

Estudiar la reactividad de cúmulos homonucleares de rutenio y osmio con alquinos terminales y fosfinas bidentadas, y la reactividad de cúmulos heterometálicos de rutenio y oro con ligantes alquinos terminales, que permitan establecer los diferentes modos de coordinación que estos ligantes presentan con los cúmulos, de acuerdo al tipo de átomo metálico y a los sustituyentes sobre el enlace triple.

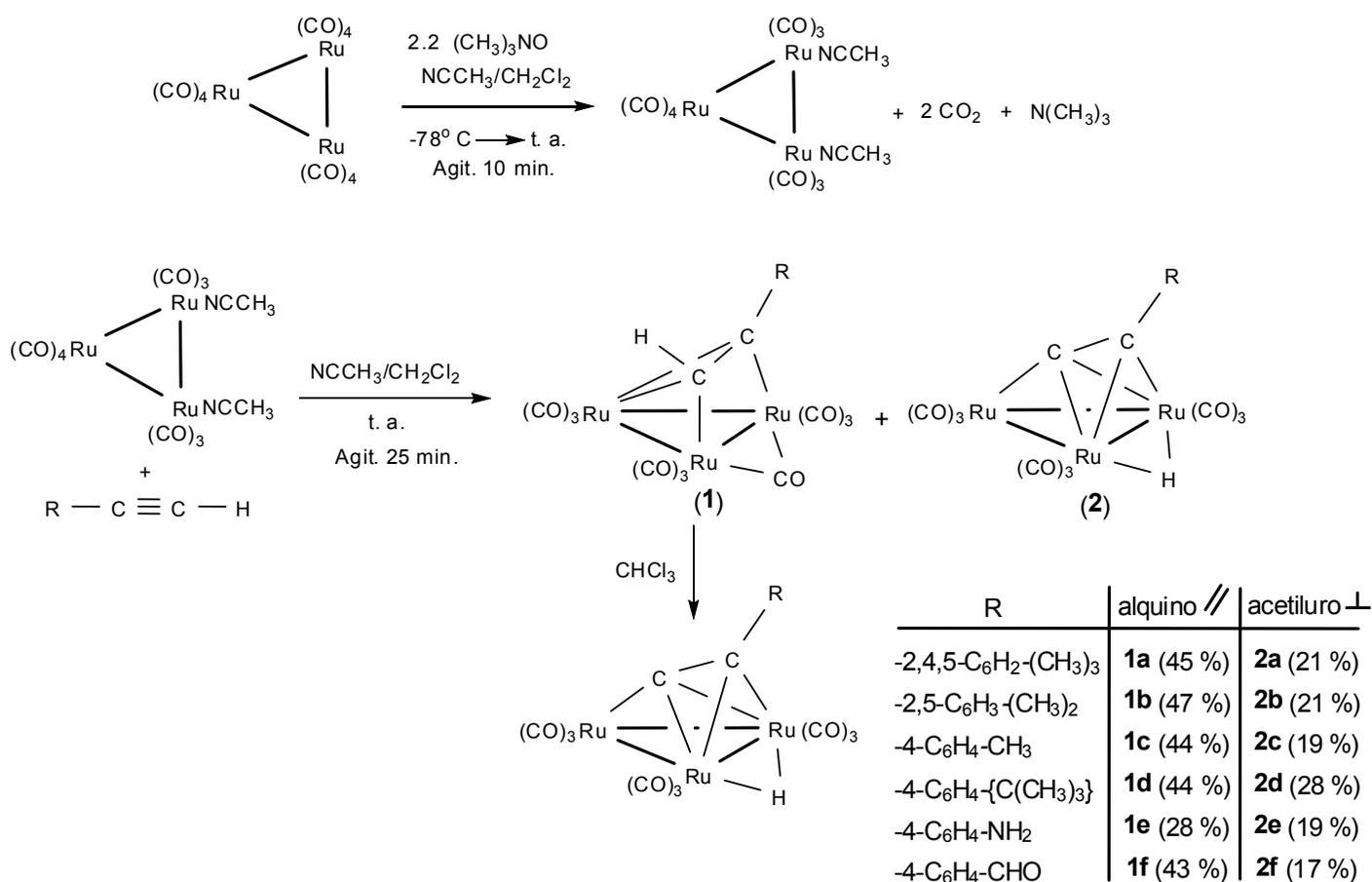
1.4.2 Objetivos Particulares.

1. Llevar a cabo el estudio de la reactividad de los cúmulos homonucleares activados $[M_3(CO)_{10}(NCCH_3)_2]$ ($M = Ru$ y Os) con los alquinos terminales 1-etinil-2,4,5,-trimetilbenceno $[HC_2C_6H_2(CH_3)_3]$, 1-etinil-2,5-dimetilbenceno $[HC_2C_6H_3(CH_3)_2]$, 4-etinil-tolueno $[HC_2C_6H_4CH_3]$, 1-etinil-4-*terc*Butilbenceno $[HC_2C_6H_4\{C(CH_3)_3\}]$, 4-etinil-anilina $[HC_2C_6H_4NH_2]$ y 4-etinil-benzaldehido $[HC_2C_6H_4CHO]$.
2. Estudiar la reactividad del cúmulo heteronuclear $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-Cl)(\mu-AuPPh_3)]$ con los alquinos terminales $HC\equiv CR$, en donde $R = -2,4,5-C_6H_2(CH_3)_3$, $-2,5-C_6H_3(CH_3)_2$ y $-4-C_6H_4CH_3$.
3. Sintetizar y estudiar la reactividad de los cúmulos homonucleares $[Ru_3(CO)_{10}\{(C_6F_5)_2P(CH_2)_2P(C_6F_5)_2\}]$ y $[Ru_3(CO)_{10}\{(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2\}]$ con los alquinos terminales $HC\equiv CR$, en donde $R = -2,4,5-C_6H_2(CH_3)_3$, $-2,5-C_6H_3(CH_3)_2$ y $-4-C_6H_4CH_3$.

2. Capítulo II

En este capítulo se describe la reactividad de los cúmulos homonucleares de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con los acetilenos terminales $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = -2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$, $-2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$, $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_3$, $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ y $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$), así como la caracterización espectroscópica en solución y en estado sólido cuando fue posible.

2.1. Síntesis de los compuestos homonucleares de rutenio 1a-1f y 2a-2f.



Esquema 2.1. Esquema de reacción del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ con diferentes alquinos terminales.

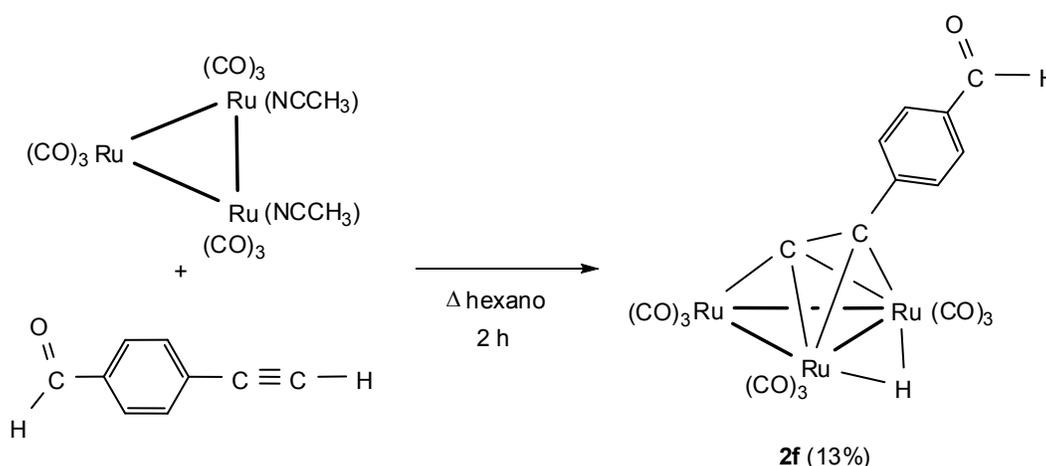
Partiendo del cúmulo homonuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ disuelto en una mezcla de NCCH_3 y CH_2Cl_2 , se utilizó un método de activación química usando 2 equivalentes de $[(\text{CH}_3)_3\text{NO}]$ en agitación a baja temperatura, llevando a la formación del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ [37], se permite que la solución llegue a temperatura ambiente en donde se adicionó *in situ* el alquino terminal correspondiente $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (en donde $\text{R} = -2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$, $-2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$, $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_3$, $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ y $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$), posteriormente se mantuvo en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos, como se muestra en el esquema 2.1. De los alquinos seleccionados, dos de ellos ya habían sido estudiados anteriormente, como se mencionó en los antecedentes [41, 42], sin embargo se decidió involucrarlos en este estudio para tomar en cuenta a sustituyentes electrónicamente diferentes y estudiar su comportamiento.

En cada reacción se observó la formación de dos productos principales; identificados por espectroscopia como los alquinos coordinados sobre el cúmulo de forma paralela: $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(//)\text{-HC}_2\text{R})]$ [$\text{R} = -2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$ (**1a**), $-2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ (**1b**), $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (**1c**), $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_3$ (**1d**), $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ (**1e**) y $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$ (**1f**)] y acetiluros coordinados de forma perpendicular: $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(}\perp\text{)-C}_2\text{R})]$ [$\text{R} = -2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$ (**2a**), $-2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ (**2b**), $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (**2c**), $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_3$ (**2d**), $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ (**2e**) y $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$ (**2f**)], ver esquema 2.1. En estos cúmulos se observa que los derivados **1a-1f** son productos mayoritarios. Por otro lado, con respecto a los sustituyentes involucrados en el anillo aromático, se observó que los compuestos con menor rendimiento son aquellos que contienen el grupo amino. Aunque en el caso de **2e** [41] según la literatura, se obtuvo directamente en un 37% de rendimiento sin pasar por su compuesto cinético **1e**.

Los compuestos de tipo paralelo cuando se encuentran en solución, con el paso del tiempo se transformaron a los compuestos de tipo perpendicular, por lo que se propone los productos termodinámicamente más estables son los

derivados **2a-2f** de cada reacción. En este proceso de transformación, se propone que ocurre la ruptura del enlace $C_{\alpha}-H$ para la posterior formación del acetiluro, así como el desplazamiento del CO puente por el átomo de hidrógeno proveniente de la ruptura con el C_{α} para así formar un hidruro puente.

Por lo que respecta a la obtención de los compuestos *para* sustituidos, en el caso del compuesto **2f** aparte de obtenerlo mediante activación química, también se probó obtenerlo mediante activación térmica, esto con el fin de identificar si esta ruta era o no viable para aumentar el rendimiento de este tipo de producto, por lo que se llevo a cabo la reacción entre el cúmulo trinuclear $[Ru_3(CO)_{12}]$ con el ligante, utilizando como disolvente hexano a reflujo durante 2 h, como se muestra en el esquema 2.2.



Esquema 2.2. Esquema de la reacción entre el cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ y el ligante 4-etinilbenzaldehído.

Al término de la reacción se observó la formación de un solo producto con un 13% de rendimiento, identificado como el derivado acetiluro coordinado de forma perpendicular, $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2C_6H_4COH)]$ (**2f**). Debido a que el rendimiento obtenido con el método de activación térmico no fue mejor que el obtenido con el método de activación químico, no se utilizó esta ruta sintética para obtener a los demás acetiluros con los diferentes alquinos *para* sustituidos.

Los compuestos **1a-1f** y **2a-2f** se caracterizaron por espectroscopía de IR, RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, y cuando fue posible, por difracción de Rayos-X de monocristal; así como por espectrometría de masas de alta resolución. Cabe señalar, que la asignación de los compuestos de tipo alquino paralelo de rutenio **1a-1f** se asignó por comparación con sus análogos estructurales de osmio **3a-3f**, debido a la inestabilidad que estos presentan. A continuación se discute su caracterización.

2.1.1. Caracterización de los alquinos paralelos de rutenio 1a-1f.

La sustitución de los grupos $[\text{NCCH}_3]$ en el cúmulo activado de partida, situados en átomos metálicos adyacentes, por el fragmento orgánico, produce la coordinación de tipo paralelo sobre uno de los enlaces metálicos Ru-Ru; de tal manera que el C_α y el C_β se encuentren enlazados de manera σ y π a los tres átomos metálicos del modo descrito como $\mu_3-\eta^2-(//)$, así como la migración de un CO a una posición puente uniendo a los mismos átomos de rutenio a donde se encuentra coordinado de forma paralela el alquino.

2.1.1.1. Caracterización por IR de los compuestos 1a-1f.

Los espectros de IR de los compuestos **1a-1f** muestran bandas de vibración en un intervalo de $2098\text{-}2004\text{ cm}^{-1}$ lo que se asocia a CO terminales en cada compuesto. Adicionalmente se observa una banda entre $1884\text{-}1830\text{ cm}^{-1}$ en cada caso lo que da evidencia de la presencia de un CO puente; por lo que se puede observar que, de acuerdo al sustituyente presente en cada alquino, el desplazamiento del CO puente varía, hecho que sobresale en los compuestos **1e** y **1f** ya que entre ellos existe una diferencia de 54 cm^{-1} , el compuesto que contiene el grupo aldehído **1f** es el que presenta una mayor disminución de densidad electrónica sobre el cúmulo metálico, lo que hace que el CO puente se desplace a frecuencias mayores.

En general la frecuencia de vibración del grupo CO va disminuyendo cuando la densidad electrónica en el cúmulo metálico va aumentando, las bandas siguen

el orden: $\text{CHO} > \text{CH}_3 \geq (\text{CH}_3)_2 \geq \text{tBu} = (\text{CH}_3)_3 > \text{NH}_2$, (en el caso de los alquilos, se observa que a mayor número de grupos metilo la frecuencia disminuye) lo cual correlaciona con las propiedades electrodonadoras de los sustituyentes en los ligantes y muestra que el sustituyente en el alquino afecta la densidad electrónica del triángulo metálico.

Tabla 2.1. Bandas de vibración en la región carbonílica de **1a-1f**.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)*
1a	2096 (m), 2049 (mf), 2014 (mf), 1874 (d).
1b	2097(m), 2059(mf), 2029(mf), 2013(h), 1877(d).
1c	2097(m), 2055(mf), 2029(d), 2015(h), 1881(d)
1d	2097(m), 2050(mf), 2006(mf), 1874(d).
1e	2095 (m), 2046 (mf), 2004 (mf), 1830 (d).
1f	2098 (m), 2056 (f), 2026 (m), 2016 (h), 1884 (d).

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

2.1.1.2. Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto **1a**.

Para el compuesto **1a**, se muestra el espectro de RMN de ¹H en la figura 2.1, en la cual se puede apreciar una señal simple a frecuencia altas en 8.44 ppm que se asigna al átomo de hidrógeno etiquetado como H_α, es importante notar que el δ para el átomo H_α del alquino libre (tabla 2.2) se encuentra a frecuencias menores, alrededor de 3.0 ppm, por lo que se observa un efecto de desprotección por la coordinación sobre los átomos metálicos, así como con el cambio en la hibridación de estos carbonos, desplazándose de frecuencias menores a mayores al coordinarse.

En la zona de los hidrógenos aromáticos aparecen dos señales simples en 7.28 y 7.01 ppm, cada una de las señales integra para un átomo de hidrógeno, lo que corrobora la presencia de un anillo tetrasustituido; a frecuencias bajas en el área de los alquilos se encuentran tres señales simples las cuales integran para

tres átomos de hidrógeno que corresponden a los grupos metilo del anillo aromático en 2.42, 2.26 y 2.23 ppm.

Tabla 2.2. Tabla de RMN de ^1H (ppm) en CDCl_3 , del ligante 1-etinil-2,4,5-trimetilbenceno y del compuesto **1a**.

Ligante libre	Compuesto 1a
7.16 (s, 1H, H ₃)	8.44 (s, 1H, H _α)
6.90 (s, 1H, H ₆)	7.28 (s, 1H, H ₃)
3.13 (s, 1H, H _α)	7.01 (s, 1H, H ₆)
2.31 (s, 3H, H _{2'})	2.42 (s, 3H, CH ₃ 2')
2.15 (s, 3H, H _{5'})	2.26 (s, 3H, CH ₃ 5')
2.12 (s, 3H, H _{4'})	2.23 (s, 3H, CH ₃ 4')

Se realizó el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a -30°C en solución de CDCl_3 ; en el cual se propone que las señales en 178.0 y 145.7 ppm correspondan a los átomos C_β , y C_α , respectivamente, ya que estos desplazamientos químicos son típicos para este tipo de coordinación paralela. En el área de los aromáticos aparecen seis señales, indicando la inequivalencia de los 6 átomos de carbono del anillo aromático del fragmento orgánico, las cuales aparecen en 138.1, 137.7, 134.9, 133.8, 133.5 y 131.0 ppm. A frecuencias más bajas en la zona de los alquilos aparecen las tres señales simples esperadas en 20.0, 19.8 y 19.1 ppm.

Para corroborar las asignaciones de ^1H y ^{13}C se realizaron experimentos de 2D HMQC y HMBC (^1H - ^{13}C). Como ejemplo se muestra el primer tipo de experimento en la figura 2.2, en el cual se observan correlaciones a un enlace C-H, por lo que existe una correlación entre la señal en ^1H en 8.44 ppm con la señal de ^{13}C en 145.7 ppm por lo que se asigna al átomo etiquetado como C_α , la señal simple en 7.28 ppm correlaciona con la señal en 133.5 ppm, la señal en 7.01 ppm correlaciona con la señal en 131.0 ppm; así como tres diferentes correlaciones a frecuencias bajas entre las señales de 2.42, 2.26 y 2.23 ppm con las señales en 20.0, 19.8 y 19.1 ppm, de los grupos metilo, respectivamente.

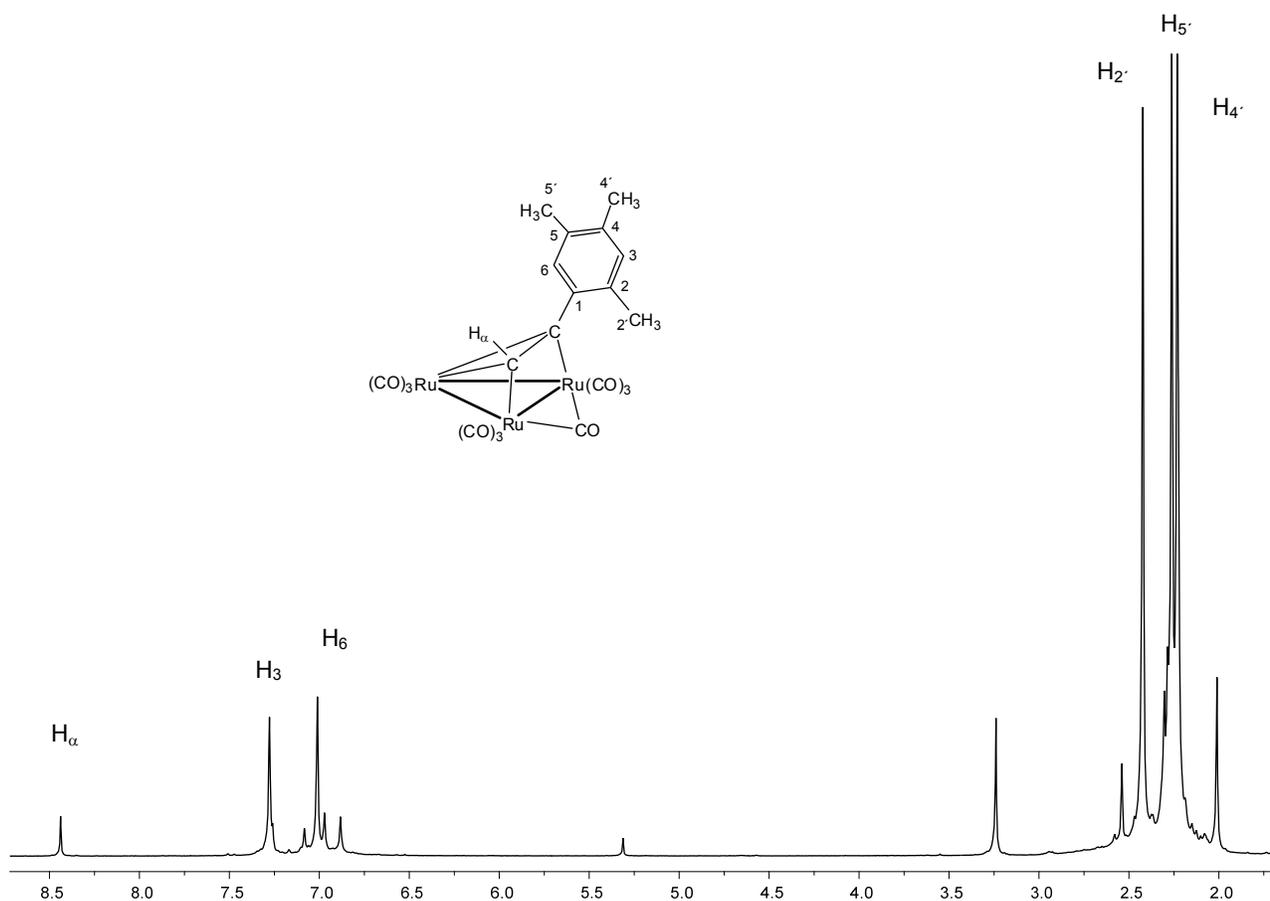


Figura 2.1. Espectro de RMN de ^1H de **1a** en CDCl_3 a -30° .

Tabla 2.3. Tabla de RMN de ^{13}C (ppm) en CDCl_3 , del ligante 1-etilil-2,4,5-trimetilbenceno y del compuesto **1a**.

Ligante libre	Compuesto 1a
138.1 (s, 1C, C4)	178.0 (s, 1C, C $_{\beta}$)
137.7 (s, 1C, C5)	145.7 (s, 1C, C $_{\alpha}$)
133.8 (s, 1C, C2)	138.1 (s, 1C, C1)
133.5 (s, 1C, C3)	137.7 (s, 1C, C5)
131.0 (s, 1C, C6)	134.9 (s, 1C, C4)
119.1 (s, 1C, C1)	133.8(s, 1C, C3)
83.0 (s, 1C, C $_{\beta}$)	133.5 (s, 1C, C2)
80.0 (s, 1C, C $_{\alpha}$)	131.0 (s, 1C, C6)
20.08 (s, 1C, C2')	20.0 (s, 1C, C2')
19.82 (s, 1C, C5')	19.8 (s, 1C, C5')
19.16 (s, 1C, C4')	19.1 (s, 1C, C4')

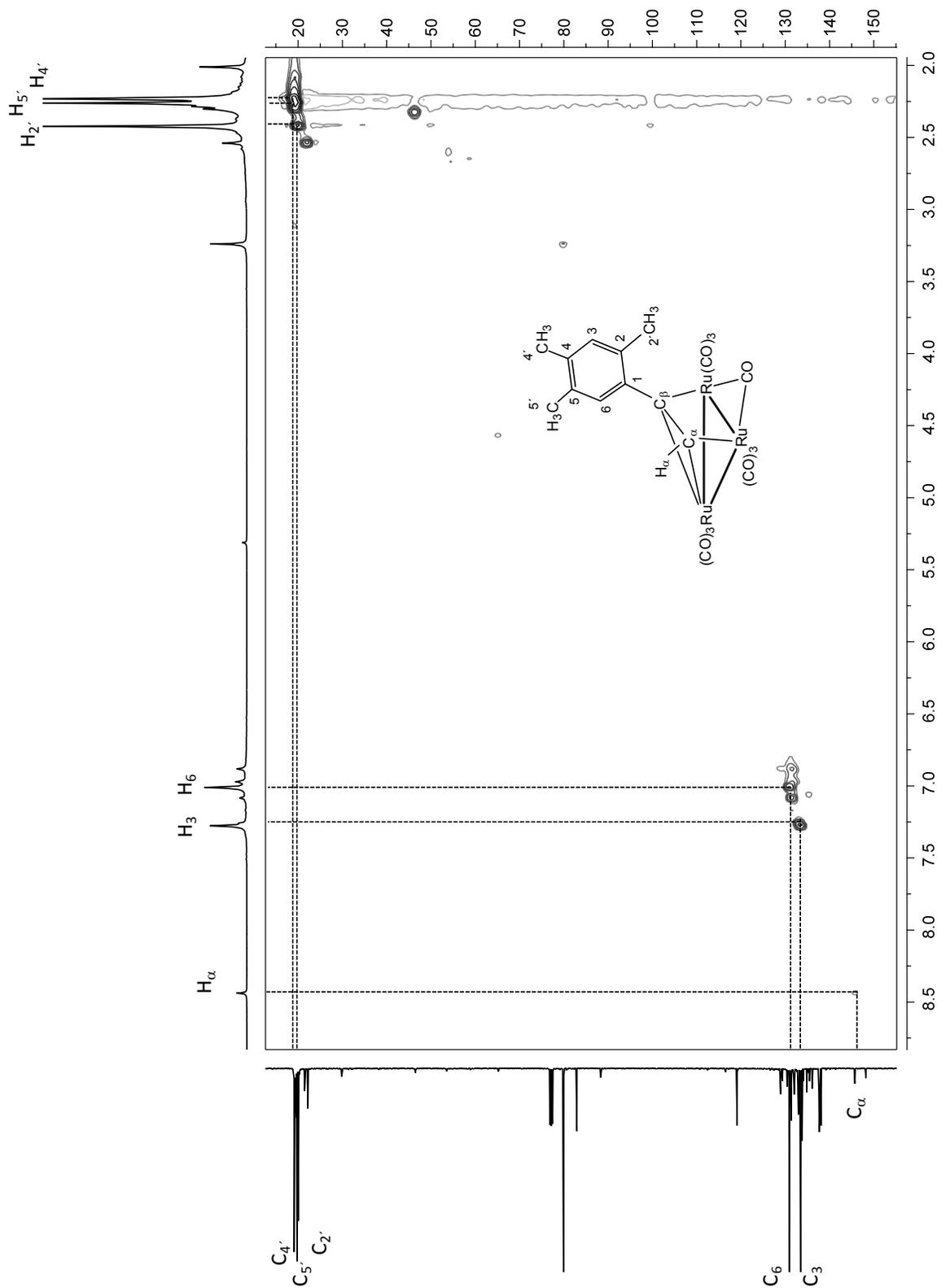


Figura 2.2. Espectro HMQC ^1H - ^{13}C de **1a** en CDCl_3 a -30°

Con ayuda del experimento HMBC se asignó inequívocamente a los carbonos cuaternarios y se corroboró la asignación de aquellos unidos a átomos de hidrógeno; por lo que se puede decir que la señal en 7.28 corresponde a H3 ya que correlaciona a 2 enlaces con C4 con δ de 137.7 ppm y que éste a su vez correlaciona 2 enlaces con H4' en 2.23 ppm; por lo que la señal restante en la zona de los aromáticos corresponde al H6 con un δ de 7.01 ppm y se puede decir que la señal de este correlaciona con la señal en 133.8 ppm, por lo que en principio se asigna a C2 lo cual se corrobora debido a que este carbono correlaciona a 4 enlaces con H4'; la señal de H6 correlaciona a 2 enlaces con la señal en 134.9 ppm correspondiente al C5, el cual también correlaciona con la señal en 2.26 ppm la cual se asigna a H5' ya que se encuentra a 2 enlaces del átomo, así como la correlación a tres enlaces con H4' y por último la señal restante en la zona de los alquilos en 2.42 ppm corresponde al átomo etiquetado como H2' ya que correlaciona a tres enlaces con C1 el cual tiene un δ de 138.1 ppm. Es importante mencionar que el átomo de C del anillo aromático que cambia más en su ambiente químico es el C1 ya que al comparar con el δ del ligante libre, tabla 2.3, se observa que de tener un valor de 119.1 ppm pasa a 138.1 ppm, por lo que al estar más cerca del cúmulo este se encuentra más desprotegido.

2.1.1.3. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 1b.

En el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto **1b**, se pudo apreciar que a frecuencias altas aparece una señal simple en 8.36 ppm la cual integra para un átomo de hidrógeno asignada al H_α del acetileno; a frecuencias menores se tiene un juego de señales en la región aromática que indican que el anillo aromático se encuentra trisustituido, en donde se propone que las señales dobles en 7.07 y 6.89 ppm correspondan a los átomos de hidrógeno etiquetados como H3 y H4 respectivamente, ambas presentan una constante de acoplamiento a tres enlaces de $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.0$ Hz, así como una señal simple en 6.82 ppm la cual pertenece al átomo de hidrógeno etiquetado como H6; las integrales de estas señales indican que están presentes los tres átomos de hidrógeno del anillo

aromático. A frecuencias menores aparecen dos señales simples en 2.37 y 2.27 ppm las cuales integran para tres átomos de hidrógeno cada una, correspondientes a los grupos metilo del anillo aromático 2' y 5', respectivamente.

Se realizó el experimento de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1b**, en donde se puede observar que las señales con desplazamientos químicos en 176.7 y 146.7 ppm corresponden a los átomos etiquetados como C_β y C_α , respectivamente (desplazamientos típicos para este tipo de compuestos), cabe mencionar que estos átomos de carbono que anteriormente contenían la insaturación del triple enlace en el ligante libre se encuentran desplazados a frecuencias menores con un $\Delta\delta$ mayor al encontrado en el ligante libre coordinado, lo que indica que ha cambiado la polarización y carga del enlace de estos átomos.

Tabla 2.4. Tabla de RMN de ^{13}C (ppm) en CDCl_3 , del ligante 1-etinil-2,5-dimetilbenceno y del compuesto **1b**.

Ligante libre	Compuesto 1b
137.73 (s, 1C, C2)	176.7 (s, 1C, C_β)
135.09 (s, 1C, C5)	146.7 (s, 1C, C_α)
133.07 (s, 1C, C6)	135.5 (s, 1C, C1)
129.74 (s, 1C, C4)	133.0 (s, 1C, C5)
129.45 (s, 1C, C3)	130.7 (s, 1C, C3)
121.77 (s, 1C, C1)	129.0 (s, 1C, C2)
82.6 (s, 1C, C_β)	127.7 (s, 1C, C6)
80.6 (s, 1C, C_α)	127.6 (s, 1C, C4)
20.81 (s, 1C, C5')	21.8 (s, 1C, C2')
20.19 (s, 1C, C2')	21.1 (s, 1C, C5')

En la zona de los aromáticos se propone que las 6 señales en 135.5, 133.0, 130.7, 129.0, 127.7 y 127.6 ppm pertenezcan a los átomos de carbono del anillo aromático, de los cuales fue posible identificar aquellos que contienen unido un átomo de hidrógeno por medio del experimento en 2D HETCOR ^1H - ^{13}C , mostrado en la figura 2.3, en el cual se encuentra la correlación a un enlace H-C entre la señal en 8.36 ppm en el espectro de ^1H con la señal en 146.7 ppm en ^{13}C

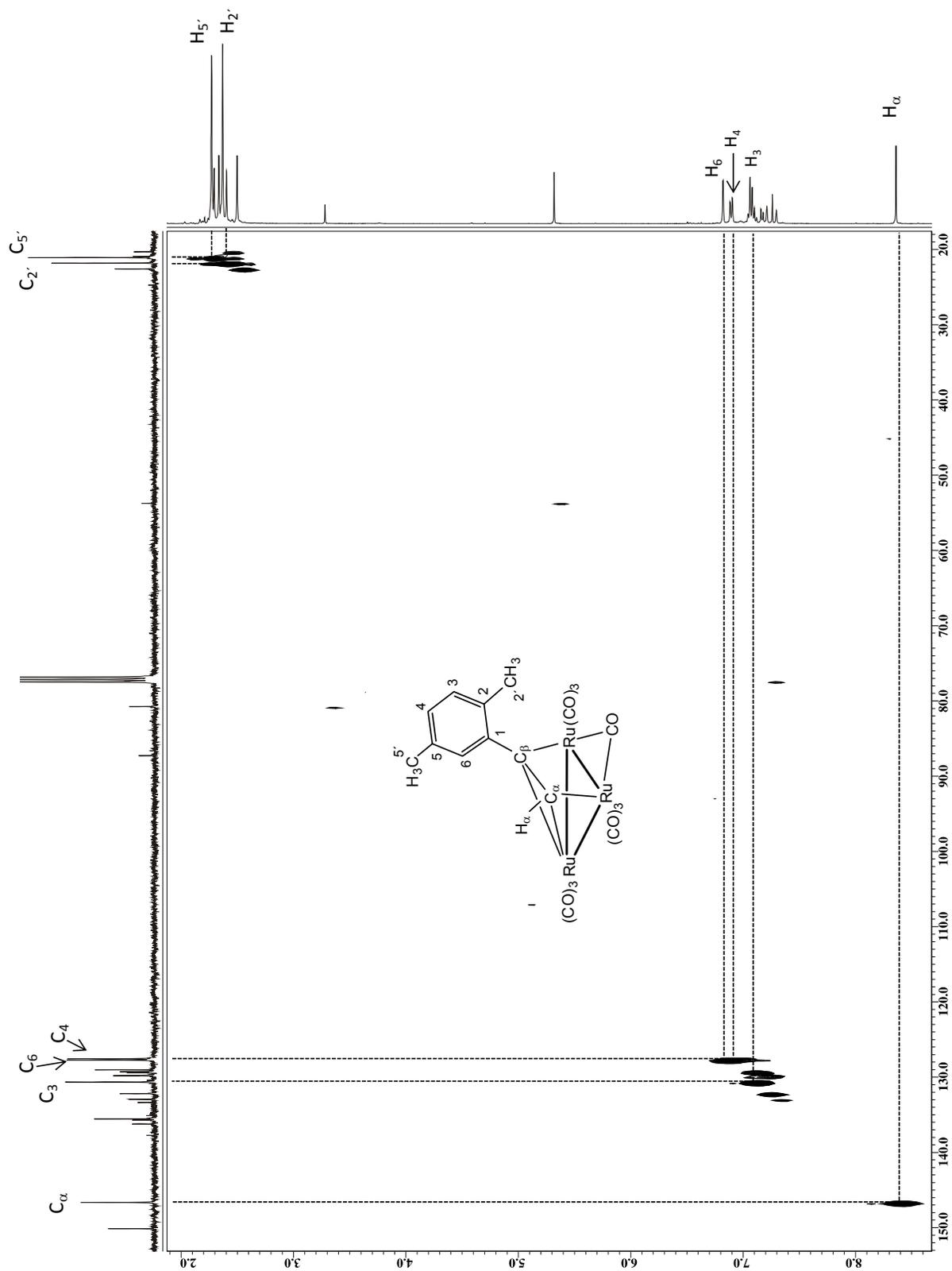


Figura 2.3. Espectro HETCOR ^1H - ^{13}C de **1b** en CDCl_3 a -30°

correspondiente al C_{α} corroborando así el δ de este carbono; así como tres correlaciones en la zona de los aromáticos, de las cuales la correlación entre la señal en 7.07 ppm en ^1H con 130.7 ppm en ^{13}C corresponde al átomo de carbono etiquetado como C3, la correlación entre la señal en 6.89 ppm con 127.6 ppm corresponde al átomo C4 y la correlación entre la señal en 6.82 ppm con 127.7 ppm pertenece al átomo C6; así como las dos señales simples en 2.37 y 2.27 ppm que correlacionan con las señales en 21.8 y 21.1 ppm correspondientes a los grupos metilo etiquetados como 2' y 5', respectivamente.

Por lo que respecta a los átomos de carbono cuaternarios, se asignaron mediante un análisis comparativo con el análogo de osmio. Por lo que se propone que las señales en 135.5, 133.0 y 129.0 ppm correspondan a los átomos de carbono etiquetados como C1, C5 y C2, respectivamente.

2.1.1.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1c-1f.

Por otro lado, al igual que los compuestos **1a** y **1b** los compuestos *para* sustituidos **1c-1f**, se asignaron por comparación con los análogos estructurales de osmio. La tendencia observada en los δ de los átomos de H del anillo aromático de estos compuestos de acuerdo al tipo de sustituyente empleado, ha sido dividida en dos grupos para su discusión.

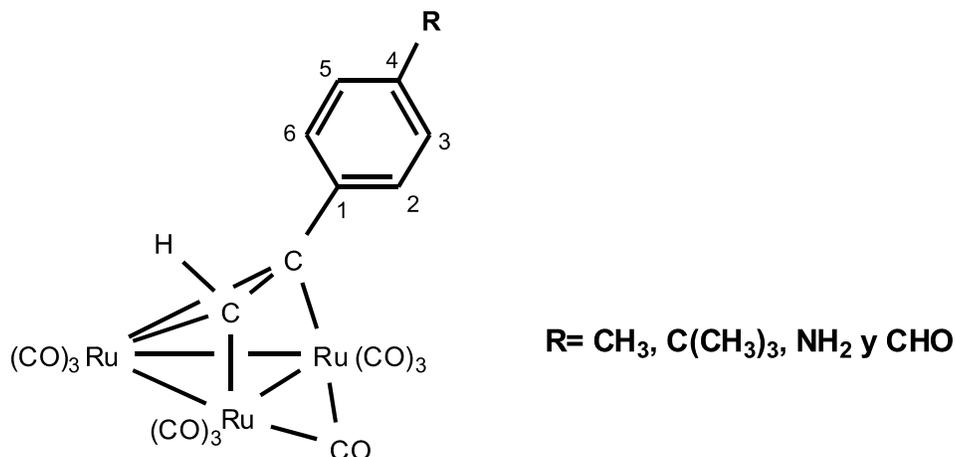


Figura 2.4. Estructura base de los compuestos **1c-1f**.

En un primer grupo se encuentran los compuestos: **1c**, **1d** y **1f**, en los cuales se observó que las señales de tipo AA'BB', características para el anillo aromático *para* sustituido, siguen cierta tendencia (tabla 2.5), los protones H3/5 en posición *orto* al sustituyente aparecen a frecuencias mayores y los H2/6 *meta* al sustituyente presentan δ menores. En este caso, se propone que el efecto inductivo que ejerce la nube electrónica del esqueleto tipo *nido* [11], es el generador de la protección sobre los H2/6 (*orto*) del anillo aromático, dejando a un lado el efecto electrónico de los sustituyentes por lo que los hidrógenos H3/5 (*meta*) se desplazan a frecuencias mayores, originando que los átomos H3/5 se observen desprotegidos.

Tabla 2.5. Datos espectroscópicos de RMN de ^1H en CDCl_3 , de **1c-1f**.

1c	1d	1e	1f
8.75 (s, 1H, H_α)	8.57 (s, 1H, H_α)	8.41 (s, 1H, H_α)	9.96 (s, 1H, CHO)
7.58 (AA', 2H, H3/5)	7.29 (AA', 2H, H3/5)	7.04 (AA', 2H, H2/6)	8.73 (s, 1H, H_α)
7.32 (BB', 2H, H2/6)	7.13 (BB', 2H, H2/6)	6.54 (BB', 2H, H3/5)	7.78 (AA', 2H, H3/5)
$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.1,$	$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.1,$	$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.1,$	7.27 (BB', 2H, H2/6)
$J_{\text{AA'}} = 6.4,$	$J_{\text{AA'}} = 6.4,$	$J_{\text{AA'}} = 6.4,$	$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.1,$
$J_{\text{BB'}} = 2.0 \text{ Hz}$	$J_{\text{BB'}} = 2.0 \text{ Hz}$	$J_{\text{BB'}} = 2.0 \text{ Hz}$	$J_{\text{AA'}} = 6.4,$
2.54 (s, 3H, CH_3 4')	1.30 (s, 9H, H 4'')	3.78 (a, 2H, NH_2)	$J_{\text{BB'}} = 2.0 \text{ Hz}$

En el compuesto **1e** se observa un efecto inverso en δ de los átomos de hidrógeno del anillo aromático, en donde el efecto electrónico del sustituyente amino es determinante para que los átomos H3/5 se desplacen a frecuencias menores, en la figura 2.5, se encuentra la evidencia del comportamiento de estos compuestos, ya que con el experimento en 2D NOESY (^1H - ^1H) se observó la correlación a través del espacio entre el grupo amino y los H3/5; por lo que ahora los H2/6 son los que se encuentran a frecuencias mayores.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1c-1f**, se puede observar en la zona de los carbonos aromáticos la aparición de la misma cantidad de 4 señales; por lo que tomando en cuenta la simetría de la molécula se deduce que existen átomos equivalentes y que solo muestran una sola señal para ellos. Como ejemplo se

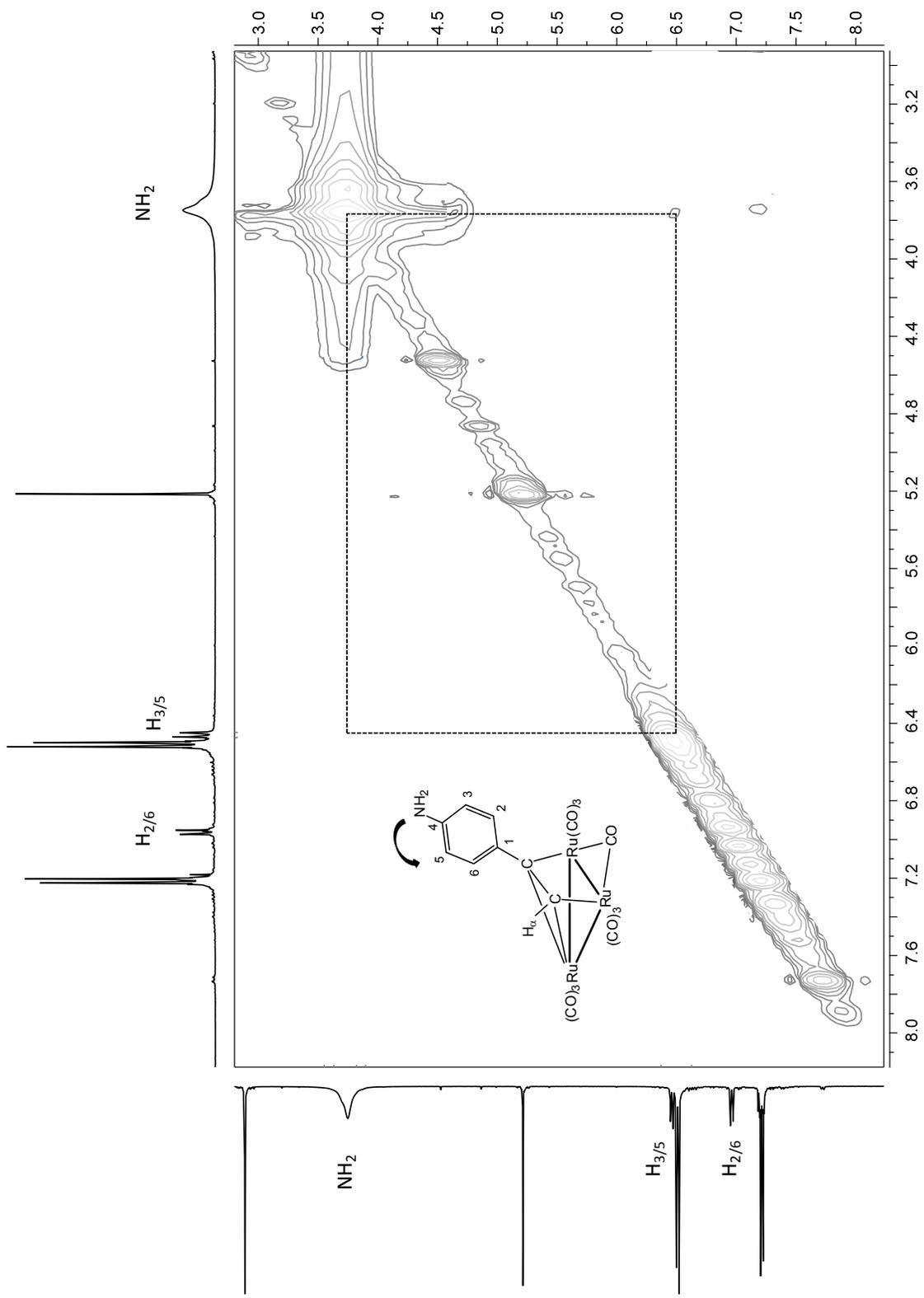


Figura 2.5. Espectro NOESY ^1H - ^1H de **1e** en CDCl_3 a -30°

muestra el espectro del compuesto **1c** en la figura 2.6, además de identificar a los átomos de carbono que se coordinaron sobre los 3 centros metálicos etiquetados como C_α y C_β , así como en la zona de los alquilos la señal correspondiente al sustituyente.

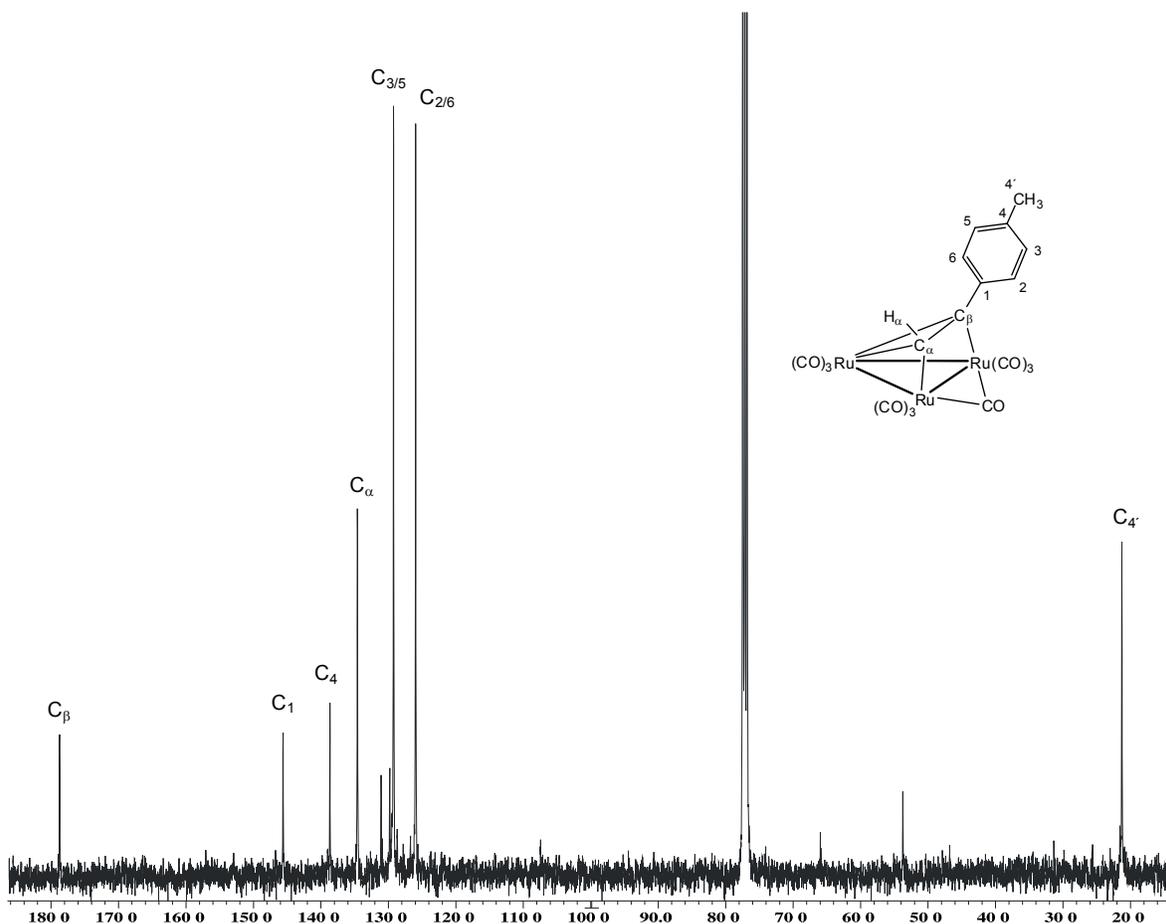


Figura 2.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1c** en CDCl_3 a -30° .

Para asignar de manera inequívoca a cada átomo involucrado en cada compuesto se realizaron experimentos heteronucleares en 2D. Para el compuesto **1d**, en la figura 2.7 se muestra el experimento HMBC (^1H - ^{13}C); por lo que se propone que la señal en 175.3 ppm pertenezca al átomo de carbono etiquetado como C_β ya que correlaciona a tres enlaces con los átomos de hidrógeno H2/6, de igual manera, estos mismos correlacionan a tres enlaces con la señal en 149.3 ppm correspondiente para el C4, mismo átomo de carbono que correlaciona a dos enlaces con H4' del grupo *t*-Bu; las siguientes dos correlaciones son observadas

entre H3/5 en 7.29 ppm a 3 enlaces con el átomo C1 en 143.2 ppm, mismo átomo que correlaciona a 3 enlaces con él H_α del alquino; también fue posible observar la correlación a un enlace entre el átomo H_α en 8.57 ppm en ¹H con la señal en 133.0 ppm en ¹³C perteneciente al átomo de carbono C_α; así como también la correlación de H3/5 a un enlace en 7.29 ppm con los átomos C3/5 en 124.1 ppm, y la correlación a un enlace entre H2/6 en 7.13 ppm con los átomos C2/6 en 124.0 ppm; y por último la correlación de H4'' en 1.30 ppm a un enlace con su correspondiente al átomo C4'' en 32.7 ppm, mismo átomo que correlaciona a 3 enlaces con los átomos H3/5 en 7.29 ppm.

Tabla 2.6. Datos espectroscópicos de RMN de ¹³C en CDCl₃, de **1c-1f**.

1c	1d	1e	1f
178.7 (s, 1C, C _β)	175.3 (s, 1C, C _β)	181.9 (s, 1C, C _β)	191.5 (s, 1C, CHO)
145.6 (s, 1C, C1)	149.3 (s, 1C, C1)	147.2 (s, 1C, C _α)	173.7 (s, 1C, C _β)
138.7 (s, 1C, C4)	143.2 (s, 1C, C4)	144.8 (s, 1C, C1)	154.8 (s, 1C, C4)
134.6 (s, 1C, C _α)	133.0 (s, 1C, C _α)	128.1 (s, 2C, C _{2/6})	140.3 (s, 1C, C _α)
129.2 (s, 2C, C _{3/5})	124.1 (s, 2C, C _{3/5})	125.4 (s, 1C, C4)	135.9 (s, 1C, C1)
126.0 (s, 2C, C _{2/6})	124.0 (s, 2C, C _{2/6})	120.0 (s, 2C, C _{3/5})	130.3 (s, 2C, C _{2/6})
21.3 (s, 1C, C4')	36.1 (s, 1C, C4')		126.9 (s, 2C, C _{3/5})
	32.7 (s, 3C, C4'')		

Los derivados paralelos descritos tienden a formarse más rápido en la reacción (compuestos cinéticos) aunque a través del tiempo, estando en solución a temperatura ambiente, se transformaran a los compuestos con la coordinación de tipo acetiluro perpendicular, que son más estables (productos termodinámicos). En este trabajo comparativo se pudo observar que de acuerdo al sustituyente involucrado en el anillo aromático, las estabildades de los derivados paralelos disminuyen en el siguiente orden: NH₂ > CHO > *t*-Bu ≥ 3 CH₃ ≥ 2 CH₃ ≥ 1 CH₃.

Cabe mencionar que en el caso del grupo amino se observó la formación de un precipitado insoluble, que no se logró caracterizar, este comportamiento se atribuya a la presencia del par de electrones libre sobre al átomo de nitrógeno, por lo que se propone que existen interacciones intermoleculares del compuesto **1e**,

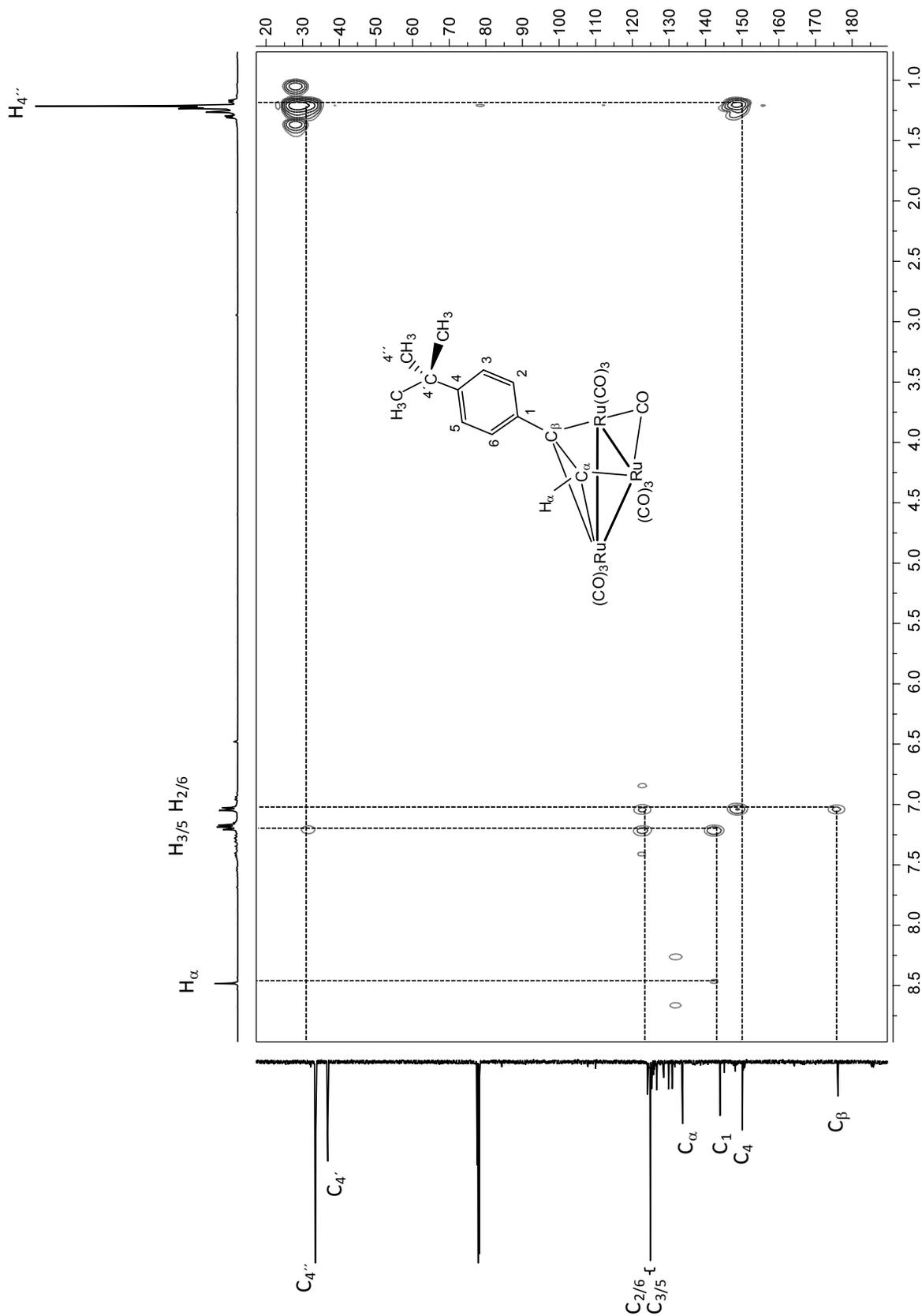


Figura 2.7. Espectro HMBC ^1H - ^{13}C de **1d** en CDCl_3 a -30°

que llevan a su polimerización, hecho que podría justificar el menor rendimiento obtenido en comparación con los demás compuestos.

En la tabla 2.7, se muestran los δ de ^{13}C de los dos átomos de carbono que se coordinan sobre los 3 centros metálicos, de los 6 nuevos compuestos sintetizados de rutenio, en donde los valores de $C_{\alpha}+C_{\beta}$ y $C_{\alpha}-C_{\beta}$ representan la alteración en la carga y la medida de la polarización del enlace, respectivamente [15].

Tabla 2.7. Desplazamientos químicos de los átomos C_{α} y C_{β} de **1a-1f**.

Paralelo	C_{β}	C_{α}	$C_{\alpha}+C_{\beta}$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$
1a	178.0	145.7	323.7	32.3
1b	176.7	146.7	323.4	30.0
1c	178.7	134.6	313.3	44.1
1d	175.3	133.0	308.3	42.3
1e	181.9	147.2	329.1	34.7
1f	173.7	140.3	314.0	33.4

Al seguir el análisis, de la tendencia de esta serie de compuestos sintetizados, se puede observar que dependiendo de la naturaleza del sustituyente en el anillo aromático del alquino, se presentan variaciones en los δ de los átomos C_{α} y C_{β} ; por lo que la polarización en el enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ se encuentra más afectada en el compuesto **1b** debido a la presencia de un anillo disustituido con grupos metilo que en los compuestos con anillos monosustituídos. Esto podría deberse a que la presencia en el anillo de los 2 sustituyentes metilo, favorece la aportación de densidad electrónica al sistema. En cuanto a la alteración de la carga se puede observar que el compuesto **1e** tiene el mayor valor lo que se atribuye a la presencia del grupo amino ya que este posee características electrodonadoras y hace que la distribución electrónica en los átomos C_{α} y C_{β} difiera significativamente. En la tabla 2.8 se colocan los δ de los C_{α} y C_{β} de los ligantes libres, en donde se puede observar que estos difieren significativamente al

coordinarse a los centros metálicos de rutenio, lo que corrobora el cambio en el ambiente químico de estos átomos así como la hibridación al tipo sp^3 .

Tabla 2.8. Desplazamientos químicos de los átomos de C_α y C_β de los ligantes **a-f**.

Ligantes	C_β	C_α	$C_\alpha+C_\beta$	$C_\alpha-C_\beta$
a	83.0	80.0	163.0	3.0
b	82.6	80.6	163.2	2.0
c	84.0	76.6	160.6	7.4
d	84.8	77.6	162.4	7.2
e	84.5	75.1	159.6	9.4
f	82.7	81.2	163.9	1.5

2.1.2. Caracterización de los acetiluros perpendiculares de rutenio **2a-2f**.

2.1.2.1. Caracterización por IR de los compuestos **2a-2f**.

Tabla 2.9. IR de la región carbonílica de los compuestos **2a-2f**.

Compuestos	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1})*
2a	2096 (m), 2068 (mf), 2049 (mf), 2013 (mf), 1983 (f).
2b	2096(m), 2071(mf), 2053(mf), 2018(mf), 1990(m).
2c	2097(d), 2073(m), 2053(m), 2022(mf), 1986(d)
2d	2098(m), 2072 (mf), 2051(mf), 2012(mf), 1970(m).
2e	2096 (m), 2067 (mf), 2048 (mf), 2010 (mf).
2f	2099 (m), 2074 (mf), 2057 (mf), 2027 (f), 1992 (d).

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

En el espectro de IR de los compuestos **2a-2f**, se observan únicamente bandas de vibración para grupos CO terminales los cuales se encuentran en un rango de 2099 y 1970 cm^{-1} , en donde prácticamente no hay diferencia en las bandas entre los diferentes compuestos, ya que las propiedades electrónicas de los sustituyentes no afectan significativamente la densidad electrónica en estos compuestos, aunque se puede observar que en el compuesto con el grupo aldehído **2f** tiene ligeramente una mayor densidad electrónica, la cual se observa de manera importante en la banda de 2074 cm^{-1} . Por otro lado, al comparar con la materia prima $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, se observó un mayor número de bandas debido a que

la simetría de los carbonilos se pierde parcialmente al coordinarse el fragmento orgánico.

2.1.2.2. Caracterización por masas de alta resolución de los compuestos **2b**, **2d** y **2f**.

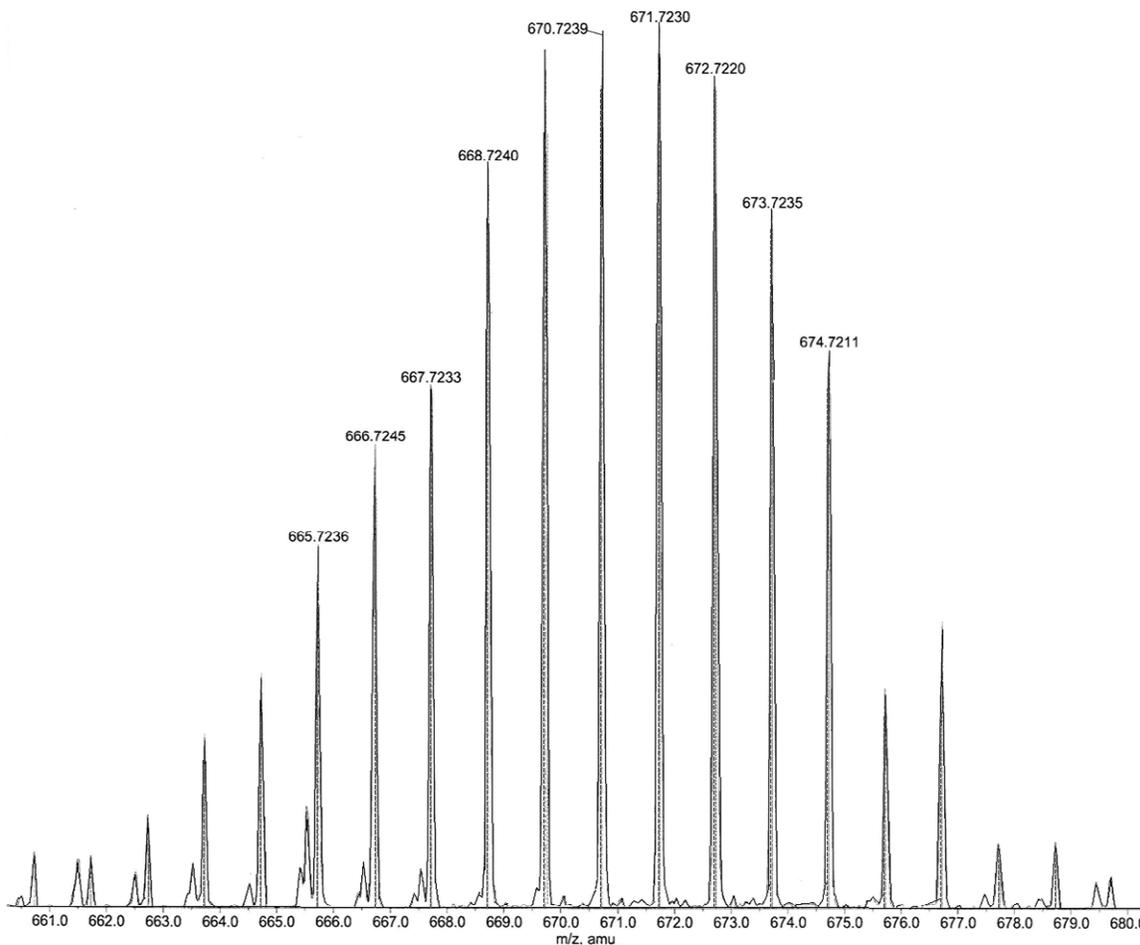


Figura 2.8. Espectro de masas de alta resolución del compuesto **2c**.

Con este estudio se confirmó la fórmula molecular de los compuestos **2b**, **2c**, **2d** y **2f**. Para el compuesto **2b** se encontró el pico base del ion $[M+H]^+$ calculado en 686.7382 y el experimental de +686.7384 el cual coincide para la fórmula ($C_{19}H_9O_9Ru_3$) con una tolerancia de +3.0000 y un error de 0.2210 ppm; para el compuesto **2c**, el pico del ión molecular $[M+H]^+$ correspondiente a la fórmula ($C_{18}H_7O_9Ru_3$) se puede observar en la figura 2.8, con un valor calculado de

672.7225 y uno encontrado de +672.7220 con una tolerancia de +3.0000 y un error de -0.8891 ppm; para el compuesto **2d** se encontró el pico del ion molecular $[M+H]^+$ correspondiente a la fórmula ($C_{21}H_{13}O_9Ru_3$) con un valor calculado de 714.7695 y un experimental de +714.7702 amu con una tolerancia de +5.0000 y un error del 0.6516 ppm; y para el compuesto **2f** el valor del pico del ión molecular $[M+H]^+$ calculado es de 686.7018 y uno encontrado de +686.7030 amu con una tolerancia de +5.0000 y error de 1.6562 ppm correspondiente a la fórmula ($C_{18}H_6O_{10}Ru_3$). De acuerdo al tipo de patrón isotópico observado en cada espectro, se puede decir que esta es representativa de una geometría trigonal formada por los átomos de rutenio.

2.1.2.3. Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto **2a**.

Para el compuesto **2a**, se realizó el espectro de RMN de 1H , en el cual a frecuencias altas en el área de los aromáticos aparecen dos señales simples las cuales integran para un protón cada una en 7.20 y 7.05 ppm. En la zona de los alquilos se observan tres señales simples en 2.49, 2.27 y 2.24 ppm las cuales corresponden a los sustituyentes grupos metilo en el anillo aromático y a frecuencias bajas para el área de los hidruros metálicos una señal simple que integra para un átomo de hidrógeno en -20.36 ppm.

En la figura 2.9, se muestra el espectro en 2D NOESY ($^1H-^1H$) en el cual se asignan las señales de 1H debido a la correlación en el espacio. En donde se propone que la señal en 7.05 ppm corresponda a H3 y que correlacione con la señal en 2.49 ppm y que esta pertenezca al grupo metilo 2', así como con la señal en 2.24 ppm del metilo etiquetado como H4'; y que por lo tanto la segunda señal simple corresponda a H6 el cual correlaciona con el grupo metilo en 2.27 ppm del grupo metilo 5'.

En el espectro de $^{13}C\{^1H\}$, figura 2.10, se observan 11 señales, la primera que aparece a frecuencias más altas en 167.0 ppm corresponde al C_{α} , en la zona

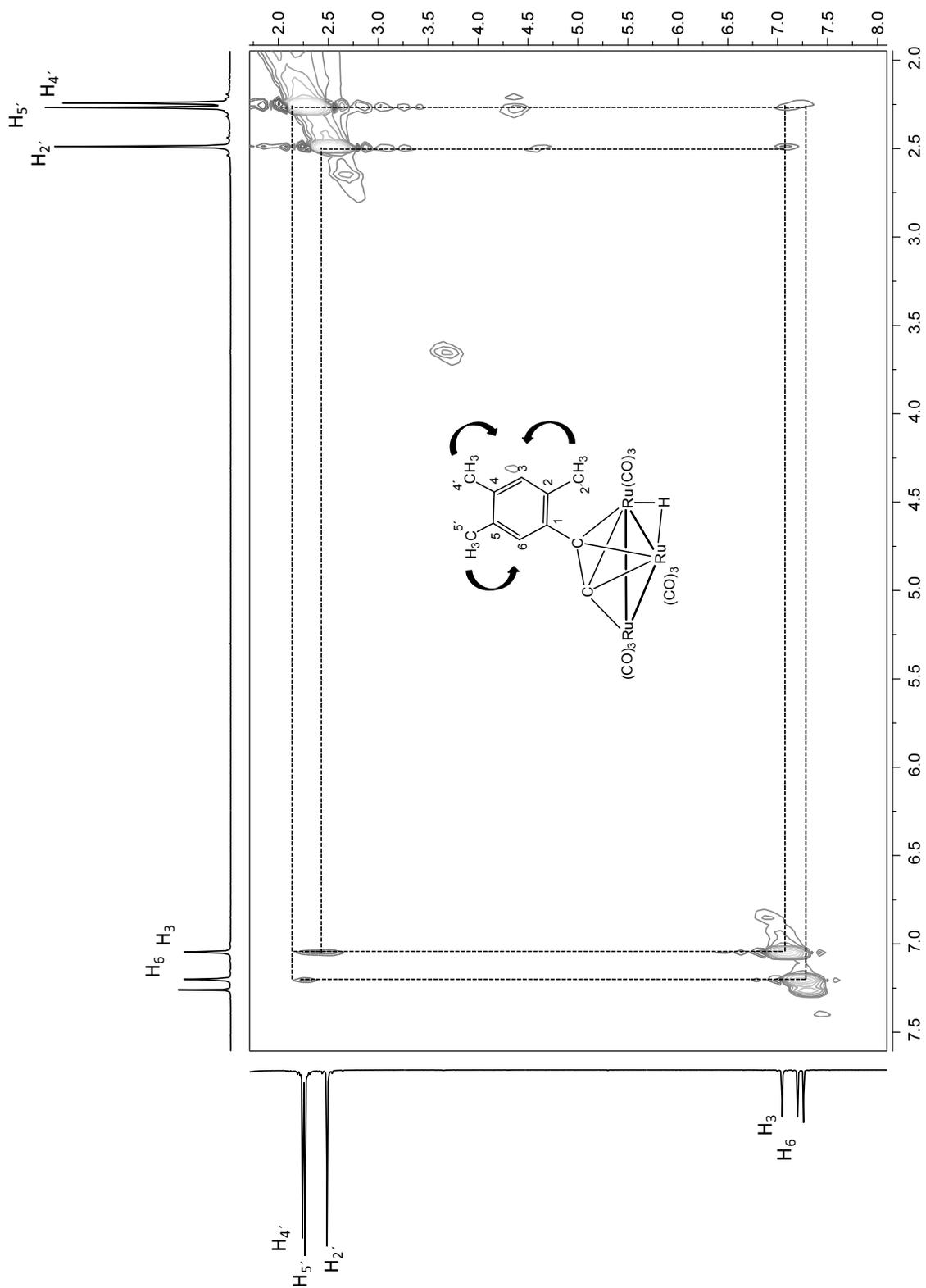


Figura 2.9. Espectro NOESY ^1H - ^1H de **2a** en CDCl_3 a 25°

de los aromáticos se encuentran 6 señales en 137.6, 136.2, 134.9, 133.0, 131.4 y 131.0 ppm, así como una señal en 88.4 ppm para C_β ; y a frecuencias bajas aparecen tres señales en 22.2, 19.6 y 19.4 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metilo del anillo aromático.

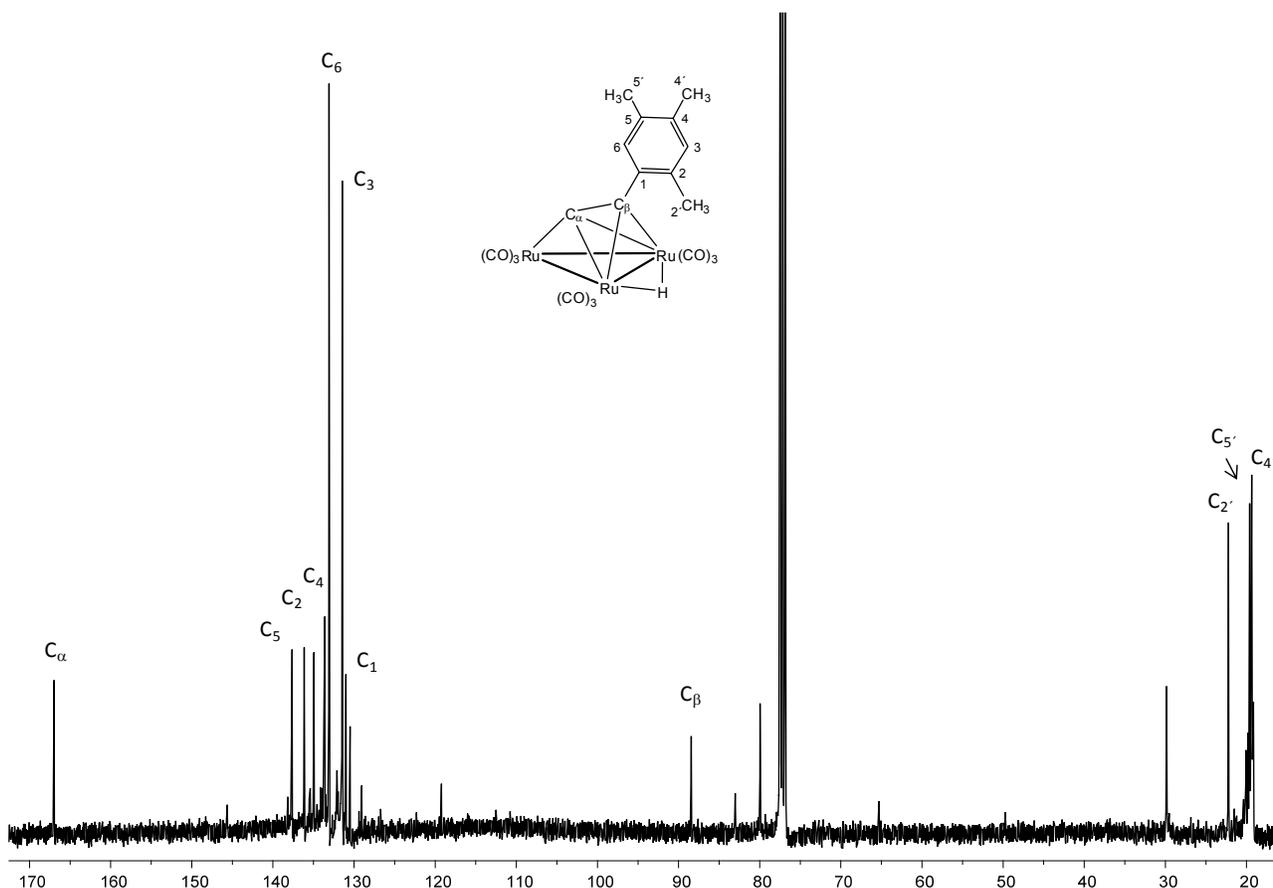


Figura 2.10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2a** en CDCl_3 a 25°

Para asignar a estos grupos de señales se requirió del uso de experimentos heteronucleares en 2D, mediante el experimento HETCOR (^1H - ^{13}C) se observaron las correlaciones entre los carbonos aromáticos y sus protones correspondientes; entre la señal simple de 7.20 ppm en ^1H con la señal en 133.0 ppm en ^{13}C etiquetada como C_6 , entre la señal en 7.05 ppm con la señal de 131.4 ppm para C_3 ; así como también se observan las correlaciones de los grupos alquilo a frecuencias bajas, en donde la señal en 2.49 ppm correlaciona con la señal en

22.2 ppm, 2.27 ppm con la señal en 19.6 ppm y 2.24 con la señal en 19.4 ppm, para los carbonos 2', 5' y 4', respectivamente.

De acuerdo al experimento HMBC (^1H - ^{13}C) se observaron correlaciones a larga distancia. De esta manera la señal del C_α correlaciona con la señal del hidrógeno del anillo aromático en 7.20 ppm (H6), mientras que el átomo de C5 en 136.7 ppm correlaciona a dos enlaces con el H6, de igual manera el C4 correlaciona a 2 enlaces con el H3, el C1 correlaciona a tres enlaces con los átomos de hidrógeno del grupo metilo 2' y por último las señales de H6 y H2' correlacionan a tres enlaces con la señal en 136.2 ppm asignada para C2, ver tabla 2.10.

Tabla 2.10. Tabla de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) en CDCl_3 del compuesto **2a**.

^1H	^{13}C	
7.20 (s, 1H, H6)	167.0 (s, 1C, C_α)	131.0 (s, 1C, C1)
7.05 (s, 1H, H3)	137.6 (s, 1C, C5)	88.4 (s, 1C, C_β)
2.49 (s, 3H, CH_3 2')	136.2 (s, 1C, C2)	22.2 (s, 1C, C2')
2.27 (s, 3H, CH_3 5')	134.9 (s, 1C, C4)	19.6 (s, 1C, C5')
2.24 (s, 3H, CH_3 4')	133.0 (s, 1C, C6)	19.4 (s, 1C, C4')
-20.36 (s, 1H, M-H)	131.4 (s, 1C, C3)	

2.1.2.4. Análisis estructural del compuesto **2a**.

Se obtuvieron los cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos-x de monocristal del compuesto **2a**, el cual contiene dos moléculas independientes cristalográficamente en la unidad asimétrica, ambas son esencialmente idénticas y solo una de ellas se muestra en la figura 2.11, con esto se corrobora el tipo de coordinación propuesta en solución.

Se puede decir que una de las caras del triángulo de rutenio se encuentra cubierto por el acetiluro coordinado. Así, el C(1) se enlaza a los 3 centros metálicos, mientras que el C(2) se enlaza al vector que contiene los centros metálicos Ru(1) y Ru(2), vector que a su vez presenta un hidruro puente *trans* al

C(1) del acetiluro. Como era de esperarse el enlace acetilénico se elongó al coordinarse de forma π sobre los átomos metálicos con una distancia de $1.298_1(4)$ y $1.303_2(4)\text{\AA}$, como se muestra en la tabla 2.11, desviando además significativamente la linealidad de los ejes C1-C2-C3 con un ángulo de $144.9_1(2)$ y $143.9_2(3)^\circ$; por otro lado se puede observar que el anillo aromático se encuentra en el plano que esta perpendicular al plano que contiene a los metales; el ángulo interlineal entre los átomos C(1)C(2)/Ru(1)-Ru(2), tabla 2.12, con un valor de $88.7_1(2)$ y $89.1_2(2)^\circ$ indica que no necesariamente el enlace $C_\alpha-C_\beta$ se encuentra a la mitad del enlace Ru(1)-Ru(2).

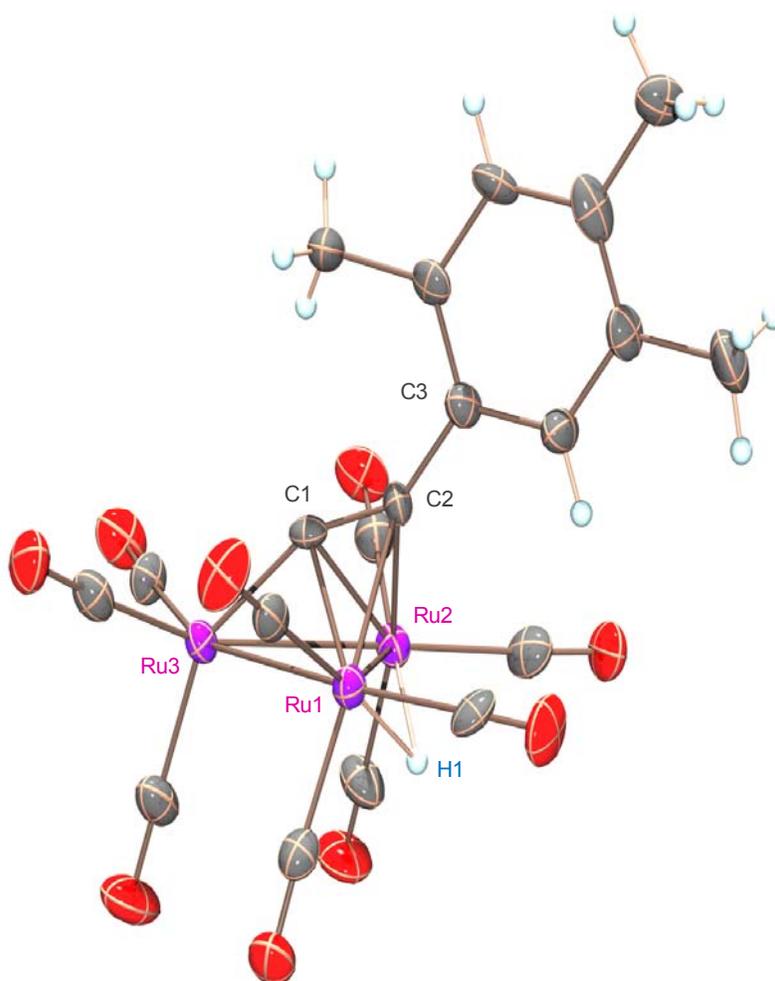


Figura 2.11. Estructura molecular del compuesto **2a**.

Tabla 2.11. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para **2a**.

Distancias (Å)			Ángulos (°)		
Molécula	1	2	Molécula	1	2
C(1)-C(2)	1.298(4)	1.303(4)	C(1)-C(2)-C(3)	144.9(2)	143.9(3)
C(2)-C(3)	1.465(4)	1.459(4)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.645(8)	60.345(8)
Ru(1)-Ru(2)	2.7973(3)	2.8007(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.750(8)	59.811(8)
Ru(2)-Ru(3)	2.7932(3)	2.8016(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.605(8)	59.844(8)
Ru(3)-Ru(1)	2.8224(3)	2.8158(3)	Ru(3)-C(1)-C(2)	156.4(2)	155.6(2)
C(1)-Ru(3)	1.948(3)	1.952(3)	Ru(2)-C(1)-C(2)	77.80(16)	77.02(17)
C(1)-Ru(2)	2.201(2)	2.201(3)	Ru(1)-C(1)-C(2)	75.93(16)	75.72(16)
C(1)-Ru(1)	2.196(2)	2.202(2)	C(1)-C(2)-Ru(2)	68.84(15)	69.35(16)
C(2)-Ru(1)	2.263(2)	2.265(3)	C(1)-C(2)-Ru(1)	70.27(15)	70.40(16)
C(2)-Ru(2)	2.306(3)	2.292(3)	--	--	--

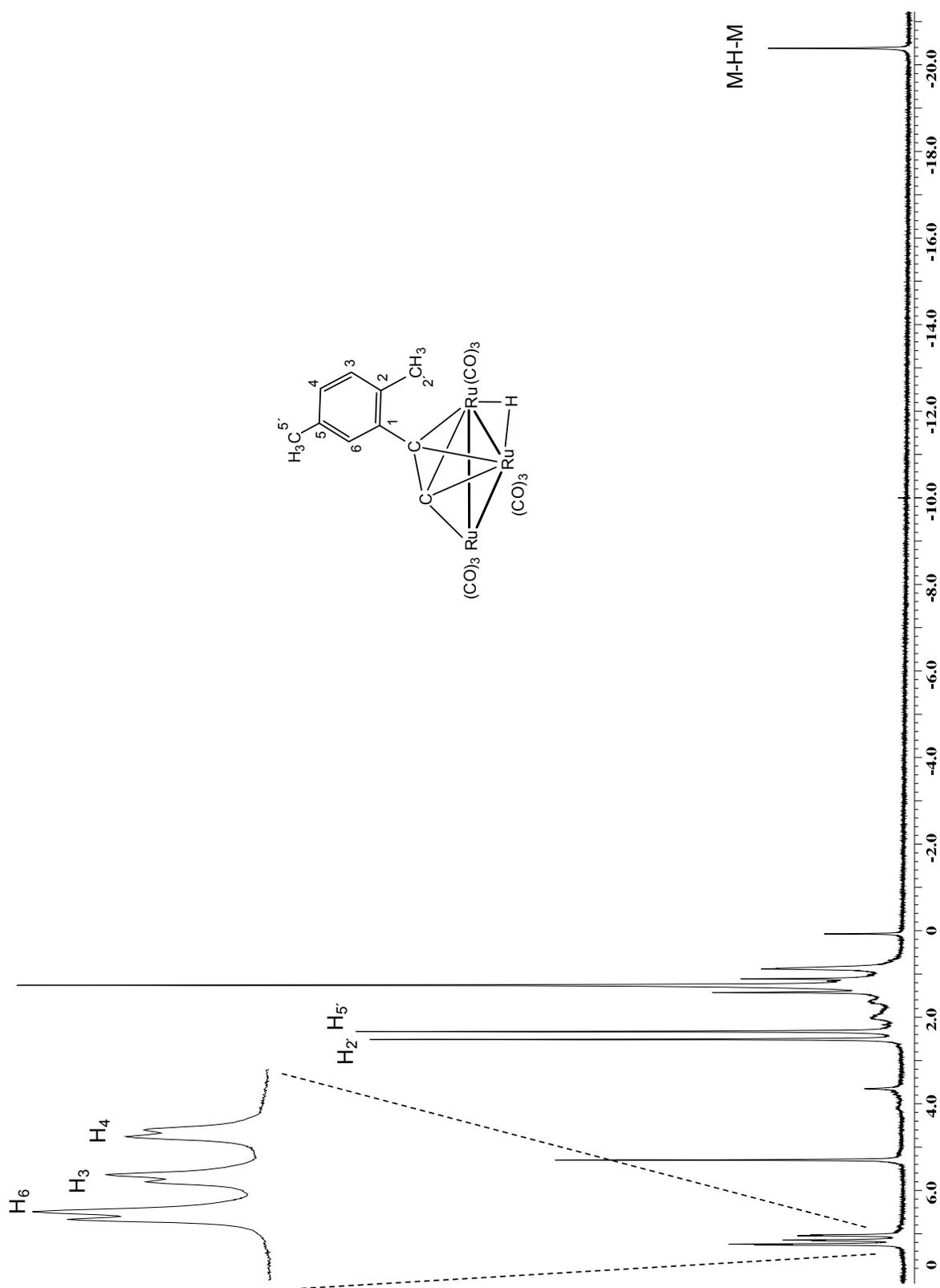
Tabla 2.12. Ángulos interlineares e interplanares (°) de **2a**.

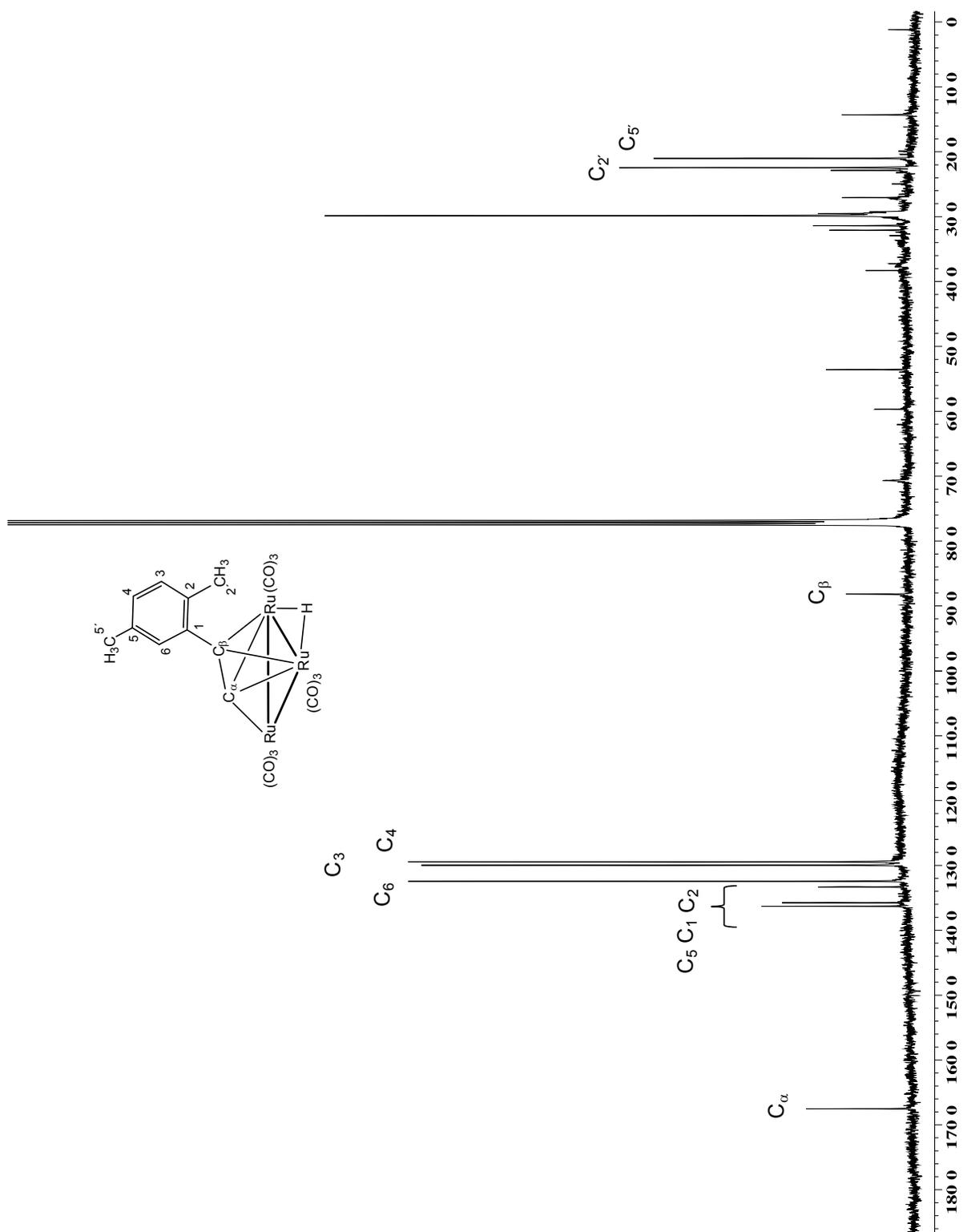
Molécula	1	2
C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)	88.7(2)	89.1(2)
C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	20.21(2)	19.45(2)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	123.9(1)	120.83(1)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	176.55(1)	173.60(1)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	140.13(1)	142.78(1)

2.1.2.5. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2b**.

El espectro de ^1H de **2b**, figura 2.12, muestra a frecuencias altas una señal simple en 7.24 ppm y dos señales dobles en 7.15 y 7.03 ppm las cuales presentan una $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.0$ Hz; por otro lado en la zona de los alquilos se encuentran dos señales simples en 2.51 y 2.33 ppm que integran para tres átomos de hidrógeno cada una y a frecuencias menores aparece una señal simple en -20.40 ppm que integra para un átomo de hidrógeno el cual pertenece al hidruro puente, el cual proviene de la ruptura C-H del fragmento orgánico.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, figura 2.13, se encuentran 10 señales, las cuales corresponden al fragmento orgánico coordinado sobre el cúmulo metálico; de las cuales las señales en 167.5 y 88.2 ppm corresponden a los átomos C_α y C_β ,

Figura 2.12. Espectro de RMN de ^1H de **2b** en CDCl_3 a 25°

Figura 2.13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2b** en CDCl_3 a 25°

respectivamente; con ayuda de experimentos en 2D HETCOR y COLOC (^1H - ^{13}C), se corroboró la asignación de cada átomo de hidrógeno y carbono involucrados.

En primera instancia con el experimento HETCOR se identificaron las señales de carbono que corresponden a grupos C-H en 132.5, 130.0, 129.5, 22.5 y 21.0 ppm. Posteriormente en el experimento COLOC, se observaron las correlaciones a 2 ó 3 enlaces, en donde la señal que aparece en 7.24 ppm en ^1H correspondiente al H6 del anillo aromático correlaciona a tres enlaces con la señal en 88.2 ppm en ^{13}C etiquetada como C_β , hidrógeno H6 que también correlaciona a tres enlaces con el átomo C2 el cual se encuentra en la señal en 133.2 ppm; la señal en 2.51 ppm de H2' correlaciona tanto a tres enlaces con C3, como a dos enlaces con el átomo de carbono etiquetado como C2 en 133.2 ppm y a tres enlaces con el átomo de carbono C1 en 135.7 ppm, y por último la señal en 2.33 ppm en ^1H correlaciona a tres enlaces con la señal en 129.5 ppm perteneciente al C4, y correlaciona a dos enlaces con la señal en 136.2 ppm asignada para el átomo de carbono C5. A manera de resumen de muestran los δ de **2b** en la tabla 2.13.

Tabla 2.13. Tabla de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) en CDCl_3 del compuesto **2b**.

^1H	^{13}C	
7.24 (s, 1H, H6)	167.5 (s, 1C, C_α)	130.0 (s, 1C, C3)
7.15 (d, 1H, H3)	136.2 (s, 1C, C5)	129.5 (s, 1C, C4)
7.03 (d, 1H, H4)	135.7 (s, 1C, C1)	88.2 (s, 1C, C_β)
$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.0 \text{ Hz}$	133.2 (s, 1C, C2)	22.5 (s, 1C, C2')
2.51 (s, 3H, CH_3 2')	132.5 (s, 1C, C6)	21.0 (s, 1C, C5')
2.33 (s, 3H, CH_3 5')		
-20.40 (s, 1H, M-H)		

Al comparar el δ de los átomos de carbono etiquetados como C_α y C1 de los compuestos **2a** y **2b**, se puede observar que para el primer compuesto los δ se encuentran en 167.0 y 131.0 ppm, respectivamente; mientras que en el segundo compuesto aparecen en 167.5 y 135.7 ppm; lo que lleva a concluir que el efecto que ejerce la presencia de un número diferente de sustituyentes en el anillo

aromático cambia el ambiente químico sobre ambos átomos, ya que en el compuesto **2a** se desplazan a frecuencias menores debido a que existe mayor densidad electrónica proveniente de los 3 grupos metilo por lo que se encuentran más protegidos.

2.1.2.6. Análisis estructural del compuesto **2b**.

Se obtuvieron los cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **2b**, de una solución de cloroformo a baja temperatura, en la figura 2.14 se muestra la estructura molecular del compuesto.

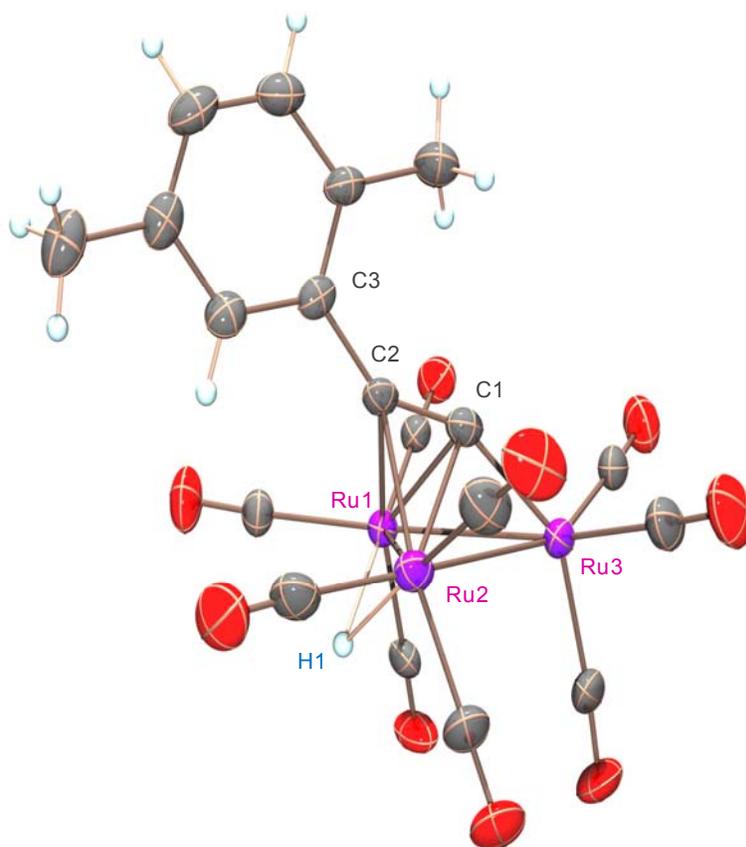


Figura 2.14. Estructura molecular del compuesto **2b**.

En donde se puede corroborar la coordinación del fragmento orgánico sobre el cúmulo trinuclear; así como la formación del hidruro entre los átomos Ru(1)-

Ru(2) proviene de la ruptura del enlace entre los átomos H_α-C(1); por otro lado, se puede decir que el átomo de carbono C1 se coordina a los 3 centros metálicos de forma σ y π y el átomo C2 se coordina a 2 centros metálicos de manera π , mismo hecho que repercute en la elongación del enlace entre estos dos átomos de carbono, perdiendo así su hibridación del tipo sp con una distancia de 1.292 (8) Å, como se coloca en la tabla 2.14, la cual representa una hibridación que puede ser del tipo sp^2 o sp^3 ; con respecto a este cambio también es importante mencionar que el ángulo de C(1)-C(2)-C(3) pierde la linealidad del ligante libre de 180° a su forma coordinada de 145.2(6)°, este valor es parecido al observado en el compuesto **2a**, por lo que el cambio en el número de sustituyentes del anillo aromático no tiene mayor efecto.

Tabla 2.14. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **2b**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
C(1)-C(2)	1.292 (8)	C(1)-C(2)-C(3)	145.2(6)
C(2)-C(3)	1.470(8)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.339(17)
Ru(1)-Ru(2)	2.8074(11)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.21(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.8143(11)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.453(17)
Ru(3)-Ru(1)	2.7827(11)	Ru(3)-C(1)-C(2)	153.9(5)
C(1)-Ru(3)	1.962(7)	Ru(2)-C(1)-C(2)	75.6(4)
C(1)-Ru(2)	2.202(6)	Ru(1)-C(1)-C(2)	75.9(4)
C(1)-Ru(1)	2.204(6)	C(1)-C(2)-Ru(2)	70.8(4)
C(2)-Ru(1)	2.268(6)	C(1)-C(2)-Ru(1)	70.5(4)
C(2)-Ru(2)	2.259(5)		

El análisis del ángulo entre los planos formados por Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1), da evidencia del impedimento estérico provocado por el anillo aromático y sus sustituyentes, ya que en el compuesto **2a** se tienen ángulos de 123.9₁(1) y 120.83₂(1)° los cuales son menores que el observado en el compuesto **2b** (128.06 (2)°); así, el anillo trisustituido más voluminoso provoca ángulos más pequeños entre estos planos.

También se pudo observar que el enlace C(1)-Ru(3) es el más corto de todos los formados entre el fragmento orgánico y los centros metálicos con un valor de 1.962(7) Å, lo que permite proponer que exista una fuerte interacción entre los orbitales moleculares del metal y del átomo de carbono debido a la densidad electrónica que aporta el fragmento orgánico hacia el centro metálico lo que hace la distancia más corta.

En cuanto al análisis de la posición que adopta el acetiluro en el espacio, éste se encuentra en el plano que contiene a los átomos C(1)-C(2)-C(3), el cual se encuentra perpendicular con el plano Ru(3)-Ru(2)-Ru(1), esto se comprobó mediante el valor del ángulo interlineal de C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2) con un valor de 89.75(3)° (tabla 2.15).

Otro aspecto a comparar con el compuesto **2a** fue que de acuerdo al número de sustituyentes sobre el anillo aromático, el ángulo entre la línea C(1)-C(2) y el plano Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) difiere en algunos grados; por lo que al tener 2 grupos metilo el valor de este ángulo es de 17.94 (3)° y en el caso de 3 grupos metilo es de 20.21₁(2) y 19.45₂(2)°, por lo que el anillo aromático en el compuesto **2b** se encuentra más cerca del plano conformado por los centros metálicos debido al menor impedimento estérico que ejerce el acetiluro.

Tabla 2.15. Ángulos interlineares e interplanares (°) de **2b**.

C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)	89.75(3)
C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	17.94 (3)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	128.1 (2)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	178.5 (2)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	134.86 (1)

2.1.2.7. Caracterización por RMN de ¹H de los compuestos **2c-2f**.

A continuación se llevará a cabo el análisis descriptivo de los compuestos **2c**, **2d**, **2e** y **2f**; mediante la espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.

En los espectros de RMN de ^1H a temperatura ambiente, en los 4 casos se observó en el área de aromáticos un juego de señales de tipo AA'BB'; como ejemplo en la figura 2.15 se observa el experimento en 2D NOESY (^1H - ^1H), para el compuesto **2f**, en el cual se puede observar la correlación entre la señal del grupo aldehído en 10.02 ppm con la señal en 7.88 ppm por lo que esta última señal se asigna a los átomos de hidrógeno del anillo aromático cercanos al sustituyente aldehído etiquetados como H3 y H5.

Se observó que el δ de los H es diferente dependiendo de las características electrónicas del sustituyente involucrado, los cuales se resumen en la tabla 2.16, ya que en el caso de los compuestos **2c** y **2d**, los H3/5 químicamente equivalentes que se encuentran en posición *orto* al grupo alquilo, se desplazan a frecuencias menores, este desplazamiento es ocasionado por el efecto electrodonador de los sustituyentes, ya que esta posición en el anillo aromático es la que tiene mayor densidad electrónica, por lo que se encuentran más protegidos.

En los compuestos **2e** y **2f** ocurre el comportamiento inverso en los átomos de hidrógeno del anillo aromático, ya que ahora los δ de H2/6 se encuentran en frecuencias menores por lo que ahora se puede decir que el efecto inductivo más importante proviene del esqueleto formado por los 3 metales y los 2 carbonos coordinados sobre ellos. De tal manera que los H2/6 se encuentran protegidos por esta nube electrónica.

En la zona de los alquilos la señal simple correspondiente de cada compuesto y a frecuencias bajas una señal simple en la zona de los hidruros metálicos alrededor de -20.5 ppm la cual integra para un protón, señal que confirma el tipo de coordinación $\mu_3\text{-}\eta^2$ perpendicular del acetiluro.

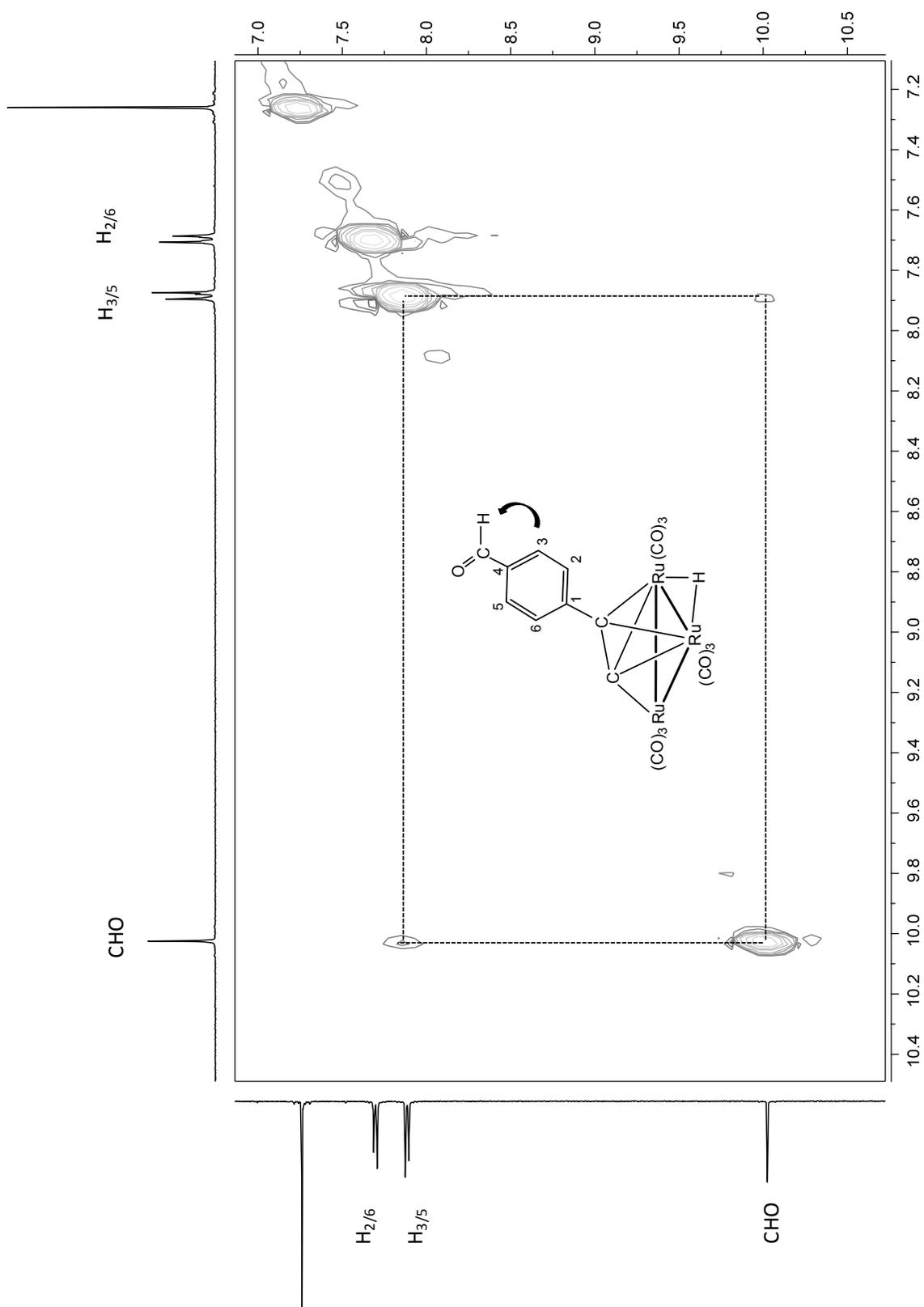


Figura 2.15. Espectro NOESY ^1H - ^1H de **2f** en CDCl_3 a 25°

Tabla 2.16. Datos espectroscópicos de RMN de ^1H en CDCl_3 de **2c-2f**.

2c	2d
7.46 (AA', 2H, H2/6)	7.50 (AA', 2H, H2/6)
7.17 (BB', 2H, H3/5)	7.38 (BB', 2H, H3/5)
$J_{AB}, J_{A'B'} = 8.1, J_{AA'} = 6.4,$ $J_{BB'} = 2.0$ Hz	$J_{AB}, J_{A'B'} = 8.1, J_{AA'} = 6.4,$ $J_{BB'} = 2.0$ Hz
2.38 (s, 3H, CH ₃ 4')	1.35 (s, 9H, H 4'')
-20.52 (s, 1H, M-H)	-20.49 (s, 1H, M-H)
2e	2f
7.37 (AA', 2H, H3/5)	10.02 (s, 1H, CHO)
6.63 (BB', 2H, H2/6)	7.88 (AA', 2H, H3/5)
$J_{AB}, J_{A'B'} = 8.1, J_{AA'} = 6.4,$ $J_{BB'} = 2.0$ Hz	7.69 (BB', 2H, H2/6)
3.88 (a, 2H, NH ₂)	$J_{AB}, J_{A'B'} = 8.1, J_{AA'} = 6.4,$ $J_{BB'} = 2.0$ Hz
-20.42 (s, 1H, M-H)	-20.61 (s, 1H, M-H)

Los compuestos sintetizados de alquinos paralelos **1c-1f** y los acetiluros perpendiculares **2c-2f** con los sustituyentes en la posición *para*; presentan un diferente comportamiento en los δ de los átomos de hidrógeno del anillo aromático, que depende de 2 factores: el tipo de coordinación observada y el tipo de sustituyente presente; por lo que se propone, que el *efecto inductivo* proveniente del fragmento metálico sea más importante en la coordinación paralela con sustituyentes alquilo y aldehído, y en el tipo de coordinación perpendicular con sustituyentes amino y aldehído. Mientras que el *efecto electrónico del sustituyente* tiene una influencia mas importante en el tipo de coordinación perpendicular con sustituyentes alquilo y en el tipo de coordinación paralelo con el sustituyente amino.

Por otro lado, mediante el uso de RMN de ^1H , se llevó a cabo el seguimiento de la transformación de los compuestos con alquinos paralelos a los acetiluros perpendiculares, en donde se observó que la intensidad de la señal a frecuencias mayores correspondiente al H_α del compuesto alquino, disminuye gradualmente con el paso del tiempo, dando lugar al aumento de la intensidad de la señal a frecuencias menores correspondiente al hidruro metálico del compuesto acetiluro

perpendicular respectivo, por lo que de manera cualitativa fue posible identificar el cambio de la coordinación del alquino sobre el cúmulo, dando lugar a la especie que es termodinámicamente más estable.

2.1.2.8. Estudios cinéticos de los compuestos alquinos paralelos 1a y 1c-1e.

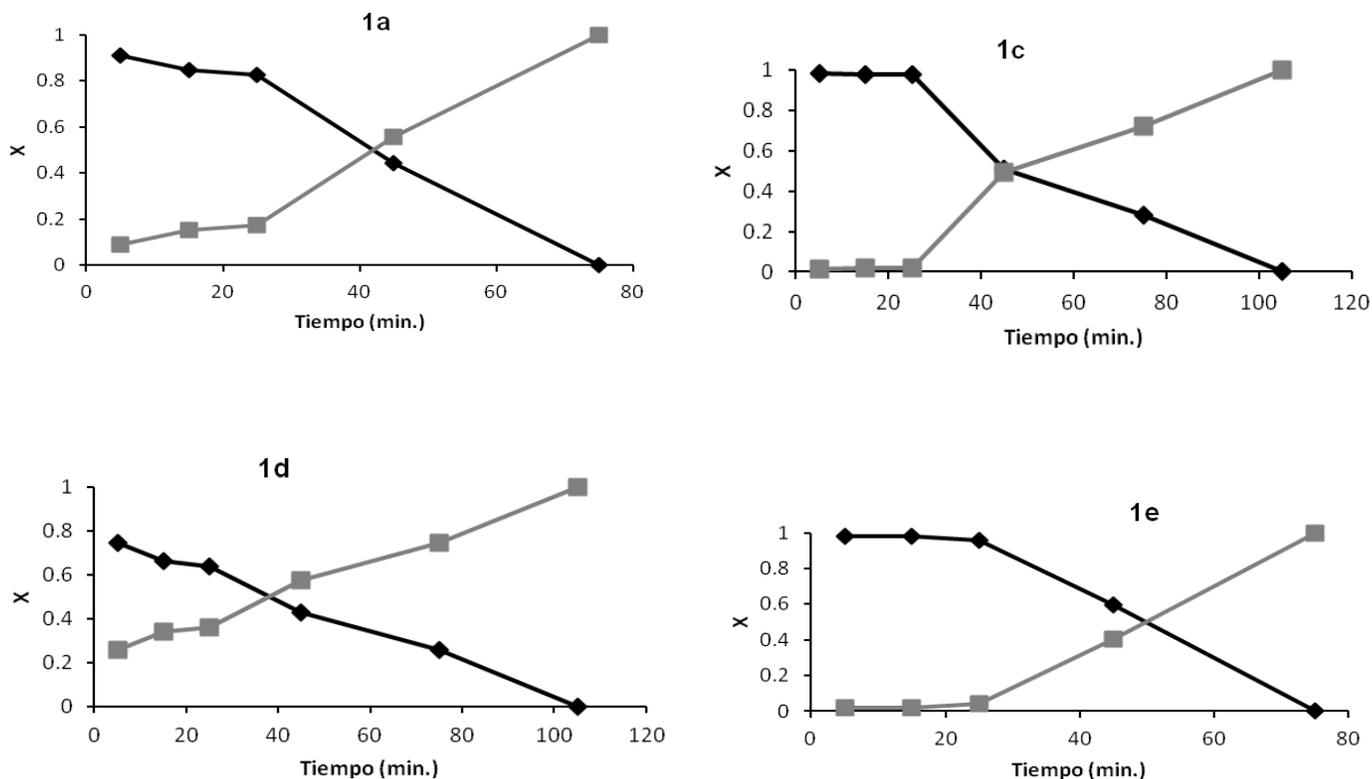
Para llevar a cabo un análisis más preciso de la conversión de los alquinos paralelos a los acetilenos perpendiculares, se llevó a cabo un seguimiento de las transformaciones de los compuestos **1a** y **1c-1e**; mediante el seguimiento del cambio de las intensidades de las señales observadas en RMN de ^1H , correspondientes al grupo CH y al hidruro metálico. Para este análisis se consideraron las ecuaciones que describen los cambios de intensidades de las señales de RMN en términos de la fracción molar de reactivo y producto en una reacción de este tipo. En estos casos cuando se tiene una mezcla de compuestos se aprovechan las diferencias de desplazamientos químicos haciendo posible efectuar análisis cuantitativos [70]. En la tabla 2.17 se resumen los resultados obtenidos para los compuestos analizados.

Tabla 2.17. Tabla de conversión de los alquinos paralelos a los acetiluros perpendiculares de rutenio.

T (min.)	1a//	2a ⊥	1c//	2c ⊥	1d//	2d ⊥	1e//	2e ⊥
	X(fracciones molares)							
5	0.909	0.091	0.985	0.015	0.743	0.257	0.98	0.0196
15	0.847	0.152	0.9804	0.0196	0.6601	0.3399	0.98	0.0196
25	0.826	0.173	0.9804	0.0196	0.639	0.361	0.957	0.0431
45	0.443	0.557	0.5089	0.4911	0.428	0.572	0.595	0.405
75	0	1	0.279	0.7207	0.256	0.744	0	1
105	---	---	0	1	0	1	---	---

■ Compuesto alquino paralelo

■ Compuesto acetiluro perpendicular

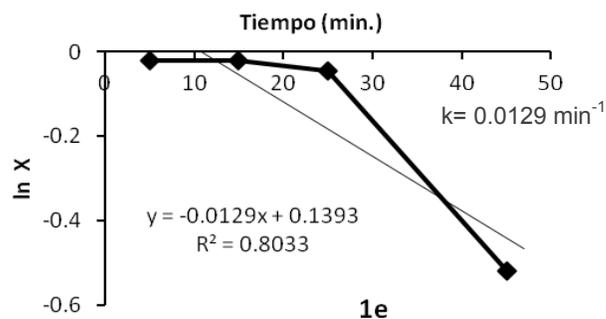
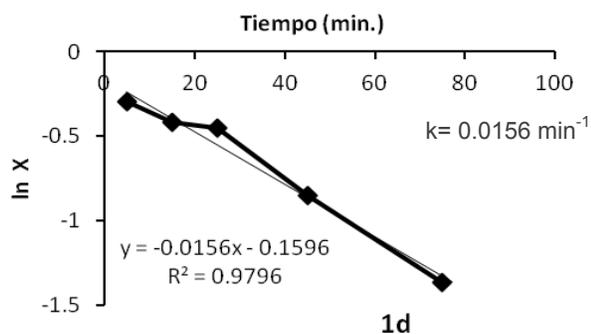
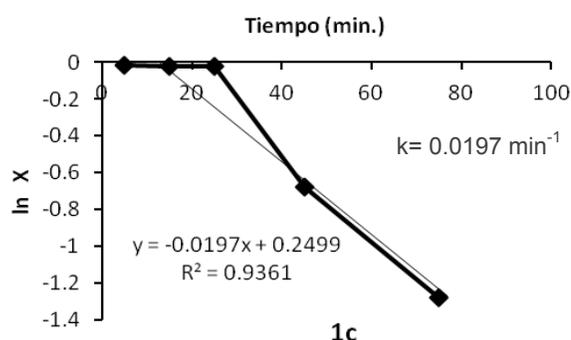
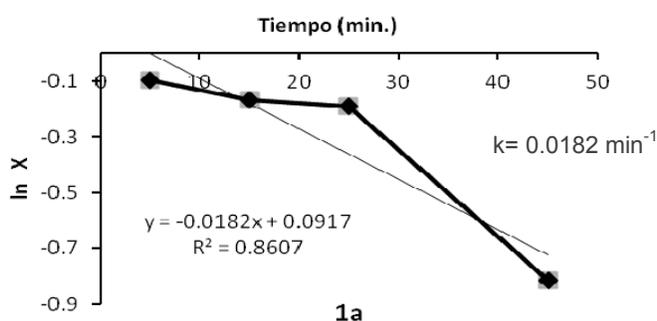


Gráfica 1. Conversión de los compuestos del tipo paralelo al tipo perpendicular.

Por otro lado, al graficar el logaritmo de la concentración vs el tiempo (tabla 2.18), se obtuvo la ecuación de la recta que ajusta los puntos de cada gráfica, de la cual se tomó el valor de la constante de velocidad “ k ”, para posteriormente al usar la fórmula $t_{1/2} = (\ln 2)/k$, se obtiene el tiempo de vida media de cada compuesto. Por lo que se puede decir que, las reacciones siguen una cinética aproximadamente de primer orden (como se muestran en las gráficas); en donde, para el caso de **1a** se obtiene una $R^2 = 0.8607$, donde la k tiene un valor de 0.0182 min^{-1} y el tiempo de vida media es 38.09 min ; en el caso de **1c** la $R^2 = 0.9361$, en donde la k tiene un valor de 0.0197 min^{-1} y el tiempo de vida media es 35.18 min ; para el compuesto **1d** la $R^2 = 0.9796$, la k tiene un valor de 0.0156 min^{-1} y el tiempo de vida media es 44.43 min y para el compuesto **1e** la $R^2 = 0.8033$, con una k de 0.0129 min^{-1} y el tiempo de vida media es de 53.73 min .

Tabla 2.18. Datos cinéticos para la conversión de los compuestos **1a**, **1c-1e**.

//	1a	1c	1d	1e
t (min.)	ln X			
5	-0.095	-0.015	-0.297	-0.02
15	-0.166	-0.019	-0.415	-0.02
25	-0.191	-0.019	-0.447	-0.043
45	-0.814	-0.676	-0.848	-0.519
75	infinito	-1.276	-1.362	infinito
105	--	infinito	infinito	--

Gráfica 2. Gráficas de datos cinéticos para la conversión de los compuestos **1a**, **1c-1e**.

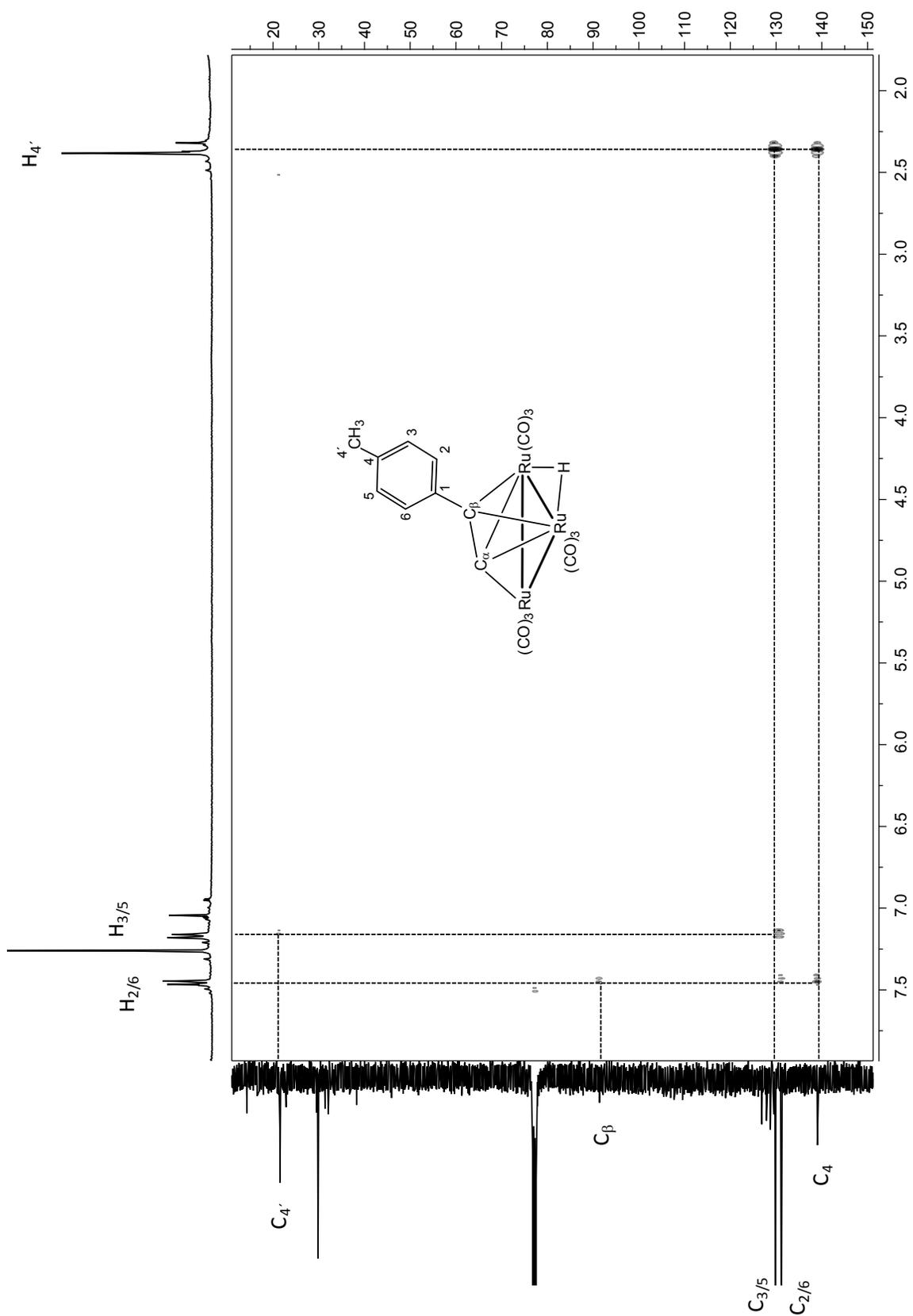
Por lo que con estos resultados cuantitativos se puede confirmar lo observado cualitativamente, siguiendo el orden de estabilidad de los compuestos **1a**, **1c-1e**, de acuerdo al tipo de sustituyente presente en el anillo aromático del alquino, como sigue: NH_2 (**1e**) > $t\text{-Bu}$ (**1d**) > 3 CH_3 (**1a**) > 1 CH_3 (**1c**).

2.1.2.9. Caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2c-2f**.

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2c-2f** muestran la presencia de 2 señales de carbono con desplazamientos típicos de especies acetiluros perpendiculares entre 166.8-165.0 y 92.5-88.9 ppm como se muestra en la tabla 2.19, las cuales son asignadas a los átomos coordinados a los 3 centros metálicos etiquetados como C_α y C_β , respectivamente. En lo que concierne al C_α del compuesto con el grupo metilo **2c**, éste es el más desprotegido y en el compuesto con el grupo t Butilo **2d**, es el que se encuentra más protegido; en cuanto al C_β se encuentra más desprotegido con el grupo aldehído **2f** y más protegido con el grupo amino **2e**. Esto indica que el desplazamiento químico de los átomos de carbono del acetiluro se ve afectado por la naturaleza química de cada sustituyente.

Se pueden observar también 4 señales en la zona de los carbonos aromáticos, dos de ellas con intensidad 2:1 por lo que son asignadas a los 2 carbonos que son químicamente equivalentes; y en lo que respecta a los sustituyentes de cada ligante; una señal en 191.2 ppm del grupo aldehído y a frecuencias bajas las señales de los sustituyentes alquilo.

Ya que los compuestos de esta serie son isoestructurales, a manera de ejemplo se describirá la asignación del compuesto **2c**, en el cual la asignación de los átomos de carbono del anillo aromático se realizó mediante el experimento heteronuclear en 2D HMBC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$), figura 2.16, en donde se puede observar una correlación entre la señal en 2.38 de $\text{H4}'$ en ^1H con la señal en 139.0 ppm, y con la señal en 129.9 ppm. La primera correlación indica que el átomo $\text{H4}'$ se encuentra a dos enlaces del átomo etiquetado como C4 y la segunda que se encuentra a tres enlaces de los átomos de carbono etiquetados como C3/5 .

Figura 2.16. Espectro HMBC ^1H - ^{13}C de **2c** en CDCl_3 a 25°

La señal en 7.17 ppm, perteneciente a los átomos de hidrógeno H_{3/5}, presenta una correlación con la señal en 21.5 ppm la cual corresponde al átomo de carbono C4', así como una mancha de correlación a 3 enlaces con la señal en 131.0 ppm, la cual corresponde al átomo de carbono cuaternario C1. Por otro lado la señal en 7.47 en ¹H correlaciona con 2 señales en ¹³C en donde la primer correlación observada es a tres enlaces con la señal en 91.4 ppm del C_β y a 3 enlaces con la señal en 139.0 la cual corresponde al C4.

En cuanto a los carbonos cuaternarios etiquetados como C1 y C4, se puede observar que, en los 4 compuestos C1, aparece a frecuencias menores, lo cual se atribuye al efecto inductivo que ejerce el cúmulo llevando a cabo una protección electrónica hacia este átomo.

Tabla 2.19. Desplazamientos químicos de ¹³C (ppm) de los compuestos perpendiculares de rutenio.

2c	2d	2e	2f
166.8 (s, 1C, C_α)	164.0 (s, 1C, C_α)	165.0 (s, 1C, C_α)	191.2 (s, 1C, CHO)
139.0 (s, 1C, C4)	149.8 (s, 1C, C4)	147.1 (s, 1C, C4)	165.5 (s, 1C, C_α)
131.2 (s, 2C, C2/6)	129.3 (s, 2C, C2/6)	132.7 (s, 2C, C3/5)	141.9 (s, 1C, C4)
131.0 (s, 1C, C1)	129.2 (s, 1C, C1)	122.4 (s, 1C, C1)	135.9 (s, 1C, C1)
129.9 (s, 2C, C3/5)	124.6 (s, 2C, C3/5)	115.1 (s, 2C, C2/6)	131.6 (s, 2C, C3/5)
91.4 (s, 1C, C_β)	90.9 (s, 1C, C_β)	92.5 (s, 1C, C_β)	130.5 (s, 2C, C2/6)
21.5 (s, 1C, C4')	36.3 (s, 1C, C4')		88.9 (s, 1C, C_β)
	32.8 (s, 3C, C4'')		

Como ya se mencionó, se ha propuesto que los valores de C_α+C_β y C_α-C_β representan la alteración en la carga y la medida de la polarización del enlace, respectivamente [15]; por lo que en la tabla 2.20 se puede observar los δ de ¹³C de los átomos del fragmento acetiluro perpendicular; en donde para el compuesto con el grupo metilo del compuesto **2c**, se tiene el mayor efecto en alterar la *carga en el enlace* C-C y el que presenta menor efecto es el que tiene el grupo aldehído **2f**; por lo que respecta a la mayor *polarización en el enlace*, esta es mayor en el compuesto con 2 sustituyentes metilo del compuesto **2b**, y el menor efecto es el

que tiene el grupo amino **2e**; por lo que se puede decir que la naturaleza química de los grupos alquilo tiene mayor influencia en el cambio de la polarización y carga del enlace, que los grupos amino y aldehído.

Tabla 2.20. Desplazamientos químicos de los átomos C_α y C_β de los 6 acetiluros perpendiculares de rutenio.

Compuestos	C_α	C_β	$C_\alpha+C_\beta$	$C_\alpha-C_\beta$
2a	167.0	88.4	255.4	78.6
2b	167.5	88.2	255.7	79.3
2c	166.8	91.4	258.2	75.4
2d	164.0	90.9	254.9	73.1
2e	165.0	92.5	257.5	72.5
2f	165.5	88.9	254.4	76.6

2.1.2.10. Análisis estructural del compuesto **2d**.

Fue posible obtener los cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos-x de monocristal del compuesto **2d**, a partir de una solución de cloroformo a baja temperatura; corroborando así el modo de coordinación del fragmento orgánico sobre los centros metálicos, como se muestra en la figura 2.17.

Al igual que los compuestos **2a** y **2b** se pudo observar que los átomos C1 y C2 se encuentran coordinados de manera perpendicular sobre el enlace metálico Ru(1)-Ru(2), el ángulo interlineal formado por éstos 4 átomos tiene un valor de $89.94(3)^\circ$, en este tipo de compuestos por lo general el enlace C(1)-C(2) tiende a alargarse ya que se pierde la hibridación sp del fragmento $C\equiv C$ y adquiere un carácter parcial de enlace doble con un valor de $1.303(6) \text{ \AA}$. En las tablas 2.21 y 2.22 se resumen las distancias y ángulos de enlace más importantes del compuesto **2d**.

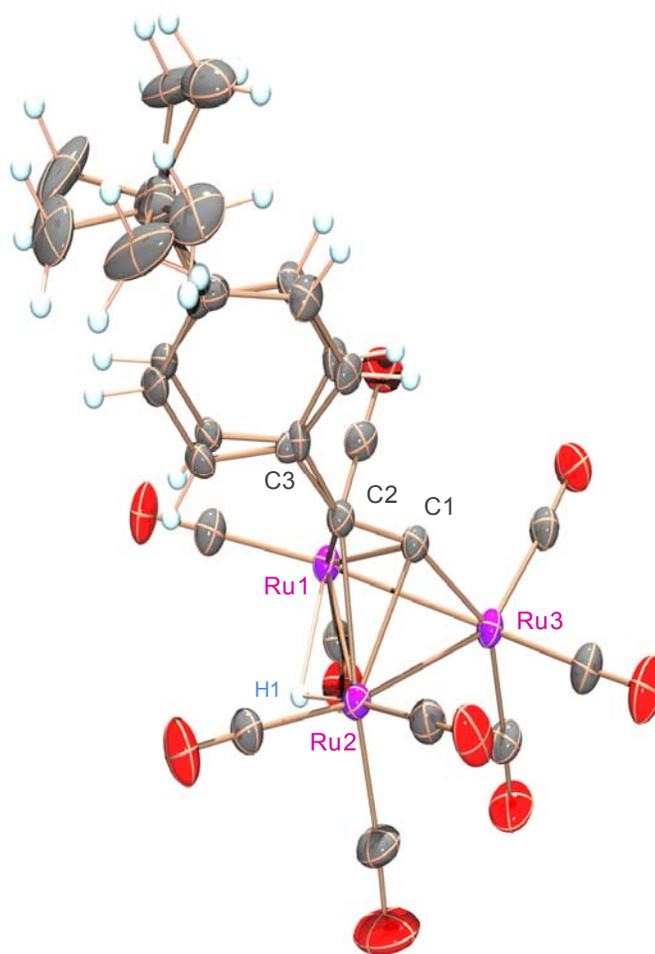


Figura 2.17. Estructura molecular del compuesto **2d**.

Tabla 2.21. Distancias y ángulos de enlace seleccionados en el compuesto **2d**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
C(1)-C(2)	1.303 (6)	C(1)-C(2)-C(3A)	140.9(10)
		C(1)-C(2)-C(3B)	147.6(10)
C(2)-C(3)	1.486(7)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.017(15)
Ru(1)-Ru(2)	2.7973(6)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.729(15)
Ru(2)-Ru(3)	2.8121(6)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.254(13)
Ru(3)-Ru(1)	2.8054(7)	Ru(3)-C(1)-C(2)	154.1(4)
C(1)-Ru(3)	1.948(4)	Ru(2)-C(1)-C(2)	75.2(3)
C(1)-Ru(2)	2.199(5)	Ru(1)-C(1)-C(2)	75.2(3)
C(1)-Ru(1)	2.208(5)	C(1)-C(2)-Ru(2)	70.8(3)
C(2)-Ru(1)	2.259(4)	C(1)-C(2)-Ru(1)	70.9(3)
C(2)-Ru(2)	2.252(4)	--	--

Tabla 2.22. Ángulos interlineares e interplanares (°) para **2d**.

C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)	89.94 (3)
C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	18.08 (2)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	120.1 (2)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	172.7 (2)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	143.3 (2)

Es importante mencionar que la ausencia de la linealidad en el ángulo formado por los átomos C1-C2-C3 confirma el cambio de la hibridación, cabe señalar que este compuesto presenta desorden por lo que se obtienen dos valores del ángulo C1-C2-C3 de 140.9(10) y 147.6(10) Å, los cuales se encuentran en el rango de los compuestos ya descritos y reportados en la literatura [41], como en el compuesto **2e** con un valor de 145.5(4) Å.

También se puede observar que el hidruro metálico se encuentra puente entre los átomos Ru(1)-Ru(2) y al igual que los compuestos análogos, éste se encuentra *trans* al átomo C(1), además, los ligantes carbonilo se encuentran de manera pseudoecuatorial en la esfera de coordinación metálica.

En la figura 2.18 y la tabla 2.23 se muestran los fragmentos de diferentes ligantes coordinados **2a-2e**, y se hace una comparación de los datos más relevantes de sus estructuras; por lo que se puede decir que sin importar el tipo de sustituyente presente en el anillo aromático siempre cambia la hibridación de los átomos de carbono 1 y 2, lo cual se ve reflejado en el ángulo C(1)-C(2)-R de cada especie. Se puede observar también que la distancia de enlace más corta, siempre se encuentra entre los átomos C(1)-Ru(3) [1.948(3)₁, 1.952(3)₂ **2a**, 1.962(7) **2b**, 1.948(4) **2d**] con respecto a todos los enlaces C-M [intervalo de 2.6-2.0 Å] involucrados con el cúmulo, como ya ha sido descrito en la literatura [41, 42], lo que corrobora la formación de un enlace covalente de tipo σ y los enlaces restantes presentan distancias con valores mayores por lo que sus enlaces son de coordinación y la interacción entre ellos es de tipo π .

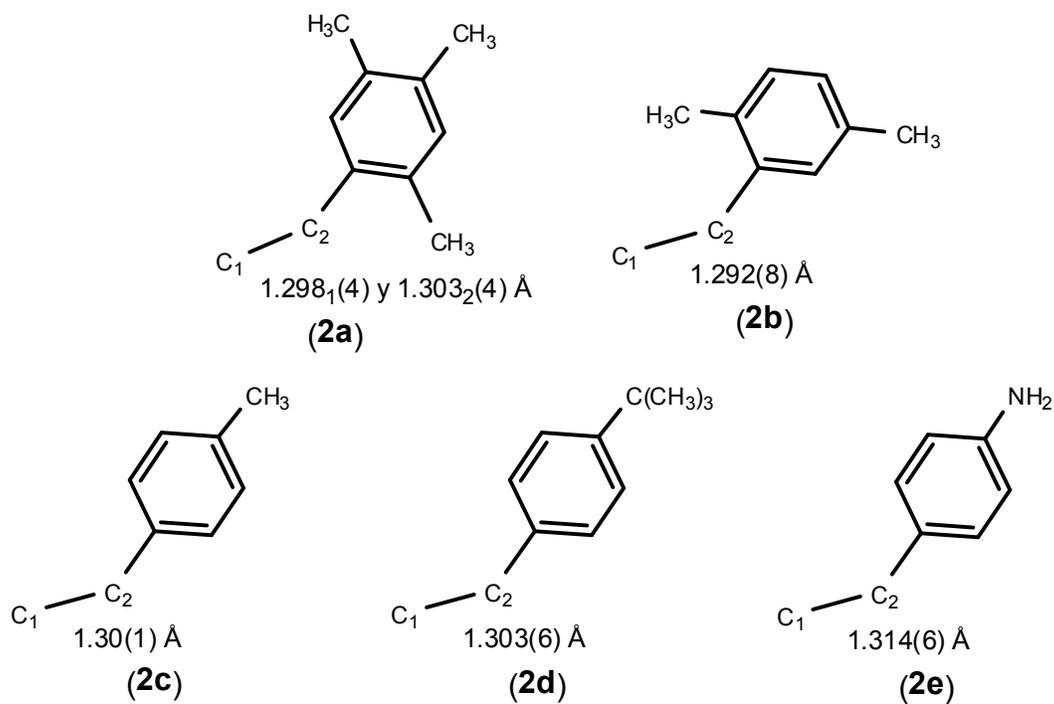
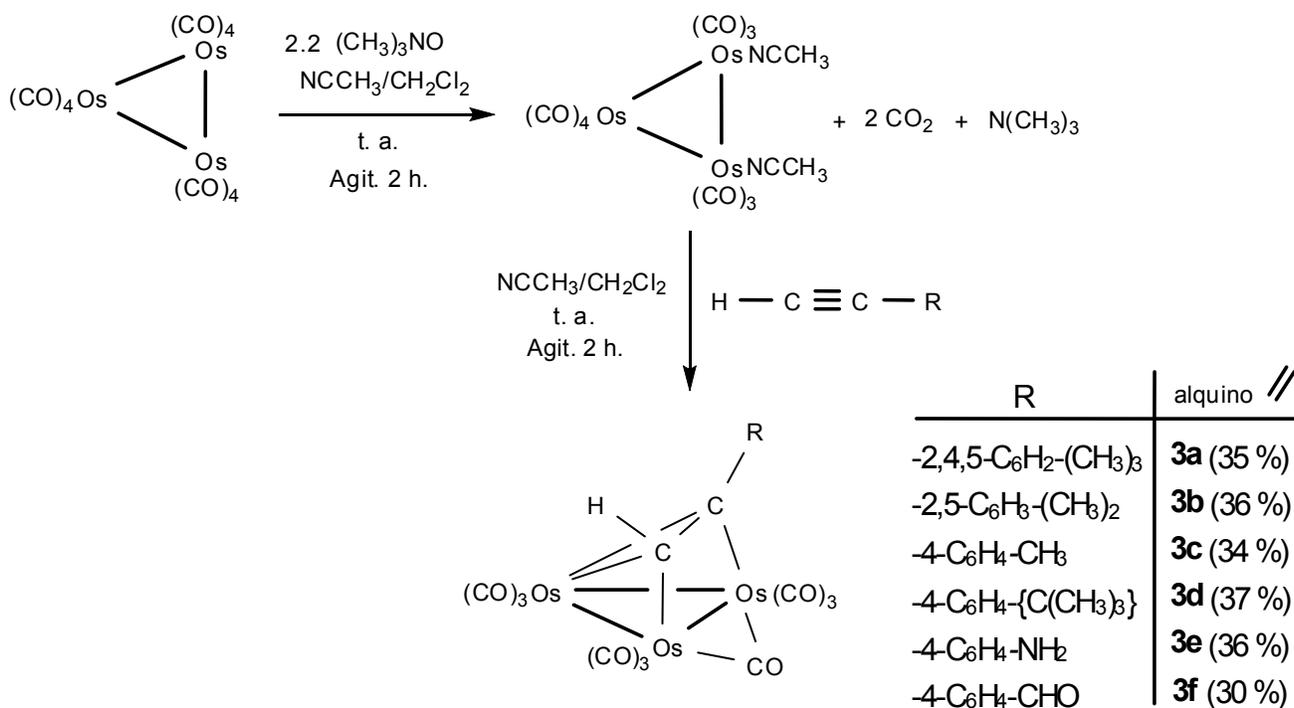


Figura 2.18. Fragmentos de los acetiluros perpendiculares.

Tabla 2.23. Tabla comparativa de distancias de enlace (Å) de compuestos isoestructurales de rutenio.

Compuestos	2a₁	2a₂	2b	2c [42]	2e [41]
C(1)-C(2)	1.298(4)	1.303(4)	1.292(8)	1.30(1)	1.314(6)
C(1)-Ru(3)	1.948(3)	1.952(3)	1.962(7)	1.967(7)	1.969(4)
C(1)-Ru(2)	2.201(2)	2.201(3)	2.202(6)	2.211(7)	2.211(7)
C(1)-Ru(1)	2.196(2)	2.202(2)	2.204(6)	2.217(7)	2.221(4)
C(2)-Ru(1)	2.263(2)	2.265(3)	2.268(6)	2.278(7)	2.318(4)
C(2)-Ru(2)	2.306(3)	2.292(3)	2.259(5)	2.275(8)	2.297(4)

2.2. Síntesis de los compuestos homonucleares de osmio con alquinos coordinados de forma paralela.



Esquema 2.3. Esquema de reacción entre el cúmulo activado [Os₃(CO)₁₀(NCMe)₂] con diferentes alquinos terminales.

A partir del cúmulo [Os₃(CO)₁₂] disuelto en una mezcla de CH₂Cl₂ y NCCH₃, se agregó (CH₃)₃NO en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno, se llevó a la formación del cúmulo activado [Os₃(CO)₁₀(NCCH₃)₂], posteriormente se agregó *in situ* el acetileno terminal respectivo HC≡CR (en donde R= -2,4,5-C₆H₂(CH₃)₃, -2,5-C₆H₃(CH₃)₂, -4-C₆H₄CH₃, -4-C₆H₄C(CH₃)₃, -4-C₆H₄NH₂ y -4-C₆H₄CHO) y se dejó en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad bajo presión reducida y ésta fue purificada por CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente, llevando a la obtención de un producto mayoritario en cada reacción, identificado como el cúmulo trinuclear con el alquino coordinado en forma paralela: [Os₃(μ-CO)(CO)₉(μ₃-η²-//)-HC₂R] [R= -2,4,5-C₆H₂-(CH₃)₃ (**3a**), -2,5-C₆H₃-(CH₃)₂ (**3b**), -4-C₆H₄-CH₃ (**3c**), -4-C₆H₄-C(CH₃)₃ (**3d**), -

4-C₆H₄-NH₂ (**3e**) y -4-C₆H₄-CHO (**3f**)]. A continuación se describe la caracterización espectroscópica de IR y de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} en una y dos dimensiones, así como la espectrometría de masas de alta resolución. Debido a la gran estabilidad que presentan estos compuestos, fue fácil la caracterización completa en solución. Lo anterior ayudó a corroborar las asignaciones hechas en los análogos de rutenio.

Para estos compuestos se propone que el fragmento orgánico se coordine de manera paralela mediante los átomos de carbono que contienen la insaturación sustituyendo a las dos moléculas de NCCH₃, formando enlaces con los centros metálicos de osmio de tipo σ y π , y la formación de un CO puente entre los átomos de osmio que se encuentran paralelos al enlace C _{α} – C _{β} .

2.2.1. Caracterización por IR de los compuestos 3a-3f.

En la región carbonílica de los espectros se observan bandas de vibración para CO terminales entre 2100-1989 cm⁻¹ y CO puente entre 1872-1837 cm⁻¹, en la tabla 2.24, se resumen dichas bandas de vibración. Al comparar las bandas de estos compuestos con las de los compuestos isoestructurales de rutenio, se puede observar que para el caso de los CO terminales en rutenio se encuentran desplazados ligeramente a frecuencias menores con respecto a osmio, y en el caso de los CO puente la diferencia de desplazamiento es mayor ya que ahora en el caso de osmio se desplazan a frecuencias menores, lo que indica una mayor retrodonación por parte del metal a los grupos CO puente.

En cuanto al comportamiento serial de estos compuestos se puede observar que en **3f** la banda de vibración del CO puente difiere en 35 cm⁻¹ con respecto a **3b**, por lo que de nueva instancia el sustituyente aldehído ejerce una desprotección electrónica sobre el cúmulo, lo que hace que se desplace a frecuencias mayores.

Tabla 2.24. Bandas de vibración en la región carbonílica de los compuestos **3a-3f**.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)*
3a	2100 (d), 2063 (mf), 2023 (m), 1996 (h), 1844 (d).
3b	2100(m), 2050(mf), 2002(mf), 1837(d).
3c	2100(m), 2051(mf), 1999(mf), 1838(d).
3d	2100 (m), 2050 (f), 2000 (f), 1839 (d).
3e	2099(d), 2063(mf), 2023(m), 2004(m), 1843(d).
3f	2069(m), 2051 (h, m), 2029 (f), 2014 (m), 1989 (d), 1872 (d).

(d), débil, (m) media, (f), fuerte; (mf), muy fuerte, *En solución ciclohexano,[25].

2.2.2. Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto **3a**.

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **3a**, figura 2.19, se observaron las señales correspondientes al ligante coordinado. A frecuencias altas, en 9.59 ppm, aparece una señal simple que corresponde al átomo de hidrógeno H_α del alquino la cual presenta satélites debidas al acoplamiento con el isotopo de ¹⁸⁷Os, con la constante de acoplamiento de ²J_{H-¹⁸⁷Os} = 35.5 Hz. En el análogo estructural de rutenio, el átomo H_α aparece en 8.44 ppm, por lo que osmio ejerce una menor protección electrónica sobre este átomo; en lo que respecta a la zona de los protones aromáticos, se observan dos señales simples en 6.91 y 6.72 ppm indicando la presencia de un anillo tetra-sustituido; a frecuencias más bajas se observan 3 señales simples que integran cada una para 3 hidrógenos por lo que corresponden a los grupos metilo del anillo aromático.

Para llevar a cabo la asignación de éstos átomos se realizaron experimentos de correlación heteronuclear de 2D; el primero de ellos fue el experimento HETCOR (¹H-¹³C) en el cual se identifican a átomos de carbono unidos a un enlace con átomos de hidrógeno; empezando por la correlación entre la señal en 9.59 ppm en ¹H con la señal en 121.4 ppm en ¹³C por lo éste se asigna al C_α, en la zona de los aromáticos se encuentran dos correlaciones, una entre el H3 en 6.91 ppm a un enlace con C3 en 132.2 ppm y otra entre el átomo H6 en 6.72 ppm con C6 en 129.3 ppm y, a frecuencias bajas, las correlaciones entre la señal en 2.38

ppm con la de 21.7 ppm, la señal en 2.17 ppm con 19.3 ppm y la señal en 2.16 con la de 19.2 ppm, las cuales pertenecen a los grupos metilo del anillo aromático.

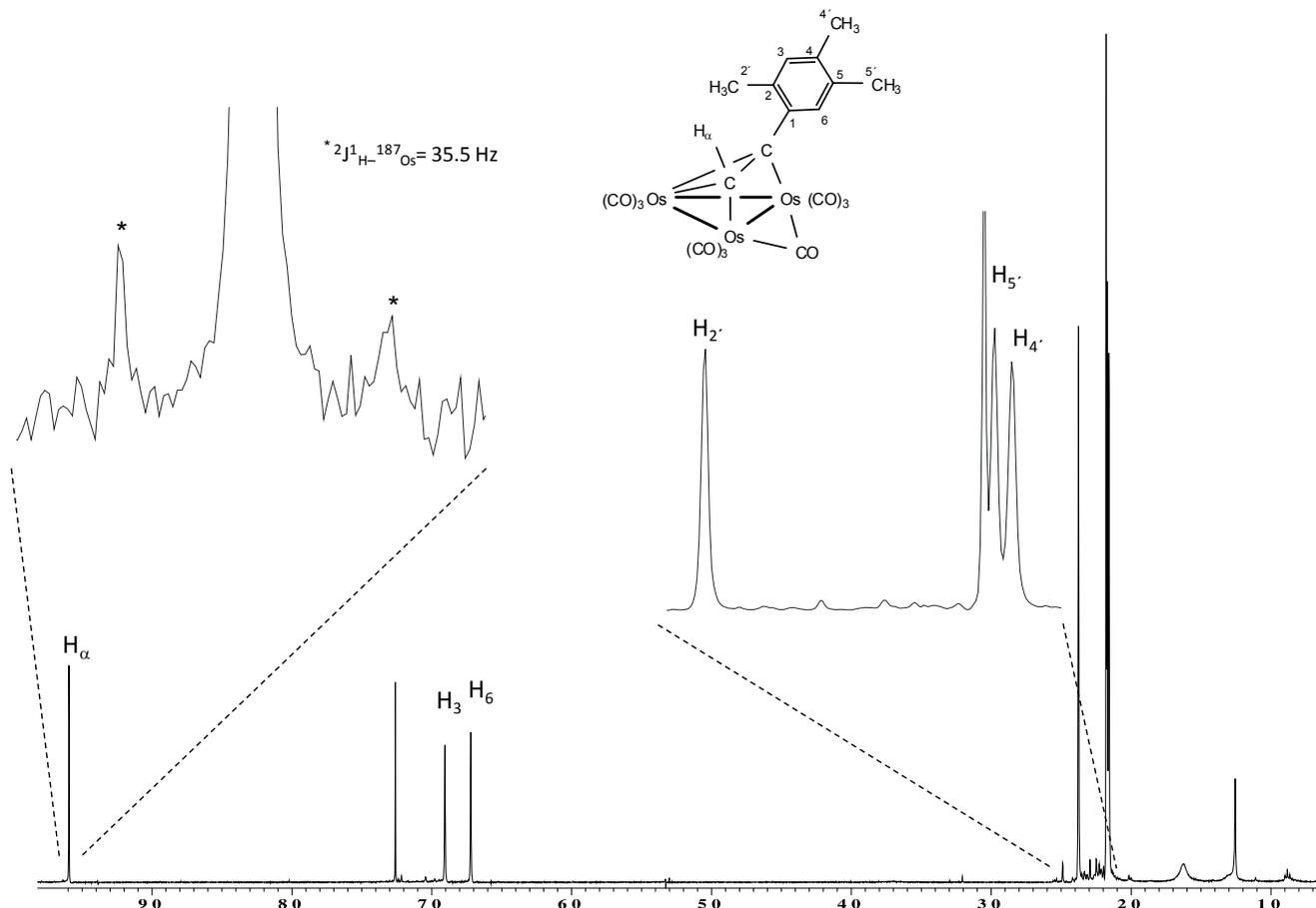


Figura 2.19. Espectro de RMN de ^1H de **3a** en CDCl_3 a 25° .

En cuanto a la asignación inequívoca de todos los átomos de carbono involucrados se realizó el experimento COLOC (^1H - ^{13}C), figura 2.20, en el cual el átomo H6 correlaciona a 3 enlaces con la señal en 158.3 ppm que corresponde al átomo de carbono C_β , y también correlaciona a 3 enlaces con la señal en 129.7 ppm asignada para C_2 , mismo átomo de carbono que a su vez correlaciona a 2 enlaces con la señal en 21.7 ppm de H_2' , átomo de hidrógeno que correlaciona a 3 enlaces con la señal en 150.7 ppm correspondiente al átomo de carbono etiquetado como C_1 , este mismo correlaciona a 3 enlaces con la señal en 6.91 ppm de H_3 , este átomo de hidrógeno también presenta correlación a un enlace

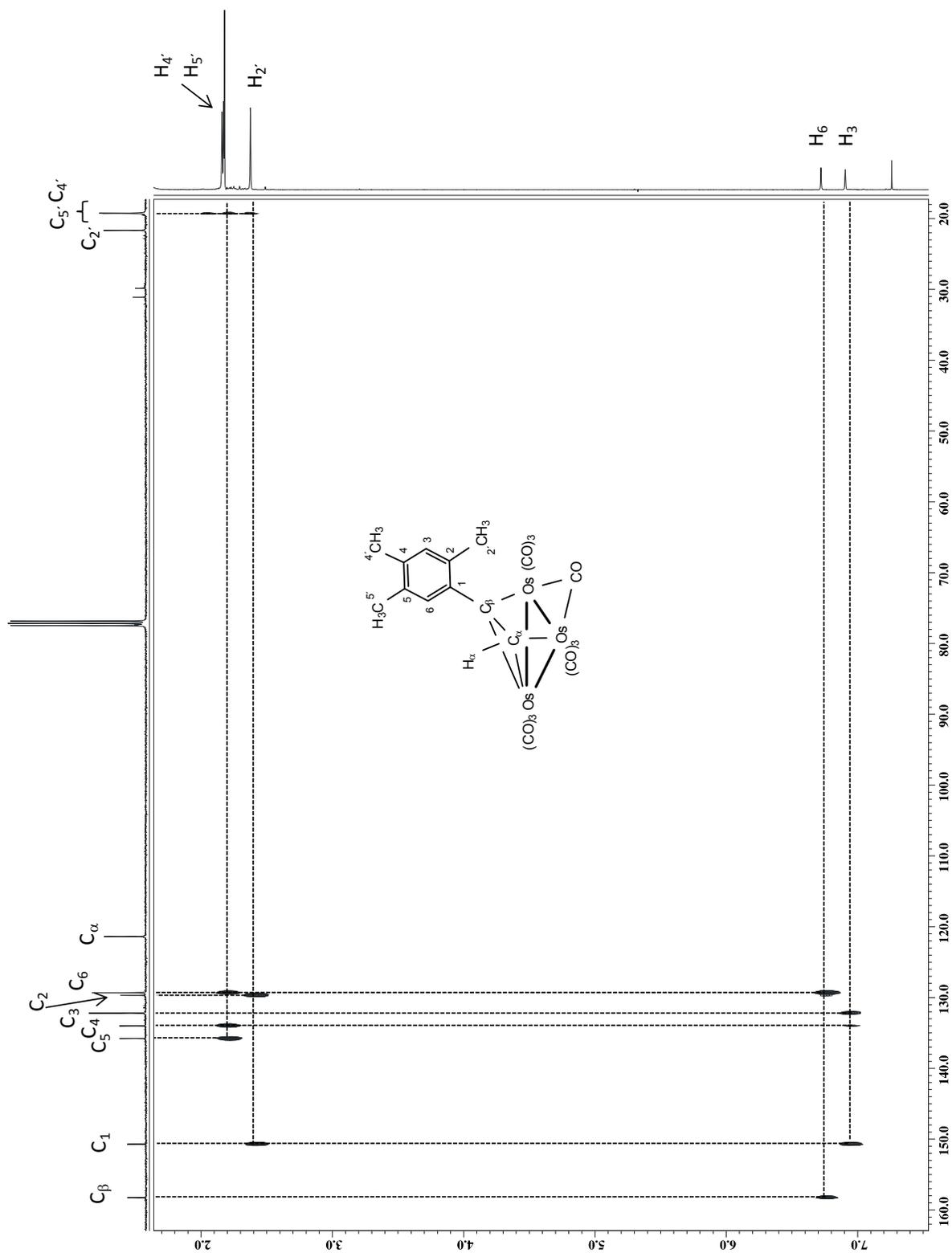


Figura 2.20. Espectro COLOC ^1H - ^{13}C de **3a** en CDCl_3 a 25°

con la señal en 132.2 ppm perteneciente al C3 y correlaciona a 2 enlaces con la señal en 134.0 ppm del carbono C4, y que también la señal de C4 correlaciona a 3 enlaces con la señal en 2.17 ppm asignada a H5' la cual a su vez correlaciona a 2 enlaces con la señal en 135.8 ppm correspondiente al átomo de carbono C5. En la tabla 2.25 se resumen los δ en ^1H y ^{13}C del compuesto **3a**.

Tabla 2.25. Tabla de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) del compuesto **3a**.

^1H	^{13}C	
9.59 (s, 1H, H $_{\alpha}$)	158.3 (s, 1C, C $_{\beta}$)	121.4 (s, 1C, C $_{\alpha}$)
$^2J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 35.5$ Hz	150.7 (s, 1C, C1)	21.7 (s, 1C, C2')
6.91 (s, 1H, H3)	135.8 (s, 1C, C5)	19.3 (s, 1C, C5')
6.72 (s, 1H, H6)	134.0 (s, 1C, C4)	19.2 (s, 1C, C4')
2.38 (s, 3H, CH $_3$ 2')	132.2 (s, 1C, C3)	
2.17 (s, 3H, CH $_3$ 5')	129.7 (s, 1C, C2)	
2.16 (s, 3H, CH $_3$ 4')	129.3 (s, 1C, C6)	

2.2.3. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3b**.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3b**, se encuentran 6 señales correspondientes al ligante coordinado de manera paralela, esto se propone ya que a frecuencias altas aparece una señal simple en el intervalo de δ típicos de estas especies en 9.60 ppm la cual corresponde al átomo H $_{\alpha}$, en la zona de los aromáticos existen 3 señales que indican que el anillo aromático se encuentra trisustituido con δ de 7.02, 6.85 y 6.74 ppm de las cuales las primeras dos son señales dobles con una $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.8$ Hz y la tercera es una señal simple, hacia frecuencias menores hay presentes dos señales simples que integran para 3 átomos de hidrógeno cada una en 2.40 y 2.25 ppm que en principio corresponden a los grupos metilo del anillo aromático.

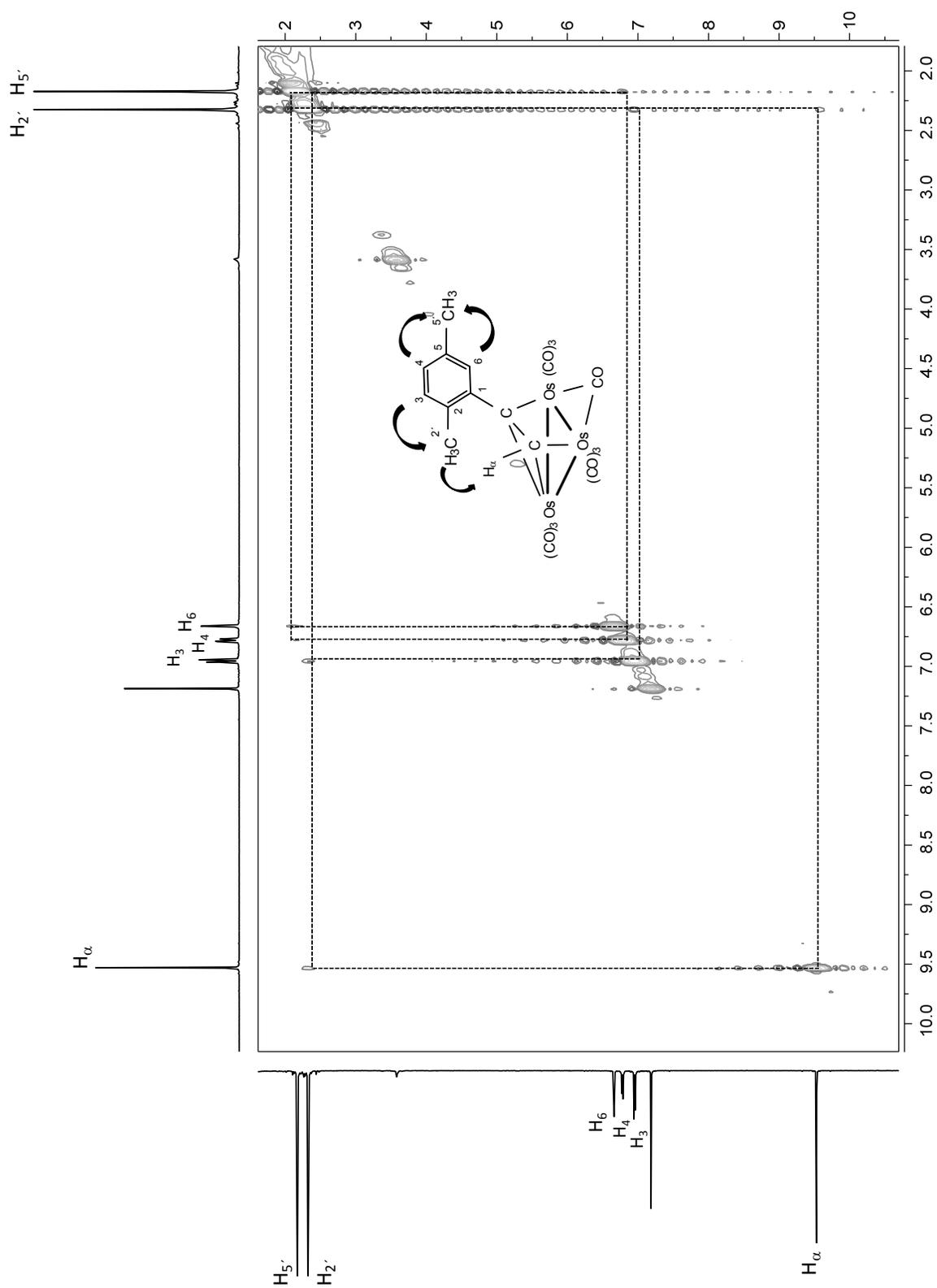
La asignación de los átomos de hidrógeno se llevó a cabo con la realización de un experimento homonuclear 2D NOESY ($^1\text{H}-^1\text{H}$), figura 2.21, en donde se puede observar que la señal en 9.60 ppm presenta una correlación con la señal en 2.40 ppm por lo que se asigna a los hidrógenos del grupo metilo etiquetado como

H2' ya que estos presentan giro libre y pueden tener interacción a través del espacio con H_α. La señal doble que se encuentra a frecuencias mayores en 7.02 ppm correlaciona en el espacio con H_α por lo que pertenece a H3, la señal doble en 6.85 ppm presenta una correlación con la señal en 2.25 ppm por lo que estas corresponden a los átomos H4 y H5', y así mismo H5' correlaciona en el espacio con el otro hidrógeno vecino en 6.74 ppm correspondiente a H6.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están presentes 10 señales, dos de ellas con un desplazamiento de 155.6 y 120.3 ppm las cuales se identificaron como C_β y C_α. En la zona de los aromáticos se encuentran señales en 150.4, 133.6, 129.2, 127.8, 126.8 y 126.3, de las cuales la mitad de ellas tiene una intensidad 2:1 indicando que la mitad de ellos son carbonos cuaternarios y la otra mitad son carbonos unidos directamente a un hidrógeno.

Por lo que con ayuda del experimento heteronuclear en 2D HMQC se corroboraron las asignaciones C-H en el espectro, por lo que se identifica sin duda al C_α ya que correlaciona con H_α, en la zona de los aromáticos se observa la correlación entre la señal en 7.02 ppm de H3 con la señal en 129.2 ppm por lo que se asigna como C3, otra correlación con la señal 6.85 ppm de H4 con 126.3 ppm correspondiente a C4, y la correlación entre la señal en 6.74 ppm de H6 con 126.8 ppm asignada para el C6; a frecuencias menores en la zona de los alquilos se observa la correlación entre las señales en 2.40 ppm de H2' con la señal en 23.6 ppm etiquetada como C2' y la correlación a un enlace entre el átomo H5' en 2.25 ppm con la señal en 22.8 ppm de C5'.

Los átomos de carbono cuaternarios se asignaron por medio del experimento en 2D HMBC, mostrado en la figura 2.22, se puede observar que el C_β correlaciona a 3 enlaces con H6, y que el átomo H_α correlaciona a 3 enlaces con C1 en 150.4 ppm, y que el átomo H5' correlaciona a dos enlaces con el C5 en un δ de 133.6 ppm y el átomo H2' correlaciona a 2 enlaces con C2 en 127.8 ppm.

Figura 2.21. Espectro NOESY ^1H - ^1H de **3b** en CDCl_3 a 25°

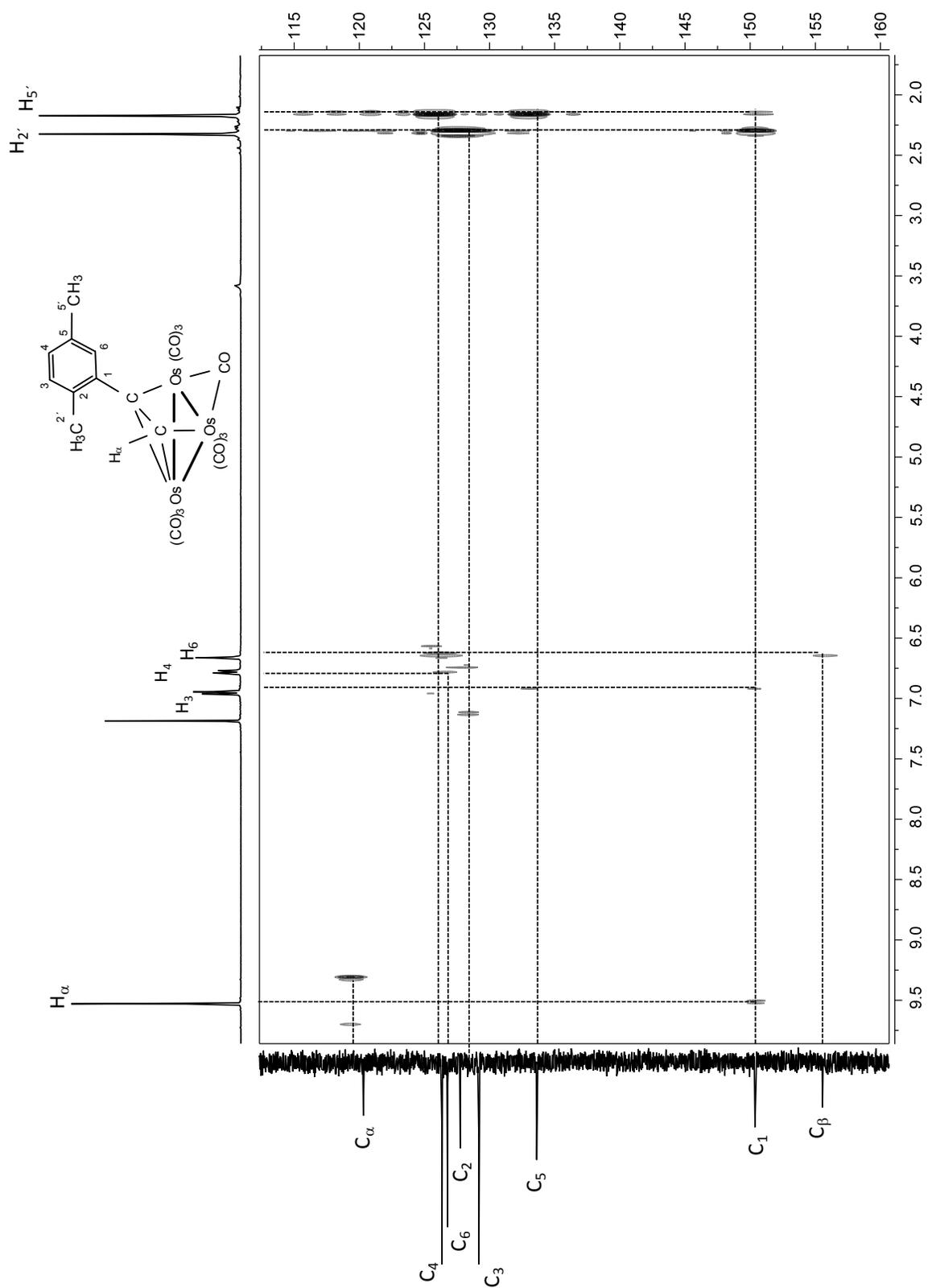


Figura 2.22. Espectro HMBC ^1H - ^{13}C de **3b** en CDCl_3 a 25°

Una vez hecha la asignación, los datos de RMN ^1H y ^{13}C del compuesto **3b** se muestran en la tabla 2.26.

Tabla 2.26. Tabla de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) en CDCl_3 del compuesto **3b**.

^1H	^{13}C
9.60 (s, 1H, H_α)	155.6 (s, 1C, C_β)
$^2J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 36.4$ Hz	150.4 (s, 1C, C_1)
7.02 (d, 1H, H_3)	133.6 (s, 1C, C_5)
6.85 (d, 1H, H_4)	129.2 (s, 1C, C_3)
$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.8$ Hz	127.8 (s, 1C, C_2)
6.74 (s, 1H, H_6)	126.8 (s, 1C, C_6)
2.40 (s, 3H, CH_3 2')	126.3 (s, 1C, C_4)
2.25 (s, 3H, CH_3 5')	120.3 (s, 1C, C_α)
	23.6 (s, 1C, C_2')
	22.8 (s, 1C, C_5')

2.2.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **3c-3f**.

Por lo que respecta a los compuestos **3c-3f**; debido a que estos compuestos son isoestructurales; y su caracterización espectroscópica es muy parecida, como ejemplo se describirá la caracterización del compuesto **3c**.

En la figura 2.23 se puede apreciar el espectro de ^1H , en el cual se observan las señales correspondientes al ligante coordinado, a frecuencias altas una señal simple en 9.69 ppm la cual corresponde al átomo H_α el cual presenta acoplamiento con ^{187}Os y ^{13}C y muestra una constante de acoplamiento de 19.6 y 8.3 Hz ($\Delta^{12/13}\text{C} = +30.0$ ppb), respectivamente. A frecuencias menores en la zona de los aromáticos un juego de señales del tipo $\text{AA}'\text{BB}'$ en 7.05 y 6.97 ppm con una J_{AB} , $J_{\text{A}'\text{B}'}$ = 8.3, $J_{\text{AA}'}$ = 6.3, $J_{\text{BB}'}$ = 2.0 Hz y a frecuencias bajas una señal simple que integra para 3 hidrógenos en 2.30 ppm correspondiente al grupo metilo.

Para llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales del anillo aromático de este compuesto se realizó un experimento NOESY ($^1\text{H}-^1\text{H}$), en el

cual se observó que la señal de H_{α} correlaciona con la señal en 6.97, con lo que se puede decir que este átomo correlaciona a través del espacio con los átomos de hidrógeno del anillo aromático más cercanos a él, etiquetados como $H_{2/6}$ (BB'); así como otra correlación entre la señal del grupo metilo con la señal en la zona de los aromáticos a frecuencias altas en 7.05 ppm evidencia que indica la correlación en el espacio de los hidrógenos del grupo metilo con los hidrógenos etiquetados como $H_{3/5}$ (AA') posicionados en *orto* al sustituyente.

Es importante remarcar que el orden de aparición de los δ observados de los hidrógenos 2/6 y 3/5 que presentan los compuestos de Os (osmio) vs los compuestos de Ru (rutenio) son los mismos, como se muestra en la tabla 2.27, en el caso de osmio presentan un ligero desplazamiento a frecuencias menores que para rutenio, por lo que en principio el efecto inductivo proveniente del esqueleto metálico es mayor en osmio, originando una mayor protección.

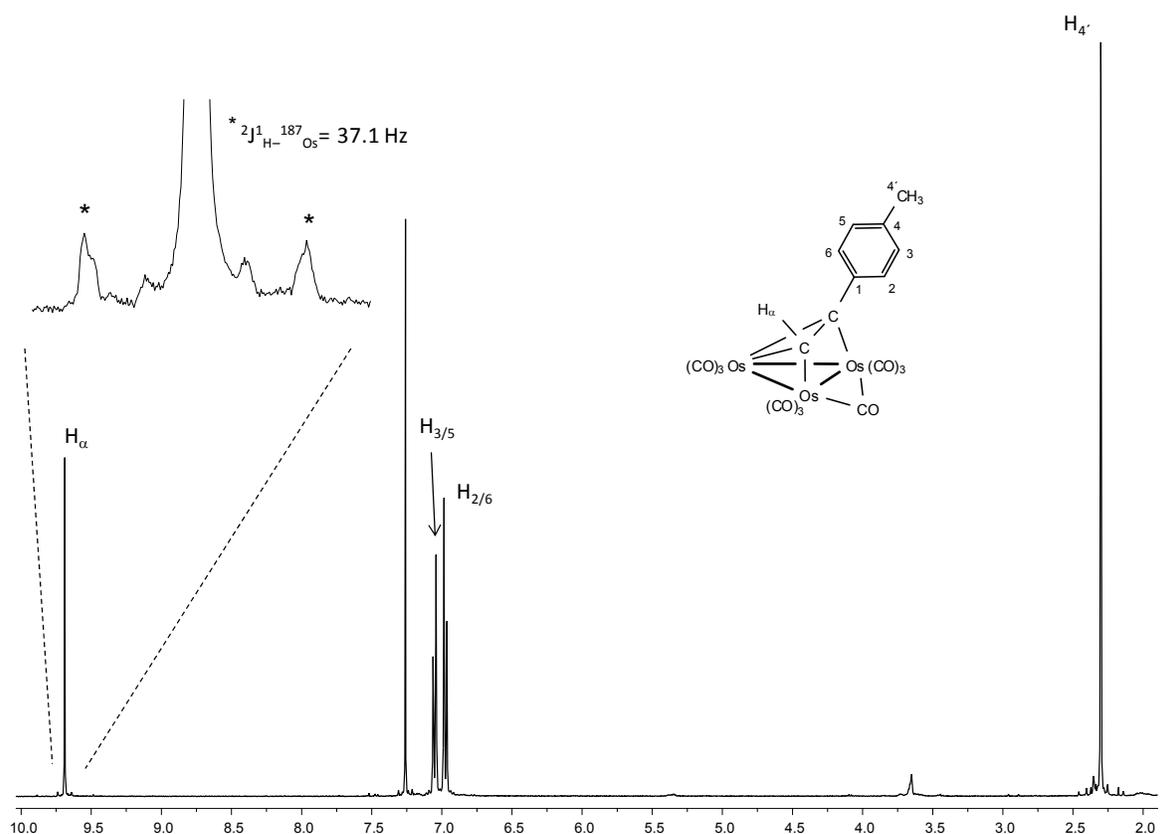


Figura 2.23. Espectro de RMN de ^1H de **3c** en CDCl_3 a 25° .

En cuanto al H_α se puede observar que el δ depende del sustituyente; en estos 4 compuestos, el átomo de H_α que se encuentra más desprotegido es el del compuesto con el grupo aldehído **3f** en 9.87 ppm atribuido al carácter electroatractor que posee este grupo, lo que hace que este átomo tenga una mayor desprotección. Con δ intermedios se encuentran los compuestos con sustituyentes alquilo; por otro lado el compuesto del grupo amino **3e** presenta el δ a frecuencias menores en 9.52 ppm lo que indica que se encuentra protegido ya que este grupo aporta densidad electrónica al ligante.

Tabla 2.27. Datos espectroscópicos de RMN de ^1H en CDCl_3 de **3c-3f**.

3c	3d
9.69 (s, 1H, H_α) $^2J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 37.1$ Hz	9.70 (s, 1H, H_α) $^2J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 36.9$ Hz
7.05 (AA', 2H, H3/5)	7.25 (AA', 2H, H3/5)
6.97 (BB', 2H, H2/6)	7.02 (BB', 2H, H2/6)
$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.3, J_{\text{AA'}} = 6.3,$ $J_{\text{BB'}} = 2.0$	$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.3, J_{\text{AA'}} = 6.4,$ $J_{\text{BB'}} = 2.0$
2.30 (s, 3H, CH_3 4')	1.28 (s, 9H, CH_3 4'')
3e	3f
9.52 (s, 1H, H_α) $^2J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 37.4$ Hz	9.95 (s, 1H, CHO)
6.93 (AA', 2H, H2/6)	9.87 (s, 1H, H_α) $^2J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 36.4$ Hz
6.51 (BB', 2H, H3/5)	7.76 (AA', 2H, H3/5)
$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.8, J_{\text{AA'}} = 6.9,$ $J_{\text{BB'}} = 2.0$	7.18 (BB', 2H, H2/6)
3.85 (a, 2H, NH_2)	$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.3, J_{\text{AA'}} = 6.4,$ $J_{\text{BB'}} = 2.0$

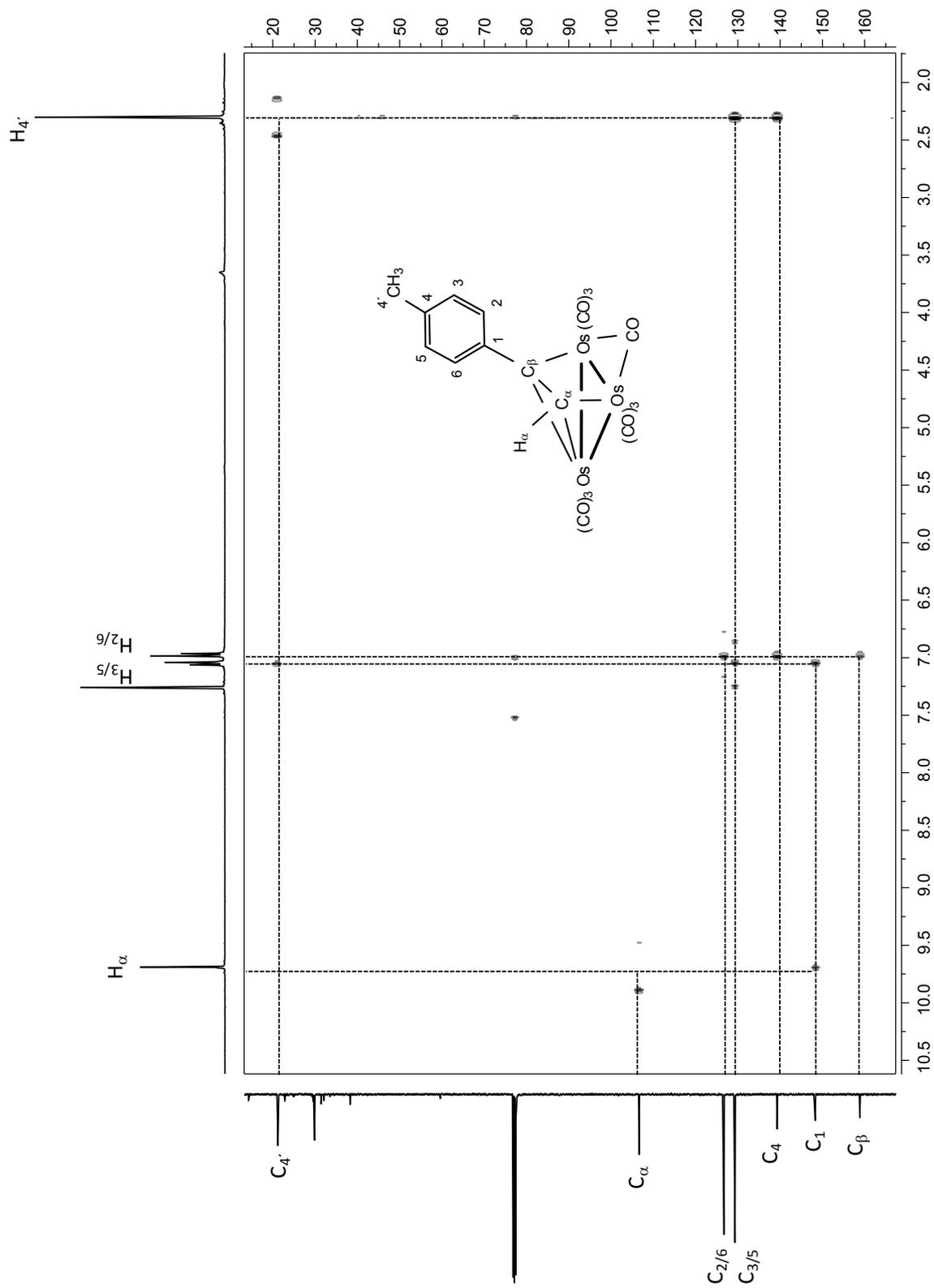
En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **3c** se aprecian 7 señales de las cuales, se propone que las que se encuentran alrededor de 158.9 y 106.6 ppm, correspondan a C_β y C_α , respectivamente; las señales en 148.3, 139.3, 129.3 y 126.7 ppm pertenecen a los átomos de carbono del anillo aromático, por lo que la asignación de aquellos átomos de carbono unidos directamente a un átomo de hidrógeno se hizo mediante el experimento 2D HMQC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$) en donde se aprecia una correlación entre la señal de H3/5 con la señal

en 129.3 ppm por lo que se asigna como C3/5, otra correlación entre la señal de H2/6 con la señal en 126.7 ppm correspondiente a los átomos C2/6, en este experimento también se corrobora la asignación del C_α debida a la correlación entre la señal de H_α en 9.69 ppm con la señal en 106.6 ppm y a frecuencias bajas la correlación entre la señal en 2.30 ppm con la señal en 21.2 ppm asignada como C4' perteneciente al grupo metilo del anillo aromático.

Para asignar los átomos de carbono cuaternarios, se realizó el experimento en 2D HMBC (¹H-¹³C) en el cual se observan correlaciones a dos o tres enlaces, figura 2.24, en donde se observa que la señal de los H2/6 tiene una correlación con la señal 158.9 ppm en ¹³C, lo cual indica que esta señal debe corresponder al C_β del compuesto, ya que se encuentra a tres enlaces de los protones del anillo aromático; las señales en ¹H de H_α y H3/5 correlacionan con la señal en 148.3 ppm, que en principio debe corresponder al átomo C1 ya que este correlaciona tanto a 3 enlaces con H_α y con los átomos H3/5; las señales de H2/6 y H4' correlacionan con la señal de carbono en 139.3 ppm, por lo que se asigna como C4, ya que éste correlaciona a 3 enlaces con los átomos H2/6 y a 2 enlaces con los protones del grupo metilo.

La asignación de ¹³C de los compuestos **3d-3f** se muestra en la tabla 2.28, en la cual se puede observar que el δ del C1 de cada compuesto difiere de acuerdo al sustituyente presente. En **3f** el δ del C1 se observa a frecuencias menores en 123.8 ppm y en el compuesto **3d** el C1 se muestra en 152.4 ppm. Por lo anterior se propone que el grupo aldehído desprotege al sistema aromático debido a su carácter electroattractor, mientras que el grupo ^tbutilo aporta densidad electrónica al sistema aromático llevando a cabo la protección de C1.

En cuanto al δ de los protones del anillo aromático, en el compuesto **3e** se encuentran a frecuencias menores con respecto al compuesto **3f**, corroborando que el carácter electrónico del sustituyente protege (NH₂) o desprotege (CHO) el sistema aromático. Los grupos alquilo se encuentran en un intervalo intermedio,

Figura 2.24. Espectro HMBC ^1H - ^{13}C de **3c** en CDCl_3 a 25°

estas características hacen la diferencia en el orden de aparición de los átomos de carbono en la escala de frecuencias.

Tabla 2.28. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C en CDCl_3 de **3c-3f**.

3c	3d	3e	3f
158.9 (s, 1C, C$_{\beta}$)	158.7 (s, 1C, C$_{\beta}$)	161.9 (s, 1C, C$_{\beta}$)	191.4 (s, 1C, CHO)
148.3 (s, 1C, C1)	152.4 (s, 1C, C1)	147.7 (s, 1C, C4)	157.0 (s, 1C, C$_{\beta}$)
139.3 (s, 1C, C4)	148.0 (s, 1C, C4)	141.3 (s, 1C, C1)	136.2 (s, 1C, C4)
129.3 (s, 2C, C3/5)	126.5 (s, 2C, C3/5)	128.2 (s, 2C, C2/6)	130.2 (s, 2C, C3/5)
126.7 (s, 2C, C2/6)	125.5 (s, 2C, C2/6)	114.6 (s, 2C, C3/5)	127.4 (s, 2C, C2/6)
106.6 (s, 1C, C$_{\alpha}$)	107.0 (s, 1C, C$_{\alpha}$)	101.2 (s, 1C, C$_{\alpha}$)	123.8 (s, 1C, C1)
21.2 (s, 1C, C4')	31.3 (s, 1C, C4'')		112.2 (s, 1C, C$_{\alpha}$)
	29.9 (s, 1C, C4')		

En la tabla 2.29 se muestran los δ de los átomos de carbono C_{α} y C_{β} para los 6 nuevos compuestos sintetizados de osmio, en donde se calcula la sumatoria de $\text{C}_{\alpha} + \text{C}_{\beta}$ (carga sobre el enlace) y la diferencia $\text{C}_{\alpha} - \text{C}_{\beta}$ (polarización del enlace). Del análisis de los datos se observa que el compuesto **3a** presenta la mayor alteración en la carga del enlace, lo que se atribuye a la mayor aportación de densidad electrónica proveniente de los 3 grupos metilo, y que el compuesto **3e** presenta la mayor polarización en el enlace, por lo que el grupo amino ejerce una mayor distorsión de la densidad electrónica de $\text{C}_{\alpha} - \text{C}_{\beta}$.

En general al comparar estos compuestos con sus análogos estructurales de rutenio, estos presentan una menor alteración en la carga y ligeramente una menor polarización en el enlace $\text{C}_{\alpha} - \text{C}_{\beta}$; pero al compararlos con los ligantes en su forma libre, véase tabla 2.30, se aprecia que los δ de estos átomos aparecen en un rango de 84.8-82.6ppm para C_{β} y de 75.1-81.2 ppm para C_{α} . Lo anterior puede atribuirse al cambio en la hibridación de estos átomos de carbono, que origina un cambio drástico en la polarización y carga del enlace lo cual se atribuye al efecto del metal y a las características electrónicas de cada sustituyente en el anillo aromático del alquino.

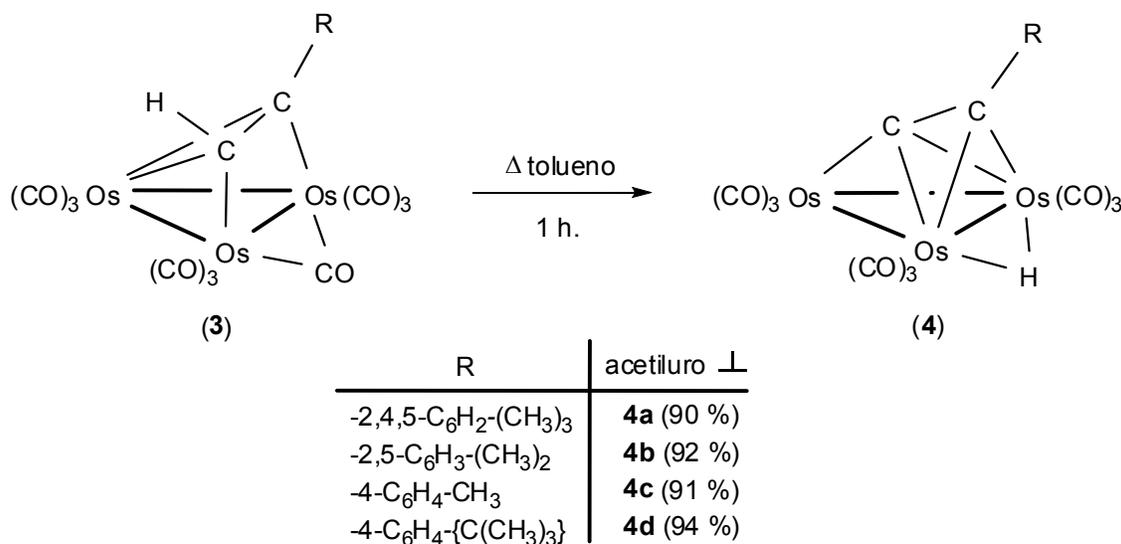
Tabla 2.29. Desplazamientos químicos de los átomos de C_{α} y C_{β} de los compuestos **3a-3f**.

Compuestos	C_{β}	C_{α}	$C_{\alpha}+C_{\beta}$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$
3a	158.3	121.4	279.7	36.9
3b	155.6	120.3	275.9	35.3
3c	158.9	106.6	265.5	52.3
3d	158.7	107.0	265.7	51.7
3e	161.9	101.2	263.1	60.7
3f	157.0	112.2	269.2	44.8

Tabla 2.30. Desplazamientos químicos de los átomos de C_{α} y C_{β} de los ligantes libres **a-f**.

Ligantes	C_{β}	C_{α}	$C_{\alpha}+C_{\beta}$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$
a	83.0	80.0	163.0	3.0
b	82.6	80.6	163.2	2.0
c	84.0	76.6	160.6	7.4
d	84.8	77.6	162.4	7.2
e	84.5	75.1	159.6	9.4
f	82.7	81.2	163.9	1.5

2.3. Síntesis de los compuestos homonucleares de osmio con acetiluros coordinados de forma perpendicular.



Esquema 2.4. Esquema de reacción para la síntesis de **4a-4d**.

Los compuestos del tipo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HC}_2\text{C}_6\text{H}_x\text{R}_x)]$ (**3**), se disolvieron en tolueno y se colocaron a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora en agitación vigorosa, transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente bajo presión reducida, observándose la formación en cada caso de los compuestos de tipo perpendicular $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{R})]$ [R= -2,4,5-C₆H₂-(CH₃)₃ (**4a**), -2,5-C₆H₃-(CH₃)₂ (**4b**), -4-C₆H₄-CH₃ (**4c**) y -4-C₆H₄-C(CH₃)₃ (**4d**)]. Es importante mencionar que los compuestos que contienen los sustituyentes NH₂ (**3e**) y CHO (**3f**) no se transformaron al acetiluro perpendicular correspondiente. En éstos se observó la formación de precipitados insolubles no identificados. Se propone que, en el caso del grupo amino, debido al par electrónico disponible que éste contiene, puede originar reacciones de polimerización; y, para el caso del grupo aldehído, que las propiedades electroattractoras, provocan un mejor traslape entre los orbitales *p* del fragmento orgánico y los orbitales *d* de los metales, por lo que la ruptura de éstos no es favorable para la formación del derivado acetiluro perpendicular **4f**.

Por lo que respecta a los nuevos compuestos obtenidos **4a-4d** se propone, al igual que en el caso de rutenio, que los enlaces formados entre el fragmento “C_α-C_β” y los centros metálicos, cambien de forma de coordinación, por lo que existe un reacomodo de los enlaces de tal manera que de un alquino coordinado de forma paralela pase a un acetiluro coordinado de forma perpendicular, y que el enlace H-C del fragmento orgánico sufra una ruptura para que el átomo de H migre formando un hidruro puente entre los átomos metálicos que se encuentran localizados de manera perpendicular al ligante, así como el desplazamiento de una molécula de CO.

A continuación se describirá la caracterización espectroscópica por IR, RMN y espectrometría de masas de alta resolución de los compuestos **4a-4d**.

2.3.1. Caracterización de los compuestos 4a-4d por IR.

En el espectro de IR, se observaron las bandas de vibración del enlace C-O pertenecientes a los CO terminales que se encontraron en el rango de 2125 y 1972 cm⁻¹. Como se muestra en la tabla 2.31, los desplazamientos de las bandas de vibración de las especies de osmio con respecto a sus análogos de rutenio, se encuentran parcialmente a frecuencias mayores, por lo que se propone que existe una mejor retrodonación por parte del átomo de osmio al CO, que acorta la distancia del enlace C-O, originando que se requiera de mayor energía para que este enlace pueda vibrar.

Tabla 2.31. Bandas de vibración en la región carbonílica de **4a-4d**.

	IR $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)*
4a	2099 (m), 2072 (mf), 2050 (mf), 2006 (mf, a), 1972 (f, a).
4b	2100 (m), 2074 (mf), 2050 (mf), 2029 (h), 2008 (mf, a), 1976 (f, a).
4c	2100 (m), 2074 (mf), 2050 (mf), 2008 (mf, a), 1973 (f, a).
4d	2125 (h), 2100 (m), 2073 (mf), 2051 (mf), 2007 (mf, a), 1972 (f, a).

(a) ancha, (m) media, (f) fuerte, (mf) muy fuerte.

2.3.2. Caracterización por espectrometría de masas de alta resolución de los compuestos 4a-4d.

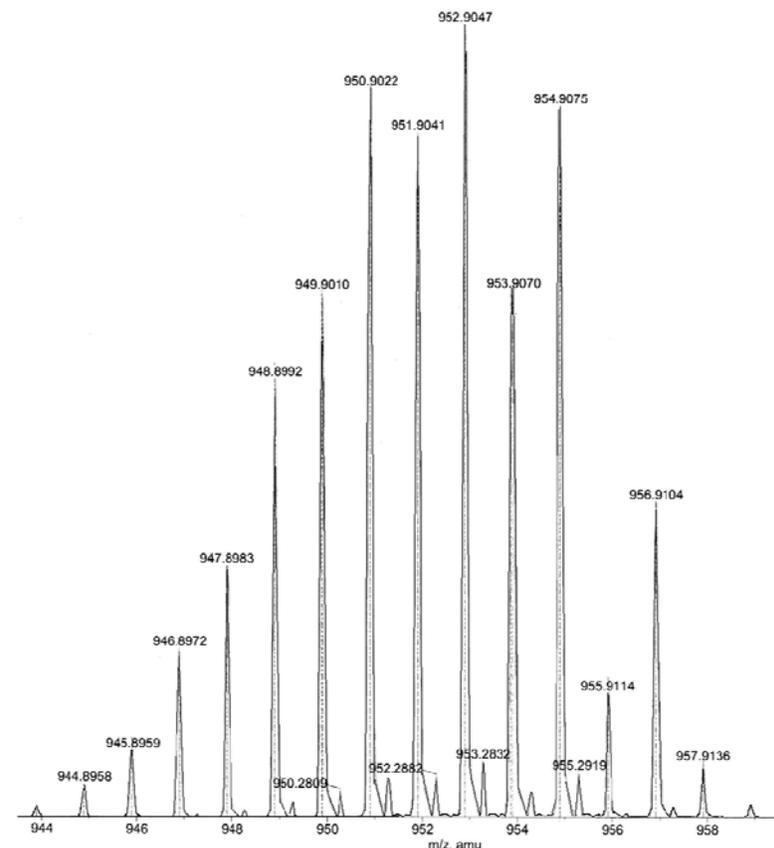


Figura 2.25. Espectro de masas de alta resolución del compuesto **4b**.

Con lo que respecta al estudio de espectrometría de masas de alta resolución, se confirmó la fórmula molecular del compuesto **4a**, en el cual se encontró el pico del ion molecular $[M+H]^+$ correspondiente a la fórmula ($C_{20}H_{11}O_9Os_3$) que tiene un pico calculado de 970.9253 y un pico experimental de +970.9275 con una tolerancia de +3.0000 y un error de 2.2485 ppm. Para el compuesto **4b** el pico del ion molecular $[M+H]^+$ correspondiente a la fórmula ($C_{19}H_9O_9Os_3$) tiene un pico calculado de 956.9096 y el experimental de +956.9104 con una tolerancia de +5.0000 y un error de 0.7663 ppm, como se muestra en la figura 2.25. Para el compuesto **4c** el pico del ion molecular $[M+H]^+$ correspondiente a la fórmula ($C_{18}H_7O_9Os_3$) presenta un pico calculado de 942.8940 y el experimental de +942.8949 con una tolerancia de +20.0000 y un

error de 0.8833 ppm y por último los datos encontrados en el compuesto **4d** el pico del ion molecular $[M+H]^-$ correspondiente a la fórmula ($C_{21}H_{13}O_9Os_3$) tiene un pico calculado de 984.9409 y el experimental de +984.9416 con una tolerancia de +3.0000 y un error de 0.6428 ppm; de acuerdo al tipo de patrón isotópico observado, se puede decir que esta es representativa de una geometría trigonal formada por los tres átomos de osmio.

2.3.3. Caracterización por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto **4a**.

En el espectro de RMN de 1H del compuesto **4a** se aprecian las 6 señales debidas al fragmento orgánico coordinado, figura 2.26. En el espectro de 1H se puede apreciar que el anillo aromático se encuentra tetrasustituido por lo que las 2 señales simples de los C-H presentan un δ de 7.22 y 7.04 ppm las cuales se propone que correspondan a los átomos etiquetados como H6 y H3, respectivamente; en la zona de los alquilos se encuentran las 3 señales de los grupos metilo en 2.49, 2.30 y 2.25 ppm, las cuales se asignan por comparación con su análogo estructural de rutenio 46 como H2', H5' y H4', respectivamente; y a frecuencias más bajas en -22.78 ppm se encuentra una señal simple la cual integra para un H debida al hidruro metálico, este hidruro presenta satélites de acoplamiento a un enlace con ^{187}Os de 32.4 Hz y otro acoplamiento a dos enlaces con ^{13}C de 12.0 Hz con CO.

En el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ se identificaron las señales correspondientes al compuesto **4a**, por lo que se puede decir que las señales con un δ de 161.1 y 67.5 ppm pertenecen a los átomos de carbono coordinados a los 3 centros metálicos de osmio, en la zona de los protones aromáticos se observan 6 señales en 136.2, 134.1, 133.8, 132.3, 132.0 y 130.3 ppm, y a frecuencias menores 3 señales en 24.7, 22.0 y 21.9 ppm que se propone correspondan a los grupos metilo.

Para llevar a cabo la correcta asignación de los átomos de carbono y de protón se realizaron experimentos en 2D heteronucleares del tipo HMQC y HMBC

(^1H - ^{13}C); en donde para **4a** se apreciaron las correlaciones a un enlace H-C, en el cual la señal de H6 en ^1H correlaciona con la señal en ^{13}C en 132.3 ppm asignada para C6, la señal de H3 correlaciona con la señal en 132.0 ppm el cual se etiqueta para C3. A bajas frecuencias la señal de H2' en ^1H correlaciona con la señal de ^{13}C en 24.7 ppm por lo que se etiqueta como C2', la señal de H5' correlaciona con la señal en 22.0 ppm y la señal de H4' correlaciona con la señal en 21.9 ppm perteneciente al C4'.

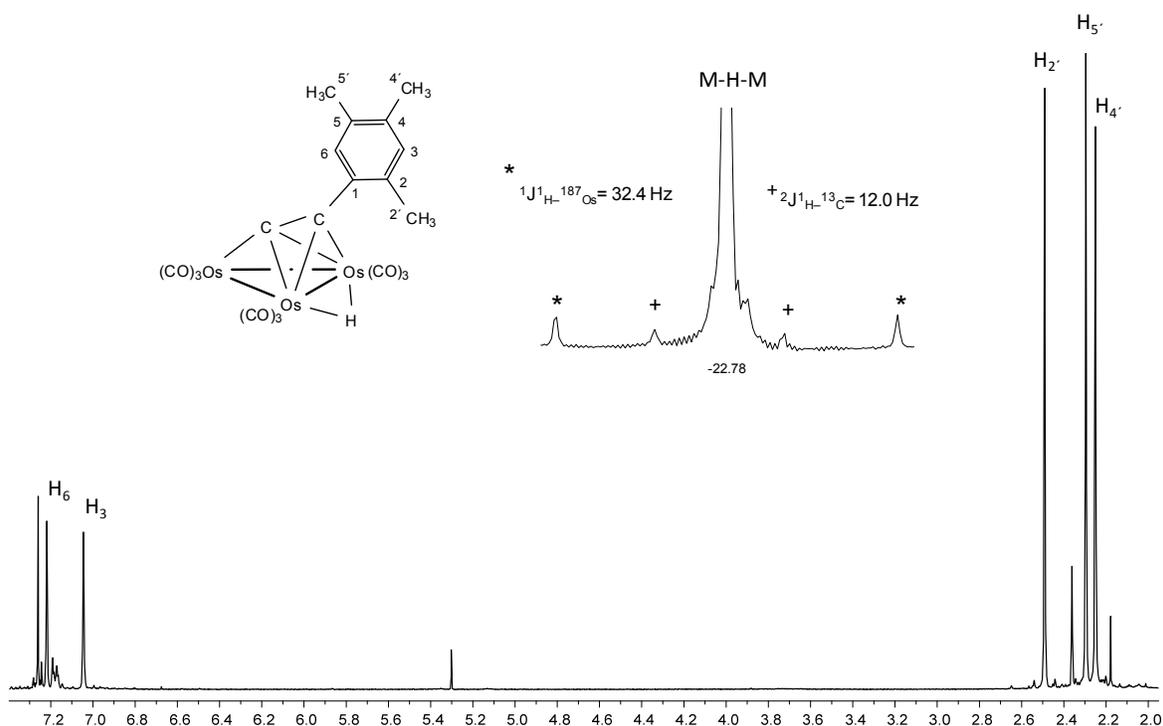


Figura 2.26. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4a** en CDCl_3 a 25° .

En el espectro HMBC se observaron las correlaciones a 2 y 3 enlaces H-C, en el cual se pudo encontrar la correlación de H6 a 3 enlaces con el C_β ubicado en 67.5 ppm en ^{13}C , mientras que el átomo de C5 en 136.2 ppm correlaciona a dos enlaces con el H6, la señal de H3 correlaciona con la señal en 133.8 ppm para C4, los átomos de hidrógeno del grupo metilo 2' correlacionan a tres enlaces con el C1 en 130.3 ppm y correlacionan a dos enlaces con el C2 en 134.1 ppm. A continuación en la tabla 2.32 se muestran los δ de ^1H y ^{13}C de manera resumida.

Tabla 2.32. Tabla de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) en CDCl_3 del compuesto **4a**.

^1H	^{13}C
7.22 (s, 1H, H6)	161.1 (s, 1C, C $_{\alpha}$)
7.04 (s, 1H, H3)	136.2 (s, 1C, C5)
2.49 (s, 3H, CH $_3$ 2')	134.1 (s, 1C, C2)
2.30 (s, 3H, CH $_3$ 5')	133.8 (s, 1C, C4)
2.25 (s, 3H, CH $_3$ 4')	132.3 (s, 1C, C6)
-22.78 (s, 1H, M-H)	132.0 (s, 1C, C3)
$^1J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 32.4$ Hz	130.3 (s, 1C, C1)
$^2J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 12.0$ Hz	67.5 (s, 1C, C $_{\beta}$)
$\Delta^{12/13}\text{C} = +3.4$ ppb	24.7 (s, 1C, C2')
	22.0 (s, 1C, C5')
	21.9 (s, 1C, C4')

2.3.4. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4b.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **4b**, se encuentran a frecuencias altas 3 señales cada una integrando para un H, la primera es una señal simple con un δ de 7.24 ppm, las otras dos son señales dobles en 7.15 y 7.0 ppm con una $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.7$ Hz; en la zona de los alquilos se encuentran 2 señales simples integrando para 3 H en 2.51 y 2.34 ppm correspondientes a los grupos metilo por lo que de acuerdo con comparaciones con su análogo estructural de rutenio **2b** se propone etiquetarlos como 2' y 5', respectivamente. En la zona de los hidruros aparece una señal simple en -22.79 ppm correspondiente al hidruro puente, es importante mencionar que esta señal presenta satélites debidas al acoplamiento con otros núcleos como son $^1J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 32.5$ Hz y a los átomos de carbono de los grupos CO de $^2J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 12.2$ Hz.

Se realizó el experimento de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en el cual se observaron 10 señales correspondientes al fragmento orgánico; las cuales mediante ayuda de un experimento APT- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, figura 2.27, se identificaron a los carbonos cuaternarios y grupos metilo en fase positiva, y a los grupos metino y metileno en fase negativa; por lo que las señales con fase positiva con δ de 160.3, 134.5, 133.1, 132.1, 66.9, 24.4 y 22.9 ppm pertenecen a átomos de carbono cuaternarios y a grupos metilo y

aquellas que se encuentran con fase negativa en 130.8, 128.3 y 127.8 ppm para grupos C-H.

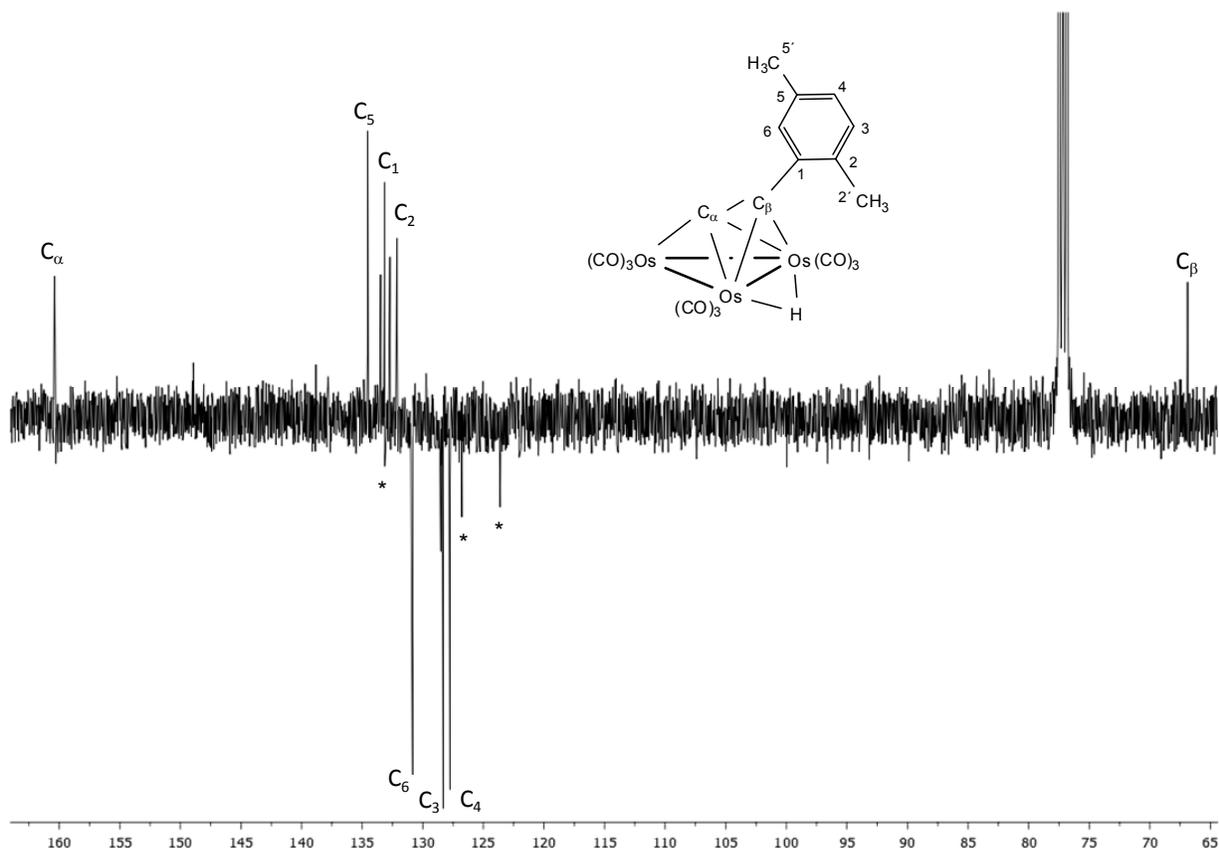


Figura 2.27. Espectro de RMN APT- ^{13}C de **4b** en CDCl_3 a 25° , *impureza.

Para llevar a cabo la asignación inequívoca de los átomos de carbono unidos directamente a un H se realizó el experimento en 2D HMQC (^1H - ^{13}C), en el cual en la zona de los aromáticos se observa la correlación entre la señal en ^1H de H6 con la señal en ^{13}C en 130.8 ppm por lo que se asigna para C6, la correlación entre la señal de H3 con la señal en 128.3 ppm perteneciente a C3, otra correlación entre la señal de H4 con la señal en 127.8 ppm correspondiente a C4; y a frecuencias bajas se observan dos correlaciones, una entre la señal de H2' con la señal en 24.4 ppm para C2' y otra entre la señal de H5' con la señal en 22.9 ppm para C5'.

Finalmente se realizó el experimento en 2D HMBC (^1H - ^{13}C) en el cual se observan correlaciones a dos o tres enlaces C-H, por lo que se concretó la

asignación de los átomos de carbono cuaternarios; ya que la señal de H3 correlaciona a 3 enlaces con la señal en 134.5 ppm asignada para C5, y para este mismo se encuentra una correlación a 2 enlaces con la señal del grupo metilo H5', la señal del H2' correlaciona a 3 enlaces con la señal en 133.1 ppm del C1, y la señal de H4 correlaciona a 3 enlaces con la señal en 132.1 ppm que corresponde al C2. En la tabla 2.33 se colocan los δ de ^1H y ^{13}C de manera resumida del compuesto **4b**.

Tabla 2.33. Tabla de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) en CDCl_3 del compuesto **4b**.

^1H	^{13}C
7.24 (s, 1H, H6)	160.3 (s, 1C, C $_{\alpha}$)
7.15 (d, 1H, H3)	134.5 (s, 1C, C5)
7.0 (d, 1H, H4)	133.1 (s, 1C, C1)
$^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.7$ Hz	132.1 (s, 1C, C2)
2.51 (s, 3H, CH $_3$ 2')	130.8 (s, 1C, C6)
2.34 (s, 3H, CH $_3$ 5')	128.3 (s, 1C, C3)
-22.79 (s, 1H, M-H)	127.8 (s, 1C, C4)
$^1J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 32.5$ Hz	66.9 (s, 1C, C $_{\beta}$)
$^2J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 12.2$ Hz	24.4 (s, 1C, C2')
$\Delta^{12/13}\text{C} = +5.6$ ppb	22.9 (s, 1C, C5')

2.3.5. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **4c** y **4d**.

En la RMN de ^1H de los compuestos isoestructurales **4c** y **4d**, se observó en la zona de los protones aromáticos un sistema AA'BB' (como se muestra en la tabla 2.34). En la zona de los hidruros metálicos se observa una señal simple que integra para un hidrógeno la cual presenta satélites debidas al acoplamiento a un enlace con ^{187}Os y a dos enlaces con ^{13}C , las cuales no presentan cambios significativos, por lo que el número de sustituyentes presentes en el anillo aromático del acetiluro, de los compuestos **4a-4d**, no altera la magnitud de acoplamiento entre estos núcleos.

Como ejemplo se describirá el espectro en 2D NOESY del compuesto **4c**, figura 2.28, para la asignación inequívoca de las señales en la zona de los protones aromáticos, en el cual se observó una correlación entre la señal del grupo metilo con la señal en la zona de los aromáticos en 7.19 ppm por lo que se asigna para los átomos H3/5, ya que estos son los que se encuentran más cercanos a este grupo sustituyente, y por lo tanto la señal en 7.47 ppm corresponde a los átomos H2/6.

Tabla 2.34. Datos espectroscópicos de RMN de ^1H en CDCl_3 de **4c** y **4d**.

4c	4d
7.47 (AA', 2H, H2/6)	7.48 (AA', 2H, H2/6)
7.19 (BB', 2H, H3/5)	7.37 (BB', 2H, H3/5)
$J_{AB}, J_{A'B'} = 8.3, J_{AA'} = 6.4,$ $J_{BB'} = 2.0$ Hz	$J_{AB}, J_{A'B'} = 8.8, J_{AA'} = 6.9,$ $J_{BB'} = 2.0$ Hz
2.41 (s, 3H, CH ₃ 4')	1.34 (s, 9H, CH ₃ 4'')
-22.89 (s, 1H, M-H)	-20.51 (s, 1H, M-H)
$^1J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 32.3$ Hz	$^1J_{\text{H}-^{187}\text{Os}} = 32.3$ Hz
$^2J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 12.2$ Hz	$^2J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 12.3$ Hz
$\Delta^{12/13}\text{C} = +3.7$ ppb	$\Delta^{12/13}\text{C} = +3.7$ ppb

De acuerdo con los δ encontrados en las especies de osmio, se observó que la señal de los hidruros cambia ligeramente a frecuencias menores con respecto a los análogos isoestructurales de rutenio; esto se propone en base a que exista un mejor traslape entre orbitales moleculares *d* del metal con el orbital *s* del hidrógeno, llevando a cabo un efecto de protección mayor que con respecto a rutenio.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fue posible identificar a las señales correspondientes del fragmento orgánico en cuestión, como se muestran en la tabla 2.35; de los cuales de acuerdo al δ ya identificado para este tipo de especies se observó la presencia de las señales correspondientes a los C_α y C_β , y con el uso de experimentos heteronucleares en 2D fue posible llevar a cabo la asignación inequívoca de cada átomo de carbono presente.

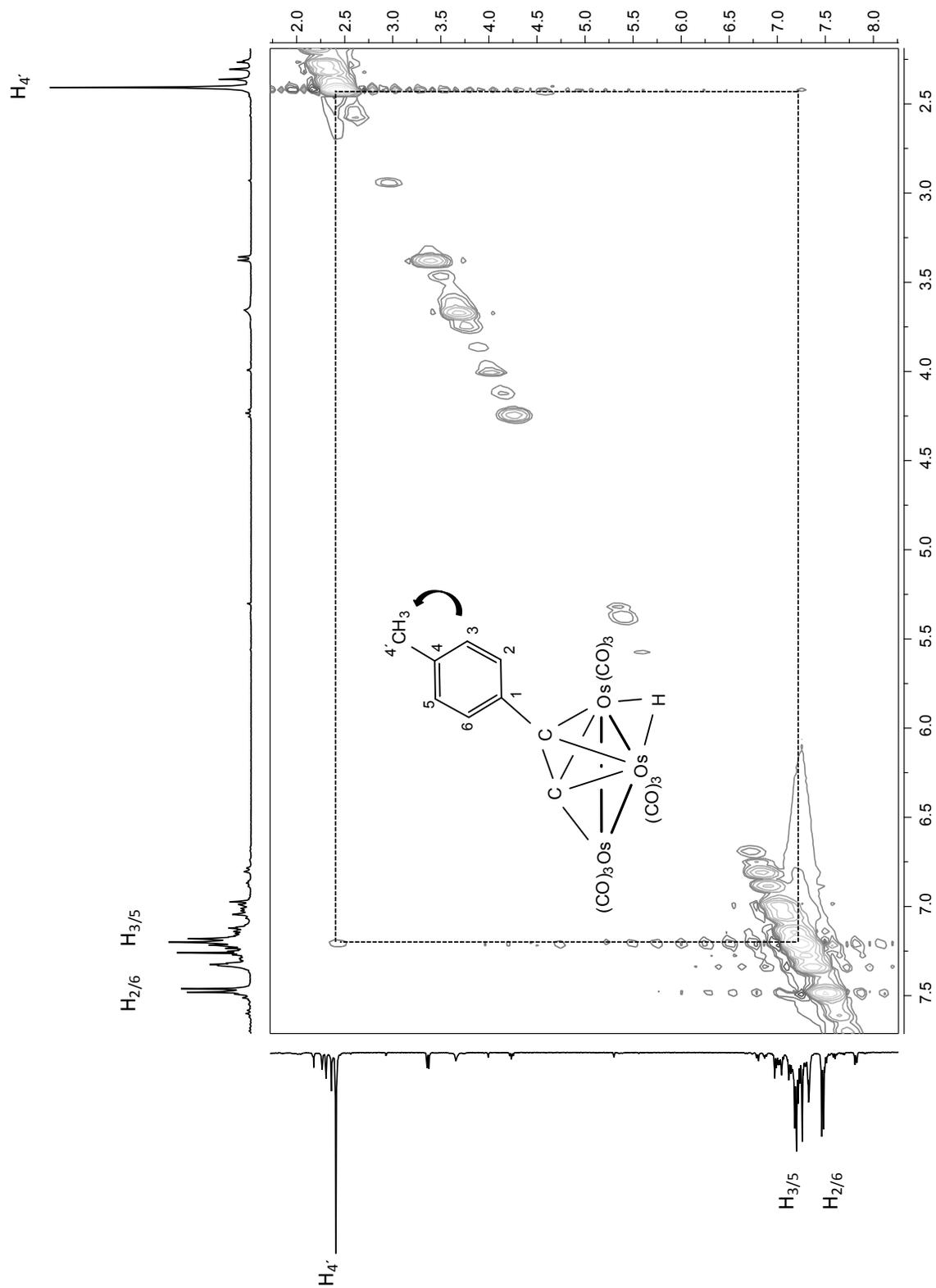
Figura 2.28. Espectro NOESY ^1H - ^1H de **4c** en CDCl_3 a 25°

Tabla 2.35. Datos de ^{13}C (ppm) de los compuestos **4c** y **4d**.

4c	4d
163.1 (s, 1C, C$_{\alpha}$)	162.9 (s, 1C, C$_{\alpha}$)
139.0 (s, 1C, C4)	130.7 (s, 2C, C2/6)
131.0 (s, 2C, C2/6)	130.1 (s, 1C, C4)
130.1 (s, 2C, C3/5)	128.2 (s, 1C, C1)
128.2 (s, 1C, C1)	126.2 (s, 2C, C3/5)
69.0 (s, 1C, C$_{\beta}$)	68.0 (s, 1C, C$_{\beta}$)
21.4 (s, 1C, C4')	31.2 (s, 3C, C4'')
	29.7 (s, 1C, C4')

En el compuesto de rutenio **2d**, con sustituyente ^tBu , los patrones de desplazamientos de los carbonos del anillo aromático son iguales que los observados para el compuesto **4d**, por lo que por comparación, las asignaciones que se hacen son como sigue: 130.7 ppm para C2/6, 130.1 ppm para C4, 128.2 para C1 y 126.2 para C3/5. Otra observación entre estos acetiluros análogos de rutenio y osmio, es que en osmio los carbonos C_{α} y C_{β} cambian considerablemente de δ ya que se encuentran a frecuencias menores con un valor de 162.9 y 68.0 ppm, por lo que se encuentran más protegidos con respecto a rutenio; por otro lado a δ menores aparecen dos señales con una intensidad 2:1 lo que en principio indica que una de ellas pertenece a un átomo de carbono cuaternario la cual aparece con un δ de 29.7 ppm etiquetada como C4' y la que corresponde a los grupos metilo se encuentra en 31.2 ppm asignada para C4''.

En la figura 2.29 se observa el experimento en 2D HMQC (^1H - ^{13}C) del compuesto **4d**, en donde se encuentran las correlaciones a un enlace C-H. Se puede observar la correlación entre la señal de H2/6 con la señal de C2/6, otra entre la señal de H3/5 con la señal de C3/5 y a frecuencias menores la correlación entre la señal de H4'' con la señal de C4''.

Por otro lado, las diferencias en la polarización y la alteración de la carga en el enlace cambia de acuerdo al tipo de metal involucrado, comportamiento que fue observado al comparar los acetiluros perpendiculares isoestructurales de rutenio y

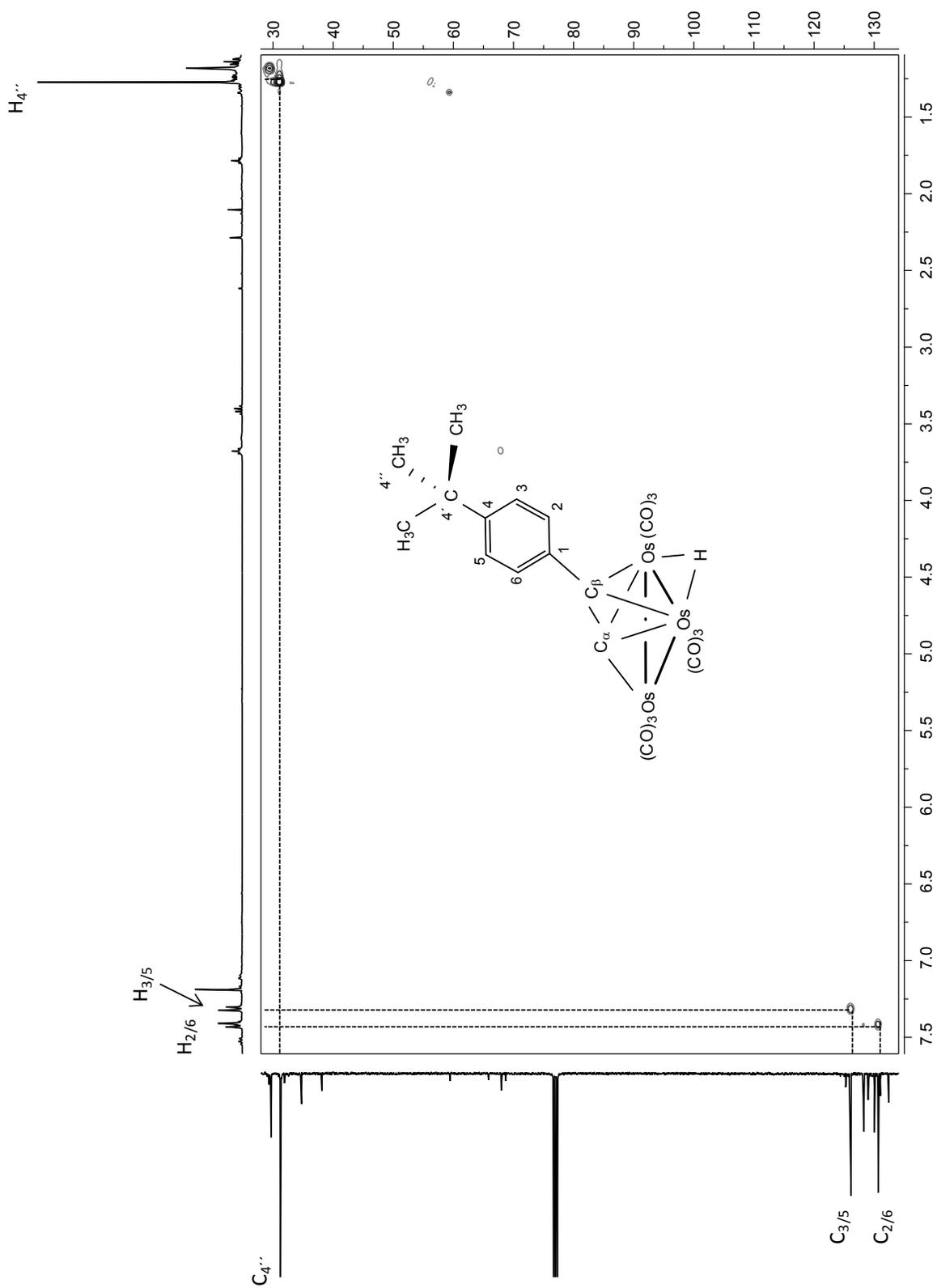


Figura 2.29. Espectro HMBC ^1H - ^{13}C de **4d** en CDCl_3 a 25°

osmio; en el caso de rutenio los valores de la sumatoria $C_{\alpha}+C_{\beta}$ es de alrededor de 254-258 ppm, por lo que existe una mayor alteración de la carga en el enlace que con respecto a osmio debido a que la nube electrónica en el fragmento “C–C” se ve más distorsionada para interactuar con los orbitales moleculares d del metal y así formar el enlace con los centros metálicos de rutenio; los valores encontrados de la diferencia $C_{\alpha}-C_{\beta}$ en los compuestos de rutenio, son de alrededor de 72-79 ppm (pp. 69) y por consiguiente presenta una menor polarización del enlace con respecto a osmio. Lo anterior puede ser explicado en base al incremento de densidad electrónica que existe con el cambio de metal al pasar de rutenio a osmio, los δ de los compuestos de osmio se muestran en la tabla 2.36.

Por otro lado, al comparar el comportamiento entre los compuestos de alquinos paralelos y acetiluros perpendiculares (Ru y Os), se puede observar que en los alquinos paralelos, el átomo de C_{β} se encuentra a frecuencias mayores (170-150 ppm) que con respecto al C_{α} (140-120 ppm), por lo que se puede decir que el ambiente químico de estos átomos es diferente en comparación con los acetiluros perpendiculares, ya que los valores de la sumatoria y diferencia del fragmento “C–C” indican un mayor cambio en la carga y polarización del enlace, por lo que se puede decir que el ambiente químico de este fragmento depende tanto del metal involucrado como del tipo de coordinación que presenta el alquino terminal sobre los centros metálicos.

Tabla 2.36. Desplazamientos químicos de los átomos de C_{α} y C_{β} de **4a-4d**.

Compuesto	C_{α}	C_{β}	$C_{\alpha}+C_{\beta}$	$C_{\alpha}-C_{\beta}$
4a	161.1	67.5	228.6	93.6
4b	160.3	66.9	227.2	93.4
4c	163.1	69.0	232.1	94.1
4d	162.9	68.0	230.9	94.9

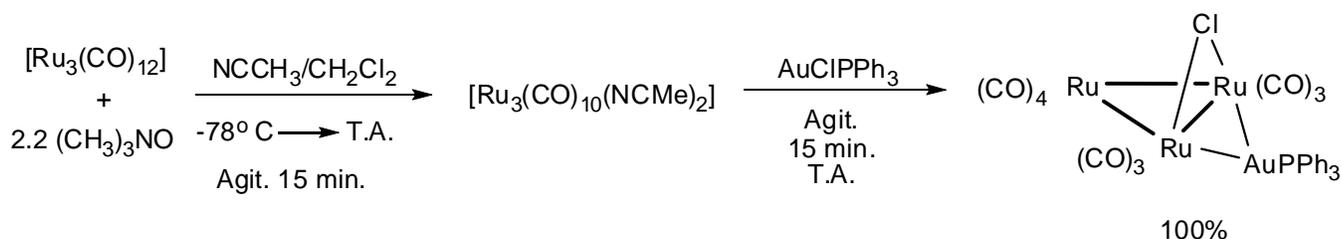
Finalmente se puede decir que los compuestos alquinos paralelos de rutenio y osmio $[M_3(\mu-CO)(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(//)-HC_2R)]$ (Ru= **1a-1f** y Os= **3a-3f**) pueden ser transformados a los acetiluros perpendiculares de tipo $[(\mu-H)M_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-$

C₂R] (Ru= **2a-2f** y Os= **4a-4d**). Por lo que concierne a rutenio, se observó que el rendimiento y transformación de los compuestos de tipo “alquino paralelo” a los compuestos de tipo “acetiluro perpendicular” depende en gran parte del sustituyente sobre el anillo aromático del alquino, de los cuales se observó que de los grupos: amino, alquilo y aldehído; el grupo amino, es el que tiene menor rendimiento (polimerización del compuesto, debido a la presencia de electrones libres en el grupo amino) pero mayor tiempo de vida media. En el caso de osmio, es importante resaltar que los compuestos que tienen presentes los sustituyentes amino y aldehído, **3e** y **3f**, respectivamente; no fue posible transformarlos a sus acetiluros perpendiculares respectivos, esto se atribuye a que los enlaces formados en las especies alquino paralelos sean más fuertes con respecto a los compuestos **3a-3d**, lo que los hace más estables.

3. Capítulo III

En éste capítulo se presentará el estudio de la reactividad del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_{10}]$ con los acetilenos terminales $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = -2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$, $-2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ y $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), abordando el estudio comparativo de la espectroscopía en solución y en estado sólido de las especies de “Ru-Au” **5a**, **5b** y **5c**.

3.1. Síntesis de los compuestos heteronucleares “Ru-Au” 5a-5c.



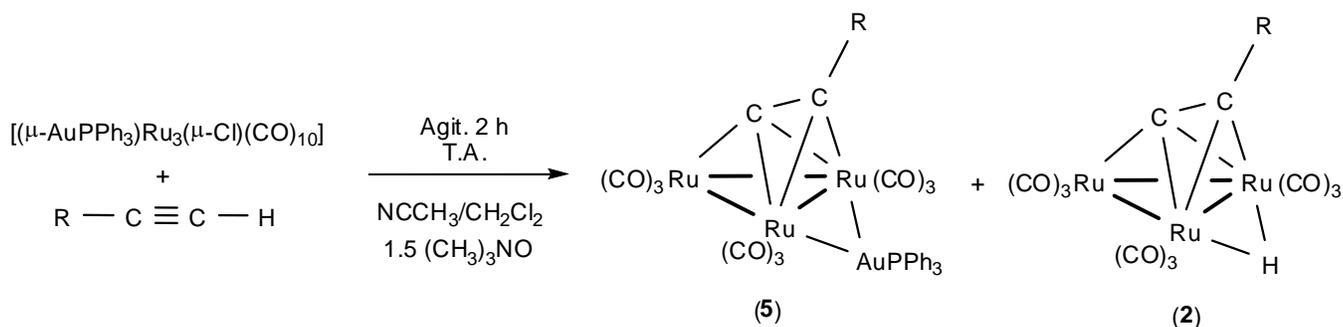
Esquema 3.1. Síntesis del cúmulo heteronuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$.

Partiendo del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ disuelto en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NCCH}_3$ se empleó el método de activación química en donde se desplazaron dos grupos carbonilo por dos grupos acetonitrilo (ligantes lábiles y fácilmente sustituibles), llevando a la formación de la especie $[\text{Ru}_3(\text{NCCH}_3)_2(\text{CO})_{10}]$ [38], posteriormente *in situ* se colocó un equivalente de la especie $[\text{AuClPPh}_3]$ utilizando condiciones de reacción suaves, esquema 3.1, llevando a la formación del compuesto $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ [38], de forma cuantitativa.

El compuesto $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ y se hizo reaccionar frente al acetileno terminal $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = -2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$, $-2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ y $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$

CH₃) en presencia del agente activante (CH₃)₃NO, durante 2 horas a temperatura ambiente; llevando a la formación de tres nuevos compuestos: [Ru₃(CO)₉(μ-AuPPh₃)(μ₃-η²-(⊥)-C₂R)] [R= -2,4,5-C₆H₂(CH₃)₃ (**5a**), -2,5-C₆H₃(CH₃)₂ (**5b**) y -4-C₆H₄CH₃ (**5c**)], con rendimientos del 30%, 22% y 32%, respectivamente.

En estas reacciones también fue posible obtener a los compuestos isolobales **2a**, **2b** y **2c** (ya descritos en el capítulo II), en donde se observó que el fragmento [AuPPh₃]⁺ fue reemplazado por el ligante hidruro. Estos compuestos se obtuvieron en menores rendimientos de 13%, 9% y 12%, respectivamente. Como se muestra en el esquema 3.2.



R	[AuPPh ₃] ⁺	[H] ⁺
-2,4,5-C ₆ H ₂ -(CH ₃) ₃	5a (30 %)	2a (13 %)
-2,5-C ₆ H ₃ -(CH ₃) ₂	5b (22 %)	2b (9 %)
-4-C ₆ H ₄ -CH ₃	5c (32 %)	2c (12 %)

Esquema 3.2. Esquema de reacción del cúmulo [(μ-AuPPh₃)Ru₃(μ-Cl)(CO)₁₀] con alquinos terminales.

Se propone que en cada reacción el producto principal se origina por la ruptura del enlace H_α – C del fragmento orgánico para la coordinación del acetiluro correspondiente y la sustitución del átomo de cloro puente, quedando coordinado de manera perpendicular sobre el enlace metálico Ru–Ru que contiene coordinado

de manera puente al fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$, así como la pérdida de un grupo CO debido a la formación de un enlace σ entre el C_α del acetiluro con uno de los átomos de Ru, como se muestra en el esquema 3.1. Esta propuesta se hizo mediante el análisis de los datos espectroscópicos de infrarojo, resonancia magnética multinuclear en solución y difracción de rayos-X en estado sólido.

3.1.1. Caracterización por IR de los compuestos 5a-5c.

En la tabla 3.1 se colocan los datos de IR de los compuestos isoestructurales **5a-5c**, en donde los espectros muestran bandas de vibración para CO terminales, los cuales se encuentran entre las frecuencias de $2072\text{-}1960\text{ cm}^{-1}$; la simetría de estos complejos es similar a los ya descritos en la literatura [23, 26, 71, 72]; de los cuales no se encuentra evidencia de ningún efecto inductivo por parte del sustituyente en el alquino (tButilo, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, Fc o $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) que afecte la frecuencia de vibración de CO. Por otro lado, la presencia de un átomo de oro en lugar del ligante hidruro (compuestos **2a-2c**: $2097\text{-}1983\text{ cm}^{-1}$) en el esqueleto metálico, provoca disminución de las frecuencias de vibración debido a la polarización que éste ejerce sobre los centros metálicos, lo que hace que tengan mayor densidad electrónica para retrodonar a los grupos CO.

Tabla 3.1. Bandas de vibración en la región carbonílica de **5a-5c**.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1})*
5a	2070 (m), 2030 (f, a), 1987 (mf, a), 1978 (f), 1960 (h).
5b	2071 (m), 2030 (mf), 1987 (f, a), 1961 (h).
5c	2072 (m), 2055 (h), 2037 (mf), 1995 (f, a), 1971 (h).

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

3.1.2. Caracterización por espectrometría de masas de los compuestos 5a-5c.

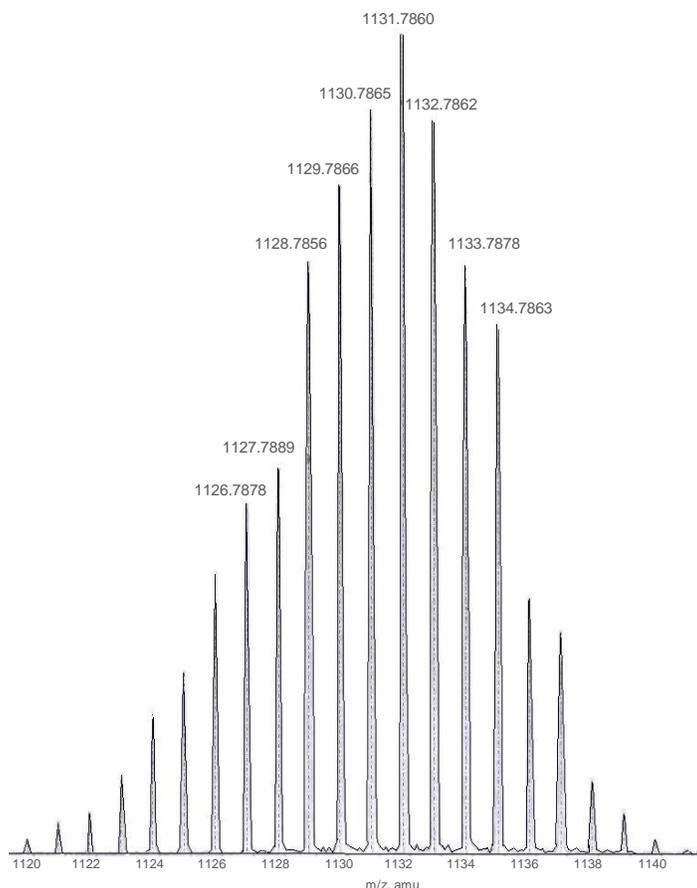


Figura 3.1. Espectro de masas de alta resolución del compuesto **5c**.

Se llevo a cabo un estudio de espectrometría de masas de alta resolución para corroborar la fórmula molecular de estos compuestos; en el compuesto **5a** el pico del ion molecular $[MH]^+$ correspondiente a la fórmula $(C_{38}H_{27}O_9PRu_3Au)$ tiene un pico calculado de 1160.8183 y un pico experimental de +1160.8191 uma con una tolerancia de +1.0000 y un error de 0.7748 ppm; para el compuesto **5b** el pico observado corresponde a la formula $(C_{37}H_{25}O_9PRu_3Au)$ con un pico calculado de 1146.8026 y con un pico experimental de +1146.8028 uma con una tolerancia de +1.0000 y un error de 0.1249 ppm; y para el compuesto **5c**, el cual su espectro se muestra en la figura 3.1, se puede observar que el pico del ion molecular

corresponde a la fórmula ($C_{36}H_{23}O_9PRu_3Au$) con un pico calculado de 1132.78 y un pico experimental de +1132.7862 uma con una tolerancia de +1.0000 y un error de -0.8250 ppm. En todos los casos el patrón isotópico observado es representativo para una geometría trigonal de los átomos de rutenio.

3.1.3. Caracterización espectroscópica por RMN del compuesto 5a.

El espectro de RMN de 1H fue obtenido a temperatura ambiente en $CDCl_3$; en el cual se encuentra una señal múltiple en 7.51 ppm la cual integra para 15 átomos de hidrógeno que corresponden a los tres anillos aromáticos de la trifenilfosfina, así como un par de señales simples correspondientes a un sistema aromático tetrasustituido, en donde cada una integra para un átomo de H, en 7.17 y 7.00 ppm; y en la zona de los alquilos se observan 3 señales simples que integran para tres átomos de hidrógeno cada una, con un desplazamiento de 2.49, 2.25 y 2.20 ppm pertenecientes a los grupos metilo.

En el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ se puede observar una señal simple en 62.5 ppm con una constante de acoplamiento $^1J_{^{31}P-^{13}C} = 48.4$ Hz ($^1\Delta_{^{31}P-^{13}C} = -25.9$ ppb), región del espectro característica que indica que el fragmento de Au permanece coordinado en el cúmulo de rutenio. Al comparar este desplazamiento químico con el de cúmulos ya descritos en la literatura los cuales tienen puente al fragmento $[AuPPh_3]^+$ tales como: $[Ru_3(CO)_9(\mu-AuPPh_3)(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2Fc)]$ [26], $[Ru_3(CO)_9(\mu-AuPPh_3)(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2Si(CH_3)_3)]$ y $[Ru_3(CO)_9(\mu-AuPPh_3)(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2C(CH_3)=CH_2)]$ [71], presentan una señal simple en 61.57, 62.3 y 61.7 ppm, respectivamente; en donde se encuentra que estos δ son similares, por lo que en principio el cambio en el entorno químico del átomo de fósforo no es significativo al cambiar el sustituyente del acetiluro.

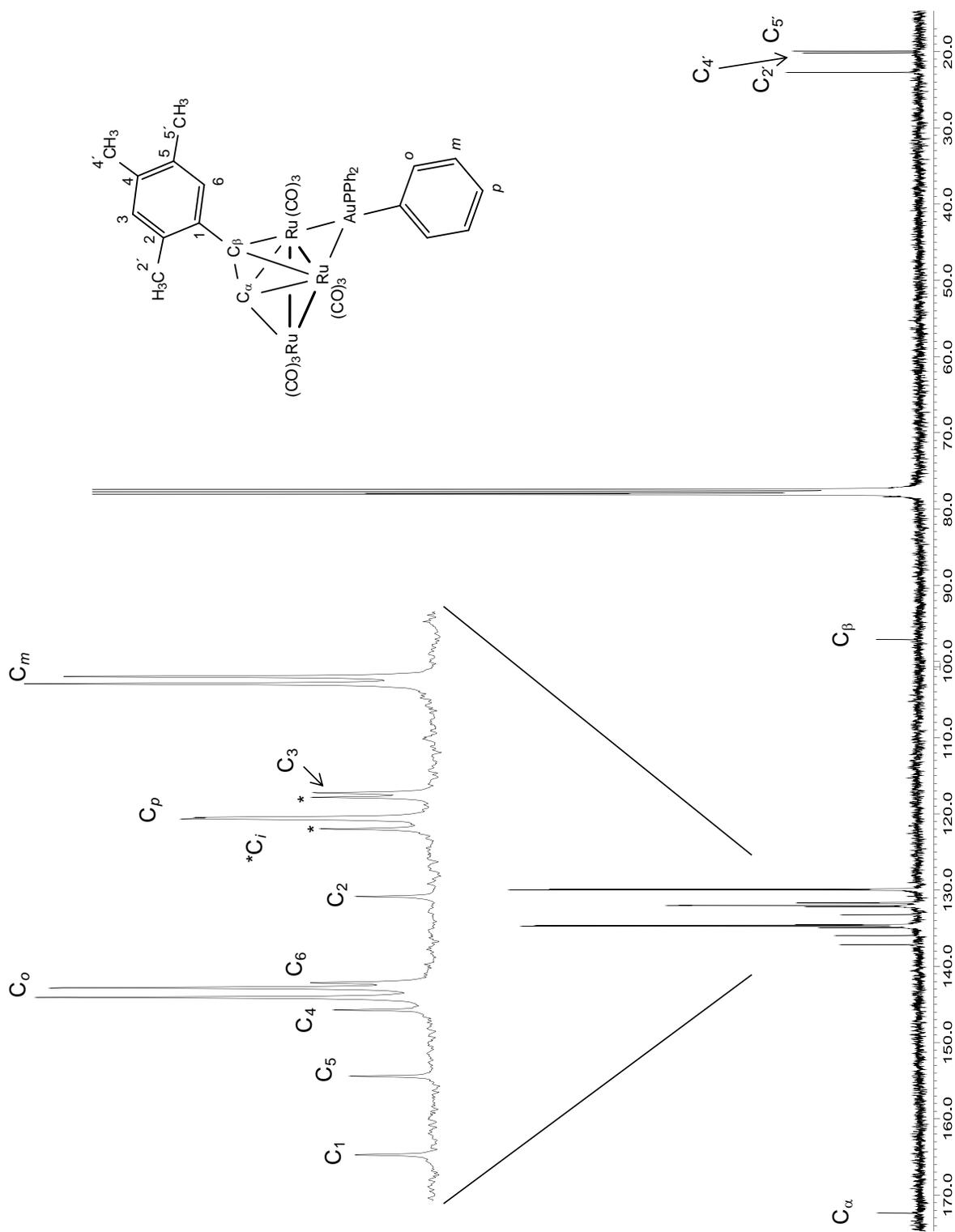


Figura 3.2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **5a** en CDCl_3 a 25° .

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se puede observar que a frecuencias altas aparece una señal simple en 171.7 ppm la cual corresponde al átomo de carbono del acetiluro etiquetado como C_α , a frecuencias más bajas en la zona de los aromáticos aparecen dos juegos de señales; el primer juego corresponde a 4 señales dobles, debidas al acoplamiento con el átomo de fósforo de la trifenilfosfina con δ de: 134.0, 131.3, 131.2 y 129.2 ppm (las cuales se identificaron por medio del experimento APT); de acuerdo a las magnitudes de sus constantes de acoplamiento de 14.6, 2.31, 48.4, y 11.5 Hz respectivamente, se asignaron a los átomos de carbono etiquetados como C_o , C_p , C_i y C_m , correspondientes, valores que no presentan un cambio significativo con respecto a los del compuesto de partida $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$, como se observa en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Datos de RMN de ^{13}C de $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ [38].

δ (ppm)	$^n\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ (Hz)
134.0(d) (C_o)	$^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 14.6$
131.3(d) (C_p)	$^4\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 2.3$
131.0(d) (C_i)	$^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 46.9$
129.2(d) (C_m)	$^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}= 10.8$

En el segundo grupo aparecen 6 señales simples en 136.5, 135.3, 134.3, 133.8, 132.5 y 131.0 ppm, figura 3.2, de las cuales se puede observar que dos de ellas tienen una intensidad 2:1 con respecto a las cuatro señales restantes, debido a que estas presentan tiempos de relajación mayores (lo que las hace menos intensas), hecho característico para átomos de carbono cuaternarios.

Para identificar a los C–H se empleó el experimento en 2D HETCOR (^1H - ^{13}C), figura 3.3, en donde la señal de 7.17 correlaciona a un enlace con la señal en 133.8 ppm asignada como C_6 y la señal en 7.00 ppm en ^1H correlaciona a un enlace con la señal en 131.0 ppm, por lo que se propone que correspondan a los átomos etiquetados como C_6 y C_3 , respectivamente.

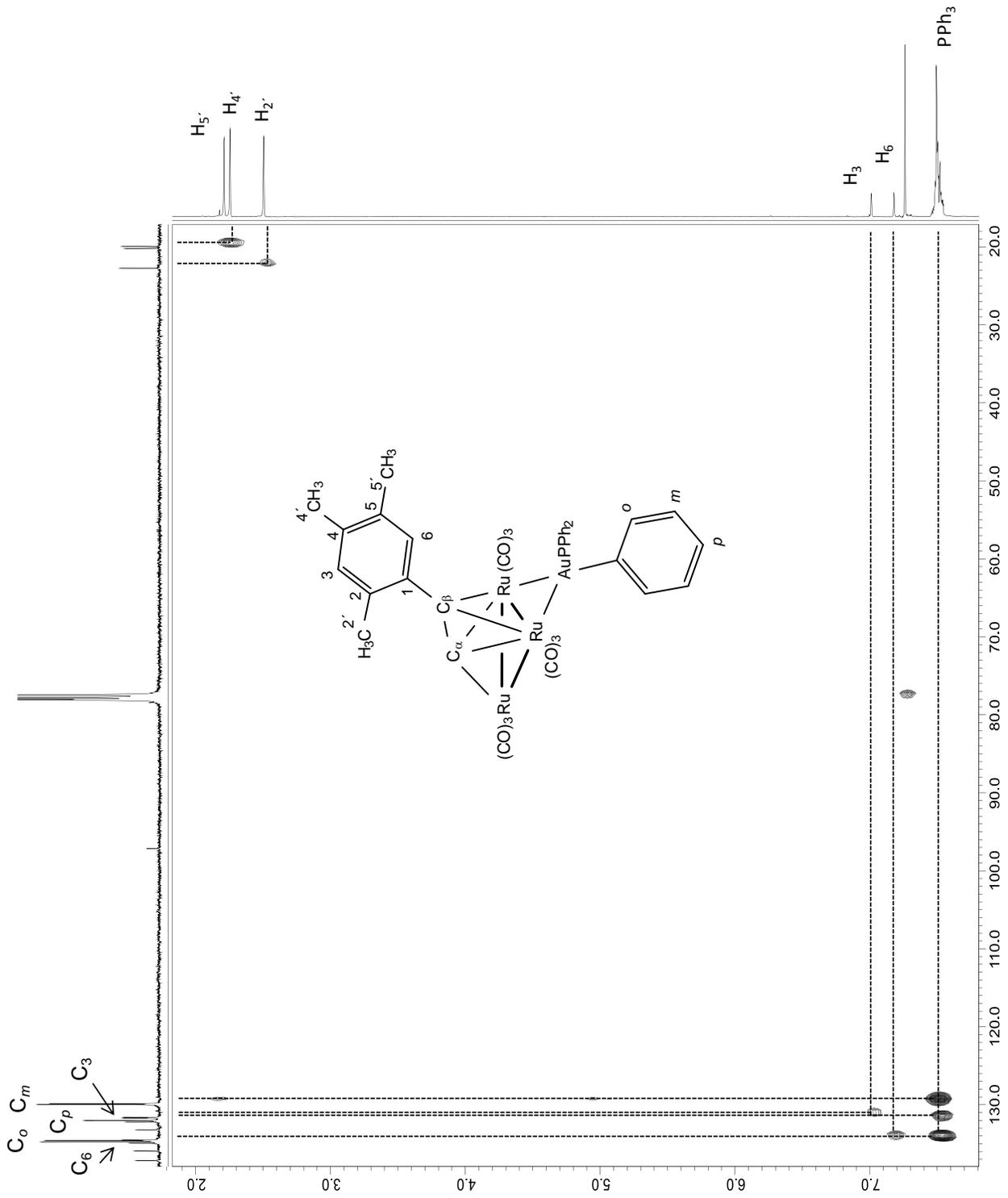


Figura 3.3. RMN HETCOR ^1H - ^{13}C de **5a** en CDCl_3 a 25° .

Para corroborar la asignación de estos átomos se realizó el experimento en 2D HMBC(^1H - ^{13}C), en el cual aparece una correlación entre la señal en 7.17 ppm en ^1H asignada para H6 con las señales en 136.5 y 135.3 ppm identificadas para el C1 y el C5 respectivamente, ya que ambos se encuentran a dos enlaces de H6, una correlación entre la señal en 7.00 ppm que pertenece a H3 con las señales en 134.3 y 132.5 ppm, las cuales corresponden a los C4 y C2 puesto que se encuentran a dos enlaces de distancia de H3. A frecuencias más bajas aparece una señal simple de menor intensidad que corresponde al átomo de carbono β perteneciente al acetiluro en 96.5 ppm la cual correlaciona a 3 enlaces con la señal en 7.17 ppm del H6, corroborando así la asignación de este átomo.

A frecuencias menores, en la zona de los alquilos, la señal del C1 correlaciona con la señal en 2.20 ppm la que se asigna al metilo etiquetado como H5' ya que se encuentra a 4 enlaces de distancia; la señal del C2 correlaciona a 2 enlaces con la señal en 2.49 ppm perteneciente al H2' y la correlación entre la señal del átomo H3 con la señal en 2.25 ppm corresponde al C4' ya que se encuentra a 3 enlaces de distancia.

Al comparar los δ del ligante libre con los del compuesto **5a**, tablas 3.4 y 3.5, se puede observar que los hidrógenos del anillo aromático prácticamente se mantienen sin cambio alguno, pero con respecto a los sustituyentes metilo son los que se ven más desprotegidos al coordinarse al cúmulo metálico. En cuanto a los δ de ^{13}C se puede observar que cuando el átomo C1 se encuentra en el ligante libre aparece en 119.1 ppm y cuando el ligante se coordina éste pasa a frecuencias mayores en 136.5 ppm, hecho que corrobora que el cambio del ambiente químico es más drástico en el átomo C1 que para el resto de los átomos involucrados en el anillo aromático del acetiluro.

Tabla 3.3. Datos espectroscópicos de RMN (δ ppm) en CDCl_3 de **5a**.

^1H	^{13}C		^{31}P
7.51 (m, 15H, PPh_3)	171.7 (s, 1C, C_α)	131.2 (d, 3C, C_l)	62.5 (s)
7.17 (s, 1H, H6)	136.5 (s, 1C, C1)	$^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 48.4$ Hz	$^1\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = 48.4$ Hz
7.00 (s, 1H, H3)	135.3 (s, 1C, C5)	131.0 (s, 1C, C3)	$^1\Delta^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = -25.9$ ppb
2.49 (s, 3H, CH_3 2')	132.5 (s, 1C, C2)	129.2 (d, 6C, C_m)	
2.25 (s, 3H, CH_3 4')	134.3 (s, 1C, C4)	$^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 11.5$ Hz	
2.20 (s, 3H, CH_3 5')	134.0 (d, 6C, C_o)	96.5 (s, 1C, C_β)	
	$^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 14.6$ Hz	22.1 (s, 1C, C2')	
	133.8 (s, 1C, C6)	19.5 (s, 1C, C4')	
	131.3 (d, 3C, C_p)	19.3 (s, 1C, C5')	
	$^4\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 2.31$ Hz		

Tabla 3.4. Datos espectroscópicos de RMN (δ ppm) del ligante 1-etinil-2,4,5-trimetilbenceno.

^1H	^{13}C	
7.16 (s, 1H, H3)	138.1 (s, 1C, C4)	83.0 (s, 1C, C_β)
6.90 (s, 1H, H6)	137.7 (s, 1C, C5)	80.0 (s, 1C, C_α)
3.13 (s, 1H, H_α)	133.8 (s, 1C, C2)	20.08 (s, 1C, C2')
2.31 (s, 3H, H2')	133.5 (s, 1C, C3)	19.82 (s, 1C, C5')
2.15 (s, 3H, H5')	131.0 (s, 1C, C6)	19.16 (s, 1C, C4')
2.12 (s, 3H, H4')	119.1 (s, 1C, C1)	

Por otro lado, al comparar los datos espectroscópicos del compuesto **5a**, con los datos de su análogo isolobal **2a** (capítulo II), se puede observar que el átomo C1 de **5a** se encuentra desplazado a frecuencias mayores con respecto al compuesto **2a** (131.0 ppm), esto debido a la presencia del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ el cual polariza la densidad electrónica hacia éste, lo que desprotege al átomo C1, además de los átomos C_α y C_β del acetiluro. Por otro lado, los demás átomos del anillo aromático incluyendo los sustituyentes metilo se mantienen prácticamente sin cambio con respecto a **2a**.

3.1.4. Caracterización espectroscópica de RMN del compuesto 5b.

Por lo que respecta a este compuesto, en el experimento de RMN de ^1H , se observa en la región aromática un juego de señales correspondiente a un anillo trisustituido, en donde aparece una señal simple en 7.21 la cual corresponde a H6 y dos señales dobles en 7.11 y 6.95 ppm, con una constante de acoplamiento a tres enlaces $^1\text{H}-^1\text{H}$ de 7.4 Hz lo que indica que estas señales deben pertenecer a los átomos de hidrógeno etiquetados como H3 y H4 ya que se encuentran vecinos en el anillo aromático; al comparar estos δ con los encontrados en el ligante libre, tablas 3.5 y 3.6, se puede observar que estos núcleos se desprotegen al coordinarse a los centros metálicos. Por otro lado, también se encuentra una señal múltiple en 7.50 ppm la cual integra para 15 átomos de hidrógeno provenientes del grupo fosfina unido al átomo de fósforo. Y a frecuencias bajas aparecen dos señales simples en 2.52 y 2.29 ppm que corresponden a los grupos metilo del anillo aromático, las cuales se propone que correspondan a los átomos etiquetados como H2' y H5, respectivamente, de los cuales el grupo metilo que se encuentra más cercano al cúmulo H2' se desprotege desplazándose a frecuencias mayores con respecto a su posición en el ligante libre.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a frecuencias altas se encuentra una señal simple que corresponde al átomo de carbono α del acetiluro, el cual se encuentra desprotegido por efecto del metal; en la zona de los carbonos aromáticos aparecen dos juegos de señales: en el primer juego se observan señales dobles en 134.0, 131.4, 131.2 y 129.3 ppm para los átomos etiquetados como C_o , C_p , C_i y C_m las cuales corresponden a los átomos de carbono de la trifenilfosfina, la asignación de estos carbonos se realizó de acuerdo al valor de sus constantes de acoplamiento $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$, ya que dependiendo del número de enlaces a los que se encuentren ubicados, va a ser el valor característico del acoplamiento, los valores encontrados son: 14.5, 2.1, 48.5 y 11.2 Hz, respectivamente.

En el segundo grupo se pueden observar seis señales en 135.6, 135.3, 134.9, 133.3, 129.5 y 128.5 ppm, las cuales corresponden a los átomos de carbono del anillo aromático del acetiluro. Con ayuda del experimento APT- ^{13}C se identificó a las señales de los átomos de carbono cuaternarios, como se muestra en la figura 3.4, también se identificaron con fase positiva a las tres señales restantes del anillo que corresponden a los grupos C-H, en el espectro también aparecen las señales con fase negativa que corresponden a los átomos de carbono del acetiluro en 172.2 C_α y 96.3 C_β ppm (con δ característicos para este fragmento del ligante), y a frecuencias bajas las dos señales debidas a los sustituyentes metilo del anillo aromático.

Tabla 3.5. Datos espectroscópicos de RMN (δ ppm) en CDCl_3 de **5b**.

^1H	^{13}C		^{31}P
7.50 (m, 15H, PPh_3)	172.2 (s, 1C, C_α)	131.2 (d, 3C, C_i)	61.9 (s)
7.21 (s, 1H, H6)	135.7 (s, 1C, C1)	$^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 48.5 \text{ Hz}$	$^1\text{J}^{31}\text{P}-^{13}\text{C} = 48.5 \text{ Hz}$
7.11 (d, 1H, H3)	135.3 (s, 1C, C5)	129.5 (s, 1C, C4)	$^1\Delta^{31}\text{P},^{13/12}\text{C} = -43.0 \text{ ppb}$
6.95 (d, 1H, H4)	134.9 (s, 1C, C2)	129.2 (d, 6C, C_m)	
$^3\text{J}^1\text{H}-^1\text{H} = 7.43 \text{ Hz}$	134.0 (d, 6C, C_o)	$^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 11.2 \text{ Hz}$	
2.52 (s, 3H, $\text{CH}_3 2'$)	$^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 14.5 \text{ Hz}$	128.5 (s, 1C, C3)	
2.29 (s, 3H, $\text{CH}_3 5'$)	133.3 (s, 1C, C6)	96.3 (s, 1C, C_β)	
	131.3 (d, 3C, C_p)	22.3 (s, 1C, $\text{C}2'$)	
	$^4\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P} = 2.1 \text{ Hz}$	21.0 (s, 1C, $\text{C}5'$)	

Tabla 3.6. Datos espectroscópicos de RMN (δ ppm) en CDCl_3 del ligante 1-etinil-2,5-dimetilbenceno.

^1H	^{13}C	
7.33 (s, 1H, H6)	137.73 (s, 1C, C2)	121.77 (s, 1C, C1)
7.13 (d, 1H, H3)	135.09 (s, 1C, C5)	82.6 (s, 1C, C_β)
7.09 (d, 1H, H4)	133.07 (s, 1C, C6)	80.6 (s, 1C, C_α)
$^3\text{J}^1\text{H}-^1\text{H} = 8.0 \text{ Hz}$	129.74 (s, 1C, C4)	20.81 (s, 1C, $\text{C}5'$)
3.28 (s, 1H, H_α)	129.45 (s, 1C, C3)	20.19 (s, 1C, $\text{C}2'$)
2.46 (s, 3H, $\text{H}2'$)		
2.33 (s, 3H, $\text{H}5'$)		

Con ayuda del experimento en 2-D ^1H - ^{13}C HETCOR, fue posible confirmar la asignación propuesta, en donde se observan tres correlaciones entre la señal en 7.50 ppm en ^1H con las señales en 134.0, 131.4 y 129.3 ppm en ^{13}C pertenecientes a los 3 anillos de la fosfina; una correlación entre la señal en 7.21 (H6) con 133.3 (C6), la de 7.11 (H3) con 128.5 (C3) y la de 6.95 (H4) con 129.5 (C4) ppm, las cuales pertenecen al anillo aromático trisustituido. Por último a frecuencias menores la correlación a un enlace entre la señal de (H5') con la señal en ^{13}C en 22.3 ppm asignada como C5' y la correlación entre la señal de H2' con la señal en 21.0 ppm para C2' los cuales con ayuda del espectro HMBC descrito a continuación fueron asignados inequívocamente.

Para poder asignar de manera inequívoca a los carbonos cuaternarios del anillo aromático del acetiluro se realizó el experimento 2D ^1H - ^{13}C HMBC, en donde se observa la correlación a tres enlaces entre la señal en 7.11 ppm en ^1H asignada como H3 con la señal en 135.6 ppm en ^{13}C correspondiente al C1, así como una mancha de correlación a 3 enlaces entre la señal que se encuentra en 7.21 ppm de H6 con la señal en 134.9 ppm asignada para C2, y la correlación a dos enlaces de la señal en 6.95 ppm de H4 con la señal en 135.3 ppm perteneciente al C5. Y por último se corrobora la asignación de H2' ya que correlaciona a 3 enlaces con los átomos C3 y C1, así como la asignación de H5' ya que correlaciona a 2 enlaces con C5 y a 3 enlaces con C4. De los datos de δ de estos átomos, que se muestran en las tablas 3.5 y 3.6, se puede observar que el átomo C1 es el que tiene una diferencia significativa al pasar del ligante libre al coordinado, ya que es el que se encuentra más cercano al cúmulo por lo que se desprotege debido a la atracción de densidad electrónica.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtenido a 25°C en solución de CDCl_3 , se encuentra una señal simple con un δ de 61.9 ppm y una $^1\text{J}^{31\text{P}-^{13}\text{C}} = 48.5 \text{ Hz}$ ($^1\Delta^{31\text{P}-^{13}\text{C}} = -43.0 \text{ ppb}$), desplazamiento químico típico del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ coordinado de manera puente entre los átomos metálicos de rutenio.

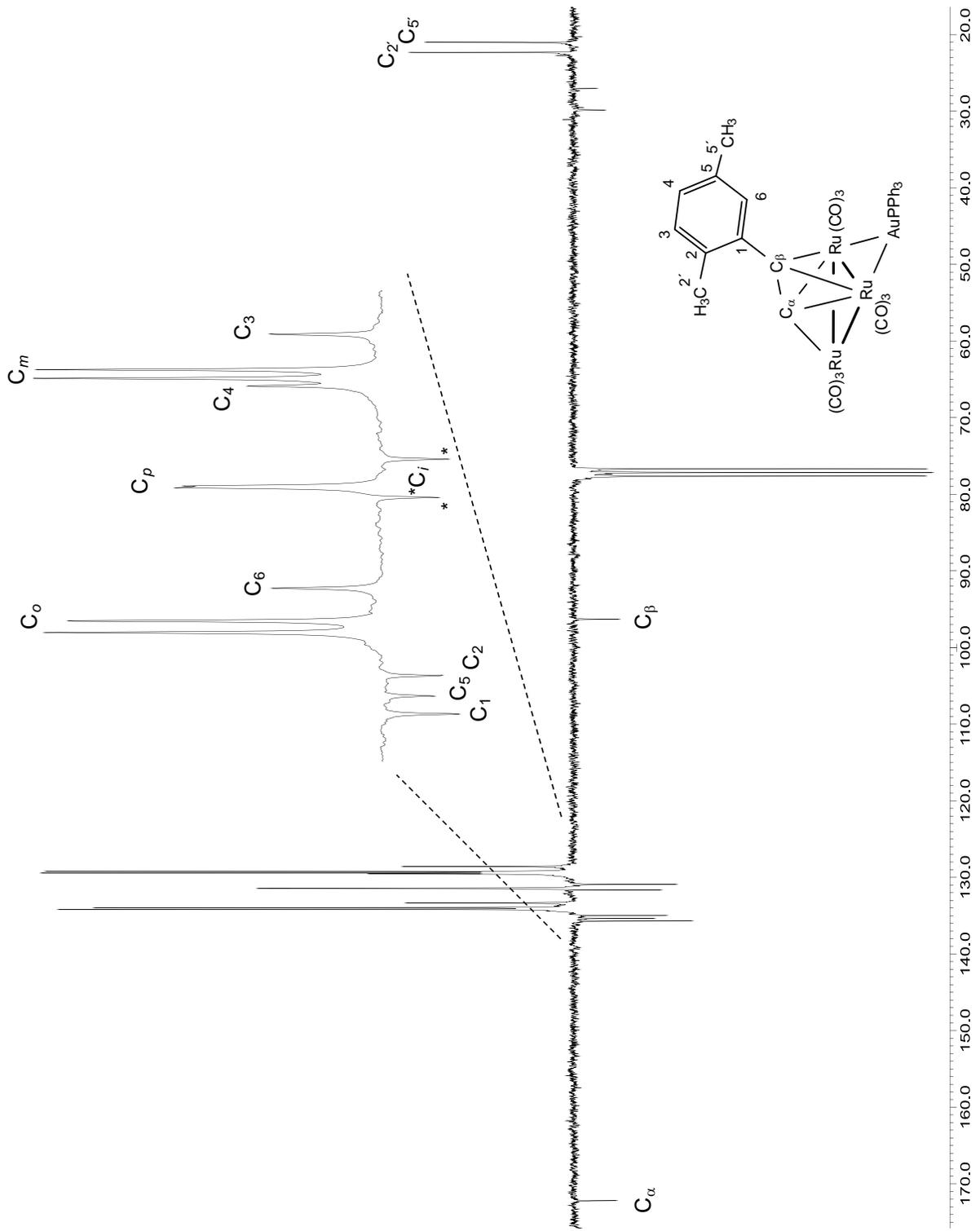


Figura 3.4. Espectro de RMN APT- ^{13}C de **5b** en CDCl_3 a 25° .

Al comparar los δ de cada átomo de la molécula **5b** con los del compuesto análogo isolobal **2b**, se observa que el entorno químico de los átomos de carbono del anillo aromático del acetiluro, prácticamente se mantienen sin cambio alguno; por otro lado, los desplazamientos de los átomos C_α y C_β , indican que cuando se introduce el fragmento $[AuPPh_3]^+$, se incrementa la desprotección electrónica sobre estos átomos en comparación con lo que se observa en el compuesto **2b** ($C_\alpha = 167.5$ y $C_\beta = 88.2$ ppm), ya que la presencia del átomo de oro incrementa la densidad electrónica en el fragmento metálico, dejando a los átomos de carbono del acetiluro **5b** más desprotegidos.

3.1.5. Caracterización espectroscópica de RMN del compuesto **5c**.

Tabla 3.7. Tabla comparativa de RMN de 1H (ppm) en $CDCl_3$ entre ligante 4-etinil-tolueno y el compuesto **5c**.

Ligante libre	5c
7.49 (d, 2H, H2/6)	7.50 (m, 15H, Ph)
7.20 (d, 2H, H3/5)	7.44 ($H_{AA'}$, 2H, H2/6)
$^3J_{H-H} = 8.1$ Hz	7.13 ($H_{BB'}$, 2H, H3/5)
3.13 (s, 1H, H_α)	$J_{AB}, J_{A'B'} = 7.9, J_{AA'} = 6.2,$
2.44 (s, 3H, CH_3 4')	$J_{BB'} = 1.8$ Hz
	2.37 (s, 3H, CH_3 4')

En el espectro de RMN de 1H aparece una señal múltiple en 7.50 ppm la cual corresponde a los átomos de hidrógeno que pertenecen a los 3 anillos aromáticos de la fosfina. En esa misma zona aparece un juego de señales de tipo $AA'BB'$ con un δ de 7.44 y 7.13 ppm las cuales corresponden a los hidrógenos etiquetados como H (2,6) y H (3,5) respectivamente. Comparando los δ con los del ligante libre éstos átomos se desprotegen cuando se coordina al cúmulo, ya que su ambiente químico cambia, así como el sistema del espín en los acoplamientos $^1H-^1H$ por efecto del metal, como se muestra en la tabla 3.7; y a frecuencias bajas una señal

simple en 2.37 ppm la cual integra para 3 átomos de hidrógeno correspondiente al grupo metilo.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se puede apreciar que a frecuencias altas se encuentra una señal simple la cual corresponde al C_α del acetiluro. En la zona de los aromáticos se encuentran dos tipos de grupos fenilo; de los cuales el primer tipo corresponden a los cuatro diferentes átomos de carbono de los anillos aromáticos de la fosfina, que al igual que la materia prima, presentan acoplamiento a 2, 4, 1 y 3 enlaces con el átomo de ^{31}P , las magnitudes de estos acoplamiento permiten la asignación inequívoca de las señales en 134.1, 131.4, 131.2 y 129.3 ppm para los átomos de carbono C_o , C_p , C_i y C_m respectivamente las cuales tienen $^n\text{J}_{\text{C}-\text{P}}^{13\text{C}-31\text{P}}$ de 14.6, 2.3, 48.4, 10.8 Hz.

El segundo grupo de señales corresponde a los átomos de carbono del anillo aromático del acetiluro, su asignación se llevó a cabo con ayuda del experimento en 2D $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HETCOR. Debido a que el anillo aromático del acetiluro es simétrico solo aparece la mitad de las señales, se observa que la señal en 7.44 ppm en ^1H presenta una correlación con la señal en 131.1 ppm en ^{13}C la cual se asigna para los átomos de carbono etiquetados como C2 y C6, así como una correlación entre la señal en 7.13 ppm con 129.5 ppm para los carbonos etiquetados como C3 y C5; y a frecuencias bajas la señal en 2.37 ppm correlaciona con la señal en 21.4 ppm para el átomo de carbono del grupo metilo.

Dado que no fue posible asignar los carbonos cuaternarios se realizó un experimento 2D COLOC, como se muestra en la figura 3.5, observando correlaciones a larga distancia $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, ya que permite localizar acoplamiento a dos y tres enlaces entre átomos de hidrógeno y carbono, por lo que la correlación que se observa entre la señal de 2.37 ppm del grupo metilo con la señal que se encuentra en 138.0 ppm corresponde al átomo de carbono etiquetado como C4,

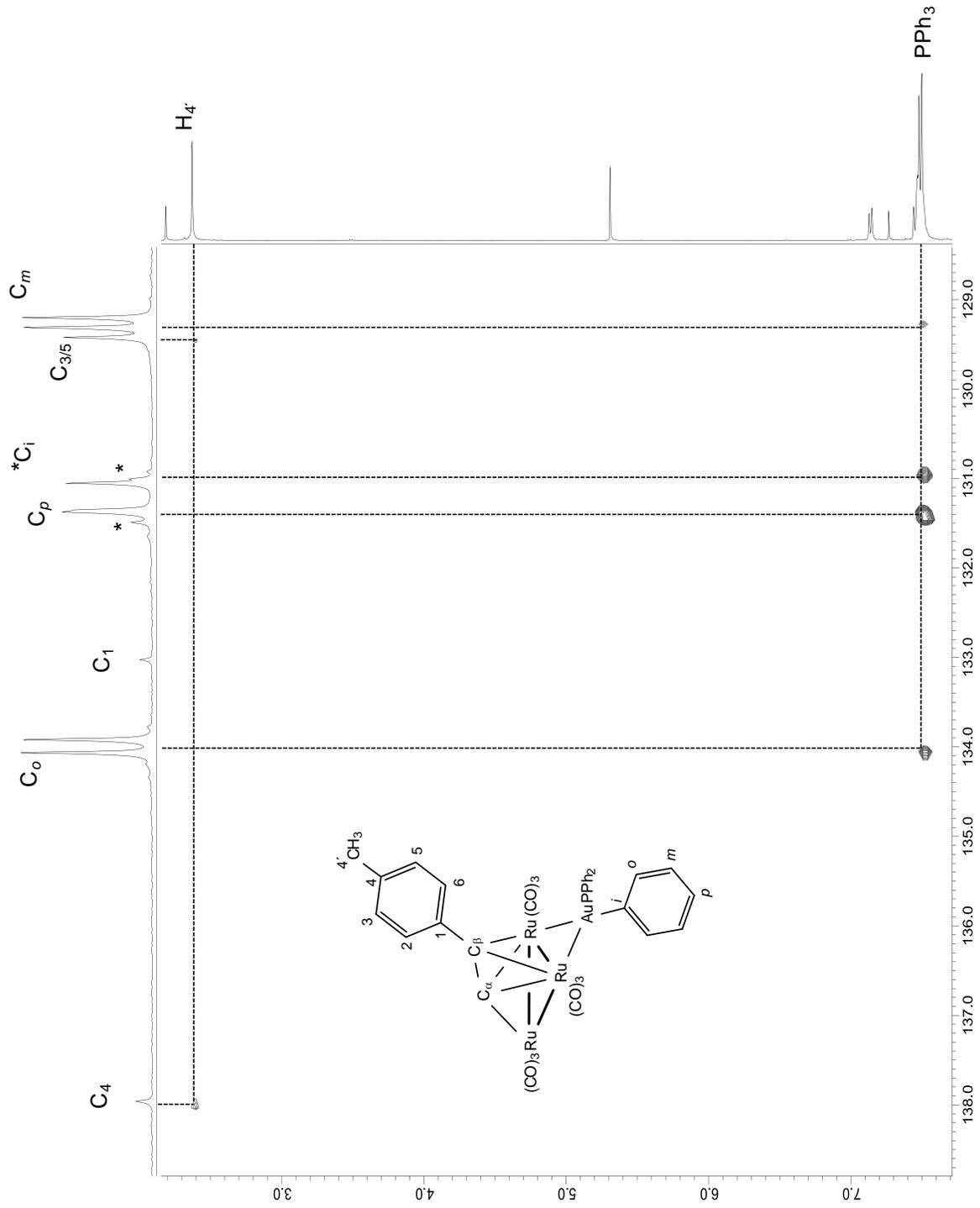


Figura 3.5. Espectro de RMN COLOC ^1H - ^{13}C de **5c** en CDCl_3 a 25° .

la señal que aparece en 133.0 ppm pertenece al C1 y a frecuencias más bajas la señal en 100.2 ppm corresponde al C_β del acetiluro la cual se encuentra desplazada a frecuencias mayores con respecto al ligante libre debido a la desprotección que ejerce sobre éste el metal. Una vez asignados los carbonos del compuesto **5c**, fue posible comparar con los carbonos del ligante libre, mostrados en la tabla 3.8, de donde se deduce que los átomos de carbono que experimentan un mayor cambio en su ambiente químico son principalmente los C_α y C_β debido su cambio de hibridación a sp³, por lo que se desplazan a frecuencias más altas por el efecto de desprotección por parte del metal.

Tabla 3.8. Tabla comparativa de RMN de ¹³C (ppm) del ligante 4-etinil-tolueno y el compuesto **5c**.

Ligante libre	Compuesto 5c	
139.0 (s, 1C, C4)	171.7 (s, 1C, C _α)	⁴ J ¹³ C- ³¹ P= 2.3 Hz
132.1 (s, 2C, C2/6)	138.0 (s, 1C, C4)	131.1 (s, 2C, C2/6)
129.2 (s, 2C, C3/5)	134.1 (d, 6C, C _o)	129.5 (s, 2C, C3/5)
119.3 (s, 1C, C1)	² J ¹³ C- ³¹ P= 14.6 Hz	129.3 (d, 6C, C _m)
84.0 (s, 1C, C _β)	133.0 (s, 1C, C1)	³ J ¹³ C- ³¹ P= 10.8 Hz
76.6 (s, 1C, C _α)	131.2 (d, 3C, C _i)	100.2 (s, 1C, C _β)
21.5 (s, 1C, CH ₃)	¹ J ¹³ C- ³¹ P= 48.4 Hz	21.4 (s, 1C, CH3 4')
	131.4 (d, 3C, C _p)	

En el experimento de ³¹P{¹H} se encuentra una señal simple en 62.0 ppm y una ¹J³¹P-¹³C= 48.4 Hz (¹Δ³¹P-¹³/¹²C= -27.6 ppb), tabla 3.9, identificando la presencia de la fosfina en el cúmulo metálico; comparando los δ con sus análogos isoestructurales y con los ya reportados en la literatura [26, 71], vuelve a confirmar la coordinación de manera puente sobre dos átomos metálicos.

Tabla 3.9. Espectroscopia de RMN de ³¹P{¹H} del compuesto **5c**.

	³¹ P δ (ppm)	¹ J ³¹ P- ¹³ C (Hz) [¹ Δ ³¹ P- ¹³ / ¹² C] (ppb)
Compuesto 5c	62.0 (s)	48.4, [-27.6]

Por otro lado, los datos de ^{13}C de los átomos C_α y C_β de los compuestos **5a-5c**, se colocan en la tabla 3.10, en la cual se observa la sumatoria ($\text{C}_\alpha+\text{C}_\beta$) y la diferencia ($\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$) de cada molécula, al comparar estos valores con sus análogos isolobales descritos en el capítulo II; se puede observar que la presencia del átomo de Au repercute sobre el átomo C_α que se encuentra *trans* a éste (ambos se encuentran enlazados a Ru(1)-Ru(2)); ya que provoca una mayor desprotección y por lo tanto se desplaza a frecuencias mayores que con respecto a los compuestos homonucleares **2a-2c** (δ alrededor de 165.0 ppm) y que el C_β se encuentre más protegido, lo que hace que la alteración en la carga de estos átomos sea mayor, hecho que se comprueba con la sumatoria $\text{C}_\alpha+\text{C}_\beta$ puesto que sus valores son mayores con respecto a la sumatoria de los compuestos **2a-2c**.

Tabla 3.10. Desplazamientos químicos (ppm) de los átomos C_α y C_β de los compuestos isolobales de rutenio.

Compuestos	C_α	C_β	$\text{C}_\alpha+\text{C}_\beta$	$\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$
5a	171.7	96.5	268.2	75.2
5b	172.2	96.3	268.5	75.9
5c	171.7	100.2	271.9	71.5
2a	167.0	88.4	255.4	78.6
2b	167.5	88.2	255.7	79.3
2c	166.8	91.4	258.2	75.4

Así la alteración de la carga del enlace ($\text{C}_\alpha+\text{C}_\beta$), es mayor en los compuestos **5a-5c**, que con respecto a los compuestos **2a-2c**, lo cual se propone sea debido a la presencia del átomo de oro, en el esqueleto metálico del cúmulo, lo que provoca un mayor cambio en la carga del acetiluro. Por lo que concierne a la polarización del enlace, se puede decir que no hay un cambio significativo en la diferencia de los δ de $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$, lo que indica que el traslape que este tiene con los orbitales moleculares del metal no cambia significativamente, lo que está de acuerdo con la analogía isolobal, ya que no hay un cambio significativo al coordinar el fragmento $[\text{H}]^+$ o $[\text{AuPPh}_3]^+$.

3.1.6. Análisis estructural de los compuestos 5a-5c.

Los compuestos **5a-5c** fueron cristalizados en soluciones de cloroformo lo que permitió la realización de estudios de difracción de rayos-x de monocristal. Las estructuras moleculares de estos compuestos se muestran en las figuras 3.6, 3.7 y 3.8; en las cuales se puede observar que el fragmento orgánico ha sustituido al átomo de Cl que se encontraba formando un puente.

Con esto se corrobora que la coordinación del ligante orgánico procede mediante los átomos de carbono que contienen la insaturación del enlace triple, llevándose a cabo la ruptura del enlace C–H del alquino para la formación del acetiluro puente entre los 3 átomos metálicos de rutenio de forma perpendicular al enlace Ru(1)–Ru(2). También se observa la coordinación de tipo π de los dos átomos de carbono del acetiluro con dichos átomos metálicos y la formación de un enlace de tipo σ entre el C(1) ó (C_{α}) con el átomo de Ru(3). Todos los fragmentos metálicos de los compuestos tienen un arreglo de tipo mariposa, en donde el átomo de oro y el átomo de Ru(3) ocupan las posiciones de las alas en esta estructura.

Es importante mencionar que el compuesto **5b**, contiene dos moléculas independientes cristalográficamente en la unidad asimétrica, ambas son esencialmente idénticas y solo una de ellas se muestra en la figura 3.7.

En las tablas 3.11-3.19 se muestran las distancias y ángulos de enlace más importantes de estos compuestos. A continuación se discutirá el análisis de las distancias y ángulos de enlace, lo que va a permitir entender la influencia que tiene el cúmulo metálico sobre el ligante coordinado.

3.1.6.1. Estructura de rayos-X del compuesto 5a.

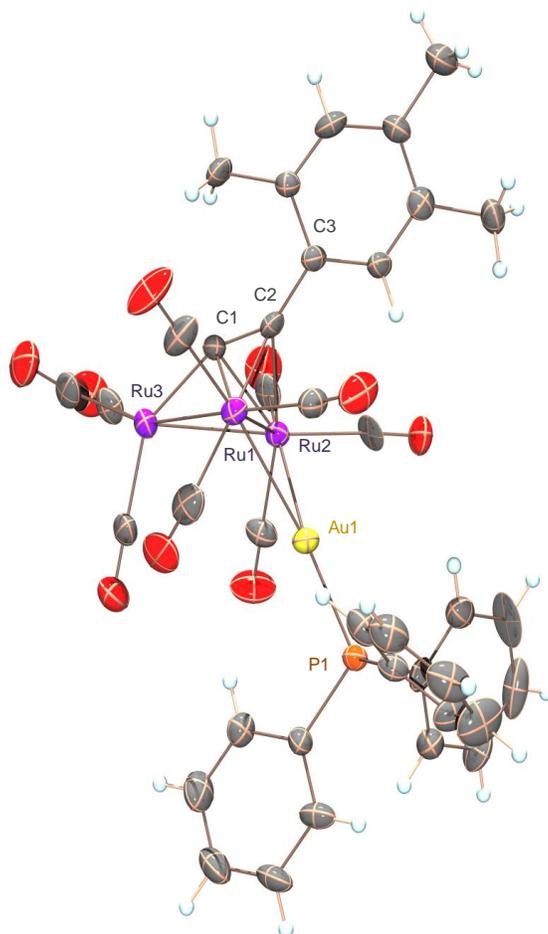


Figura 3.6. Estructura molecular del compuesto 5a.

Tabla 3.11. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de 5a.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
C(1)-C(2)	1.330(14)	C(1)-C(2)-C(3)	144.4(9)
C(2)-C(3)	1.444(13)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.20(3)
Ru(1)-Ru(2)	2.8507(11)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	61.00(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.8167(12)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.79(3)
Ru(3)-Ru(1)	2.7996(12)	Ru(3)-C(1)-C(2)	155.4(8)
C(1)-Ru(3)	1.937(10)	C(2)-Ru(1)-Au(1)	101.5(2)
C(1)-Ru(2)	2.188(10)	C(2)-Ru(2)-Au(1)	101.3(3)
C(1)-Ru(1)	2.173(10)	C(1)-Ru(1)-Au(1)	108.3(3)
C(2)-Ru(1)	2.264(10)	C(1)-Ru(2)-Au(1)	107.1(3)

C(2)-Ru(2)	2.249(10)	--	--
Ru(1)-Au(1)	2.7487(9)	--	--
Ru(2)-Au(1)	2.7712(9)	--	--
Au(1)-P(1)	2.296(2)	--	--

Tabla 3.13. Ángulos interplanares e interlineares ($^{\circ}$) del compuesto **5a**.

C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)	89.0(4)
C(1)-C(2)/Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	17.5(4)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	119.10(2)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	172.0(3)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	142.2(2)

En la literatura [23, 26, 71, 72] se encontró, que cúmulos heteronucleares de rutenio-oro similares al compuesto empleado como materia prima: $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$, presentan al fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ coordinado simétricamente de manera puente a los átomos de rutenio lo que hace que se alargue la distancia del enlace metálico. El mismo comportamiento se encontró en el caso de los compuestos **5a**, **5b** y **5c**, en donde la distancia Ru(1)–Ru(2) [2.8507(11), 2.8448₁(6), 2.8383₂(6) y 2.8287(5) Å, respectivamente] es más larga que las otras dos distancias Ru(2)–Ru(3) [2.8167(12), 2.8138₁(6), 2.8036₂(7) y 2.8103(5) Å] y Ru(3)–Ru(1) [2.7996(12), 2.8088₁(6), 2.7869₂(6) y 2.8269(6) Å], a lo que se asocia el impedimento estérico que ejerce el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ sobre el enlace en el que se encuentra coordinado. Esto es corroborado al analizar los ángulos de enlace entre los átomos Ru(2)–Ru(3)–Ru(1), ya que es el vértice que presenta el mayor ángulo del triángulo metálico. Según la literatura, [38, 73] esta distancia Ru(1)–Ru(2) difiere dependiendo del tipo de ligante coordinado sobre los 3 centros metálicos de rutenio, ya que cuando se encuentran coordinados ligantes a través de algún heteroátomo esta distancia se ve incrementada, como por ejemplo: $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$ y $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_9]$ con un valor de 2.933(1) y 2.950(1) Å, respectivamente.

3.1.6.2. Estructura de rayos-x del compuesto 5b.

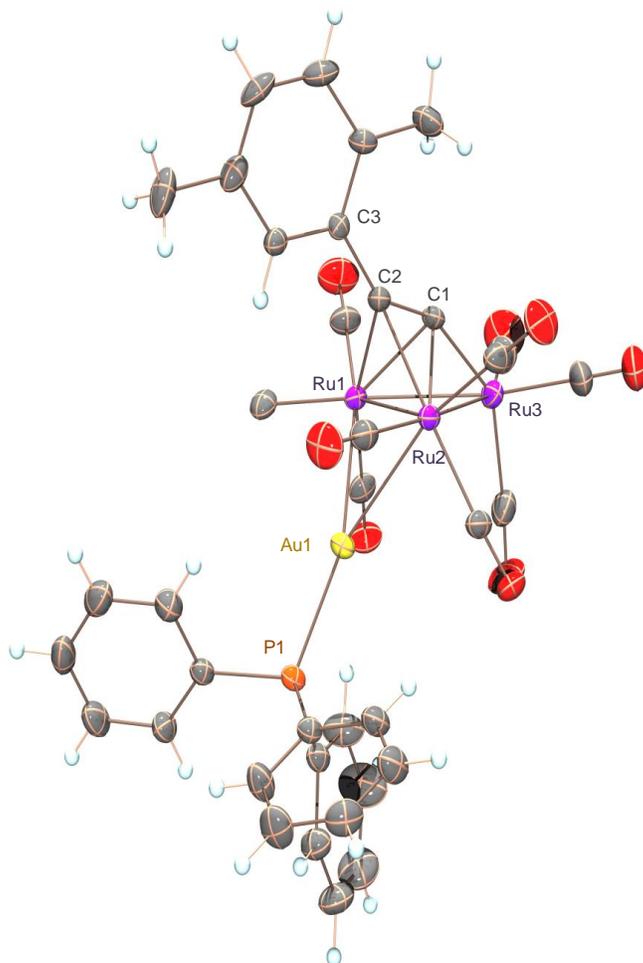


Figura 3.7. Estructura molecular del compuesto 5b.

Tabla 3.14. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto 5b.

Molécula	Distancias (Å)		Ángulos (°)		
	1	2	1	2	
C(1)-C(2)	1.314(7)	1.313(6)	C(1)-C(2)-C(3)	145.5(5)	143.5(5)
C(2)-C(3)	1.461(7)	1.469(7)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.518(15)	59.200(16)
Ru(1)-Ru(2)	2.8448(6)	2.8383(6)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.791(15)	61.021(16)
Ru(2)-Ru(3)	2.8138(6)	2.8036(7)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.691(15)	59.779(16)
Ru(3)-Ru(1)	2.8088(6)	2.7869(6)	Ru(3)-C(1)-C(2)	153.3(4)	153.5(4)
C(1)-Ru(3)	1.960(6)	1.941(5)	C(2)-Ru(1)-Au(1)	101.11(14)	101.26(13)

C(1)-Ru(2)	2.194(5)	2.182(5)	C(2)-Ru(2)-Au(1)	100.96(13)	101.50(13)
C(1)-Ru(1)	2.220(5)	2.197(5)	C(1)-Ru(1)-Au(1)	107.92(13)	108.17(13)
C(2)-Ru(1)	2.246(5)	2.244(5)	C(1)-Ru(2)-Au(1)	109.50(13)	108.81(14)
C(2)-Ru(2)	2.277(5)	2.241(5)	--	--	--
Ru(1)-Au(1)	2.7734(5)	2.7739(5)	--	--	--
Ru(2)-Au(1)	2.7505(5)	2.7684(5)	--	--	--
Au(1)-P(1)	2.2949(15)	2.2959(15)	--	--	--

Tabla 3.16. Ángulos interplanares e interlineares (°) del compuesto **5b**.

Molécula	1	2
C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)	88.0(2)	89.6(3)
C(1)-C(2)/Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	17.2(3)	16.9(3)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	121.28(1)	119.83(1)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	174.6(2)	173.04(2)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	140.6(1)	141.6(1)

3.1.6.3. Estructura de rayos-x del compuesto **5c**.

Tabla 3.17. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **5c**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
C(1)-C(2)	1.302(7)	C(1)-C(2)-C(3)	141.0(5)
C(2)-C(3)	1.473(6)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.172(13)
Ru(1)-Ru(2)	2.8287(5)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.237(14)
Ru(2)-Ru(3)	2.8103(5)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.592(12)
Ru(3)-Ru(1)	2.8269(6)	Ru(3)-C(1)-C(2)	154.9(4)
C(1)-Ru(3)	1.947(5)	C(2)-Ru(1)-Au(1)	104.44(12)
C(1)-Ru(2)	2.190(5)	C(2)-Ru(2)-Au(1)	103.82(12)
C(1)-Ru(1)	2.185(5)	C(1)-Ru(1)-Au(1)	108.00(11)
C(2)-Ru(1)	2.231(4)	C(1)-Ru(2)-Au(1)	107.87(12)
C(2)-Ru(2)	2.254(4)	--	--
Ru(1)-Au(1)	2.7652(4)	--	--
Ru(2)-Au(1)	2.7645(4)	--	--
Au(1)-P(1)	2.293(1)	--	--

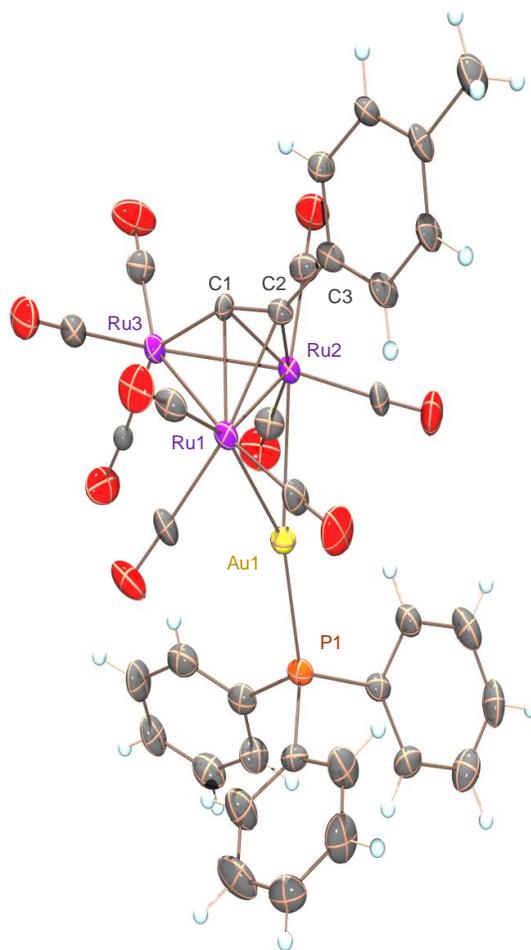


Figura 3.8. Estructura molecular del compuesto **5c**.

Tabla 3.19. Ángulos interplanares e interlineares ($^{\circ}$) del compuesto **5c**.

C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)	89.5(2)
C(1)-C(2)/Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	17.8(2)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	114.32(1)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	167.0(2)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1)	148.2(1)

La distancia de enlace entre los átomos C(1) y C(2) del acetiluro coordinado es de 1.330(8) **5a**, 1.314 (7)₁, 1.313 (6)₂ **5b** y 1.302 (7) Å **5c**, distancias típicas observadas en la literatura, como por ejemplo: [Ru₃(CO)₉(μ-AuPPh₃)(μ₃-η²-(\perp)-C₂tBu) [23], [Ru₃(CO)₉(μ-AuPPh₃)(μ₃-η²-(\perp)-C₂Si(CH₃)₃)] y [Ru₃(CO)₉(μ-AuPPh₃)(μ₃-η²-(\perp)-C₂C(CH₃)C(CH₂))] [71] con un valor de 1.29(2) 1.330(13) y 1.303(8) Å, respectivamente, como se muestra en la figura 3.9. Al comparar con los análogos isolobales descritos en el capítulo II [1.31(2) **2a**, 1.292(8) **2b** y 1.30(1) Å **2c** [42]], se puede observar que la distancia “C–C” es ligeramente mayor cuando está coordinado el fragmento [AuPPh₃]⁺, debido a que el átomo de oro polariza la densidad electrónica hacia éste, y que por lo tanto la nube electrónica en el fragmento “C–C” se encuentre más dispersa, así, el cambio de estas longitudes refleja el cambio de la hibridación *sp* a la de *sp*²-*sp*³ de los carbonos acetilénicos, y que también es apoyado por el cambio del ángulo C(1)-C(2)-C(3), el cual de ser de aproximadamente 180° en el ligante libre, cambia a valores de 144.4(9) **5a**, 145.5₁(5), 143.5₂(5) **5b** y 141.0(5)^o **5c**, y de 144.9(2)₁, 143.9(3)₂ **2a** y 145.2(6) **2b**.

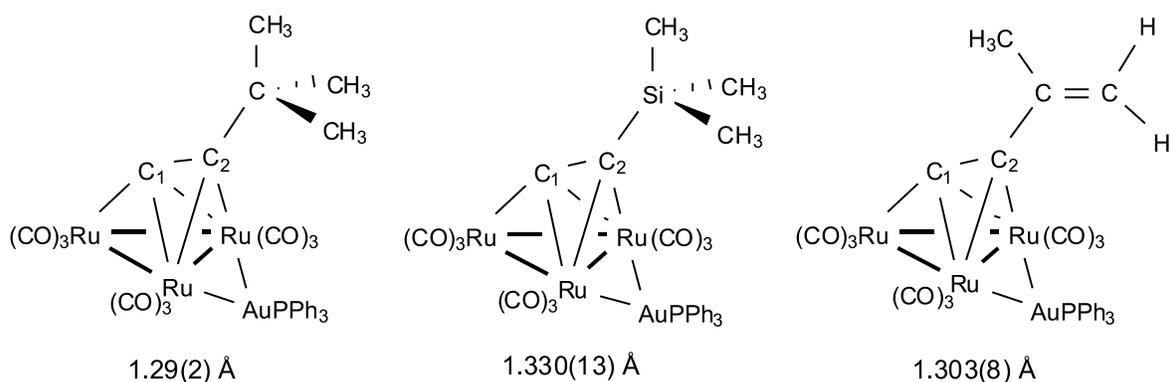


Figura 3.9. Compuestos heteronucleares tipo “mariposa”.

La distancia de enlace C–Ru más corta la tiene el enlace C(1)-Ru(3) [1.937(10) **5a**, 1.960₁(6), 1.941₂(5) **5b** y 1.947 (5) Å **5c**], lo que indica el tipo de interacción σ entre ambos átomos; en cuanto a las distancias entre los dos

carbonos del acetiluro con los otros dos átomos de Ru(1) y Ru(2) son significativamente más largas [C(1)-Ru(1) entre 2.173-2.220 Å, C(1)-Ru(2) 2.182-2.194 Å, C(2)-Ru(1) 2.231-2.264 Å y C(2)-Ru(2) 2.227-2.254 Å] debidas a la coordinación de tipo π que éstos mantienen con los átomos metálicos.

Por otro lado, se observó que la distancia Au(1)-P(1) de los compuestos **5a**, **5b** y **5c** [2.296(2), 2.2949₁(15), 2.2959₂(15) y 2.293(1), respectivamente] es un poco más pequeña que la observada en la materia prima de partida [(μ -AuPPh₃)Ru₃(μ -Cl)(CO)₁₀] la cual es de 2.307 Å [74].

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

Los ligantes carbonílicos semiaxiales que se encuentran unidos a los átomos de Ru(1) y Ru(2) presentan distancias de enlace promedio C–Ru de 1.93 y 1.92 Å para Ru(1) y Ru(2) respectivamente; y la distancia promedio para los ligantes CO que se encuentran en el átomo metálico de Ru(3) es de 1.90 Å; lo que indica que el efecto de retrodonación del metal hacia al átomo de carbono es mayor en Ru(3) lo que produce que el enlace sea menor con respecto a los de los átomos metálicos de Ru(1) y Ru(2), en donde se ve reflejada la influencia π de los átomos de carbono del acetiluro y del fragmento de Au produciéndose un alargamiento del enlace M-CO, aspectos que los análogos isolobales **2a-2c** no se presentan.

El ángulo interplanar formado por los átomos Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-Au(1) de 119.10(2) **5a**, 121.28 (1)₁, 119.83 (1)₂ **5b** y 114.32(1)° **5c**, indica el

ángulo formado por las alas de la estructura de tipo “mariposa” que se tiene en el cúmulo tetrametálico, al comparar estos valores se puede observar que en el compuesto **5c** existe un ángulo menor debido a que el sustituyente del acetiluro se encuentra más cercano al plano Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) puesto que tiene menos grupos metilo en el anillo aromático y genera menos impedimento estérico con este plano, por lo que la trifenil fosfina tiene un arreglo en el espacio de tal manera que quede más alejada del anillo aromático del acetiluro. Lo cual se corrobora con los compuestos **2a** y **2b** [126.1 (1) y 128.1 (6)°, respectivamente], compuestos isolobales a **5a** y **5b**, en donde el ligante hidruro se encuentra más cercano al ligante acetiluro debido a que es mucho menos voluminoso que el fragmento fosfina. Por otro lado al analizar el tipo de sustituyente del acetiluro como en los casos: $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [117.15(2) y 110.30(2), respectivamente] [72], se puede ver que estos grupos generan menos impedimento estérico, por lo que el ángulo que conforma las alas de la “mariposa” depende tanto del sustituyente del acetiluro como del ligante hidruro o del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$.

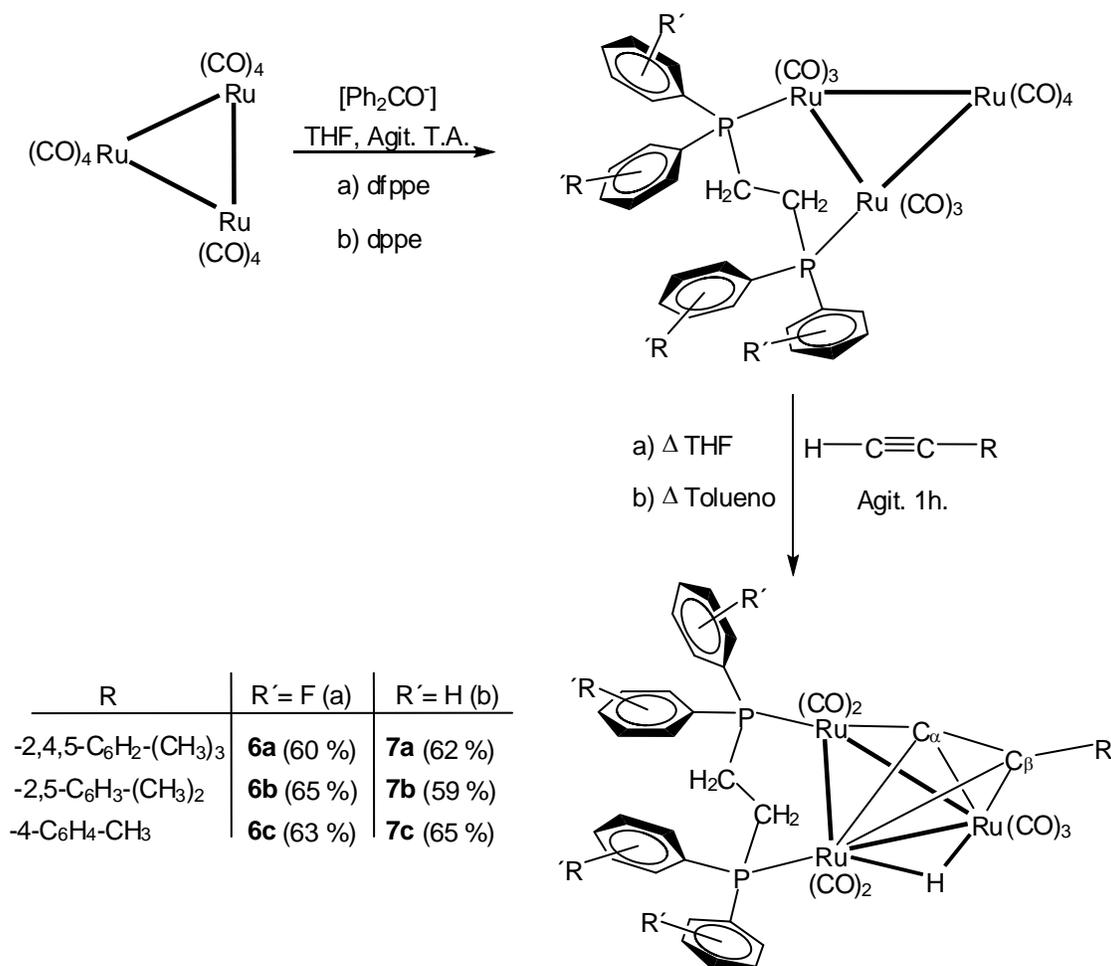
El ángulo interlineal entre los ejes que pasan por los átomos C(1)-C(2) y Ru(1)-Ru(2) de los compuestos **5a**, **5b** y **5c** son de 89.0(4), 88.0 (2)₁, 89.6 (3)₂ y 89.5(2)°, respectivamente; lo que demuestra que los sustituyentes presentes en el C(2)(C_β) no tienen un efecto significativo en el ángulo formado por los ejes involucrados, generando una coordinación prácticamente simétrica del acetiluro alrededor del esqueleto metálico.

En cuanto al ángulo entre el eje C(1)-C(2) y el plano Ru(3)-Ru(2)-Ru(1) [17.5(4) **5a**, 17.2 (3)₁, 16.9 (3)₂ **5b** y 17.8(2)° **5c**] se observa que aun cuando estos son muy similares, cuando existen 2 ó 3 grupos metilo la interacción del acetiluro con el fragmento metálico puede ser mayor, lo que disminuye ligeramente el ángulo hacia el plano de rutenios.

4. Capítulo IV

En este capítulo se describe el estudio de la reactividad de los cúmulos homonucleares $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-dfppe})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-dppe})]$ con los alquinos terminales $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = -2,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$, $-2,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ y $-4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$) así como la caracterización espectroscópica en solución y en estado sólido cuando fue posible, de los cúmulos obtenidos.

4.1. Síntesis de los compuestos homonucleares de rutenio con fosfinas bidentadas y alquinos terminales.



Esquema 4.1. Reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con fosfinas y alquinos terminales.

Es importante mencionar que antes de encontrar la ruta de síntesis adecuada. Los compuestos **6** y **7**, se intentaron sintetizar partiendo del compuesto acetiluro de rutenio (descrito en el capítulo II) para posteriormente coordinarle la fosfina bidentada ([1, 2-bis(dipentafluorofenilfosfino)etano] “dfppe” y [1, 2-bis(difenilfosfino)etano] “dppe”) a los centros metálicos; utilizando diferentes métodos de activación como: térmico (reflujo de hexano), químico [(CH₃)₃NO] y catalítico ([Ph₂CO]⁻), en ningún caso se llevó a cabo la coordinación de la fosfina. Este comportamiento indicó la gran estabilidad que tienen los compuestos acetiluros, lo que no permitió el ataque nucleofílico de las fosfinas dfppe y dppe, por lo que se cambió el orden de adición de los ligantes sobre el cúmulo metálico, como se observa en el esquema 4.1. Se partió entonces del cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] disuelto en THF, en presencia del catalizador [Ph₂CO]⁻ se adicionó la fosfina correspondiente (dfppe ó dppe), desplazando a dos grupos CO para obtener la coordinación de manera puente de la fosfina obteniendo de forma cuantitativa a los compuestos [Ru₃(CO)₁₀{(C₆R'₅)₂P(CH₂)₂P(C₆R'₅)₂}] (R' = F ó H). Posteriormente este nuevo tipo de cúmulo, se disuelve en: THF (para dfppe) y tolueno (para dppe, ya que en THF no procede), y se hace reaccionar con el alquino terminal correspondiente HC≡CR en donde (R = -2,4,5-C₆H₂-(CH₃)₃, -2,5-C₆H₃-*o,m*-(CH₃)₂ y -4-C₆H₄-CH₃), llevando a la obtención de 6 nuevos compuestos isoestructurales: **[(μ-H)Ru₃(CO)₇(μ-(C₆R'₅)₂P(CH₂)₂P(C₆R'₅)₂)(μ₃-η²-(⊥)-C₂R)]** [R = -2,4,5-C₆H₂(CH₃)₃ (**6a-7a**), -2,5-C₆H₃(CH₃)₂ (**6b-7b**) y -4-C₆H₄CH₃ (**6c-7c**)].

Se propone en estos compuestos, que el fragmento orgánico se coordine a través de los átomos de carbono del alquino mediante la ruptura del enlace C-H quedando coordinado el acetiluro de manera perpendicular sobre uno de los enlaces metálicos Ru–Ru, perdiendo su hibridación del tipo *sp* y formando enlaces del tipo σ y π hacia los 3 centros metálicos, así como la formación de un hidruro puente sobre el mismo enlace metálico al que se encuentra perpendicular el fragmento orgánico y que tiene a los grupos fosfino en el enlace metálico adyacente.

Los compuestos se caracterizaron por espectroscopía de IR, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y cuando fue posible por difracción de rayos-X de monocristal y espectrometría de masas de alta resolución.

4.2. Caracterización por IR de los compuestos 6a-6c y 7a-7c.

En los espectros de IR de los compuestos **6a-6c** y **7a-7c** se observaron bandas de vibración del enlace C–O en la zona de 2075-1923 cm^{-1} las cuales pertenecen a los grupos CO terminales, el desplazamiento de estas bandas depende de las características de la fosfina involucrada; por lo que los compuestos **6a-6c** que corresponden a la fosfina fluorada, sus bandas de vibración del enlace C–O aparecen a frecuencias mayores, esto debido a que el metal tiene menos densidad electrónica que retrodonar ya que ésta es atraída por la fosfina, puesto que los átomos de flúor son fuertemente electroattractores, hecho que influye para que el orden de enlace C–O aumente y por lo tanto que requiera de mayor energía para vibrar.

Tabla 4.1. Bandas de vibración en la región carbonílica para los compuestos **6a-6c** y **7a-7c**.

Compuesto	IR $\bar{\nu}$ (cm^{-1})*
6a	2075 (f), 2017 (mf), 1992 (h), 1973 (m), 1949 (d).
7a	2056 (mf), 1992 (mf), 1942 (f), 1923 (m).
6b	2073 (f), 2014 (mf), 1993 (h), 1971 (m), 1945 (d).
7b	2058 (f), 2000 (mf), 1944 (m), 1925 (d).
6c	2078 (f), 2021 (mf), 1997 (h), 1976 (d), 1951 (md).
7c	2059 (f), 1998 (mf), 1943 (m), 1924 (h).

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

4.3. Caracterización por masas de alta resolución de los compuestos 6a-6c y 7a-7c.

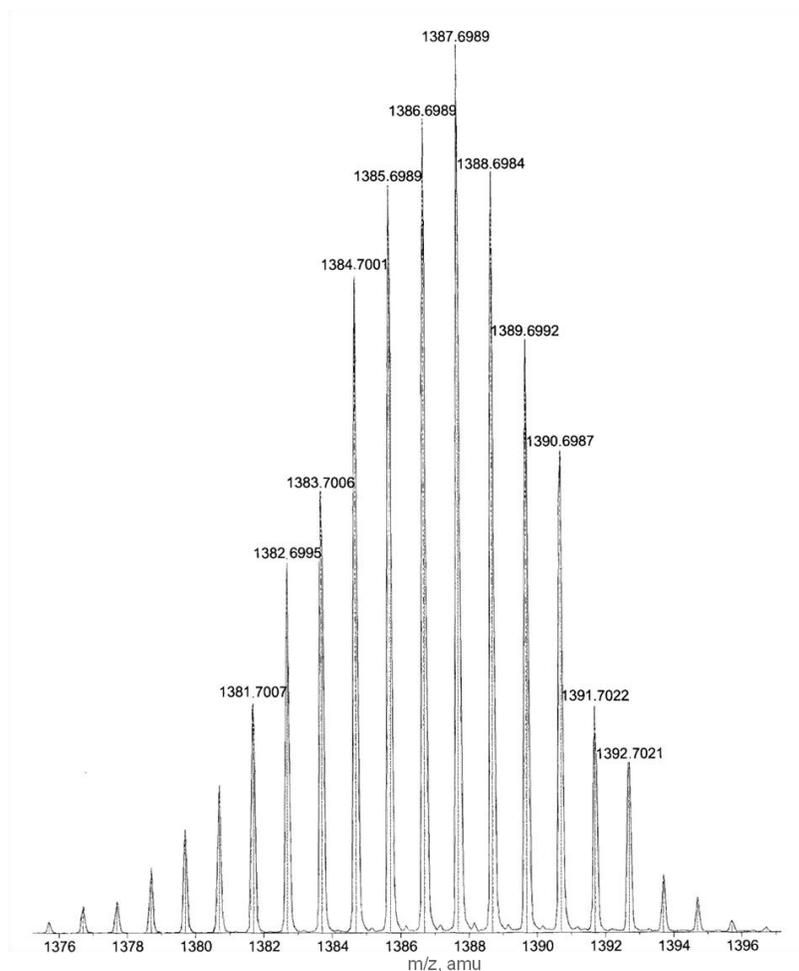


Figura 4.1. Espectro de masas de alta resolución del compuesto **6b**.

La espectrometría de masas de alta resolución permitió confirmar la fórmula molecular de 4 compuestos: para el compuesto **6a** se encontró el pico base del ion $[M+H]^+$ calculado en 1402.7109 y el experimental de +1402.7110 el cual coincide para la fórmula ($C_{44}H_{15}O_7F_{20}P_2Ru_3$) con una tolerancia de +3.0000 y un error de 0.0278 ppm; para el compuesto **7a** presenta un valor del ión molecular $[M+H]^+$ calculado de 1044.9139 y uno encontrado de +1044.9153 el cual ajusta para la fórmula ($C_{44}H_{37}O_7P_2Ru_3$) con una tolerancia de +3.0000 y un error de 1.2922 ppm; para el compuesto **6b** se encontró el pico base $[M+H]^+$ con un valor calculado de

1388.6953 y un experimental de +1388.6984 amu correspondiente a la fórmula ($C_{43}H_{13}O_7F_{20}P_2Ru_3$) con una tolerancia de +3.0000 y un error del 2.2244 ppm, el cual se puede observar a modo de ejemplo en la figura 4.1. Para el compuesto **7b** se observa un valor del ión molecular $[M+H]^-$ calculado de 1074.8892 y uno encontrado de +1074.8898 el cual ajusta para la fórmula ($C_{44}H_{35}O_9P_2Ru_3$) que se propone este conformada por ($C_{43}H_{33}O_7P_2Ru_3$, CO y H_2O) con una tolerancia de +5.0000 y un error de 0.5339 ppm.

En lo que respecta al compuesto **6c** el pico base $[M+H]^-$ presentó un valor calculado de 1376.6942 y un experimental de +1376.6950 amu el cual aplica para la fórmula ($C_{42}H_{13}O_7F_{20}P_2Ru_3$) con una tolerancia de +1.0000 y un error del 0.5711 ppm; y para el compuesto **7c** el valor del ión molecular $[M+H]^-$ calculado de 1060.8735 y uno encontrado de +1060.8759 correspondiente a la fórmula ($C_{43}H_{33}O_9P_2Ru_3$) que se propone este conformada por ($C_{42}H_{31}O_7P_2Ru_3$, CO y H_2O) con una tolerancia de +5.0000 y un error de 2.3240 ppm; de acuerdo al tipo de patrón isotópico observado, se puede decir que éste es representativo de una geometría trigonal formada por los átomos de rutenio de cada compuesto.

4.4. Caracterización por RMN de 1H , ^{19}F , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ de los compuestos **6a** y **7a**.

En los espectros de RMN de 1H de los compuestos isoestructurales **6a** y **7a**, se observa en la zona de los aromáticos 2 señales simples que corresponden a los hidrógenos del grupo fenilo del acetiluro coordinado, así como un juego de señales múltiples pertenecientes a los sustituyentes fenilo de la fosfina dppe (en el caso del compuesto **7a**), a frecuencias bajas en la zona de los alquilos dos señales múltiples correspondientes a los grupos metileno del grupo fosfina debidas al acoplamiento de los protones no equivalentes entre ellos y con el átomo de fósforo vecino; así como tres señales simples que corresponden a los

grupos metilo del anillo aromático del acetiluro. A frecuencias bajas, alrededor de -20 ppm, se encuentra una señal del tipo AXY la cual presenta constantes de acoplamiento a dos y tres enlaces con los átomos de fósforo (tabla 4.2). En esta zona de los hidruros metálicos, se puede observar que en el compuesto **6a** el hidruro se encuentra a frecuencias menores (-20.21 ppm) con respecto al hidruro del compuesto **7a** (-19.62 ppm), hecho que también se atribuye a la electronegatividad de los sustituyentes de la fosfina usada, ya que la fosfina *dfppe* provoca una menor densidad electrónica en la esfera de coordinación metálica, lo que hace que el hidruro se encuentre más protegido [20, 73] y que también las constantes de acoplamiento tengan mayor magnitud de interacción entre los núcleos de H y P.

Tabla 4.2. Datos de RMN de ^1H de los compuestos análogos **6a** y **7a**.

6a	7a
6.98 (s, 1H, H3)	7.91 (m, 1H, H _p)
6.67 (s, 1H, H6)	7.71 (m, 1H, H _p)
2.97 (m, 2H, CH ₂)	7.44 (m, 8H, H _{o/m})
2.55 (s, 3H, CH ₃ 2')	7.36 (m, 8H, H _{o/m})
2.21 (s, 3H, CH ₃ 4')	6.73 (s, 1H, H3)
2.06 (s, 3H, CH ₃ 5')	6.59 (m, 1H, H _p)
1.95 (m, 2H, CH ₂)	6.48 (m, 1H, H _p)
-20.21 (AXY, 1H, M-H)	6.36 (s, 1H, H6)
$^2J_{\text{H-P}}^1 = 46.6 \text{ Hz}$	2.62 (s, 3H, CH ₃ 2')
$^3J_{\text{H-P}}^1 = 2.1 \text{ Hz}$	2.30 (m, 2H, CH ₂)
	2.07 (s, 3H, CH ₃ 4')
	1.76 (s, 3H, CH ₃ 5')
	1.67 (m, 2H, CH ₂)
	-19.62 (AXY, 1H, M-H)
	$^2J_{\text{H-P}}^1 = 30.6 \text{ Hz}$
	$^3J_{\text{H-P}}^1 = 1.8 \text{ Hz}$

Para llevar a cabo la asignación inequívoca de los protones del acetiluro, se llevaron a cabo experimentos en 2D NOESY (^1H - ^1H). El experimento realizado

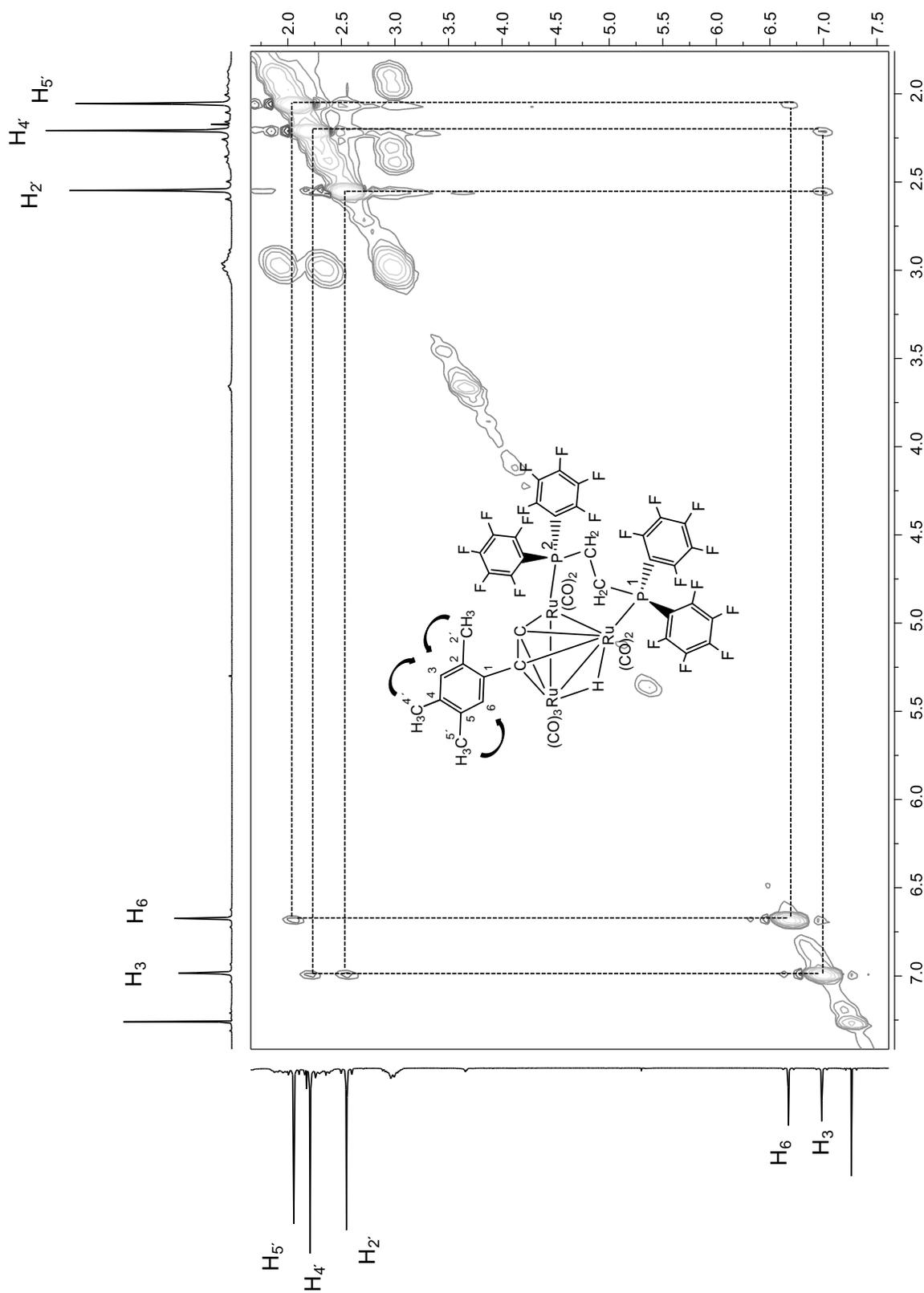


Figura 4.2. Espectro NOESY ¹H-¹H de **6a** en CDCl₃ a 25°

para el compuesto **6a** se muestra en la figura 4.2, en donde se puede observar que las señales de los metilos H2' y H4' presentan correlación con la señal en 6.98 ppm, por lo que se asignó al H3. Mientras que al observarse una correlación entre el metilo H5' y la señal en 6.67 ppm ésta se asignó al H6.

El espectro de ^{19}F para el compuesto **6a**, mediante comparación con la materia prima $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dfppe})]$, se dedujo la presencia de 4 anillos aromáticos fluorados. Los átomos de flúor en anillos aromáticos aparecen en desplazamientos específicos dependiendo de su posición en el anillo aromático; los F en posición *orto* aparecen a frecuencia mayores, seguidos de los *para* y finalmente de los *meta*. Esta tendencia ya se ha observado en compuestos reportados en la literatura, como por ejemplo: $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\eta^1\text{-C}_6\text{F}_5)\{\mu_2\text{-(C}_6\text{F}_5)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P(C}_6\text{F}_5)_2\}]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})\{\mu_2\text{-(C}_6\text{F}_5)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P(C}_6\text{F}_5)_2\}]$ [76, 77].

En este caso, en la zona de los átomos de flúor *orto* se observan 4 grupos de señales y cada uno de ellos integra para dos átomos de F, con un δ de -127.2, -127.6, -130.4 y -132.0 ppm con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{Fo}-\text{Fm}}^{19} = 17.3$ Hz; a frecuencias menores se encuentran 4 grupos de señales triples en -143.8, -145.1, -148.8 y -149.7 ppm correspondientes a los átomos de flúor *para* con una $^3J_{\text{Fp}-\text{Fm}}^{19} = 23.0$ Hz, y por último 2 señales anchas en -158.2 y -158.6 ppm asignadas a los F-*meta*. El que los anillos involucrados sean diferentes se atribuye a la alta asimetría que tiene el compuesto por los diferentes ligantes coordinados experimentando así diferentes ambientes químicos.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **6a** y **7a** se observaron 2 señales simples en cada caso, lo que corrobora la pérdida de la simetría en la difosfina debida a la coordinación del acetiluro; en el caso del compuesto **6a** sus δ aparecen en 26.5 y 22.6 ppm asignados como P1 y P2 (ver estructura de la figura 4.3), respectivamente; para el compuesto no fluorado **7a** sus δ son de 56.3 y 45.8

ppm etiquetados como P2 y P1, respectivamente, en donde ambos compuestos mantienen posiciones relativas con respecto al hidruro y al acetiluro. Estas señales se asignaron inequívocamente al realizar el experimento ^{31}P , en donde se observó una señal doble que corresponde al átomo de fósforo vecino al hidruro metálico. Al comparar valores de δ entre estos isómeros, se puede observar que de acuerdo a lo descrito en la literatura, cuando el ángulo de Tolman "PX₃" es menor (compuesto **6a**, ya que según ésta teoría, tiene sustituyentes electronegativos que inducen a cerrar el ángulo de la fosfina, sin importar el impedimento estérico de los anillos aromáticos presentes) su δ se encontrará a frecuencias menores y aquellos ligantes con mayor ángulo de Tolman sus δ serán mayores (compuesto **7a**) [75, 78, 79].

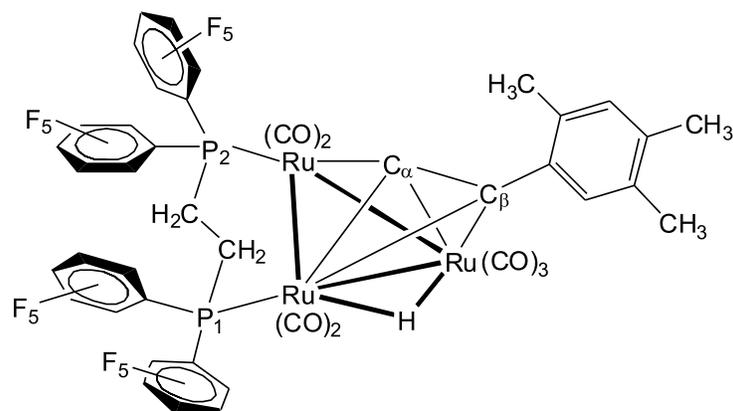


Figura 4.3. Estructura del compuesto **6a**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6a**, se tienen a frecuencias altas las señales en 204.6, 202.8, 198.7, 198.1, 195.1, 189.9 y 187.4 ppm que se asignaron a los 7 distintos grupos CO presentes en los centros metálicos; posteriormente, se identificaron a las señales correspondientes al fragmento acetiluro y al ligante fosfina; las señales en 172.9 y 91.9 ppm se propone que pertenezcan a los C_α y C_β, respectivamente; posteriormente 8 señales múltiples de menor intensidad entre 149.7 ppm y 136.8 ppm pertenecientes a los carbonos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* de los fenilos fluorados de la fosfina; así como 6 señales entre 133.0 y 129.0 ppm correspondientes a los carbonos del anillo aromático del

acetiluro. A frecuencias menores 3 señales simples correspondientes a los metilos del anillo del acetiluro y 2 señales dobles para los grupos metileno de la fosfina, esto debido a que cada átomo de C en el metileno tiene un ambiente químico diferente y cada uno presenta acoplamiento con el átomo de fósforo. Por lo que respecta al compuesto **7a** sus δ de ^{13}C se resumen en la tabla 4.3, en la cual se colocan también, los datos del compuesto isoestructural fluorado, Se puede observar que la presencia de átomos electroattractores en la fosfina ejercen desprotección sobre cada átomo de carbono desplazándolos a frecuencias mayores.

Para llevar a cabo la asignación inequívoca del compuesto **6a**, se realizó el experimento heteronuclear en 2D HMQC (^1H - ^{13}C), en el cual se observan correlaciones a un enlace C–H; en la zona de los aromáticos, la señal de H3 correlaciona con la señal de ^{13}C en 134.3 ppm etiquetada como C3 y la señal H6 correlaciona con la señal en 136.4 por lo que se etiqueta como C6; y en la zona de los alquilos, las señales de H2', H4' y H5' en ^1H correlacionan con las señales en 21.2, 19.2 y 18.9 ppm, por lo que en principio se asignan a los carbonos 2', 4' y 5', respectivamente.

Una vez asignados los carbonos de tipo C-H, se realizó el experimento 2D HMBC (^1H - ^{13}C) para asignar a los átomos de carbono cuaternarios, en la figura 4.4 se muestra una ampliación en la zona de los aromáticos en el eje de ^{13}C , en el cual se encontraron correlaciones de 2 a 3 enlaces; en donde la señal del H2' correlaciona con la señal de ^{13}C en 137.0 ppm asignada para C1; posteriormente las señales de H4' y H5' correlacionan con la señal en 136.4 ppm de C6, ya que este se encuentra a 3 y 4 enlaces de distancia respectivamente, por lo que se confirma la asignación del átomo C6; la señal de H5' correlaciona con otras 2 señales en ^{13}C en 134.3 y 131.9 ppm, de las cuales la primera se asigna al C3 ya que se encuentra a 4 enlaces de H5' y la segunda corresponde al C4 puesto que

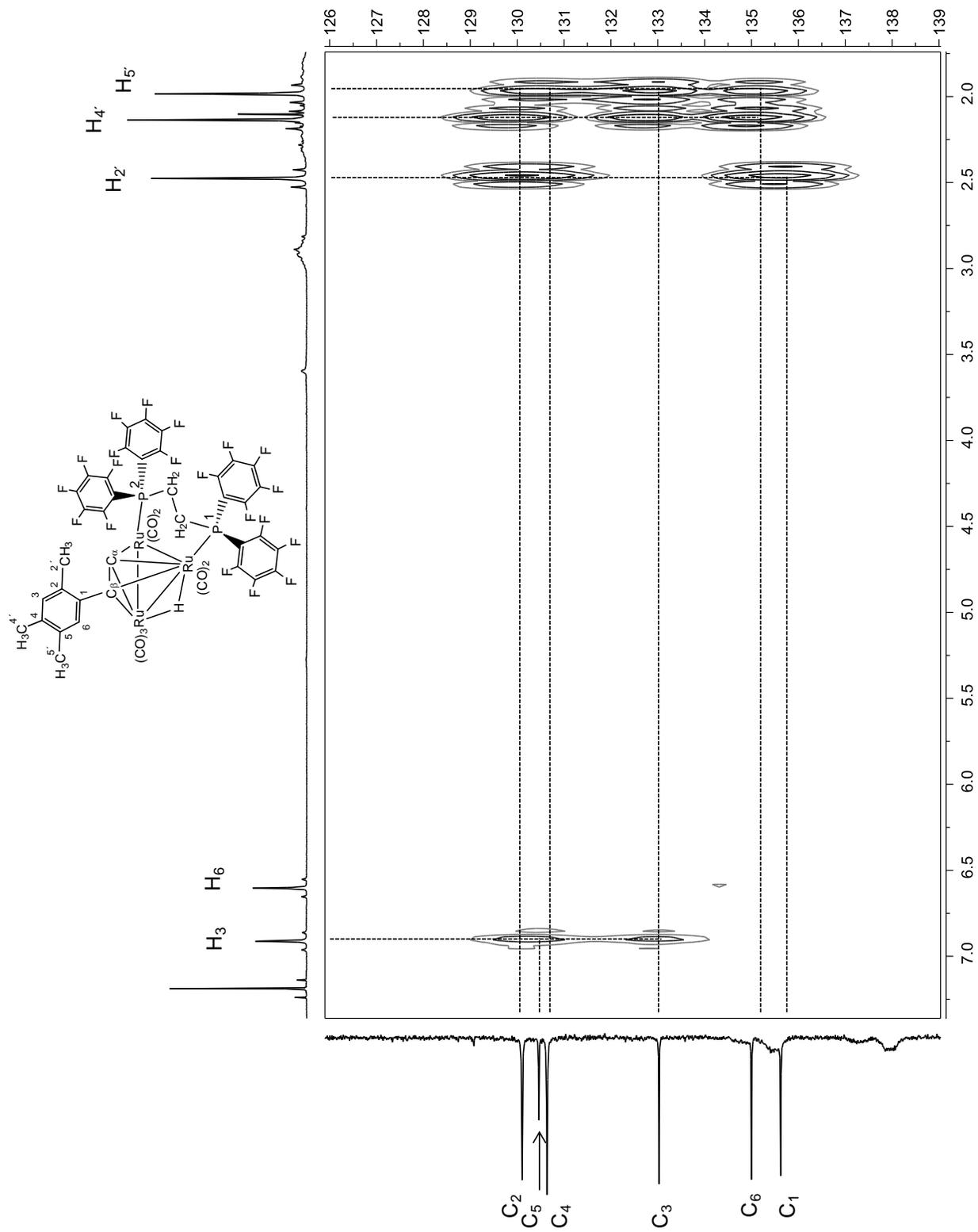


Figura 4.4. Espectro HMBC ^1H - ^{13}C de **6a** a 25°

correlaciona a 3 enlaces de H5'; la señal de H3 correlaciona a 3 enlaces con la señal en 131.3 ppm de C5; por otro lado, la señal de H6 correlaciona a 3 enlaces con la señal del C β y por último las correlaciones de las señales de H2' y H4' con la señal de ^{13}C en 131.7 ppm la cual se asigna para el C2.

Tabla 4.3. Datos de RMN de ^{13}C (ppm) y J (Hz) de los compuestos análogos **6a** y **7a**.

6a		7a	
204.6 (a, 1C, CO)	137.0 (s, 1C, C(1))	208.2 (d, 1C, CO)	133.1 (s, 1C, C(5))
202.8 (a, 1C, CO)	136.8 (m, 4C, C $_m$)	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 12.3$	132.6 (d, 1C, C $_i$)
198.7 (a, 1C, CO)	136.4 (s, 1C, C(6))	203.9 (d, 1C, CO)	$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 48.3$
198.1 (a, 1C, CO)	134.3 (s, 1C, C(3))	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 7.2$	131.4 (d, 1C, C $_p$)
195.1 (a, 1C, CO)	131.9 (s, 1C, C(4))	201.4 (s, a, 1C, CO)	131.1 (d, 1C, C $_p$)
189.9 (a, 1C, CO)	131.3 (s, 1C, C(5))	200.6 (d, 1C, CO)	130.6 (s, 1C, C(3))
187.4 (a, 1C, CO)	131.7 (s, 1C, C(2))	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 8.6$	130.0 (d, 2C, C $_m$)
172.9 (s, 1C, C $_{\alpha}$)	91.9 (s, 1C, C $_{\beta}$)	198.1 (d, 1C, CO)	$^3\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 9.4$
149.7 (m, 4C, C $_o$)	27.2 (d, 1C, CH $_2$)	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 12.3$	129.7 (d, 1C, C $_p$)
147.2 (m, 4C, C $_o$)	$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 29.6$	192.3 (a, 1C, CO)	129.1 (d, 2C, C $_o$)
146.1 (m, 2C, C $_p$)	24.3 (d, 1C, CH $_2$)	189.8 (a, 1C, CO)	$^3\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 10.1$
143.7 (m, 2C, C $_p$)	$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 24.6$	169.6 (s, 1C, C $_{\alpha}$)	128.9 (d, 2C, C $_o$)
141.3 (m, 2C, C $_i$)	21.2 (s, 1C, C(2'))	139.4 (d, 1C, C $_i$)	$^3\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 8.2$
139.4 (m, 4C, C $_m$)	19.2 (s, 1C, C(4'))	$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 48.3$	128.5 (d, 2C, C $_m$)
138.8 (m, 2C, C $_i$)	18.9 (s, 1C, C(5'))	136.9 (d, 1C, C $_i$)	$^3\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 9.8$
		$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 48.9$	128.2 (s, 1C, C $_p$)
		135.1 (d, 2C, C $_o$)	127.6 (d, 2C, C $_m$)
		$^2\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 12.9$	$^3\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 9.0$
		134.9 (s, 1C, C(2))	92.0 (s, 1C, C $_{\beta}$)
		134.7 (s, 1C, C(4))	25.8 (d, 1C, CH $_2$)
		134.2 (d, 1C, C $_i$)	$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 25.2$
		$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 50.7$	22.5 (s, 1C, C(2'))
		133.9 (d, 4C, C $_o$)	21.5 (d, 1C, CH $_2$)
		$^2\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 11.0$	$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 28.6$
		133.7 (s, 1C, C(6))	19.4 (s, 1C, C(4'))
		133.2 (s, 1C, C(1))	19.1 (s, 1C, C(5'))

4.5. Caracterización por RMN de ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **6b** y **7b**.

En el espectro de RMN de ^1H de los compuestos **6b** y **7b**; se observa el grupo de señales correspondientes al fragmento orgánico, y el grupo de señales correspondientes a la fosfina involucrada en cada caso.

Para fines prácticos se describirá la caracterización espectroscópica completa del compuesto **7b**. En el espectro de ^1H de este compuesto, en la zona de los aromáticos se encuentran dos grupos de señales, en el primero se encuentran dos señales dobles y una simple en 6.92, 6.61 y 6.48 ppm, las cuales se propone que correspondan a los hidrógenos H4, H3 y H6 del anillo aromático del acetiluro; el segundo grupo pertenece a los protones de los sustituyentes fenilo de la fosfina, observándose señales múltiples en 7.99, 7.80, 7.52, 7.46, 6.78 y 6.69 ppm, que, de acuerdo con experimentos en 2D, cada par de señales en orden descendente corresponde a los átomos de hidrógeno posicionados en *orto*, *meta* y *para*, como se muestra en la tabla 4.4. A frecuencias menores se encuentran dos señales simples en 2.73 y 2.94 ppm que integran para 3 hidrógenos cada una, las cuales pertenecen a los sustituyentes metilo del anillo aromático del acetiluro; así como dos señales múltiples en 2.38 y 1.78 ppm pertenecientes a los grupos metileno de la fosfina, multiplicidad que es debida al acoplamiento que presenta cada átomo de protón con el átomo de fósforo vecino a él.

En la zona de los hidruros metálicos se encuentra una señal del tipo AX Y que integra para un hidrógeno con constantes de acoplamiento de $^2\text{J}_{\text{H-P}}^{1-31} = 30.6$ Hz y $^3\text{J}_{\text{H-P}}^{1-31} = 1.6$ Hz, las magnitudes de estos acoplamientos presentan una diferencia significativa que depende del sustituyente fluorado, por lo que el acoplamiento entre los átomos H–P del compuesto no fluorado **7b** son menores con respecto a las del compuesto fluorado **6b** ($^2\text{J}_{\text{H-P}}^{1-31} = 46.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-P}}^{1-31} = 2.1$ Hz),

ya que el carácter electrotractor de los sustituyentes de la fosfina hacen que la interacción de estos núcleos sea mayor.

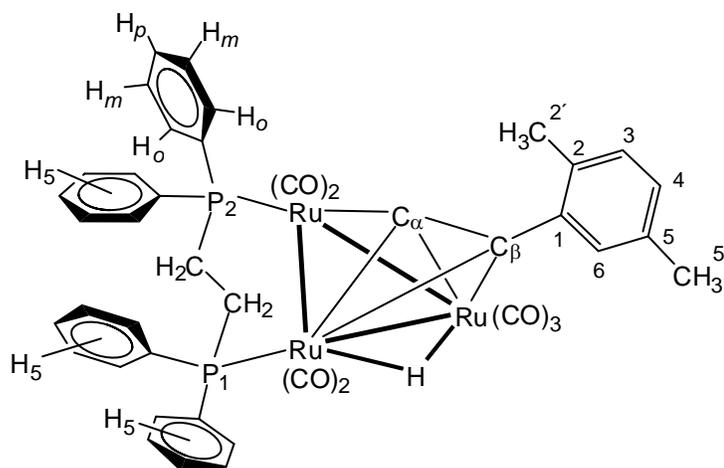


Figura 4.5. Estructura del compuesto **7b** que muestra la asignación de sus átomos.

Tabla 4.4. Datos de RMN de ^1H en CDCl_3 de los compuestos análogos **6b** y **7b**.

6b	7b
7.09 (d, 1H, H4)	7.99 (m, 1H, H _p)
6.89 (d, 1H, H3)	7.80 (m, 1H, H _p)
$^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.8$ Hz	7.52 (m, 8H, H _{o/m})
6.73 (s, 1H, H6)	7.46 (m, 8H, H _{o/m})
2.98 (m, 2H, CH ₂)	6.92 (d, 1H, H4)
2.58 (s, 3H, CH ₃ 5')	6.78 (m, 1H, H _p)
2.14 (s, 3H, CH ₃ 2')	6.69 (m, 1H, H _p)
1.99 (m, 2H, CH ₂)	6.61 (d, 1H, H3)
-20.24 (AXY, 1H, M-H)	$^3J_{^1\text{H}-^1\text{H}} = 8.0$ Hz
$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 46.5$ Hz	6.48 (s, 1H, H6)
$^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 2.1$ Hz	2.73 (s, 3H, CH ₃ 5')
	2.38 (m, 2H, CH ₂)
	1.94 (s, 3H, CH ₃ 2')
	1.78 (m, 2H, CH ₂)
	-19.56 (AX, 1H, M-H)
	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 30.6$ Hz
	$^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 1.6$ Hz

Para llevar a cabo la asignación inequívoca de los protones, se realizó el experimento en 2D NOESY (^1H - ^1H) en donde la señal simple de H6 correlaciona a través del espacio con la señal en ^1H en 1.94 ppm por lo que se asigna para H2' ya que este es el grupo metilo más cercano; por lo tanto se puede decir que la señal en la zona de los alquilos a frecuencias mayores pertenece al metilo restante etiquetado como H5' y esta correlaciona con la señal doble en 6.92 ppm por lo que se asigna al hidrógeno H4 puesto que se encuentra más cercano a este grupo; y en principio la señal doble en 6.61 ppm pertenece al hidrógeno etiquetado como H3. Por otro lado, se realizó el experimento COSY (^1H - ^1H), en donde se identificaron a las señales de los protones de los fenilos de la fosfina que se encuentran acoplados, por lo que se puede decir que en la zona de los aromáticos las señales en 7.99 y 7.80 correlacionan con las señales en 6.78 y 6.69 ppm y que estas a su vez correlacionan con las señales en 7.52 y 7.46 ppm, por lo tanto las señales que se encuentran a frecuencias menores que correlacionan con dos distintos tipos de señales se asignan a como H_m y que las señales a frecuencias mayores corresponden a H_o y las señales en frecuencias intermedias corresponden a los H_p .

Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{31}P se observaron dos señales en 26.2 (s) y 22.7 (d) ppm para **6b** y 56.3 (s) y 45.7 (d) ppm para **7b**, las cuales se asignaron de acuerdo a la multiplicidad observada, para el caso del compuesto **7b** la señal encontrada a frecuencias menores al presentar una multiplicidad doble, debida a que el átomo de fósforo se está acoplando a 2 enlaces con el hidruro, se asigna como P1, tal como se observa en la figura 4.6.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **7b**, se encontraron las señales pertenecientes al fragmento orgánico y a la fosfina, las cuales fueron identificadas con ayuda de experimentos heteronucleares en 2D del tipo HETCOR y HMBC (^1H - ^{13}C). Se propone que las señales en 139.3, 136.7, 135.1, 133.8, 129.1, 128.9, 128.5 y 127.5 ppm clasificadas en 4 pares pertenezcan a los C_i , C_o , C_p y C_m , del grupo

fosfina de acuerdo al valor de las constantes de acoplamiento con fósforo que presentan $^1J_{C-P}^{13-31} = 47.0$, $^2J_{C-P}^{13-31} = 13.0$, $^4J_{C-P}^{13-31} = 3.4$ y $^3J_{C-P}^{13-31} = 9.9$ Hz, respectivamente. Los grupos metileno de la fosfina se encuentran a frecuencias menores como 2 señales dobles en 25.7 y 21.4 ppm con una $^1J_{C-P}^{13-31} = 25.0$ Hz.

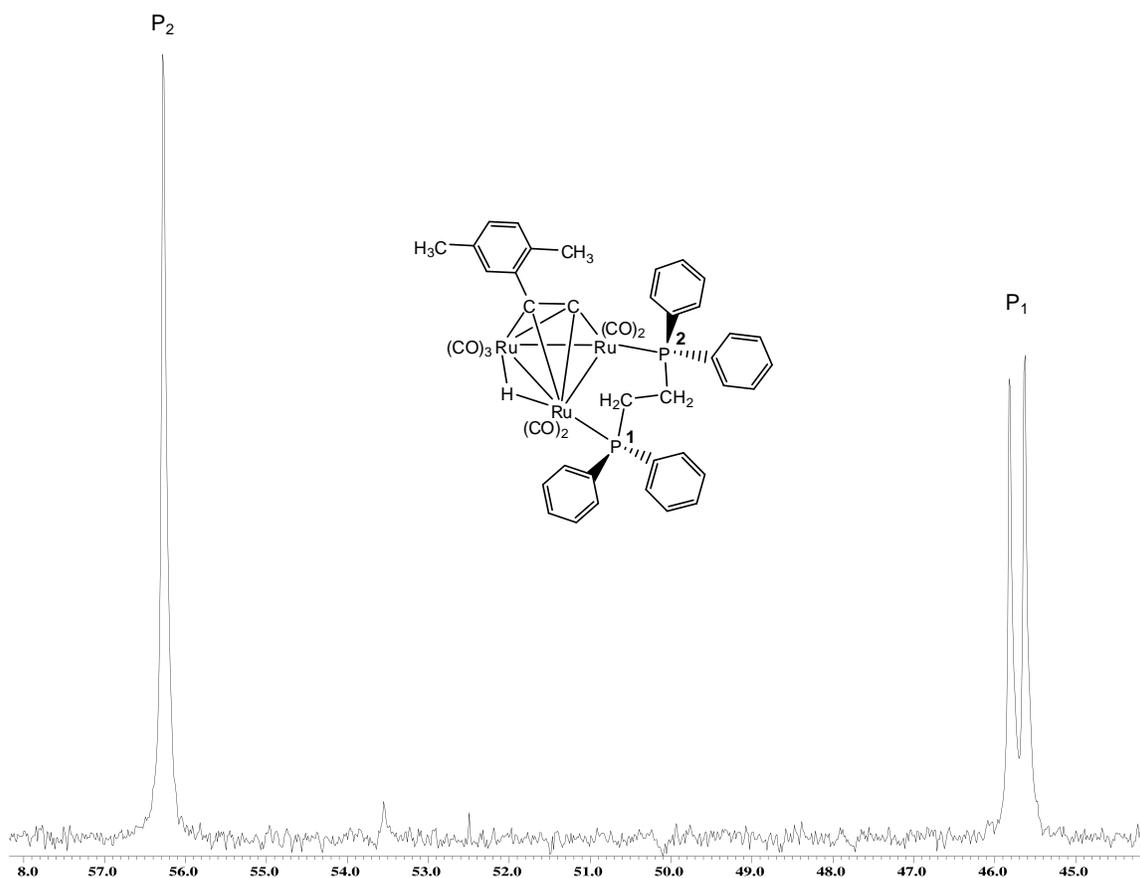


Figura 4.6. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **7b** en CDCl_3 a 25° .

Lo anterior es corroborado con el experimento HETCOR ya que la señal de H_o correlaciona con las señales en 135.1 y 133.8 ppm; la señal de H_p correlaciona con las señales en 129.1 y 128.9 ppm y la señal de H_m correlaciona con las señales en 128.5 y 127.5 ppm. En este mismo experimento en la zona de las señales del anillo aromático del acetiluro, la señal de H4 correlaciona con la señal en 129.0 ppm la que se asigna como C4, la señal de H3 correlaciona con la señal en 128.7 ppm perteneciente a C3, la señal del H6 correlaciona con la señal en 132.3 ppm para C6. A frecuencias menores en la zona de los alquilos, la señal de

H5' correlaciona con la señal en 20.8 ppm por lo que se asigna como C5', la señal de H2' correlaciona con la señal en 14.2 ppm correspondiente a C2'.

Tabla 4.5. Datos de RMN de ^{13}C (ppm) y J (Hz) de los compuestos análogos **6b** y **7b**.

6b		7b	
204.5 (a, 1C, CO)	136.9 (m, 4C, C _m)	208.1 (d, 1C, CO)	132.3 (s, 1C, C(6))
202.7 (a, 1C, CO)	136.6 (s, 1C, C(5))	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 10.3$	131.4 (s, 1C, C _p)
198.6 (a, 1C, CO)	135.8 (s, 1C, C(1))	203.9 (d, 1C, CO)	131.2 (d, 1C, C _p)
198.2 (a, 1C, CO)	134.6 (s, 1C, C(2))	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 8.7$	$^4\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 1.8$
194.9 (a, 1C, CO)	131.2 (s, 1C, C(6))	201.3 (a, 1C, CO)	130.0 (d, 2C, C _m)
189.7 (a, 1C, CO)	130.0 (s, 1C, C(3))	200.5 (d, 1C, CO)	$^3\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 10.0$
187.3 (a, 1C, CO)	128.0 (s, 1C, C(4))	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 9.9$	129.8 (d, 1C, C _p)
173.3 (s, 1C, C _α)	91.7 (s, 1C, C _β)	198.1 (d, 1C, CO)	$^4\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 2.3$
149.6 (m, 4C, C _o)	27.2 (d, 1C, CH ₂)	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 11.7$	129.1 (d, 2C, C _m)
147.1 (m, 4C, C _o)	$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 29.7$	192.3 (a, 1C, CO)	$^3\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 9.9$
146.1 (m, 2C, C _p)	24.4 (d, 1C, CH ₂)	189.7 (a, 1C, CO)	129.1 (s, 1C, C _p)
143.8 (m, 2C, C _p)	$^1\text{J}_{\text{C}-}^{31}\text{P} = 23.3$	170.0 (s, 1C, C _α)	129.0 (s, 1C, C(4))
141.4 (m, 2C, C _i)	21.4 (s, 1C, C(5'))	139.3 (d, 1C, C _i)	128.8 (d, 2C, C _o)
139.4 (m, 4C, C _m)	20.5 (s, 1C, C(2'))	$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 47.2$	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 12.8$
138.8 (m, 2C, C _i)		136.8 (d, 1C, C _i)	128.7 (d, 2C, C _o)
		$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 47.6$	$^3\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 12.1$
		136.0 (s, 1C, C(1))	128.5 (d, 2C, C _m)
		135.2 (s, 1C, C(2))	$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 10.5$
		135.1 (d, 2C, C _o)	127.6 (d, 2C, C _m)
		$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 13.1$	$^3\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 9.9$
		134.5 (d, 1C, C _i)	127.1 (s, 1C, C(3))
		$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 42.3$	91.8 (s, 1C, C _β)
		134.5 (s, 1C, C(5))	25.7 (d, 1C, CH ₂)
		133.9 (d, 2C, C _o)	$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 26.9$
		$^2\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 11.1$	21.4 (d, 1C, CH ₂)
		132.5 (d, 1C, C _i)	$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 25.0$
		$^1\text{J}_{\text{H}-}^{31}\text{P} = 48.0$	20.8 (s, 1C, C(5'))
			14.2 (s, 1C, C(2'))

La asignación inequívoca de los átomos de carbono cuaternarios se llevó a cabo mediante el experimento HMBC; en donde se observó la correlación de H3 en ^1H con la señal de ^{13}C en 136.0 ppm, lo que permite asignarlo como C1 ya que se encuentra a 3 enlaces de H3; la correlación entre la señal de H2' con la señal en 135.2 ppm la cual se asigna para C2 ya que se encuentra a 2 enlaces de distancia; así como la correlación entre la señal de H5' con la señal ya asignada de C6 y con la señal en 134.5 ppm la cual pertenece al átomo etiquetado como C5. Por último la señal de H6 que correlaciona con la señal en 91.8 ppm perteneciente al C_β ya que se encuentra a 3 enlaces de distancia. Al igual que en los compuestos **6a-7a** el δ de los átomos de carbono se ve afectado de acuerdo al ligante difosfina utilizado, por lo que los δ del compuesto **6b** (colocados en la parte experimental) se encuentran ligeramente desplazados a frecuencias mayores. Por otro lado, es importante mencionar que también se identificaron a los 7 grupos carbonilo de cada especie, los cuales se encontraron a frecuencias altas en 208.1, 203.9, 201.3, 200.5, 198.1, 192.3 y 189.7 ppm, por lo que cada uno se encuentra posicionado de diferente forma en el espacio.

4.5.1. Análisis estructural del compuesto **7b**.

Se obtuvieron los cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos-x de monocristal del compuesto **7b**, en la figura 4.7 se muestra su estructura molecular.

El triángulo formado por los centros metálicos es asimétrico [$\text{Ru}(1)\text{--Ru}(2)=2.8086(7)$, $\text{Ru}(2)\text{--Ru}(3)=2.7879(7)$ y $\text{Ru}(3)\text{--Ru}(1)=2.8484(6)$ Å], tabla 4.6; ya que el cúmulo presenta un hidruro puente a los átomos metálicos, en donde los enlaces Ru–Ru que tienen ligantes puente son los más largos [$\text{Ru}(1)\text{--Ru}(2)=2.8086(7)$ y $\text{Ru}(1)\text{--Ru}(3)=2.8484(6)$ Å], como resultado de un alargamiento usual del enlace inducido por los ligantes hidruro y fosfina, este alargamiento también ha

sido observado en compuestos estructuralmente similares [80], como lo es en el caso del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{tBu})]$, por lo que el valor de la distancia M-M cuando se encuentra puentado depende de la naturaleza de los 2 grupos puente.

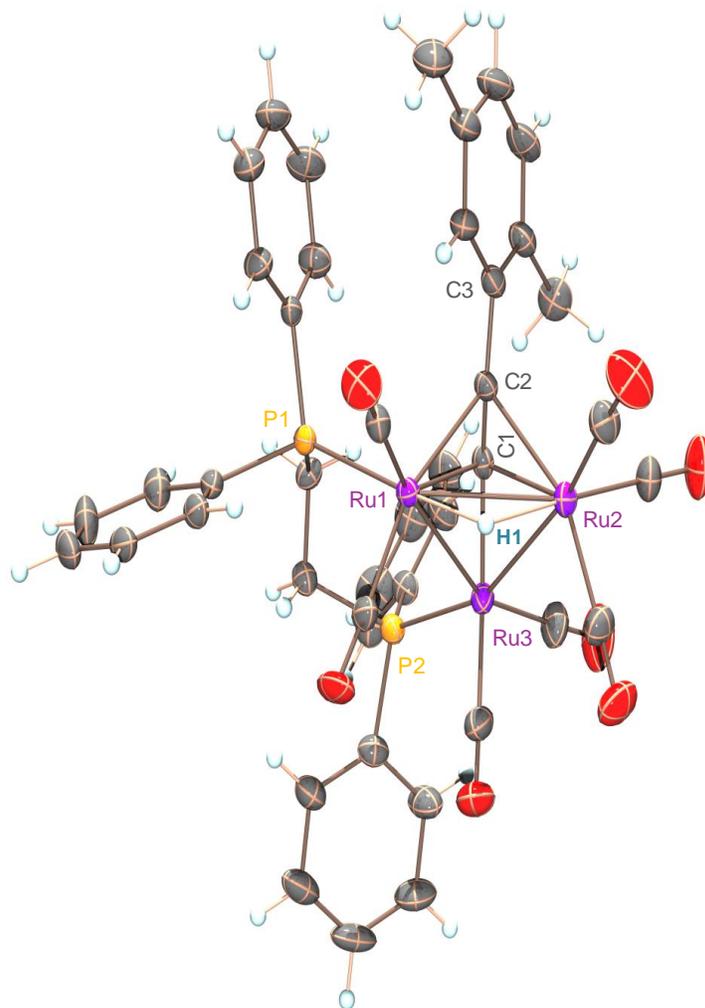


Figura 4.7. Estructura molecular del compuesto **7b**.

Los 7 grupos carbonilo están distribuidos de tal manera que cada átomo Ru(1) y Ru(3) tiene enlazados 2 grupos mientras que Ru(2) tiene 3 grupos CO. La fosfina bidentada se encuentra en una posición pseudoecuatorial en donde los átomos de fósforo se encuentran ligeramente fuera del plano de los centros

metálicos, lo que se corrobora con el ángulo diedro P(1)–Ru(2)–Ru(3)–P(2) con un valor de 15.88(4)°.

El eje que contiene a los átomos C(1) y C(2) del acetiluro se encuentra coordinado de manera perpendicular sobre el enlace Ru(1)-Ru(2), mismo enlace que contiene el hidruro metálico proveniente de la ruptura del enlace H_α–C(1) del antes, alquino terminal, generando la coordinación del acetiluro de manera σ y π sobre los 3 centros metálicos. Como era de esperarse la hibridación de tipo sp del alquino cambia al coordinarse, lo cual se corrobora debido a los valores observados tanto en la distancia del enlace C(1)-C(2) de 1.314 (8) Å, como en el ángulo C(1)-C(2)-C(3) de 143.6 (5)°, mostrados en la tabla 4.6, lo que permite describir una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 de dichos carbonos.

Tabla 4.6. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **7b**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
C(1)-C(2)	1.314(8)	C(1)-C(2)-C(3)	143.6(5)
C(2)-C(3)	1.477(6)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.188(16)
Ru(1)-Ru(2)	2.8086(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.764(16)
Ru(2)-Ru(3)	2.7879(7)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.048(16)
Ru(3)-Ru(1)	2.8484(6)	Ru(3)-C(1)-C(2)	152.9(4)
C(1)-Ru(3)	1.962(6)	Ru(2)-C(1)-C(2)	75.2(4)
C(1)-Ru(2)	2.232(6)	Ru(1)-C(1)-C(2)	74.3(3)
C(1)-Ru(1)	2.214(5)	Ru(1)-Ru(2)-P(1)	143.18 (4)
C(2)-Ru(1)	2.247(5)	Ru(1)-Ru(3)-P(2)	103.06 (4)
C(2)-Ru(2)	2.282(6)	--	--

Los ángulos diedros que involucran a los átomos de fósforo de la fosfina, P(1)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) y P(2)-Ru(3)-Ru(2)-Ru(1) [146.18 (4) y 167.03 (5)°, respectivamente], indican que el átomo P1 se encuentra más cercano en el espacio del fragmento orgánico del acetiluro, hecho que se atribuye a la existencia de una interacción intramolecular π de tipo “*T*” inclinada [81] entre el anillo

aromático del acetileno y uno de los anillos aromáticos de la fosfina con una distancia de 3.859 Å, como se muestra en la figura 4.8, de tal forma que estos quedan posicionados de manera paralela.

Tabla 4.7. Ángulos interlineares e interplanares ($^{\circ}$) de **7b**.

C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)	89.38(3)
C(1)-C(2)/Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	17.36(3)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	122.09(3)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	174.86(3)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)/Ru(1)-Ru(2)-H(1)	141.08(3)

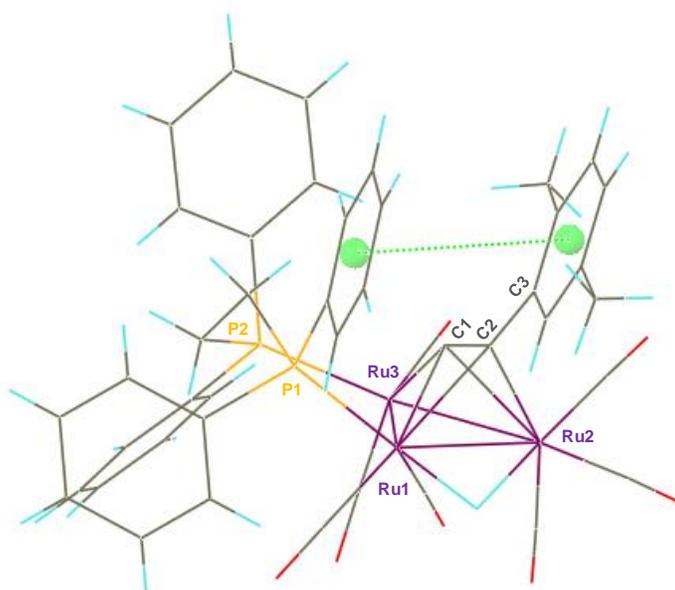


Figura 4.8. Representación de la interacción π del compuesto **7b** entre uno de los anillos aromáticos de la fosfina y del acetiluro.

Al comparar este compuesto **7b** con el compuesto **2b** descrito en el capítulo II y con el compuesto **5b** descrito en el capítulo III, como se muestra en la figura 4.9, se puede apreciar que el enlace C(1)-C(2), tabla 4.8, se alarga ligeramente en los compuestos **5b** y **7b** debido a la influencia que ejercen los sustituyentes $[\text{AuPPH}_3]^+$ y dppe sobre el cúmulo metálico ya que tienden a polarizar la densidad

electrónica hacia ellos haciendo que el carácter de la hibridación en los átomos C(1)-C(2) se favorezca al tipo sp^3 . La distancia del enlace Ru(1)-Ru(2), es ligeramente mayor en el compuesto que tiene coordinado de manera puente el fragmento $[AuPPh_3]^+$ lo que vuelve a corroborar que el impedimento estérico que provoca este fragmento alarga el enlace. Como era de esperarse el compuesto **7b** tiene la distancia del enlace Ru(3)-Ru(1) un poco más larga que en los otros dos compuestos, lo que se atribuye al ángulo de cono de Tolman formado por los sustituyentes que contiene cada átomo de fósforo ejerciendo un impedimento estérico importante.

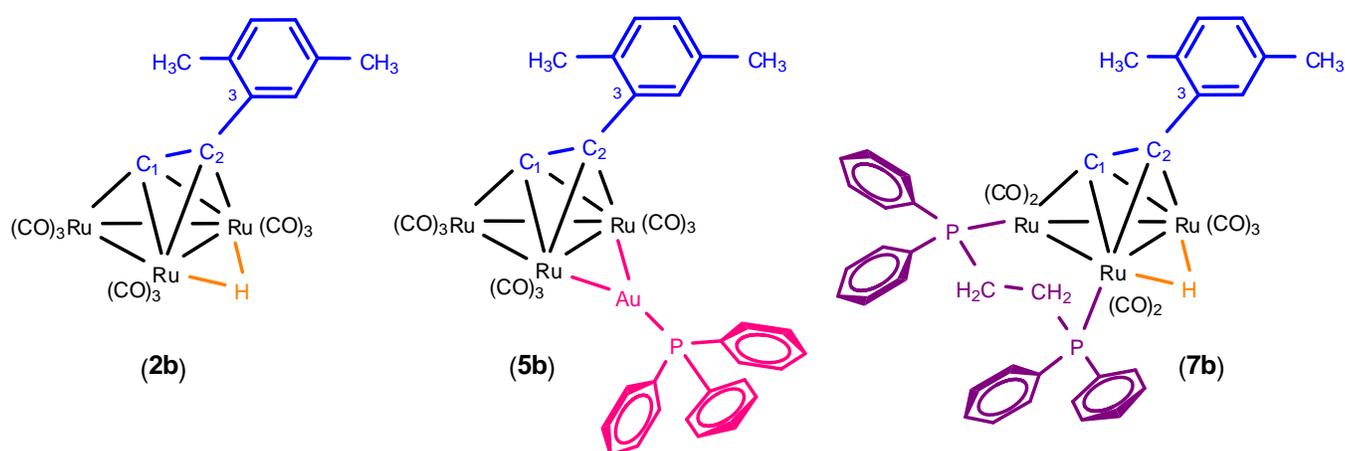


Figura 4.9. Estructura de los compuestos acetiluros perpendiculares **2b**, **5b** y **7b** con diferentes ligantes involucrados en la esfera metálica.

Tabla 4.8. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para **2b**, **5b** y **7b**.

Compuestos	2b	5b	7b
C(1)-C(2)	1.292(8)	1.314(7)	1.314(8)
C(2)-C(3)	1.470(8)	1.461(7)	1.477(6)
Ru(1)-Ru(2)	2.8074(11)	2.8448(6)	2.8086(7)
Ru(2)-Ru(3)	2.8143(11)	2.8138(6)	2.7879(7)
Ru(3)-Ru(1)	2.7827(11)	2.8088(6)	2.8484(6)
C(1)-C(2)-C(3)	145.2(6)	145.5(5)	143.6(5)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.339(17)	59.518(15)	61.188(16)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.21(2)	60.791(15)	59.764(16)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.453(17)	59.691(15)	59.048(16)

En cuanto al ángulo interlinear [C(1)-C(2)/Ru(1)-Ru(2)-Ru(3): 17.94 (3) **2b**, 17.2(3) **5b** y 17.36(3) **7b**] se aprecian ligeros cambios de acuerdo al tipo de ligante presente en la molécula; de tal manera que, en el compuesto **2b** el fragmento orgánico se encuentra más separado del triángulo metálico con respecto a los compuestos **5b** y **7b**, debido al efecto inductivo que produce el fragmento [AuPPh₃]⁺ y el ligante dppe, al polarizar la densidad electrónica hacia ellos y que el fragmento orgánico se acerque más a los centros metálicos.

Los ángulos presentes en el triángulo metálico, presentan cambios de acuerdo al tipo de ligante coordinado en cada metal. El ángulo Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) del compuesto **7b** es mayor por efecto del ligante dppe, y para el caso del ángulo formado por Ru(2)-Ru(3)-Ru(1) en el compuesto **5b** es mayor por la presencia del fragmento [AuPPh₃]⁺ debido al mayor impedimento estérico con respecto a su análogo **2b** encontrado en la misma posición.

4.6. Caracterización por RMN de ¹H, ¹⁹F, ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} de los compuestos **6c** y **7c**.

En la tabla 4.9 se muestran los datos de RMN de ¹H para los compuestos análogos **6c** y **7c**, los cuales tienen coordinado al ligante 4-etinil-tolueno, pero difieren en la difosfina presente hecho que influye en la densidad electrónica alrededor de cada átomo involucrado y que es corroborado mediante resonancia magnética nuclear. Debido a que son compuestos análogos; se describirá detalladamente solo al compuesto **6c**.

En el espectro de RMN de ¹H, a frecuencias altas se observa un juego de señales de tipo AA'BB' en la zona de los aromáticos indicando que el compuesto es simétrico en 7.13 y 6.92 ppm, las cuales se propone que correspondan a los H

del anillo del acetiluro, en la zona de los alquilos se encuentra una señal simple que integra para 3 H en 2.25 ppm correspondiente al sustituyente metilo del anillo aromático del acetiluro, así como 2 señales múltiples en 2.92 y 1.87 ppm las cuales se propone correspondan a los grupos metileno del ligante difosfina por comparación con compuestos reportados en la literatura, por ejemplo el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\eta^1\text{-C}_6\text{F}_5)\{\mu_2\text{-}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$ [77]; a frecuencias menores en la zona de los hidruros metálicos una señal del tipo AX Y en -20.34 ppm con constantes de acoplamiento ${}^2J_{\text{H-P}}^{1-31} = 46.9$ y ${}^3J_{\text{H-P}}^{1-31} = 1.8$ Hz.

Tabla 4.9. Datos de RMN de ${}^1\text{H}$ en CDCl_3 de los compuestos análogos **6c** y **7c**.

6c	7c
7.13 ($\text{H}_{\text{AA}'}$, 2H, H(2,6))	7.99 (m, 1H, H_p)
6.92 ($\text{H}_{\text{BB}'}$, 2H, H(3,5))	7.79 (m, 1H, H_p)
$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.1, J_{\text{AA}'} = 6.4,$ $J_{\text{BB}'} = 1.9$	7.51 (m, 4H, $\text{H}_{o,m}$)
2.92 (m, 2H, CH_2)	7.47 (m, 4H, $\text{H}_{o,m}$)
2.25 (s, 3H, CH_3 4')	7.07 ($\text{H}_{\text{AA}'}$, 2H, H(2,6))
1.87 (m, 2H, CH_2)	6.86 (m, 1H, H_p)
-20.34 (AXY, 1H, M-H-M)	6.76 ($\text{H}_{\text{BB}'}$, 2H, H(3,5))
${}^2J_{\text{H-P}}^{1-31} = 46.9$	$J_{\text{AB}}, J_{\text{A'B'}} = 8.1, J_{\text{AA}'} = 6.4,$ $J_{\text{BB}'} = 1.9$
${}^3J_{\text{H-P}}^{1-31} = 1.8$	6.68 (m, 1H, H_p)
	2.29 (m, 2H, CH_2)
	2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3(4')$)
	1.75 (m, 2H, CH_2)
	-19.62 (AXY, 1H, M-H-M)
	${}^2J_{\text{H-P}}^{1-31} = 31.3$
	${}^3J_{\text{H-P}}^{1-31} = 1.8$

La asignación de estas señales se llevó a cabo con el experimento en 2D-NOESY (${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$), mostrado en la figura 4.10, en donde se observan correlaciones a través del espacio, por lo que se espera que la señal de $\text{H}4'$ correlacione solo con los hidrógenos BB' por lo tanto la correlación observada con la señal en 6.92 ppm permite asignar a los hidrógenos etiquetados como H3/5, así que por lo tanto la

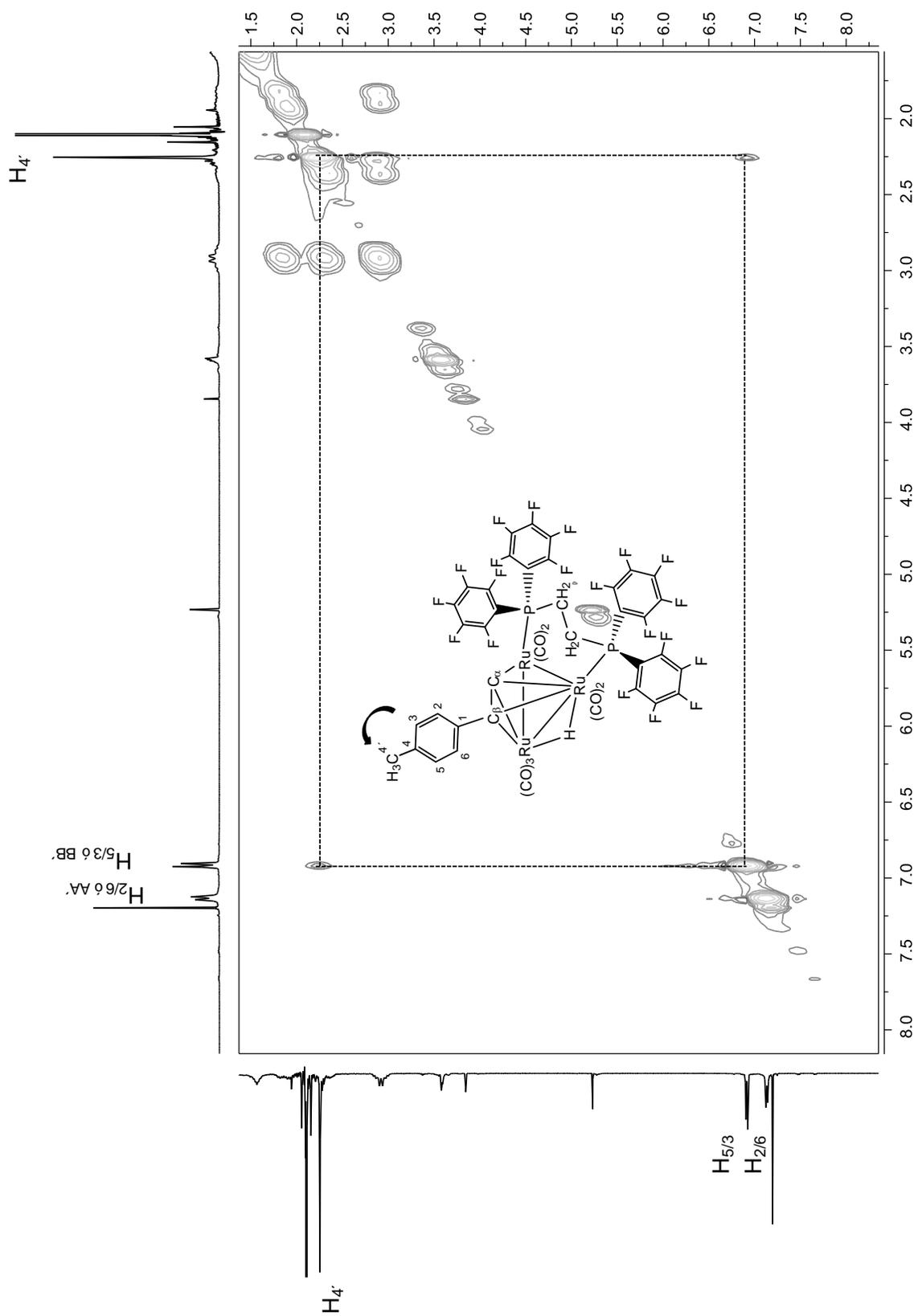


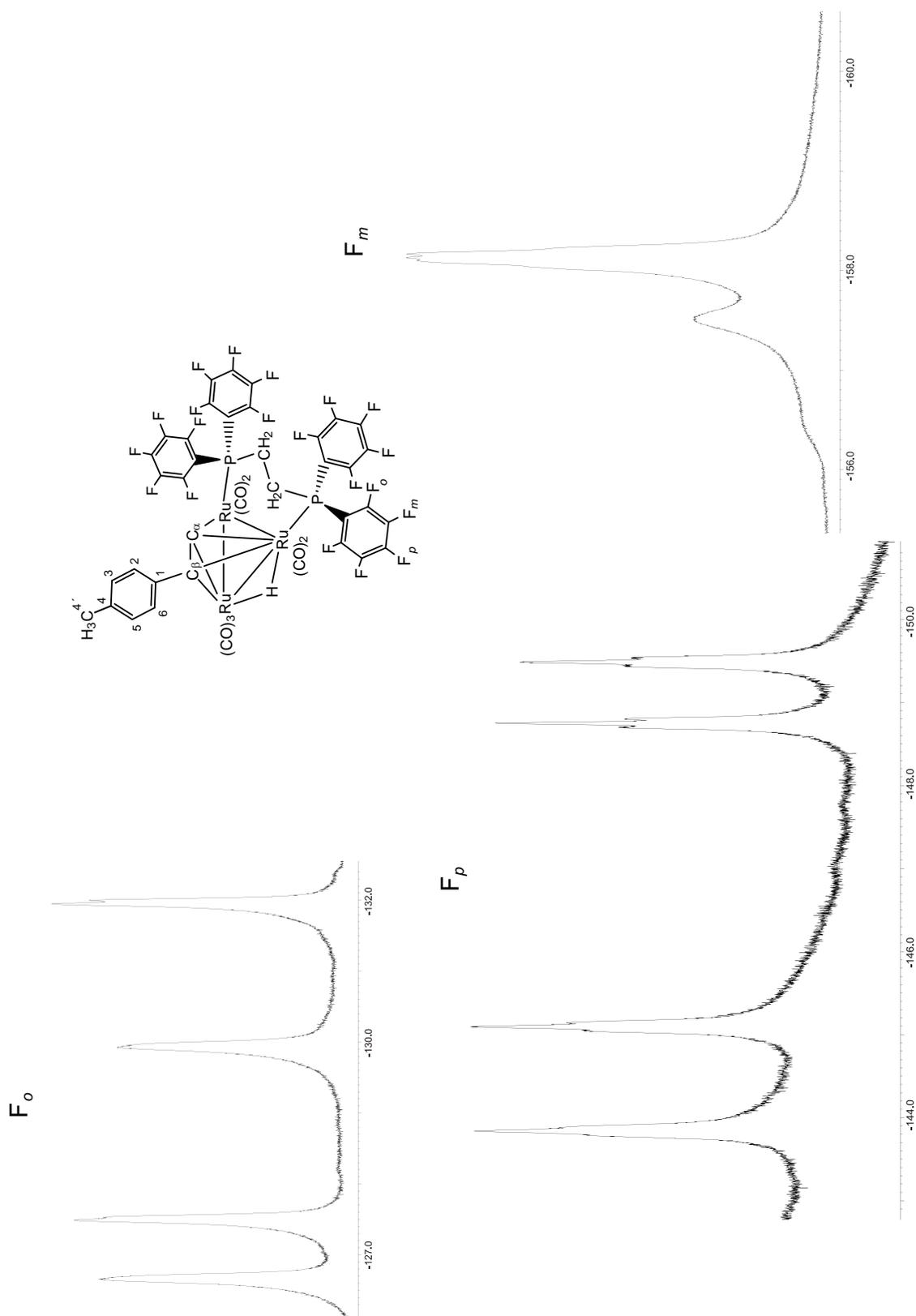
Figura 4.10. Espectro NOESY ^1H - ^1H de **6c** en CDCl_3 a 25°

señal a frecuencias mayores AA' corresponde a los hidrógenos etiquetados como H2/6.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observó la presencia de 2 señales simples en 26.4 y 22.6 ppm para **6c** y de 57.7 y 44.7 ppm para **7c**, lo cual indica que el ambiente químico en torno a cada átomo de fósforo es diferente debido a la coordinación del fragmento orgánico, lo cual hace que pierdan su equivalencia; estas señales fueron asignadas mediante la realización del experimento de ^{31}P . De tal manera que se tiene la misma tendencia para los análogos estructurales **6a**, **6b**, **7a** y **7b** en donde se observa el desdoblamiento de una señal simple en doble, lo cual indica que corresponde al átomo de fósforo cercano al hidruro.

En el espectro de ^{19}F a 25°C en CDCl_3 , aparecen 11 señales debidas a los 4 anillos aromáticos fluorados, como se muestra en la figura 4.11, a frecuencias mayores se puede apreciar la presencia de 4 señales en -126.7, -127.5, -129.9 y -132.0 ppm, cada una integra para 2 átomos de F, que de acuerdo a la magnitud de la constante de acoplamiento encontrada de $^3J_{\text{F}o-\text{F}m}^{19} = 19.2$ Hz pertenecen a átomos de flúor en posición *orto*; posteriormente se encuentran 4 señales triples en -143.8, -145.1, -148.7 y -149.5 ppm, con una constante $^3J_{\text{F}p-\text{F}m}^{19} = 20.0$ Hz indicando que cada señal corresponde a 1 átomo de F en posición *para*; y finalmente a frecuencias menores 2 señales anchas en -157.5 y -158.1 ppm que en principio pertenecen a los F en posición *meta*. Esta tendencia se observa en los compuestos **6a** y **6b**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se encontraron las señales correspondientes a los átomos de carbono pertenecientes a los diferentes ligantes coordinados sobre el cúmulo. A frecuencias mayores se encuentran 7 señales en 205.7, 202.5, 198.7, 198.2, 194.6, 189.6 y 187.7 ppm correspondientes a los siete

Figura 4.11. Espectro de RMN de ^{19}F de **6c** en CDCl_3 a 25°

diferentes grupos CO presentes en el cúmulo; las señales correspondientes al ligante acetiluro se encuentra en el intervalo típico para los átomos de carbono enlazados $\mu_3\text{-}\eta^2$ a los 3 centros metálicos, con δ de 173.0 y 93.6 ppm para el C_α y C_β respectivamente. Comparando estos δ con respecto a su análogo no fluorado **7c** el cual presenta valores de 169.6 y 94.1 ppm, se puede observar que existe un mayor efecto de desprotección en el C_α del compuesto fluorado **6c**, lo cual se atribuye al efecto electroatractor que ejerce el ligante fosfina debido a los átomos de F presentes, lo cual hace que el metal se encuentre con menos densidad electrónica, y por lo tanto, que deje desprotegido al átomo C_α del acetiluro.

En la tabla 4.10, se muestran los datos de los compuestos isoestructurales **6c** y **7c**, en donde se puede observar que los δ para los átomos de carbono del anillo aromático del acetiluro tienen ligeras variaciones, de los cuales el más considerable es el del C1, ya que en el compuesto **6c** se encuentra a frecuencias menores con respecto al C1 de **7c**, debido a que la fosfina *dfppe* atrae densidad electrónica hacia ella, dejándolo más desprotegido.

En la tabla 4.11 se muestran los δ para los átomos C_α y C_β de los 6 compuestos isoestructurales discutidos en este capítulo, se encontró que los compuestos **6c** y **7c** presentan la mayor alteración de la carga ($C_\alpha+C_\beta$), lo cual es atribuido al efecto inductivo que produce el sustituyente metilo en posición *para* a los átomos de carbono del acetiluro y en el caso de los compuestos **6a-b** y **7a-b** presentan la mayor polarización en el enlace ($C_\alpha-C_\beta$) con respecto a **6c** y **7c**, lo que se atribuye al efecto electrónico que aporta la presencia de un mayor número de sustituyentes metilo en el anillo aromático del acetiluro.

Tabla 4.10. Datos espectroscópicos de RMN de ^{13}C de **6c** y **7c**.

6c		7c	
205.7 (a, 1C, CO)	139.4 (m, 4C, C_m)	207.7 (d, 1C, CO)	131.3 (d, 2C, C_p)
202.5 (a, 1C, CO)	138.6 (m, 2C, C_i)	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 12.5$	$^4J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 3.4\text{Hz}$
198.7 (a, 1C, CO)	138.0 (s, 1C, C_4)	203.8 (d, 1C, CO)	131.0 (s, 2C, $C_{2/6}$)
198.2 (a, 1C, CO)	136.8 (m, 2C, C_m)	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 8.6$	130.0 (d, C, C_m)
194.6 (a, 1C, CO)	132.6 (s, 1C, C_1)	201.4 (s, a, 1C, CO)	$^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 9.3\text{ Hz}$
189.6 (a, 1C, CO)	130.9 (s, 2C, $C_{2/6}$)	200.5 (a, 1C, CO)	129.8 (d, 2C, C_p)
187.7 (a, 1C, CO)	129.4 (s, 2C, $C_{3/5}$)	197.8 (d, 1C, CO)	$^4J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 3.3\text{ Hz}$
173.0 (s, 1C, C_α)	93.6 (s, 1C, C_β)	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 13.3$	129.5 (d, C, C_m)
149.6 (m, 4C, C_o)	27.1 (d, 1C, CH_2)	192.0 (a, 1C, CO)	$^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 8.7\text{ Hz}$
147.1 (m, 4C, C_o)	$^1J_{\text{C}-^{31}\text{P}}^{13} = 27.0\text{ Hz}$	190.1 (a, 1C, CO)	129.3 (s, 2C, $C_{3/5}$)
145.8 (m, 2C, C_p)	24.0 (d, 1C, CH_2)	169.6 (s, 1C, C_α)	129.1 (d, 2C, C_o)
143.8 (m, 2C, C_p)	$^1J_{\text{C}-^{31}\text{P}}^{13} = 25.3\text{ Hz}$	139.3 (d, 2C, C_i)	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 11.4\text{ Hz}$
142.6 (m, 2C, C_i)	21.2 (s, 1C, C_4)	$^1J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 47.4\text{ Hz}$	128.9 (d, C, C_m)
		136.9 (d, 2C, C_i)	$^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 10.8\text{ Hz}$
		$^1J_{\text{C}-^{31}\text{P}}^{13} = 46.3\text{ Hz}$	128.7 (d, 2C, C_o)
		136.0 (s, 1C, C_4)	$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 13.8\text{ Hz}$
		135.1 (d, 2C, C_o)	127.9 (d, 2C, C_m)
		$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 13.1\text{ Hz}$	$^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 9.3\text{ Hz}$
		134.5 (d, 1C, C_i)	94.1 (s, 1C, C_β)
		$^1J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 43.7\text{ Hz}$	26.0 (d, 1C, CH_2)
		134.5 (s, 1C, C_1)	$^1J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 28.8\text{ Hz}$
		133.7 (d, 2C, C_o)	21.5 (d, 1C, CH_2)
		$^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 10.1\text{ Hz}$	$^1J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 22.2$
		132.7(d, 1C, C_i)	21.3 (s, 1C, $C(4')$)
		$^1J_{\text{H}-^{31}\text{P}}^1 = 49.5\text{ Hz}$	

Tabla 4.11. Desplazamientos químicos de los átomos C_α y C_β de los compuestos **6a-6c** y **7a-7c**.

Compuestos	C_α	C_β	$C_\alpha+C_\beta$	$C_\alpha-C_\beta$
6a	172.9	91.9	264.8	81.7
7a	169.6	92.0	261.6	77.6
6b	173.3	91.7	265	81.6
7b	170.0	91.8	261.8	78.2
6c	173.0	93.6	266.6	79.4
7c	169.6	94.1	263.7	75.5

Los δ de los acetiluros sintetizados en los capítulos II y III presentan la misma tendencia. Con una excepción en el caso de los compuestos heteronucleares, ya que el δ del C_β presenta un desplazamiento a frecuencias mayores con respecto a su análogo isolobal y con sus análogos con fosfinas; lo cual es atribuido a la polarización del enlace que ejerce el fragmento $[AuPPh_3]^+$ haciendo que el átomo de carbono posicionado *trans* a él esté más desprotegido.

Otra característica de los acetiluros perpendiculares, tomando como ejemplo a aquellos que contienen en su esfera de coordinación el ligante 4-etinil-tolueno (descritos en el capítulo II, III y IV); es que los δ en RMN de 1H de las señales del tipo AA'BB' correspondientes al anillo aromático del acetiluro van decreciendo hacia frecuencias menores como sigue: **2c > 5c > 6c > 7c**, lo que corrobora que el ambiente químico alrededor de estos átomos de H es afectado por los demás tipos de ligantes coordinados en la esfera metálica.

En la zona de los hidruros el δ aumenta para los compuestos como sigue: **2c < 6c < 7c**, indicando una mayor protección en el compuesto que solo tiene coordinado el acetiluro, ya que no tiene ligantes extra que quiten densidad electrónica de la esfera metálica como en el caso de los compuestos con fosfinas.

Del análisis de los desplazamientos químicos de ^{13}C de los átomos C_α y C_β de todos los acetiluros ya discutidos en este proyecto, se puede deducir que éstos depende tanto del ambiente químico, como de efectos estéricos y electrónicos presentes en el cúmulo, proveniente de las características electrodonadoras o electroattractoras de los sustituyentes presentes en cada ligante coordinado en la esfera metálica.

Lo anterior se propone del análisis de los desplazamientos a frecuencias menores de los compuestos **2a-2f** (167.5-88.2 ppm) con respecto a los δ de los compuestos **5a-5c** (172.2-96.3 ppm), **6a-6c** (173.3-91.7 ppm) (dfppe) y **7a-7c** (170.0-91.8 ppm) (dppe); por lo que se confirma que cada uno de los ligantes involucrados en la esfera de coordinación modifican la densidad electrónica en el cúmulo metálico, por lo que se puede decir que al aumentar otro tipo de ligante en las especies de acetiluros perpendiculares, cambia el ambiente químico de los átomos C_{α} y C_{β} ya que se verán más desprotegidos desplazándose a frecuencias mayores, y que por lo tanto se modifique la polarización y carga en el enlace.

5. Conclusiones

1. Los estudios de reactividad de los alquinos terminales usados frente a los cúmulos homonucleares de rutenio y osmio mostraron la formación de compuestos coordinados de forma paralela $[M_3(\mu-CO)(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(//)-HC_2R)]$ (Ru= **1a-1f** y Os= **3a-3f**), los cuales pueden transformarse en los acetiluros perpendiculares de tipo $[(\mu-H)M_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2R)]$ (Ru= **2a-2f** y Os= **4a-4d**) dependiendo del metal y del tipo de sustituyente en el ligante involucrado.

En el caso de rutenio, el rendimiento y transformación de los compuestos de tipo “alquino paralelo” a los compuestos de tipo “acetiluro perpendicular” depende del sustituyente sobre el anillo aromático del alquino, ya que al estar presente el grupo amino, se encontró que tiene menor rendimiento pero mayor tiempo de vida media. Con osmio, los compuestos con los sustituyentes amino y aldehído, **3e** y **3f**, respectivamente; no se transformaron a sus acetiluros perpendiculares respectivos, ya que los enlaces formados en las especies del tipo alquino paralelo, sean más fuertes con respecto a los compuestos **3a-3d**, lo que los hace muy estables.

En cuanto al estudio realizado en solución por RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, se encontró que los compuestos paralelos muestran importantes diferencias en los desplazamientos químicos tanto del hidrógeno como de los carbonos acetilénicos; ya que en el caso de los compuestos que tienen el sustituyente aldehído presentan menores cambios en la carga y polarización del enlace debido al carácter electroatractor de este grupo. Por otro lado, se observó que al cambiar la coordinación de tipo alquino paralelo al tipo acetiluro perpendicular, se invierte el orden de aparición en la escala de ppm de estos átomos; lo cual sugiere el cambio de la hibridación alrededor de ellos.

2. La reacción entre $[(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Ru}_3(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{10}]$ y los ligantes $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} =$ -2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$ (**a**), -2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ (**b**) y -1- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (**c**)), llevó a la formación de los productos heteronucleares $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{R})]$ (**5a-5c**), así como de los compuestos isolobales **2a-2c**; en donde los resultados indican que son congruentes con la teoría de intercambio isolobal entre los fragmentos $[\text{AuPPh}_3]^+$ y $[\text{H}]^+$.

Por otro lado, al considerar los datos espectroscópicos y de difracción de rayos-X; y comparando los análogos isolobales **2a-2c** con **5a-5c**, se observó que el fragmento "C-C" del acetiluro es el que presenta cambios importantes en su ambiente químico, ya que la distancia entre estos átomos se alarga cuando está coordinado el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$, por lo su presencia ejerce tanto impedimento estérico como polarización de la densidad electrónica, haciendo que la nube de electrones se encuentre distribuida de forma diferente en el cúmulo.

3. Estudios de RMN de ^1H , ^{31}P y de difracción de rayos-X de los compuestos homonucleares con fosfinas bidentadas $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{R}'_5)_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{R})]$ ($\text{R}' = \text{F}$ ó H ; $\text{R} =$ -2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{-(CH}_3)_3$ (**6a**, **7a**), -2,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2$ (**6b**, **7b**) y -1- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (**6c**, **7c**)), hicieron posible la propuesta de las estructuras de estas dos series, puesto que los resultados muestran claramente la distribución de los ligantes carbonílicos en el espacio, así como la posición de la fosfina de manera puente y del acetiluro de manera $\mu_3\text{-}\eta^2$ sobre los centros metálicos sin importar el tipo de sustituyente que se encuentre en el anillo aromático del acetiluro.

Por otro lado, se observó que de acuerdo a las características químicas de la fosfina (dfppe o dppe) se ve incrementada o disminuida la densidad electrónica sobre los átomos coordinados en el cúmulo metálico, llevando a diferencias espectroscópicas importantes, ya que la fosfina dfppe generan desplazamientos a frecuencias mayores de los δ de los átomos de carbono

del acetiluro, lo que indica una mayor carga y polarización en el enlace acetilénico.

También se encontró que la fosfina no se logró coordinar a los compuestos **2a-2c**, demostrándose así la estabilidad que estos presentan ya que no aceptan ligantes donadores una vez formados, en cambio al invertir el orden de coordinación, se observó que la presencia de fosfinas estabiliza la coordinación del alquino debido a que se asocia el aumento de la habilidad retrodonadora del metal inducida por el ligante fosfina.

6. Parte Experimental

6.1. Instrumentación y reactivos.

El material que se empleó durante el desarrollo de las reacciones fue utilizado en condiciones anhidras, manteniéndolo en una estufa a una temperatura de 100 °C durante 12 horas. Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando la técnica de Schlenk bajo atmósfera inerte de N₂. La evaporación de los disolventes de reacción se hizo a presión reducida en una línea de alto vacío. Los disolventes utilizados fueron secados previa purificación de acuerdo a la técnica descrita por Perrin y Armarego [82]. Los disolventes como el CH₂Cl₂ y el hexano se secaron utilizando CaH₂. El CHCl₃ y el NCCH₃ se secaron con P₂O₅, mientras que el tolueno, THF y el benceno fueron secados con sodio metálico y la dimetilformamida (DMF) fue secada mediante destilación azeotrópica con benceno seco, 10% v/v a presión atmosférica. Los reactivos utilizados fueron grado reactivo de la casa Strem o Aldrich y se utilizaron sin previa purificación, a excepción del (CH₃)₃NO el cual se purificó y secó como se describe a continuación; se disolvieron 4.9 g (0.065 mmol) en 100 mL de DMF seca y la mezcla se destiló a presión atmosférica hasta que se concentró aproximadamente a un volumen de 15-20 mL, después se dejó enfriar y el producto se lavó 3 veces con DMF seca. Las agujas blancas obtenidas se filtraron y colocaron en un Schlenk para que el óxido sublimara sobre un dedo frío a presión reducida y calentando en un baño de aceite mineral a 100 °C.

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película en una ventana de CsI* ó en un espectrómetro Perkin Elmer 16FPCFPIR en una ventana de NaCl**. Los espectros de RMN de ¹H, ¹⁹F{¹H}, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} se obtuvieron en un equipo JEOL Eclipse-400, JEOL Eclipse-300 ó de un equipo Varian-400. El disolvente deuterado empleado en todos los casos fue CDCl₃. La colección de datos de los compuestos **2a**, **2b**, **2d**, **5a-5c** y **7b** se realizó mediante difracción de rayos-X de monocristal en un

difractómetro Enraf-Nonius Kappa CCD, la solución y el refinamiento se hizo mediante el uso del programa SHELXL-97 [83].

6.2. Síntesis de los compuestos alquinos paralelos 1a-1f y acetiluros perpendiculares 2a-2f de rutenio.

En un matraz balón de 100 ml, se disolvieron 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 40 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de NCCH_3 y se agitaron vigorosamente bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente. El matraz de reacción con el cúmulo de partida disuelto completamente, se colocó en un baño de hielo seco en acetona para bajar la temperatura a -78°C y se le adicionaron 13.2 mg (0.176 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ disueltos en 4 mL de NCCH_3 gota a gota bajo atmósfera de N_2 , utilizando un embudo a presión igualada, durante 15 minutos, lo que dio lugar a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$, la mezcla se dejó llegar a temperatura ambiente y en ese momento se le adicionó *in situ* un exceso (que favorece el rendimiento de cada especie) del acetileno terminal en cuestión $\text{HC}\equiv\text{CR}$ [1-etinil-2, 4, 5-trimetilbenceno (0.223 mmol, 32 mg), 1-etinil-2, 5-dimetilbenceno (0.126 mmol, 18 μl), 4-etinil-tolueno (0.126 mmol, 16 μl), 1-etinil-4-*terc*-Butilbenceno (0.111 mmol, 20 μl), 4-etinil-anilina (0.180 mmol, 21 mg) o 4-etinilbenzaldehído (0.153 mmol, 20 μl)], posteriormente se dejó agitar por 30 minutos a temperatura ambiente, observándose el cambio de una solución amarilla a una de color rojo. La mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad a presión reducida y ésta fue purificada por CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente. En cada reacción, en la fracción dos de color naranja oscuro se identificó la presencia del compuesto de tipo alquino paralelo: $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-//)-HC}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]$ **1a** (45%, 18.0 mg), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-//)-HC}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]$ **1b** (47%, 19.0 mg), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-//)-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]$ **1c** (44%, 18.0 mg), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-//)-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4(t\text{-Bu})]$ **1d** (44%, 17.7 mg), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-//)-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)]$ **1e** (28%, 11.3 mg) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-//)-HC}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}]$ **1f** (43%, 17.3 mg), el cual se observó

que estando en solución de CDCl_3 lleva a la formación del compuesto de tipo acetiluro perpendicular, mismo compuesto que se encontró en la primer fracción color amarilla: $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$ **2a** (21%, 8.4 mg), $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$ **2b** (23%, 9.2 mg), $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)]$ **2c** (19%, 7.6 mg), $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}t\text{Bu})]$ **2d** (28%, 11.2 mg), $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)]$ **2e** (19 %, 7.6 mg) y $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})]$ **2f** (17%, 6.8 mg); es importante mencionar que en cada caso el porcentaje sumado de las especies alquino paralelo y acetiluro perpendicular de rutenio es alrededor del 70% de rendimiento, puesto que al llevar a cabo la purificación sobre la placa fina en la inyección se retuvo aproximadamente el 30% de rendimiento para una sustancia no identificada color café obscuro.

6.3 Síntesis de los compuestos alquinos paralelos de osmio 3a-3f.

30 mg (0.033 mmol) del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ se disolvieron en 15 ml de CH_2Cl_2 y 5 ml de NCCH_3 , a la mezcla se agregó $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (5.5 mg, 0.073 mmol) disueltos en 4 mL de NCCH_3 gota a gota bajo atmósfera de N_2 , utilizando un embudo a presión igualada, durante un tiempo de 15 minutos y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno llevando a la formación del compuesto $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$, posteriormente se agregó *in situ* un exceso (que lleva a la obtención de un mayor rendimiento) del acetileno terminal en uso $\text{HC}\equiv\text{CR}$ [1-etinil-2, 4, 5-trimetilbenceno (0.132 mmol, 19 mg), 1-etinil-2, 5-dimetilbenceno (0.133 mmol, 19 μl), 4-etinil-tolueno (0.150 mmol, 19 μl), 1-etinil-4-*terc*-Butilbenceno (0.095 mmol, 15 μl), 4-etinil-anilina (0.137 mmol, 16 mg) o 4-etinilbenzaldehído (0.130 mmol, 17 μl)] y se dejó en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Cada una de las mezclas de reacción se evaporó hasta sequedad bajo presión reducida y fue purificada por CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente; en la segunda fracción color amarillo se obtuvo al compuesto del tipo alquino paralelo: $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\parallel)\text{-}$

$C_2C_6H_2(CH_3)_3$] **3a** (35%, 9.5 mg), $[Os_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-//)-C_2C_6H_3(CH_3)_2]$ **3b** (36%, 9.7 mg), $[Os_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-//)-C_2C_6H_4CH_3]$ **3c** (34%, 9.2 mg), $[Os_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-//)-C_2C_6H_4tBu]$ **3d** (37%, 9.9 mg), $[Os_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-//)-C_2C_6H_4NH_2]$ **3e** (36%, 9.7 mg) y $[Os_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-//)-HC_2C_6H_4CHO]$ **3f** (30%, 8.1 mg); cabe señalar que fue recuperada alrededor del 30% de materia prima de partida y el porcentaje restante se obtuvo en fracciones de las cuales no se identificó al ligante coordinado.

6.4 Síntesis de los compuestos acetiluros perpendiculares de osmio 4a-4d.

Los compuestos $[Os_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-//)-C_2R]$ (R = $C_6H_4-4-CH_3$ (**3a**), 9.5 mg; $C_6H_3-2,5-(CH_3)_2$ (**3b**), 9.7 mg; $C_6H_2-2,4,5-(CH_3)_3$ (**3c**), 9.2 mg; $C_6H_4-4-tBu$ (**3d**), 9.9 mg) se disolvieron independientemente en 25 ml de tolueno y se colocaron a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora en agitación vigorosa; transcurrido el tiempo de reacción el disolvente se evaporó bajo presión reducida. Todas y cada una de las mezclas de reacción se purificaron por CCF en una mezcla 8:2 (hexano:CHCl₃) como eluyente; en la primer fracción color beige se obtuvo al compuesto que contiene el acetiluro coordinado de forma perpendicular: $[(\mu-H)Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2C_6H_2(CH_3)_3)]$ **4a** (90%, 9.0 mg), $[(\mu-H)Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2C_6H_3(CH_3)_2)]$ **4b** (92%, 8.7 mg), compuesto $[(\mu-H)Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2C_6H_4CH_3)]$ **4c** (91%, 8.1 mg) y $[(\mu-H)Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2C_6H_4tBu)]$ **4d** (94%, 9.1 mg); cabe mencionar que los compuestos con los sustituyentes NH₂ y CHO no presentaron conversión a los acetiluros perpendiculares, ya que se observó la formación de precipitados insolubles no identificados. En la inyección de la placa quedo impregnado el producto restante que no fue posible identificar.

6.5. Síntesis de los compuestos heteronucleares de rutenio-oro 5a-5c.

En un matraz balón de 50 ml provisto de una barra de agitación magnética se colocaron 50 mg (0.046 mmol) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-AuPPh}_3)]$, el cual se preparó y se utilizó sin purificar como se describe en la literatura [38], el compuesto se disolvió en 40 ml de CH_2Cl_2 y 10 ml de NCCH_3 y se le adicionó el alquino terminal en cuestión $\text{HC}\equiv\text{CR}$ [1-etinil-2, 4, 5-trimetilbenceno (0.11 mmol, 16 mg), 1-etinil-2, 5-dimetilbenceno (0.11 mmol, 15 μl) y 4-etinil-tolueno (0.22 mmol, 28 μl)], la mezcla se dejó agitar bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción de color café se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo se separó mediante CCF utilizando una mezcla de hexano:cloroformo (8:2) como eluyente. En la fracción sexta se encontró a los compuestos color amarillo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$ **5a** (32%, 16 mg) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$ **5b** (22%, 11 mg) y el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ **5c** (30%, 15 mg) se encontró en la fracción quinta; en la segunda fracción se encontró a los compuestos isolobales **2a** (13%, 4.2 mg), **2b** (9%, 2.8 mg) y **2c** (12%, 3.7 mg); con lo que respecta a las fracciones restantes, no se encontró la presencia del ligante coordinado.

6.6. Síntesis de los compuestos acetiluros perpendiculares de rutenio con la fosfina bidentada dfppe 6a-6c.

En un matraz balón de 50 ml provisto de una barra de agitación magnética se colocaron 50 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y se disolvieron en 20 ml de THF a la solución se le agregaron 8 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}^-]$ seguidas de la adición de 65 mg (0.078 mmol) de la fosfina $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (dfppe) en condiciones anhidras. Posteriormente se adicionaron de 8 a 10 gotas adicionales del catalizador hasta ya no observar la presencia de la materia prima. La reacción produce cuantitativamente un producto de color rojo identificado como

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$ de acuerdo a lo descrito en la literatura [77, 84].

En un matraz balón de 50 ml provisto de una barra de agitación magnética se colocaron 50 mg (0.035 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$ en 20 ml de THF, se agregó el alquino terminal respectivo, $\text{HC}\equiv\text{CR}$ [1-etinil-2, 4, 5-trimetilbenceno (0.056 mmol, 8 mg), 1-etinil-2, 5-dimetilbenceno (0.105 mmol, 15 μl) y 4-etinil-tolueno (0.126 mmol, 16 μl)] y la solución se llevó a reflujo de THF a 60°C durante 1 hora en agitación, bajo atmósfera de nitrógeno. El disolvente fue removido bajo presión reducida y el residuo fredisuelto en 1 ml de cloroformo y purificado por CCF en una mezcla hexano:diclorometano (1:1). Para todas las reacciones, en la fracción tercera se encontraron a los compuestos isoestructurales de color amarillo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-dfppe})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$ **6a** (60%, 30.0 mg), $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-dfppe})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$ **6b** (65%, 32.5 mg) y $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ **6c** (63%, 31.5 mg).

6.7. Síntesis de los compuestos acetiluros perpendiculares de rutenio con la fosfina bidentada dppe 7a-7c.

En un matraz balón de 50 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 THF y se agregaron 8 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]$ seguidas de la adición de 31.1 mg (0.066 mmol) de la fosfina $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, posteriormente se adicionaron de 8 a 10 gotas del catalizador hasta que la materia prima fue totalmente consumida. La reacción procede cuantitativamente para generar un producto de color rojo identificado como $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$, ya descrito en la literatura [85].

En un matraz balón de 50 ml provisto de una barra de agitación magnética se colocaron 50 mg (0.051 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ 30 ml de tolueno, bajo condiciones anhidras y se agregó el alquino terminal correspondiente $\text{HC}\equiv\text{CR}$ [1-etinil-2, 4, 5-trimetilbenceno (0.051 mmol, 7.3 mg), 1-etinil-2, 5-dimetilbenceno (0.140 mmol, 20 μl) y 4-etinil-tolueno (0.141 mmol, 18 μl)], la solución se mantiene a reflujo a 90°C durante 1 hora en agitación vigorosa. El disolvente fue removido bajo presión reducida y el residuo se purificó por CCF en una mezcla hexano:diclorometano (1:1). En cada caso, en la segunda fracción color amarillo, se obtuvo al compuesto: $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)]$ **7a** (62%, 31.0 mg), $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)]$ **7b** (59%, 29.5 mg) y $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-dppe})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]$ **7c** (65%, 32.5 mg).

7. Bibliografía

- [1] R. Rosseto, M. D. Vargas; *J. Organomet. Chem.*; (2004), **689**, 111.
- [2] J. P. Fackler,; Metal-metal bonds and cluster in chemistry and catalysis; (1990), Published by Texas A&M University Press, pp 1.
- [3] D. Astruc; Química Organometálica, Reverté, S. A., (2003), pp. 13, 46.
- [4] F. J. Zuno–Cruz, A. L. Carrasco, M. J. Rosales–Hoz; *Polyhedron*; (2002), **21**, 1105.
- [5] I. D. Salter, in: Metal Clusters in Chemistry, (Eds: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Vol. I, Wiley–VCH Germany, (1999), p. 509.
- [6] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein; *Chem. Rev.*, (1983), **83**, 204.
- [7] P. Braunstein, J. Rosé, in: Metal Clusters in Chemistry, (Eds: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Vol. II, Wiley–VCH Germany, (1999), p. 617.
- [8] Y. Li, W.–T. Wong; *Eur. J. Inorg. Chem.*; (2003) 2651.
- [9] F. Montigny, G. Argouarch, K. Costuas, J. F. Halet, C. Lapinte; *Organometallics*; (2005), **24**, 4558.
- [10] S. J. Davies, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby; *J. Organomet. Chem.*, (1991), **414**, C51.
- [11] D. M. P. Mingos, D. J. Wales; *Introduction to Cluster Chemistry*, (1990), **37**, pp. 92.
- [12] D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Publisher, Inc., E. U. A., (1990), pp. 33, 63, 75, 106.
- [13] M. J. S. Dewar; *Bull. Soc. Chim. Fr.*; (1951), **18**, C71.

- [14] C. Elschenbroich, *Organometallics a concise introduction*, 2da. Ed. VCH Federal Republic of Germany, Publishers Inc. New York (USA), (1992), pp 220.
- [15] P. R. Raithby, M. J. Rosales; *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*; (1985), **29**, 169, 188.
- [16] A. J. Deeming, S. B. Felix, P. A. Bates, M. B. Hursthouse; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1987), 461.
- [17] G. L. Miessler, D. A. Tarr; *Inorganic Chemistry*, 2a ed., Prentice Hall, Inc., E. U. A., (1991), pp. 426.
- [18] E. C. Constable; *Metals and ligand reactivity. An introduction to the organic chemistry of metal complexes*, VCH Verlag, Alemania, (1996), pp. 40.
- [19] I. S. Butler, F. J. Harrod; *Inorganic Chemistry. Principles and Applications*, Benjamin-Cummings Publishing Company Inc., E. U. A., (1989), pp. 660.
- [20] M. Bochmann, R. G. Compton, S. G. Davies, J. Evans; *Organometallics 1*, Complexes with transition metal-carbon σ bonds; Oxford University Press, (1994), p.p. 10.
- [21] P. Dyson; *Transition metal carbonyl clusters chemistry*, p.p. 48. A. Yamamoto, *Organotransition metal chemistry, fundamental concepts and applications*, A Wiley-Interscience Publications, (1986), pp 195.
- [22] M. Bochmann; *Organometallics 1, Complexes with transition metal-carbon bonds*; Oxford University Press; (1994), pp. 24.
- [23] P. Braunstein, G. Predieri, A. Tiripicchio, E. Sappa; *Inorg. Chim. Acta*; (1982), **63**, 113.
- [24] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, E. U. A., (1973), pp. 357.
- [25] M. I. Bruce, P. A. Humphrey, B. W. Skelton, A. H. White; *J. Organomet. Chem.*; (2004), **689**, 2558.

- [26] A. M. Sheloumov, A. A. Koridze, F. M. Dolgushin, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii; *Russian Chem. Bulletin, International Edition*; (2000), **49**, 1292.
- [27] Y. Li, W. X. Pan, W. T. Wong; *J. Cluster Sci.*; (2002), **13**, 223.
- [28] R. Rosseto, J. C. Torres, E. Stein, M. D. Vargas; *J. Braz. Chem. Soc.*; (2003), **14**, 7.
- [29] R. D. Adams, M. D. Smith, T. A. Albright; *Organometallics*; (2002), **21**, 2970.
- [30] T. J. Snaith, P. J. Low, R. Rousseau, H. Puschmann, J. A. K. Howard; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; (2001), 292.
- [31] T. Nakajima, A. Ishiguro, Y. Wakatsuki; *Angew. Chem., Int. Ed.*; (2001), **40**, 1066.
- [32] M. Tachikawa, J. R. Shapley, C. G. Pierpont; *J. Am. Chem. Soc.*; (1975), **97**, 7172.
- [33] E. Rosenberg, J. Bracker-Novak, R. W. Gellert, S. Aime, R. Gobetto, D. Osella; *J. Organomet. Chem.*; (1989), **365**, 163.
- [34] K. I. Hardcastle, T. McPhillips, A. J. Arce, Y. De Sanctis, A. J. Deeming, N. I. Powell; *J. Organomet. Chem.*; (1990), **389**, 361.
- [35] K. I. Hardcastle, A. J. Deeming, D. Nuel; *J. Organomet. Chem.*; (1989), **375**, 217.
- [36] S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J. Bonnett; *Organometallics*; (1991), **10**, 2285.
- [37] M. I. Bruce, P. A. Humphrey, H. Miyamae, A. H. White; *J. Organomet. Chem.*; (1991), **417**, 431.
- [38] M. G. Hernández-Cruz, G. Sánchez-Cabrera, M. Hernández-Sandoval, M. A. Leyva, M. J. Rosales, B. A. Ordoñez-Flores, V. Salazar, A. Guevara-Lara, F. J. Zuno-Cruz; *J. Organomet. Chem.*; (2011), **696**, 10, 2177.

- [39] A. J. Edwards, N. E. Leadbeater, J. Lewis y P. R. Raithby; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; (1995), 3785.
- [40] G. Lavigne, N. Lugan, S. Rivomanana, F. Mulla, J. M. Soulie, P. Kalck; *J. Cluster Sci.*; (1993), **4**, 49.
- [41] A. J. Deeming, G. Hogarth, M. Lee, M. Saha, S. P. Redmond, H. Phetmung, A. G. Orpen; *Inorg. Chim. Acta*; (2000), **309**, 109.
- [42] H. Shen, S. G. Bott, M. G. Richmond; *J. Chem. Cryst.*; (1997), **27**, 25.
- [43] E. Sappa, O. Gambino, L. Milone, G. Cetini; *J. Organomet. Chem.*; (1972), **39**, 169.
- [44] A. J. Carty, N. J. Taylor, E. Sappa; *Organometallics*; (1988), **7**, 405.
- [45] D. Lentz, M. Reuter; *Chem. Ber.*; (1991), **124**, 773.
- [46] S. Rivomanana, C. Mongin, G. Lavigne; *Organometallics*; (1996), **15**, 1195.
- [47] G. A. Clucas, P. A. Dolby, M. M. Harding, A. K. Smith; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; (1987), 1829.
- [48] D. Osella, L. Pospisil, J. Fiedler; *Organometallics*; (1993), **12**, 3140.
- [49] M. I. Bruce, S. M. Pyke, N. N. Zaitseva, B. W. Skelton, A. H. White; *Helvetica Chim. Acta.*; (2001), **84**, 3197.
- [50] V. D. Reddy, D. Dayal, S. C. Cosenza, W. C. Peal Jr., R. D. Adams; *J. Organomet. Chem.*; (2009), **694**, 959.
- [51] A. J. Deeming, Triosmium Clusters; *Advances in Organometallic Chemistry*; (1986), **26**, 1.
- [52] S. A. R. Knox, J. W. Koepke, M. A. Andrews, H. D. Kaesz; *J. Am. Chem. Soc.*; (1975), **97**, 3942.

- [53] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard; *J. Organomet. Chem.*; (1978), **145**, C4.
- [54] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981), 407.
- [55] C. E. Anson, E. J. Ditzel, M. Fajardo, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Puga, P. R. Raithby; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1984), 2723.
- [56] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. I. Odiaka, P. R. Raithby; *J. Organomet. Chem.*; (1981), **216**, C56.
- [57] R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Rosales; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1983), 2257.
- [58] M. Tachikawa, J. R. Shapley; *J. Organomet. Chem.*; (1977), **124**, C19.
- [59] E. G. Bryan, B. F. G. Johnson, J. Lewis; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1977), 1328.
- [60] E. Sappa, A. Tiripicchio, A. M. Manotti Lanfredi; *J. Organomet. Chem.*, (1983), **249**, 391.
- [61] A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975), 1614.
- [62] S. Aime, A. J. Deeming, M. B. Hursthouse, J. D. J. Backer; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; (1982), 1625.
- [63] I. D. Salter, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 10, Pergamon Press. Oxford, (1995), 255.
- [64] K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983), 1661.
- [65] J. A. Cabeza, V. Riera, R. Trivedi, F. Grepioni; *Organometallics*; (2000), **19**, 2043.

- [66] P. Braunstein, J. Rosé, L. A. Oro, P. R. Raithby; *Metal Cluster in Chemistry*, v. II, Wiley-VCH, Alemania; (1999), 616.
- [67] J. N. Nicholls, M. D. Vargas; *Inorg. Synth.*; (1989), **26**, 289.
- [68] C. B. Thorsen, K. I. Hardcastle, E. Rosenberg, J. Siegel, A. M. Manotti, A. Tiripicchio, M. T. Camellini; *Inorg. Chem.*; (1981), **20**, 4306.
- [69] W. M. Khairul, D. A. Jové, D. S. Yufit, M. R. Al-Haddad, J. C. Collings, F. Hartl, J. A. K. Howard, T. B. Marder, P. J. Low; *Inorg. Chim. Acta.*; (2008), **361**, 1646.
- [70] P. J. Nathan, E. D. Torres; *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno*; (1993), Segunda Edición, Grupo Editorial Iberoamérica, pp. 94.
- [71] M. Hernández-Sandoval, F. J. Zuno-Cruz, M. J. Rosales, M. A. Leyva, N. Andrade, V. Salazar, G. Sánchez-Cabrera; *J. Organomet. Chem.*; (2011), **696**, 4070.
- [72] T. Adatia, M. MacPartlin, I. D. Salter; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; (1988), 2889.
- [73] M. I. Bruce, O. B. Shawkataly, B. K. Nicholson; *J. Organomet. Chem.*; (1985), **286**, 427.
- [74] G. Lavigne, F. Papageorgiou, J. J. Bonnet; *Inorg. Chem.*; (1984), **23**, 609.
- [75] J. A. Iggo; *NMR: Spectroscopy in inorganic chemistry*, Oxford University Press; (1990), p.p. 36.
- [76] C. Corcoran, J. Fawcett, S. Friedrich, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, G. C. Saunders, A. M. Stuart; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; (2000), **90**, 161.
- [77] G. Sánchez-Cabrera, M. A. Leyva, F. J. Zuno-Cruz, M. G. Hernández-Cruz, M. J. Rosales; *J. Organomet. Chem.*; (2009), **694**, 1949.

-
- [78] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter; *Inorganic Chemistry, Principles of structure and reactivity*; (1993), cuarta edición, Harper Collings College Publishers, 688, 870.
- [79] D. G. Gorenstein; *³¹P Chemical Shifts Principles and Applications*, Academic Press. (1984), p.p. 9.
- [80] M. I. Bruce, P. A. Humphrey, E. Horn E. R. T. Tiekink; *J. Organomet. Chem.*; (1992), **429**, 207.
- [81] W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone; *Acc. Chem. Res.*; (2001), **34**, 885.
- [82] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego; *Purification of laboratory chemicals*; 3 ed., Pergamon, Press., U. K., (1988), pp. 68, 91, 121, 145, 194, 290.
- [83] G. M. Sheldrick (1997), *SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis* (release 97-2). University of Göttingen, Germany.
- [84] E. L. Diz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Suss-Fink; *Polyhedron*, (2001), **20**, 2771.
- [85] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B.K. Nicholson, M. R. Snow; *J. Organomet. Chem.*; (1982), **235**, 83.

8. Apéndice

Tabla A.1 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto **2a**.

Fórmula empírica	$C_{20} H_{12} O_9 Ru_3$	
Peso molecular	699.51	
Tamaño del cristal	0.20 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Forma y color del cristal	Placa amarilla	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 9.7611(3) Å b = 14.6946(5) Å c = 17.5227(6) Å	$\alpha = 80.826(3)^\circ$ $\beta = 83.974(3)^\circ$ $\gamma = 73.633(3)^\circ$
Volumen	2375.89(14) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.956 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	1.928 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda=0.71073$ Å	
Tipo de scan	ω - ϕ	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	2.92 a 27.00°	
Intervalo de índices	-12 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 22	
Reflexiones colectadas	50279	
Reflexiones independientes	10367 [R(int) = 0.0293]	
Reflexiones observadas	8454 (F>2 σ (F))	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F ²	
Esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0244P)^2 + 0.2314P$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Datos / restricciones / parámetros	10367 / 0 / 591	
Índices finales R [F>4 σ (F)]	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0502	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0559	
Bondad del ajuste F ²	1.109	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	0.454 y -0.618 eÅ ⁻³	

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

Ru(2)-C(21)	1.901(3)	C(9)-H(9B)	0.9600
Ru(2)-C(23)	1.904(3)	C(9)-H(9C)	0.9600
Ru(2)-C(22)	1.950(3)	C(10)-H(10A)	0.9600
Ru(2)-C(1)	2.201(2)	C(10)-H(10B)	0.9600
Ru(2)-C(2)	2.306(3)	C(10)-H(10C)	0.9600
Ru(2)-Ru(3)	2.7932(3)	C(11)-H(11A)	0.9600
Ru(2)-Ru(1)	2.7973(3)	C(11)-H(11B)	0.9600
Ru(2)-H(1)	1.82(3)	C(11)-H(11C)	0.9600
Ru(1)-C(12)	1.901(3)	C(21)-O(21)	1.135(3)
Ru(1)-C(13)	1.920(3)	C(22)-O(22)	1.121(4)
Ru(1)-C(14)	1.934(3)	C(23)-O(23)	1.132(3)
Ru(1)-C(1)	2.196(2)	C(12)-O(12)	1.132(3)
Ru(1)-C(2)	2.263(2)	C(14)-O(14)	1.126(3)
Ru(1)-Ru(3)	2.8224(3)	C(13)-O(13)	1.130(3)
Ru(1)-H(1)	1.78(2)	C(31)-O(31)	1.133(4)
Ru(3)-C(31)	1.904(4)	C(32)-O(32)	1.135(4)
Ru(3)-C(32)	1.907(3)	C(33)-O(33)	1.129(4)
Ru(3)-C(33)	1.936(3)	C(1A)-C(2A)	1.303(4)
Ru(3)-C(1)	1.948(3)	C(2A)-C(3A)	1.459(4)
Ru(2A)-C(23A)	1.902(4)	C(3A)-C(8A)	1.390(4)
Ru(2A)-C(21A)	1.910(3)	C(3A)-C(4A)	1.408(4)
Ru(2A)-C(22A)	1.955(4)	C(4A)-C(5A)	1.394(4)
Ru(2A)-C(1A)	2.201(3)	C(4A)-C(9A)	1.498(4)
Ru(2A)-C(2A)	2.292(3)	C(5A)-C(6A)	1.371(5)
Ru(2A)-Ru(1A)	2.8007(3)	C(5A)-H(25)	0.9300
Ru(2A)-Ru(3A)	2.8016(3)	C(6A)-C(7A)	1.389(5)
Ru(2A)-H(1A)	1.78(3)	C(6A)-C(10A)	1.517(5)
Ru(1A)-C(12A)	1.899(3)	C(7A)-C(8A)	1.377(5)
Ru(1A)-C(13A)	1.923(3)	C(7A)-C(11A)	1.527(5)
Ru(1A)-C(14A)	1.947(3)	C(8A)-H(28)	0.9300
Ru(1A)-C(1A)	2.202(2)	C(9A)-H(29A)	0.9600
Ru(1A)-C(2A)	2.265(3)	C(9A)-H(29B)	0.9600
Ru(1A)-Ru(3A)	2.8158(3)	C(9A)-H(29C)	0.9600
Ru(1A)-H(1A)	1.80(3)	C(10A)-H(30A)	0.9600
Ru(3A)-C(31A)	1.901(3)	C(10A)-H(30B)	0.9600
Ru(3A)-C(32A)	1.908(3)	C(10A)-H(30C)	0.9600
Ru(3A)-C(33A)	1.934(4)	C(11A)-H(31A)	0.9600
Ru(3A)-C(1A)	1.952(3)	C(11A)-H(31B)	0.9600
C(1)-C(2)	1.298(4)	C(11A)-H(31C)	0.9600
C(2)-C(3)	1.465(4)	C(21A)-O(21A)	1.127(3)
C(3)-C(8)	1.385(4)	C(22A)-O(22A)	1.117(4)
C(3)-C(4)	1.410(4)	C(23A)-O(23A)	1.131(4)
C(4)-C(5)	1.386(4)	C(12A)-O(12A)	1.135(3)
C(4)-C(9)	1.499(4)	C(14A)-O(14A)	1.123(4)
C(5)-C(6)	1.379(5)	C(13A)-O(13A)	1.126(4)
C(5)-H(5)	0.9300	C(32A)-O(32A)	1.131(3)
C(6)-C(7)	1.404(5)	C(31A)-O(31A)	1.129(3)
C(6)-C(10)	1.523(4)	C(33A)-O(33A)	1.132(4)
C(7)-C(8)	1.386(4)		
C(7)-C(11)	1.513(5)	C(21)-Ru(2)-C(23)	89.42(12)
C(8)-H(8)	0.9300	C(21)-Ru(2)-C(22)	94.87(12)
C(9)-H(9A)	0.9600	C(23)-Ru(2)-C(22)	99.36(14)
		C(21)-Ru(2)-C(1)	95.04(10)
		C(23)-Ru(2)-C(1)	133.84(12)

C(22)-Ru(2)-C(1)	125.82(12)	C(33)-Ru(3)-C(1)	150.04(12)
C(21)-Ru(2)-C(2)	102.70(10)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	99.06(10)
C(23)-Ru(2)-C(2)	162.23(11)	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	155.45(10)
C(22)-Ru(2)-C(2)	92.59(11)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	102.18(10)
C(1)-Ru(2)-C(2)	33.36(9)	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	51.64(7)
C(21)-Ru(2)-Ru(3)	93.68(9)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	152.48(9)
C(23)-Ru(2)-Ru(3)	89.96(10)	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	98.75(10)
C(22)-Ru(2)-Ru(3)	167.40(9)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	106.10(10)
C(1)-Ru(2)-Ru(3)	43.95(7)	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	50.86(7)
C(2)-Ru(2)-Ru(3)	76.49(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.750(8)
C(21)-Ru(2)-Ru(1)	145.32(8)	C(23A)-Ru(2A)-C(21A)	90.01(13)
C(23)-Ru(2)-Ru(1)	111.74(9)	C(23A)-Ru(2A)-C(22A)	100.41(15)
C(22)-Ru(2)-Ru(1)	107.64(9)	C(21A)-Ru(2A)-C(22A)	96.88(13)
C(1)-Ru(2)-Ru(1)	50.40(7)	C(23A)-Ru(2A)-C(1A)	133.14(13)
C(2)-Ru(2)-Ru(1)	51.54(6)	C(21A)-Ru(2A)-C(1A)	93.40(11)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	60.645(8)	C(22A)-Ru(2A)-C(1A)	125.40(13)
C(21)-Ru(2)-H(1)	173.4(8)	C(23A)-Ru(2A)-C(2A)	162.39(12)
C(23)-Ru(2)-H(1)	84.0(8)	C(21A)-Ru(2A)-C(2A)	101.12(12)
C(22)-Ru(2)-H(1)	87.3(8)	C(22A)-Ru(2A)-C(2A)	91.83(12)
C(1)-Ru(2)-H(1)	88.8(8)	C(1A)-Ru(2A)-C(2A)	33.63(9)
C(2)-Ru(2)-H(1)	83.5(8)	C(23A)-Ru(2A)-Ru(1A)	112.12(9)
Ru(3)-Ru(2)-H(1)	85.3(8)	C(21A)-Ru(2A)-Ru(1A)	143.82(9)
Ru(1)-Ru(2)-H(1)	38.4(8)	C(22A)-Ru(2A)-Ru(1A)	106.20(9)
C(12)-Ru(1)-C(13)	92.75(13)	C(1A)-Ru(2A)-Ru(1A)	50.51(6)
C(12)-Ru(1)-C(14)	93.34(13)	C(2A)-Ru(2A)-Ru(1A)	51.64(6)
C(13)-Ru(1)-C(14)	99.06(12)	C(23A)-Ru(2A)-Ru(3A)	89.25(11)
C(12)-Ru(1)-C(1)	93.28(11)	C(21A)-Ru(2A)-Ru(3A)	93.26(9)
C(13)-Ru(1)-C(1)	126.97(12)	C(22A)-Ru(2A)-Ru(3A)	165.95(9)
C(14)-Ru(1)-C(1)	133.03(11)	C(1A)-Ru(2A)-Ru(3A)	43.91(7)
C(12)-Ru(1)-C(2)	98.08(11)	C(2A)-Ru(2A)-Ru(3A)	76.65(7)
C(13)-Ru(1)-C(2)	158.11(12)	Ru(1A)-Ru(2A)-Ru(3A)	60.345(8)
C(14)-Ru(1)-C(2)	99.24(11)	C(23A)-Ru(2A)-H(1A)	83.4(9)
C(1)-Ru(1)-C(2)	33.80(9)	C(21A)-Ru(2A)-H(1A)	172.8(9)
C(12)-Ru(1)-Ru(2)	143.84(10)	C(22A)-Ru(2A)-H(1A)	87.1(9)
C(13)-Ru(1)-Ru(2)	108.78(9)	C(1A)-Ru(2A)-H(1A)	89.1(9)
C(14)-Ru(1)-Ru(2)	110.78(8)	C(2A)-Ru(2A)-H(1A)	84.6(9)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	50.57(6)	Ru(1A)-Ru(2A)-H(1A)	38.7(9)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)	52.96(6)	Ru(3A)-Ru(2A)-H(1A)	83.8(9)
C(12)-Ru(1)-Ru(3)	95.97(10)	C(12A)-Ru(1A)-C(13A)	93.09(13)
C(13)-Ru(1)-Ru(3)	83.48(9)	C(12A)-Ru(1A)-C(14A)	94.44(12)
C(14)-Ru(1)-Ru(3)	170.23(8)	C(13A)-Ru(1A)-C(14A)	99.22(13)
C(1)-Ru(1)-Ru(3)	43.49(7)	C(12A)-Ru(1A)-C(1A)	91.88(11)
C(2)-Ru(1)-Ru(3)	76.53(7)	C(13A)-Ru(1A)-C(1A)	128.30(12)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.605(8)	C(14A)-Ru(1A)-C(1A)	131.60(12)
C(12)-Ru(1)-H(1)	176.1(8)	C(12A)-Ru(1A)-C(2A)	97.16(11)
C(13)-Ru(1)-H(1)	83.7(8)	C(13A)-Ru(1A)-C(2A)	159.40(11)
C(14)-Ru(1)-H(1)	85.6(9)	C(14A)-Ru(1A)-C(2A)	97.75(12)
C(1)-Ru(1)-H(1)	90.2(8)	C(1A)-Ru(1A)-C(2A)	33.87(9)
C(2)-Ru(1)-H(1)	85.8(8)	C(12A)-Ru(1A)-Ru(2A)	142.36(9)
Ru(2)-Ru(1)-H(1)	39.7(8)	C(13A)-Ru(1A)-Ru(2A)	110.15(9)
Ru(3)-Ru(1)-H(1)	85.3(9)	C(14A)-Ru(1A)-Ru(2A)	109.80(8)
C(31)-Ru(3)-C(32)	96.83(14)	C(1A)-Ru(1A)-Ru(2A)	50.48(7)
C(31)-Ru(3)-C(33)	94.96(14)	C(2A)-Ru(1A)-Ru(2A)	52.51(7)
C(32)-Ru(3)-C(33)	94.94(14)	C(12A)-Ru(1A)-Ru(3A)	94.98(8)
C(31)-Ru(3)-C(1)	102.83(12)	C(13A)-Ru(1A)-Ru(3A)	84.62(9)
C(32)-Ru(3)-C(1)	106.47(12)	C(14A)-Ru(1A)-Ru(3A)	169.61(8)

C(1A)-Ru(1A)-Ru(3A)	43.68(7)	C(4)-C(9)-H(9B)	109.5
C(2A)-Ru(1A)-Ru(3A)	76.75(7)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Ru(2A)-Ru(1A)-Ru(3A)	59.844(8)	C(4)-C(9)-H(9C)	109.5
C(12A)-Ru(1A)-H(1A)	176.7(9)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(13A)-Ru(1A)-H(1A)	84.0(9)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(14A)-Ru(1A)-H(1A)	87.6(9)	C(6)-C(10)-H(10A)	109.5
C(1A)-Ru(1A)-H(1A)	88.7(9)	C(6)-C(10)-H(10B)	109.5
C(2A)-Ru(1A)-H(1A)	85.2(9)	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
Ru(2A)-Ru(1A)-H(1A)	38.4(9)	C(6)-C(10)-H(10C)	109.5
Ru(3A)-Ru(1A)-H(1A)	83.2(9)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(31A)-Ru(3A)-C(32A)	95.14(12)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(31A)-Ru(3A)-C(33A)	95.07(14)	C(7)-C(11)-H(11A)	109.5
C(32A)-Ru(3A)-C(33A)	94.36(13)	C(7)-C(11)-H(11B)	109.5
C(31A)-Ru(3A)-C(1A)	105.83(13)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(32A)-Ru(3A)-C(1A)	104.56(12)	C(7)-C(11)-H(11C)	109.5
C(33A)-Ru(3A)-C(1A)	150.11(13)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(31A)-Ru(3A)-Ru(2A)	153.91(9)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(32A)-Ru(3A)-Ru(2A)	102.72(9)	O(21)-C(21)-Ru(2)	177.1(3)
C(33A)-Ru(3A)-Ru(2A)	102.27(10)	O(22)-C(22)-Ru(2)	179.2(3)
C(1A)-Ru(3A)-Ru(2A)	51.45(8)	O(23)-C(23)-Ru(2)	179.4(3)
C(31A)-Ru(3A)-Ru(1A)	96.82(9)	O(12)-C(12)-Ru(1)	179.9(3)
C(32A)-Ru(3A)-Ru(1A)	155.21(9)	O(14)-C(14)-Ru(1)	177.5(3)
C(33A)-Ru(3A)-Ru(1A)	106.08(9)	O(13)-C(13)-Ru(1)	178.0(3)
C(1A)-Ru(3A)-Ru(1A)	51.18(7)	O(31)-C(31)-Ru(3)	175.0(3)
Ru(2A)-Ru(3A)-Ru(1A)	59.811(8)	O(32)-C(32)-Ru(3)	178.3(3)
C(2)-C(1)-Ru(3)	156.4(2)	O(33)-C(33)-Ru(3)	178.5(3)
C(2)-C(1)-Ru(1)	75.93(16)	C(2A)-C(1A)-Ru(3A)	155.6(2)
Ru(3)-C(1)-Ru(1)	85.65(9)	C(2A)-C(1A)-Ru(2A)	77.02(17)
C(2)-C(1)-Ru(2)	77.80(16)	Ru(3A)-C(1A)-Ru(2A)	84.64(10)
Ru(3)-C(1)-Ru(2)	84.40(9)	C(2A)-C(1A)-Ru(1A)	75.72(16)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	79.03(8)	Ru(3A)-C(1A)-Ru(1A)	85.14(10)
C(1)-C(2)-C(3)	144.9(2)	Ru(2A)-C(1A)-Ru(1A)	79.02(9)
C(1)-C(2)-Ru(1)	70.27(15)	C(1A)-C(2A)-C(3A)	143.9(3)
C(3)-C(2)-Ru(1)	138.31(19)	C(1A)-C(2A)-Ru(1A)	70.40(16)
C(1)-C(2)-Ru(2)	68.84(15)	C(3A)-C(2A)-Ru(1A)	136.35(19)
C(3)-C(2)-Ru(2)	128.67(17)	C(1A)-C(2A)-Ru(2A)	69.35(16)
Ru(1)-C(2)-Ru(2)	75.49(8)	C(3A)-C(2A)-Ru(2A)	131.66(19)
C(8)-C(3)-C(4)	119.3(2)	Ru(1A)-C(2A)-Ru(2A)	75.85(9)
C(8)-C(3)-C(2)	122.2(2)	C(8A)-C(3A)-C(4A)	118.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.5(3)	C(8A)-C(3A)-C(2A)	122.3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	117.2(3)	C(4A)-C(3A)-C(2A)	119.1(3)
C(5)-C(4)-C(9)	120.4(3)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	116.9(3)
C(3)-C(4)-C(9)	122.3(2)	C(5A)-C(4A)-C(9A)	120.5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	123.6(3)	C(3A)-C(4A)-C(9A)	122.6(3)
C(6)-C(5)-H(5)	118.2	C(6A)-C(5A)-C(4A)	124.3(3)
C(4)-C(5)-H(5)	118.2	C(6A)-C(5A)-H(25)	117.9
C(5)-C(6)-C(7)	119.1(3)	C(4A)-C(5A)-H(25)	117.9
C(5)-C(6)-C(10)	119.8(3)	C(5A)-C(6A)-C(7A)	118.3(3)
C(7)-C(6)-C(10)	121.2(4)	C(5A)-C(6A)-C(10A)	120.2(4)
C(8)-C(7)-C(6)	118.0(3)	C(7A)-C(6A)-C(10A)	121.5(4)
C(8)-C(7)-C(11)	120.1(3)	C(8A)-C(7A)-C(6A)	118.9(3)
C(6)-C(7)-C(11)	121.9(3)	C(8A)-C(7A)-C(11A)	119.6(4)
C(3)-C(8)-C(7)	122.8(3)	C(6A)-C(7A)-C(11A)	121.5(3)
C(3)-C(8)-H(8)	118.6	C(7A)-C(8A)-C(3A)	123.0(3)
C(7)-C(8)-H(8)	118.6	C(7A)-C(8A)-H(28)	118.5
C(4)-C(9)-H(9A)	109.5	C(3A)-C(8A)-H(28)	118.5

C(4A)-C(9A)-H(29A)	109.5	C(7A)-C(11A)-H(31C)	109.5
C(4A)-C(9A)-H(29B)	109.5	H(31A)-C(11A)-H(31C)	109.5
H(29A)-C(9A)-H(29B)	109.5	H(31B)-C(11A)-H(31C)	109.5
C(4A)-C(9A)-H(29C)	109.5	O(21A)-C(21A)-Ru(2A)	176.7(3)
H(29A)-C(9A)-H(29C)	109.5	O(22A)-C(22A)-Ru(2A)	178.2(3)
H(29B)-C(9A)-H(29C)	109.5	O(23A)-C(23A)-Ru(2A)	179.6(4)
C(6A)-C(10A)-H(30A)	109.5	O(12A)-C(12A)-Ru(1A)	179.1(3)
C(6A)-C(10A)-H(30B)	109.5	O(14A)-C(14A)-Ru(1A)	179.0(3)
H(30A)-C(10A)-H(30B)	109.5	O(13A)-C(13A)-Ru(1A)	179.2(3)
C(6A)-C(10A)-H(30C)	109.5	O(32A)-C(32A)-Ru(3A)	175.2(3)
H(30A)-C(10A)-H(30C)	109.5	O(31A)-C(31A)-Ru(3A)	177.2(3)
H(30B)-C(10A)-H(30C)	109.5	O(33A)-C(33A)-Ru(3A)	178.1(3)
C(7A)-C(11A)-H(31A)	109.5		
C(7A)-C(11A)-H(31B)	109.5		
H(31A)-C(11A)-H(31B)	109.5		

Tabla A.4 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto **2b**.

Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₀ O ₉ Ru ₃	
Peso molecular	685.48	
Tamaño del cristal	0.25 x 0.18 x 0.16 mm ³	
Forma y color del cristal	Placa amarilla	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2 ₁ /c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 33.888(7) Å	α = 90.0°
	b = 7.7431(15) Å	β = 90.28(3)°
	c = 17.453(4) Å	γ = 90.0°
Volumen	4579.5(16) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.988 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	1.998 mm ⁻¹	
F(000)	2624	
Radiación y longitud de onda	MoKα con λ=0.71073 Å	
Tipo de scan	ω-φ	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	3.19 a 27.53°	
Intervalo de índices	-27 ≤ h ≤ 43, -10 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 22	
Reflexiones colectadas	11847	
Reflexiones independientes	5073 [R(int) = 0.0505]	
Reflexiones observadas	2734 (F > 2σ(F))	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F ²	
Esquema de pesado	w ⁻¹ = σ ² F _o ² + (0.0541P) ² donde P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
Datos / restricciones / parámetros	5073 / 0 / 280	
Índices finales R [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0741, wR2 = 0.0998	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1488, wR2 = 0.1278	
Bondad del ajuste F ²	0.993	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	0.679 y -0.732 eÅ ⁻³	

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

C(1)-C(2)	1.292(8)	C(3)-C(4)-C(5)	116.5(7)
C(1)-Ru(3)	1.962(7)	C(3)-C(4)-C(9)	122.1(6)
C(1)-Ru(2)	2.202(6)	C(5)-C(4)-C(9)	121.5(6)
C(1)-Ru(1)	2.204(6)	C(6)-C(5)-C(4)	122.4(7)
C(2)-C(3)	1.470(8)	C(7)-C(6)-C(5)	122.0(8)
C(2)-Ru(2)	2.259(5)	C(6)-C(7)-C(8)	117.1(7)
C(2)-Ru(1)	2.268(6)	C(6)-C(7)-C(10)	123.1(7)
C(3)-C(4)	1.390(8)	C(8)-C(7)-C(10)	119.8(7)
C(3)-C(8)	1.409(9)	C(7)-C(8)-C(3)	122.0(7)
C(4)-C(5)	1.395(10)	O(11)-C(11)-Ru(1)	177.0(6)
C(4)-C(9)	1.507(9)	O(12)-C(12)-Ru(1)	178.2(6)
C(5)-C(6)	1.368(10)	O(13)-C(13)-Ru(1)	179.1(7)
C(6)-C(7)	1.359(11)	O(21)-C(21)-Ru(2)	177.5(7)
C(7)-C(8)	1.381(9)	O(22)-C(22)-Ru(2)	176.4(8)
C(7)-C(10)	1.496(9)	O(23)-C(23)-Ru(2)	177.9(9)
C(11)-O(11)	1.129(7)	O(31)-C(31)-Ru(3)	177.4(9)
C(11)-Ru(1)	1.935(7)	O(32)-C(32)-Ru(3)	175.6(7)
C(12)-O(12)	1.125(7)	O(33)-C(33)-Ru(3)	177.3(7)
C(12)-Ru(1)	1.906(7)	C(12)-Ru(1)-C(13)	91.8(3)
C(13)-O(13)	1.118(8)	C(12)-Ru(1)-C(11)	95.1(3)
C(13)-Ru(1)	1.929(8)	C(13)-Ru(1)-C(11)	99.2(3)
C(21)-O(21)	1.147(9)	C(12)-Ru(1)-C(1)	91.8(2)
C(21)-Ru(2)	1.918(9)	C(13)-Ru(1)-C(1)	134.1(3)
C(22)-O(22)	1.127(8)	C(11)-Ru(1)-C(1)	126.0(3)
C(22)-Ru(2)	1.905(9)	C(12)-Ru(1)-C(2)	100.1(2)
C(23)-O(23)	1.134(9)	C(13)-Ru(1)-C(2)	162.5(3)
C(23)-Ru(2)	1.889(8)	C(11)-Ru(1)-C(2)	92.6(2)
C(31)-O(31)	1.139(8)	C(1)-Ru(1)-C(2)	33.6(2)
C(31)-Ru(3)	1.892(8)	C(12)-Ru(1)-Ru(3)	91.92(18)
C(32)-O(32)	1.117(9)	C(13)-Ru(1)-Ru(3)	89.7(2)
C(32)-Ru(3)	1.930(9)	C(11)-Ru(1)-Ru(3)	168.5(2)
C(33)-O(33)	1.122(8)	C(1)-Ru(1)-Ru(3)	44.49(18)
C(33)-Ru(3)	1.916(9)	C(2)-Ru(1)-Ru(3)	77.13(16)
Ru(1)-Ru(3)	2.7827	C(12)-Ru(1)-Ru(2)	142.12(18)
Ru(1)-Ru(2)	2.8074(11)	C(13)-Ru(1)-Ru(2)	111.8(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.8143	C(11)-Ru(1)-Ru(2)	109.0(2)
C(2)-C(1)-Ru(3)	153.9(5)	C(1)-Ru(1)-Ru(2)	50.39(16)
C(2)-C(1)-Ru(2)	75.6(4)	C(2)-Ru(1)-Ru(2)	51.53(14)
Ru(3)-C(1)-Ru(2)	84.8(2)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.453(17)
C(2)-C(1)-Ru(1)	75.9(4)	C(23)-Ru(2)-C(22)	92.1(4)
Ru(3)-C(1)-Ru(1)	83.6(2)	C(23)-Ru(2)-C(21)	98.1(3)
Ru(2)-C(1)-Ru(1)	79.17(19)	C(22)-Ru(2)-C(21)	95.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)	145.2(6)	C(23)-Ru(2)-C(1)	128.6(3)
C(1)-C(2)-Ru(2)	70.8(4)	C(22)-Ru(2)-C(1)	90.0(3)
C(3)-C(2)-Ru(2)	135.9(4)	C(21)-Ru(2)-C(1)	132.7(3)
C(1)-C(2)-Ru(1)	70.5(4)	C(23)-Ru(2)-C(2)	159.3(3)
C(3)-C(2)-Ru(1)	129.1(4)	C(22)-Ru(2)-C(2)	97.4(3)
Ru(2)-C(2)-Ru(1)	76.65(18)	C(21)-Ru(2)-C(2)	99.1(3)
C(4)-C(3)-C(8)	119.9(6)	C(1)-Ru(2)-C(2)	33.7(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(6)	C(23)-Ru(2)-Ru(1)	110.7(3)
C(8)-C(3)-C(2)	120.7(6)	C(22)-Ru(2)-Ru(1)	140.4(2)
		C(21)-Ru(2)-Ru(1)	111.5(2)
		C(1)-Ru(2)-Ru(1)	50.45(15)
		C(2)-Ru(2)-Ru(1)	51.81(15)
		C(23)-Ru(2)-Ru(3)	84.6(3)
		C(22)-Ru(2)-Ru(3)	92.9(3)

C(21)-Ru(2)-Ru(3)	170.7(2)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	159.2(3)
C(1)-Ru(2)-Ru(3)	43.98(18)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	99.2(2)
C(2)-Ru(2)-Ru(3)	76.59(16)	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	99.1(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.339(17)	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	51.91(17)
C(31)-Ru(3)-C(33)	95.0(3)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	101.5(3)
C(31)-Ru(3)-C(32)	95.0(4)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	154.1(2)
C(33)-Ru(3)-C(32)	93.6(3)	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	104.5(2)
C(31)-Ru(3)-C(1)	109.7(3)	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	51.19(17)
C(33)-Ru(3)-C(1)	104.4(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.21(2)
C(32)-Ru(3)-C(1)	147.5(3)		

Tabla A.7 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto **2d**.

Fórmula empírica	$C_{21} H_{14} O_9 Ru_3$	
Peso molecular	713.53	
Tamaño del cristal	0.35 x 0.29 x 0.5 mm ³	
Forma y color del cristal	Prisma amarillo	
Sistema Cristalino	Tetragonal	
Grupo espacial	$I 4_1/a$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 19.907(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 19.907(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90.0^\circ$
	$c = 25.504(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$10107(3) \text{ \AA}^3$	
Z	16	
Densidad (calculada)	1.876 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	1.815 mm ⁻¹	
F(000)	5504	
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	ω - ϕ	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	2.89 a 28.88°	
Intervalo de índices	$-25 \leq h \leq 25, -26 \leq k \leq 22, -32 \leq l \leq 32$	
Reflexiones colectadas	61484	
Reflexiones independientes	5908 [R(int) = 0.1979]	
Reflexiones observadas	4171 ($F > 2\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0295P)^2 + 12.6554P$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Datos / restricciones / parámetros	5908 / 363 / 374	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0851	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0873, wR2 = 0.0992	
Bondad del ajuste F^2	1.112	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	0.561 y -0.871 e \AA^{-3}	

Tabla A.8 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **2d**.

C(1)-C(2)	1.303(6)	Ru(3)-C(1)-Ru(2)	85.15(16)
C(1)-Ru(3)	1.948(4)	C(2)-C(1)-Ru(1)	75.2(3)
C(1)-Ru(2)	2.199(5)	Ru(3)-C(1)-Ru(1)	84.65(16)
C(1)-Ru(1)	2.208(5)	Ru(2)-C(1)-Ru(1)	78.79(17)
C(2)-C(3A)	1.486(7)	C(1)-C(2)-C(3A)	140.9(10)
C(2)-C(3B)	1.486(7)	C(1)-C(2)-C(3B)	147.6(10)
C(2)-Ru(2)	2.252(4)	C(3A)-C(2)-C(3B)	6.8(17)
C(2)-Ru(1)	2.259(4)	C(1)-C(2)-Ru(2)	70.8(3)
C(3A)-C(4A)	1.3900	C(3A)-C(2)-Ru(2)	131.9(7)
C(3A)-C(8A)	1.3900	C(3B)-C(2)-Ru(2)	128.8(7)
C(4A)-C(5A)	1.3900	C(1)-C(2)-Ru(1)	70.9(3)
C(5A)-C(6A)	1.3900	C(3A)-C(2)-Ru(1)	137.5(8)
C(6A)-C(7A)	1.3900	C(3B)-C(2)-Ru(1)	133.4(8)
C(6A)-C(9A)	1.566(14)	Ru(2)-C(2)-Ru(1)	76.65(13)
C(7A)-C(8A)	1.3900	C(4A)-C(3A)-C(8A)	120.0
C(9A)-C(10A)	1.518(16)	C(4A)-C(3A)-C(2)	121.6(13)
C(9A)-C(11A)	1.519(15)	C(8A)-C(3A)-C(2)	118.4(13)
C(9A)-C(12A)	1.524(16)	C(3A)-C(4A)-C(5A)	120.0
C(3B)-C(4B)	1.3900	C(4A)-C(5A)-C(6A)	120.0
C(3B)-C(8B)	1.3900	C(7A)-C(6A)-C(5A)	120.0
C(4B)-C(5B)	1.3900	C(7A)-C(6A)-C(9A)	117.5(14)
C(5B)-C(6B)	1.3900	C(5A)-C(6A)-C(9A)	122.5(14)
C(6B)-C(7B)	1.3900	C(8A)-C(7A)-C(6A)	120.0
C(6B)-C(9B)	1.575(14)	C(7A)-C(8A)-C(3A)	120.0
C(7B)-C(8B)	1.3900	C(10A)-C(9A)-C(11A)	109.7(13)
C(9B)-C(10B)	1.516(15)	C(10A)-C(9A)-C(12A)	109.4(12)
C(9B)-C(12B)	1.529(16)	C(11A)-C(9A)-C(12A)	109.7(13)
C(9B)-C(11B)	1.534(16)	C(10A)-C(9A)-C(6A)	107.6(15)
C(13)-O(13)	1.133(6)	C(11A)-C(9A)-C(6A)	105.3(17)
C(13)-Ru(1)	1.911(5)	C(12A)-C(9A)-C(6A)	114.9(14)
C(14)-O(14)	1.134(6)	C(4B)-C(3B)-C(8B)	120.0
C(14)-Ru(1)	1.914(6)	C(4B)-C(3B)-C(2)	115.5(14)
C(15)-O(15)	1.111(7)	C(8B)-C(3B)-C(2)	124.5(14)
C(15)-Ru(1)	1.944(6)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	120.0
C(21)-O(21)	1.123(7)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	120.0
C(21)-Ru(2)	1.895(6)	C(7B)-C(6B)-C(5B)	120.0
C(22)-O(22)	1.136(7)	C(7B)-C(6B)-C(9B)	124.9(14)
C(22)-Ru(2)	1.895(6)	C(5B)-C(6B)-C(9B)	115.1(14)
C(23)-O(23)	1.128(7)	C(6B)-C(7B)-C(8B)	120.0
C(23)-Ru(2)	1.933(6)	C(7B)-C(8B)-C(3B)	120.0
C(31)-O(31)	1.135(6)	C(10B)-C(9B)-C(12B)	109.1(13)
C(31)-Ru(3)	1.923(5)	C(10B)-C(9B)-C(11B)	109.3(13)
C(32)-O(32)	1.140(7)	C(12B)-C(9B)-C(11B)	107.9(13)
C(32)-Ru(3)	1.891(6)	C(10B)-C(9B)-C(6B)	107.0(15)
C(33)-O(33)	1.130(6)	C(12B)-C(9B)-C(6B)	107.3(14)
C(33)-Ru(3)	1.907(6)	C(11B)-C(9B)-C(6B)	116(2)
Ru(1)-Ru(2)	2.7973(6)	O(13)-C(13)-Ru(1)	177.6(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.8054(7)	O(14)-C(14)-Ru(1)	178.4(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.8121(6)	O(15)-C(15)-Ru(1)	179.5(5)
		O(21)-C(21)-Ru(2)	176.3(8)
		O(22)-C(22)-Ru(2)	179.3(6)
		O(23)-C(23)-Ru(2)	178.3(6)
		O(31)-C(31)-Ru(3)	178.1(6)
		O(32)-C(32)-Ru(3)	177.5(6)
		O(33)-C(33)-Ru(3)	176.3(5)
		C(13)-Ru(1)-C(14)	91.4(2)
C(2)-C(1)-Ru(3)	154.1(4)		
C(2)-C(1)-Ru(2)	75.2(3)		

C(13)-Ru(1)-C(15)	99.7(2)	C(23)-Ru(2)-C(2)	94.50(19)
C(14)-Ru(1)-C(15)	95.0(2)	C(1)-Ru(2)-C(2)	34.01(16)
C(13)-Ru(1)-C(1)	130.4(2)	C(21)-Ru(2)-Ru(1)	112.5(2)
C(14)-Ru(1)-C(1)	93.6(2)	C(22)-Ru(2)-Ru(1)	142.64(17)
C(15)-Ru(1)-C(1)	128.85(19)	C(23)-Ru(2)-Ru(1)	108.60(16)
C(13)-Ru(1)-C(2)	159.54(19)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	50.75(12)
C(14)-Ru(1)-C(2)	101.36(19)	C(2)-Ru(2)-Ru(1)	51.78(11)
C(15)-Ru(1)-C(2)	95.08(19)	C(21)-Ru(2)-Ru(3)	90.0(2)
C(1)-Ru(1)-C(2)	33.89(16)	C(22)-Ru(2)-Ru(3)	93.56(17)
C(13)-Ru(1)-Ru(2)	109.63(15)	C(23)-Ru(2)-Ru(3)	168.38(16)
C(14)-Ru(1)-Ru(2)	144.03(18)	C(1)-Ru(2)-Ru(3)	43.66(11)
C(15)-Ru(1)-Ru(2)	109.09(16)	C(2)-Ru(2)-Ru(3)	76.68(11)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	50.46(11)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.017(15)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)	51.56(11)	C(32)-Ru(3)-C(33)	96.5(3)
C(13)-Ru(1)-Ru(3)	86.67(17)	C(32)-Ru(3)-C(31)	93.3(3)
C(14)-Ru(1)-Ru(3)	93.60(18)	C(33)-Ru(3)-C(31)	94.4(2)
C(15)-Ru(1)-Ru(3)	169.15(15)	C(32)-Ru(3)-C(1)	107.2(2)
C(1)-Ru(1)-Ru(3)	43.75(11)	C(33)-Ru(3)-C(1)	105.35(19)
C(2)-Ru(1)-Ru(3)	76.72(12)	C(31)-Ru(3)-C(1)	149.4(3)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.254(13)	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	156.76(16)
C(21)-Ru(2)-C(22)	91.7(3)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	98.59(17)
C(21)-Ru(2)-C(23)	97.2(3)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	103.1(2)
C(22)-Ru(2)-C(23)	95.4(2)	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	51.60(14)
C(21)-Ru(2)-C(1)	133.7(2)	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	100.68(17)
C(22)-Ru(2)-C(1)	91.9(2)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	154.29(15)
C(23)-Ru(2)-C(1)	128.40(19)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	103.55(19)
C(21)-Ru(2)-C(2)	163.1(2)	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	51.19(13)
C(22)-Ru(2)-C(2)	99.3(2)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.729(15)

Tabla A.10 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto **5a**.

Fórmula empírica	C ₃₈ H ₂₆ Au O ₉ P Ru ₃	
Peso molecular	1157.73	
Tamaño del cristal	0.25 x 0.21 x 0.15 mm ³	
Forma y color del cristal	Prisma rojo	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 35.8213(11) Å	α = 90.0°
	b = 13.1804(5) Å	β = 94.379(2)°
	c = 16.8224(5) Å	γ = 90.0°
Volumen	7919.3(5) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	2.432 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	5.484 mm ⁻¹	
F(000)	5540	
Radiación y longitud de onda	MoKα con λ=0.71073 Å	
Tipo de scan	ω-φ	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	1.14 a 27.49°	
Intervalo de índices	-33<=h<=45, -15<=k<=17, -21<=l<=18	
Reflexiones colectadas	19807	
Reflexiones independientes	8435 [R(int) = 0.1319]	
Reflexiones observadas	5714 (F>2σ(F))	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F ²	
Esquema de pesado	w ⁻¹ =σ ² F _o ² +(0.1131P) ² + 51.6162P	
	donde P=(F _o ² +2F _c ²)/3	
Datos / restricciones / parámetros	8435 / 0 / 436	
Índices finales R [F>4σ(F)]	R1 = 0.0698, wR2 = 0.1909	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1190, wR2 = 0.2442	
Bondad del ajuste F ²	1.176	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	1.069 y -2.228 e.Å ⁻³	

Tabla A.11 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **5a**.

C(1)-C(2)	1.305(18)	C(64)-C(65)	1.3900
C(1)-Ru(3)	1.972(12)	C(65)-C(66)	1.3900
C(1)-Ru(1)	2.193(13)	Ru(1)-Au(1)	2.7486(11)
C(1)-Ru(2)	2.180(12)	Ru(1)-Ru(3)	2.7976(16)
C(2)-C(3)	1.445(19)	Ru(1)-Ru(2)	2.8506(14)
C(2)-Ru(2)	2.250(13)	Ru(2)-Au(1)	2.7712(11)
C(2)-Ru(1)	2.262(15)	Ru(2)-Ru(3)	2.8152(15)
C(3)-C(4)	1.393(18)	Au(1)-P(1)	2.294(3)
C(3)-C(8)	1.429(17)		
C(4)-C(5)	1.36(2)	C(2)-C(1)-Ru(3)	154.2(10)
C(5)-C(6)	1.42(2)	C(2)-C(1)-Ru(1)	75.9(8)
C(5)-C(9)	1.52(2)	Ru(3)-C(1)-Ru(1)	84.2(5)
C(6)-C(7)	1.38(2)	C(2)-C(1)-Ru(2)	75.8(8)
C(6)-C(11)	1.52(2)	Ru(3)-C(1)-Ru(2)	85.2(4)
C(7)-C(8)	1.37(2)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	81.4(4)
C(8)-C(10)	1.47(2)	C(1)-C(2)-C(3)	143.5(12)
C(12)-O(12)	1.138(19)	C(1)-C(2)-Ru(2)	70.0(8)
C(12)-Ru(1)	1.924(16)	C(3)-C(2)-Ru(2)	133.8(10)
C(13)-O(13)	1.11(2)	C(1)-C(2)-Ru(1)	70.1(8)
C(13)-Ru(1)	1.932(18)	C(3)-C(2)-Ru(1)	133.2(10)
C(14)-O(14)	1.07(2)	Ru(2)-C(2)-Ru(1)	78.4(4)
C(14)-Ru(1)	1.99(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.0(11)
C(21)-O(21)	1.049(18)	C(4)-C(3)-C(8)	119.2(12)
C(21)-Ru(2)	1.975(15)	C(2)-C(3)-C(8)	119.7(11)
C(22)-O(22)	1.117(19)	C(5)-C(4)-C(3)	122.7(12)
C(22)-Ru(2)	1.938(17)	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(13)
C(23)-O(23)	1.134(18)	C(4)-C(5)-C(9)	119.0(14)
C(23)-Ru(2)	1.926(15)	C(6)-C(5)-C(9)	121.2(14)
C(31)-O(31)	1.15(2)	C(7)-C(6)-C(5)	115.9(13)
C(31)-Ru(3)	1.911(16)	C(7)-C(6)-C(11)	123.2(15)
C(32)-O(32)	1.16(2)	C(5)-C(6)-C(11)	120.9(15)
C(32)-Ru(3)	1.912(17)	C(8)-C(7)-C(6)	126.8(13)
C(33)-O(33)	1.13(2)	C(7)-C(8)-C(3)	115.6(12)
C(33)-Ru(3)	1.890(18)	C(7)-C(8)-C(10)	121.7(13)
C(41)-C(42)	1.3900	C(3)-C(8)-C(10)	122.7(12)
C(41)-C(46)	1.3900	O(12)-C(12)-Ru(1)	174.5(14)
C(41)-P(1)	1.813(7)	O(13)-C(13)-Ru(1)	178.8(19)
C(42)-C(43)	1.3900	O(14)-C(14)-Ru(1)	176.3(18)
C(43)-C(44)	1.3900	O(21)-C(21)-Ru(2)	176.6(16)
C(44)-C(45)	1.3900	O(22)-C(22)-Ru(2)	178.7(18)
C(45)-C(46)	1.3900	O(23)-C(23)-Ru(2)	174.1(16)
C(51)-C(52)	1.3900	O(31)-C(31)-Ru(3)	172.4(18)
C(51)-C(56)	1.3900	O(32)-C(32)-Ru(3)	179.3(16)
C(51)-P(1)	1.831(8)	O(33)-C(33)-Ru(3)	177.7(19)
C(52)-C(53)	1.3900	C(42)-C(41)-C(46)	120.0
C(53)-C(54)	1.3900	C(42)-C(41)-P(1)	122.0(5)
C(54)-C(55)	1.3900	C(46)-C(41)-P(1)	118.0(5)
C(55)-C(56)	1.3900	C(43)-C(42)-C(41)	120.0
C(61)-C(62)	1.3900	C(42)-C(43)-C(44)	120.0
C(61)-C(66)	1.3900	C(43)-C(44)-C(45)	120.0
C(61)-P(1)	1.817(7)	C(46)-C(45)-C(44)	120.0
C(62)-C(63)	1.3900	C(45)-C(46)-C(41)	120.0
C(63)-C(64)	1.3900	C(52)-C(51)-C(56)	120.0
		C(52)-C(51)-P(1)	116.5(6)
		C(56)-C(51)-P(1)	123.5(6)

C(53)-C(52)-C(51)	120.0	C(23)-Ru(2)-C(2)	163.6(6)
C(54)-C(53)-C(52)	120.0	C(22)-Ru(2)-C(2)	98.2(6)
C(53)-C(54)-C(55)	120.0	C(21)-Ru(2)-C(2)	93.3(6)
C(54)-C(55)-C(56)	120.0	C(1)-Ru(2)-C(2)	34.2(5)
C(55)-C(56)-C(51)	120.0	C(23)-Ru(2)-Au(1)	71.8(5)
C(62)-C(61)-C(66)	120.0	C(22)-Ru(2)-Au(1)	159.9(5)
C(62)-C(61)-P(1)	122.8(5)	C(21)-Ru(2)-Au(1)	80.1(4)
C(66)-C(61)-P(1)	117.2(5)	C(1)-Ru(2)-Au(1)	107.8(3)
C(63)-C(62)-C(61)	120.0	C(2)-Ru(2)-Au(1)	101.1(3)
C(62)-C(63)-C(64)	120.0	C(23)-Ru(2)-Ru(3)	88.4(5)
C(65)-C(64)-C(63)	120.0	C(22)-Ru(2)-Ru(3)	94.3(5)
C(64)-C(65)-C(66)	120.0	C(21)-Ru(2)-Ru(3)	168.6(5)
C(65)-C(66)-C(61)	120.0	C(1)-Ru(2)-Ru(3)	44.3(3)
C(12)-Ru(1)-C(13)	95.8(8)	C(2)-Ru(2)-Ru(3)	77.4(4)
C(12)-Ru(1)-C(14)	101.6(8)	Au(1)-Ru(2)-Ru(3)	95.10(4)
C(13)-Ru(1)-C(14)	93.4(8)	C(23)-Ru(2)-Ru(1)	114.5(5)
C(12)-Ru(1)-C(1)	127.4(6)	C(22)-Ru(2)-Ru(1)	140.9(5)
C(13)-Ru(1)-C(1)	89.6(6)	C(21)-Ru(2)-Ru(1)	109.8(5)
C(14)-Ru(1)-C(1)	130.4(7)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	49.5(3)
C(12)-Ru(1)-C(2)	93.4(6)	C(2)-Ru(2)-Ru(1)	51.0(4)
C(13)-Ru(1)-C(2)	95.3(7)	Au(1)-Ru(2)-Ru(1)	58.52(3)
C(14)-Ru(1)-C(2)	161.8(7)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	59.17(4)
C(1)-Ru(1)-C(2)	34.0(5)	C(31)-Ru(3)-C(33)	91.7(7)
C(12)-Ru(1)-Au(1)	76.7(4)	C(31)-Ru(3)-C(32)	95.6(7)
C(13)-Ru(1)-Au(1)	161.9(5)	C(33)-Ru(3)-C(32)	95.3(8)
C(14)-Ru(1)-Au(1)	72.4(5)	C(31)-Ru(3)-C(1)	109.1(7)
C(1)-Ru(1)-Au(1)	108.1(3)	C(33)-Ru(3)-C(1)	108.2(6)
C(2)-Ru(1)-Au(1)	101.5(3)	C(32)-Ru(3)-C(1)	144.8(6)
C(12)-Ru(1)-Ru(3)	167.2(5)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	98.8(6)
C(13)-Ru(1)-Ru(3)	94.1(6)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	159.1(5)
C(14)-Ru(1)-Ru(3)	85.9(6)	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	101.6(5)
C(1)-Ru(1)-Ru(3)	44.5(3)	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	51.3(4)
C(2)-Ru(1)-Ru(3)	77.6(3)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	157.1(6)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	96.02(4)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	104.3(5)
C(12)-Ru(1)-Ru(2)	107.5(5)	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	99.1(5)
C(13)-Ru(1)-Ru(2)	138.6(5)	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	50.5(4)
C(14)-Ru(1)-Ru(2)	113.9(5)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.04(4)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	49.1(3)	P(1)-Au(1)-Ru(1)	151.21(9)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)	50.6(3)	P(1)-Au(1)-Ru(2)	146.60(9)
Au(1)-Ru(1)-Ru(2)	59.30(3)	Ru(1)-Au(1)-Ru(2)	62.19(3)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.78(4)	C(41)-P(1)-C(61)	104.4(5)
C(23)-Ru(2)-C(22)	90.8(7)	C(41)-P(1)-C(51)	106.6(5)
C(23)-Ru(2)-C(21)	99.8(7)	C(61)-P(1)-C(51)	105.3(5)
C(22)-Ru(2)-C(21)	93.5(6)	C(41)-P(1)-Au(1)	114.3(3)
C(23)-Ru(2)-C(1)	132.6(6)	C(61)-P(1)-Au(1)	114.6(3)
C(22)-Ru(2)-C(1)	91.3(6)	C(51)-P(1)-Au(1)	110.9(3)
C(21)-Ru(2)-C(1)	127.3(6)		

Tabla A.13 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto **5b**.

Fórmula empírica	$C_{37} H_{24} Au O_9 P Ru_3$	
Peso molecular	1143.71	
Tamaño del cristal	0.28 x 0.11 x 0.10 mm ³	
Forma y color del cristal	Prisma naranja	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P 2_1/n$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 12.7175(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 33.9779(8) \text{ \AA}$	$\beta = 100.1460(10)^\circ$
	$c = 17.8827(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$7606.5(3) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.997 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	5.108 mm^{-1}	
F(000)	4352	
Radiación y longitud de de onda	MoK α con $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega-\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	2.93 a 27.43°	
Intervalo de índices	$-16 \leq h \leq 13, -44 \leq k \leq 42, -22 \leq l \leq 23$	
Reflexiones colectadas	41476	
Reflexiones independientes	16544 [R(int) = 0.0479]	
Reflexiones observadas	10788 ($F > 2\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0062P)^2 + 5.5156P$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Datos / restricciones / parámetros	16544 / 0 / 923	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0643	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0855, wR2 = 0.0744	
Bondad del ajuste F^2	1.014	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	0.580 y -0.746 e. \AA^{-3}	

Tabla A.14 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **5b**.

C(1)-C(2)	1.314(7)	C(21A)-Ru(2A)	1.903(6)
C(1)-Ru(3)	1.960(6)	C(12A)-O(12A)	1.135(6)
C(1)-Ru(2)	2.195(5)	C(12A)-Ru(1A)	1.898(6)
C(1)-Ru(1)	2.220(5)	C(13A)-O(13A)	1.132(6)
C(1A)-C(2A)	1.313(6)	C(13A)-Ru(1A)	1.914(7)
C(1A)-Ru(3A)	1.941(5)	C(11A)-O(11A)	1.140(6)
C(1A)-Ru(2A)	2.182(5)	C(11A)-Ru(1A)	1.910(6)
C(1A)-Ru(1A)	2.197(5)	C(31A)-O(31A)	1.137(7)
C(2)-C(3)	1.461(7)	C(31A)-Ru(3A)	1.900(7)
C(2)-Ru(1)	2.246(5)	C(33A)-O(33A)	1.135(7)
C(2)-Ru(2)	2.277(5)	C(33A)-Ru(3A)	1.893(7)
C(2A)-C(3A)	1.469(7)	C(32A)-O(32A)	1.120(8)
C(2A)-Ru(2A)	2.241(5)	C(32A)-Ru(3A)	1.906(8)
C(2A)-Ru(1A)	2.244(5)	C(91)-C(96)	1.374(7)
C(3)-C(8)	1.391(7)	C(91)-C(92)	1.389(7)
C(3)-C(4)	1.396(7)	C(91)-P(1)	1.810(6)
C(3A)-C(4A)	1.395(7)	C(91A)-C(92A)	1.363(7)
C(3A)-C(8A)	1.410(7)	C(91A)-C(96A)	1.376(8)
C(4)-C(5)	1.395(8)	C(91A)-P(1)	1.814(6)
C(4)-C(9)	1.509(7)	C(91B)-C(96B)	1.367(7)
C(4A)-C(5A)	1.398(8)	C(91B)-C(92B)	1.386(8)
C(4A)-C(9A)	1.480(7)	C(91B)-P(1)	1.809(6)
C(5)-C(6)	1.360(8)	C(91C)-C(96C)	1.373(7)
C(5A)-C(6A)	1.378(8)	C(91C)-C(92C)	1.396(7)
C(6)-C(7)	1.378(8)	C(91C)-P(2)	1.814(6)
C(6A)-C(7A)	1.360(9)	C(91D)-C(92D)	1.373(7)
C(7)-C(8)	1.379(8)	C(91D)-C(96D)	1.391(7)
C(7)-C(10)	1.520(8)	C(91D)-P(2)	1.814(5)
C(7A)-C(8A)	1.379(7)	C(91E)-C(96E)	1.370(7)
C(7A)-C(10A)	1.521(8)	C(91E)-C(92E)	1.386(8)
C(21)-O(21)	1.141(6)	C(91E)-P(2)	1.804(6)
C(21)-Ru(2)	1.900(6)	C(92)-C(93)	1.386(8)
C(22)-O(22)	1.128(6)	C(92A)-C(93A)	1.379(8)
C(22)-Ru(2)	1.914(6)	C(92B)-C(93B)	1.366(8)
C(23)-O(23)	1.127(6)	C(92C)-C(93C)	1.384(8)
C(23)-Ru(2)	1.928(6)	C(92D)-C(93D)	1.382(8)
C(11)-O(11)	1.130(6)	C(92E)-C(93E)	1.376(9)
C(11)-Ru(1)	1.925(7)	C(93)-C(94)	1.354(9)
C(12)-O(12)	1.138(7)	C(93A)-C(94A)	1.354(9)
C(12)-Ru(1)	1.895(7)	C(93B)-C(94B)	1.358(9)
C(13)-O(13)	1.147(7)	C(93C)-C(94C)	1.352(9)
C(13)-Ru(1)	1.897(7)	C(93D)-C(94D)	1.375(9)
C(31)-O(31)	1.124(7)	C(93E)-C(94E)	1.366(11)
C(31)-Ru(3)	1.936(7)	C(94)-C(95)	1.348(9)
C(32)-O(32)	1.137(6)	C(94A)-C(95A)	1.378(10)
C(32)-Ru(3)	1.899(7)	C(94B)-C(95B)	1.373(9)
C(33)-O(33)	1.129(7)	C(94C)-C(95C)	1.361(9)
C(33)-Ru(3)	1.903(7)	C(94D)-C(95D)	1.342(8)
C(23A)-O(23A)	1.136(7)	C(94E)-C(95E)	1.333(10)
C(23A)-Ru(2A)	1.929(7)	C(95)-C(96)	1.381(8)
C(22A)-O(22A)	1.125(6)	C(95A)-C(96A)	1.373(9)
C(22A)-Ru(2A)	1.899(6)	C(95B)-C(96B)	1.380(8)
C(21A)-O(21A)	1.143(6)	C(95C)-C(96C)	1.381(8)
		C(95D)-C(96D)	1.375(8)
		C(95E)-C(96E)	1.393(9)
		Au(1)-P(1)	2.2949(15)

Au(1)-Ru(2)	2.7505(5)	C(6A)-C(7A)-C(8A)	117.0(6)
Au(1)-Ru(1)	2.7734(5)	C(6A)-C(7A)-C(10A)	122.2(6)
Au(2)-P(2)	2.2959(15)	C(8A)-C(7A)-C(10A)	120.8(6)
Au(2)-Ru(2A)	2.7684(5)	C(7)-C(8)-C(3)	123.6(6)
Au(2)-Ru(1A)	2.7739(5)	C(7A)-C(8A)-C(3A)	122.4(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.8138(6)	O(21)-C(21)-Ru(2)	175.7(5)
Ru(2)-Ru(1)	2.8448(6)	O(22)-C(22)-Ru(2)	176.8(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.8088(6)	O(23)-C(23)-Ru(2)	177.6(6)
Ru(2A)-Ru(3A)	2.8036(7)	O(11)-C(11)-Ru(1)	176.7(6)
Ru(2A)-Ru(1A)	2.8383(6)	O(12)-C(12)-Ru(1)	177.4(6)
Ru(1A)-Ru(3A)	2.7869(6)	O(13)-C(13)-Ru(1)	177.6(6)
		O(31)-C(31)-Ru(3)	175.9(6)
		O(32)-C(32)-Ru(3)	178.9(6)
		O(33)-C(33)-Ru(3)	175.1(7)
C(2)-C(1)-Ru(3)	153.3(4)	O(23A)-C(23A)-Ru(2A)	179.1(6)
C(2)-C(1)-Ru(2)	76.4(3)	O(22A)-C(22A)-Ru(2A)	178.6(7)
Ru(3)-C(1)-Ru(2)	85.07(19)	O(21A)-C(21A)-Ru(2A)	175.8(5)
C(2)-C(1)-Ru(1)	74.0(3)	O(12A)-C(12A)-Ru(1A)	179.0(7)
Ru(3)-C(1)-Ru(1)	84.19(19)	O(13A)-C(13A)-Ru(1A)	176.6(6)
Ru(2)-C(1)-Ru(1)	80.24(17)	O(11A)-C(11A)-Ru(1A)	176.2(5)
C(2A)-C(1A)-Ru(3A)	153.5(4)	O(31A)-C(31A)-Ru(3A)	175.2(7)
C(2A)-C(1A)-Ru(2A)	75.2(3)	O(33A)-C(33A)-Ru(3A)	178.6(7)
Ru(3A)-C(1A)-Ru(2A)	85.46(19)	O(32A)-C(32A)-Ru(3A)	176.9(8)
C(2A)-C(1A)-Ru(1A)	74.8(3)	C(96)-C(91)-C(92)	118.1(6)
Ru(3A)-C(1A)-Ru(1A)	84.43(19)	C(96)-C(91)-P(1)	123.9(5)
Ru(2A)-C(1A)-Ru(1A)	80.82(17)	C(92)-C(91)-P(1)	118.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)	145.5(5)	C(92A)-C(91A)-C(96A)	118.5(6)
C(1)-C(2)-Ru(1)	71.8(3)	C(92A)-C(91A)-P(1)	119.2(5)
C(3)-C(2)-Ru(1)	136.7(4)	C(96A)-C(91A)-P(1)	122.3(5)
C(1)-C(2)-Ru(2)	69.5(3)	C(96B)-C(91B)-C(92B)	117.8(6)
C(3)-C(2)-Ru(2)	126.5(4)	C(96B)-C(91B)-P(1)	119.1(5)
Ru(1)-C(2)-Ru(2)	77.94(17)	C(92B)-C(91B)-P(1)	123.0(5)
C(1A)-C(2A)-C(3A)	143.5(5)	C(96C)-C(91C)-C(92C)	118.2(5)
C(1A)-C(2A)-Ru(2A)	70.3(3)	C(96C)-C(91C)-P(2)	124.0(4)
C(3A)-C(2A)-Ru(2A)	134.8(4)	C(92C)-C(91C)-P(2)	117.8(4)
C(1A)-C(2A)-Ru(1A)	70.8(3)	C(92D)-C(91D)-C(96D)	118.1(5)
C(3A)-C(2A)-Ru(1A)	131.4(4)	C(92D)-C(91D)-P(2)	122.8(4)
Ru(2A)-C(2A)-Ru(1A)	78.52(16)	C(96D)-C(91D)-P(2)	119.0(4)
C(8)-C(3)-C(4)	118.4(5)	C(96E)-C(91E)-C(92E)	117.2(6)
C(8)-C(3)-C(2)	120.3(5)	C(96E)-C(91E)-P(2)	124.0(5)
C(4)-C(3)-C(2)	121.3(5)	C(92E)-C(91E)-P(2)	118.8(5)
C(4A)-C(3A)-C(8A)	119.7(5)	C(93)-C(92)-C(91)	119.7(6)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	119.7(5)	C(91A)-C(92A)-C(93A)	121.5(6)
C(8A)-C(3A)-C(2A)	120.6(5)	C(93B)-C(92B)-C(91B)	119.7(6)
C(5)-C(4)-C(3)	118.0(5)	C(93C)-C(92C)-C(91C)	120.0(6)
C(5)-C(4)-C(9)	119.7(5)	C(91D)-C(92D)-C(93D)	120.7(6)
C(3)-C(4)-C(9)	122.2(5)	C(93E)-C(92E)-C(91E)	121.1(7)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	116.7(6)	C(94)-C(93)-C(92)	121.1(7)
C(3A)-C(4A)-C(9A)	122.9(5)	C(94A)-C(93A)-C(92A)	119.2(7)
C(5A)-C(4A)-C(9A)	120.3(6)	C(94B)-C(93B)-C(92B)	121.9(7)
C(6)-C(5)-C(4)	121.6(6)	C(94C)-C(93C)-C(92C)	120.4(7)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	121.7(6)	C(94D)-C(93D)-C(92D)	119.8(6)
C(5)-C(6)-C(7)	121.9(6)	C(94E)-C(93E)-C(92E)	120.4(8)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	122.3(6)	C(95)-C(94)-C(93)	119.4(7)
C(6)-C(7)-C(8)	116.5(6)	C(93A)-C(94A)-C(95A)	120.6(7)
C(6)-C(7)-C(10)	122.9(6)	C(93B)-C(94B)-C(95B)	119.4(7)
C(8)-C(7)-C(10)	120.6(6)		

C(93C)-C(94C)-C(95C)	120.4(7)	C(23)-Ru(2)-Ru(1)	106.74(16)
C(95D)-C(94D)-C(93D)	120.1(6)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	50.27(13)
C(95E)-C(94E)-C(93E)	119.2(8)	C(2)-Ru(2)-Ru(1)	50.53(13)
C(94)-C(95)-C(96)	121.0(7)	Au(1)-Ru(2)-Ru(1)	59.398(13)
C(96A)-C(95A)-C(94A)	119.4(8)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	59.518(15)
C(94B)-C(95B)-C(96B)	118.6(7)	C(12)-Ru(1)-C(13)	94.7(3)
C(94C)-C(95C)-C(96C)	120.1(6)	C(12)-Ru(1)-C(11)	90.5(3)
C(94D)-C(95D)-C(96D)	120.8(6)	C(13)-Ru(1)-C(11)	96.2(3)
C(94E)-C(95E)-C(96E)	121.3(8)	C(12)-Ru(1)-C(1)	93.3(2)
C(91)-C(96)-C(95)	120.6(6)	C(13)-Ru(1)-C(1)	131.8(2)
C(95A)-C(96A)-C(91A)	120.8(7)	C(11)-Ru(1)-C(1)	131.3(2)
C(91B)-C(96B)-C(95B)	122.5(6)	C(12)-Ru(1)-C(2)	100.1(2)
C(91C)-C(96C)-C(95C)	120.9(6)	C(13)-Ru(1)-C(2)	97.6(2)
C(95D)-C(96D)-C(91D)	120.5(6)	C(11)-Ru(1)-C(2)	161.9(2)
C(91E)-C(96E)-C(95E)	120.7(7)	C(1)-Ru(1)-C(2)	34.22(17)
P(1)-Au(1)-Ru(2)	147.86(4)	C(12)-Ru(1)-Au(1)	157.8(2)
P(1)-Au(1)-Ru(1)	148.42(4)	C(13)-Ru(1)-Au(1)	76.10(19)
Ru(2)-Au(1)-Ru(1)	61.994(13)	C(11)-Ru(1)-Au(1)	70.91(18)
P(2)-Au(2)-Ru(2A)	146.97(4)	C(1)-Ru(1)-Au(1)	107.92(13)
P(2)-Au(2)-Ru(1A)	151.22(4)	C(2)-Ru(1)-Au(1)	101.11(14)
Ru(2A)-Au(2)-Ru(1A)	61.611(14)	C(12)-Ru(1)-Ru(3)	94.0(2)
C(91B)-P(1)-C(91)	104.4(3)	C(13)-Ru(1)-Ru(3)	170.56(19)
C(91B)-P(1)-C(91A)	106.5(3)	C(11)-Ru(1)-Ru(3)	87.30(19)
C(91)-P(1)-C(91A)	104.1(3)	C(1)-Ru(1)-Ru(3)	43.96(14)
C(91B)-P(1)-Au(1)	109.82(19)	C(2)-Ru(1)-Ru(3)	77.35(14)
C(91)-P(1)-Au(1)	114.85(18)	Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	96.874(17)
C(91A)-P(1)-Au(1)	116.1(2)	C(12)-Ru(1)-Ru(2)	142.8(2)
C(91E)-P(2)-C(91D)	104.1(3)	C(13)-Ru(1)-Ru(2)	110.91(19)
C(91E)-P(2)-C(91C)	106.2(3)	C(11)-Ru(1)-Ru(2)	112.15(17)
C(91D)-P(2)-C(91C)	104.3(2)	C(1)-Ru(1)-Ru(2)	49.49(13)
C(91E)-P(2)-Au(2)	114.8(2)	C(2)-Ru(1)-Ru(2)	51.53(13)
C(91D)-P(2)-Au(2)	114.58(18)	Au(1)-Ru(1)-Ru(2)	58.607(13)
C(91C)-P(2)-Au(2)	111.92(18)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.691(15)
C(21)-Ru(2)-C(22)	90.5(2)	C(32)-Ru(3)-C(33)	96.6(3)
C(21)-Ru(2)-C(23)	99.7(2)	C(32)-Ru(3)-C(31)	94.3(3)
C(22)-Ru(2)-C(23)	96.0(2)	C(33)-Ru(3)-C(31)	92.9(3)
C(21)-Ru(2)-C(1)	135.3(2)	C(32)-Ru(3)-C(1)	109.1(2)
C(22)-Ru(2)-C(1)	91.6(2)	C(33)-Ru(3)-C(1)	105.4(2)
C(23)-Ru(2)-C(1)	124.4(2)	C(31)-Ru(3)-C(1)	148.0(2)
C(21)-Ru(2)-C(2)	164.3(2)	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	154.95(18)
C(22)-Ru(2)-C(2)	100.3(2)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	103.98(18)
C(23)-Ru(2)-C(2)	90.5(2)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	98.67(18)
C(1)-Ru(2)-C(2)	34.11(17)	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	51.85(15)
C(21)-Ru(2)-Au(1)	69.96(16)	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	94.95(18)
C(22)-Ru(2)-Au(1)	157.90(17)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	156.16(19)
C(23)-Ru(2)-Au(1)	77.80(17)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	106.95(19)
C(1)-Ru(2)-Au(1)	109.49(13)	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	50.99(15)
C(2)-Ru(2)-Au(1)	100.96(13)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.791(15)
C(21)-Ru(2)-Ru(3)	91.40(18)	C(22A)-Ru(2A)-C(21A)	91.7(2)
C(22)-Ru(2)-Ru(3)	93.39(17)	C(22A)-Ru(2A)-C(23A)	96.5(3)
C(23)-Ru(2)-Ru(3)	165.35(17)	C(21A)-Ru(2A)-C(23A)	100.9(3)
C(1)-Ru(2)-Ru(3)	43.94(14)	C(22A)-Ru(2A)-C(1A)	90.7(2)
C(2)-Ru(2)-Ru(3)	76.76(14)	C(21A)-Ru(2A)-C(1A)	128.1(2)
Au(1)-Ru(2)-Ru(3)	97.287(17)	C(23A)-Ru(2A)-C(1A)	130.2(2)
C(21)-Ru(2)-Ru(1)	114.51(17)	C(22A)-Ru(2A)-C(2A)	97.0(2)
C(22)-Ru(2)-Ru(1)	141.83(17)	C(21A)-Ru(2A)-C(2A)	160.2(2)

C(23A)-Ru(2A)-C(2A)	95.7(2)	C(13A)-Ru(1A)-Au(2)	75.43(19)
C(1A)-Ru(2A)-C(2A)	34.51(17)	C(1A)-Ru(1A)-Au(2)	108.17(13)
C(22A)-Ru(2A)-Au(2)	160.06(19)	C(2A)-Ru(1A)-Au(2)	101.26(13)
C(21A)-Ru(2A)-Au(2)	73.15(17)	C(12A)-Ru(1A)-Ru(3A)	95.7(2)
C(23A)-Ru(2A)-Au(2)	74.44(18)	C(11A)-Ru(1A)-Ru(3A)	86.40(18)
C(1A)-Ru(2A)-Au(2)	108.81(14)	C(13A)-Ru(1A)-Ru(3A)	167.95(19)
C(2A)-Ru(2A)-Au(2)	101.50(13)	C(1A)-Ru(1A)-Ru(3A)	43.90(13)
C(22A)-Ru(2A)-Ru(3A)	95.2(2)	C(2A)-Ru(1A)-Ru(3A)	77.32(13)
C(21A)-Ru(2A)-Ru(3A)	84.57(18)	Au(2)-Ru(1A)-Ru(3A)	96.333(17)
C(23A)-Ru(2A)-Ru(3A)	166.86(18)	C(12A)-Ru(1A)-Ru(2A)	139.6(2)
C(1A)-Ru(2A)-Ru(3A)	43.66(13)	C(11A)-Ru(1A)-Ru(2A)	115.24(16)
C(2A)-Ru(2A)-Ru(3A)	77.00(13)	C(13A)-Ru(1A)-Ru(2A)	108.18(19)
Au(2)-Ru(2A)-Ru(3A)	96.076(17)	C(1A)-Ru(1A)-Ru(2A)	49.36(13)
C(22A)-Ru(2A)-Ru(1A)	140.44(19)	C(2A)-Ru(1A)-Ru(2A)	50.70(13)
C(21A)-Ru(2A)-Ru(1A)	113.04(17)	Au(2)-Ru(1A)-Ru(2A)	59.099(13)
C(23A)-Ru(2A)-Ru(1A)	107.72(18)	Ru(3A)-Ru(1A)-Ru(2A)	59.779(16)
C(1A)-Ru(2A)-Ru(1A)	49.82(14)	C(33A)-Ru(3A)-C(31A)	95.0(3)
C(2A)-Ru(2A)-Ru(1A)	50.79(13)	C(33A)-Ru(3A)-C(32A)	97.7(3)
Au(2)-Ru(2A)-Ru(1A)	59.290(13)	C(31A)-Ru(3A)-C(32A)	94.0(3)
Ru(3A)-Ru(2A)-Ru(1A)	59.200(16)	C(33A)-Ru(3A)-C(1A)	110.3(3)
C(12A)-Ru(1A)-C(11A)	92.4(2)	C(31A)-Ru(3A)-C(1A)	143.0(3)
C(12A)-Ru(1A)-C(13A)	94.6(3)	C(32A)-Ru(3A)-C(1A)	108.3(3)
C(11A)-Ru(1A)-C(13A)	99.5(2)	C(33A)-Ru(3A)-Ru(1A)	158.9(2)
C(12A)-Ru(1A)-C(1A)	90.4(2)	C(31A)-Ru(3A)-Ru(1A)	96.89(19)
C(11A)-Ru(1A)-C(1A)	130.2(2)	C(32A)-Ru(3A)-Ru(1A)	98.8(2)
C(13A)-Ru(1A)-C(1A)	129.8(2)	C(1A)-Ru(3A)-Ru(1A)	51.67(15)
C(12A)-Ru(1A)-C(2A)	95.3(2)	C(33A)-Ru(3A)-Ru(2A)	99.8(2)
C(11A)-Ru(1A)-C(2A)	162.6(2)	C(31A)-Ru(3A)-Ru(2A)	99.6(2)
C(13A)-Ru(1A)-C(2A)	95.4(2)	C(32A)-Ru(3A)-Ru(2A)	156.8(2)
C(1A)-Ru(1A)-C(2A)	34.38(17)	C(1A)-Ru(3A)-Ru(2A)	50.88(15)
C(12A)-Ru(1A)-Au(2)	161.3(2)	Ru(1A)-Ru(3A)-Ru(2A)	61.021(16)
C(11A)-Ru(1A)-Au(2)	74.13(17)		

Tabla A.16 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto **5c**.

Fórmula empírica	$C_{36} H_{22} Au O_9 P Ru_3$	
Peso molecular	1129.68	
Tamaño del cristal	0.3 x 0.2 x 0.1 mm ³	
Forma y color del cristal	Prisma rojo	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P 2_1/c$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 13.0243(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 11.5864(2) \text{ \AA}$	$\beta = 96.3720(10)^\circ$
	$c = 24.4145(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$3661.50(10) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	2.049 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	5.304 mm^{-1}	
F(000)	2144	
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega-\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	1.57 a 27.47°	
Intervalo de índices	$-16 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 31$	
Reflexiones colectadas	22897	
Reflexiones independientes	8228 [R(int) = 0.0989]	
Reflexiones observadas	5876 ($F > 2\sigma(F)$)	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F^2	
Esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.1303P)^2$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Datos / restricciones / parámetros	8228 / 0 / 452	
Índices finales R [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1675	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0959, wR2 = 0.2288	
Bondad del ajuste F^2	1.182	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	2.442 y -3.425 e. \AA^{-3}	

Tabla A.17 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **5c**.

C(1)-C(2)	1.293(14)	P(1)-Au(1)	2.294(3)
C(1)-Ru(3)	1.938(9)	Ru(2)-Au(1)	2.7633(8)
C(1)-Ru(2)	2.187(9)	Ru(2)-Ru(3)	2.8102(11)
C(1)-Ru(1)	2.189(9)	Ru(2)-Ru(1)	2.8285(10)
C(2)-C(3)	1.500(14)	Ru(1)-Au(1)	2.7649(8)
C(2)-Ru(1)	2.225(10)	Ru(1)-Ru(3)	2.8269(12)
C(2)-Ru(2)	2.252(9)		
C(3)-C(8)	1.360(18)	C(2)-C(1)-Ru(3)	155.1(8)
C(3)-C(4)	1.397(15)	C(2)-C(1)-Ru(2)	75.9(6)
C(4)-C(5)	1.385(14)	Ru(3)-C(1)-Ru(2)	85.6(4)
C(5)-C(6)	1.378(17)	C(2)-C(1)-Ru(1)	74.5(6)
C(6)-C(7)	1.359(18)	Ru(3)-C(1)-Ru(1)	86.2(4)
C(6)-C(9)	1.542(16)	Ru(2)-C(1)-Ru(1)	80.5(3)
C(7)-C(8)	1.397(17)	C(1)-C(2)-C(3)	141.7(10)
C(21)-O(21)	1.130(13)	C(1)-C(2)-Ru(1)	71.4(6)
C(21)-Ru(2)	1.923(11)	C(3)-C(2)-Ru(1)	137.8(7)
C(22)-O(22)	1.114(13)	C(1)-C(2)-Ru(2)	70.3(6)
C(22)-Ru(2)	1.926(11)	C(3)-C(2)-Ru(2)	129.4(6)
C(23)-O(23)	1.110(12)	Ru(1)-C(2)-Ru(2)	78.3(3)
C(23)-Ru(2)	1.937(10)	C(8)-C(3)-C(4)	120.2(10)
C(12)-O(12)	1.139(12)	C(8)-C(3)-C(2)	123.8(10)
C(12)-Ru(1)	1.915(10)	C(4)-C(3)-C(2)	116.0(10)
C(13)-O(13)	1.114(13)	C(5)-C(4)-C(3)	118.4(11)
C(13)-Ru(1)	1.932(12)	C(6)-C(5)-C(4)	122.0(10)
C(11)-O(11)	1.113(13)	C(7)-C(6)-C(5)	118.3(10)
C(11)-Ru(1)	1.932(11)	C(7)-C(6)-C(9)	121.6(11)
C(31)-O(31)	1.131(14)	C(5)-C(6)-C(9)	120.1(11)
C(31)-Ru(3)	1.905(12)	C(6)-C(7)-C(8)	121.4(12)
C(32)-O(32)	1.130(14)	C(3)-C(8)-C(7)	119.7(13)
C(32)-Ru(3)	1.897(12)	O(21)-C(21)-Ru(2)	175.3(11)
C(33)-O(33)	1.159(16)	O(22)-C(22)-Ru(2)	177.5(11)
C(33)-Ru(3)	1.911(14)	O(23)-C(23)-Ru(2)	176.1(11)
C(51)-C(52)	1.353(16)	O(12)-C(12)-Ru(1)	175.6(10)
C(51)-C(56)	1.349(16)	O(13)-C(13)-Ru(1)	177.8(11)
C(51)-P(1)	1.849(11)	O(11)-C(11)-Ru(1)	177.9(11)
C(52)-C(53)	1.393(18)	O(31)-C(31)-Ru(3)	177.2(12)
C(53)-C(54)	1.39(2)	O(32)-C(32)-Ru(3)	177.4(12)
C(54)-C(55)	1.357(19)	O(33)-C(33)-Ru(3)	174.7(11)
C(55)-C(56)	1.404(18)	C(52)-C(51)-C(56)	120.8(11)
C(61)-C(66)	1.376(14)	C(52)-C(51)-P(1)	120.1(9)
C(61)-C(62)	1.375(14)	C(56)-C(51)-P(1)	119.0(9)
C(61)-P(1)	1.828(11)	C(51)-C(52)-C(53)	119.5(13)
C(62)-C(63)	1.383(17)	C(54)-C(53)-C(52)	121.1(13)
C(63)-C(64)	1.36(2)	C(55)-C(54)-C(53)	117.3(12)
C(64)-C(65)	1.366(19)	C(54)-C(55)-C(56)	121.7(13)
C(65)-C(66)	1.402(17)	C(51)-C(56)-C(55)	119.4(13)
C(41)-C(42)	1.378(15)	C(66)-C(61)-C(62)	118.1(11)
C(41)-C(46)	1.41(2)	C(66)-C(61)-P(1)	118.7(8)
C(41)-P(1)	1.823(12)	C(62)-C(61)-P(1)	123.1(8)
C(42)-C(43)	1.376(16)	C(63)-C(62)-C(61)	121.5(12)
C(43)-C(44)	1.358(18)	C(64)-C(63)-C(62)	119.1(13)
C(44)-C(45)	1.36(2)	C(63)-C(64)-C(65)	121.5(12)
C(45)-C(46)	1.39(2)	C(64)-C(65)-C(66)	118.4(12)
		C(61)-C(66)-C(65)	121.3(12)
		C(42)-C(41)-C(46)	119.1(12)

C(42)-C(41)-P(1)	123.0(10)	C(12)-Ru(1)-C(1)	126.6(4)
C(46)-C(41)-P(1)	117.9(10)	C(13)-Ru(1)-C(1)	131.0(4)
C(43)-C(42)-C(41)	119.5(12)	C(11)-Ru(1)-C(1)	94.3(4)
C(42)-C(43)-C(44)	121.1(12)	C(12)-Ru(1)-C(2)	159.3(4)
C(45)-C(44)-C(43)	121.2(11)	C(13)-Ru(1)-C(2)	97.0(4)
C(44)-C(45)-C(46)	118.9(13)	C(11)-Ru(1)-C(2)	98.1(4)
C(45)-C(46)-C(41)	120.1(14)	C(1)-Ru(1)-C(2)	34.0(4)
C(41)-P(1)-C(61)	106.3(5)	C(12)-Ru(1)-Au(1)	71.0(4)
C(41)-P(1)-C(51)	104.3(5)	C(13)-Ru(1)-Au(1)	75.7(4)
C(61)-P(1)-C(51)	104.1(5)	C(11)-Ru(1)-Au(1)	156.5(3)
C(41)-P(1)-Au(1)	112.0(4)	C(1)-Ru(1)-Au(1)	107.8(2)
C(61)-P(1)-Au(1)	114.7(3)	C(2)-Ru(1)-Au(1)	104.6(2)
C(51)-P(1)-Au(1)	114.5(3)	C(12)-Ru(1)-Ru(3)	83.6(4)
C(21)-Ru(2)-C(22)	90.7(5)	C(13)-Ru(1)-Ru(3)	164.8(4)
C(21)-Ru(2)-C(23)	101.5(5)	C(11)-Ru(1)-Ru(3)	98.6(4)
C(22)-Ru(2)-C(23)	96.0(5)	C(1)-Ru(1)-Ru(3)	43.2(2)
C(21)-Ru(2)-C(1)	130.3(4)	C(2)-Ru(1)-Ru(3)	76.4(3)
C(22)-Ru(2)-C(1)	91.8(4)	Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	92.65(3)
C(23)-Ru(2)-C(1)	127.5(4)	C(12)-Ru(1)-Ru(2)	113.5(3)
C(21)-Ru(2)-C(2)	162.5(5)	C(13)-Ru(1)-Ru(2)	105.6(4)
C(22)-Ru(2)-C(2)	96.3(4)	C(11)-Ru(1)-Ru(2)	143.8(3)
C(23)-Ru(2)-C(2)	93.7(4)	C(1)-Ru(1)-Ru(2)	49.7(2)
C(1)-Ru(2)-C(2)	33.8(4)	C(2)-Ru(1)-Ru(2)	51.3(2)
C(21)-Ru(2)-Au(1)	71.4(3)	Au(1)-Ru(1)-Ru(2)	59.20(2)
C(22)-Ru(2)-Au(1)	159.1(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.59(3)
C(23)-Ru(2)-Au(1)	77.7(3)	C(32)-Ru(3)-C(31)	95.1(6)
C(1)-Ru(2)-Au(1)	107.9(2)	C(32)-Ru(3)-C(33)	94.2(5)
C(2)-Ru(2)-Au(1)	103.9(2)	C(31)-Ru(3)-C(33)	94.9(5)
C(21)-Ru(2)-Ru(3)	87.0(4)	C(32)-Ru(3)-C(1)	107.6(5)
C(22)-Ru(2)-Ru(3)	96.8(4)	C(31)-Ru(3)-C(1)	107.1(5)
C(23)-Ru(2)-Ru(3)	164.5(3)	C(33)-Ru(3)-C(1)	147.1(4)
C(1)-Ru(2)-Ru(3)	43.5(2)	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	156.5(4)
C(2)-Ru(2)-Ru(3)	76.3(3)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	100.3(4)
Au(1)-Ru(2)-Ru(3)	93.05(3)	C(33)-Ru(3)-Ru(2)	101.9(3)
C(21)-Ru(2)-Ru(1)	116.3(4)	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	50.9(3)
C(22)-Ru(2)-Ru(1)	141.3(3)	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	99.8(4)
C(23)-Ru(2)-Ru(1)	104.3(3)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	156.1(4)
C(1)-Ru(2)-Ru(1)	49.7(2)	C(33)-Ru(3)-Ru(1)	102.4(3)
C(2)-Ru(2)-Ru(1)	50.4(2)	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	50.6(3)
Au(1)-Ru(2)-Ru(1)	59.26(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.23(3)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	60.18(3)	P(1)-Au(1)-Ru(2)	150.54(7)
C(12)-Ru(1)-C(13)	101.3(5)	P(1)-Au(1)-Ru(1)	147.65(7)
C(12)-Ru(1)-C(11)	89.8(5)	Ru(2)-Au(1)-Ru(1)	61.55(2)
C(13)-Ru(1)-C(11)	95.8(5)		

Tabla A.19 Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto **7b**.

Fórmula empírica	$C_{44} H_{34} Cl_3 O_7 P_2 Ru_3$	
Peso molecular	1146.21	
Tamaño del cristal	0.35 x 0.21 x 0.12 mm ³	
Forma y color del cristal	Prisma amarillo	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 9.5868(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 81.7340(10)^\circ$
	$b = 12.5022(2) \text{ \AA}$	$\beta = 82.4580(10)^\circ$
	$c = 20.2746(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 74.5610(10)^\circ$
Volumen	2306.97(8) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.650 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.260 mm ⁻¹	
F(000)	1134	
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de scan	$\omega-\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo de 2θ	2.50 a 27.49°	
Intervalo de índices	-12 $\leq h \leq$ 11, -16 $\leq k \leq$ 15, -26 $\leq l \leq$ 26	
Reflexiones colectadas	34554	
Reflexiones independientes	10218 [R(int) = 0.0675]	
Reflexiones observadas	6732 (F>2 σ (F))	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F ²	
Esquema de pesado	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (0.0893P)^2 + 2.9746P$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Datos / restricciones / parámetros	10218 / 0 / 479	
Índices finales R [F>4 σ (F)]	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1369	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1184, wR2 = 0.1738	
Bondad del ajuste F ²	1.034	
Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica	1.096 y -1.146 e.Å ⁻³	

Tabla A.20 Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto **7b**.

C(14)-C(15)	1.535(8)	C(3)-C(4)	1.3900
C(14)-P(2)	1.831(6)	C(8)-C(7)	1.3900
C(15)-P(1)	1.825(5)	C(7)-C(6)	1.3900
C(1)-C(2)	1.314(8)	C(7)-C(10)	1.560(9)
C(1)-Ru(3)	1.962(6)	C(6)-C(5)	1.3900
C(1)-Ru(1)	2.214(5)	C(5)-C(4)	1.3900
C(1)-Ru(2)	2.232(6)	C(4)-C(9)	1.523(8)
C(2)-C(3)	1.477(6)	P(1)-Ru(1)	2.3213(16)
C(2)-Ru(1)	2.247(5)	P(2)-Ru(3)	2.2966(17)
C(2)-Ru(2)	2.282(6)	Ru(1)-Ru(2)	2.8086(7)
C(11)-O(11)	1.155(8)	Ru(1)-Ru(3)	2.8484(6)
C(11)-Ru(1)	1.877(6)	Ru(3)-Ru(2)	2.7879(7)
C(12)-O(12)	1.138(7)	Cl(1)-C(90)	1.594(15)
C(12)-Ru(1)	1.900(6)	Cl(2)-C(90)	1.655(17)
C(31)-O(31)	1.134(9)	Cl(3)-C(90)	1.795(16)
C(31)-Ru(3)	1.872(7)		
C(32)-O(32)	1.152(9)	C(15)-C(14)-P(2)	112.2(4)
C(32)-Ru(3)	1.899(8)	C(14)-C(15)-P(1)	111.8(4)
C(21)-O(21)	1.142(9)	C(2)-C(1)-Ru(3)	152.9(4)
C(21)-Ru(2)	1.901(7)	C(2)-C(1)-Ru(1)	74.3(3)
C(22)-O(22)	1.127(9)	Ru(3)-C(1)-Ru(1)	85.8(2)
C(22)-Ru(2)	1.929(7)	C(2)-C(1)-Ru(2)	75.2(4)
C(23)-O(23)	1.142(9)	Ru(3)-C(1)-Ru(2)	83.1(2)
C(23)-Ru(2)	1.898(8)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	78.36(17)
C(41)-C(42)	1.3900	C(1)-C(2)-C(3)	143.6(5)
C(41)-C(46)	1.3900	C(1)-C(2)-Ru(1)	71.5(3)
C(41)-P(2)	1.831(3)	C(3)-C(2)-Ru(1)	136.1(4)
C(42)-C(43)	1.3900	C(1)-C(2)-Ru(2)	71.0(3)
C(43)-C(44)	1.3900	C(3)-C(2)-Ru(2)	129.8(4)
C(44)-C(45)	1.3900	Ru(1)-C(2)-Ru(2)	76.65(17)
C(45)-C(46)	1.3900	O(11)-C(11)-Ru(1)	176.6(6)
C(47)-C(48)	1.3900	O(12)-C(12)-Ru(1)	176.0(6)
C(47)-C(52)	1.3900	O(31)-C(31)-Ru(3)	177.7(9)
C(47)-P(2)	1.834(3)	O(32)-C(32)-Ru(3)	176.6(7)
C(48)-C(49)	1.3900	O(21)-C(21)-Ru(2)	178.7(7)
C(49)-C(50)	1.3900	O(22)-C(22)-Ru(2)	176.6(8)
C(50)-C(51)	1.3900	O(23)-C(23)-Ru(2)	177.2(8)
C(51)-C(52)	1.3900	C(42)-C(41)-C(46)	120.0
C(53)-C(54)	1.3900	C(42)-C(41)-P(2)	117.4(3)
C(53)-C(58)	1.3900	C(46)-C(41)-P(2)	122.5(3)
C(53)-P(1)	1.849(3)	C(41)-C(42)-C(43)	120.0
C(54)-C(55)	1.3900	C(44)-C(43)-C(42)	120.0
C(55)-C(56)	1.3900	C(43)-C(44)-C(45)	120.0
C(56)-C(57)	1.3900	C(46)-C(45)-C(44)	120.0
C(57)-C(58)	1.3900	C(45)-C(46)-C(41)	120.0
C(59)-C(60)	1.3900	C(48)-C(47)-C(52)	120.0
C(59)-C(64)	1.3900	C(48)-C(47)-P(2)	118.9(3)
C(60)-C(61)	1.3900	C(52)-C(47)-P(2)	120.7(3)
C(61)-C(62)	1.3900	C(49)-C(48)-C(47)	120.0
C(61)-P(1)	1.831(3)	C(50)-C(49)-C(48)	120.0
C(62)-C(63)	1.3900	C(49)-C(50)-C(51)	120.0
C(63)-C(64)	1.3900	C(52)-C(51)-C(50)	120.0
C(3)-C(8)	1.3900	C(51)-C(52)-C(47)	120.0
		C(54)-C(53)-C(58)	120.0
		C(54)-C(53)-P(1)	120.1(2)

C(58)-C(53)-P(1)	119.9(2)	C(12)-Ru(1)-Ru(2)	107.78(19)
C(53)-C(54)-C(55)	120.0	C(1)-Ru(1)-Ru(2)	51.10(15)
C(54)-C(55)-C(56)	120.0	C(2)-Ru(1)-Ru(2)	52.23(15)
C(57)-C(56)-C(55)	120.0	P(1)-Ru(1)-Ru(2)	143.18(4)
C(56)-C(57)-C(58)	120.0	C(11)-Ru(1)-Ru(3)	81.92(18)
C(57)-C(58)-C(53)	120.0	C(12)-Ru(1)-Ru(3)	165.5(2)
C(60)-C(59)-C(64)	120.0	C(1)-Ru(1)-Ru(3)	43.38(15)
C(59)-C(60)-C(61)	120.0	C(2)-Ru(1)-Ru(3)	76.45(14)
C(60)-C(61)-C(62)	120.0	P(1)-Ru(1)-Ru(3)	101.48(4)
C(60)-C(61)-P(1)	121.0(2)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.048(16)
C(62)-C(61)-P(1)	119.0(2)	C(31)-Ru(3)-C(32)	94.6(4)
C(63)-C(62)-C(61)	120.0	C(31)-Ru(3)-C(1)	108.4(3)
C(64)-C(63)-C(62)	120.0	C(32)-Ru(3)-C(1)	148.1(3)
C(63)-C(64)-C(59)	120.0	C(31)-Ru(3)-P(2)	93.2(3)
C(8)-C(3)-C(4)	120.0	C(32)-Ru(3)-P(2)	92.0(2)
C(8)-C(3)-C(2)	119.2(3)	C(1)-Ru(3)-P(2)	107.90(17)
C(4)-C(3)-C(2)	120.6(3)	C(31)-Ru(3)-Ru(2)	100.3(3)
C(7)-C(8)-C(3)	120.0	C(32)-Ru(3)-Ru(2)	102.7(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.0	C(1)-Ru(3)-Ru(2)	52.62(16)
C(6)-C(7)-C(10)	121.1(5)	P(2)-Ru(3)-Ru(2)	159.06(4)
C(8)-C(7)-C(10)	118.9(5)	C(31)-Ru(3)-Ru(1)	156.6(3)
C(7)-C(6)-C(5)	120.0	C(32)-Ru(3)-Ru(1)	101.3(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0	C(1)-Ru(3)-Ru(1)	50.82(15)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0	P(2)-Ru(3)-Ru(1)	103.06(4)
C(5)-C(4)-C(9)	119.6(4)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.764(16)
C(3)-C(4)-C(9)	120.4(4)	C(23)-Ru(2)-C(21)	92.5(3)
C(15)-P(1)-C(61)	104.4(2)	C(23)-Ru(2)-C(22)	101.1(3)
C(15)-P(1)-C(53)	102.3(3)	C(21)-Ru(2)-C(22)	95.2(3)
C(61)-P(1)-C(53)	102.45(19)	C(23)-Ru(2)-C(1)	127.2(3)
C(15)-P(1)-Ru(1)	113.5(2)	C(21)-Ru(2)-C(1)	94.7(3)
C(61)-P(1)-Ru(1)	114.97(16)	C(22)-Ru(2)-C(1)	130.0(3)
C(53)-P(1)-Ru(1)	117.44(14)	C(23)-Ru(2)-C(2)	157.3(3)
C(41)-P(2)-C(14)	104.0(2)	C(21)-Ru(2)-C(2)	100.5(3)
C(41)-P(2)-C(47)	103.2(2)	C(22)-Ru(2)-C(2)	96.2(3)
C(14)-P(2)-C(47)	100.5(3)	C(1)-Ru(2)-C(2)	33.8(2)
C(41)-P(2)-Ru(3)	114.38(17)	C(23)-Ru(2)-Ru(3)	82.9(2)
C(14)-P(2)-Ru(3)	115.05(19)	C(21)-Ru(2)-Ru(3)	96.5(2)
C(47)-P(2)-Ru(3)	117.77(16)	C(22)-Ru(2)-Ru(3)	167.5(2)
C(11)-Ru(1)-C(12)	99.2(3)	C(1)-Ru(2)-Ru(3)	44.31(15)
C(11)-Ru(1)-C(1)	125.0(2)	C(2)-Ru(2)-Ru(3)	77.21(14)
C(12)-Ru(1)-C(1)	134.9(2)	C(23)-Ru(2)-Ru(1)	109.2(2)
C(11)-Ru(1)-C(2)	157.9(2)	C(21)-Ru(2)-Ru(1)	145.3(2)
C(12)-Ru(1)-C(2)	100.6(2)	C(22)-Ru(2)-Ru(1)	106.4(2)
C(1)-Ru(1)-C(2)	34.2(2)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	50.54(14)
C(11)-Ru(1)-P(1)	93.5(2)	C(2)-Ru(2)-Ru(1)	51.12(14)
C(12)-Ru(1)-P(1)	92.9(2)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	61.188(16)
C(1)-Ru(1)-P(1)	92.74(15)	Cl(1)-C(90)-Cl(2)	115.8(12)
C(2)-Ru(1)-P(1)	94.90(16)	Cl(1)-C(90)-Cl(3)	108.6(9)
C(11)-Ru(1)-Ru(2)	112.1(2)	Cl(2)-C(90)-Cl(3)	107.3(9)