

**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**



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

**Estudio de Reacciones de Oligomerización de Ligantes
Insaturados en Presencia de Centros Metálicos**

TESIS

que para obtener el grado de:

MAESTRO EN QUÍMICA

PRESENTA:

Q. Erik Gerardo Rojo Gómez

Directores:

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Dr. Francisco J. Zuno Cruz



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 01 de junio de 2018

Número de control: ICBI-D/0535/2018
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al Q. Erik Gerardo Rojo Gómez, alumno de la Maestría en Química con número de cuenta 264037, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio de Reacciones de Oligomerización de Ligantes Insaturados en Presencia de Centro Metálicos" en virtud de que ya se efectuaron las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dra. Verónica Salazar Pereda
SECRETARIO	Dra. María del Jesús Rosales Hoz
VOCAL	Dra. Gloria Sánchez Cabrera
SUPLENTE	Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castro
Director del ICBI

ORSC/LMHM



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

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

1. *PAI-UAEH-2015-3313. Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.*
2. *PAI-UAEH-2015-3289. Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica.*
3. *Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): “Química Organometálica y Catálisis”.*
4. *Proyecto CONACyT de Cátedras 2016, No. 222.*

Y con apoyo de la beca de maestría otorgadas por CONACyT, con número de becario 596503.

Parte de este trabajo también se realizó en el laboratorio de 17 del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Politécnico Nacional, bajo la asesoría de la Dra. María del Jesús Rosales Hoz. Con una beca de movilidad nacional otorgada por el CONACyT.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el siguiente evento académico de química:

“Encuentro de Química Inorgánica 2017” en la modalidad oral con el trabajo titulado *Estudios de reactividad de ligantes enino en cúmulos tri- y tetranucleares de rutenio*. Rojo Gómez Erik Gerardo, Zuno Cruz Francisco Javier, Rosales Hoz María del Jesús, Carrasco González Ana Lilia, Salazar Pereda Verónica, Alvarado Rodríguez José Guadalupe, Vojtech Jancik, Sánchez Cabrera Gloria. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora. México. Del 5 al 8 de septiembre de 2017.

Además de generar el siguiente artículo de divulgación científica:

El Lado Químico de los Cúmulos Moleculares. Rojo Gómez Erik Gerardo, Tapia Benavides Antonio Rafael, Sánchez Cabrera Gloria, Zuno Cruz Francisco Javier. Pădi (2018), 10, 21-25. Publicado: Enero 2018. ISSN 2007-6363.

Y los siguientes artículos de investigación científica:

Reactivity patterns and structure of phenylphosphines in acetylene and acetylide carbonyl trinuclear ruthenium clusters. Abril I. Munguía-Lara, Erik G. Rojo-Gómez, Gloria Sánchez-Cabrera*, María J. Rosales-Hoz, Marco A. Leyva, Ana L. Carrasco, Francisco J. Zuno-Cruz,* Polyhedron, en preparación 2018.

Thermolysis reactions to synthesized ruthenium-enyne complexes. Formation of ruthenoles and their role in cyclotrimerization reactions. Erik G. Rojo-Gómez, Gloria Sánchez-Cabrera*, María J. Rosales-Hoz, Marco A. Leyva, Francisco J. Zuno-Cruz,* J. Organomet. Chem., en preparación 2018.

Agradecimientos

Gracias Dios por permitirme llegar a este punto de mi formación profesional, por poner en mi camino a las personas adecuadas, darme la fuerza en mis épocas de cansancio e iluminarme cuando sentía que mi espíritu se quebrantaba.

Gracias a mi padre por confiar siempre en mí, por no poner en tela de juicio mis decisiones, por creer que soy capaz de hacer las cosas y sobre todo por ser el apoyo para la familia. Gracias a mi madre por siempre encontrar las palabras correctas para impulsarme, por no dejarse vencer ante la adversidad y ver por mí en lo más que pudo, me siento muy feliz de poder compartir este trabajo contigo. A mis hermanos, por todos los momentos que hemos compartido, por ser mi motor para hacer las cosas, por acompañarme a la distancia y jamás dejarme solo.

Gracias Dany, por permitirme aprender tanto de ti, por ser un gran ejemplo a seguir tanto en lo profesional como en lo personal, por dejarme ser parte de tu familia, por los regaños, las felicitaciones, el apoyo incondicional, por estar siempre ahí cuando más lo necesito, por ser mi familia todo este tiempo, por enseñarme que soy capaz de lograr grandes cosas, por jamás perder la confianza y la fe en mí, pero sobre todo por impulsarme y ayudarme ser una mejor persona, sin duda alguna te admiro y respeto por la gran persona que eres, sabes bien que en mí siempre tendrás algo más que un amigo.

Gracias Abril, mi hermanita del alma, por todos esos momentos tan divertidos que me haces pasar, por siempre brindarme tu apoyo incondicional, por contagiarme de tu alegría, por escucharme y permitirme ser parte de tu familia. No hay duda que te admiro como persona y como profesionista, te quiero mucho.

A mis grandes amigos, Emmanuel, Miguel, Manuel, Alfonso y Lewis que sin duda alguna su amistad es tan valiosa para mí, todos los momentos que pasamos, las salidas, el trabajo en el laboratorio, las bromas y las risas siempre estarán guardados en mi memoria.

A mis amigos los analíticos Alexandra, Nancy, Jessy, Ray y Benja (porque ya venía incluido en el paquete) por todos los momentos tan divertidos que pasamos, por

siempre tomarse su tiempo para escucharme, por aguantarme cada que iba a desahogarme con ustedes, por permitirme esconderme en su laboratorio pero sobre todo por la gran amistad que me han ofrecido.

A mis eternas amigas, Ale, Mariel y Shady, porque han estado conmigo desde siempre, por apoyarme incondicionalmente y decirme las palabras correctas en los momentos que más lo necesitaba, gracias por estar siempre presente, por festejar cada uno de mis logros y por dejarme formar parte de su familia.

A la señora Ilda, por abrirme las puertas de su casa, por siempre estar atenta de mí y de mis hermanos, por siempre darme un buen consejo y por todo el cariño que me ha brindado.

A la señora Silvia, por recibirme siempre con los brazos abiertos, por tomarme siempre en cuenta y por el apoyo que siempre me ha dado, gracias por todo el cariño que siempre me ha brindado.

A todos los que hicieron mi estancia en el CINVESTAV una experiencia inolvidable, gracias Anita, Ottmar, Juan Luis, Joserrito y Lety por siempre estar dispuestos a ayudarme y brindarme todo su apoyo.

Gracias a la Dra. Mary por permitirme realizar la estancia en su laboratorio, por todas las enseñanzas, por todos los comentarios y por siempre estar en la mejor disposición durante el desarrollo de este trabajo.

Un agradecimiento especial a mis asesores, Dra. Gloria Sánchez Cabrera y Dr. Francisco Zuno, por permitirme trabajar en su grupo de investigación, por la confianza que depositan en mí, por todo el apoyo incondicional tanto en la parte académica como en lo personal, por todos los momentos compartidos, por dejarme desarrollar como profesionista y por siempre guiarme por el mejor camino, gracias por todos los consejos brindados, por las largas horas de trabajo y por los buenos momentos que compartimos, sin duda alguna detrás de este trabajo está toda su dedicación y esfuerzo.

Índice

Abreviaturas	iv
Resumen	vi
Índice de compuestos	viii
Introducción	1
I. Generalidades	2
I.1 Cúmulos metálicos	2
I.2 Ligante CO	2
I.3 Alquino como ligante	4
I.4 Reactividad del cúmulo $[M_3(CO)_{12}]$ con ligantes alquino	5
I.4.1 Activación química	5
I.4.2 Activación térmica	6
I.4.3 Reacciones de oligomerización	6
I.5 Hidrógeno y fosfinas como ligantes	9
II. Antecedentes	11
II.1 Reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ con ligantes alquino	11
II.2 Síntesis y reactividad del cúmulos tetranucleares de rutenio	19
II.3 Reactividad de ligantes fosfina con cúmulos metálicos con acetilenos funcionalizados	23
III. Objetivos	27
III.1 Objetivo general	27
III.2 Objetivos específicos	27
IV. Discusión de resultados	28
IV.1 Síntesis de los compuestos isoméricos $[Ru_2(CO)_6$ $(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (2a y 2b) y $C_{24}H_{30}$ (3a y 3b)	28
IV.1.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos isoméricos $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (2a y 2b) y $C_{24}H_{30}$ (3a y 3b)	32
IV.2 Reactividad de los compuestos $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (2a y 2b) con trifenilfosfina (PPh_3)	41

IV.2.1 Caracterización espectroscópica de los compuesto [Ru ₂ (CO) ₅ (PPh ₃)(μ-η ² -HCCC=CH-(CH ₂) ₃ -CH ₂) ₂] (4a-c)	43
IV.3 Síntesis del compuesto [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-CO)(μ ³ -η ² -//)-HCCC=CH(CH ₂) ₃ -CH ₂] (5)	46
IV.3.1 Reactividad del compuesto [Ru ₃ (CO) ₉ (μ-CO)(μ ³ -η ² -//)- HCCC=CH(CH ₂) ₃ -CH ₂] (5) con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino. (L2)	47
IV.3.2 Caracterización espectroscópica de los compuestos 6 , 7a y 7b	49
IV.4 Reactividad del compuesto [Ru ₂ (CO) ₆ {μ ₂ -η ² -(HCCC=CH-(CH ₂) ₃ -CH ₂) (HCCC(CH ₃)=CH ₂)}] (6) con trifenilfosfina (PPh ₃)	52
IV.4.1 Caracterización espectroscópica del compuesto [Ru ₂ (CO) ₅ (PPh ₃){μ ₂ -η ² -(HCCC=CH-(CH ₂) ₃ -CH ₂)(HCCC(CH ₃)=CH ₂)}] (9)	53
IV.5 Propuesta mecanística para la formación de los compuestos dinucleares 2a y 2b y las especies orgánicas 3a y 3b	55
IV.6 Síntesis del cúmulo [(μ-H) ₄ Ru ₄ (CO) ₁₂] (10)	62
IV.7 Síntesis del compuesto [Ru ₄ (CO) ₉ (μ-CO)(μ ⁴ -η ² -HCCC=CH-(CH ₂) ₃ -CH ₂) ₂] (11)	62
IV.7.1 Caracterización espectroscópica del compuesto [Ru ₄ (CO) ₉ (μ-CO)(μ ⁴ -η ² -HCCC=CH-(CH ₂) ₃ -CH ₂) ₂] (11)	64
IV.8 Síntesis del compuesto [Ru ₄ (CO) ₉ (μ-CO)(μ ⁴ -η ² -CH ₂ =C(CH ₃)CCH) ₂] (12)	66
IV.8.1 Caracterización espectroscópica del compuesto [Ru ₄ (CO) ₉ (μ-CO) (μ ⁴ -η ² -CH ₂ =C(CH ₃)CCH) ₂] (12)	66
IV.9 Síntesis de los compuestos [(μ-H) ₂ Ru ₄ (CO) ₁₀ (μ-CO) (μ ⁴ -η ² -CH ₃ CH ₂ CCC(CH ₃)=CH ₂)] (13a) y (13b).	68
IV.9.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos [(μ-H) ₂ Ru ₄ (μ-CO)(CO) ₁₀ {μ ₄ -η ⁴ -(CH ₃ CH ₂)CC-C(CH ₃)=CH ₂)}] (13a y 13b).	70
IV.10. Estudio teórico de los ligantes 1-etinilciclohex-1-eno (L1), 2-metil-1- buten-3-ino (L2) y 2-metil-1-hexen-3-ino (L3).	74
V. Conclusiones	82
VI. Parte experimental	84

VI.1 Instrumentación y reactivos	84
VI.2 Equipos	84
VI.3 Preparación de compuestos	85
VI.3.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (2a y 2b) y $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (3a y 3b)	85
VI.3.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (4a-4c)	88
VI.3.3 Reactividad del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1) con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1) en presencia de atmósfera de CO	90
VI.3.4 Reactividad del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1) con los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (2a) y (2b) en presencia de atmósfera de CO	91
VI.3.5 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\overline{\text{HCCC}=\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2})\text{(HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2)\}]$ (6)	91
VI.3.6 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\overline{\text{HCCC}=\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2})\text{(HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2)\}]$ (9)	93
VI.3.7 Síntesis del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (10)	94
VI.3.8 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\overline{\text{CH-(CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (11)	95
VI.3.9 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)CCH}_2)_2]$ (12)	96
VI.3.10 Síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CCC(CH}_3\text{)=CH}_2)]$ (13a) y (13b)	97
VI.4 Procedimiento computacional	99
VII. Referencias	100
VIII. Anexos	106

Abreviaturas

Δ	Temperatura de reflujo
$\Delta\delta$	Diferencia de desplazamiento químico (RMN)
δ	Desplazamiento químico (RMN)
μL	Microlitro
ν	Frecuencia (IR)
π	Enlace pi
σ	Enlace sigma
a	Banda ancha (IR)
Ar	Grupo arilo
bpcd	4,5-bis(difenilfosfino)-4-ciclopenten-1,3-diona
cc	Cromatografía en columna
ccf	Cromatografía en capa fina
CDCl_3	Cloroformo deuterado
d	Señal doble (RMN)
dd	Señal doble de doble (RMN)
DMF	Dimetilformamida
dt	Señal doble de triple (RMN)
EM	Espectrometría de masas
Et	Grupo etilo
f	Banda fuerte (IR)
Fc	Ferroceno
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés)
h	Hora
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (siglas en inglés)
HX	Halogenuro de hidrógeno
Hz	Hertz
i-Pr	Grupo isopropilo
IR	Espectroscopía de infrarrojo
L	Ligante

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metal
m	Multiplete (RMN)
Me	Grupo metilo
Me ₃ NO	Óxido de trimetilamina
MeOH	Metanol
mg	Miligramo
MHz	Megahertz
min	Minuto
mL	Mililitro
mmol	Milimol
NCMe	Acetonitrilo
NOESY	Nuclear Overhauser effect spectroscopy (siglas en inglés)
Ph	Grupo fenilo
PM	Peso molecular
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	Parte por millón
PPN	Bis(trifenilfosfina)nitrógeno(1+)
R	Grupo alquilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple (RMN)
t	Señal triple (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
^t Bu	Grupo terbutilo
td	Señal triple de doble (RMN)
THF	Tetrahidrofurano
tt	Señal triple de triple (RMN)
uma	Unidad de masa atómica

Resumen

El presente trabajo muestra el estudio de la reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con los ligantes 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**), 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) y 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**) empleando dos métodos de activación, la activación térmica y la activación química.

Se estudió la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) a temperatura de reflujo de hexano para la obtención de los compuestos dinucleares $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}_2]$ (**2a** y **2b**) los cuales contienen en su estructura la dimerización del ligante alquino. Así mismo se logró la síntesis de los compuestos orgánicos $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (**3a** y **3b**) los cuales se obtienen debido a la ciclotrimerización del ligante alquino. Así mismo se estudió la reactividad de los compuestos **2a** y **2b** frente a la trifenilfosfina empleando óxido de trimetilamina como agente activante, de esta reacción se obtuvieron tres compuestos de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}_2]$ (**4a-c**), los cuales se obtienen por la sustitución de un grupo carbonilo por una trifenilfosfina.

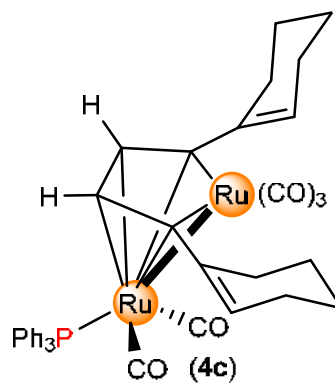
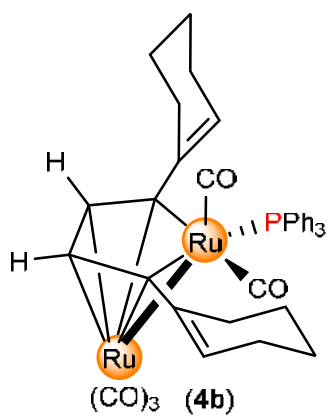
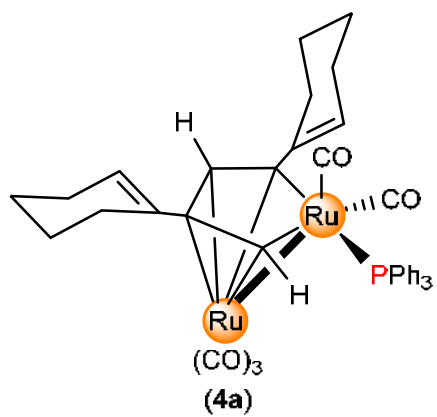
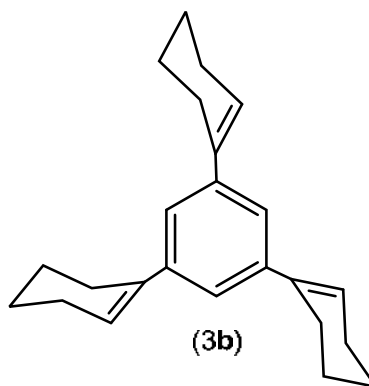
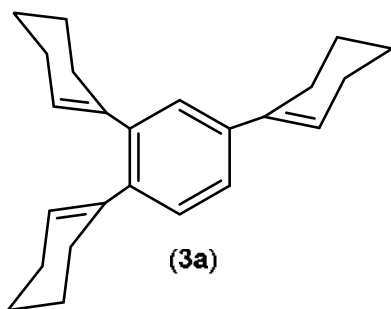
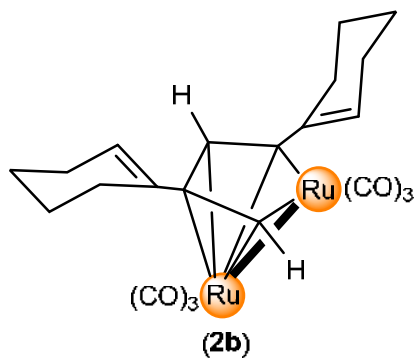
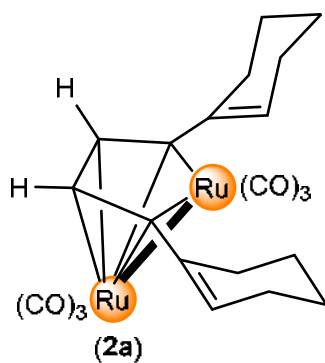
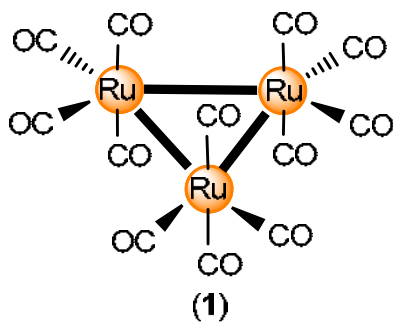
Se realizó la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}\text{(HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)}\}]$ (**6**) a partir de la reacción del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-//)-HCCC=CH(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}]$ (**5**) con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**), además se obtuvieron los compuestos orgánicos $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (**7a** y **7b**) los cuales se generan a partir de la ciclotrimerización del ligante 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**). Así mismo se estudió la reactividad del compuesto **6** frente a la trifenilfosfina empleando óxido de trimetilamina como agente activante; de esta reacción se obtuvo un compuesto mayoritario de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}\text{(HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)}\}]$ (**9**) los cuales se obtienen por la sustitución de un grupo carbonilo por una trifenilfosfina.

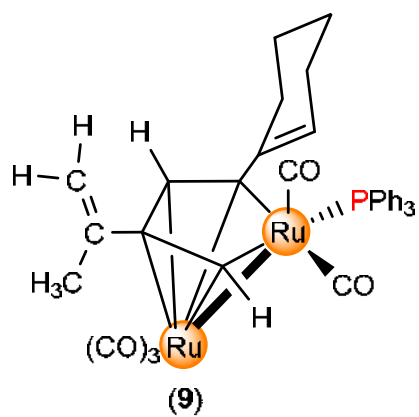
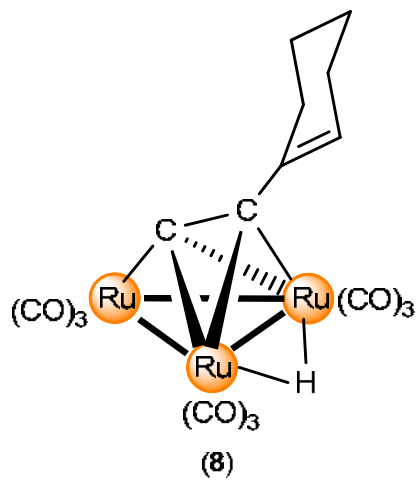
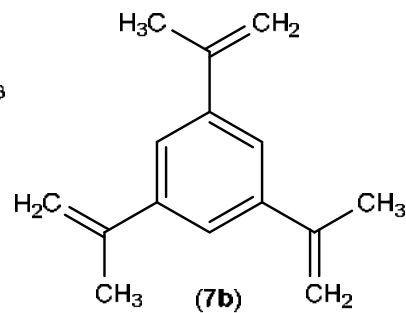
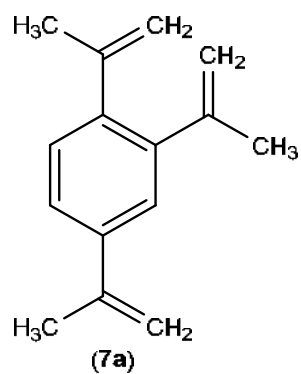
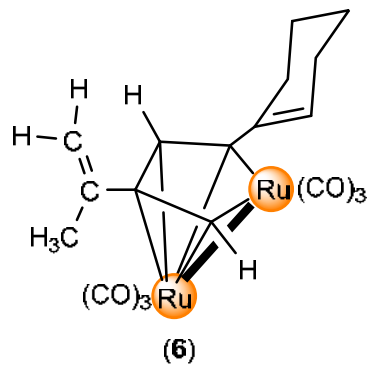
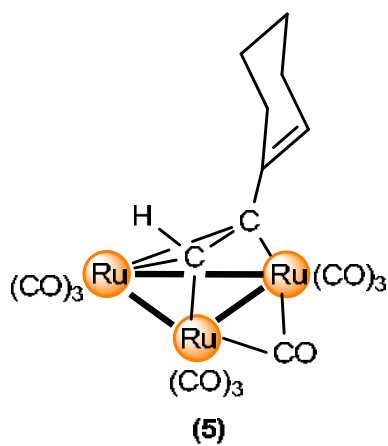
Se llevó a cabo la síntesis del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) a partir de la reacción de hidrogenación del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y se estudió su reactividad con los ligantes 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) y 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) empleando óxido de trimetilamina como agente de activación química.

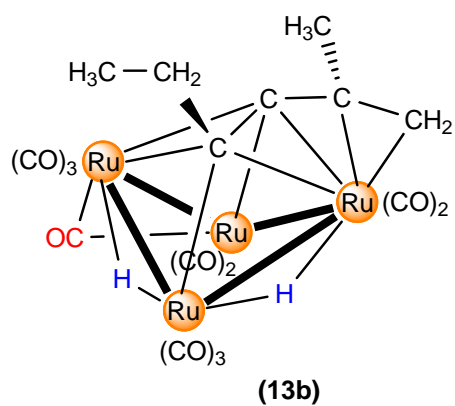
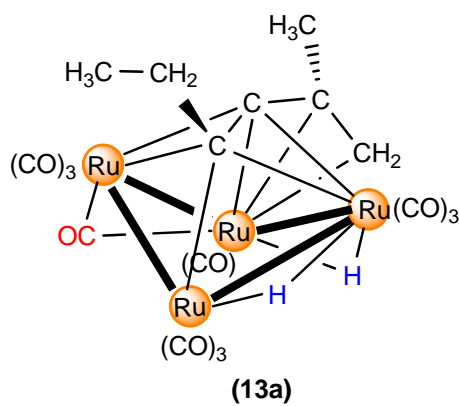
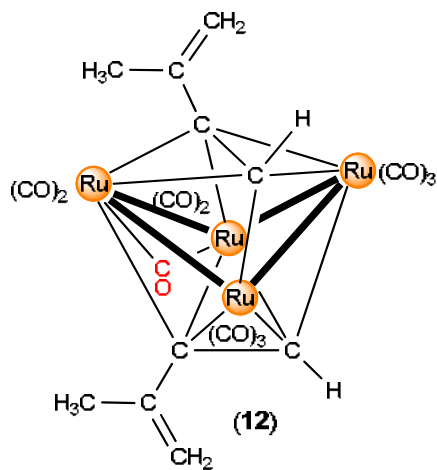
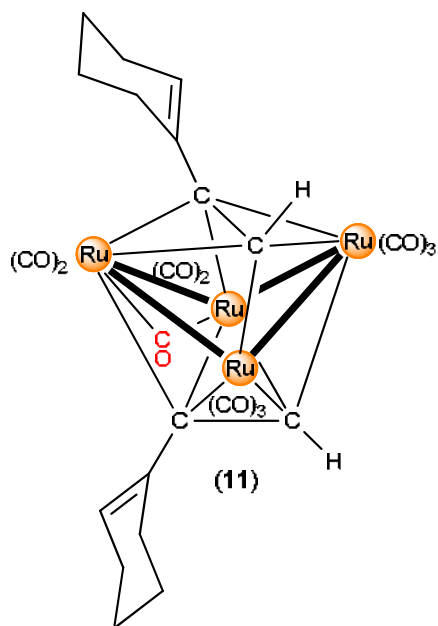
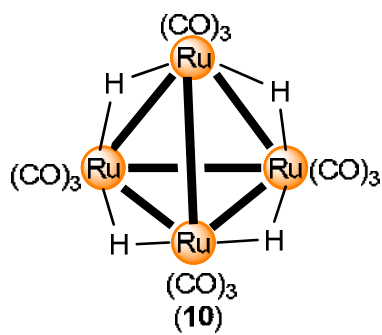
De las reacciones del cúmulo **10** con los ligantes **L1** y **L2** se obtuvieron a los compuestos análogos $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\overline{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2})_2]$ (**12**) y $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CCH})_2]$ (**13**) respectivamente, ambos compuestos son especies tetranucleares con geometría de mariposa que contienen en su estructura dos moléculas del ligante coordinadas independientes una de otra.

También se estudió la reactividad del cúmulo **10** con el ligante 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**) a partir de la activación química con óxido de trimetilamina, para la obtención de los compuestos isoméricos $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**13a-13b**) los cuales contienen en su estructura una molécula del ligante coordinada, tanto por el triple como por el doble enlace.

Índice de compuestos







Introducción

Las reacciones de oligomerización de derivados de compuestos insaturados tales como alquenos o alquinos, se han llevado a cabo utilizando catalizadores de metales de transición que producen una amplia gama de olefinas R sustituidas lineales e inclusive compuestos aromáticos 1,2,4-trisustituidos o 1,3,5-trisustituidos. Entre los catalizadores más utilizados se encuentran principalmente compuestos mononucleares derivados de Ni, Pd, Pt, Rh entre otros metales de transición.

Con base en lo anterior, surge la inquietud de estudiar estos procesos en presencia de más de un centro metálico para determinar si esto puede influir o no en las reacciones de oligomerización. Es por esto que el estudio de este tipo de reacciones en cúmulos metálicos que tienen enlazados ligantes insaturados en su estructura es de gran interés, ya que en los productos de reacción se han observado compuestos que contienen acoplamiento entre las especies insaturadas, y que forman cadenas orgánicas abiertas coordinadas al núcleo metálico. Esto último es crucial para comprender lo que pueden ocurrir en una superficie metálica en procesos de catálisis heterogénea.

Por lo descrito anteriormente, en este trabajo se llevó a cabo el estudio de la reactividad de los cúmulos carbonílicos $[Ru_3(CO)_{12}]$ y $[(\mu-H)_4Ru_4(CO)_{12}]$ frente a ligantes alquino funcionalizados con un enlace doble adicional, denominados eninos, esto con el propósito de obtener compuestos metálicos con fragmentos orgánicos producto de la oligomerización de ligantes alquino y a su vez evaluar las condiciones aptas para llevar a cabo estas reacciones.

I. Generalidades

1.1 Cúmulos metálicos

Dentro de la química inorgánica, los cúmulos metálicos son de gran interés, debido a las reacciones potenciales que ligantes orgánicos pueden llevar a cabo en su superficie, los cuales le brindan características específicas que les pueden permitir ser utilizados en diversas aplicaciones.

Los cúmulos metálicos, son especies químicas que presentan al menos tres átomos metálicos enlazados entre ellos por medio de interacciones metal-metal ^[1]. Existen diversos tipos de cúmulos metálicos, clasificados principalmente en tres grandes grupos:

Cúmulos desnudos: Son aquellos que no contienen ligantes enlazados a su estructura, principalmente cúmulos de elementos del grupo principal (Pb y Bi) o nanopartículas formadas por metales de transición ^[2-3].

Cúmulos con ligantes donadores π : Están constituidos por metales con estado alto de oxidación y que contienen ligantes de tipo donador π , tales como halogenuros, sulfuros y alcóxidos ^[2,4].

Cúmulos con ligantes aceptores π : Están constituidos por átomos metálicos en estado de oxidación bajo y contienen ligantes aceptores π , el ejemplo más claro de este tipo de compuestos son los cúmulos carbonílicos ^[5-6], los cuales son de gran interés debido a la estabilidad que el ligante CO les proporciona además de favorecer reacciones de sustitución.

1.2 Ligante CO

La molécula de CO, es considerado uno de los ligantes más importantes dentro de la química organometálica, debido a que brinda estabilidad a los centros metálicos que lo contienen coordinado, ya sea de manera terminal o de modo puente uniendo a dos o tres átomos metálicos ^[4].

La importancia de este ligante recae en las propiedades que presenta, debido a que contiene un par de electrones en el orbital HOMO, lo que le brinda un carácter σ donador, permitiendo la donación de densidad electrónica a un orbital d vacío del centro metálico. Sin embargo, el CO, también contiene un orbital π^* vacío (LUMO) que permite que la densidad electrónica que presenta el metal sea donada a través de un enlace π de retrodonación (figura I.1). Esto hace que la donación σ del carbonilo al metal disminuya la densidad electrónica del átomo de carbono, mientras que el enlace de retrodonación devuelve densidad electrónica al carbono, lo que da como resultado en un reforzamiento del enlace M-C y una polarización del enlace CO, lo que permite llevar a cabo su sustitución nucleofílica frente a otros ligantes como fosfinas, alquinos, hidruros, entre otros [4].

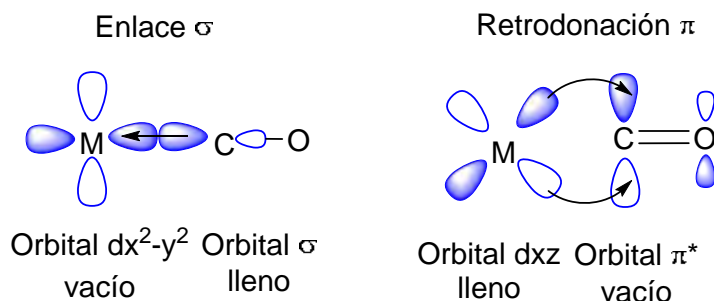


Figura I.1. Interacción σ y π del ligante CO con un metal.

Cabe mencionar que cuanto mayor sea el efecto de retrodonación el enlace carbono-oxígeno se alarga mientras que el enlace metal-carbono se acorta, lo que permite monitorear a estos compuestos por espectroscopia de infrarrojo al correlacionar la frecuencia de vibración con su orden de enlace (distancia carbono-oxígeno) (tabla I.1).

Tabla I.1. Modos de coordinación del ligante CO y sus frecuencias en infrarrojo.

Modo de enlace CO	Libre $C \equiv O$	Terminal M-CO	μ_2 -CO 	μ_3 -CO
ν_{CO} (cm^{-1})	2143	1850 - 2120	1750 - 1850	1620 - 1730

1.3 Alquinos como ligante

Los alquinos se han empleado como ligantes desde el principio de la química organometálica, empleados particularmente en cúmulos carbonílicos de metales de transición en los que se ha observado la coordinación de una, dos o tres moléculas del alquino, independientes entre ellas o formando acoplamiento carbono-carbono (C-C).

Los alquinos pueden ser considerados como alquinos intermedios cuando los sustituyentes del triple enlace son grupos R ya sea alquilos, arilos, etc. y como alquinos terminales cuando uno de los grupos R es un hidrógeno.

Existen diversos modos de coordinación cuando se enlaza una sola molécula del alquino a cúmulos metálicos, ya sea como acetileno o como acetiluro (en donde se ha llevado a cabo la ruptura del enlace C-H en alquinos terminales). En el caso de los cúmulos trinucleares se han observado principalmente dos formas de coordinación (figura 1.2), la coordinación paralela del enlace C-C (acetileno) a uno de los enlaces metal-metal descrita como $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel$ y la coordinación perpendicular del enlace C-C (acetiluro) a uno de los enlaces metal-metal, llamada $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp$ [7].

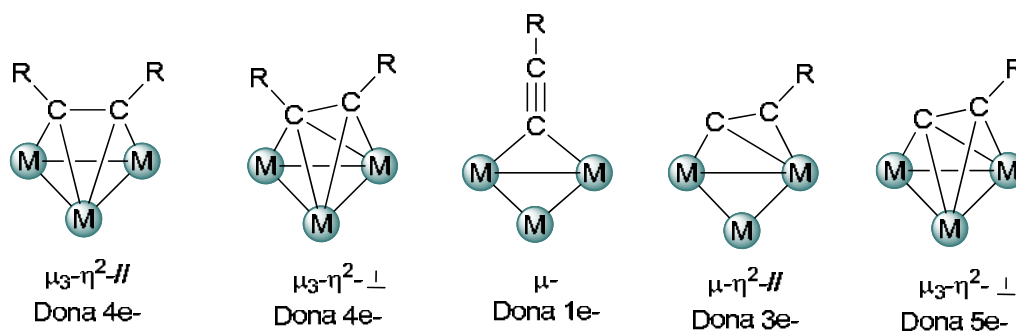


Figura 1.2. Modos de coordinación de ligantes alquino en cúmulos trimetálicos.

Los alquinos poseen dos pares de orbitales π perpendiculares con la simetría adecuada para interactuar con los orbitales d del metal y dependiendo del modo de coordinación (paralela o perpendicular) será la interacción que presenten. Estos pueden actuar como ligantes donadores y aceptores π , dado que presenta orbitales π de enlace que donan densidad electrónica a los orbitales d del metal y contiene dos

orbitales π^* vacíos capaces de aceptar densidad electrónica proveniente del metal (figura I.3) [7].

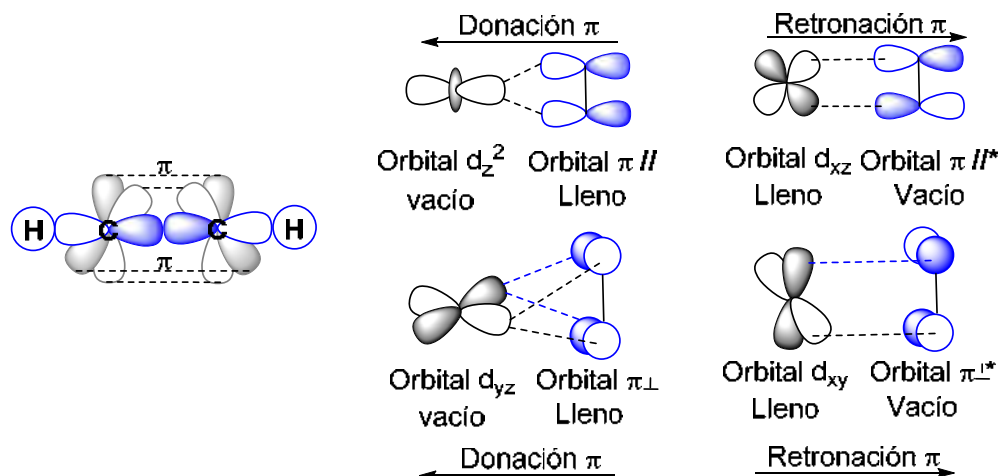


Figura I.3. Interacción de orbitales moleculares π de alquinos con orbitales d del metal.

1.4 Reactividad del cúmulo $[M_3(CO)_{12}]$ con ligantes alquino

La reactividad del cúmulo $[M_3(CO)_{12}]$ con derivados acetilénicos presenta dos rutas de síntesis, la primera mediante activación química en la cual por la adición de una especie activante se genera un sitio de coordinación en el cúmulo metálico donde se coordina la molécula del alquino; la segunda ruta es a partir de activación térmica a reflujo en diversos disolvente.

1.4.1 Activación química

Dentro de las activaciones químicas de los cúmulos carbonílicos se encuentra principalmente las realizadas con óxido de trimetilamina (Me_3NO), debido a que requiere condiciones suaves de reacción las cuales no alteran la estructura molecular del cúmulo. El óxido de trimetilamina actúa como nucleófilo en la sustitución de los ligantes CO en el cúmulo metálico $[M_3(CO)_{12}]$ dando como productos CO_2 , NMe_3 y una especie activada $[M_3(CO)_{11}]$ en la cual se puede incorporar un ligante donador de electrones (figura I.4) [7, 9].

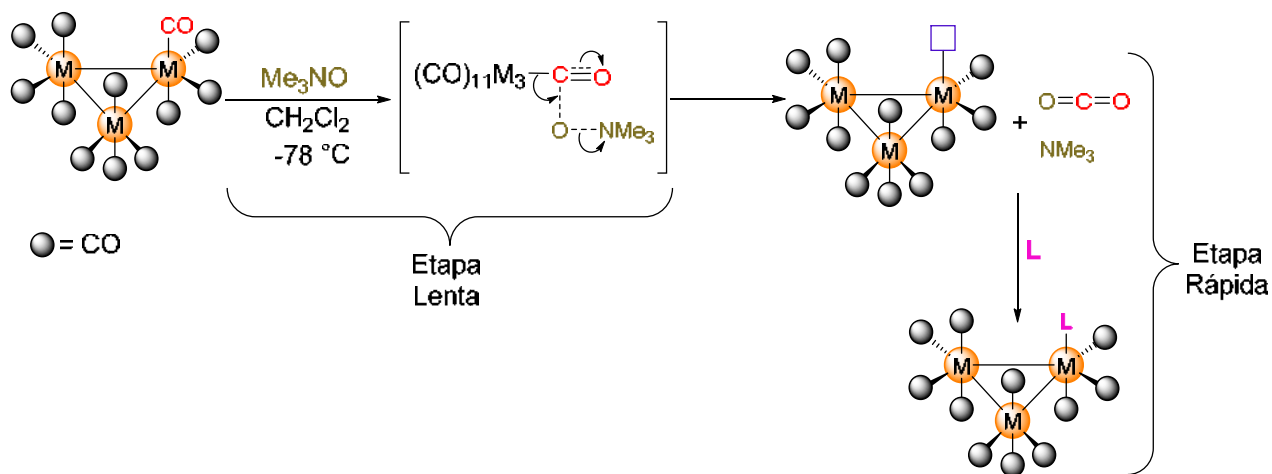


Figura I.4. Activación química con Me_3NO en cúmulos del tipo $[M_3(CO)_{12}]$.

1.4.2 Activación térmica

La activación térmica se realiza disolviendo el cúmulo metálico y al ligante alquino en un disolvente específico en el cual se lleva a cabo la reacción a temperatura de reflujo, los principales disolventes que se emplean son: hexano (69°C), ciclohexano (81°C), heptano (98°C), octano (125°C), THF (66°C) y tolueno (110°C). La selección de estos disolventes dependerá de la temperatura que se requiera para que reaccione el ligante con el cúmulo, así como tomar en cuenta la temperatura de ebullición del ligante (en el caso de los compuestos líquidos) para asegurar que este siempre esté presente en el medio de reacción. Otro factor importante que debe tomarse en cuenta es el tiempo del reflujo, ya que bajo estas condiciones pueden obtenerse diversos compuestos que muchas veces se puede controlar su formación al disminuir o aumentar el tiempo de reacción.

Se ha observado que al emplear estas condiciones de reacción los cúmulos metálicos pueden presentar la ruptura de enlaces metal-metal formando especies de menor nuclearidad a los del cúmulo inicial, así como la oligomerización del ligante alquino sobre la superficie metálica [8].

1.4.3 Reacciones de oligomerización

Las reacciones de oligomerización de ligantes alquinos han sido reportadas principalmente en compuestos mononucleares (Ni, Ti, Rh, W) en las que se observan

la formación de enlaces C-C y la síntesis de moléculas orgánicas. Lo anterior se ha observado en derivados de carbinos de Schrock, en los que la molécula del alquino se inserta sucesivamente en el enlace M-C del metalociclobutadieno intermediario (figura I.5) ^[10].

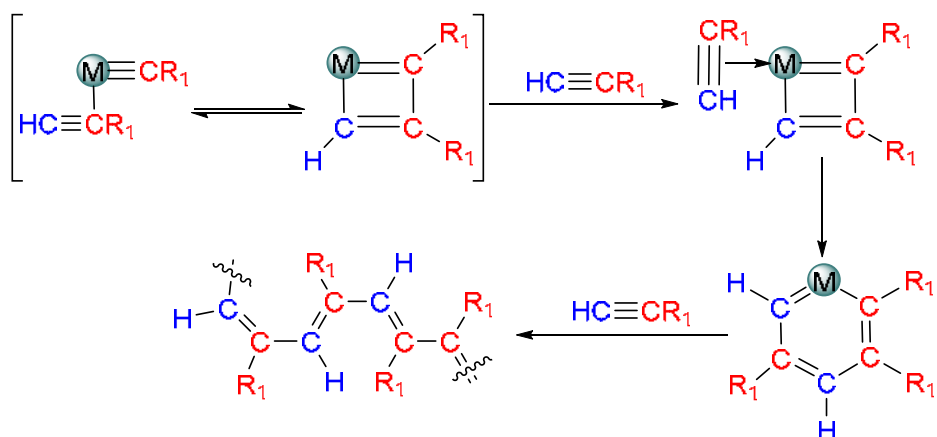


Figura I.5. Polimerización de alquinos terminales catalizados por un carbino de Schrock.

Algunos complejos carbénicos pueden presentar reacciones de oligomerización a partir de fragmentos insaturados y que contengan al ligante CO en su estructura, los cuales a altas temperaturas presentan la descoordinación del ligante CO dando lugar a vacantes de coordinación ocupadas por mas moléculas de alquino, las cuales en la posición adecuada se reordenan y comienza el crecimiento de la cadena orgánica (figura I.6) ^[10].

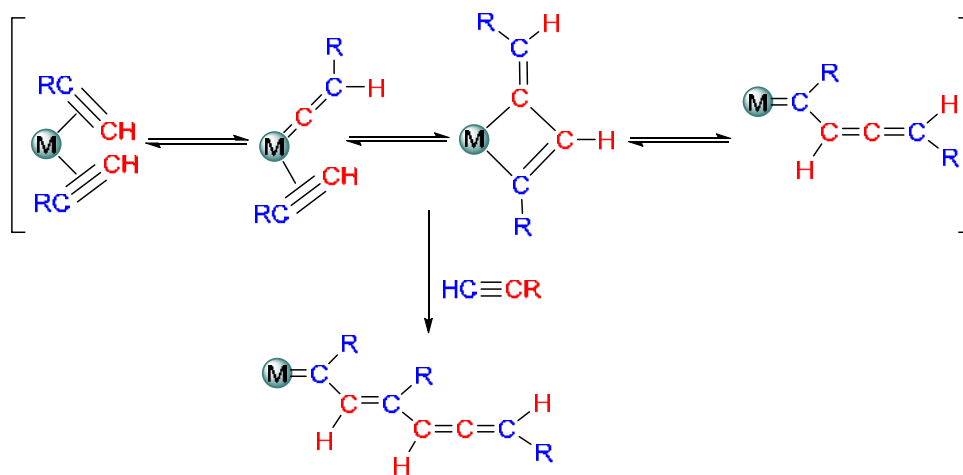


Figura I.6. Polimerización de alquinos terminales a partir de especies carbénicas.

Se ha observado que complejos con metales, tanto en alto como en bajo estado de oxidación pueden catalizar la ciclotrimerización de moléculas de alquinos, dando como productos 1,2,4- y/o 1,3,5-trialquilbencenos en el caso de alquinos terminales o a los hexaalquilbencenos en el caso de los alquinos disustituidos. La selectividad de estas reacciones se rige principalmente por los factores estéricos y electrónicos del alquino. La formación de estos compuestos se propone que sea a partir de una secuencia de reacciones en la cual se forma un metalaciclopenta-2,4-dieno y este reacciona con el alquino que se encuentra en el medio de reacción, dando como producto a la molécula de benceno sustituida (figura I.7) [13].

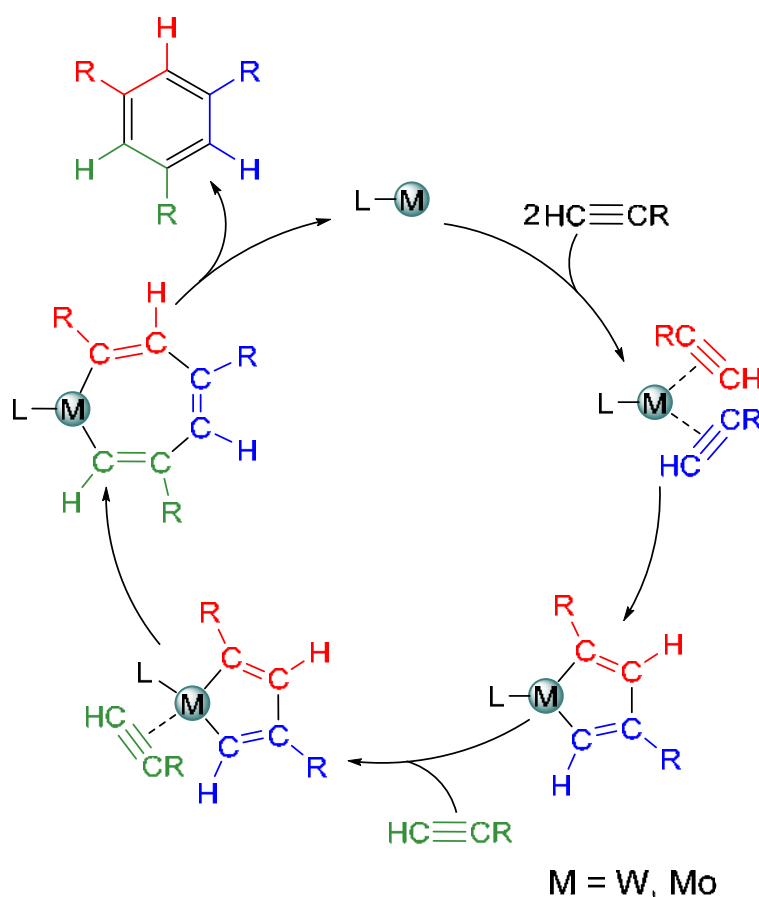


Figura I.7. Ciclotrimerización de ligantes alquino catalizada por metales de transición.

El estudio de las oligomerización de ligantes insaturados en presencia de más de un centro metálico aún se encuentra en desarrollo, por lo que aún no se cuenta con información mecanística detallada, además de que es difícil predecir el tipo de interacciones que puedan presentar, ya que al existir más de un centro metálico en el

cual se pueda coordinar un fragmento orgánico pueden llegar a formar más de un intermediario de reacción. Sin embargo, se pueden presentar tres formas principales de acoplamientos C-C, denominadas “cabeza”-“cabeza”, “cola”-“cola” y “cabeza”-“cola”, las cuales se muestran en la figura I.8.

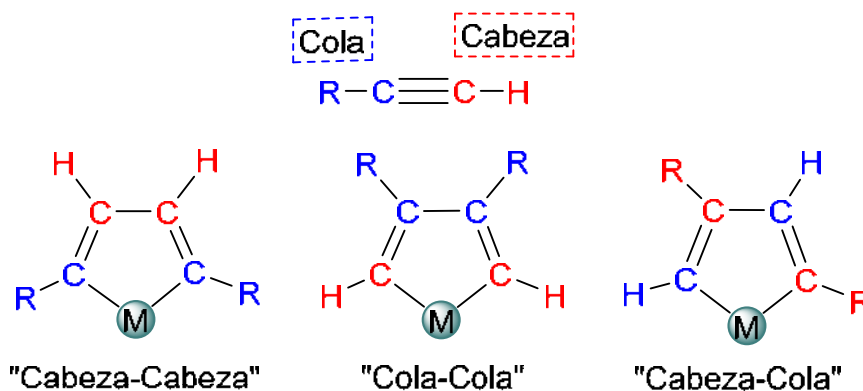


Figura I.8. Acoplamientos C-C en ligantes alquino.

I.5 Hidrógeno y fosfinas como ligantes

El átomo de hidrógeno puede encontrarse enlazado a átomos metálicos como especie hidruro (donando un electrón) y formando puentes entre 2 o más átomos metálicos (figura I.9). Los hidruros puente, entre dos átomos metálicos son comunes en los cúmulos carbonílicos, formando un enlace de tres centros-dos electrones (M-H-M) ^[11]. Estas especies, pueden sintetizarse a partir de hidrogenaciones con H₂, por la reacción del cúmulo con un ácido HX ^[12] o mediante la ruptura del enlace C-H durante la adición oxidativa de un alquino terminal ^[4].

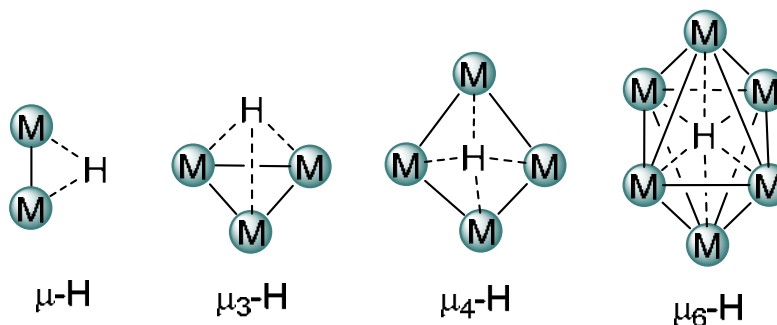


Figura I.9. Modos de coordinación del ligante hidruro.

Por otro lado las fosfinas son ligantes importantes dentro de la síntesis de complejos metálicos, dado que pueden sustituir a ligantes más lábiles, dar estabilidad y ser relativamente económicas. Estos ligantes son buenos donadores σ , a través del par de electrones libres del fósforo y generalmente son débiles aceptores π , dependiendo de los sustituyentes que contenga el átomo de fósforo y a la electronegatividad que presenten ^[5]. Cabe mencionar que en cúmulos metálicos pueden encontrarse coordinadas en forma terminal o formando puentes entre dos átomos metálicos cuando son fosfinas secundarias o bidentadas.

II. Antecedentes

La reactividad de los cúmulos metálicos ha sido ampliamente estudiada durante las dos últimas décadas, debido a su innovador comportamiento frente a una gran diversidad de ligantes orgánicos e inorgánicos. Por ejemplo, las reacciones de los cúmulos metálicos con ligantes insaturados como alquenos o alquinos han sido de gran importancia, debido a que diversos procesos químicos en la industria utilizan como base a los derivados de acetileno, además de que este tipo de reacciones dan como producto moléculas pequeñas derivadas de la oligomerización del alquino lo cual sirve como medio de síntesis de heterociclos de importancia comercial.

II.1 Reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ con ligantes alquino

En cuanto a la reactividad de cúmulos de rutenio con ligantes alquino se han reportado diversos compuestos que contienen una o dos moléculas del alquino coordinada sobre la superficie metálica, así como diferentes sustituyentes dentro de la estructura del alquino.

Sappa y colaboradores estudiaron la reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ con el ligante 1,2-difenilacetileno en solución alcalina obteniéndose el compuesto $[(\mu-H)_2Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(//)-PhC_2Ph)]$ (figura II.1a), el cual es el primer reporte de un alquino disustituido (acetileno) coordinado de manera paralela a uno de los enlaces metal-metal en un cúmulo metálico ^[14]. Por otro lado, el mismo grupo de investigación reportó la reactividad del ligante 2-tertbutilacetileno con el cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ que mediante un proceso de adición oxidativa (a través de la ruptura del enlace C-H del alquino terminal) se obtiene al compuesto $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-(\perp)-C_2^tBu)]$, el cual contiene la coordinación del ligante acetiluro en forma perpendicular a uno de los enlaces metal-metal y la formación de un hidruro puente (figura II.1b).

Diversos grupos de investigación han estudiado la reactividad de cúmulos metálicos trinucleares de Fe, Ru y Os con ligantes alquino, en la tabla II.1 se hace el recuento de algunos compuestos reportados en los primeros años del estudio de esta química.

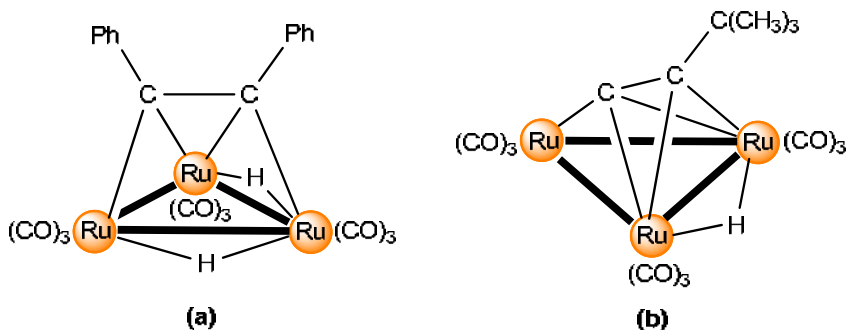


Figura II.1. Compuestos (a) $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{Ph})_2\text{C}_3\text{H}_5)]$ y (b) $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{C}_3\text{H}_5)]$.

Tabla II.1. Ejemplos de la reactividad de cúmulos metálicos con ligantes alquino.

Año	Cúmulo de partida	Ligante	Producto obtenido	Ref.
1974	$[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$	$\text{HC}\equiv\text{CR}$ R = H o Me	$[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{CHCHR})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{RC}_2\text{HR})]$	[15]
1975	$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$	$\text{RC}\equiv\text{CR}'$ R = H o Ph R' = t-Bu, Me, Et	$[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{R}'\text{C}_2\text{HR})]$ $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{R}'\text{C}_2\text{R})]$	[16]
1980	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	$\text{HC}\equiv\text{CCR}'\text{X}$ R = Me R' = Me, Et o Ph X = OH, Cl o H	$[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{R}'\text{X})]$	[17]
1981	$[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ M = Ru & Os	$\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CR}$ R = <i>i</i> -Pr o <i>t</i> -Bu	$[\text{M}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{R})(\text{PPh}_2)]$	[18]
1981	$[\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}]$	$\text{RC}\equiv\text{CR}'$ R, R' = Ph o Me	$[\text{FeRu}_3(\text{CO})_{12}(\text{RC}_2\text{R}')]$	[19]
1982	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	$\text{RC}\equiv\text{CR}$ R = Et	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{EtC}_2\text{Et})]$	[20]
1985	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	$[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph})]$	[21]
1986	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	$\text{RC}\equiv\text{CR}$ R = Ph or Me	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RC}_2\text{R})]$	[22]
1988	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}(\textit{i}\text{-Pr})$	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2(\textit{i}\text{-Pr}))(\text{PPh}_2)]$	[23]
1991	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$	$\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$	$[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{HC}=\text{CCOOH})]$	[24]

Cabe mencionar que en los últimos años se han sintetizado compuestos a partir de alquinos con diversos grupos funcionales (figura II.2) [25-31].

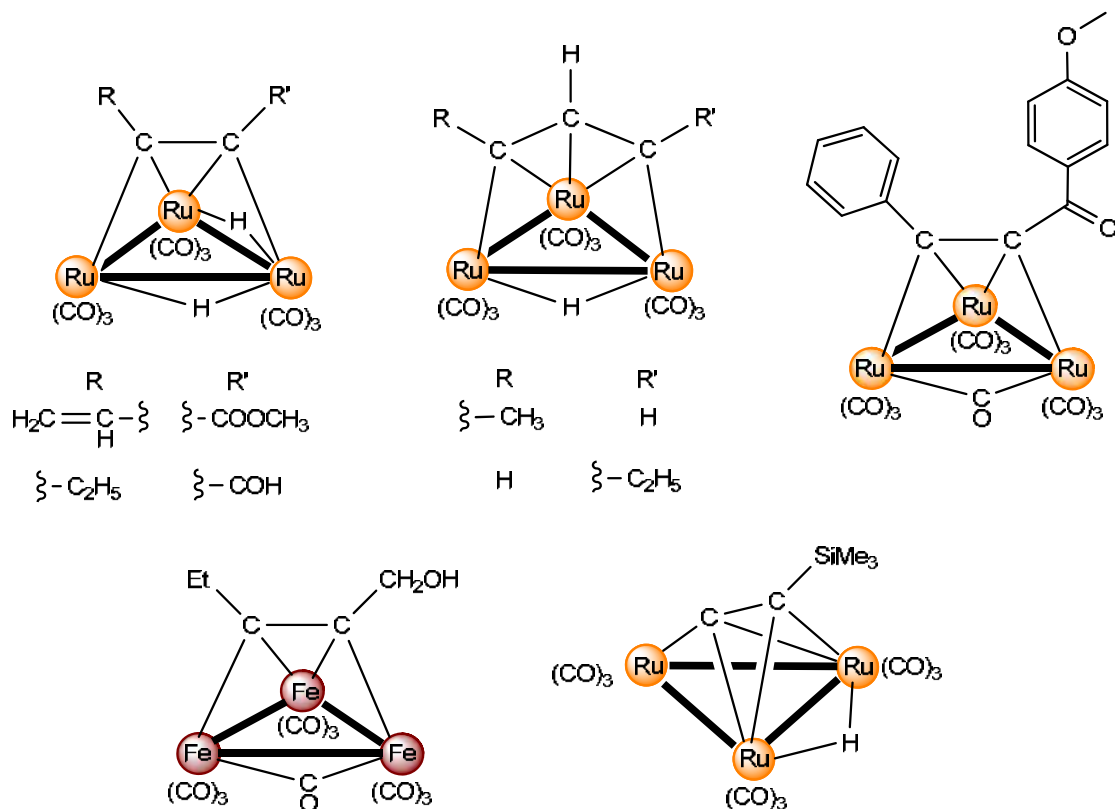


Figura II.2. Ejemplos de cúmulos metálicos trinucleares con ligantes alquino funcionalizados.

El tipo de compuesto obtenido depende de las condiciones de reacción y del tipo de alquino que se emplee, por ejemplo en los alquinos terminales se obtienen productos resultantes de adiciones oxidativas de fórmula general $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}\equiv\text{CR})]$ mientras que los alquinos disustituídos generan compuestos de fórmula general $[\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\parallel)\text{-RC}\equiv\text{CR})]$. Sin embargo, en ocasiones estos compuestos pueden ser termodinámicamente inestables y pueden seguir reaccionando con un exceso de alquino para formar productos de oligomerización ^[32] o reaccionar intramolecularmente para formar especies alenilos o alilos ^[33], los cuales son considerados como intermediarios en el proceso de dimerización de los alquinos ^[34].

Las reacciones de oligomerización pueden generar dos tipos de compuestos, los que contienen en su estructura cadenas orgánicas abiertas producto de la di o trimerización del ligante o aquellos que contienen metalaciclos de cinco miembros, similares al ciclopentadienilo orgánico (metalaciclopentadienilo), que se pueden

coordinar a uno o dos átomos metálicos mediante interacciones π debido a la deslocalización electrónica del fragmento metalaciclopentadienilo.

Un ejemplo de lo anterior ha sido reportado por Sappa y colaboradores, quienes hicieron reaccionar el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2(\text{HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ a temperatura de reflujo de heptano para la obtención del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3]$, en la cual se observa la trimerización del fragmento del alquino y la formación de un metalaciclo de cinco miembros (figura II.3), los cuales son comúnmente encontrados en compuestos de este tipo y la especie $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{HC}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3]$, sin embargo en esta misma reacción se reportan otros subproductos, los cuales son especies di y trinucleares obtenidas a partir de la fragmentación del cúmulo inicial $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ [35].

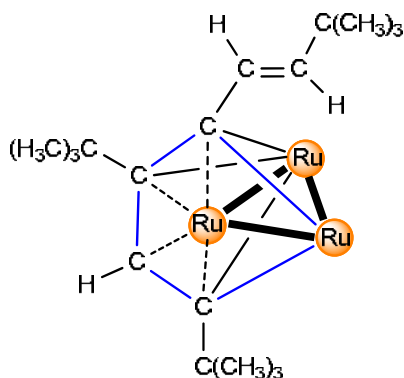


Figura II.3. Ejemplo de la formación de un metalaciclo de cinco miembros, los carbonilos fueron omitidos por claridad.

Por otro lado, también se ha realizado el estudio de la reactividad del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en presencia de un exceso de tertbutilacetileno, obteniéndose como productos los compuestos isoméricos de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{20})(\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O})]$. Un análisis más detallado demostró que estos compuestos se generan a partir de diversas sustituciones sobre el cúmulo metálico, en una primera etapa se obtiene al compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-C}_2^t\text{Bu})]$ el cual se hace reaccionar con exceso del ligante tertbutilacetileno obteniéndose el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{HC}_2^t\text{Bu})_3]$ (donde se observa la trimerización del ligante) y a los isómeros de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{20})(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O})]$ (figura II.4). Estudios posteriores demostraron que a partir de la reacción de la especie

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{20})(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O})]$ con el ligante tertbutilacetileno se obtiene al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{20})(\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O})]$, el cual es un cúmulo triangular que contiene enlazado cinco grupos carbonílicos terminales y dos fragmentos orgánicos diferentes, uno de ellos es una cadena diénica y la segunda una cadena que forma un metalaciclo a partir de la trimerización del ligante alquino y la inserción de un grupo carbonilo [36].

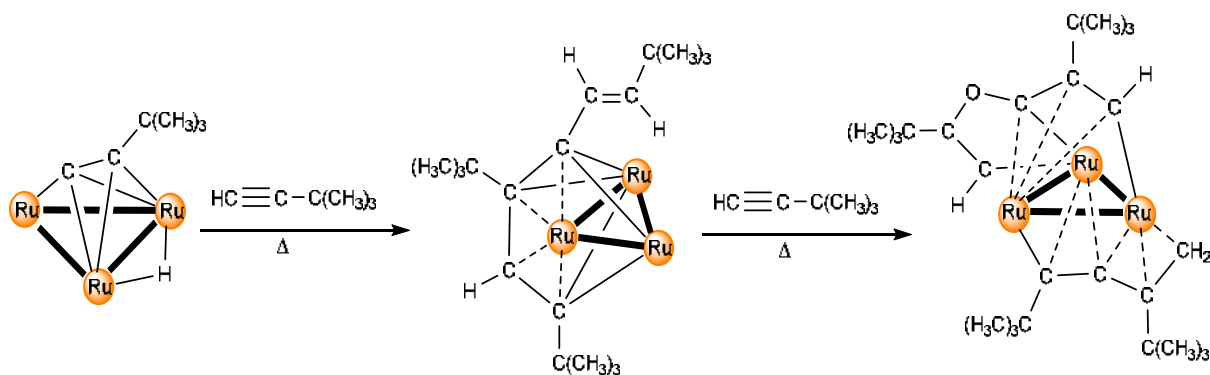


Figura II.4. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_{20})(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O})]$, los carbonilos se omitieron para mayor claridad.

El comportamiento de los ligantes alquino frente a los cúmulos metálicos se ve afectado principalmente por los sustituyentes que estos presenten, ya que dependiendo del grupo funcional y de la posición en la que se encuentre puede o no coordinarse al centro metálico, ejemplo de esto son los ligantes enino, que son aquellos que contienen un enlace doble adyacente al enlace triple de los alquinos (ambas insaturaciones puede estar conjugadas o no). Este enlace doble brinda estabilidad durante las reacciones de oligomerización o ciclación del alquino, debido a que ofrece posibilidades adicionales de coordinación al centro metálico y puede influir en la formación de enlaces C-C [37].

En la literatura se ha descrito la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el ligante *trans*-1,4-difenilbut-1-en-3-ino (a reflujo de hexano) obteniéndose como producto principal el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCHCHC}_2\text{Ph})_2]$ (figura II.5), el estudio por difracción de rayos X de monocristal mostró que el complejo sigue conservando la estructura de cúmulo, mientras que dos de los carbonos del fragmento orgánico dimerizado presentan interacciones σ con uno de los átomos de rutenio formando un

rutenaciclopentadieno y que el fragmento olefínico muestra interacciones π con los otros dos átomos de rutenio ^[37].

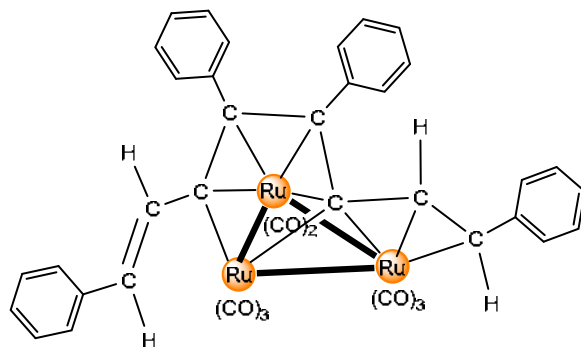


Figura II.5. Compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCHCHC}_2\text{Ph})_2]$

Si bien, el ejemplo anterior muestra la oligomerización de un ligante enino en la cual se mantiene la estructura del cúmulo, existen casos en los que este se fragmenta y forma compuestos di y trinucleares, además de que la formación de los enlaces C-C puede generar especies isoméricas debido a los diferentes acoplamientos (por la presencia del alquino disustituido asimétrico), los cuales pueden ser “cabeza”-“cabeza”, “cabeza”-“cola” y “cola”-“cola”.

Lo anterior se observa en los estudios reportados por Koridze y colaboradores ^[38] sobre la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con los ligantes $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc}$ (Fc = ferrocenilo) y $\text{PhC}\equiv\text{CCH}=\text{CHPh}$ lo que ha llevado a la obtención de especies dinucleares. En la figura II.6 se muestra los tres compuestos dinucleares obtenidos al emplear al ligante diino $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc}$, el cual se dimeriza observándose los acoplamientos “cola”-“cola” (A), “cabeza”-“cola” (B) y “cabeza”-“cabeza” (C) en cada uno de los tres compuestos formados. Mediante RMN de ^1H se puede determinar que los compuestos A y C presentan simetría de espejo, al observar un solo juego de señales para los dos fragmentos del dímero, mientras que el compuesto B es asimétrico. Cabe resaltar que los compuestos A y B se obtienen en mayor rendimiento que el compuesto C, esto está en concordancia con lo establecido en la dimerización de acetilenos, que indica que en la formación de metalaciclos los sustituyentes más voluminosos se ubicarán preferiblemente en posición α (adyacente) al átomo metálico ^[38].

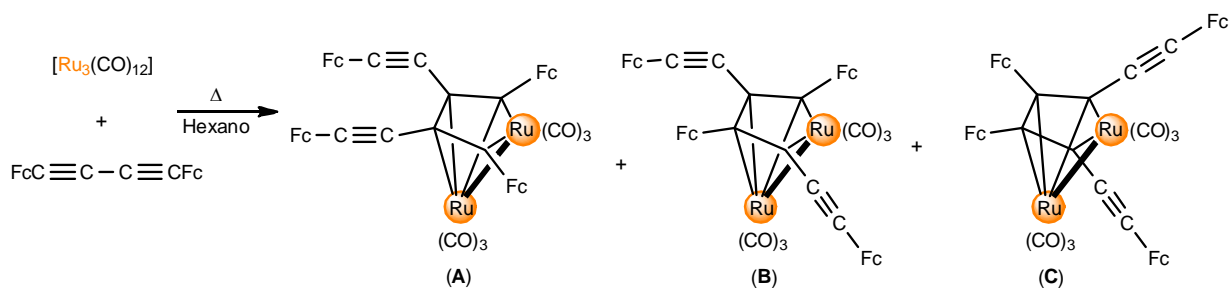


Figura II.6. Reactividad de ligante $FcC\equiv C-C\equiv CFc$ con el cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$.

La figura II.7 muestra los compuestos obtenidos al emplear al ligante $PhC\equiv CCH=CHPh$, en este caso se puede observar la formación de las especies dinucleares (A, B y C) así como la formación de los metalaciclopentadienos en un cúmulo trinuclear que contienen la dimerización del ligante (E) y en una especie trinuclear abierta (D) [38].

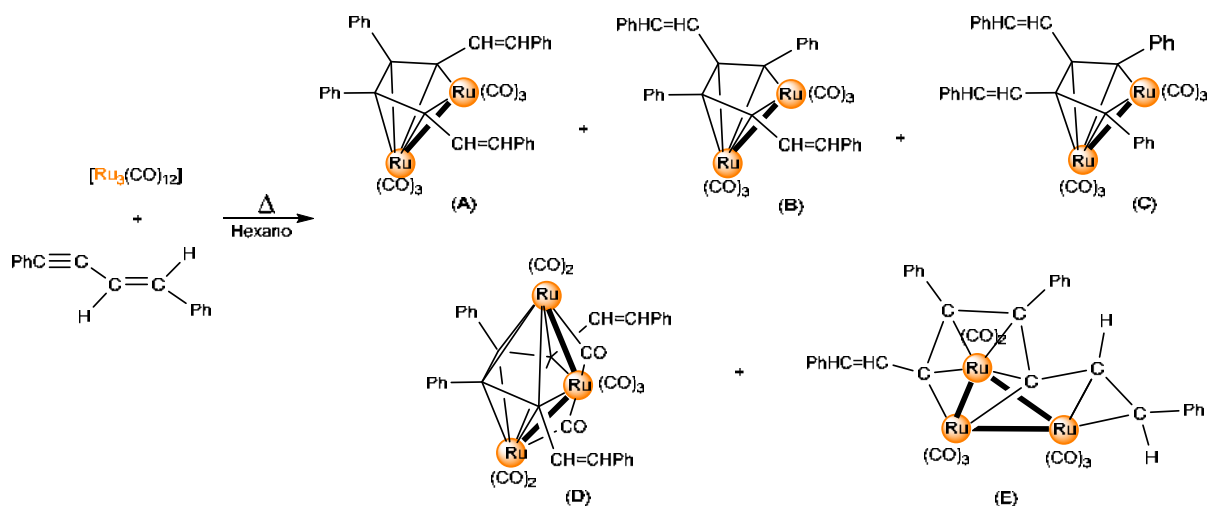


Figura II.7. Reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ con el ligante $PhC\equiv CCH=CHPh$.

Gervasio y colaboradores describieron la reactividad de los ligantes 1-hexen-3-ino y 2-metil-1-hexen-3-ino con el cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ mediante activación térmica (reflujo de heptano) para la obtención de los compuestos mostrados en la figura II.8. Cuando se emplea al ligante 1-hexen-3-ino se obtiene al compuesto $[Ru_3(CO)_6(\mu-CO)_2(CH_3CH_2C_2CHCH_2)_2]$ (Ia) y materia de partida sin reaccionar (70.0%). Por otro lado, al emplear al ligante 2-metil-1-hexen-3-ino bajo las mismas condiciones se obtiene un único compuesto (II) y materia prima sin reaccionar (70.0%). Sin embargo, al realizar la reacción empleando las mismas condiciones de reflujo pero adicionando

óxido de trimetilamina se observa la formación de tres compuestos (Ib, Ic, y II) más un compuesto de color morado que no fue identificado. Lo anterior indica que la presencia del óxido de trimetilamina en el medio de reacción ocasiona que el cúmulo se fragmente en especies di y trinucleares, observándose acoplamiento “cabeza”-“cabeza” y “cola”-“cola” en las especies trinucleares, mientras que el acoplamiento “cabeza”-“cola” es exclusivo de la especie dinuclear [39].

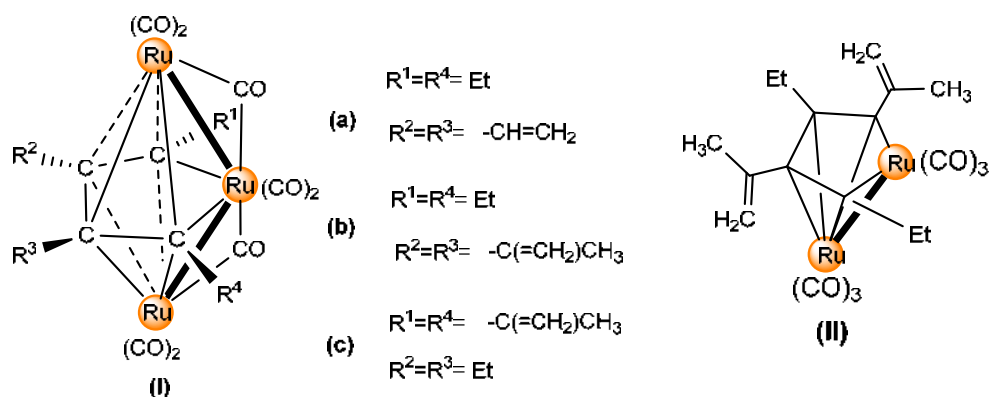


Figura II.8. Reactividad de los ligantes 1-hexen-3-ino y 2-metil-1-hexen-3-ino con [Ru₃(CO)₁₂].

De igual manera, se han realizado este tipo de reacciones empleando otro medio de reacción, por ejemplo, se ha reportado la reactividad del cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] con el ligante isopropenilacetileno en solución de CH₃OH/KOH, obteniendo como productos al compuesto [(μ-H)Ru₃(CO)₉(CCC(CH₂)CH₃)], al cúmulo [(μ-H)₄Ru₄(CO)₁₂] y un compuesto de color morado que no fue identificado [17].

Es importante mencionar, que en este tipo de reacciones además de los compuestos metálicos que contienen los fragmentos orgánicos, en ocasiones se liberan como subproducto moléculas de benceno sustituido debido a la trimerización del ligante alquino. Ejemplo de esto se ha observado en presencia de especies de rutenio mononuclear [40], así como del cúmulo trinuclear de rutenio. En el caso en el que se parte de un cúmulo de rutenio, la formación de los compuestos orgánicos se propone sea a partir del compuesto que contiene enlazado al ligante alquino de manera paralela al enlace Ru-Ru, pasando por la formación de un compuesto dinuclear que contiene la dimerización del ligante [41] tal y como se muestra en la figura II.9.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente los compuestos tetranucleares pueden obtenerse a partir de reacciones de cúmulos trinucleares, ya sea empleando al $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ o algún derivado que contenga a un ligante coordinado, ejemplo de esto fue realizado por Cabeza y colaboradores quienes partieron del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-NPh})(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_9]$ y lo hicieron reaccionar con el ligante $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$ produciendo una especie tetranuclear y una dinuclear (figura II.11). Se propone que la formación de estos compuestos se lleva a cabo por la coordinación de una molécula del alquino al cúmulo de partida, el cual genera un cúmulo trinuclear de 50 electrones muy inestable, por lo que se fragmenta para la formación de la especie dinuclear, mientras que los fragmentos $\text{Ru}(\text{CO})_x$ que quedan en el medio son atrapados fácilmente por la especie intermediaria trinuclear que se encuentra en el medio de reacción para proporcionar al derivado tetranuclear correspondiente [44].

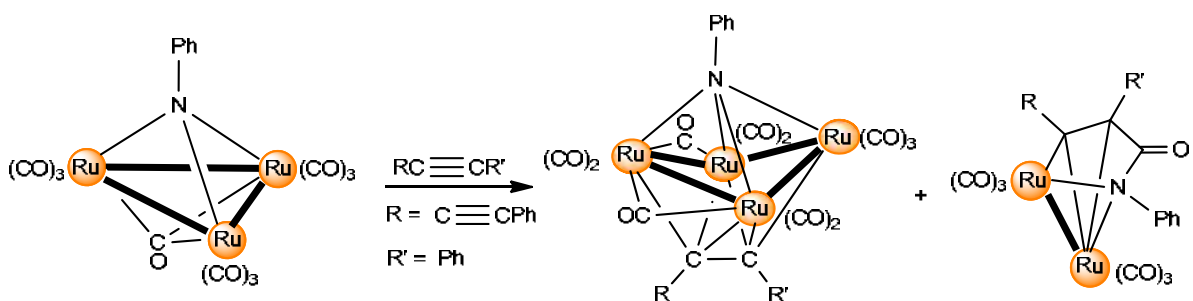


Figura II.11. Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-NPh})(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_9]$ con el ligante $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$.

De igual manera los derivados tetranucleares pueden obtenerse a partir de la especie tetranuclear que puede contener o no algún ligante coordinado. Blohm y colaboradores [45] estudiaron la reactividad de la sal $\text{PPN}[\text{Ru}_4\text{N}(\text{CO})_{12}]$ con el ligante $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ bajo las condiciones mostradas en la figura II.12, obteniendo como productos a una especie trinuclear, una tetranuclear y una pentanuclear. El análisis de difracción de rayos X de monocristal del compuesto tetranuclear reveló que el arreglo de los átomos de rutenio en la estructura presentan una geometría de “mariposa abierta” y presenta un grupo de simetría puntal C_s , además de que los ligantes alquino se encuentran coordinados a los cuatro átomos de rutenio con un modo de enlace $\mu_4\text{-}\eta^2$, esta forma de coordinación se ha reportado en otros compuestos similares [46-47].

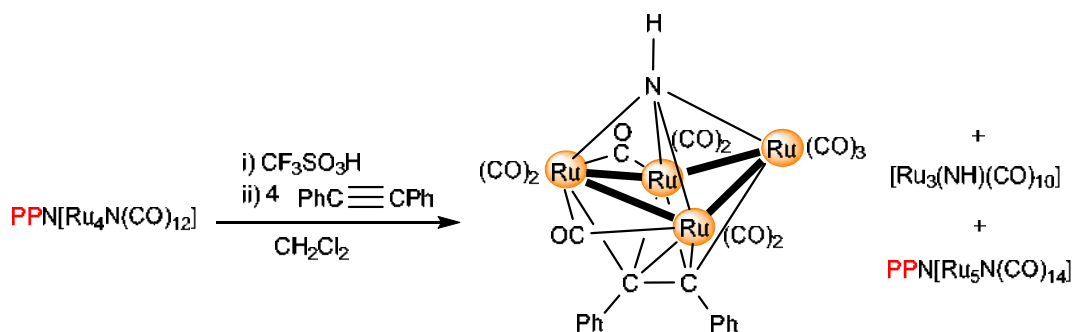


Figura II.12. Reactividad del cúmulo $\text{PPN}[\text{Ru}_4\text{N}(\text{CO})_{12}]$ con el ligante $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$.

Por otro lado, se ha descrito la activación química del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con óxido de trimetilamina y acetonitrilo para formar la especie $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$, la cual se hace reaccionar *in situ* con el alquino correspondiente para la formación de compuestos de diferentes nuclearidades. Bruce y colaboradores ^[48] describieron la reacción del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ con el ligante 1,4-difenilbuta-1,3-diino y obtuvieron especies mono, di, tri y tetranucleares (figura II.13). En el caso de los compuestos mono y dinucleares se observa la dimerización del ligante mediante acoplamiento “cabeza”-“cola” y “cabeza”-“cabeza” respectivamente. La especie trinuclear muestra la coordinación de una sola molécula del ligante de manera paralela a un enlace metal-metal con la formación de un CO puente, y por último el compuesto tetranuclear que contiene una molécula del ligante coordinada y presenta un arreglo de mariposa (ángulos diedrales 114°).

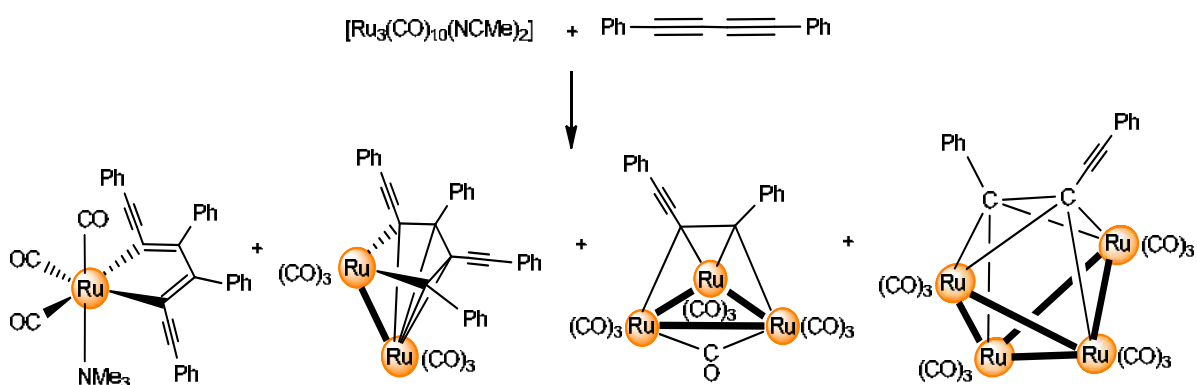


Figura II.13. Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ con el ligante 1,4-difenilbuta-1,3-diino.

La oligomerización de ligantes alquino en cúmulos tetranucleares ha sido reportada por Zuno y colaboradores ^[49], quienes estudiaron la reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ frente al ligante 1-penten-3-ino, a temperatura de reflujo de octano obteniendo tres compuesto tetranucleares (figura II.14). En el caso del compuesto (i) se observa la coordinación de dos moléculas del alquino de manera simétrica sobre el cúmulo, independientes una de otra sin formar acoplamiento C-C y sin la coordinación del fragmento olefínico. El espectro de RMN de ^1H no mostró señales en la zona de hidruros lo que indica que todos los hidruros puente provenientes de la materia prima fueron sustituidos; sin embargo, en el espectro de IR se observa una banda en la zona de carbonilos puente. Por difracción de rayos X de monocristal determinaron que la geometría que adoptan los cuatro átomos de rutenio pueden ser descritas como un arreglo de mariposa abierta en el cual ya no existe uno de los enlaces Ru-Ru.

En el caso del compuesto (ii), el análisis espectroscópico determinó que se trata de una especie tetranuclear en la que existe la dimerización del ligante acetilénico. La estructura molecular del compuesto mostró que el arreglo que adoptan los cuatro átomos de rutenio es triangular apuntada y que contienen coordinado dos cadenas orgánicas independientes, una formada a partir de la dimerización del ligante con acoplamiento “cabeza”-“cola” y la segunda formada por una sola molécula del ligante que se ha coordinado tanto por el enlace triple como por el doble. Cabe mencionar que al igual que en los compuestos trinucleares se observa la formación de un metalaciclo de cinco miembros y que este compuesto es una especie de 64 electrones.

El compuesto (iii) se propone como una especie tetranuclear de 62 electrones, con un arreglo de los átomos de rutenio en forma de mariposa y que contiene la trimerización del ligante coordinada en la estructura del cúmulo con acoplamiento “cabeza”-“cola”.

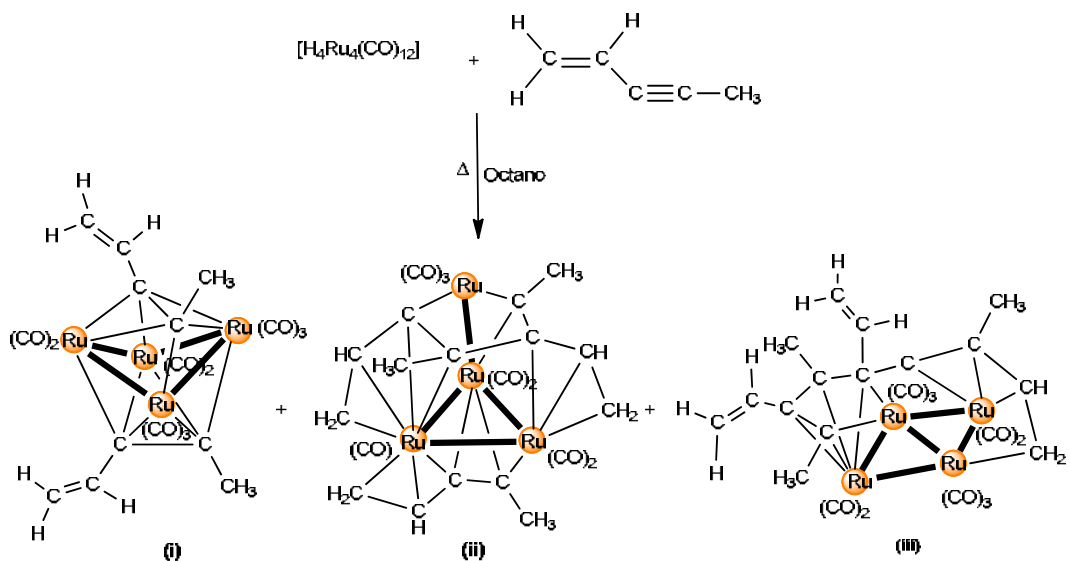


Figura II.14. Reactividad del ligante 1-penten-3-ino con el cúmulo $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$.

Como se ha descrito, la síntesis de cúmulos tetranucleares de rutenio depende del material de partida, así como de las condiciones de reacción, además de que pueden obtenerse como subproductos en reacciones que involucran al $[Ru_3(CO)_{12}]$. De igual manera es importante mencionar que existen ejemplos de cúmulos tetranucleares de metales de transición del grupo 8 (Fe, Ru, Os) que contienen derivados insaturados coordinados a su estructura y que pueden ser homo o heteronucleares [48, 50-53].

II.3 Reactividad de ligantes fosfina con cúmulos metálicos con acetilenos funcionalizados

Los cúmulos metálicos con ligantes acetileno coordinados en su estructura han sido empleados para estudiar su estabilidad frente a otros ligantes, las reacciones de sustitución nucleofílica han sido las más estudiadas en los últimos años, donde se sustituye un grupo carbonilo por una especie donadora de electrones que estabilicen al cúmulo, las fosfinas son el ligante más utilizado en este tipo de reacciones.

En la literatura [54] se ha reportado la reactividad de los compuestos $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(C_2^tBu)]$ y $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(C_5H_7)]$ con trifetilfosfina y trifetilfosfito a temperatura de reflujo de ciclohexano y tolueno respectivamente. En la figura II.15 se muestra la reacción entre el derivado de tertbutilacetileno con trifetilfosfina, de donde se obtienen dos cúmulos metálicos, que contienen coordinados una o dos moléculas

de fosfina. En el caso de los compuestos que presentan la monosustitución pueden existir dos isómeros, dependiendo de a qué centro metálico se encuentre coordinada la fosfina, los cuales pueden diferenciarse por los desplazamientos en RMN de ^{31}P , además hay que tomar en cuenta el factor estérico de la fosfina para predecir en qué posición puede coordinarse (tomando en cuenta que otros ligandos estén enlazados al cúmulo).

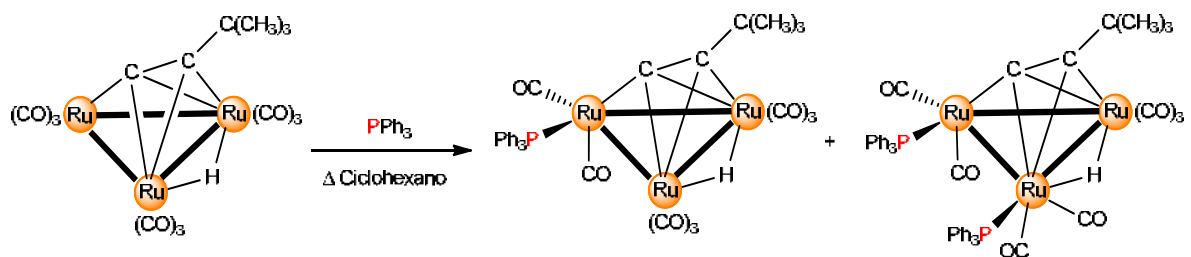


Figura II.15. Reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{C}_2^t\text{Bu})]$ con trifenilfosfina.

Asimismo la reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2^t\text{Bu})]$ con la 4,5-bis(difenilfosfino)-4-ciclopenten-1,3-diona (bpcd) ^[55] en presencia de 2 equivalentes de óxido de trimetilamina dio como producto principal al compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{C}_2^t\text{Bu})(\text{bpcd})]$ (figura II.16). El estudio por difracción de rayos X determinó que los dos fósforos del ligante se coordinaron al mismo átomo de rutenio formando un anillo quelato y manteniendo la simetría del ligante.

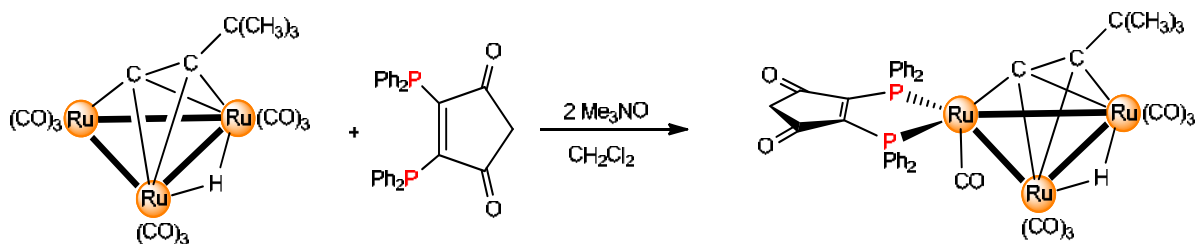


Figura II.16. Reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{C}_2^t\text{Bu})]$ con la bpcd.

Una reacción similar ha sido descrita por Senter y colaboradores ^[56] utilizando el mismo ligante (bpcd) pero con el cúmulo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph})]$ derivado de fenilacetileno, bajo las mismas condiciones se obtuvo al compuesto análogo. Posteriormente se realizó la termólisis del derivado con la difosfina coordinada para obtener al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-PhC=CHPh})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-PPhC=CC(O)CH}_2\text{C(O)PPH}_2)]$, en donde se observa la formación de una especie fosfuro puente a dos

átomos de rutenio, compuesto formado por la ruptura de un enlace P-C_{Ph}, asimismo se observa la coordinación del enlace doble del anillo diona y también se observa que el ligante acetilénico ha cambiado su forma de coordinación (figura II.17).

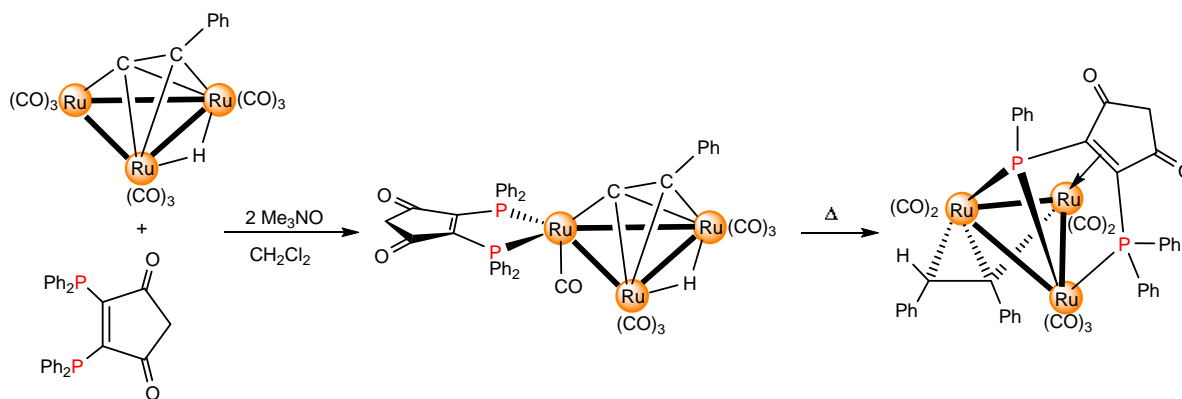


Figura II.17. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PhC}=\text{CHPh})(\text{PPhC}=\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2)]$.

Koridze y colaboradores ^[57] realizaron estudios de la reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_4\text{Ph}_2(\text{CH}=\text{CHPh})_2)]$ frente a PPh_3 , empleando benceno como disolvente a temperatura ambiente durante 3.5 horas. De esta reacción se reporta la obtención de tres compuestos (figura II.18), dos especies trinucleares (A y B) y una especie dinuclear (C), en las cuales se observa la sustitución de un grupo CO por una molécula de PPh_3 pero manteniendo al alquino dimerizado en su superficie. En el caso del compuesto A se observa que la fosfina se encuentra coordinada en posición ecuatorial; este compuesto después de 7 días en solución se transforma al compuesto C.

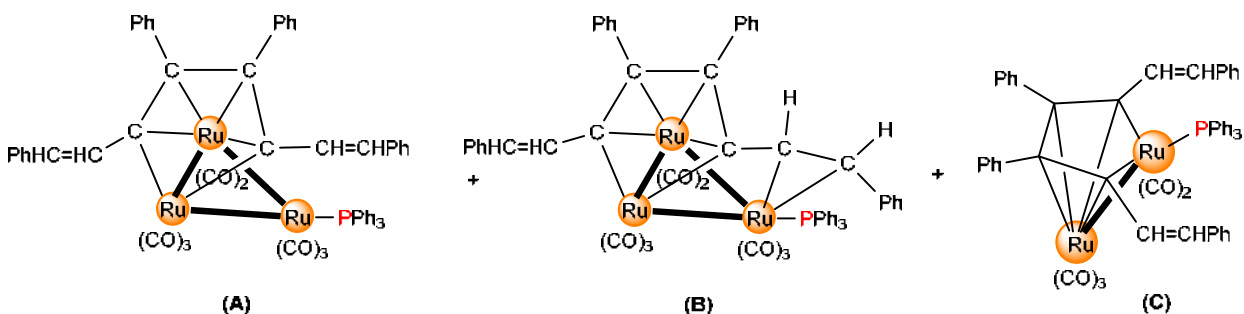


Figura II.18. Compuestos obtenidos de la Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_4\text{Ph}_2(\text{CH}=\text{CHPh})_2)]$ con PPh_3 .

Cabe mencionar que existen reportes de reacciones inversas, en donde primero se parte del cúmulo con fosfinas coordinadas, en vez del que contiene al acetileno

coordinado ^[58-59], para finalmente obtener compuestos similares con ambos tipos de ligantes coordinados.

Con base en lo anterior, se observa que la reactividad de acetilenos funcionalizados, específicamente de ligantes eninos, con cúmulos metálicos es factible, sin embargo, es necesario ampliar el estudio en esta área, principalmente en la síntesis de aquellos cúmulos metálicos que tengan coordinados ligantes insaturados en los que sea posible la oligomerización. Asimismo, es necesario seguir estudiando el comportamiento de especies insaturadas sobre compuestos polinucleares metálicos y así establecer las condiciones de reacción y los patrones de reactividad bajo los cuales se pueden favorecer las reacciones de oligomerización de ligantes insaturados en cúmulos de rutenio. Por tal motivo se plantearon los siguientes objetivos para el desarrollo de este proyecto de investigación.

III. Objetivos

III.1 Objetivo General

Sintetizar complejos metálicos de rutenio que contengan en su estructura ligantes insaturados para estudiar los procesos de oligomerización que se puedan llevar a cabo en presencia de la estructura metálica.

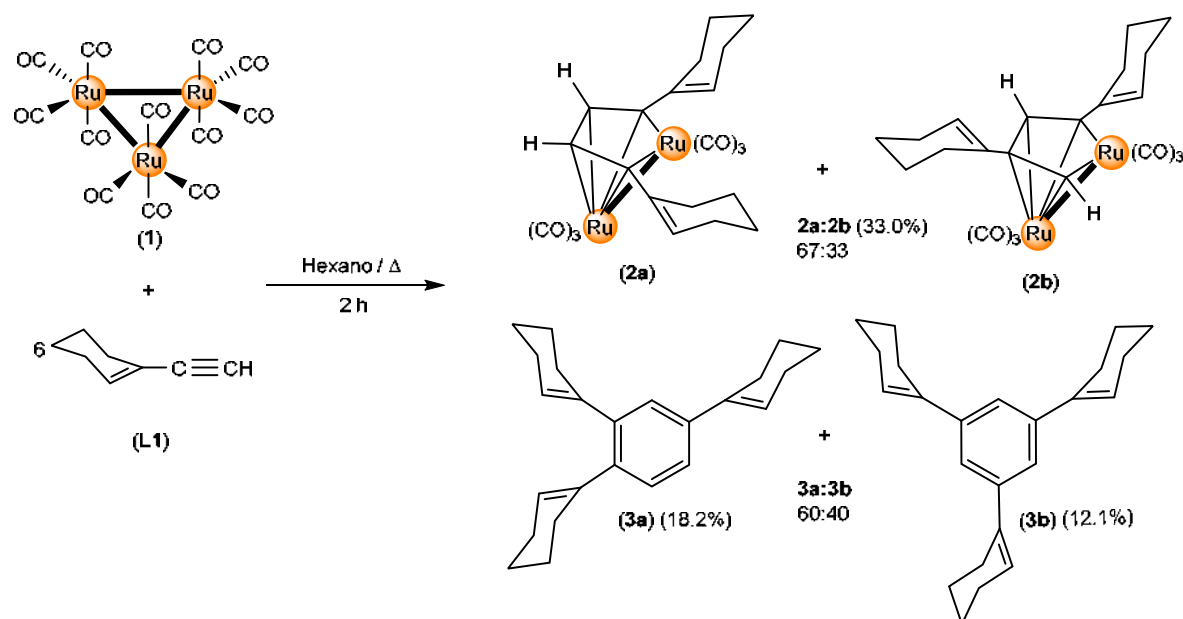
III.2 Objetivos Específicos

- Estudiar la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) con los ligantes 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) y 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) mediante activación térmica para la obtención de compuestos oligoméricos.
- Sintetizar y estudiar la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**5**) con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) mediante activación térmica.
- Estudiar la reactividad de los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (**2a** y **2b**) y del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)(\text{HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\}]$ (**7**) con trifenilfosfina mediante activación química con óxido de trimetilamina.
- Sintetizar y estudiar la reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con los ligantes 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**), 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) y 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**) mediante activación química con óxido de trimetilamina.
- Purificar todos los compuestos obtenidos mediante técnicas convencionales de separación (cc y ccf).
- Caracterizar todos los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales como RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, IR y EM.

IV. Discusión de resultados

IV.1 Síntesis de los compuestos isoméricos $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**2a** y **2b**) y $C_{24}H_{30}$ (**3a** y **3b**)

El esquema IV.1 muestra la reacción del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ (**1**) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) a temperatura de reflujo de hexano. De acuerdo a la caracterización espectroscópica, la cual se discutirá más adelante, se propone la formación de cuatro compuestos. Los compuestos **2a** y **2b** son isómeros dinucleares de fórmula general $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$, se forman como resultado de la dimerización del ligante enino sobre los centros metálicos y los otros dos compuestos, son especies orgánicas aromáticas de fórmula general $C_{24}H_{30}$ y que corresponden a los compuestos isoméricos **3a** y **3b**, y que provienen de la trimerización del ligante alquino.

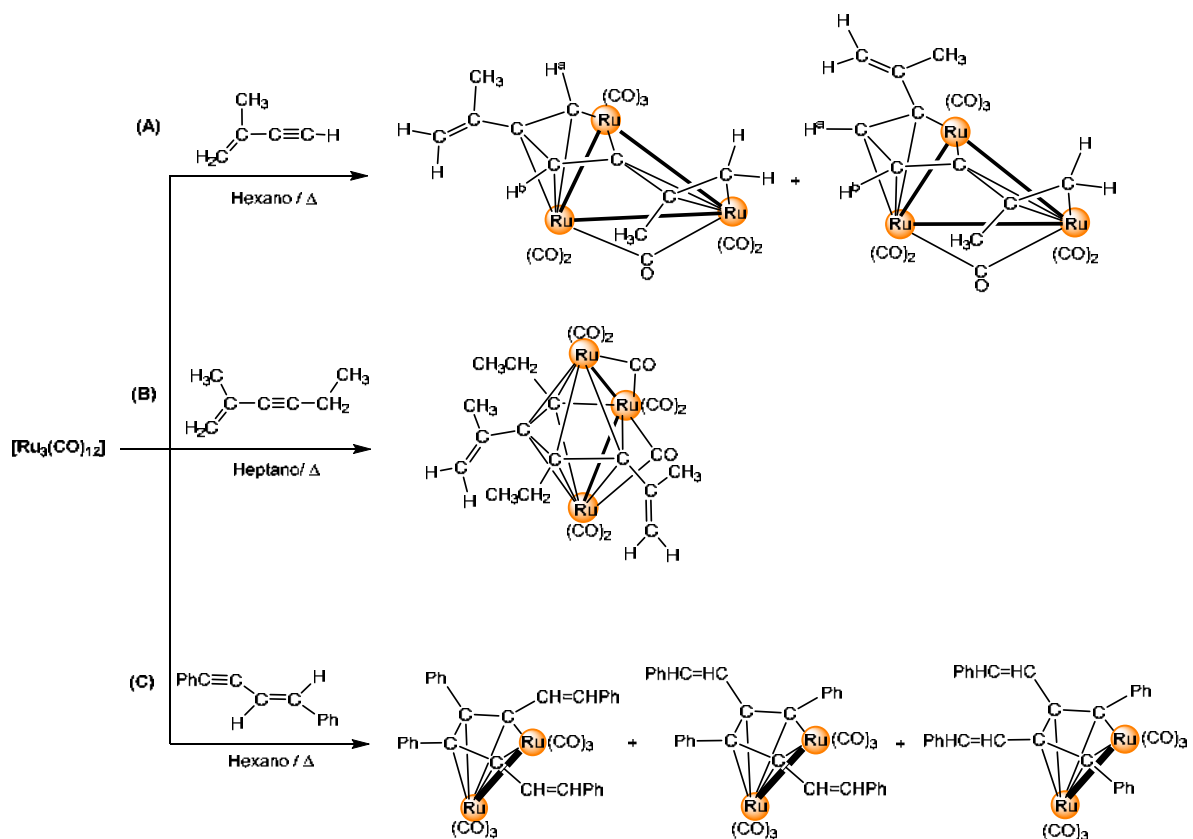


Esquema IV.1. Reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ (**1**) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**).

Se propone que los compuestos **2a** y **2b** son especies dinucleares, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas, que corresponden a la fórmula $Ru_2C_{22}H_{20}O_6$ (PM= 582.941 g/mol), la propuesta estructural también está apoyada por comparación con la literatura ^[42-45], ya que se ha descrito la formación

de especies dinucleares en reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligantes alquino a temperatura de reflujo de diversos disolventes; en donde se ha observado que al utilizar ligantes menos voluminosos se puede mantener la estructura del cúmulo, y conforme aumenta el número de átomos de carbono del alquino se puede llegar a fragmentar uno o dos enlaces Ru-Ru y formar especies trinucleares o especies dinucleares respectivamente.

En el esquema IV.2 se muestran tres ejemplos de lo mencionado anteriormente, en donde se puede observar que en los tres casos se parte del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, en el caso A, se hace reaccionar con el alquino terminal 2-metil-1-buten-3-ino a temperatura de reflujo de hexano para la obtención de cúmulos trinucleares en los que con la dimerización se ha coordinado los triples enlaces y uno de los dobles enlaces ^[61].



Esquema IV.2. Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligantes enino.

En el caso B, el cúmulo reacciona con el alquino intermedio 2-metil-1-hexen-3-ino a temperatura de reflujo de heptano, se observa que uno de los enlaces Ru-Ru se ha fragmentado para dar como producto una especie trinuclear donde se observa la dimerización del ligante ^[39] y finalmente en el caso C, donde se emplea a un alquino intermedio voluminoso (el 1,4-dibencil-1-buten-3-ino) que a temperatura de reflujo de hexano lleva a la formación de especies dinucleares en las que se ha dimerizado el ligante ^[38]. Como se ve en todos los casos se forman metalciclos de cinco miembros.

Si bien, la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción puede ser un factor para la fragmentación del cúmulo, la formación de los compuestos **2a** y **2b** que se obtienen en este trabajo se atribuyen a lo voluminoso del ligante 1-etinilciclohex-1-eno, ya que como se muestra en el esquema IV.2, donde se emplea al ligante 2-metil-1-buten-3-ino menos voluminoso, bajo las mismas condiciones el cúmulo metálico no se fragmenta.

En relación a la reacción realizada, los isómeros **2a** y **2b** se recuperaron y caracterizaron en mezcla (en proporción 2:1), ya que no fue posible su separación mediante técnicas convencionales de purificación. El compuesto **2a**, es una especie dinuclear que contiene en su estructura la dimerización del ligante a partir de acoplamiento cabeza-cabeza (figura IV.1a), mientras que el compuesto **2b**, contiene en su estructura la dimerización del ligante a partir del acoplamiento cabeza-cola (figura IV.1b). Cabe hacer mención que no se observa la existencia de un potencial tercer isómero que se formaría por el acoplamiento cola-cola (figura IV.1c), y se propone que la formación de este isómero no se favorece debido al factor estérico de los anillos del ciclohexeno, lo cual no permite la interacción adecuada para que exista el acoplamiento a partir de estos átomos de carbono.

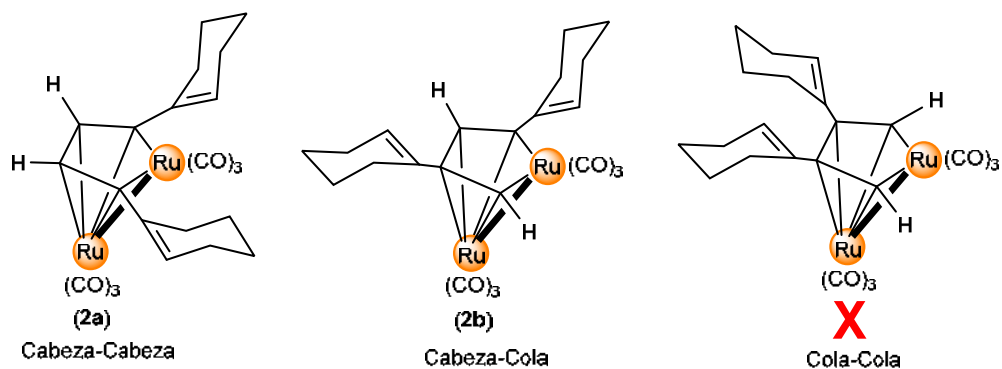


Figura IV.1. Posibles acoplamientos en la dimerización de ligantes acetilénicos.

De acuerdo a la literatura ^[38], en un proceso de dimerización de acetilenos en donde se forma un metalaciclopentadieno los sustituyentes más voluminosos se ubican preferiblemente en posición α al átomo metálico; esto se puede relacionar con la proporción en la que se obtienen los compuestos **2a** y **2b**, de acuerdo a lo observado en RMN de ^1H el isómero **2a**, (el cual contiene a los anillos del ciclohexeno α a los átomos de rutenio) se encuentra en una proporción 2:1 en comparación con el isómero **2b** que solo contiene a uno de los anillos α al átomo metálico.

Por otra parte, se ha determinado que los productos principales en las reacciones mediante activación térmica de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con acetilenos terminales son aquellos donde se observa la dimerización o trimerización de los ligantes sobre la superficie metálica; sin embargo, se pueden obtener subproductos orgánicos que provienen de la ciclotrimerización del ligante alquino formando moléculas de benceno 1,3,5 o 1,2,4 trisustituidas. En el caso de la reacción descrita anteriormente (esquema IV.1) se obtienen a los isómeros $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (**3a** y **3b**) los cuales son moléculas aromáticas trisustituidas formadas por la ciclotrimerización del ligante alquino.

El compuesto **3a** se forma a partir de un acoplamiento cabeza-cola, un acoplamiento cola-cola y un acoplamiento cabeza-cabeza, mientras que **3b** a partir de tres acoplamientos cabeza-cola, los isómeros **3a** y **3b** se obtienen en una proporción 60:40. Cabe mencionar que el isómero que no se observa (1,2,3-trisustituido) no se puede formar debido a que no hay manera de que los sustituyentes de distintas moléculas de alquino tengan los tres sustituyentes adyacentes, para que este

podiera formarse debería de ser a partir de tres ligantes alquino diferentes o a partir de la fragmentación del ligante inicial (figura IV.2).

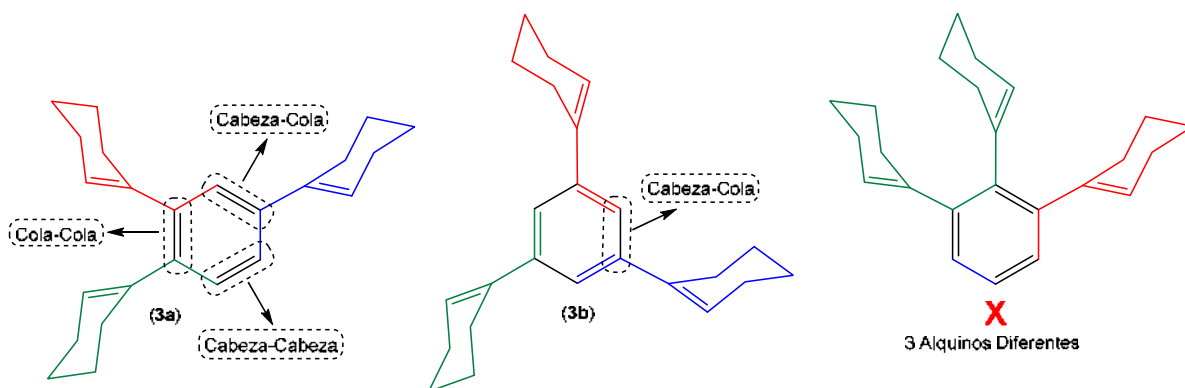


Figura IV.2. Posibles acoplamientos en la ciclotrimerización del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1).

IV.1.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos isoméricos $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**2a** y **2b**) y $C_{24}H_{30}$ (**3a** y **3b**)

En el espectro de RMN de 1H de la mezcla de compuestos **2a** y **2b** (figura IV.3), se observan dos juegos de señales, un primer juego de dos señales, que correspondería al compuesto **2a**, debido a la simetría de espejo que presenta la molécula por el acoplamiento cabeza-cabeza. A frecuencias altas en 6.71 ppm se observa una señal simple que integra para dos protones (H^1) los cuales provienen del grupo CH del alquino, mientras que en 5.98 ppm se observa una señal doble de triples que integra para dos protones (H^4) los cuales corresponden a los CH del fragmento del alqueno, y a frecuencias más bajas se observan señales múltiples correspondientes a los CH_2 de los anillos del ciclohexeno los cuales fueron asignados a través de un experimento gCOSY.

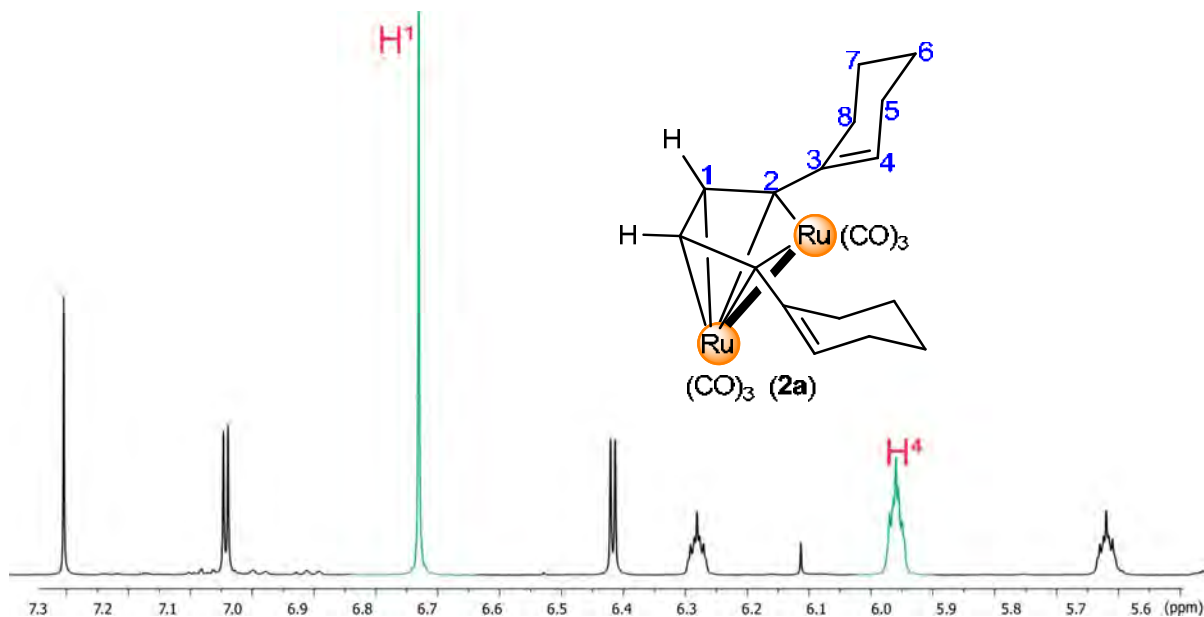


Figura IV.3. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de **2a** y **2b** en CDCl_3 a t.a. Se resaltan las señales correspondientes al compuesto **2a**.

Cabe mencionar, que de reacciones posteriores de la mezcla de **2a** y **2b** con trifenilfosfina (que se comentarán en el apartado siguiente), se pudo aislar puro al compuesto **2a** con lo que se logró corroborar la asignación realizada en la mezcla de los isómeros **2a** y **2b**. La figura IV.4 muestra el espectro de RMN de ^1H de **2a** puro.

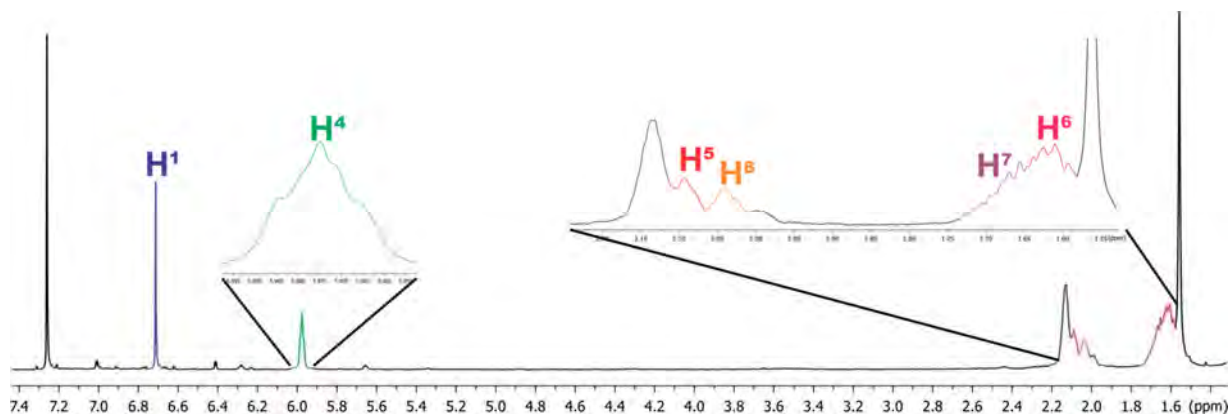


Figura IV.4. Espectro de RMN de ^1H de **2a** puro en CDCl_3 a t.a.

Por otro lado, el compuesto **2b**, al tener en su estructura la dimerización del ligante a partir del acoplamiento cabeza-cola presenta dos juegos de señales para el ligante orgánico, por lo que en el espectro de RMN de ^1H (figura IV.5) se observa una señal doble en 7.01 ppm que integra para un protón (H^9), la cual muestra acoplamiento con la señal doble en 6.41 ppm (H^1), se observan una señal triple de triples en 6.28 (H^{12}) y una señal triple de dobles en 5.65 ppm (H^{14}) correspondientes a los CH del alqueno en el anillo de los ciclohexenos y a frecuencias más bajas las señales correspondientes a los CH_2 de los ciclohexenos.

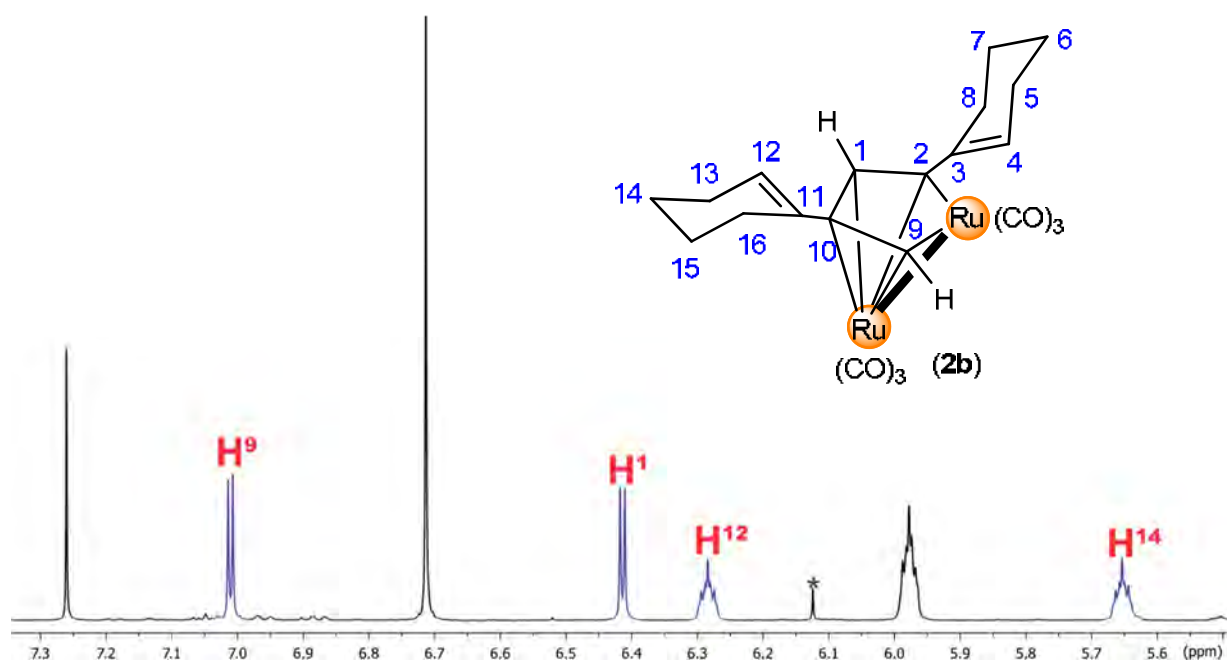


Figura IV.5. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de **2a y **2b** en CDCl_3 a t.a. Resaltando las señales correspondientes al compuesto **2b**.**

En la figura IV.6 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos **2a** y **2b**. Para el compuesto **2a** se observa una señal en 197.8 ppm, 195.9 ppm y en 195.3 ppm las cuales corresponden a los carbonilos. En 141.0 ppm correspondiente al carbono cuaternario C^2 el cual se encuentra coordinado en posición α al átomo de rutenio, seguido del carbono C^1 en 136.2 ppm correspondiente al carbono “cabeza” que proviene del acetileno, en 134.9 ppm se encuentra el carbono cuaternario C^3 y en 130.1 la señal del carbono C^4 ambos carbonos pertenecientes al fragmento del alqueno en el ciclohexeno.

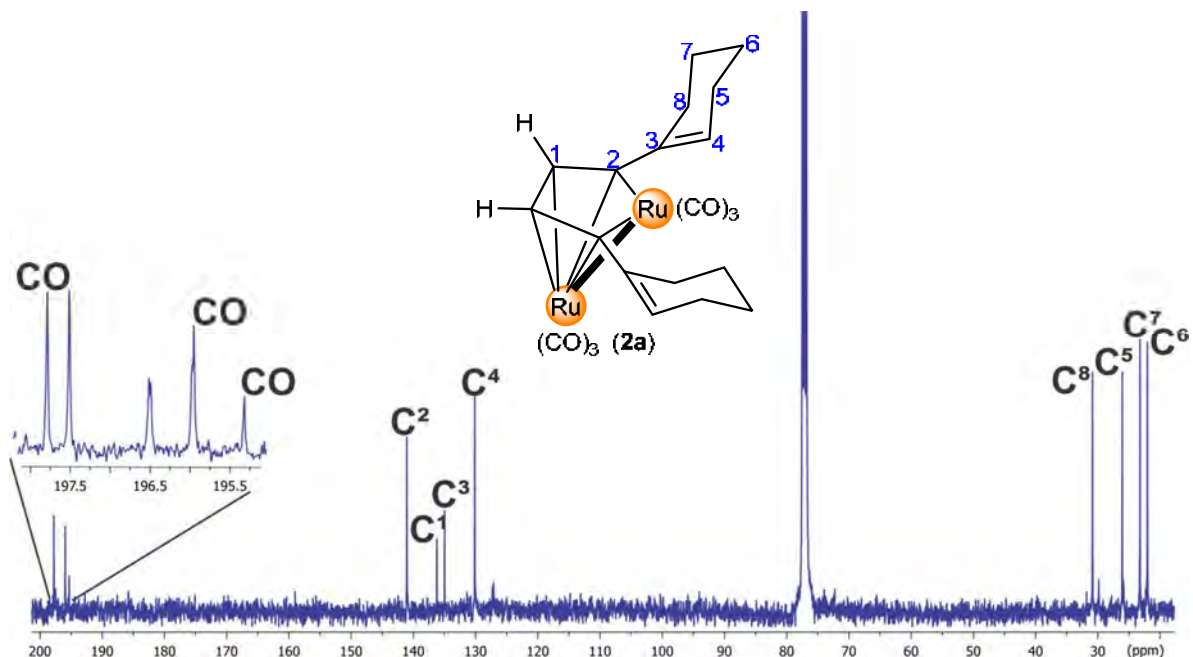


Figura IV.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2a** en CDCl_3 a t.a.

En la figura IV.7, se muestran las señales para los carbonos correspondientes al compuesto **2b**, las señales pertenecientes a los carbonos de los carbonilos se encuentran en 197.5 ppm, 196.5 ppm y 195.9 ppm, los carbonos correspondientes al metalociclo se muestran en 181.2 ppm (C^2), 137.8 ppm (C^9), 131.0 ppm (C^{10}) y en 102.0 ppm (C^1). Los carbonos más desplazados (C^2 y C^9) son aquellos que se encuentran en posición α a un átomo de rutenio. Cabe mencionar que la asignación de estos compuestos se realizó con apoyo de experimentos de dos dimensiones (gHSQC y gHMBC).

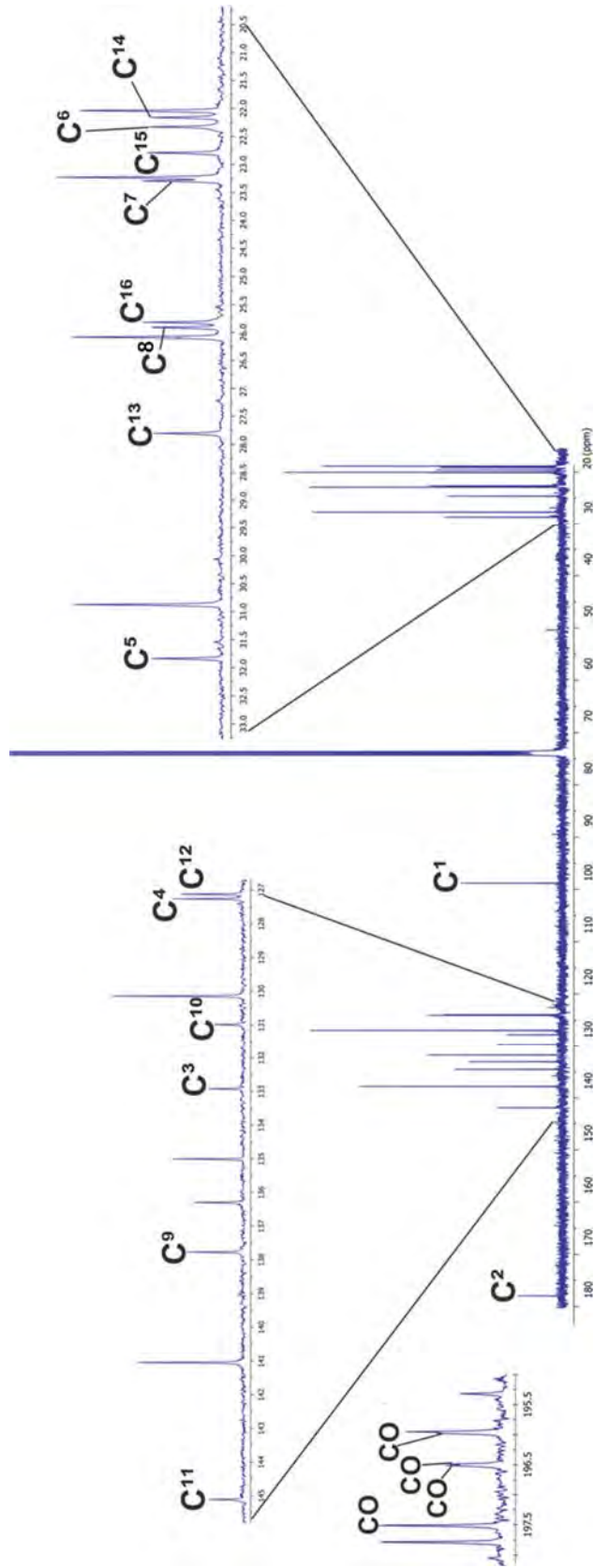
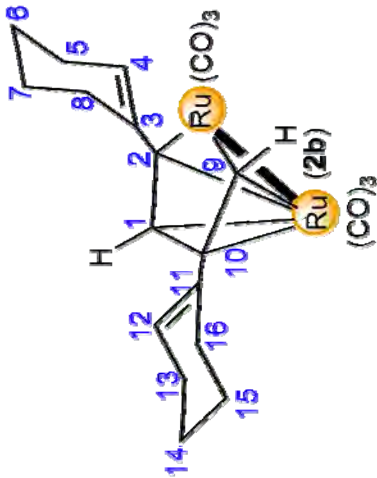


Figura IV.7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de 2a y 2b en CDCl_3 a t.a.

La tabla IV.1 muestra los desplazamientos de carbono que forman el metalaciclo en los compuestos **2a** y **2b**, en comparación con los desplazamientos mostrados reportados para los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\overline{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2})]$ (**5**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC}=\overline{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2})]$ (**8**).

Tabla IV.1. Desplazamientos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2a-2b**, **5** y **8**.

Compuesto	C ² (δ , ppm)	C ¹ (δ , ppm)	C ⁹ (δ , ppm)	C ¹⁰ (δ , ppm)	$\Delta\delta$ C ¹ -C ² (ppm)	$\Delta\delta$ C ⁹ -C ¹⁰ (ppm)
2a	141.1	136.2	-	-	4.9	-
2b	181.2	102.0	137.8	131.0	79.2	6.8
5	185.2	130.3	-	-	54.9	-
8	95.9	165.8	-	-	69.9	-

Al tomarse como referencia al compuesto **5**, se puede observar una tendencia en cuanto al desplazamiento de los carbonos α C², los cuales se desplazan a una frecuencia mayor en comparación con los carbonos C¹, lo mismo se observa con el carbono α C⁹ comparándolo con el carbono C¹⁰. En el caso del compuesto **5**, el desplazamiento del carbono C² se puede atribuir a que este presenta una interacción σ y una interacción π con los centros metálicos, lo cual ejerce un efecto de desprotección que hace que se desplace a frecuencias más altas, lo mismo se observa en el caso del compuesto **2b** en el cual el carbono C² presenta una interacción σ y una π con el átomo de rutenio observando un desplazamiento similar al C² del compuesto **5**. Sin embargo, el otro carbono α C⁹ del compuesto **2b** no se encuentra tan desplazado aun presentando las mismas interacciones con el átomo metálico, por lo que además de la interacción que puede presentar con el metal el desplazamiento químico va a depender de la influencia del sustituyente. En el caso de los carbonos C¹ presentan la misma tendencia en cuanto al desplazamiento químico (δ), en los tres compuestos se observa que se encuentran desplazados a frecuencias menores que el carbono C² debido a que estos carbonos solo presentan una interacción π con uno de los átomos de rutenio, por lo que se puede decir que el desplazamiento de los átomos de carbono en un rutenaciclopentadieno será mayor al aumentar el número de interacciones σ y menor al aumentar las interacciones π . En la literatura ^[54] se encuentra reportado el compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^4\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-}$

C₁₅H₁₈)] el cual se obtiene de la trimerización del ligante 1-penten-3-ino sobre la superficie del cúmulo [(μ-H)₄Ru₄(CO)₁₂] y se observa que el carbono α C² del metalaciclo se encuentra en 198.5 ppm, mientras que el carbono α C⁹ se encuentra en 152.3 ppm, ambos carbonos presentan una interacción σ y una interacción π, sin embargo el carbono C⁹ tiene como sustituyente un grupo metilo mientras que el carbono C² contiene un etenil como sustituyente, observando una vez más la influencia que tienen los sustituyentes en el desplazamiento químico.

La figura IV.8 (parte superior), muestra el espectro de RMN de ¹H del compuesto 1,2,4-triciclohexenilbenceno (**3a**) en el que se puede observar en 7.19 ppm una señal doble de dobles correspondiente al protón H^{1A}, seguido por dos señales dobles en 7.13 y 7.05 ppm correspondientes a los protones H^{1B} y H^{1C} respectivamente, estos tres protones provienen del carbono terminal en la molécula del acetileno inicial. A frecuencias más bajas se observa una señal ddd en 6.11 ppm correspondiente al protón H^{4A} y una señal múltiple en 5.66 ppm para los protones H^{4B} y H^{4C}, ambas señales correspondientes a los protones de los CH de los alquenos en los ciclohexenos y a frecuencias bajas se observan las señales correspondientes a los protones de los CH₂ de los anillos de ciclohexeno (figura IV.8 parte inferior).

La figura IV.9, muestra el espectro de ¹³C{¹H} del compuesto **3a**, en la zona de aromáticos se observan seis señales correspondientes a los carbonos que forman al anillo de benceno, los carbonos cuaternarios se encuentran en 140.6 ppm (C^{2A}), 139.8 ppm (C^{2B}) y en 139.1 ppm (C^{2C}), mientras que los carbonos de los CH se encuentran en 128.4 ppm (C^{1C}), 125.3 ppm (C^{1B}) y en 122.8 ppm (C^{1A}). Los carbonos correspondientes a los alquenos se encuentran en 142.4 ppm (C^{3C}), 141.0 ppm (C^{3B}) y en 136.3 ppm (C^{3A}) para el caso de los carbonos cuaternarios, mientras que los carbonos correspondientes a los CH de los alquenos se encuentran en 125.8 ppm (C^{4B}), 125.7 ppm (C^{4C}) y en 124.2 ppm (C^{4A}). A frecuencias más bajas se encuentran los carbonos correspondientes a los CH₂ de los anillos de los ciclohexenos.

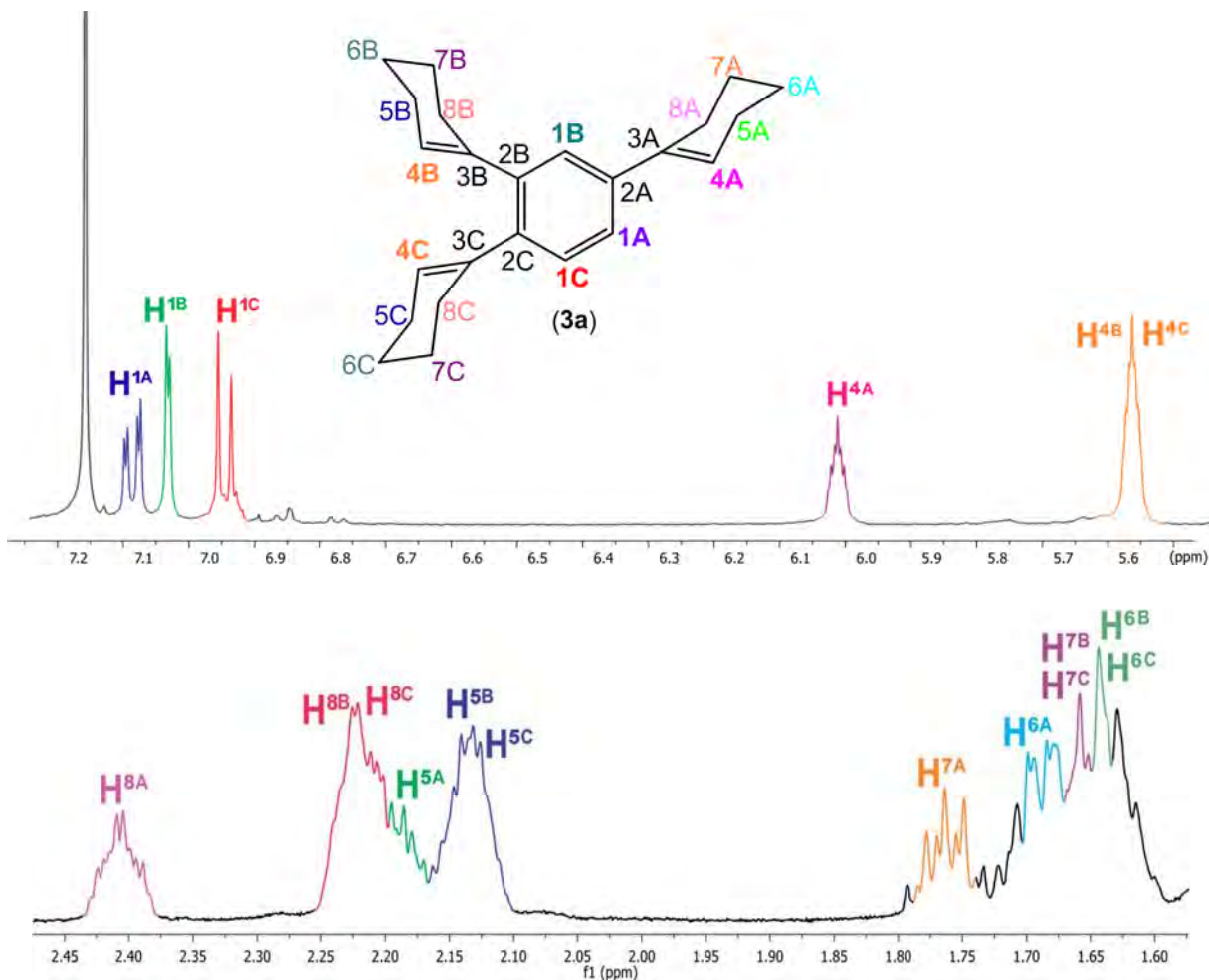


Figura IV.8. Espectro de RMN de ^1H de **3a** en CDCl_3 a t.a.

La figura IV.10 muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto 1,3,5-triciclohexenilbenceno (**3b**), y solo se observa un juego de señales debido a la simetría C_3 que presenta el compuesto, en 7.24 ppm se observa una señal simple correspondiente al protón H^1 y en 5.66 ppm la señal correspondiente para los protones de los alquenos H^4 , a frecuencias más bajas se encuentran las señales correspondientes a los protones de los CH_2 de los ciclohexenos.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3b** (figura IV.11) se muestra la señal para el carbono cuaternario C^2 del anillo aromático en 137.3 ppm mientras que la señal correspondiente al CH se encuentra en 120.6 ppm. Los carbonos del fragmento del alqueno se observan en 128.2 ppm (C^3) y en 127.3 ppm (C^4) respectivamente. A frecuencias bajas se observan las señales correspondientes para los carbonos de los CH_2 de los ciclohexenos.

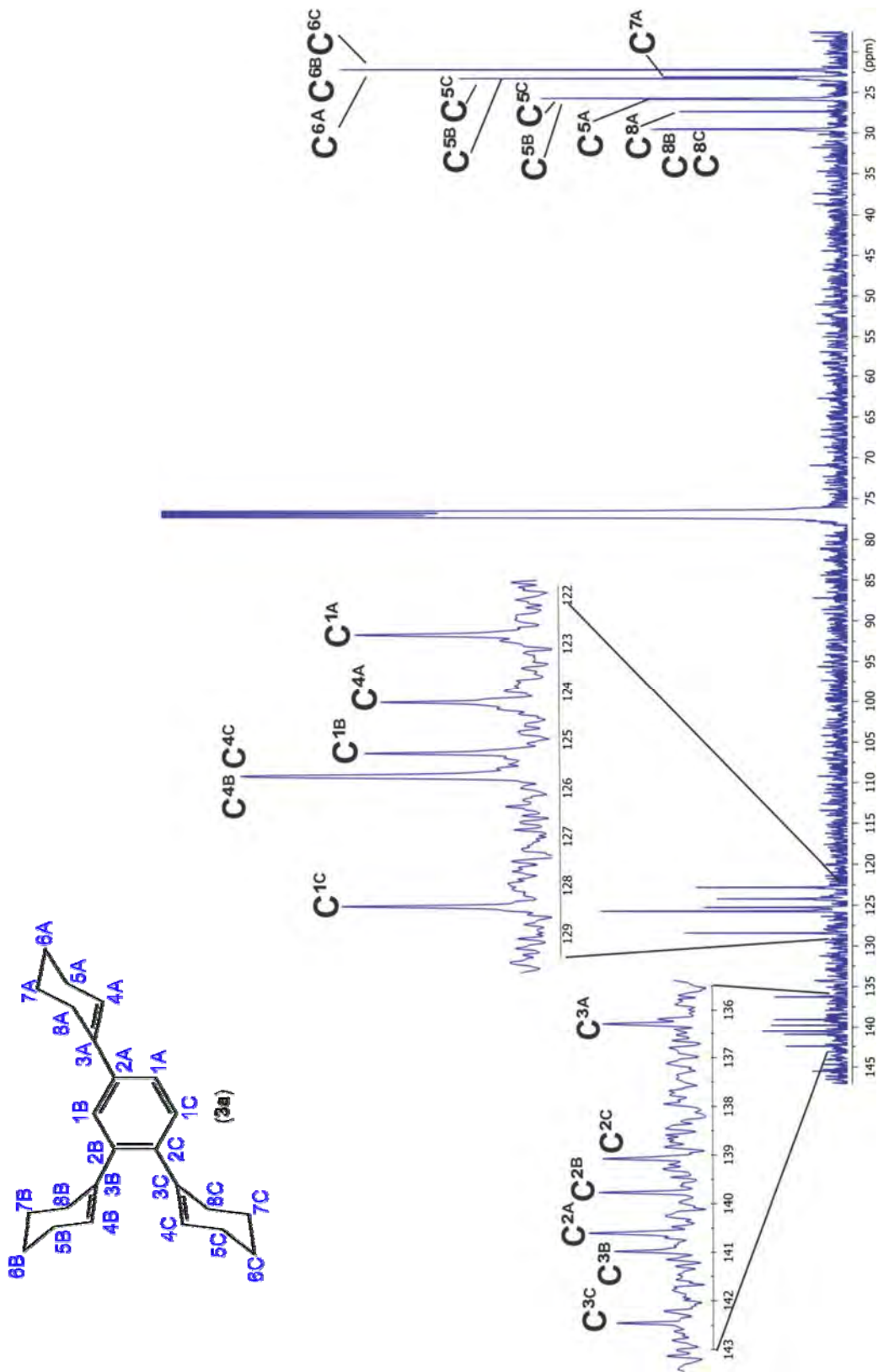


Figura IV.9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3a** en CDCl_3 a t.a.

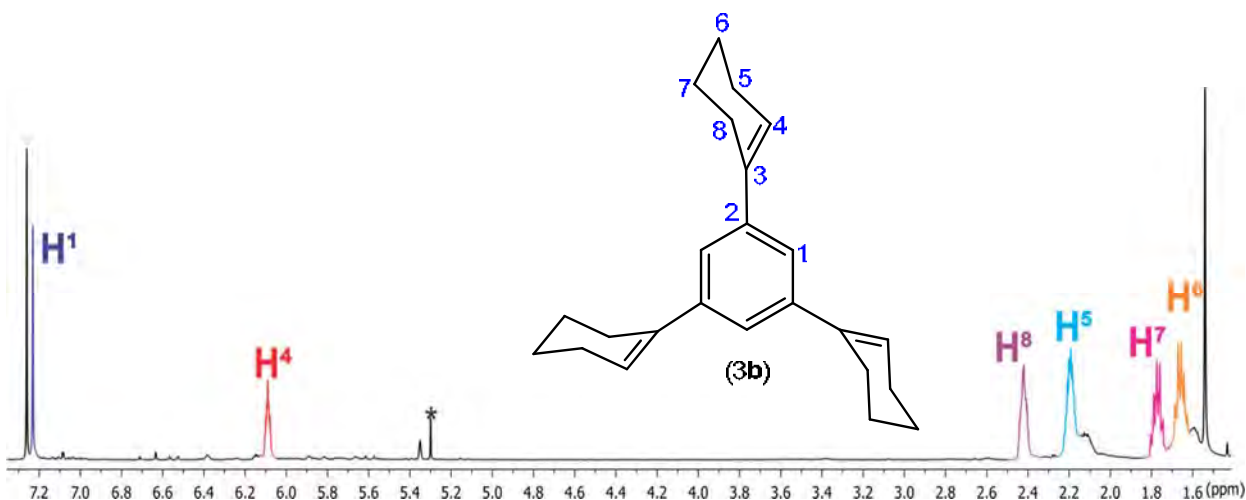


Figura IV.10. Espectro de RMN de ¹H de **3b** en CDCl₃ a t.a.

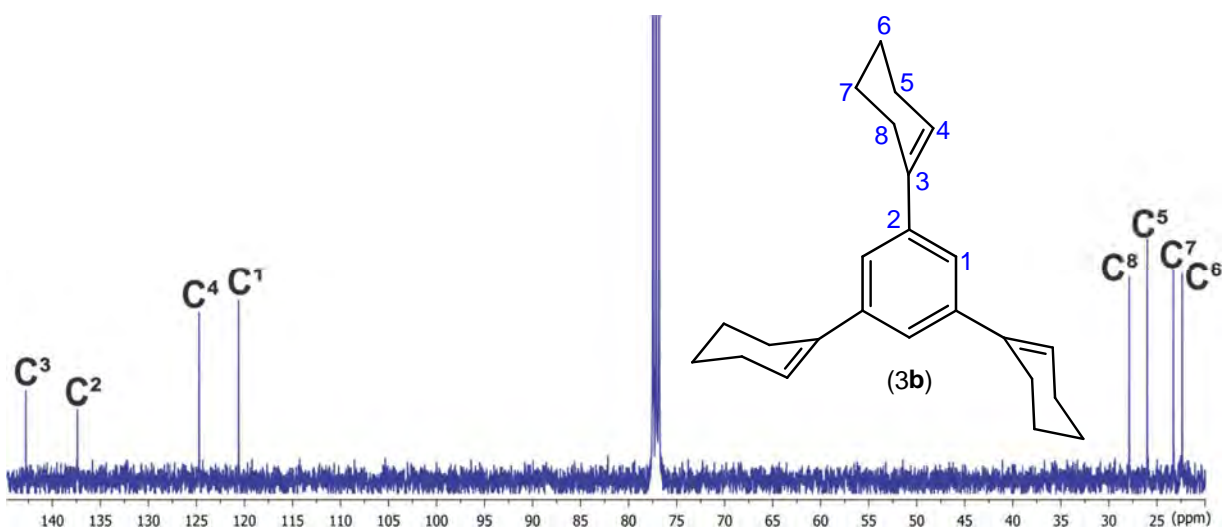
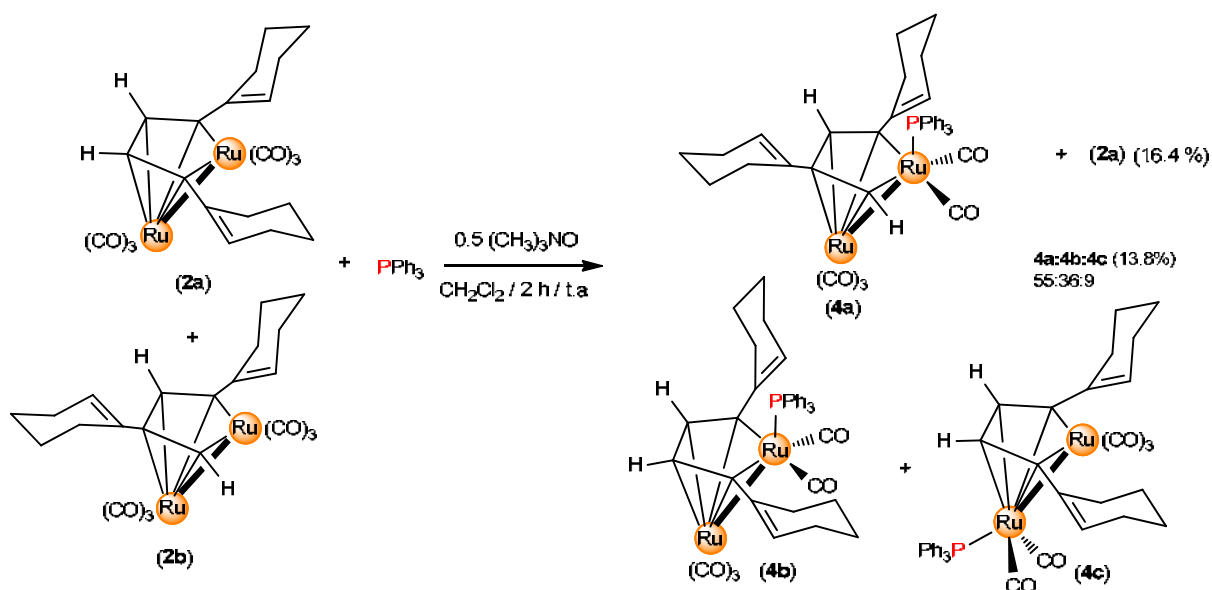


Figura IV.11. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de **3b** en CDCl₃ a t.a.

IV.2. Reactividad de los compuestos $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**2a** y **2b**) con trifenilfosfina (PPh_3)

Debido a los reportes existentes en la literatura ^[54-57] donde se hacen reaccionar compuestos metálicos que contienen ligantes alquinos coordinados frente a ligantes fosfina, se optó por estudiar la reactividad de los compuestos isoméricos **2a-2b** frente a la trifenilfosfina, esto con el objetivo de observar si al existir una fosfina coordinada a uno de los átomos de rutenio la polaridad de los isómeros cambie y facilite la separación.

El esquema IV.3, muestra la reactividad de la mezcla de compuestos **2a** y **2b** con trifenilfosfina mediante activación química con óxido de trimetilamina, lo que llevó a la formación de los compuestos de sustitución nucleofílica de carbonilos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\overline{\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2}]$ (**4a-c**). El producto mayoritario es el compuesto **4a** el cual proviene del isómero asimétrico **2b**, los compuestos **4b** y **4c** se encuentran en menor proporción y provienen del isómero simétrico **2a**. Además, se recupera compuesto **2a** sin reaccionar. Otros experimentos en donde se incrementaron las cantidades estequiométricas del $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ o de la PPh_3 ; no modificaron la reactividad de la mezcla quedando gran cantidad de **2a** y PPh_3 sin reaccionar.



Esquema IV.3. Reactividad de los compuestos **2a** y **2b** con trifenilfosfina.

El bajo rendimiento de los compuestos **4b** y **4c** puede asociarse tanto a aspectos estéricos como electrónicos, pero tomando en cuenta que los átomos de rutenio son electrónicamente diferentes debido a que uno presenta dos enlaces sigma (σ) C-Ru y el otro presenta una interacción π C-Ru, se esperaría que el rutenio con los enlaces sigma presente mayor carácter ácido que el átomo de rutenio con la interacción π , ese mayor carácter ácido hace al átomo de rutenio más susceptible a sufrir un ataques nucleofílico, lo que aumenta la probabilidad de que una molécula de PPh_3 se coordine en esa posición, esto se ve reflejado experimentalmente al obtener al

isómero **4b** (el cual contiene a la fosfina coordinada en el rutenio más ácido) en mayor proporción que el isómero **4c**. Esta misma situación explicaría porque el producto favorecido es el isómero **4a** (que es el único producto observado proveniente de la reacción de sustitución de **2a**), lo que aunado a un menor impedimento estérico por parte de los sustituyentes ciclohexenilo en dicho rutenio explicaría la formación un solo producto.

La propuesta estructural se sustentó en lo reportado por Koridze ^[62], que describe la reacción de compuestos de rutenio que contienen ligantes alquinos dimerizados coordinados de forma simétrica (cabeza-cabeza) y se logra sustituir una molécula de CO por una molécula de PPh₃, para dar una especie análoga al compuesto **4b**. Además de que en espectrometría de masas se obtiene un pico en 819.0412 una congruente a la fórmula [Ru₂C₃₉H₃₆O₅P].

*IV.2.1. Caracterización espectroscópica de los compuestos [Ru₂(CO)₅(PPh₃)(μ-η²-HCCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)₂] (**4a-c**)*

Los compuestos dinucleares que contienen una molécula de trifenilfosfina coordinada **4a-4c**, fueron caracterizados en mezcla solamente mediante RMN de ¹H y ³¹P ya que se obtienen en bajo rendimiento y no se logró su separación.

En la figura IV.12, se muestra el espectro de RMN de ¹H de la mezcla de los compuestos **4a-4c** resaltando las señales correspondientes asignadas al compuesto **4a**, en el que se observa una señal doble de dobles en 6.32 ppm correspondiente al protón H⁹, con una ⁴J_{1H-1H} de 2.9 Hz y una ³J_{1H-31P} de 2.9 Hz la multiplicidad es debida al acoplamiento con el protón H¹ y el átomo de ³¹P. La señal doble en 6.20 ppm corresponde al protón H¹, con una ⁴J_{1H-1H} de 2.9 Hz. Por lo tanto, se propone que sea el protón H⁹ el que se encuentra en el carbono α al átomo de rutenio, ya que de esta manera estaría a tres enlaces del átomo de fósforo permitiendo el acoplamiento con este núcleo. Finalmente se muestran un juego de señales múltiples en 5.58 ppm y en 5.55 ppm que corresponden a los protones de los alquenos en el ciclohexeno (H⁴ y H¹²).

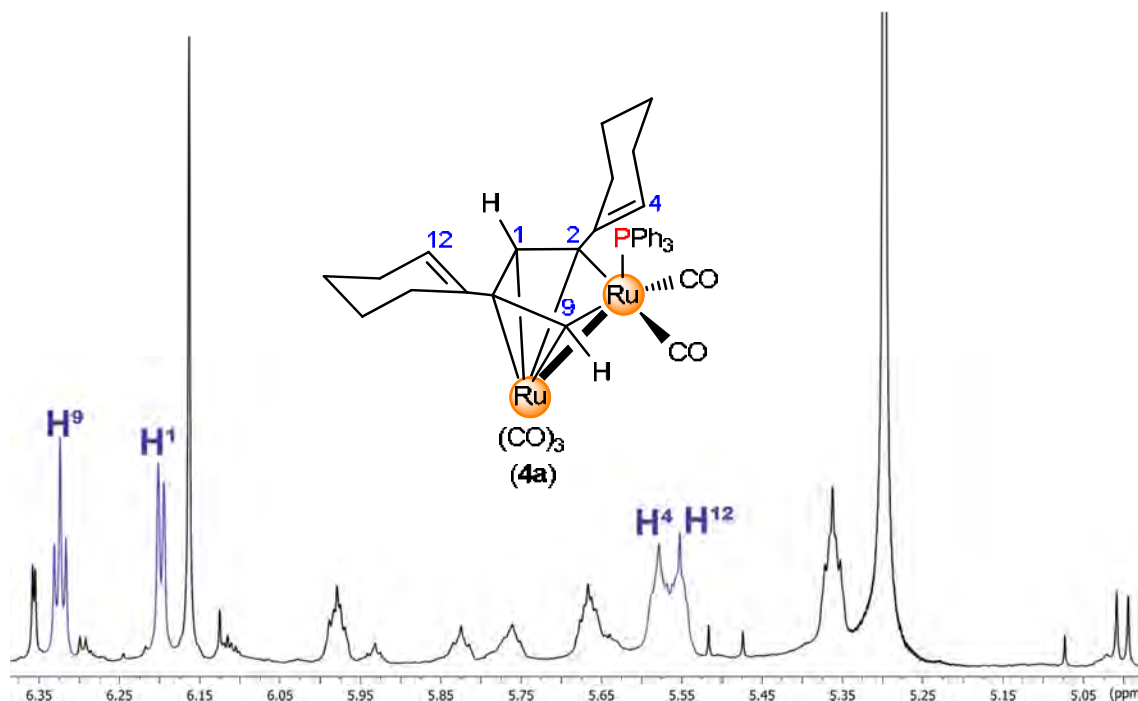


Figura IV.12. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de los compuestos **4a-4c** en CDCl_3 a t.a. Se resaltan las señales correspondientes al compuesto **4a**.

La figura IV.13, muestra el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de los compuestos **4a-4c** resaltando las señales correspondientes asignadas al compuesto **4b**, el que presenta una señal simple en 6.16 ppm correspondiente al protón H^1 y una señal doble de dobles en 5.36 ppm correspondiente al protón del alqueno en el ciclohexeno. Cabe mencionar que en este caso se presenta un solo juego de señales debido a la simetría de espejo que presenta este compuesto, por lo tanto, al no ver cambio en la multiplicidad de la señal del protón H^1 se propone que el átomo de fósforo se encuentre a cuatro enlaces de los protones lo que no permite el acoplamiento con ese núcleo.

La figura IV.14, muestra el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de los compuestos **4a-4c** resaltando las señales asignadas al compuesto **4c**, se observa una señal doble en 5.00 ppm correspondiente al protón H^1 y una señal múltiple en 5.98 ppm correspondiente al protón H^4 , al igual que el compuesto **4b**, se propone que este compuesto sea simétrico, pero en este caso la fosfina está coordinada en el otro átomo de rutenio, ya que de esta manera el átomo de fósforo se encuentra a tres

enlaces del protón H¹ permitiendo el acoplamiento y mostrando una señal doble para este protón en el espectro de RMN de ¹H.

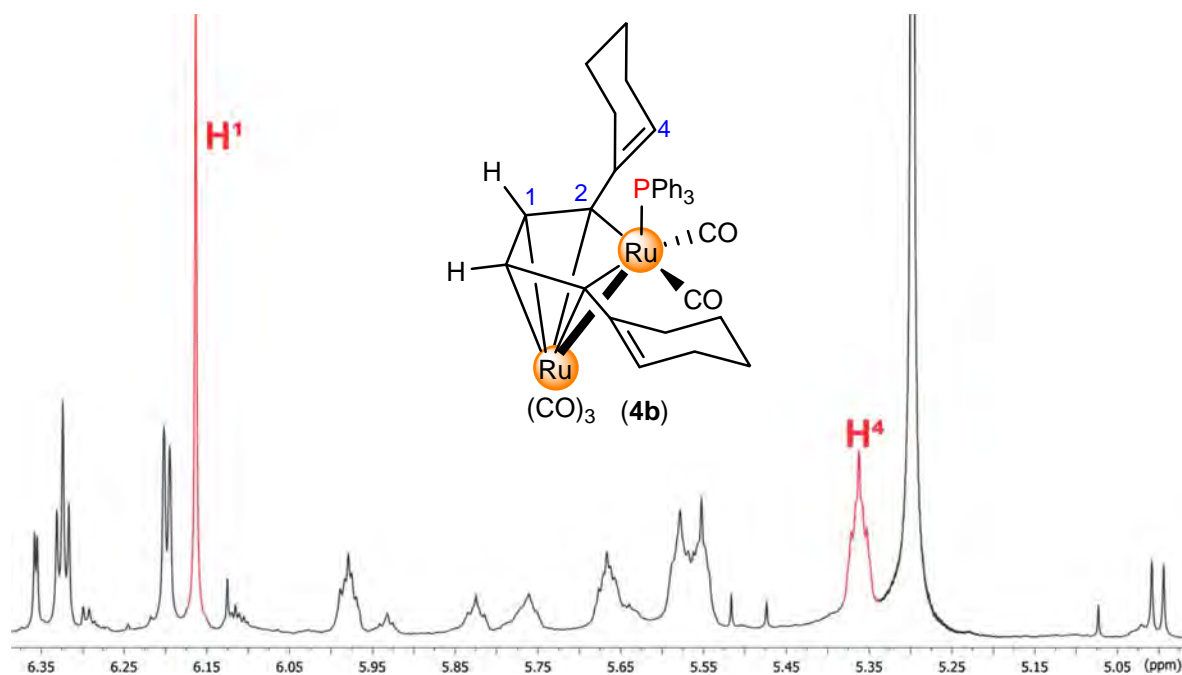


Figura IV.13. Espectro de RMN de ¹H de la mezcla de los compuestos 4a-4c en CDCl₃ a t.a. Se resaltan las señales del compuesto 4b.

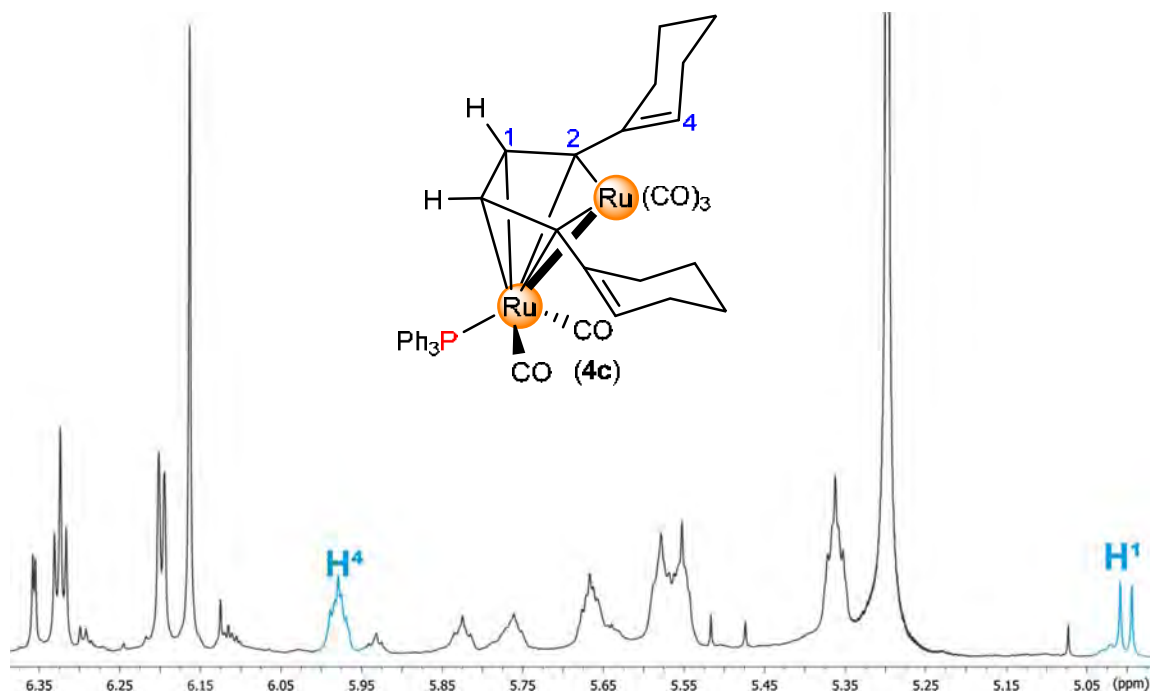


Figura IV.14. Espectro de RMN de ¹H de la mezcla de los compuestos 4a-4c en CDCl₃ a t.a. Se resaltan las señales del compuesto 4c.

La figura IV.15 muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos **4a-4c**, las señales fueron asignadas de acuerdo a sus intensidades relativas, de esta forma la señal en 46.2 ppm se asigna al compuesto **4a**, la señal en 54.2 ppm al compuesto **4b** y la señal en 41.1 ppm al compuesto **4c**, respectivamente.

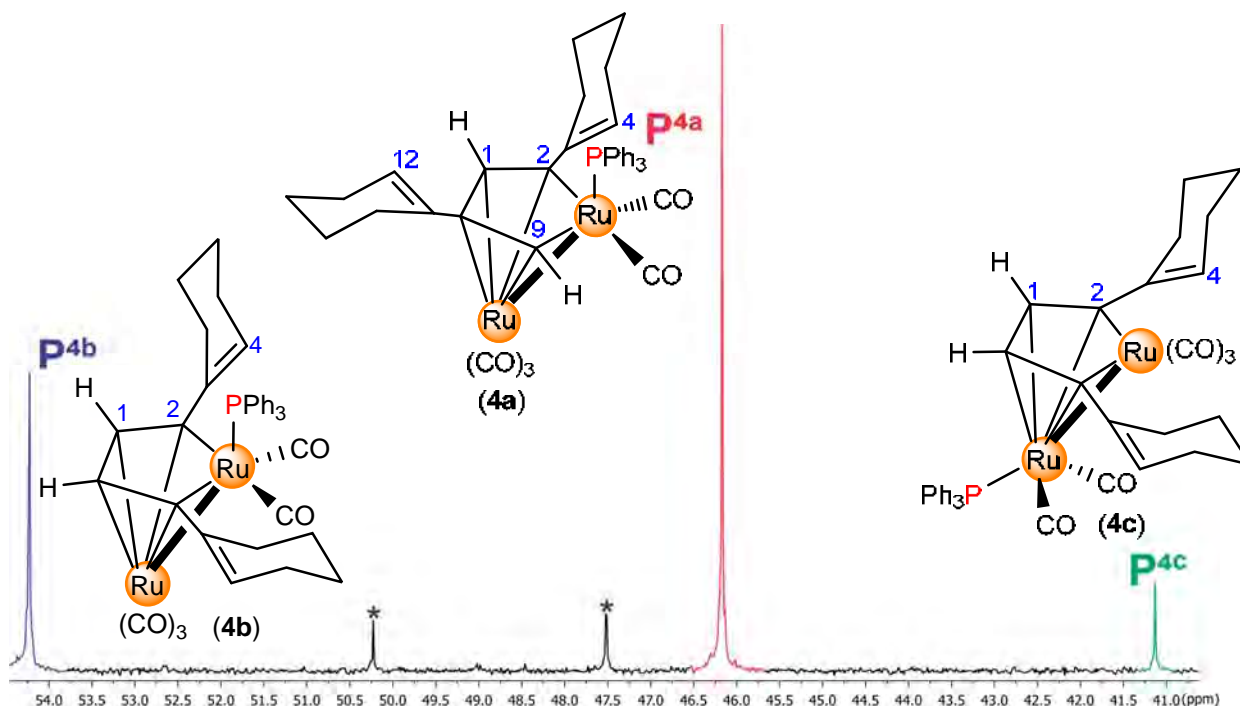
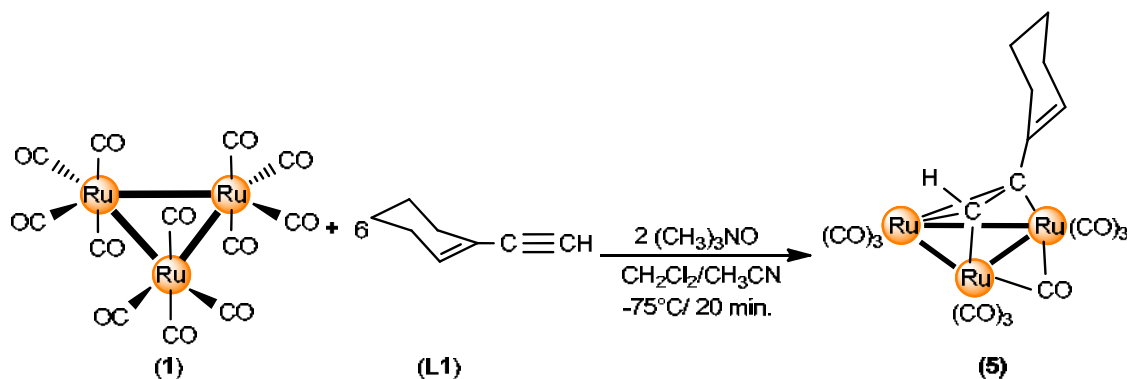


Figura IV.15. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de los compuestos **4a-4c** en CDCl_3 a t.a. Las impurezas se marcan con un (*).

IV.3 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**5**).

Para entender de donde provienen los compuestos orgánicos aromáticos o a partir de que intermediario se forman, se optó por realizar la síntesis de una especie metálica mixta, esto es que contuviera en su estructura el acoplamiento de dos ligantes alquino diferentes, y observar si producían a los compuestos orgánicos aromáticos mixtos como subproductos. Para esto fue necesario utilizar como materia de partida al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**5**), el cual contiene al ligante 1-etinilciclohex-1-eno coordinado como acetileno paralelo a uno de los enlaces Ru-Ru, el cual se sintetizó de acuerdo a la literatura ^[62]. Se utilizó al compuesto **5** como materia prima de partida debido a que es muy estable, fácil de sintetizar, se obtiene en un rendimiento cercano al 100% y no requiere purificación previa.

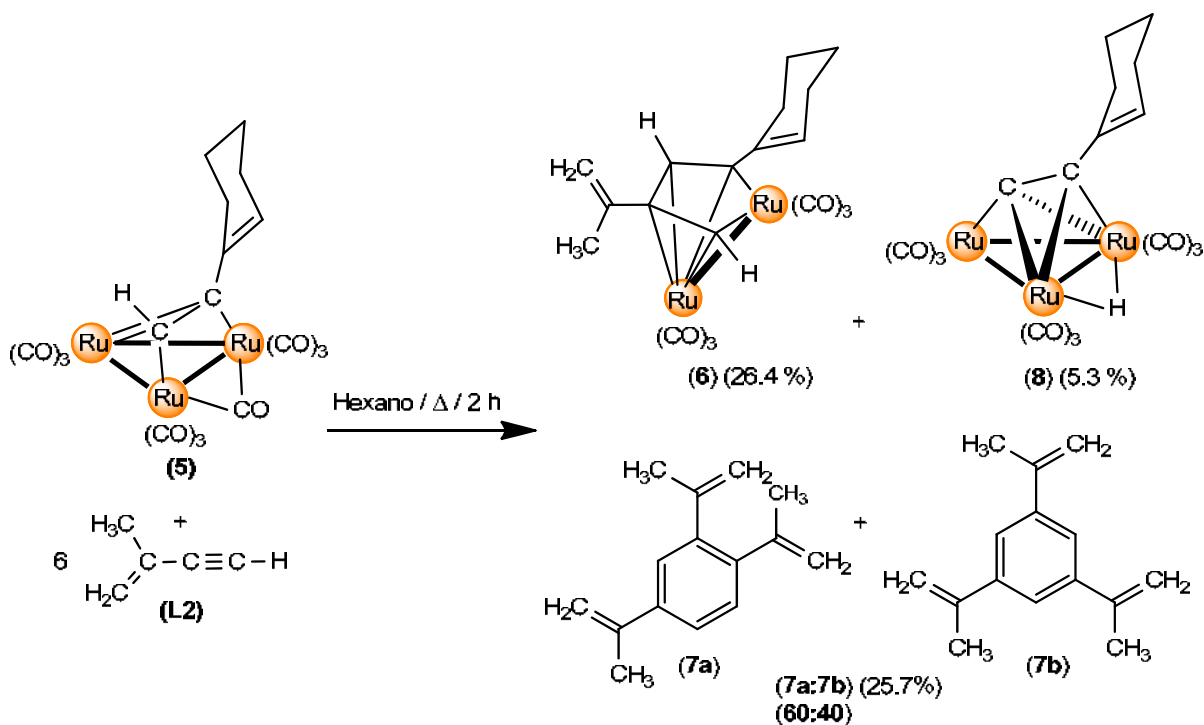


Esquema IV.4. Síntesis del compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu^3-\eta^2-(//)-HCCC=CH(CH_2)_3-CH_2)]$ (5).

IV.3.1 Reactividad del compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu^3-\eta^2-(//)-HCCC=CH(CH_2)_3-CH_2)]$ (5) con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino. (L2).

El compuesto 5 se hizo reaccionar con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino (L2) a temperatura de reflujo de hexano durante 2 horas, lo que llevó a la formación del compuesto esperado, el dímero mixto $[Ru_2(CO)_6\{\mu_2-\eta^2-(HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)(HCCC(CH_3)=CH_2)\}]$ (6) y a los compuestos orgánicos isoméricos $C_{15}H_{18}$ (7a y 7b) (esquema IV.5).

Se propone que el compuesto 6, sea una especie dinuclear, debido a que contiene en su estructura al ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1) y se espera el mismo comportamiento que en los compuestos 2a-2b debido a lo voluminoso del ligante, además con lo observado en el espectro de RMN de 1H , se propone que contienen en su estructura los dos fragmentos orgánicos provenientes del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1) y del ligante 2-metil-1-buten-3-ino (L2) los cuales han formado un enlace C-C entre ellos a partir de un acoplamiento cabeza-cola. Se obtiene también al compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu^3-\eta^2-(\perp)-CCC=CH(CH_2)_3-CH_2)]$ (8), el cual es una especie trinuclear que contiene en su estructura al ligante L1 coordinado como acetiluro perpendicular a un enlace Ru-Ru, y que proviene de la transformación del compuesto 5, por la ruptura del enlace C-H del triple enlace coordinado para dar formación del acetiluro y de un hidruro metálico, este compuesto ya se encuentra reportado en la literatura [62].



Esquema IV.5 Síntesis de los compuestos **6** y **7a-7b**.

Los compuestos **7a** y **7b**, provienen de la ciclotrimerización del ligante 2-metil-1-buten-3-ino, **L2** (ligante libre); sin embargo, debido a que la reacción se hizo entre el compuesto **5**, el cual contiene coordinado en su estructura al ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**), con el ligante **L2**, se podría esperar que los compuestos aromáticos que se formaran fueran mixtos y que contuvieran en su estructura los fragmentos alquénlicos de ambos ligantes como los mostrados en la figura IV.16, por lo que al no obtenerlos se puede descartar que estos compuestos provengan de la reacción directa con el cumulo trinuclear **5**.

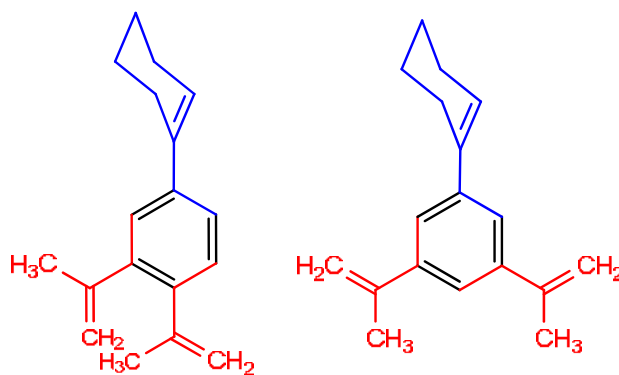


Figura IV.16. Compuestos aromáticos mixtos no obtenidos.

IV.3.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos **6**, **7a** y **7b**.

La caracterización del compuesto **6** se realizó empleando solamente RMN de ^1H , ya que se encontró en mezcla con los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\perp)\text{-CCC=CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ **8** y **7a-7b** y no fue posible su separación mediante ccf, por lo que no fue posible obtener un espectro adecuado de RMN de ^{13}C de **6** para poder llevar a cabo su caracterización espectroscópica completa.

El espectro de RMN de ^1H de **6** (figura IV.17) muestra una señal doble en 7.21 ppm correspondiente al protón H^9 unido al carbono α al átomo de rutenio, seguido por el protón H^1 en 6.45 ppm (ambos protones forman parte del rutenaciclopentadieno), a frecuencias más bajas se encuentran las señales de los alquenos, en 5.66 ppm se observa una señal múltiple correspondiente al CH del alqueno del ciclohexeno (H^4), seguidas por dos señales simples correspondientes a los protones correspondientes al CH_2 del fragmento del buteno en 5.47 ppm ($\text{H}^{12\text{b}}$) y en 5.07 ppm ($\text{H}^{12\text{a}}$). La propuesta de la conectividad de este compuesto se basa en la diferencia de desplazamientos entre los protones H^1 y H^9 , presentando una $\Delta\delta$ de 0.76 ppm, similar a la que presentan los protones H^1 y H^9 del compuesto análogo **2b** en el cual se observa una $\Delta\delta$ de 0.60 ppm.

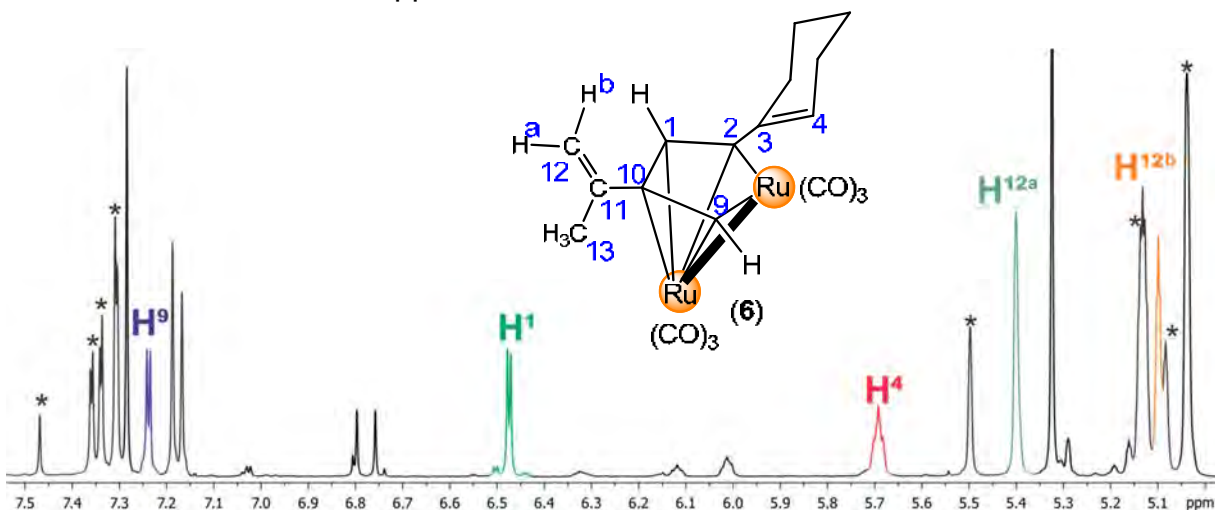


Figura IV.17. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** en CDCl_3 a t.a. Las señales marcadas con (*) corresponden a los compuestos **7a-7b**.

Por otro lado, se logró aislar la mezcla de los compuestos isoméricos **7a** y **7b**, de la reacción de la mezcla de productos con trifenilfosfina, como se explicará en el

apartado siguiente, en la figura IV.18 se muestra el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de estos compuestos, en donde se resaltan las señales correspondientes al compuesto **7a**. Observándose los protones aromáticos en 7.32 ppm (H^5), 7.28 ppm (H^1) y en 7.15 ppm (H^4), los protones de los fragmentos del alqueno se encuentran en 5.37 ppm (H^{11a} y H^{14a}), 5.11 ppm (H^{11b}), 5.07 ppm (H^{14b} y H^{8a}) y en 5.01 ppm (H^{8b}) y finalmente a frecuencias bajas los protones de los metilos en 2.18 ppm (H^{12}), 2.15 ppm (H^{15}) y en 2.06 ppm (H^9). La asignación de este espectro se realizó con ayuda de un experimento de dos dimensiones gCOSY.

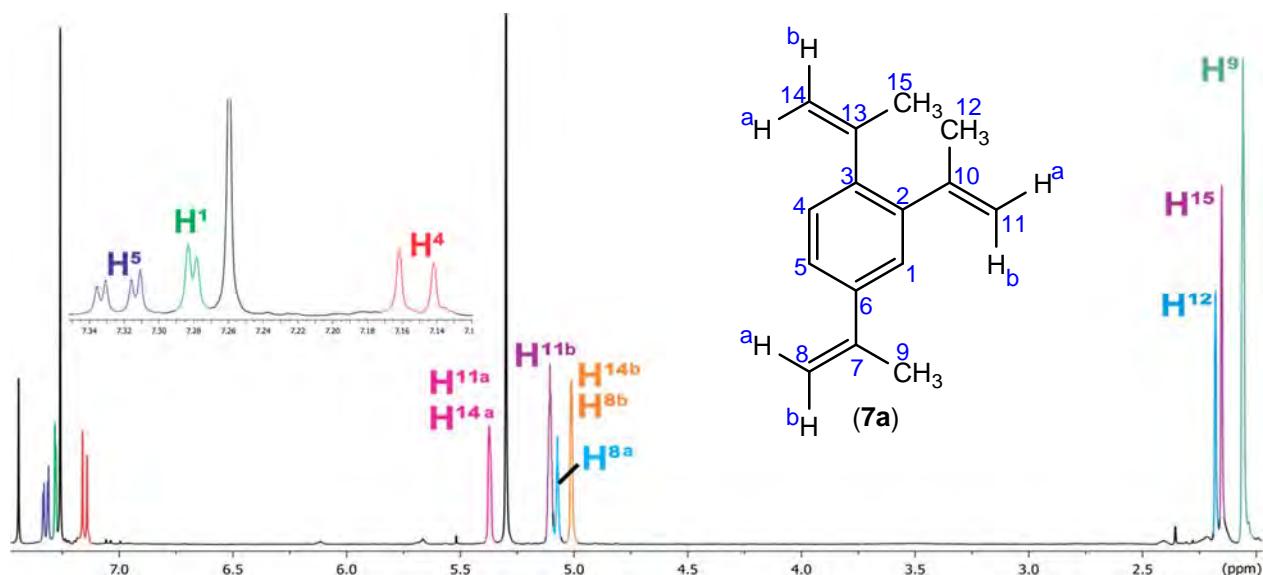


Figura VI.18. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7a en CDCl_3 a t.a.**

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de isómeros (figura IV.19) se resalta el juego de señales correspondiente al compuesto **7a** (se muestran solo las señales a frecuencias altas para mayor claridad), las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios que forman al anillo aromático se encuentran en 141.5 ppm (C^2), 141.0 ppm (C^6) y en 139.1 ppm (C^3). Los carbonos de los CH del anillo aromático se observan en 128.6 ppm (C^4), 125.9 ppm (C^1) y en 124.1 ppm (C^5). Los carbonos cuaternarios de los alquenos se encuentran en 146.8 ppm (C^{10}), 146.1 ppm (C^{13}) y 143.0 ppm (C^7) y los carbonos correspondientes a los CH_2 del alqueno en 115.3 ppm (C^8), 112.9 ppm (C^{14}) y en 112.4 ppm (C^{11}) y a frecuencias bajas los carbonos correspondientes a los carbonos de los metilos, la asignación de estos compuestos se realizaron con el apoyo de experimentos de dos dimensiones (gHSQC y gHMBC).

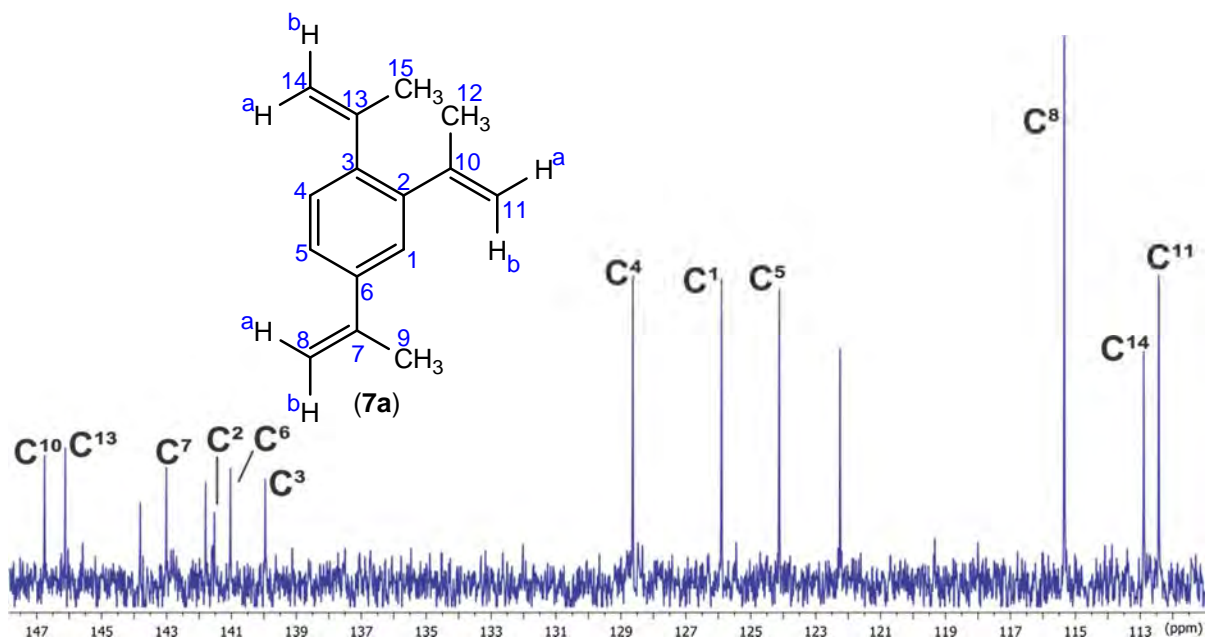


Figura IV.19. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7a** en CDCl_3 a t.a

En la figura IV.20, se muestra el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de isómeros resaltando las señales correspondientes al compuesto **7b**. Se observa una señal simple en 7.37 ppm correspondiente a los protones H^1 en el anillo aromático, los protones H^{4b} y H^{4a} se observan en 5.11 y 5.01 ppm respectivamente y finalmente en 2.06 ppm se observa una señal simple correspondiente a los protones del CH_3 (H^5).

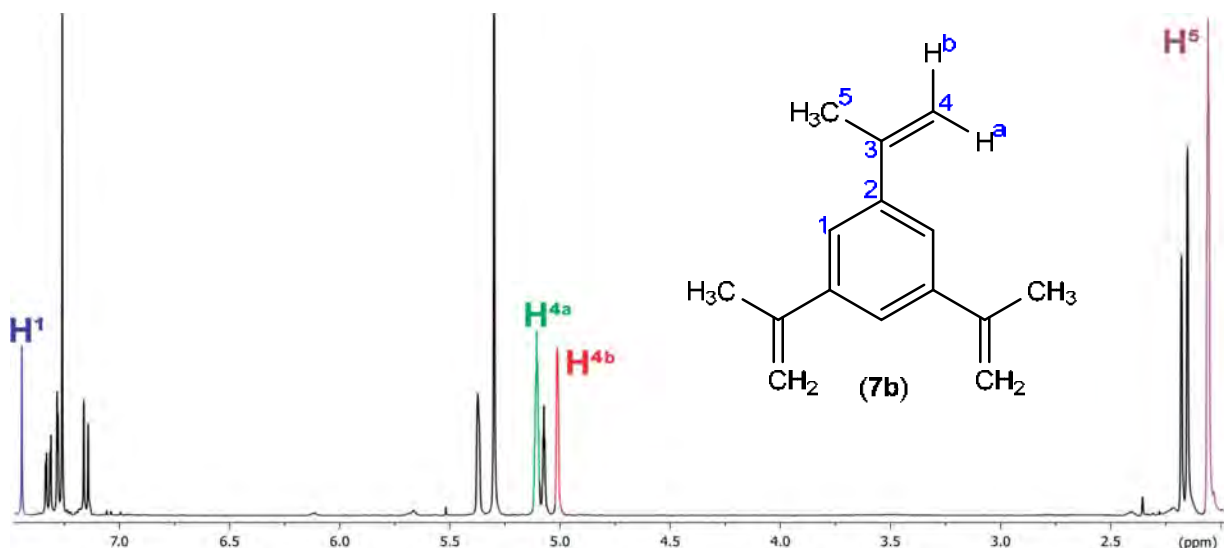


Figura IV.20. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de compuestos **7a-7b**, en CDCl_3 a t.a.
Resaltando las señales correspondientes al compuesto **7b**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de isómeros (figura IV.21) se resalta el juego de señales correspondiente al compuesto **7b** (se muestran solo las señales a frecuencias altas para mayor claridad) observándose los carbonos cuaternarios C^3 y C^2 en 143.8 ppm y 141.8 ppm respectivamente, a 122.3 ppm se observa la señal del carbono aromático C^1 , seguido por la señal del carbono del alqueno C^4 en 115.3 ppm y finalmente a frecuencias bajas el carbono del metilo C^5 en 23.9 ppm.

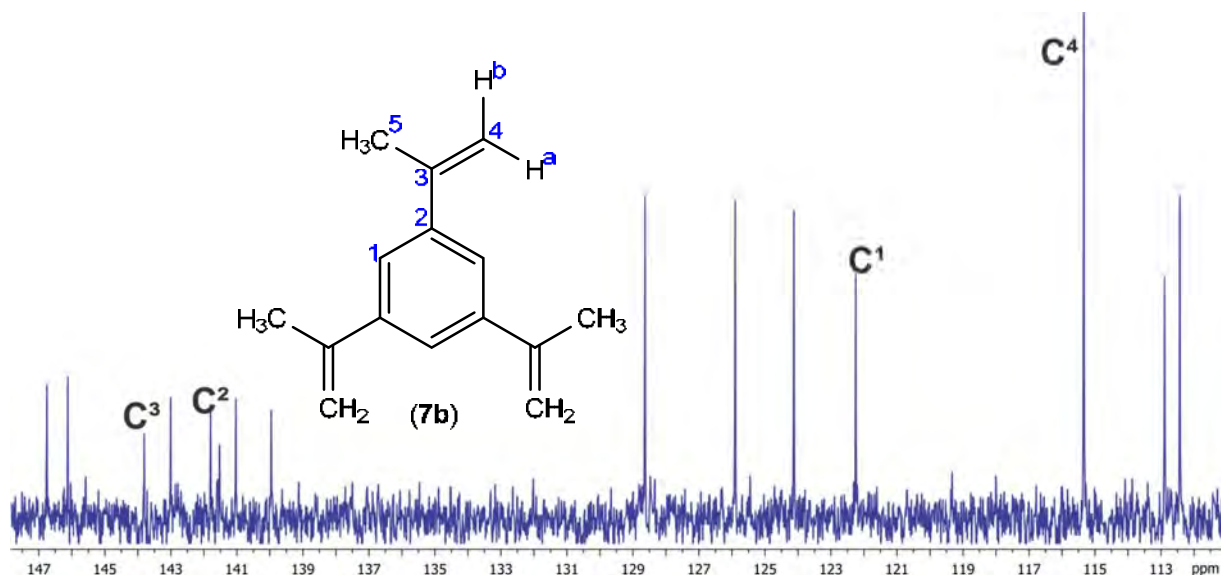
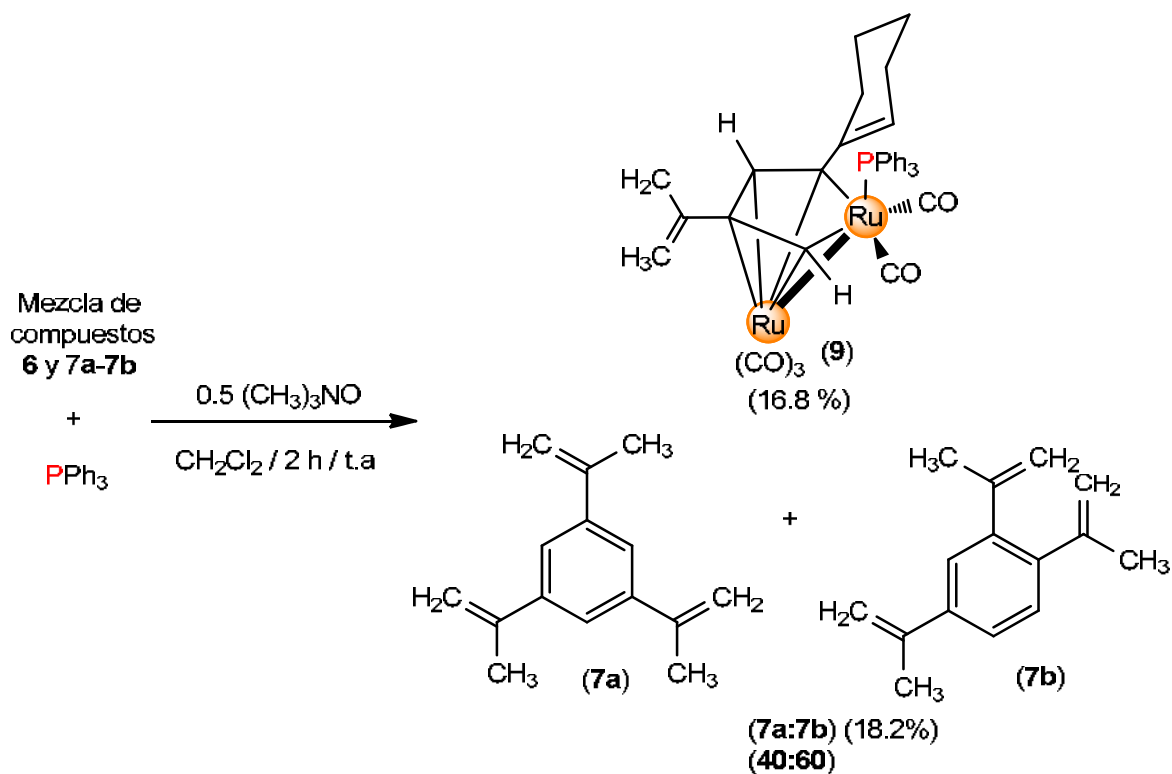


Figura IV.21. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos **7a-7b** en CDCl_3 a t.a. Resaltando las señales correspondientes al compuesto **7b**.

IV.4. Reactividad del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)(HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2\text{))}\}]$ (**6**) con trifenilfosfina (PPh_3)

Debido a que no se logró la purificación de la mezcla de compuestos **6**, **7a** y **7b** se optó por hacer reaccionar a la mezcla de compuestos con óxido de trimetilamina y trifenilfosfina, como se muestra en el esquema IV.6, al realizar la separación de la mezcla de reacción se obtiene como producto a $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)(HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2\text{))}\}]$ (**9**) y se logró aislar a la mezcla de compuestos orgánicos **7a** y **7b**.



Esquema IV.6. Síntesis del compuesto **9**

Se propone que el compuesto **9**, sea la especie dinuclear que contenga una molécula de trifenilfosfina coordinada en su estructura, presentando el mismo comportamiento que el compuesto **4a**, ya que en el espectro de RMN de ^1H , se puede observar que una de las señales dobles del compuesto de partida ha cambiado a una señal triple, esto debido al acoplamiento del protón con el átomo de fósforo. Además de que en la espectrometría de masas se observa un pico en 776.7499 una congruente a la fórmula $[\text{Ru}_2\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{P}]$. La caracterización de este compuesto se realizó mediante RMN de ^1H y de ^{31}P , debido al bajo rendimiento con el que se obtuvo no se logró caracterizar por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

*IV.4.1. Caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{HCCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)(\text{HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\}]$ (**9**)*

En la figura IV.22 se muestra el espectro de ^1H del compuesto **9** en el que se observa una señal triple en 6.66 ppm correspondiente al protón H^9 , el protón H^1 continúa mostrándose como una señal doble en 6.18 ppm, el protón correspondiente al

alqueno en el ciclohexeno (H^4) se encuentra en 5.53 ppm y finalmente los protones correspondientes al CH_2 del alqueno proveniente del ligante 2-metil-1-buten-3-ino se encuentran en 4.87 ppm (H^{12b}) y 4.62 ppm (H^{12a}). La figura IV.23, muestra el espectro de RMN de ^{31}P , en el cual se observa una sola señal en 44.8 ppm correspondiente al compuesto **9**.

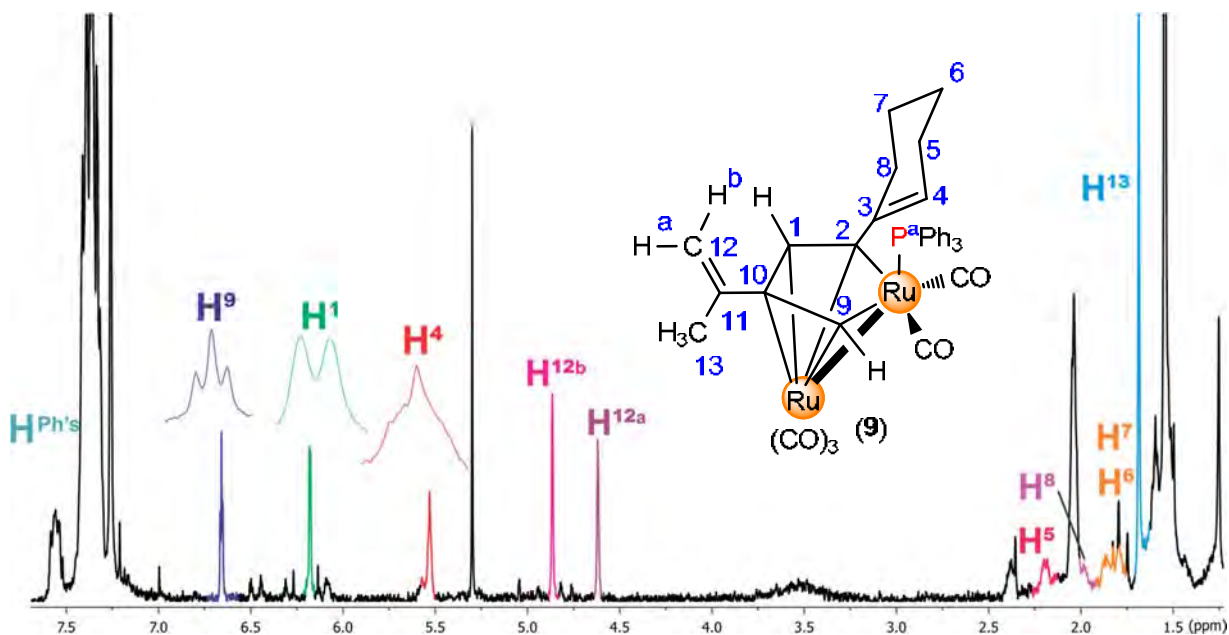


Figura IV.22. Espectro de RMN de 1H del compuesto **9** en $CDCl_3$ a t.a.

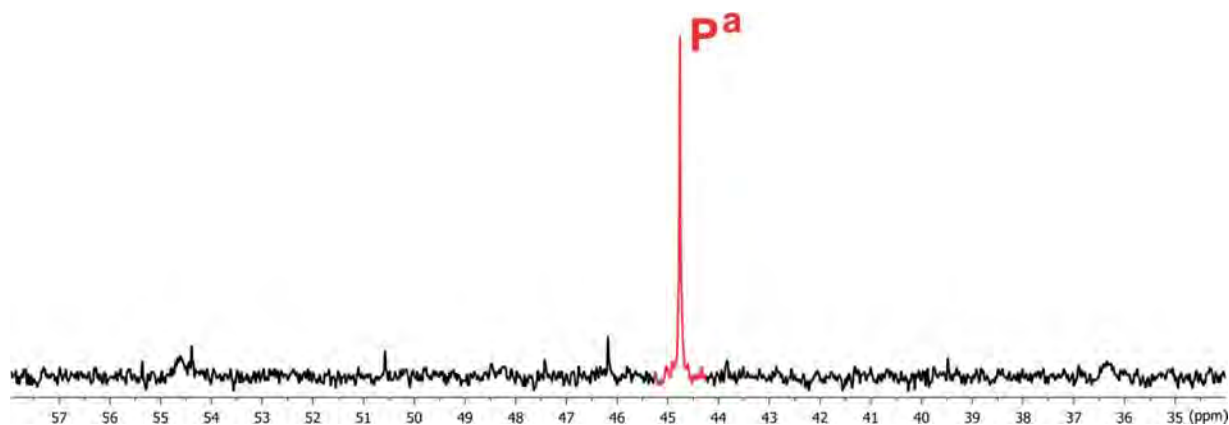
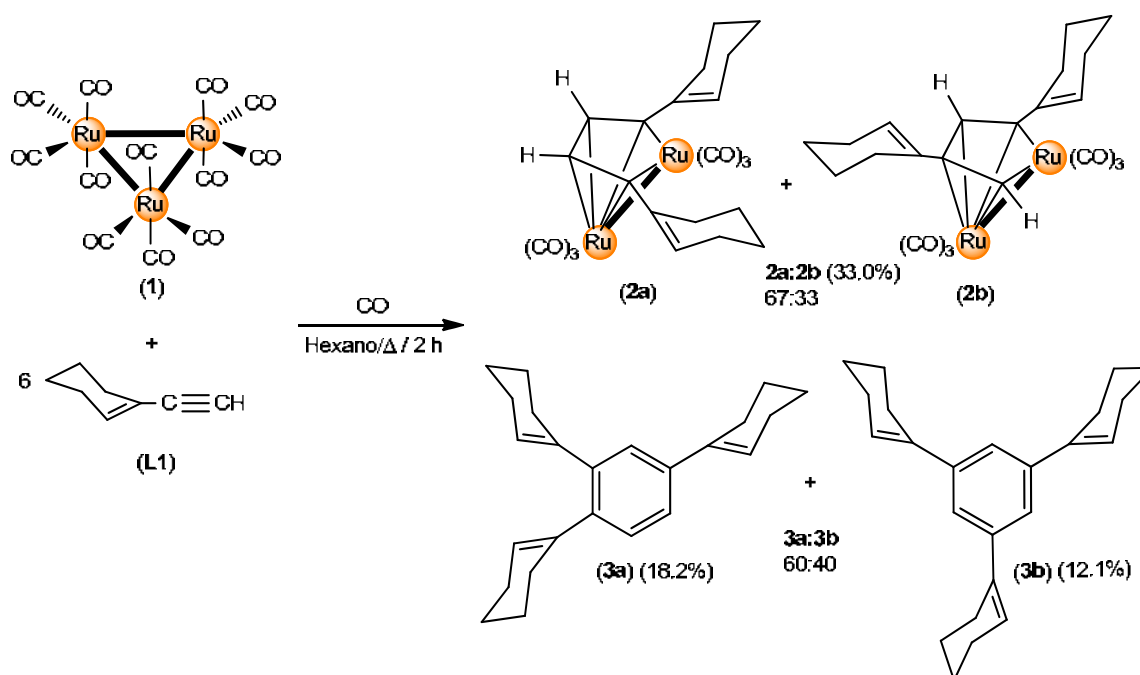


Figura IV.23. Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ del compuesto **9** en $CDCl_3$ a t.a.

Para determinar el mecanismo por el cual se forman las especies orgánicas **3a** y **3b** se realizaron varias pruebas, las cuales se discuten a continuación.

IV.5 Propuesta mecánica para la formación de los compuestos dinucleares **2a** y **2b** y las especies orgánicas **3a** y **3b**

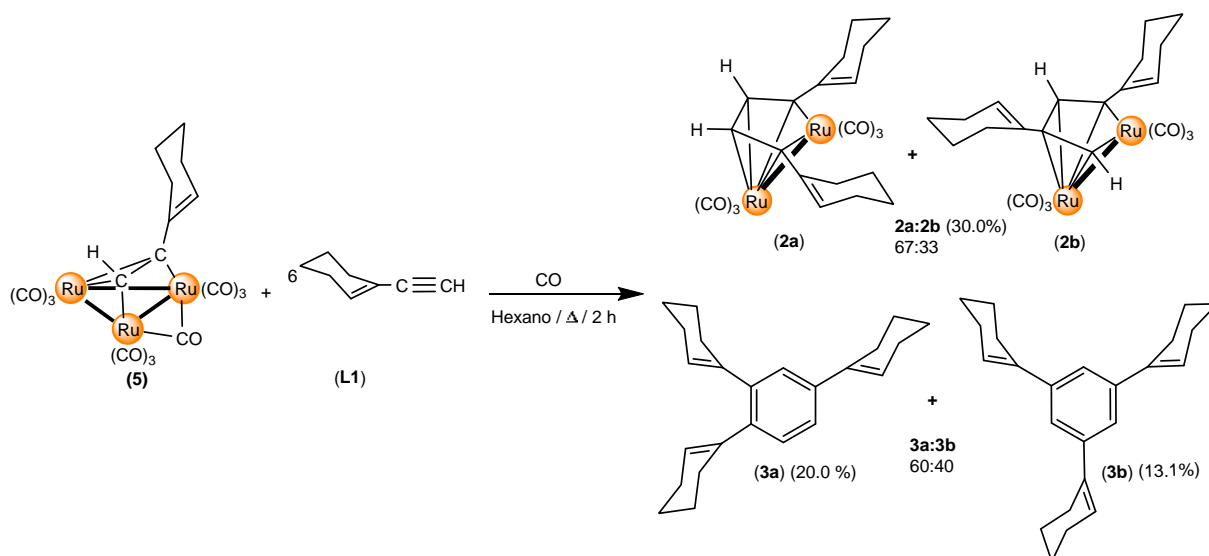
Se plantea que la presencia de una especie metálica es la que promueve la ciclotrimerización del ligante alquino, pero para saber si proviene de los cúmulos trinucleares $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-HCCC=CH(CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**5**) o a partir de las especie dinucleares $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-HCCC=CH(CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (**2a** y **2b**) se realizaron estudios de reactividad de estos compuestos con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno en atmósfera de CO, para observar cómo se vería afectada la formación de los compuestos aromáticos en presencia de los complejos metálicos y de moléculas de CO. El esquema IV.7 muestra las condiciones de la reacción del cúmulo **1** con el ligante **L1** en atmósfera de CO.



Esquema IV.7. Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) en atmósfera de CO.

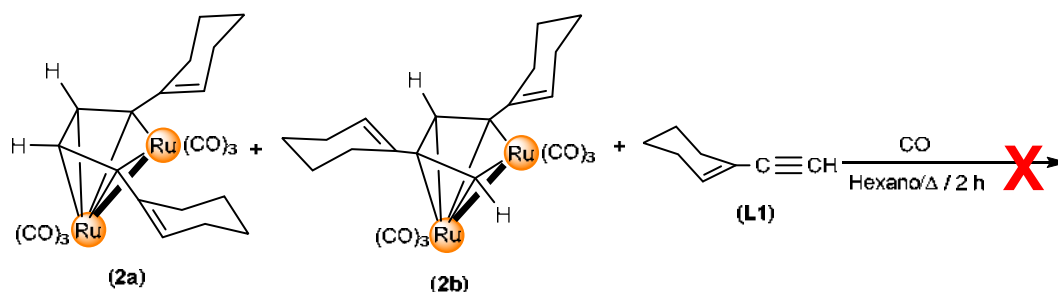
El espectro de RMN de ^1H de la reacción anterior muestra las señales correspondientes a los compuestos **2a**, **2b**, **3a** y **3b** en las mismas proporciones que cuando se realiza en condiciones normales sin atmósfera de CO, bajo estas condiciones no fue posible inhibir la formación de los compuestos aromáticos.

En otra prueba realizada se partió del compuesto trinuclear paralelo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**5**) con un exceso del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) a temperatura de reflujo de hexano obteniéndose a los compuestos **2a**, **2b**, **3a** y **3b** en prácticamente las mismas proporciones que cuando se parte del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) (esquema IV.8).



Esquema IV.8. Reactividad del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{//})\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)]$ (**5**) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno.

El esquema IV.9, muestra las condiciones de reacción de los compuestos dinucleares $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (**2a** y **2b**) con el ligante **L1** en atmósfera de CO , con el propósito de determinar que si al estar presentes moléculas de CO se lograba la descoordinación del fragmento orgánico y que a su vez éste reaccionara con el ligante **L1** formando a las especies aromáticas; sin embargo, el espectro de RMN de ^1H muestra que no procede la reacción, ya que no se logró la formación de los compuestos aromáticos ni la transformación de los compuestos **2a** y **2b**, y se mantiene ligante **L1** en exceso sin reaccionar.



Esquema IV.9. Reactividad de los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}]$ (2a y 2b) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1) en atmósfera de CO.

Cabe hacer mención que en esta reacción existían trazas del compuesto perpendicular $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{-CCC=CH(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}]$ (**8**); el cual no reacciona ya que al finalizar la reacción no se observó cambio en la concentración del compuesto **8**, por lo cual se descarta como posible precursor en la formación de los compuestos aromáticos.

Es así que se plantea que la formación de los compuestos aromáticos sea promovida por la existencia de un fragmento metálico (especie mononuclear) que se libera al romperse el cúmulo trinuclear para formar a los compuestos dinucleares, y que sea esta especie mononuclear liberada, la que lleva a cabo la ciclotrimerización del ligante alquino. Cabe hacer mención que en la literatura se han descrito ejemplos de compuestos mononucleares de diversos metales de transición que llevan a cabo la ciclotrimerización de ligantes alquino ^[13]. Por lo que de acuerdo a las pruebas realizadas y a lo descrito en la literatura, se propone un mecanismo para la formación de los compuestos dinucleares y aromáticos, el cual se muestra en la figura IV.24 y en la figura IV.25.

Se propone que la reacción inicia con la formación del compuesto trinuclear paralelo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{-HCCC=CH(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}]$ (**5**), el cual sufriría el ataque por parte de tres moléculas del alquino libre en el medio. El ataque de una molécula del ligante sería sobre el átomo de rutenio al Ru^1 (ya sea la molécula de color rosa o la de color verde en el esquema, pero no las dos al mismo tiempo), y el ataque de dos moléculas del ligante (roja y azul) al átomo de Ru^2 . Estos ataques nucleofílicos promueven la fragmentación del cúmulo, el ataque “cabeza-cola” de una molécula

del alquino (rosa) lleva a la formación del compuesto dinuclear **2a**, pero si el ataque es “cabeza-cabeza” se forma el compuesto dinuclear **2b**, el átomo de Ru³ formaría los dos enlaces π con el ligante dimerizado.

En ambos casos se genera una especie mononuclear [Ru(CO)₄] altamente reactiva proveniente del átomo de Ru³, dicha especie presentaría interacción π con otras dos moléculas del ligante (rojo y azul en el esquema) lo que provoca un reordenamiento y formación de un rutenaciclopentadieno, que posteriormente libera una molécula de CO con la entrada de otra molécula de ligante alquino (color verde oscuro) que presentaría una interacción π con el centro metálico, por lo que nuevamente existe otro reordenamiento y se forma la especie rutenacicloheptatrieno, al existir CO en el medio, una molécula de CO se vuelve a coordinar al centro metálico liberando al anillo aromático y a la especie [Ru(CO)₄] la cual comienza nuevamente el ciclo catalítico, al interaccionar con otras dos moléculas de ligante libre en exceso (color negro), de tal manera que para la formación de una molécula del complejo dinuclear (ya sea **2a** o **2b**) y una del ligante orgánico (ya sea **3a** o **3b**) se necesitan al menos un exceso de 6 a 1 del alquino respecto del cúmulo trinuclear precisamente la proporción usada en la reacción con [Ru₃(CO)₁₂].

Con la propuesta de este mecanismo podemos hacer énfasis en los siguientes puntos:

- El mismo mecanismo se observa si se parte de un ataque simétrico o asimétrico de los ligantes alquino al rutenio Ru².
- La formación de los compuestos **2a** y **2b** es independiente, pero en ambos casos se pueden obtener a los isómeros **3a** o **3b**, según sea la coordinación de la tercera molécula del alquino al centro metálico.
- El isómero mayoritario mecanísticamente favorecido sería el compuesto **3a**, lo cual es acorde a lo obtenido experimentalmente.
- Los compuestos dinucleares **2a** y **2b** no son los precursores de los compuestos orgánicos, y esto lo corroboramos con los ensayos anteriormente descritos.

-
-
- El compuesto **8** no es precursor en la formación de los compuestos orgánicos.
 - Los compuestos **3a** y **3b** se obtienen por la ruptura del compuesto trinuclear **5** siendo una especie mononuclear la que lleva a cabo la ciclotrimerización y no la especie trinuclear inicial. La idea de que sea una especie mononuclear se basa en lo reportado en la literatura ^[40], en la cual se describen reacciones de ciclotrimerización catalizadas por especies mononucleares de rutenio.
 - La formación de **2a** y **2b** se ve favorecida por el menor impedimento estérico al momento del ataque al Ru¹ del ligante alquino al compuesto **5**.
 - El mismo mecanismo puede ser extrapolado y se propone también para la formación de los compuestos **7a** y **7b**.

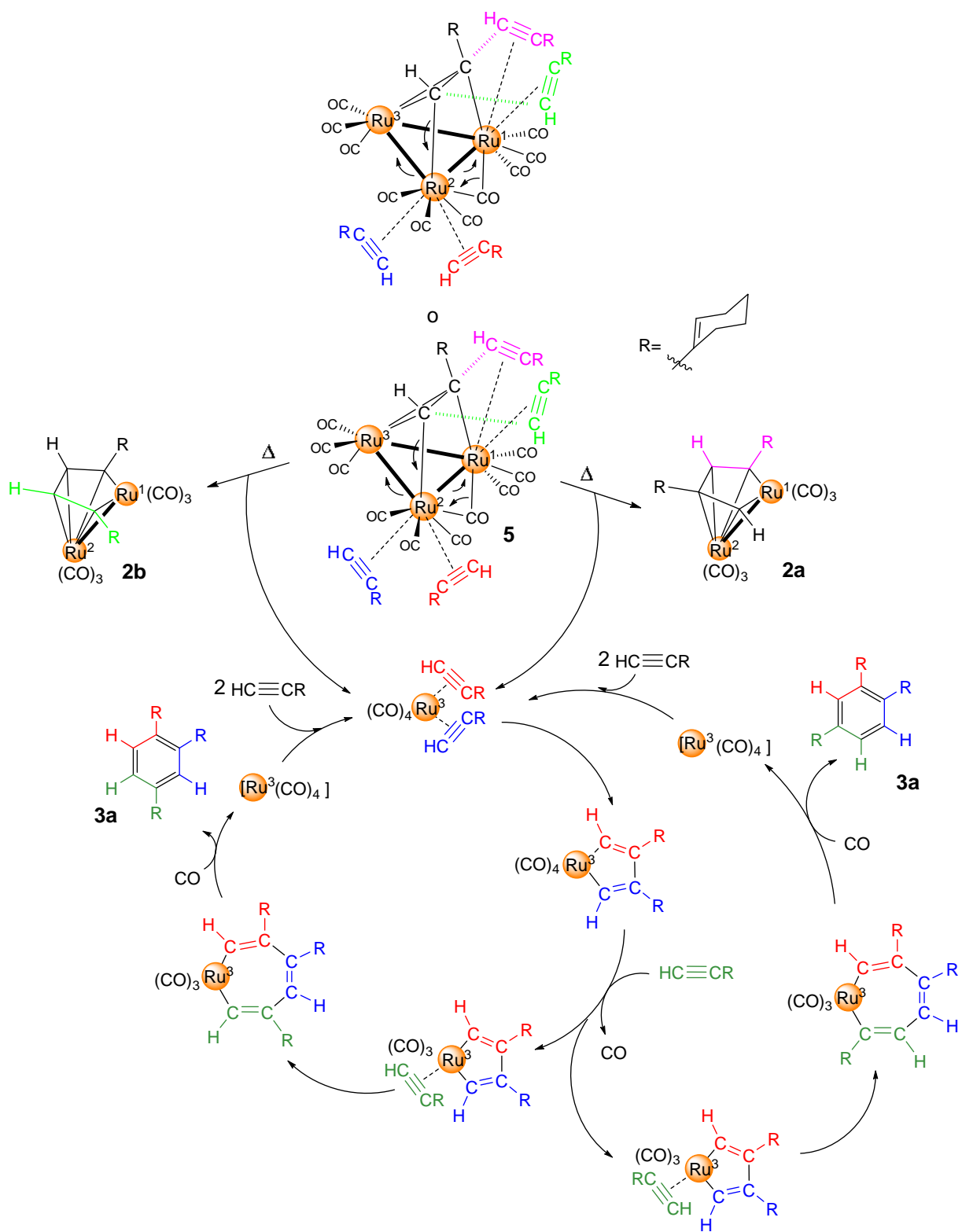


Figura IV.24. Mecanismo de la ciclotrimerización de ligantes alquino. Síntesis de los compuestos 2a y 2b y del compuesto aromático 1,2,4-trisustituido 3a.

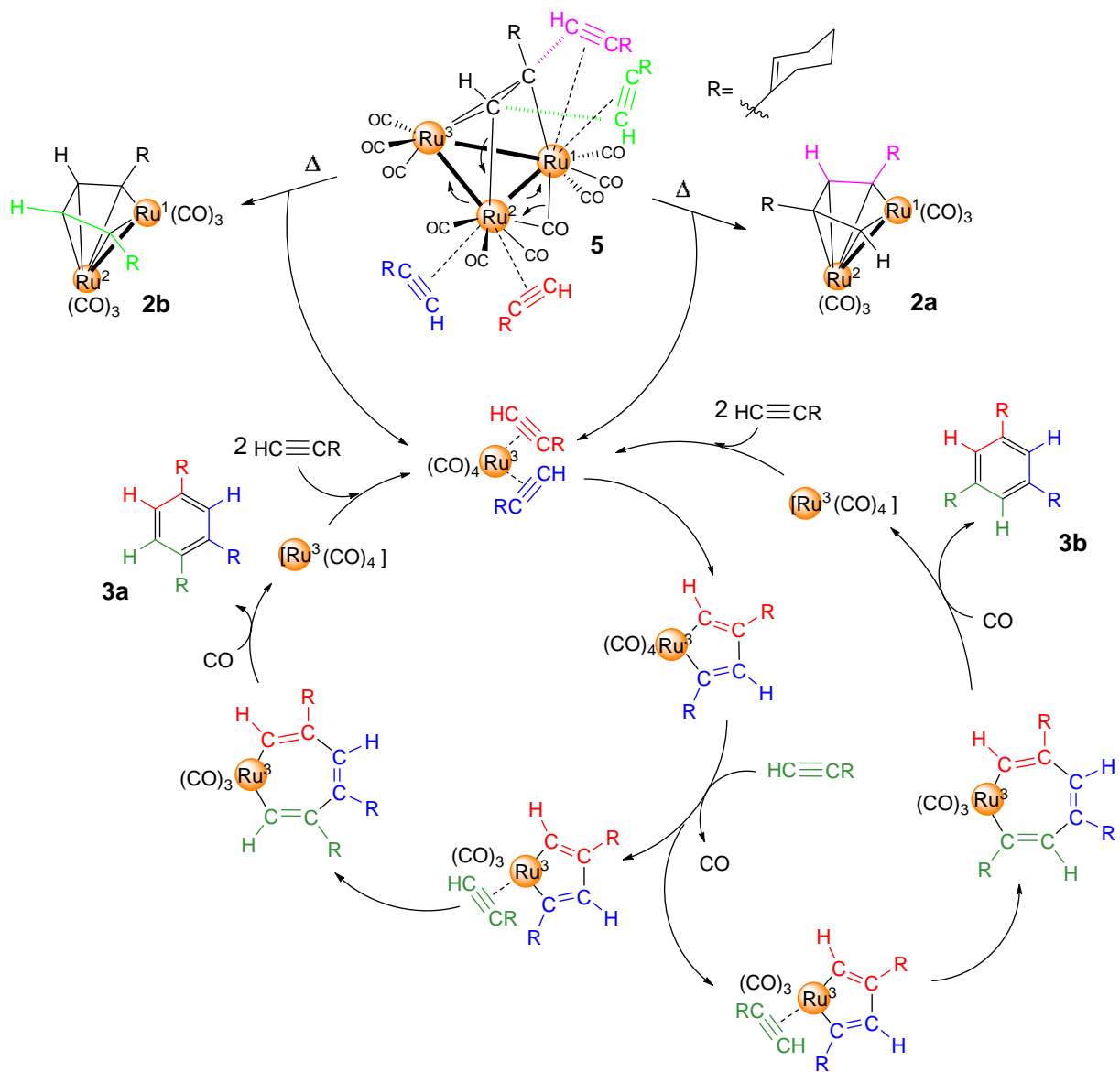
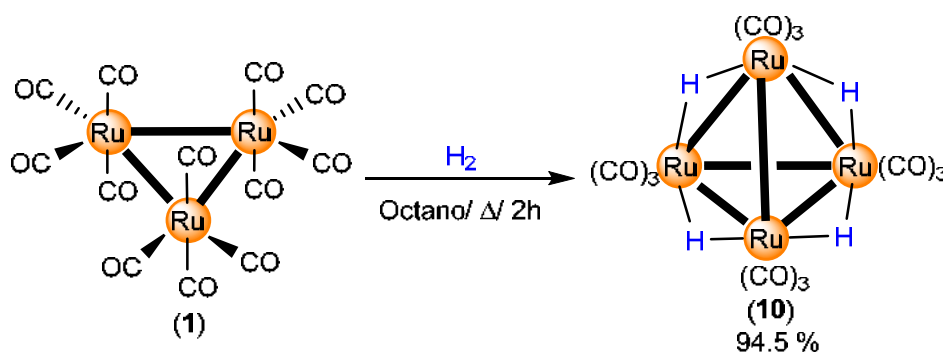


Figura IV.25. Mecanismo de la ciclotrimerización de ligantes alquino. Síntesis de los compuestos 2a y 2b y de los compuestos aromáticos 1,2,4-trisustituido 3a y 1,3,5-trisustituido 3b.

IV.6 Síntesis del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**)

El cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ es uno de los más empleados y estudiados dentro de la química organometálica, debido a las diversas reacciones que se pueden presentar en su esfera de coordinación y la estabilidad de los productos que se puedan obtener. Sin embargo, existe otro cúmulo neutro de rutenio de mayor nuclearidad, el $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ el cual también ha sido estudiado en reacciones con ligantes fosfina y alquino, ya sea empleando activación térmica o química. Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los ligantes enino frente a otro cúmulo de rutenio diferente, se optó por emplear a este cúmulo tetranuclear $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ para este estudio.

El esquema IV.10 se muestra la síntesis del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**), el cual se obtiene a partir del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) a reflujo de octano y con burbujeo de hidrógeno molecular ^[43]. A diferencia del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**), la reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con los ligantes enino se estudió mediante activación química con óxido de trimetilamina, esto debido a que en pruebas realizadas previamente con estos ligantes ^[61] con activación térmica la reactividad del cúmulo **10** con los ligantes empleados no procedió.

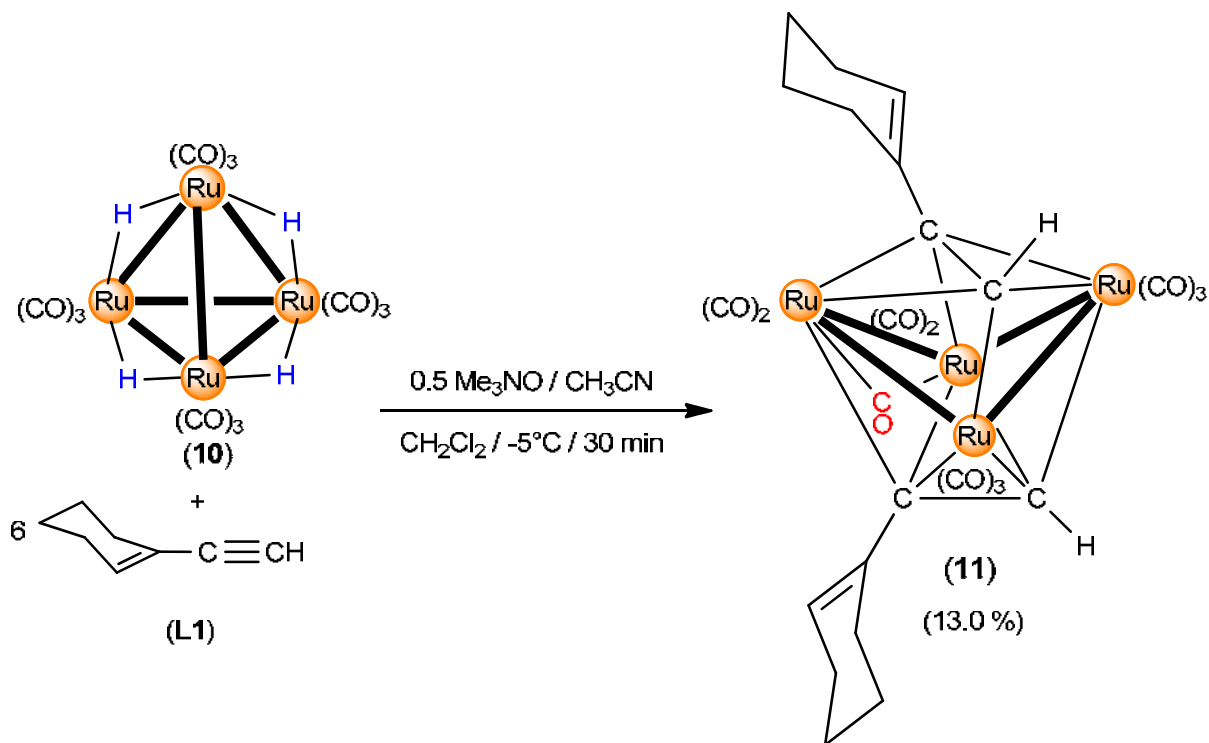


Esquema IV.10. Síntesis del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**).

IV.7 Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2]$ (**11**)

El esquema IV.11 muestra la reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) empleando óxido de trimetilamina como agente de

activación para la obtención del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (**11**).



Esquema IV.11. Síntesis del compuesto 11.

Se propone que el compuesto **11** sea un compuesto tetranuclear con geometría de mariposa de 62 electrones de valencia, formado por la ruptura de dos enlaces Ru-Ru (se propone de acuerdo a los diferentes arreglos que los cúmulos tetranucleares de rutenio pueden presentar ^[7], figura IV.26) y que contienen en su estructura a dos moléculas del ligante coordinadas. La propuesta de que dos moléculas se encuentren coordinadas se sustenta por los resultados obtenidos en espectrometría de masas, en donde el peso obtenido de 886.714 una concuerda con la fórmula $[\text{Ru}_4\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8]$. En RMN de ^1H se observa un solo juego de señales correspondientes al fragmento orgánico por lo que se propone una coordinación simétrica del ligante a través del alquino y en donde el fragmento alqueno no se encuentra coordinado a los centros metálicos, además de no presentar señales en zona de hidruros, por lo que esto no permitiría que se encuentre una sola molécula del ligante coordinada, ya que el conteo electrónico indicaría que el cúmulo tetranuclear no sería estable. La existencia del carbonilo puente se corroboró por la banda observada en el espectro

de IR. (ν μ -CO 1819 cm^{-1}). La propuesta de este compuesto se sustentó con lo reportado en la literatura por Zuno y colaboradores en la cual se obtiene un compuesto análogo a partir de la reactividad del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ con el ligante 1-penten-3-ino, el cual fue caracterizado entre otras técnicas, por difracción de rayos X de monocristal.

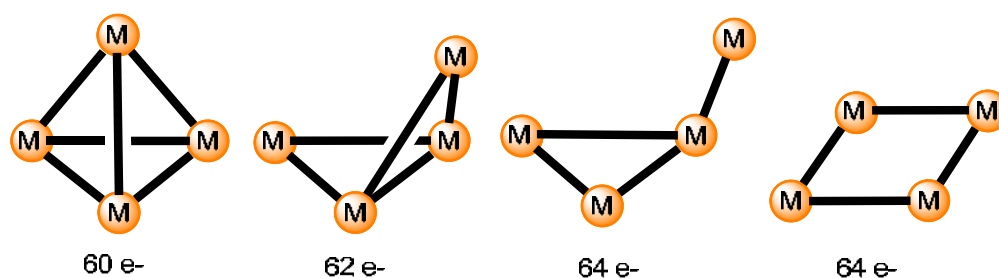


Figura IV.26. Arreglos espaciales en cúmulos tetranucleares.

IV.7.1 Caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2)_2]$ (**11**)

La figura IV.27 muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **11**, en cual se puede observar que debido a la simetría de espejo que presenta el compuesto solo aparecen un juego de señales correspondientes a los dos fragmentos orgánicos. Se observa una señal múltiple en 6.03 ppm para el protón H^4 correspondiente al fragmento del alqueno en el ciclohexeno, seguido por una señal simple en 3.98 ppm correspondiente al protón H^1 proveniente del CH del alquino y finalmente a frecuencias bajas los protones de los CH_2 del ciclohexeno en 2.06 ppm (H^5), 1.71 ppm (H^8), 1.60 ppm (H^7) y en 1.40 ppm (H^6).

La figura IV.28 muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **11**, en el cual se observa una señal en 199.4 ppm correspondiente a los carbonos de los carbonilos, seguidos por los carbonos cuaternarios C^2 y C^3 en 177.9 ppm y 146.1 ppm respectivamente, el carbono C^4 del correspondiente CH del alqueno muestra un desplazamiento en 133.0 ppm, posteriormente se observa una señal en 93.0 ppm correspondiente al carbono “cabeza” del alquino C^1 y a frecuencias bajas se observan los carbonos correspondientes a los CH_2 del ciclohexeno en 32.1 ppm (C^8), 26.2 ppm (C^5), 23.1 ppm (C^7) y 21.8 ppm (C^6).

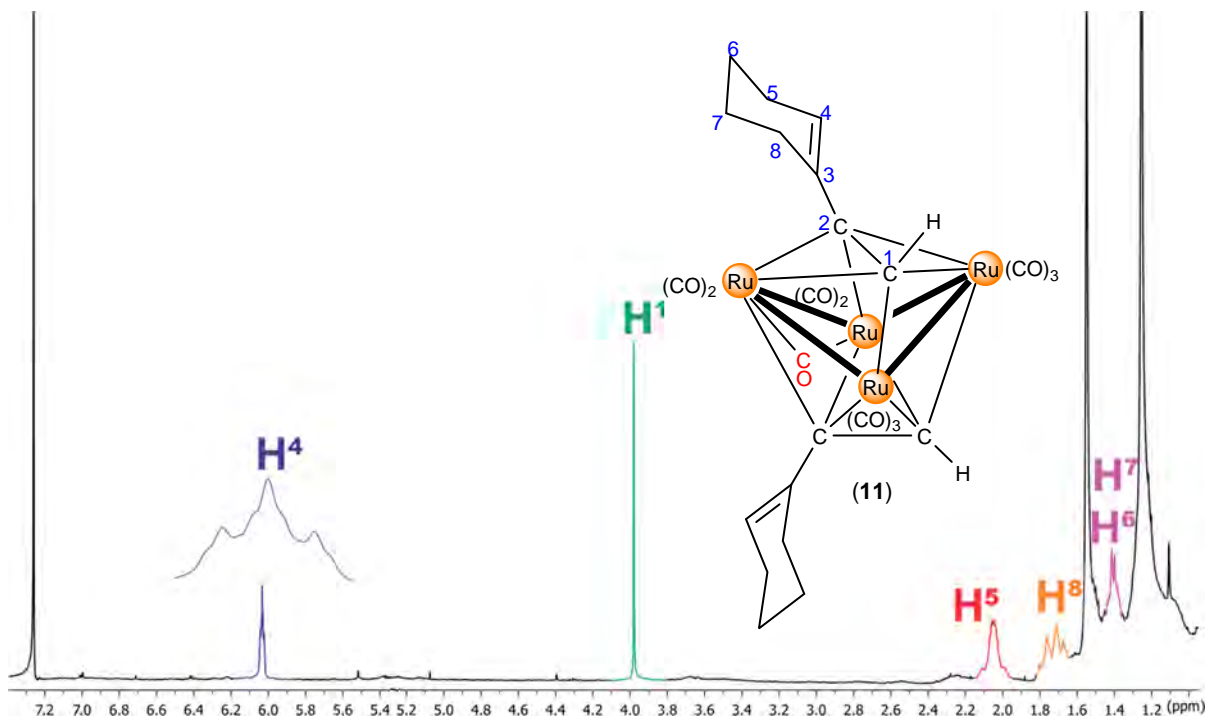


Figura IV.27. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 11 en CDCl_3 a t.a.

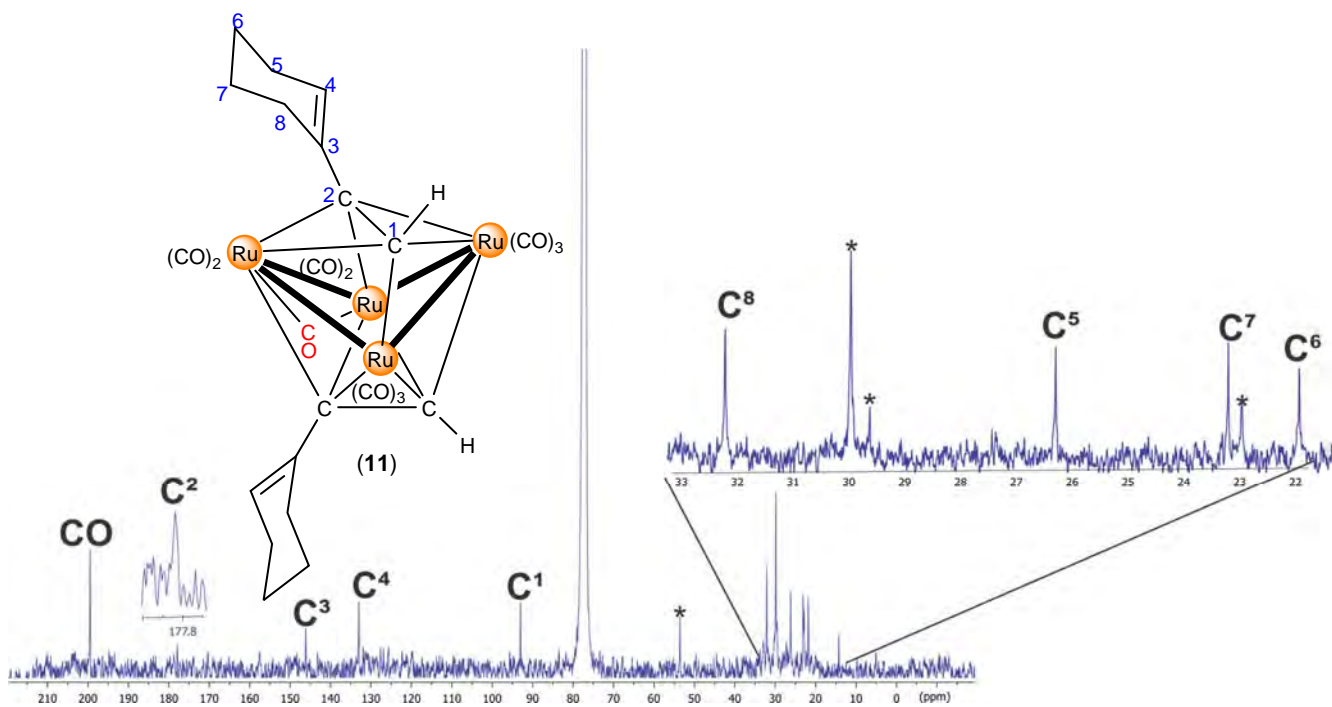
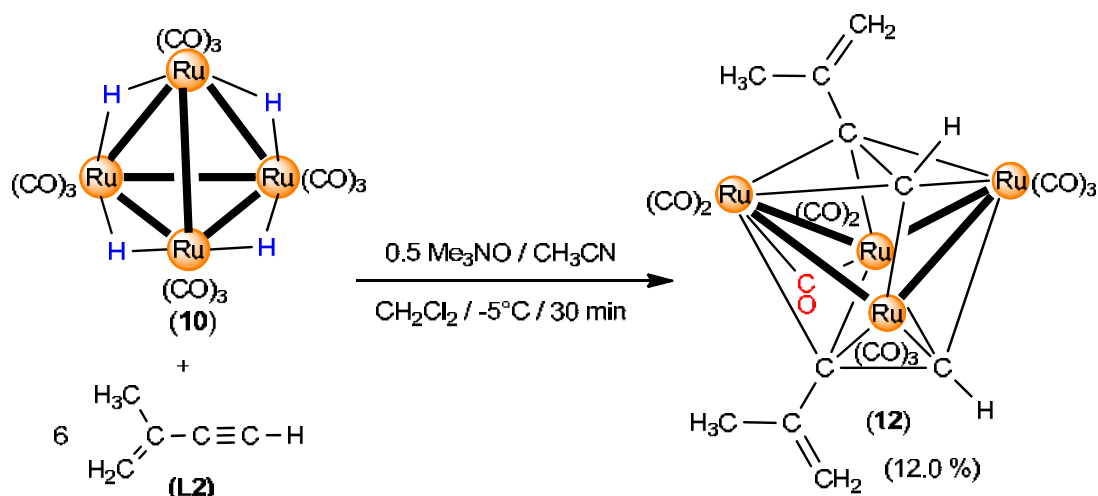


Figura IV.28. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 11 en CDCl_3 a t.a. Las impurezas se encuentran marcadas con un (*).

IV.8 Síntesis del compuesto $[Ru_4(CO)_9(\mu-CO)(\mu^4-\eta^2-CH_2=C(CH_3)CCH)_2]$ (**12**)

El esquema IV.12 muestra la reactividad del cúmulo $[(\mu-H)_4Ru_4(CO)_{12}]$ (**10**) con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) empleando óxido de trimetilamina como agente de activación para la obtención del compuesto $[Ru_4(CO)_9(\mu-CO)(\mu^4-\eta^2-CH_2=C(CH_3)CCH)_2]$ (**12**).



Esquema IV.12. Síntesis del compuesto **12**.

Se propone que el compuesto **12** es isoestructural al compuesto **11**, es decir, es un compuesto tetranuclear con geometría de mariposa de 62 electrones debido a la ruptura de dos enlaces Ru-Ru, contiene dos moléculas de ligantes coordinadas alrededor de los átomos metálicos de manera simétrica, por lo observado en el espectro de RMN de 1H se determina que al igual que el compuesto **11**, el fragmento del alqueno no se encuentra coordinado al cúmulo además de no mostrar señales en la zona de hidruros y presentar un carbonilo puente ($\nu \mu-CO$ 1821 cm^{-1}).

IV.8.1 Caracterización espectroscópica del compuesto $[Ru_4(CO)_9(\mu-CO)(\mu^4-\eta^2-CH_2=C(CH_3)CCH)_2]$ (**12**)

La figura IV.29 muestra el espectro de RMN de 1H del compuesto **12**, en el cual se observa una señal en 5.12 ppm (H^{4a}) y en 4.93 ppm (H^{4b}) correspondiente a los protones olefínicos, seguidos por una señal simple en 4.27 ppm para el protón H^1 y finalmente a frecuencias bajas se observa una señal en 1.61 ppm correspondiente a los protones del metilo (H^5).

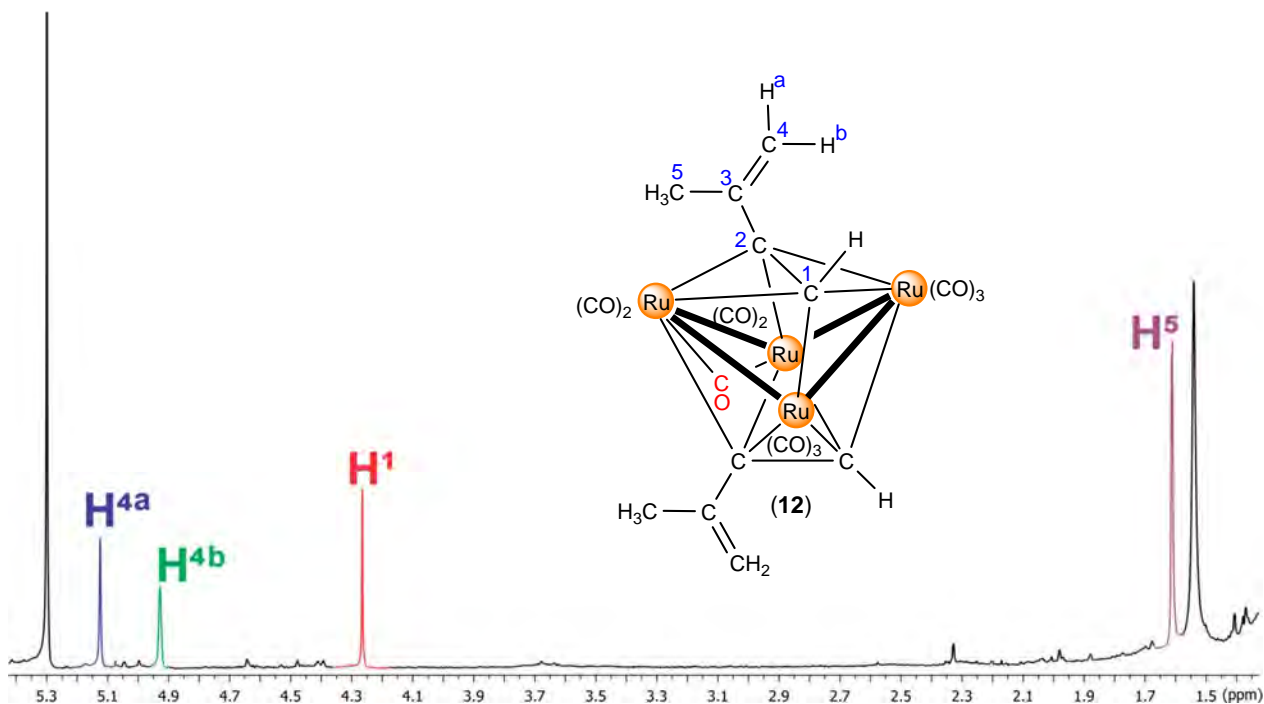


Figura IV.29. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12** en CDCl_3 a t.a.

La figura IV.30 muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **12**, en el cual se observa una señal en 199.1 ppm correspondientes a los carbonos del carbonilo, el carbono cuaternario “cola” del alquino C^2 muestra un desplazamiento en 168.0 ppm, mientras que el carbono cuaternario base del alqueno C^3 se encuentra en 152.1 ppm. El carbono correspondiente al CH_2 del alqueno (C^4) se observa en 119.3 ppm, el carbono “cabeza” del alquino (C^1) se encuentra en 101.5 ppm y finalmente a frecuencias bajas se observa una señal en 25.7 ppm correspondiente al carbono del metilo (C^5), cabe mencionar que la asignación del espectro de carbono se realizó con la ayuda de experimentos de dos dimensiones (gHSQC y gHMBC).

Es importante comentar que en la obtención de los compuestos **11** y **12**, se realizaron pruebas en las cuales se cambió la relación estequiométrica, esto con la finalidad de obtener un mayor rendimiento de los compuestos, así como el de observar si se lograba la coordinación del enlace doble, sin embargo, al aumentar la relación de óxido de trimetilamina la reacción no procedía como se esperaba, ya que se observó la descomposición completa del compuesto formado.

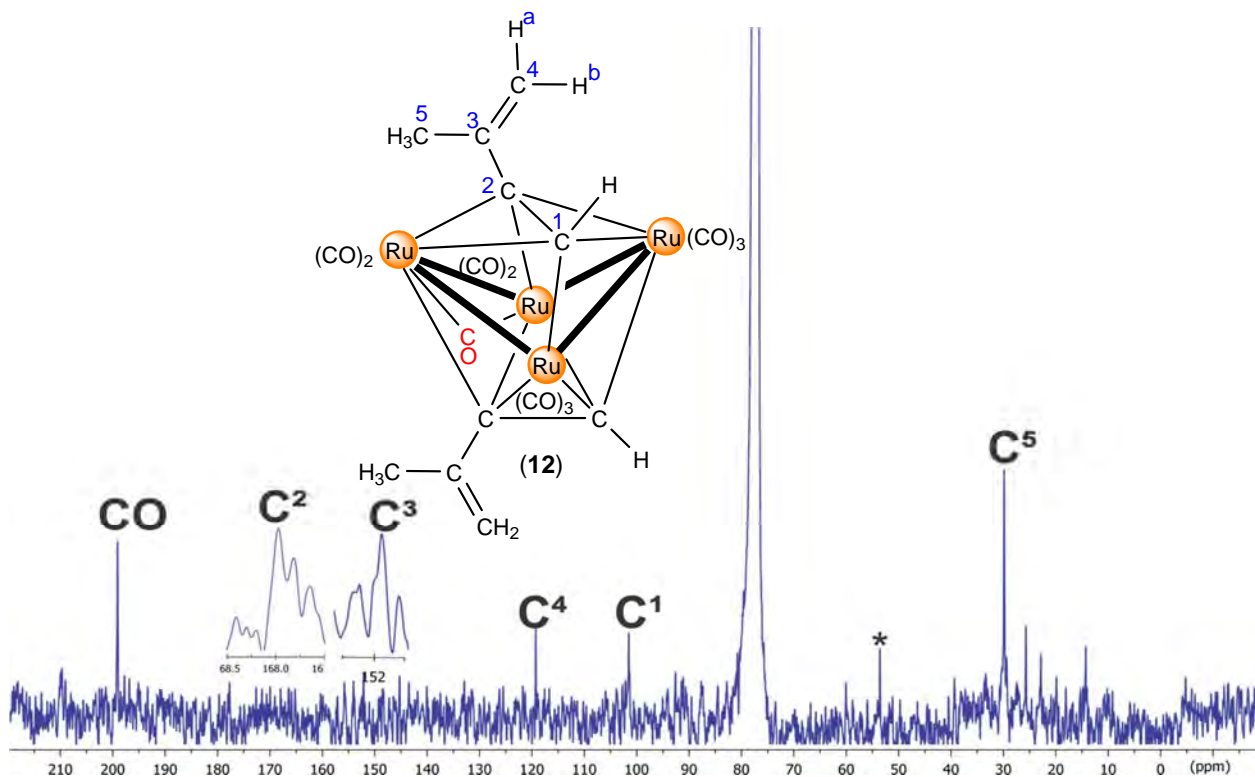


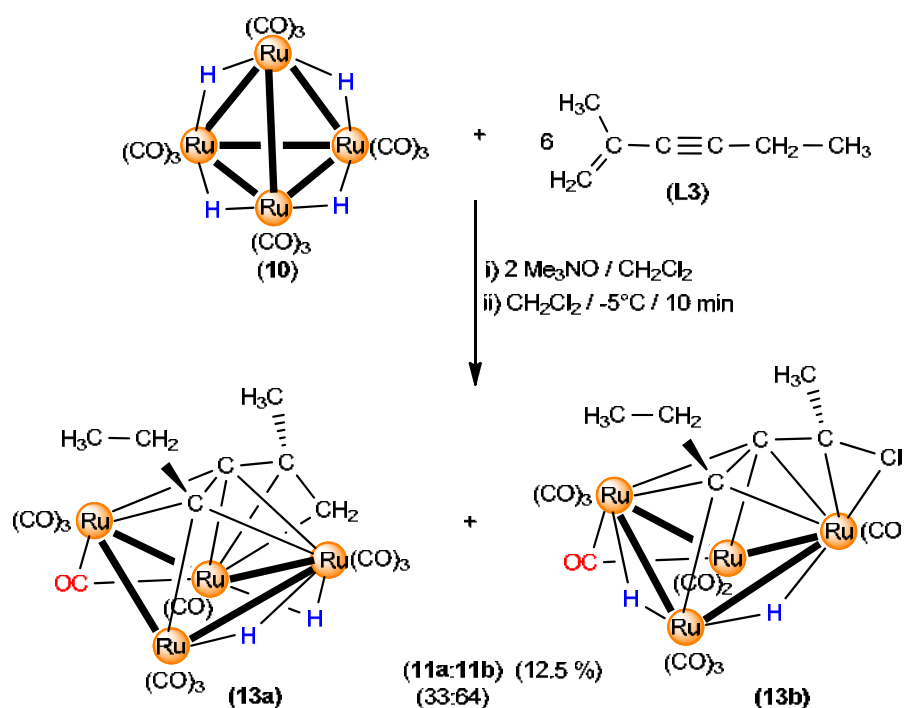
Figura IV.30. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14** en CDCl_3 a t.a.

IV.9 Síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu^4\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ (**13a** y **13b**)

El esquema IV.13 muestra la reactividad del compuesto $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con el ligante 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**) empleando óxido de trimetilamina como agente de activación para la obtención de los isómeros **13a** y **13b**, los cuales se proponen como especies tetranucleares que contienen en su estructura una sola molécula del ligante coordinada, con geometría de mariposa de 60 electrones por la ruptura de dos enlaces Ru-Ru, y que contienen al ligante coordinado a través del triple y del doble enlace (donando 8 electrones de valencia al cúmulo), su fórmula general es $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}\{\mu^4\text{-}\eta^4\text{-}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CC-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\}]$.

A diferencia de los compuestos **11** y **12**, ambos compuestos **13** todavía mantienen en su estructura a dos ligantes hidruro coordinados, y además se observa la presencia de un ligante CO puente ($\nu \mu\text{-CO } 1829 \text{ cm}^{-1}$). Cabe mencionar que para esta reacción se empleó una estequiometría 1:2 del cúmulo **10** en relación con el óxido de

trimetilamina, esto debido a que en las condiciones empleadas para la obtención de los compuestos **11** y **12** (relación estequiométrica 1:0.5) no se llevó a cabo la coordinación del ligante, esto se puede atribuir a que la naturaleza del ligante, ya que los ligantes **L1** y **L2** son alquinos terminales mientras que **L3** es un alquino disustituido.



Esquema IV.13. Síntesis de los compuestos **13a** y **13b**.

El compuesto **13a**, tiene una molécula del ligante 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**) coordinada al cúmulo, se propone que esté unida a través del enlace triple sobre los átomos metálicos intermedios de la mariposa, mientras que el enlace doble se coordina solo a uno de los átomos intermedios. Mientras tanto, en el compuesto **13b** se propone que la coordinación del enlace doble sea sobre el átomo de rutenio que forma una de las alas de la mariposa.

La propuesta de estos compuestos es debido a que en el espectro de RMN de ¹H, se observan dos juegos de señales con las mismas multiplicidades cuya diferencia de desplazamiento es aproximadamente de una ppm, además de no observarse señales en la zona de alquenos libres (sin coordinación a centros metálicos) lo que permite proponer la coordinación del fragmento olefínico. Es importante mencionar

que en trabajos previos en nuestro grupo de investigación se ha descrito que el ligante 2-metil-1-hexen-3-ino en presencia de óxido de trimetilamina puede llegar a coordinarse tanto por el enlace triple como por el enlace doble ^[69] y finalmente en espectrometría de masas el peso obtenido de 808.562 uma, concuerda con la fórmula $[Ru_4C_{18}H_{12}O_{11}]$. Cabe hacer mención que en espectrometría de masas se observa la existencia de otro compuesto cuyo peso es acorde a la fórmula $[H_2Ru_4(CO)_6(C_7H_{10})_3]$ el cual no es discutido debido a que no fue posible su caracterización.

*IV.9.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos $[Ru_4(\mu-H)_2(\mu-CO)(CO)_{10}\{\mu_4-\eta^4-(CH_3CH_2)CC-C(CH_3)=CH_2\}]$ (**13a** y **13b**)*

No fue posible la separación de los compuestos **13a** y **13b** mediante técnicas convencionales de purificación, por lo tanto, su caracterización se llevó a cabo en mezcla. La figura IV.31 muestra el espectro de RMN de 1H de la mezcla de compuestos, resaltando las señales correspondientes al compuesto **13a**. En el cual se observa una señal múltiple en 4.08 ppm correspondiente al protón H^5 , seguido por el protón H^6 en 2.40 ppm; en 1.99 ppm se muestra una señal triple correspondiente al metilo etiquetado como H^7 y en 0.80 ppm se muestra los protones H^1 correspondientes al CH_2 proveniente del enlace doble el cual al encontrarse coordinado al átomo de rutenio se encuentra desplazado a frecuencias bajas. En zona de hidruros se observan dos señales dobles en -21.94 ppm y en -21.98 ppm correspondientes a los hidruros H^a y H^b respectivamente.

La figura IV.32 muestra el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ de la mezcla de compuestos **13a-13b** resaltando las señales correspondientes al compuesto **13a**, los carbonos cuaternarios se ubican en 93.0 ppm, 92.0 ppm y 74.5 ppm, en 70.7 ppm se ubica una señal correspondiente al carbono C^7 , seguido por una señal en 68.5 ppm correspondiente al CH_2 del fragmento del etilo, en 62.0 ppm se ubica al carbono C^1 proveniente del CH_2 del alqueno, el cual al encontrarse coordinado al centro metálico se desplaza a frecuencias bajas, finalmente en 24.5 se ubica al carbono C^6 correspondiente al CH_3 del fragmento etilo.

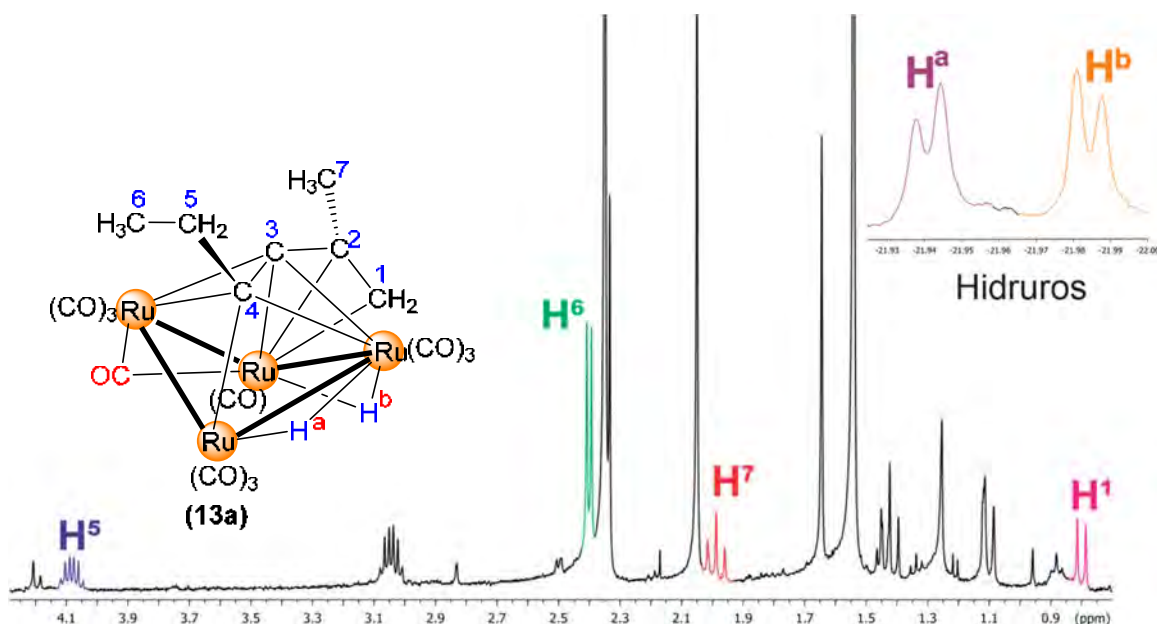


Figura IV.31. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de compuestos 13a-13b, en CDCl_3 a t.a. Resaltando las señales correspondientes al compuesto 13a.

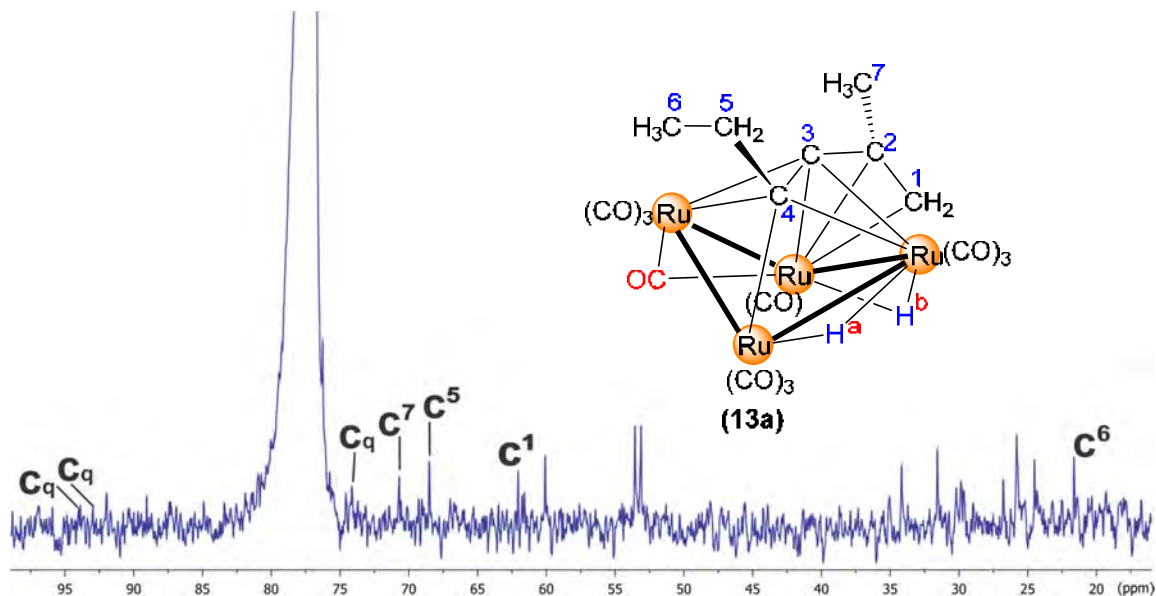


Figura IV.32. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos 13a-13b, en CDCl_3 a t.a. Resaltando las señales correspondientes al compuesto 13a.

La figura IV.33 muestra el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de compuestos, resaltando las señales correspondientes al compuesto **13b**, en el cual se observa una señal múltiple en 3.04 ppm correspondiente al protón H^5 , seguido por el protón H^6 en 2.34 ppm, en 1.42 ppm se muestra una señal triple correspondiente al metilo etiquetado como H^7 , en 1.10 ppm se muestra los protones H^1 correspondientes al

CH₂ proveniente del enlace doble el cual al encontrarse coordinado al átomo de rutenio se encuentra desplazado a frecuencias bajas. En zona de hidruros se observan dos señales dobles en -22.17 ppm y en -22.32 ppm correspondientes a los hidruros H^a y H^b respectivamente. Se propone que la diferencia de desplazamiento de los protones entre los compuestos **13a** y **13b** se vea afectada por las características electrónicas que puede presentar el átomo de rutenio al que se encuentra coordinado.

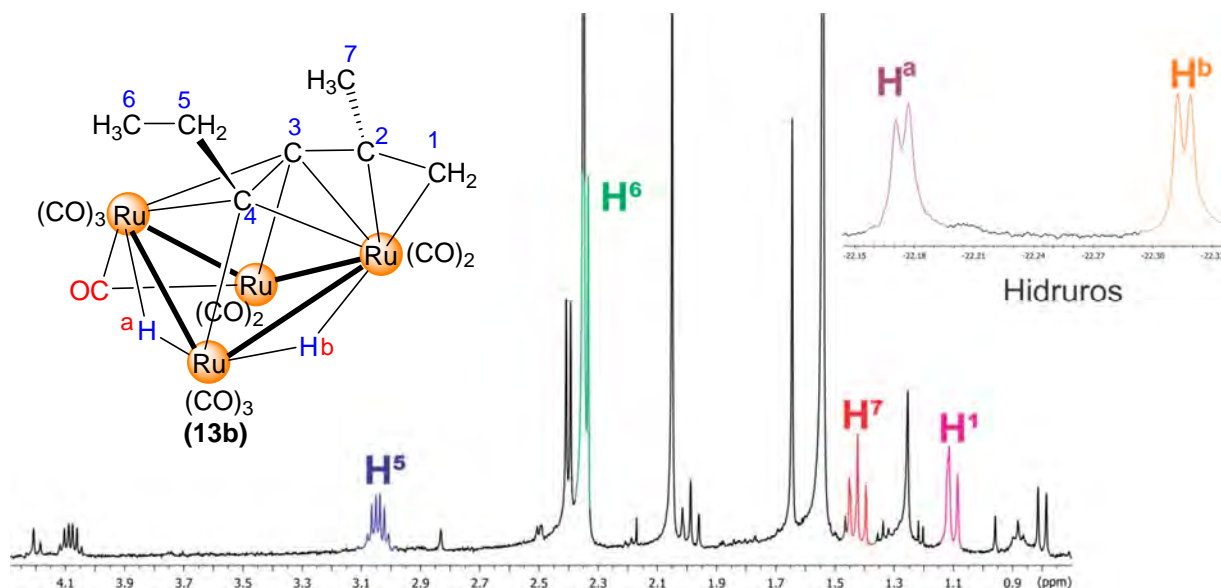


Figura IV.33. Espectro de RMN de ¹H de la mezcla de compuestos 13a-13b, en CDCl₃ a t.a. Resaltando las señales correspondientes al compuesto 13b.

La figura IV.34 muestra el espectro de ¹³C{¹H} de la mezcla de compuestos **13a-13b** resaltando las señales correspondientes al compuesto **13b**, los carbonos cuaternarios se ubican en 91.9 ppm, 89.1 ppm y 74.2 ppm, en 76.3 ppm se ubica una señal correspondiente al carbono C¹, seguido por una señal en 60.1 ppm correspondiente al C⁷, en 53.1 ppm se ubica al carbono C⁵ y en 24.5 ppm se ubica el carbono C⁶ ambos correspondientes a los carbonos del fragmento del etilo.

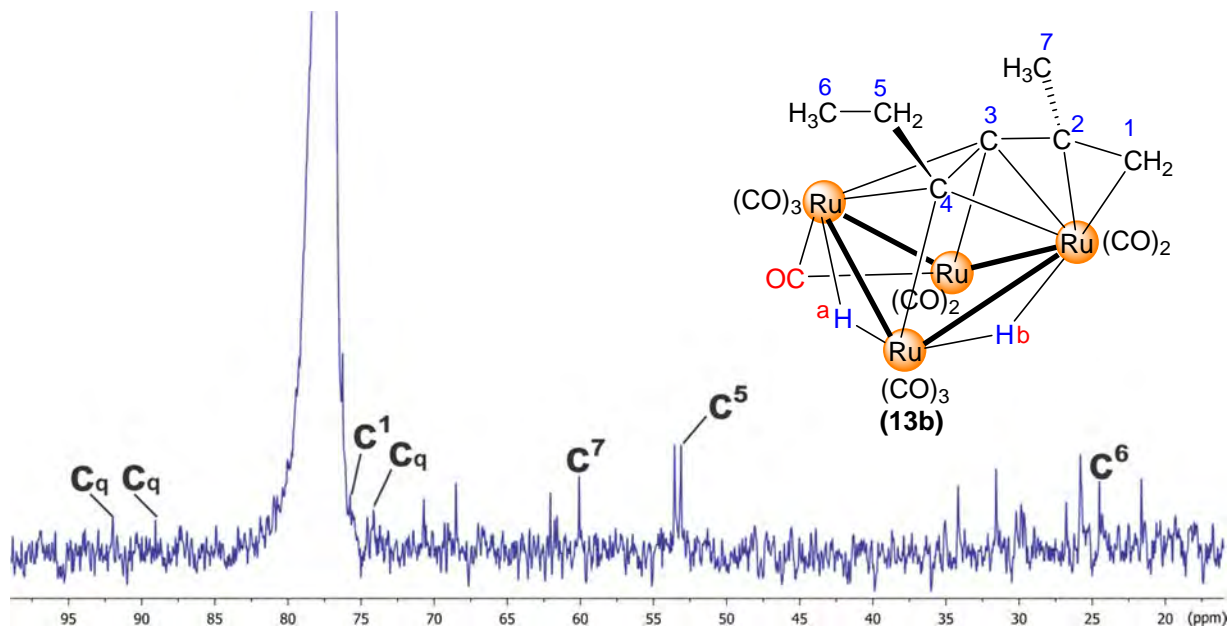


Figura IV.34. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de compuestos 13a-13b, en CDCl_3 a t.a. Resaltando las señales correspondientes al compuesto 13b.

En la tabla IV.2 se muestra los desplazamientos de los carbonos C^1 y C^7 de los compuestos **13a-13b**, observando que el C^1 en el compuesto **13a** se encuentra desplazado a frecuencias más bajas que el C^1 de **13b**, por lo que podemos determinar que en el caso del compuesto **13a** al encontrarse coordinado en el átomo de rutenio intermedio presenta una interacción π y una interacción σ teniendo como consecuencia un efecto de protección por lo que se observa un desplazamiento a menores frecuencias del C^1 . En el caso del compuesto **13b** al encontrarse el C^1 coordinado al átomo de rutenio del ala de la mariposa, este presentaría dos interacciones π y una interacción σ , por lo que el átomo de rutenio causaría un efecto de desprotección ocasionando que el C^1 se desplace a frecuencias mayores.

Tabla IV.2. Desplazamientos químicos δ (ppm) de los C^1 y C^7 de los compuestos 13a-13b.

Compuesto	C^1 (δ)	C^7 (δ)
13a	62.0	70.7
13b	76.3	60.1

En la literatura se ha reportado al compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{C}_{10}\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_6)]$ ^[49] (figura IV.35) en el que se observa que aquellos carbonos que presentan tanto una interacción σ como una interacción π hacia el metal se encuentran desplazados a

menor frecuencia que aquellos que solo presentan la interacción π con el metal, sin embargo se observa que los átomos de carbono unidos a los átomos de rutenio del ala de la mariposa se encuentran desplazados a frecuencias más altas que aquellos que se encuentran coordinados en los átomos de rutenio intermedio (tabla IV.3).

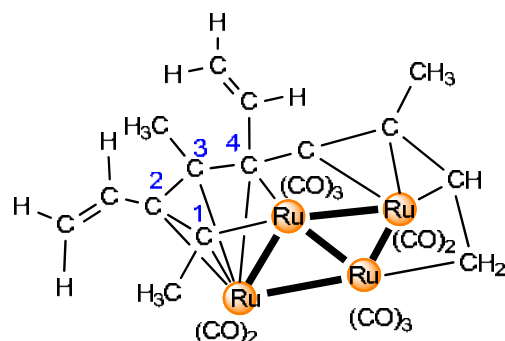


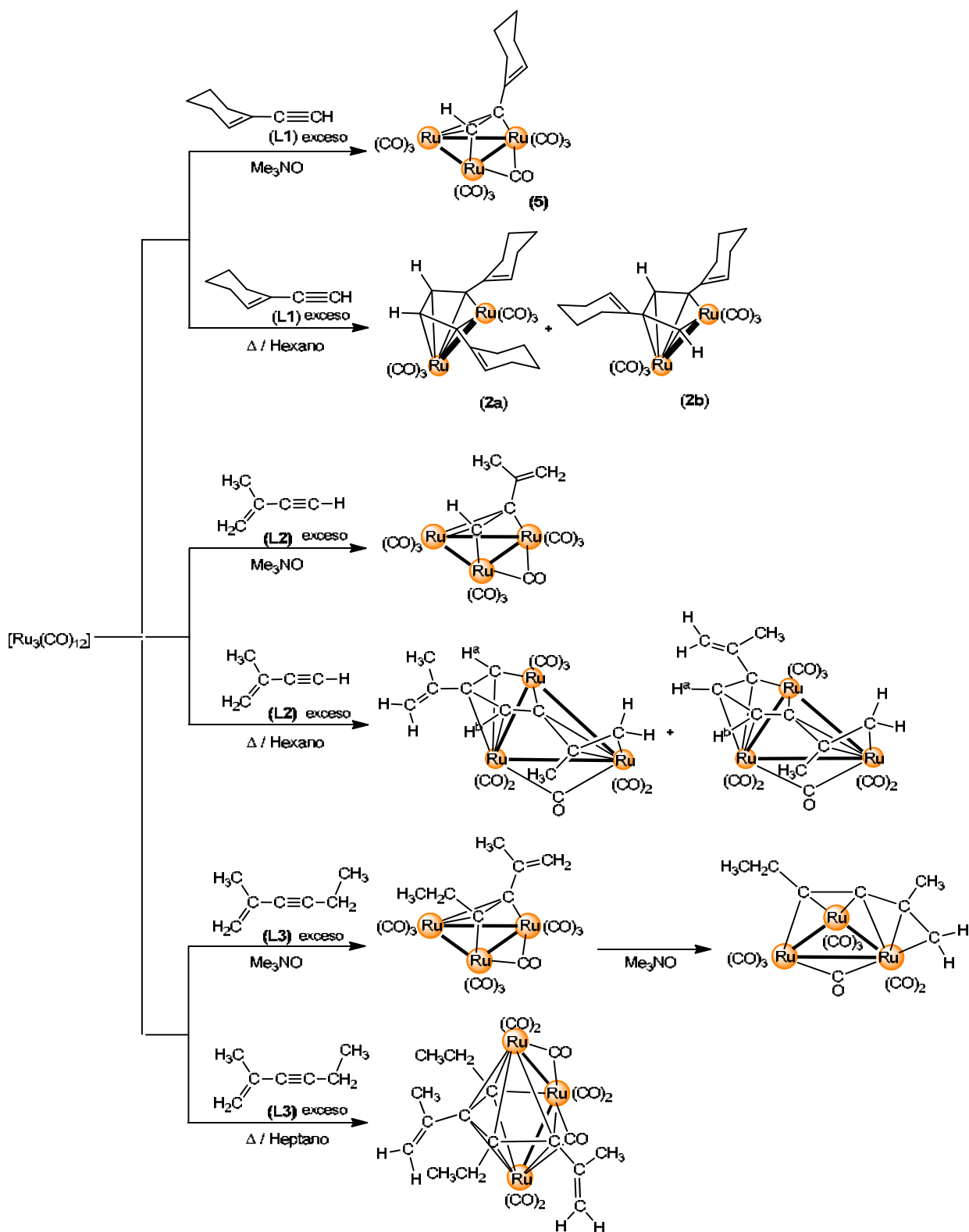
Figura IV.35. Compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{C}_{10}\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_6)]$.

Tabla.IV.3. Desplazamientos químicos δ (ppm) de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{C}_{10}\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_6)]$.

Compuesto	C ¹ (δ)	C ² (δ)	C ³ (δ)	C ⁴ (δ)
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{C}_{10}\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_6)]$	152.3	125.9	89.8	198.5

IV.10. Estudio teórico de los ligantes 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**), 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) y 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**)

El esquema IV.14 muestra el resumen de las condiciones empleadas en las reacciones realizadas en este trabajo así como las que se encuentran reportadas en la literatura^[61-63] acerca de la reactividad de los ligantes **L1-L3** con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**). Al emplear el método de activación química con óxido de trimetilamina, y condiciones de reacción suaves, se puede observar que para los tres ligantes se generan los compuestos en donde el ligante está coordinado de manera paralela al cúmulo trinuclear de rutenio, es importante mencionar que bajo estas condiciones para los ligantes **L1** y **L2** el enlace doble no se coordina. Sin embargo, cuando se emplea al ligante **L3** con un exceso de óxido de trimetilamina en el medio de reacción se llega a la formación de un compuesto en donde ambas interacciones se coordinan al cúmulo.

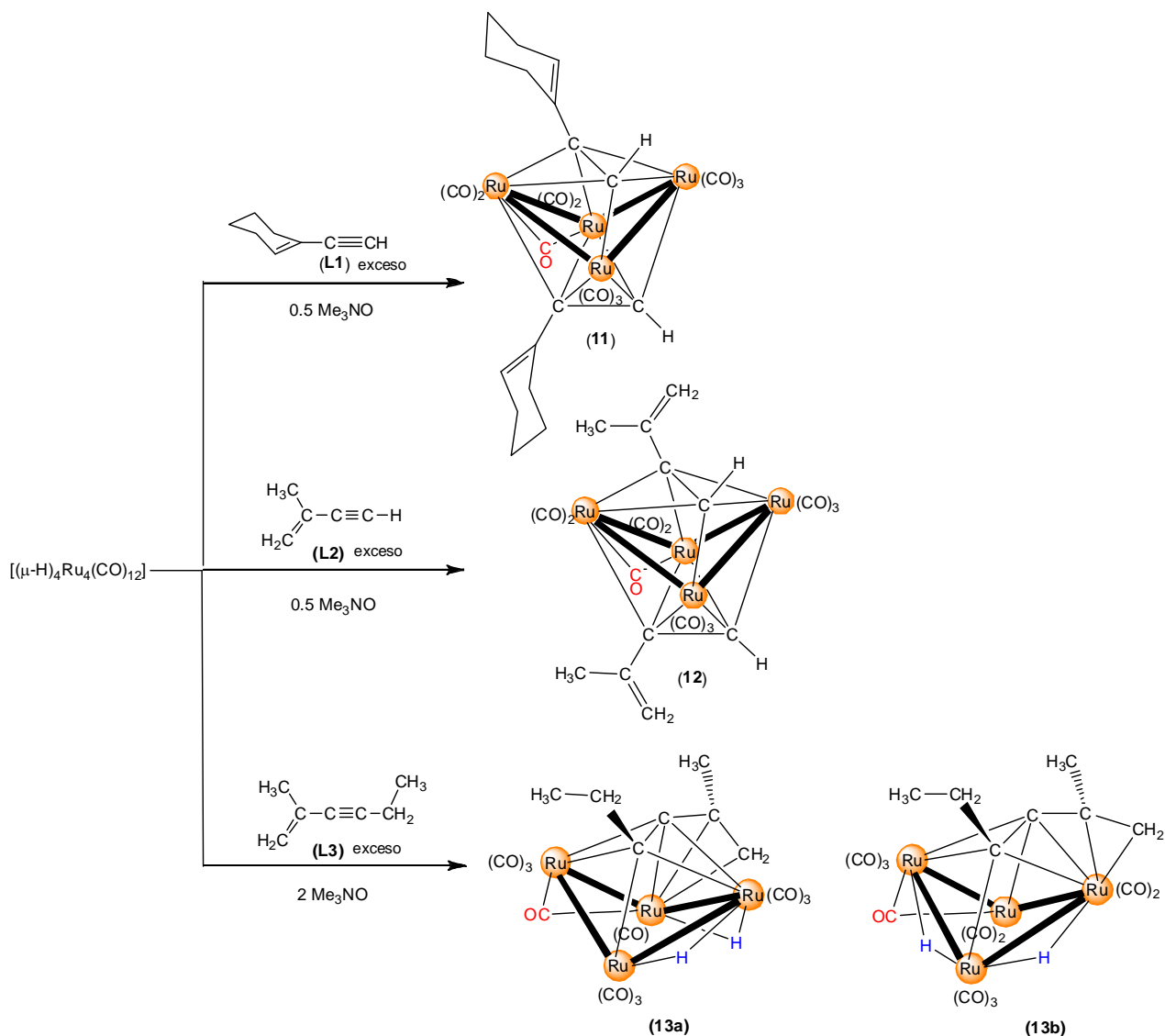


Esquema IV.14. Reactividad de los ligandos L1 a L3 con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mediante activación química y térmica.

Por otro lado, al emplear el método de activación térmica el comportamiento para los tres ligantes es completamente diferente. Para el caso del ligante **L1** la reacción a reflujo de hexano muestra la ruptura del cúmulo trinuclear y la dimerización del ligante alquino, lo que lleva a la formación compuestos isoméricos dinucleares. La dimerización se lleva a cabo de dos formas, uno mediante los acoplamiento “cabeza”-“cabeza” y otro por el acoplamiento “cabeza”-“cola” de los carbonos que conforman el fragmento alquino. Por otro lado, la reacción del ligante **L2** a reflujo de hexano lleva a la formación de compuestos de oligomerización sin ruptura del cúmulo trinuclear, bajo estas condiciones se logra que uno de los dobles enlaces se coordine al centro metálico. La dimerización del ligante alquino se lleva a cabo nuevamente por acoplamientos “cabeza”-“cabeza” y “cabeza-cola” para la obtención de los compuestos isoméricos. Por último, si se hace reaccionar al ligante **L3** con el cúmulo de rutenio a reflujo de heptano se observa la dimerización del ligante por un acoplamiento “cabeza”-“cola”, así como la ruptura de un enlace Ru-Ru del cúmulo, para obtener una especie trinuclear abierta de tipo metalaciclopentadienilo, sin la coordinación de los dobles enlaces.

El esquema IV.15 muestra el resumen de las condiciones empleadas en las reacciones de los ligantes **L1-L3** con el cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**). Como se puede observar las reacciones que se reportan se realizaron solamente empleando la activación química, esto debido a que bajo activación térmica no procedió la reacción con ninguno de los ligantes. De acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente se puede decir que los ligantes enino reaccionan de diversos modos bajo las mismas condiciones.

Para los ligantes **L1** y **L2** al llevar a cabo la reacción con óxido de trimetilamina (estequiometría 1:0.5 cúmulo: Me_3NO) se obtuvieron a los compuestos **11** y **12** respectivamente, los cuales contienen a dos moléculas del ligante enino coordinadas a través del triple enlace, para dar un compuesto tetranuclear con geometría de mariposa de 62 electrones por la ruptura de dos enlaces Ru-Ru y en donde el fragmento alqueno no se encuentra coordinado a los centros metálicos.



Esquema IV.15. Reactividad de los ligantes L1-L3 con el cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mediante activación química.

En el caso del ligante **L3**, la reacción del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con exceso de Me_3NO lleva a la formación de dos compuestos isoméricos (**13a** y **13b**), los cuales contienen al ligante coordinado a través tanto del triple como del doble enlace para dar compuestos tetranucleares, en donde el ligante dona 8 electrones, Los compuestos presentarían una geometría de mariposa de 60 electrones y presentaría nuevamente la ruptura de dos enlaces Ru-Ru. A diferencia de los compuestos **11** y **12**, ambos compuestos **13** todavía mantienen en su estructura a dos ligantes hidruro coordinados.

Para poder explicar las diferencias observadas en la reactividad de los ligantes enino se realizaron cálculos teóricos de los ligantes **L1-L3**, para esto, se calcularon los orbitales frontera, la densidad electrónica y el parámetro de Fukui(-) de los ligantes enino empleando B3LYP/6-311++G** como nivel de teoría (figura IV.36).

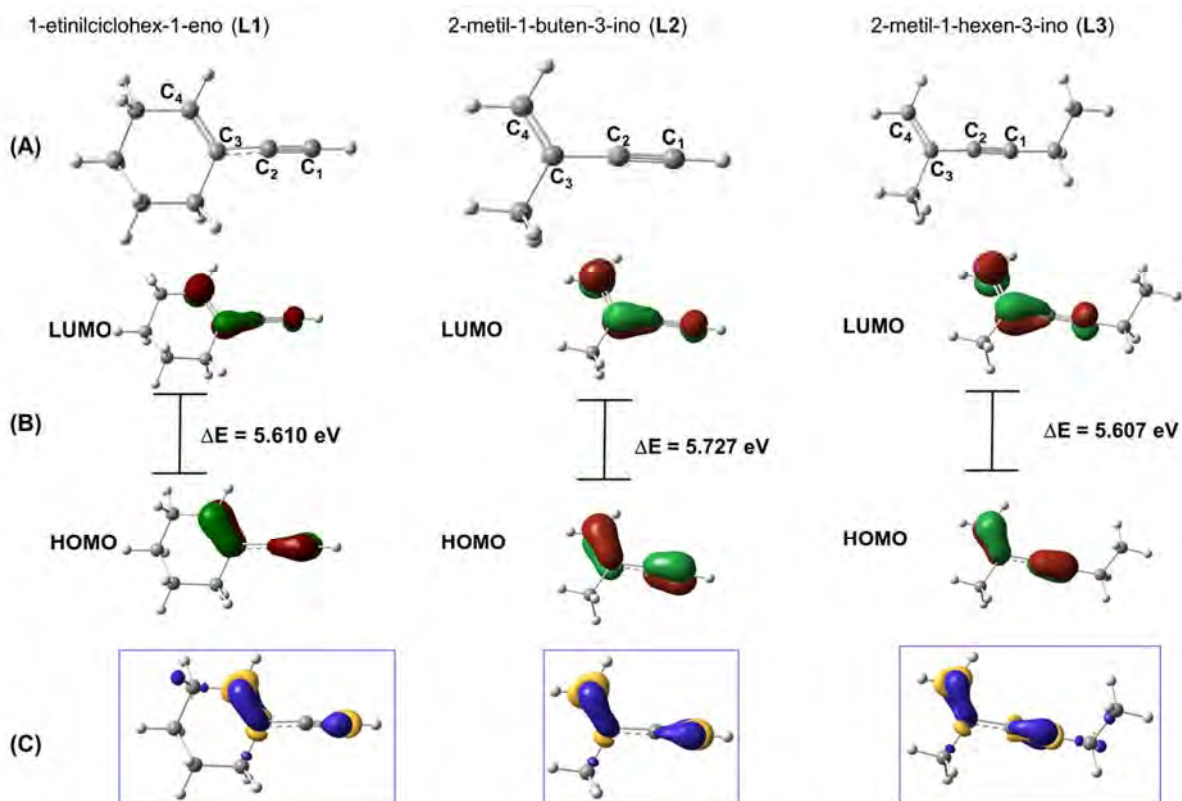


Figura IV.36. Análisis teórico comparativo de los ligante L1-L3. (A) Geometrías optimizadas. (B) Orbitales frontera. (C) Densidad electrónica.

Como se puede observar la diferencia entre el HOMO y LUMO (ΔE) (figura IV.36B) en los tres ligantes es muy parecida, por lo que se esperaría un comportamiento similar en cuanto a la reactividad. Sin embargo, se observa que la densidad electrónica sobre el enlace doble y el triple varia de un ligante a otro (figura IV.36C); en el caso del ligante **L1** se observa que la mayor densidad electrónica se encuentra distribuida entre los carbonos del enlace doble, pero se tiene una mayor direccionalidad en el carbono terminal del alquino, lo cual se puede relacionar con lo reactividad del alquino terminal. Por otro parte, la distribución electrónica en el doble y triple enlace de los ligantes **L2** y **L3** es muy similar, pero en este caso se observa que la densidad ubicada en el enlace triple se distribuye en ambos carbonos (a

diferencia de **L1**), esta distribución se ve afectada por los sustituyentes que están enlazados a los carbonos de las insaturaciones.

La función de Fukui permite predecir, utilizando la teoría de funcionales de la densidad, la ubicación de los sitios más electrófilos (+) y nucleófilos (-) de una molécula, por lo tanto, se puede utilizar para determinar las zonas más reactivas dentro de una molécula, en la tabla IV.4 muestra los valores del parámetro de Fukui nucleofílico (-), para determinar las zonas más susceptibles a ataques nucleofílicos en los ligantes **L1-L3**, (zonas con mayor densidad electrónica). Así, a mayor valor del parámetro de Fukui(-) mayor carácter nucleofílico presentará el átomo en estudio. Los valores resaltados representan la carga más negativa sobre el átomo de carbono (1 a 4) del enino $C^1 \equiv C^2 - C^3 = C^4$.

Tabla IV.4. Valores de los parámetros de Fukui(-) para los carbonos C¹-C⁴ ($C^1 \equiv C^2 - C^3 = C^4$) de los ligantes L1-L3.

Ligante	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	$\Delta f(-)_{C^1-C^4}$	$\Delta f(-)_{C^2-C^4}$
L1	0.2040	0.0850	0.1070	0.1510	+0.053	-0.066
L2	0.1058	0.2259	0.1115	0.2031	-0.097	+0.023
L3	0.1668	0.1059	0.0911	0.1851	-0.018	-0.079

Como se puede observar en el caso del ligante **L1**, el valor más grande se localiza en el carbono C¹, el cual pertenece al alquino terminal lo que nos indica que la mayor densidad electrónica está localizada sobre ese átomo de carbono y que es a partir de los carbonos del alquino donde se direcciona la coordinación hacia los centros metálicos. Es importante resaltar que los valores correspondientes a los carbonos C³-C⁴ los cuales pertenecen al fragmento del alqueno son considerablemente menores en comparación a los correspondientes al alquino. Esto está en concordancia con lo observado experimentalmente, ya que de las reacciones estudiadas con este ligante hasta el momento no se ha observado la coordinación del doble enlace hacia un átomo metálico, aunado al impedimento estérico del ciclohexeno que no permitiría la interacción adecuada para una potencial coordinación.

En el caso del ligante **L2**, se observa que el carbono C² correspondiente al alquino es el que presenta el mayor carácter nucleofílico; sin embargo, el valor del carbono

C⁴ correspondiente al fragmento del alqueno no difiere significativamente con el de C², lo que indica que tiene un carácter nucleofílico considerable y por lo tanto existe la posibilidad de que este ligante se logre coordinar por ambas instauraciones. Experimentalmente se observa la preferencia de coordinación a través del enlace triple; sin embargo, bajo las condiciones adecuadas la coordinación del doble enlace también es factible.

El ligante **L3** que es un alquino intermedio muestra un comportamiento diferente, ya que como se observa en la tabla IV.4 los valores correspondientes al carbono del alquino C¹ y del fragmento del alqueno C⁴ son muy similares con una diferencia de $\Delta f(-)_{C^1-C^4} = -0.0183$, lo que indica que ambos presentan un carácter nucleofílico considerable. Además se puede ver que los valores de la Fukui(-) para el ligante alquino intermedio **L3** son menores que para los otros alquino terminales **L1** y **L2**, lo que lo hace menos reactivo. Esta información está en concordancia con lo observado experimentalmente, ya que se ha visto que al emplear condiciones suaves de reacción este ligante puede coordinarse tanto por el alquino como por el enlace doble. Además de que su reactividad es más variada (más difícil de predecir y controlar) de acuerdo al número de compuestos minoritarios que se forman en sus reacciones. Lo anterior puede relacionarse a sus características similares de densidades electrónicas en los átomos de carbono que pueden coordinarse hacia los centros metálicos.

Cabe resaltar, que el análisis de efectos electrónicos también explicaría la formación de los compuestos dinucleares, ya que la densidad electrónica sobre los átomos de C¹ y C² se invierte para **L2** respecto de **L1**. El compuesto **2a** es el producto mayoritario de la reacción y resulta del ataque nucleofílico por parte del C¹ que es el átomo con la mayor densidad electrónica en el enlace triple del ligante **L1** (acoplamiento “cabeza”–“cabeza”). Mientras que la formación del compuesto **6** como único producto de reacción, se lleva a cabo por un ataque nucleofílico al átomo de C², que es el átomo que tiene la mayor nucleofilicidad en el ligante **L2** (la mayor densidad electrónica en el enlace triple, para producir el acoplamiento “cabeza”–“cola”), figura IV.37. Por supuesto que el impedimento estérico por parte de

los sustituyentes sobre el triple enlace también cobra relevancia en el caso de **L1**, ya que también se observa el acoplamiento “cabeza”-“cola” para la formación del compuesto **2b**, que resultaría ser el menos impedido estéricamente.

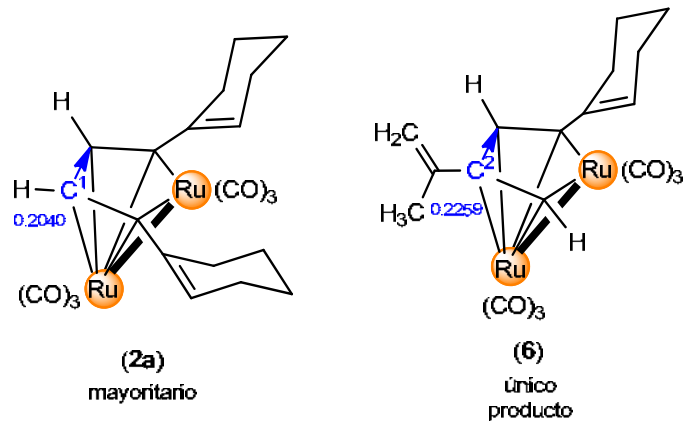


Figura IV.37. Función de Fukui(-) y acoplamientos cabeza-cabeza y cola-cabeza para la formación de los compuestos 2a y 6.

V. Conclusiones

- De la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) con el ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**), fue posible sintetizar a los compuestos dinucleares isoméricos e isoestructurales $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (**2a** y **2b**) los cuales contienen en su estructura al ligante dimerizado. En el caso del compuesto **2a**, la dimerización del ligante fue a partir de acoplamientos “cabeza”-“cabeza”, mientras que en el compuesto **2b** la dimerización del ligante fue a partir de acoplamientos “cabeza”-“cola”.
- Los compuestos aromáticos $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (**3a** y **3b**), se obtuvieron a partir de la ciclotrimerización del ligante 1-etinilciclohex-1-eno.
- Se estudió la reactividad de los compuestos **2a** y **2b** con trifenilfosfina empleando el óxido de trimetilamina como agente de activación química de donde se obtuvieron a los compuestos isoméricos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (**4a-c**).
- Se realizó la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)(\text{HCCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\}]$ (**6**) y de los compuestos aromáticos $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (**7a** y **7b**) a partir de la reacción del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2))]$ (**5**) con el ligante 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**).
- Al no obtenerse a los compuestos aromáticos mixtos, se descartó que el precursor para la ciclotrimerización del ligante alquino fuera el compuesto trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{HCCC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2))]$ (**5**). Además con los ensayos realizados en atmósfera de CO se determinó que tampoco provienen de los compuestos **2a** o **2b**. Con lo anterior se comprobó que la formación de los compuestos orgánicos no proviene de ninguno de los posibles compuestos di- o trinucleares sintetizados.
- Se propone que la formación de los compuestos aromáticos **3a** y **3b** se debe a la ciclotrimerización del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**), que es promovida por la presencia de una especie intermediaria mononuclear $[\text{Ru}(\text{CO})_4]$, que se obtiene por la fragmentación del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ al formar a las especies dinucleares **2a** y **2b**.

- Se sintetizó al compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\{\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)(HCCC(CH}_3\text{)=CH}_2\text{)}\}]$ (**9**) el cual contiene una molécula de trifenilfosfina coordinada a su estructura y es análogo a los compuestos **4a-c**.
- De la reacción del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con los ligantes 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) y 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) se obtuvieron a los compuestos $[\text{Ru}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-HCCR})_2]$ {R= $\text{C=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2$ (**11**) y $\text{C(CH}_3\text{)=CH}_2$ (**12**)} respectivamente, los cuales se proponen son compuestos tetranucleares con geometría de mariposa que contienen en su estructura a dos moléculas del ligante sin dimerizar y coordinadas de manera simétrica a través del enlace triple.
- De la reacción del cúmulo $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**) con el ligante 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**) se obtuvieron a los compuestos isoméricos **13a** y **13b** de fórmula general $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_4(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}\{\mu_4\text{-}\eta^4\text{-(CH}_3\text{CH}_2\text{)CC-C(CH}_3\text{)=CH}_2\}]$ los cuales se proponen son compuestos tetranucleares con geometría de mariposa los cuales contienen al ligante coordinado a través tanto del triple como del doble enlace.
- La reactividad de los cúmulos metálicos carbonílicos con los ligantes alquino está influenciada por el tipo de activación que se utilice, ya que en el caso de la activación química los productos principales son especies de sustitución en los cuales un grupo CO es sustituido por una o más moléculas del alquino. Mientras tanto, al emplear la activación térmica los productos principales son aquellos en los que se observa la oligomerización del ligante alquino y puede presentar la fragmentación del cúmulo.
- De los estudios teóricos realizados, la función de Fukui(-) ayudó a explicar la reactividad de los ligantes enino **L1-L3** frente a los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) y $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ (**10**), y de acuerdo a los resultados obtenidos experimental y teóricamente se puede decir que los ligantes enino reaccionan de diferente forma bajo las mismas condiciones de reacción debido a sus diferentes características electrónicas y estéricas.

VI. Parte Experimental

VI.1 Instrumentación y Reactivos

Todas las reacciones descritas se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte empleando técnicas Schlenk, todo el material de vidrio utilizado, así como las cánulas se mantuvieron previamente en una estufa a 110 °C durante al menos 12 horas. El disolvente utilizado en cada reacción se evaporó a presión reducida empleando una línea doble de vacío/N₂.

Los disolventes utilizados fueron hexano, octano, diclorometano y acetonitrilo, los cuales se secaron y destilaron previamente como se describe en la literatura [64].

Los reactivos empleados se obtuvieron en Sigma-Aldrich y con excepción del (CH₃)₃NO y el [Ru₃(CO)₁₂] se utilizaron sin previa purificación. La purificación del (CH₃)₃NO se llevó a cabo como se describe a continuación: se disolvieron 4.90 g (0.065 mmol) de (CH₃)₃NO en 100 mL de DMF seca y se destiló a presión reducida hasta tener de 15-20 mL de disolvente, posteriormente se dejó a baño de hielo para la formación cristales blancos, el cual se lavó con DMF (3x10 mL), el disolvente se filtró y se trasvasó a un tubo Schlenk para llevarlo a sequedad con presión reducida y en baño de aceite a 100 °C.

Para la purificación del [Ru₃(CO)₁₂] se disolvieron 0.500 g (0.782 mmol) en 100 mL de CH₂Cl₂, la solución se percoló en una columna de sílica gel, empleando como eluyente CH₂Cl₂, y se evaporó a presión reducida, el sólido que se obtuvo se raspó y se trasvasó a un vial.

La purificación de los compuestos sintetizados se realizó mediante cromatografía en capa fina (ccf) de sílica. Todos los compuestos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas convencionales como espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masa (EM).

VI.2 Equipos

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX Perkin Elmer FT-IR system en película de CsI. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} se obtuvieron en

los equipos Varian y Bruker de 400 MHz empleando como disolvente CDCl_3 , todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Los espectros de masas de alta resolución HR-MS (ESI-TOF) fueron determinados en un espectrómetro HR-LC 1100/MSD TOF Agilent Technology equipment.

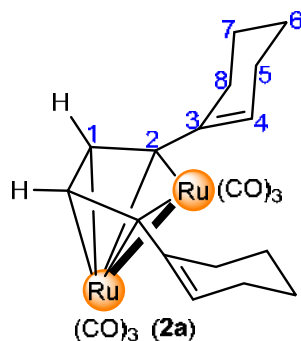
VI.3 Preparación de compuestos

VI.3.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCCC=CH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{)}_2]$ (**2a** y **2b**) y $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (**3a** y **3b**)

En un matraz bola de 100 mL con salida lateral provisto de un agitador magnético se adicionó 100 mg (0.156 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**1**) en 30 mL de hexano seco, y se agregó 0.1 mL (0.936 mmol) del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) y se colocó en baño ultrasónico durante 15 minutos, esto para asegurar una mayor mezcla del cúmulo con el ligante. Concluido el tiempo de mezclado, se colocó a reflujo durante 2 horas.

La mezcla de reacción se evaporó a presión reducida y se disolvió en 5 mL de CH_2Cl_2 seco, se soportó en sílica y se percoló en columna, usando hexano como eluyente. Se evaporó a vacío y se separó en ccf empleando hexano como disolvente de elusión, se obtuvo una primera fracción incolora correspondiente al compuesto orgánico $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (**3a**) con un rendimiento del 18.2 % y en la segunda fracción de color amarilla se encontraron a los compuestos isoméricos **2a** y **2b** en un rendimiento del 33.0% (30 mg) y en una tercera fracción se observó la presencia del compuesto isomérico $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (**3b**) en un 12.1 %.

Datos espectroscópicos del compuesto **2a**.

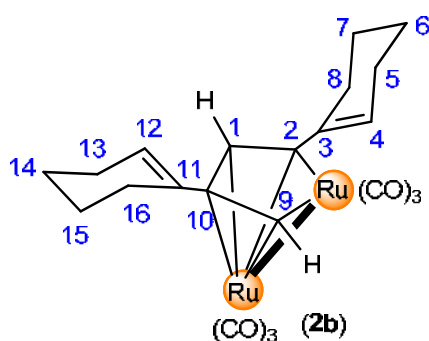


RMN ^1H de 2a, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 6.71 (2H, s, H^1), 5.98 (2H, dt, $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 3.85$, 2.28 Hz, H^4), 2.13 (4H, m, H^5), 2.09 (4H, m, H^8), 2.08 (4H, m, H^7), 1.65 (4H, m, H^6).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2a, CDCl_3 , 100 MHz, δ (ppm): 197.8 (3C, CO), 195.9 (2C, CO), 195.3 (1C, CO), 141.0 (2C, C^2), 136.2 (2C, C^1), 134.9 (2C, C^3), 130.1 (2C, C^4), 30.9 (2C, C^8), 26.1 (2C, C^5), 23.2 (2C, C^7), 22.0 (2C, C^6).

IR CO's de 2a (Csl) ν (cm^{-1}): 2077 (f), 2044 (f, a), 2004 (f, a), 1984 (f, a).

Datos espectroscópicos del compuesto 2b.



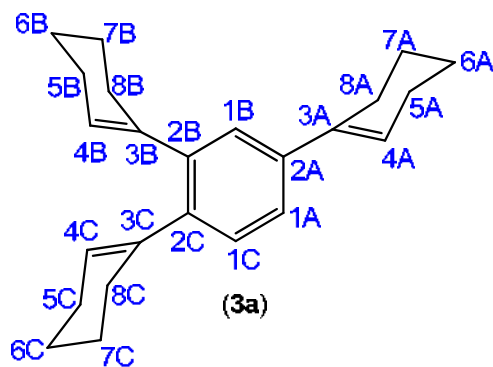
RMN ^1H de 2b, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 7.01 (1H, d, $^4J_{\text{H}^9\text{H}^1} = 2.82$ Hz, H^9), 6.41 (1H, d, $^4J_{\text{H}^1\text{H}^9} = 2.82$ Hz, H^1), 6.28 (1H, tt, $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 3.70$, 1.38 Hz, H^{12}), 5.65 (1H, td, $^3J_{\text{H}^1\text{H}^4} = 3.82$, 1.93 Hz, H^4), 2.14 (2H, m, H^{13}), 2.12 (2H, m, H^5), 2.08 (2H, m, H^8), 2.03 (2H, m, H^{16}), 1.66 (2H, m, H^{15}), 1.63 (2H, m, H^6), 1.61 (2H, m, H^7), 1.60 (2H, m, H^{14}).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2b, CDCl_3 , 100 MHz, δ (ppm): 197.5 (3C, CO), 196.5 (1C, CO), 196.4 (1C, CO), 195.9 (1C, CO), 181.2 (1C, C^2), 145.0 (1C, C^{11}), 137.8 (1C, C^9), 133.0 (1C, C^3), 131.0 (1C, C^{10}), 127.3 (1C, C^4), 127.2 (1C, C^{12}), 102.0 (1C, C^1), 31.8 (1C, C^5), 27.8 (1C, C^{13}), 25.9 (1C, C^{10}), 25.8 (1C, C^{16}), 23.3 (1C, C^7), 22.8 (1C, C^{15}), 22.3 (1C, C^6), 22.2 (1C, C^{14}).

IR CO's de 2a-2b (Csl) ν (cm^{-1}): 2077 (f), 2043 (f, a), 2002 (f, a), 1983 (f, a), 1970 (f,a).

HR-MS(ESI-TOF) 2a-2b: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Ru}_2$. Peso calculado: 582.534 uma. Peso experimental: 582.941 uma. Error (ppm): 0.407.

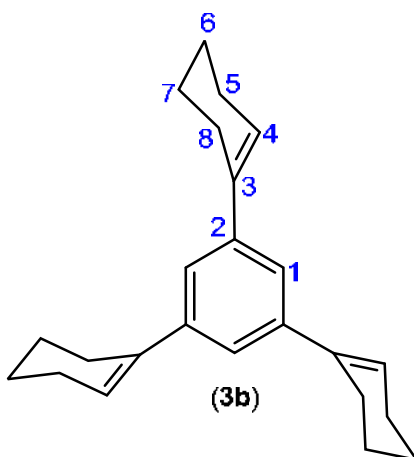
Datos espectroscópicos del compuesto 3a.



RMN ^1H de 3a, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 7.19 (1H, dd, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.00, 2.00$ Hz, $\text{H}^{1\text{A}}$), 7.13 (1H, d, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 2.00$ Hz, $\text{H}^{1\text{B}}$), 7.05 (1H, d, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.00$ Hz, $\text{H}^{1\text{C}}$), 6.11 (1H, ddd, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 5.50, 3.70, 1.50$ Hz, $\text{H}^{4\text{A}}$), 5.66 (2H, m, $\text{H}^{4\text{B}}, \text{H}^{4\text{C}}$), 2.41 (2H, dtd, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.2, 4.2, 2.2$ Hz, $\text{H}^{8\text{A}}$), 2.22 (4H, m, $\text{H}^{8\text{B}}, \text{H}^{8\text{C}}$), 2.19 (2H, m, $\text{H}^{5\text{A}}$), 2.13 (4H, m, $\text{H}^{5\text{B}}, \text{H}^{5\text{C}}$), 1.76 (2H, m, $\text{H}^{7\text{A}}$), 1.69 (4H, m, $\text{H}^{7\text{B}}, \text{H}^{7\text{C}}$), 1.66 (2H, m, $\text{H}^{6\text{A}}$), 1.64 (4H, m, $\text{H}^{6\text{B}}, \text{H}^{6\text{C}}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 3a, CDCl_3 , 100 MHz, δ (ppm): 142.4 (1C, $\text{C}^{3\text{C}}$), 141.0 (1C, $\text{C}^{3\text{B}}$), 140.6 (1C, $\text{C}^{2\text{A}}$), 139.8 (1C, $\text{C}^{2\text{B}}$), 139.1 (1C, $\text{C}^{2\text{C}}$), 136.3 (1C, $\text{C}^{3\text{A}}$), 128.4 (1C, $\text{C}^{1\text{C}}$), 125.8 (1C, $\text{C}^{4\text{B}}$), 125.7 (1C, $\text{C}^{4\text{C}}$), 125.3 (1C, $\text{C}^{1\text{B}}$), 124.2 (1C, $\text{C}^{4\text{A}}$), 122.8 (1C, $\text{C}^{1\text{A}}$), 29.6 (1C, $\text{C}^{8\text{B}}$), 29.5 (1C, $\text{C}^{8\text{C}}$), 27.3 (1C, $\text{C}^{8\text{A}}$), 25.9 (1C, $\text{C}^{5\text{A}}$), 25.8 (1C, $\text{C}^{5\text{B}}$), 25.7 (1C, $\text{C}^{5\text{C}}$), 23.3 (2C, $\text{C}^{7\text{B}}, \text{C}^{7\text{C}}$), 23.1 (1C, $\text{C}^{7\text{A}}$), 22.2 (3C, $\text{C}^{6\text{A}}, \text{C}^{6\text{B}}, \text{C}^{6\text{C}}$).

Datos espectroscópicos del compuesto 3b.



RMN ^1H de 3b, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 7.23 (3H, s, H^1), 6.09 (3H, dt, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 3.92, 2.20$ Hz, H^4), 2.42 (6H, dq, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 6.15, 2.24$ Hz, H^8), 2.20 (6H, ddt, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 8.33,$

5.87, 2.42 Hz, H⁵), 1.77 (6H, ddt, $^3J_{H-^1H} = 8.43, 6.04, 2.46$ Hz, H⁷), 1.66 (6H, ddt, $^3J_{H-^1H} = 8.40, 6.00, 2.53$ Hz, H⁶).

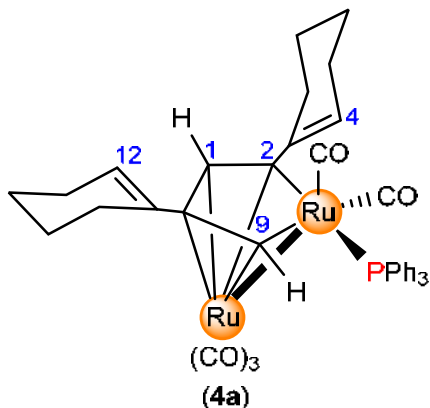
RMN $^{13}C\{^1H\}$ de **3b**, CDCl₃, 100 MHz, δ (ppm): 142.8 (3C, C³), 137.4 (3C, C²), 124.7 (3C, C⁴), 120.6 (3C, C¹), 27.9 (3C, C⁸), 26.0 (3C, C⁵), 23.3 (3C, C⁷), 22.4 (3C, C⁶).

HR-MS(ESI-TOF) **3a-3b**: C₂₄H₃₀. Peso calculado: 318.501 uma. Peso experimental: 317.227 uma. Error (ppm): 1.274.

VI.3.2 Síntesis de los compuestos $[Ru_2(CO)_5(PPh_3)(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$
(**4a-4c**)

En un tubo Schlenck se disolvió 30.0 mg (0.0515 mmol) del compuesto $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**2a** y **2b**) y 13.5 mg (0.0515 mmol) de trifenilfosfina en 5 mL de CH₂Cl₂ seco. Se adaptó un embudo de adición con 2.0 mg (0.0266 mmol) de óxido de trimetilamina disuelto en 5 mL de CH₂Cl₂ y se adicionó gota a gota durante 45 minutos a temperatura ambiente. Una vez concluido el tiempo de adición se dejó en agitación durante 1 hora más a temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración de amarillo tenue a amarillo fuerte. Se separó empleando ccf obteniéndose 4 fracciones. La primera fracción incolora contenía restos del compuesto C₂₄H₃₀ (**3a**), la segunda fracción de color amarilla contenía al compuesto $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**2a**), la tercera fracción contenía la mezcla de isómeros de fórmula $[Ru_2(CO)_5(PPh_3)(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ correspondiente a los compuestos **4a**, **4b** y **4c** los cuales se obtienen en bajo rendimiento y no es posible separarlos empleando técnicas convencionales.

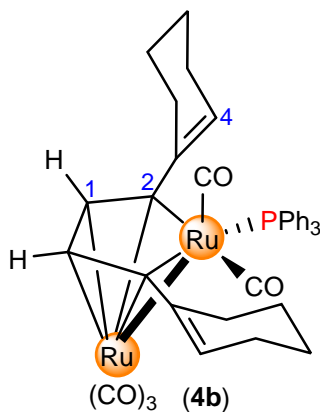
Datos espectroscópicos de **4a**



RMN ¹H de 4a, CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm): 6.32 (1H, t, ³J_{H-¹H} = 2.90 Hz, H⁹), 6.20 (1H, d, ³J_{H-¹H} = 2.80 Hz, H¹), 5.58 (1H, m, H⁴), 5.55 (1H, m, H¹²).

RMN ³¹P{¹H} de 4a, CDCl₃, 161.92 MHz, δ (ppm): 46.2 (1P, S)

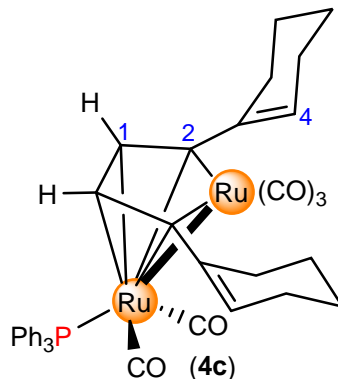
Datos espectroscópicos de **4b**



RMN ¹H de 4b, CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm): 6.16 (2H, s, H¹), 5.35 (2H, dd, ³J_{H-¹H} = 3.05, 4.46 Hz, H⁴).

RMN ³¹P{¹H} de 4b, CDCl₃, 161.92 MHz, δ (ppm): 54.1 (1P, S)

Datos espectroscópicos de **4c**



RMN ^1H de 4c, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 5.98 (2H, m, H^4), 5.00 (2H, d, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.73$ Hz, H^1).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 4c, CDCl_3 , 161.92 MHz, δ (ppm): 41.1 (1P, S)

IR CO's de 4a-4c (Csl) ν (cm^{-1}): 2076 (d), 2051 (f, a), 2035 (f), 2002 (f, a), 1982 (f, a), 1959 (f, a).

HR-MS(ESI-TOF) 4a-4c: $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{PRu}_2$. Peso calculado: 816.8141 uma. Peso experimental: 819.0412 uma. Error (ppm): 0.5515.

VI.3.3 Reactividad del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1) con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1) en presencia de atmósfera de CO

En un tubo Schlenk provisto de una bala de agitación, se disolvió 50.0 mg (0.078 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1) en 15.0 mL de hexano seco, y se agregó 0.05 mL (0.468 mmol) del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (L1), se colocó en baño de nitrógeno líquido/acetona para alcanzar una temperatura aproximada a los -70 °C, a esta temperatura se burbujeó CO durante 30 segundos, se cerró el tubo, se retiró del baño frío y se dejó a que alcanzara la temperatura ambiente para colocarlo a reflujo durante 2 horas. Se observó un cambio de coloración de amarillo a rojo, se evaporó a presión reducida y se separó en ccf empleando hexano como disolvente de elución. El estudio de RMN de ^1H mostró que los compuestos obtenidos son $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2\text{-HCCC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2)_2]$ (2a) y (2b) y el compuesto orgánico $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ (3) descritos anteriormente.

VI.3.4 Reactividad del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) con los compuestos $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**2a**) y (**2b**) en presencia de atmósfera de CO

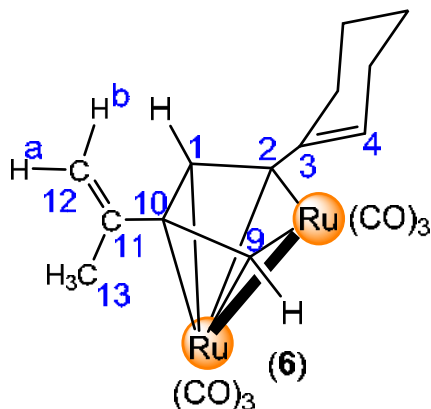
En un tubo Schlenk provisto de una bala de agitación, se disolvió 30.0 mg (0.0515 mmol) de los compuestos **2a** y **2b** en 15.0 mL de hexano seco, y se agregó 0.04 mL (0.374 mmol) del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**), se colocó en baño de nitrógeno líquido/acetona para alcanzar una temperatura aproximada a los -70 °C, a esta temperatura se burbujeó CO durante 30 segundos, se selló, se retiró del baño frío y se dejó a que alcanzara la temperatura ambiente para colocarlo a reflujo durante 2 horas. Se observó un cambio de coloración de amarillo tenue a amarillo fuerte, se evaporó a presión reducida y se separó en ccf empleando hexano como disolvente de elución. El estudio de RMN de 1H mostró que $[Ru_2(CO)_6(\mu-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**2a**) y (**2b**) no reaccionaron; sin embargo, el espectro previo a la reacción muestra trazas del compuesto $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu^3-\eta^2-(\perp)-HCCC=CH(CH_2)_3-CH_2)]$ (**8**), las cuales no se observan al finalizar la reacción, pero si se observa la aparición del compuesto orgánico $C_{24}H_{30}$ (**3**).

VI.3.5 Síntesis del compuesto $[Ru_2(CO)_6\{\mu_2-\eta^2-(HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)(HCCC(CH_3)=CH_2)\}]$ (**6**)

En un primer paso, se realiza la síntesis del compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu-CO)(\mu^3-\eta^2-(//)-HCCC=CH(CH_2)_3-CH_2)]$ (**5**), el cual ya está descrito en la literatura ^[62]. Una vez sintetizado este compuesto se le adicionó 88.0 μ L (0.470 mmol) del ligante 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) y se colocó a reflujo de hexano durante 2 horas. Se percoló en columna de sílica y se empleó hexano como disolvente de elución. Posteriormente se concentró a vacío y se separa empleando ccf usando una mezcla hexano:CH₂Cl₂ 80:20 como eluyente. En la primera fracción incolora se obtiene la mezcla de los compuestos isoméricos $C_{15}H_{18}$ **7a** y **7b** en una relación 40:60 con un rendimiento del 25.3%, en la segunda fracción de color amarillo se encuentra el compuesto **6** con un rendimiento del 26.4% el cual fue obtenido mediante RMN de 1H , ya que se encuentra en mezcla con el compuesto $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu^3-\eta^2-(\perp)-CCC=CH(CH_2)_3-CH_2)]$ (**8**) previamente reportado ^[62]. La purificación de este compuesto para retirar al

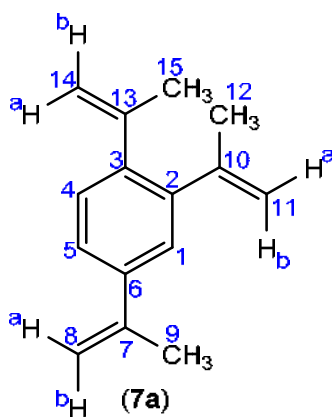
compuesto perpendicular no fue posible mediante técnicas convencionales, por lo que solo se caracterizó con RMN de ^1H .

Datos espectroscópicos del compuesto 6.



RMN ^1H de 6, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 7.21 (1H, d, $^4J_{\text{H}-^1\text{H}} = 2.70$ Hz, H^9), 6.45 (1H, d, $^4J_{\text{H}-^1\text{H}} = 2.70$ Hz, H^1), 5.66 (1H, m, H^4), 5.47 (1H, s, $\text{H}^{12\text{b}}$), 5.07 (1H, s, $\text{H}^{12\text{a}}$), 1.95 (3H, s, H^{13}).

Datos espectroscópicos de los compuestos 7a.

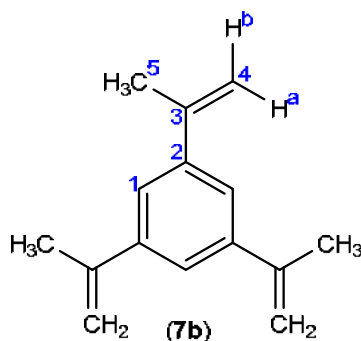


RMN ^1H de 7a, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 7.32 (1H, dd, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.96, 2.01$ Hz, H^5), 7.28 (1H, d, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 1.91$ Hz, H^1), 7.15 (1H, d, $^3J_{\text{H}-^1\text{H}} = 7.96$ Hz, H^4), 5.37 (1H, m, $\text{H}^{11\text{a}}$), 5.37 (1H, m, $\text{H}^{14\text{a}}$), 5.11 (2H, m, $\text{H}^{11\text{b}}$), 5.07 (1H, m, $\text{H}^{14\text{b}}$), 5.07 (1H, m, $\text{H}^{8\text{a}}$), 5.01 (1H, m, $\text{H}^{8\text{b}}$), 2.18 (3H, m, H^{12}), 2.15 (3H, m, H^{15}), 2.06 (3H, m, H^9).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 7a, CDCl_3 , 100 MHz, δ (ppm): 146.8 (1C, C^{10}), 146.1 (1C, C^{13}), 143.0 (1C, C^7), 141.5 (1C, C^2), 141.0 (1C, C^6), 139.1 (1C, C^3), 128.6 (1C, C^4), 125.9

(1C, C¹), 124.1 (1C, C⁵), 115.3 (1C, C⁸), 112.9 (1C, C¹⁴), 112.4 (1C, C¹¹), 24.0 (1C, C⁹), 22.2 (1C, C¹²), 21.9 (1C, C¹⁵).

Datos espectroscópicos de los compuestos 7b.



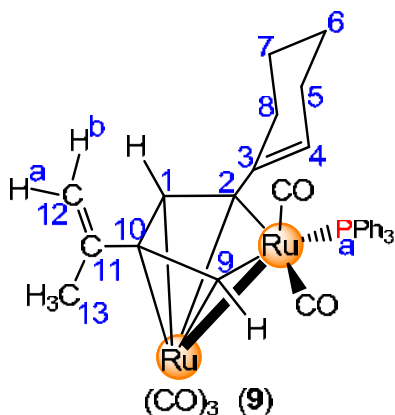
RMN ¹H de 7a, CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm): 7.37 (3H, s, H¹), 5.11 (3H, m, H^{4a}), 5.01 (3H, m, H^{4b}), 2.06 (9H, m, H⁵).

RMN ¹³C{¹H} de 7a, CDCl₃, 100 MHz, δ (ppm): 143.8 (3C, C³), 141.8 (3C, C²), 122.3 (3C, C¹), 115.3 (3C, C⁴), 23.9 (3C, C⁵).

VI.3.6 Síntesis del compuesto [Ru₂(CO)₅(PPh₃)₂]{μ₂-η²-(HCCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)(HCCC(CH₃)=CH₂)} (**9**). En un matraz bola de 100 mL provisto de una salida lateral se disolvió 35.0 mg 0.0435 mmol) del compuesto [Ru₂(CO)₆{μ₂-η²-(HCCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)(HCCC(CH₃)=CH₂)} (**6**) en 7.0 mL de CH₂Cl₂ seco y se agregó 13.7 mg (0.0520 mmol) de trifenilfosfina, se adaptó un embudo de adición que contenía 3.2 mg (0.0435 mmol) de óxido de trimetilamina disueltos en 5.0 mL de CH₂Cl₂ seco y se adiciona gota a gota durante 30 minutos a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de adición se observó una solución de amarillo intenso, se concentró a vacío y se percoló en columna de sílica para retirar el exceso del óxido. Se separó por ccf empleando una mezcla 80:20 hexano:CH₂Cl₂, se obtuvieron 4 fracciones.

La primera de color amarillo contiene al compuesto [Ru₂(CO)₅(PPh₃)₂]{μ₂-η²-(HCCC=CH-(CH₂)₃-CH₂)(HCCC(CH₃)=CH₂)} (**9**) con un rendimiento del 16.8 %, la segunda y tercera fracción no contienen restos del fragmento orgánico y la cuarta fracción contiene al compuesto [(μ-H)Ru₃(CO)₈(PPh₃)₂](μ³-η²-(⊥)-HCCC=CH(CH₂)₃-CH₂)] el cual ya se encuentra reportado en la literatura [62].

Datos espectroscópicos del compuesto **9**.



RMN ¹H de **9**, CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm): 7.36 (15 H, m, H^{Ph's}), 6.66 (1H, t, $^4J^{1_H-1_H} = 2.80$ Hz, H⁹), 6.18 (1H, d, $^4J^{1_H-1_H} = 2.64$ Hz, H¹), 5.53 (1H, m, H⁴), 4.87 (1H, s, H^{12b}), 4.62 (1H, s, H^{12a}), 1.69 (3H, s, H¹³), 2.08 (2H, m, H⁵), 2.05 (2H, m, H⁸), 1.69 (2H, m, H⁷), 1.61 (2H, m, H⁶).

RMN ³¹P{¹H} de **9**, CDCl₃, 161 MHz, δ (ppm): 44.8 (1P, s, P^a).

IR CO's de 9 (Csl) ν (cm⁻¹): 2052 (f, a), 2001 (f, a), 1986 (f), 1964 (f).

HR-MS(ESI-TOF) 9: C₃₆H₃₂O₅PRu₂. Peso calculado: 776.7499 uma. Peso experimental: 779.0069 uma. Error (ppm): -0.3456.

VI.3.7 Síntesis del cúmulo $[(\mu-H)_4Ru_4(CO)_{12}]$ (**10**).

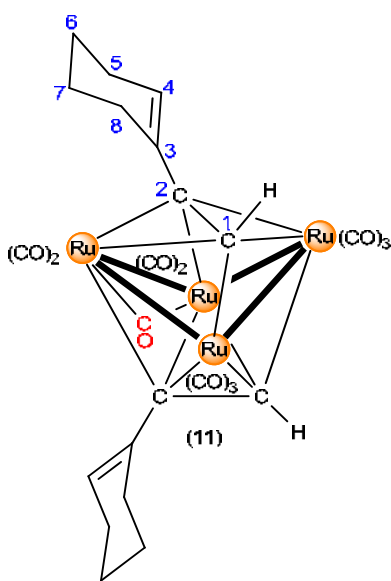
En un matraz bola de 100 mL con salida lateral se colocó 150.0 mg (0.235 mmol) del cúmulo $[Ru_3(CO)_{12}]$ y se disolvió en 40.0 mL de octano seco, se le adaptó un sistema de reflujo y se aumentó poco a poco la temperatura para ayudar a que el cúmulo se disuelva. Una vez que el cúmulo comienza a disolverse (cuando la temperatura del baño de aceite se encuentra entre los 60-65°C) se le coloca el flujo de H₂ con ayuda de una jeringa y un globo, asegurándose de que la aguja de la jeringa se introduce en la solución y se comienza un burbujeo constante. Una vez iniciado el burbujeo se aumenta la temperatura poco a poco hasta llevarla a reflujo durante 1 hora asegurándose que no se detenga el flujo de H₂, se observa que la solución pasa de anaranjada a café amarillenta (claro), es importante que mantenga esa coloración, ya que, si se torna más oscuro o se hace negra el rendimiento baja

considerablemente. Una vez pasado el tiempo de reacción se evaporó en la línea de vacío. El sólido obtenido se redissuelve en 5 mL de CH₂Cl₂ seco y se soportó en sílica y se percoló en columna usando hexano como disolvente de elución, obteniéndose una sola fracción de color amarilla, con el 94.5% de rendimiento (171.8 mg).

VI.3.8 Síntesis del compuesto $[Ru_4(CO)_9(\mu-CO)(\mu^4-\eta^2-HCCC=CH-(CH_2)_3-CH_2)_2]$ (**11**)

En un matraz bola de 100 mL con salida lateral provisto de un agitador magnético se adicionaron 50.0 mg (0.064 mmol) del cúmulo $[(\mu-H)_4Ru_4(CO)_{12}]$ (**10**) y se disolvió en 10.0 mL de CH₂Cl₂ seco, se adicionaron 45.0 μ L (0.387 mmol) del ligante 1-etinilciclohex-1-eno (**L1**) y se colocó en baño de hielo y sal. Se le adaptó un embudo de adición el cual contiene 2.1 mg (0.032 mmol) de óxido de trimetilamina disuelto en 7 mL de acetonitrilo y se adicionó lentamente por un lapso de 30 minutos. Finalizado el tiempo de reacción se dejó en agitación durante 15 minutos más a temperatura ambiente. Se percoló en columna de sílica para retirar el exceso de óxido, la solución obtenida se concentró y se separó empleando ccf de sílica usando hexano como eluyente. Se obtienen 3 fracciones amarillas, identificando en la tercera fracción donde se encuentra el compuesto **11** con un rendimiento del 13.0% (4.6 mg).

Datos espectroscópicos del compuesto 11.



RMN ¹H de **11**, CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm): 6.03 (2H, t, $^3J_{H-H} = 4.03$ Hz, H⁴), 3.98 (2H,

s, H¹), 2.06 (4H, m, H⁵), 1.71 (4H, m, H⁸), 1.60 (4H, m, H⁷), 1.40 (4H, m, H⁶).

RMN ¹³C{¹H} de **11**, CDCl₃, 100 MHz, δ (ppm): 199.4 (11C, CO's), 177.9 (2C, C²), 146.1 (2C, C³), 133.0 (2C, C⁴), 93.0 (2C, C¹), 32.1 (2C, C⁸), 26.2 (2C, C⁵), 23.1 (2C, C⁷), 21.8 (2C, C⁶).

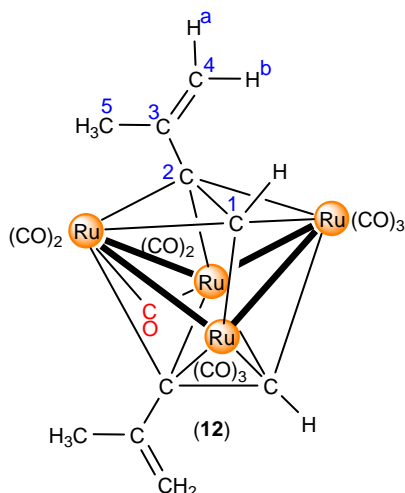
IR CO's de 11 (Csl) v (cm⁻¹): 2087 (m), 2058 (f), 2030 (f,a), 2005 (f,a), 1966 (f), **1819** (a).

HR-MS(ESI-TOF) 11: C₁₈H₁₂O₈Ru₄. Peso calculado: 885.716 uma. Peso experimental: 886.714 uma. Error (ppm): 1.009.

*VI.3.9 Síntesis del compuesto [Ru₄(CO)₉(μ-CO)(μ⁴-η²-CH₂=C(CH₃)CCH)₂] (**12**)*

En un matraz bola de 100 mL con salida lateral provisto de un agitador magnético se adicionaron 50.0 mg (0.064 mmol) de [(μ-H)₄Ru₄(CO)₁₂] (**10**) y se disolvió en 10.0 mL de CH₂Cl₂ seco, se adicionó 36.0 μL (0.387 mmol) del ligante 2-metil-1-buten-3-ino (**L2**) y se colocó en baño de hielo y sal. Se le adaptó un embudo de adición que contenía 2.1 mg (0.032 mmol) de óxido de trimetilamina disueltos en 7.0 mL de acetonitrilo y se adicionaron lentamente por un lapso de 30 minutos. Finalizado el tiempo de reacción se dejó en agitación durante 15 minutos más a temperatura ambiente, y se percoló en columna de sílica para retirar el exceso de óxido, la solución obtenida se concentró y se separó empleando ccf de sílica usando hexano como eluyente. Se obtuvieron 3 fracciones amarillas, siendo en la tercera fracción donde se encuentra el compuesto **12** con un rendimiento del 12.0% (5.2 mg).

Datos espectroscópicos del compuesto 12.



RMN ¹H de **12**, CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm): 5.12 (2H, s, H^{4a}), 4.93 (2H, s, H^{4b}), 4.27 (2H, s, H¹), 1.61 (6H, s, H⁵).

RMN ¹³C{¹H} de **12**, CDCl₃, 100 MHz, δ (ppm): 199.1 (11C, CO's), 168.0 (2C, C²), 152.1 (2C, C³), 119.3 (2C, C⁴), 101.5 (2C, C¹), 25.7 (2C, C⁵).

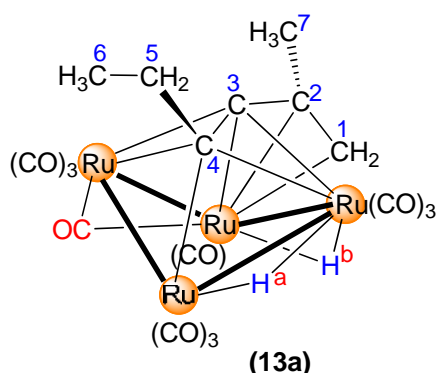
IR CO's de 12 (Csl) ν (cm⁻¹): 2087 (m), 2058 (f), 2030 (f,a), 2005 (f,a), 1966 (f), **1821** (a).

*VI.3.10 Síntesis de los compuestos [(μ-H)₂Ru₄(CO)₁₀(μ-CO)(μ⁴-η²-CH₃CH₂CCC(CH₃)=CH₂)] (**13a**) y (**13b**)*

En un matraz bola de 100 mL con salida lateral provisto de un agitador magnético se adicionaron 40.0 mg (0.052 mmol) de [(μ-H)₄Ru₄(CO)₁₂] (**10**) y se disuelven en 10 mL de CH₂Cl₂ seco, se adicionaron 40.0 μL (0.314 mmol) del ligante 2-metil-1-hexen-3-ino (**L3**) y se colocó en baño de hielo y sal. Se le adaptó un embudo de adición el cual contenía 8.0 mg (0.105 mmol) de óxido de trimetilamina disueltos en 5 mL de CH₂Cl₂ y se adicionó lentamente por un lapso de 10 minutos. Se observó un cambio de coloración en la solución, la cual pasa de amarilla a anaranjada. Pasado el tiempo de reacción, se retiró del baño de hielo y se dejó 10 minutos más a temperatura ambiente. Posteriormente se percoló en sílica para retirar el exceso de óxido, la solución se concentró a vacío y se separó en ccf empleando una mezcla hexano:CH₂Cl₂ 80:20 obteniendo 4 fracciones. La fracción 1 corresponde al cúmulo

10 que no reaccionó, la fracción 2 no contiene fragmentos de ligante, la fracción 3 de color anaranjada contiene a los compuestos **13a** y **13b** en un 12.5% de rendimiento (5.3 mg) y finalmente la fracción 4 de color morado no presentaba fragmento orgánico.

Datos espectroscópicos del compuesto 13a.



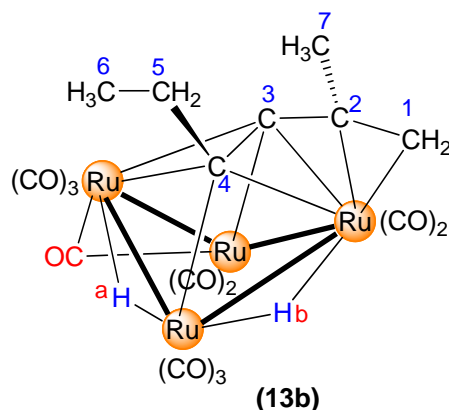
RMN ^1H de **13a**, CDCl_3 , 400 MHz, δ (ppm): 4.08 (2H, m, H^5), 2.40 (3H, d, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.01$ Hz, H^6), 1.99 (3H, t, $^4J_{\text{H}-\text{H}} = 11.13$ Hz, H^7), 0.80 (2H, d, $^4J_{\text{H}-\text{H}} = 11.15$ Hz, H^1), -21.94 (1H, d, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 2.7$ Hz, H^a), -21.98 (1H, d, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 2.7$ Hz, H^b).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **13a**, CDCl_3 , 100 MHz, δ (ppm): 93.0 (1C, Cq), 92.0 (1C, Cq), 74.5 (1C, Cq), 70.7 (1C, C^7), 68.5 (1C, C^5), 62.0 (1C, C^1), 24.5 (1C, C^6).

IR CO's de 13a-13b (Csl) ν (cm^{-1}): 2082 (a), 2055 (f,a), 2017 (f,a), 2006 (f,a), **1829** (a).

HR-MS(ESI-TOF) 13a-13b: $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Ru}_4$. Peso calculado: 808.5628 uma. Peso experimental: 808.6655 uma. Error (ppm): 0.1027.

Datos espectroscópicos del compuesto **13b**.



RMN ¹H de **13b**, CDCl₃, 400 MHz, δ (ppm): 3.04 (2H, m, H⁵), 2.34 (3H, d, ³J_{H-¹H} = 6.19 Hz, H⁶), 1.42 (3H, t, ⁴J_{H-¹H} = 11.20 Hz, H⁷), 1.10 (2H, d, ⁴J_{H-¹H} = 11.50 Hz, H¹), -22.17 (1H, d, ²J_{H-¹H} = 2.5 Hz, H^a), -22.32 (1H, d, ²J_{H-¹H} = 2.5 Hz, H^b).

RMN ¹³C{¹H} de **13b**, CDCl₃, 100 MHz, δ (ppm): 91.9 (1C, C_q), 89.1 (1C, C_q), 76.3 (1C, C¹), 74.2 (1C, C_q), 60.1 (1C, C⁷), 53.1 (1C, C⁵), 24.5 (1C, C⁶).

IR CO's de 13a-13b (Csl) ν (cm⁻¹): 2082 (a), 2055 (f,a), 2017 (f,a), 2006 (f,a), **1829** (a).

HR-MS(ESI-TOF) 13a-13b: C₁₈H₁₂O₁₁Ru₄. Peso calculado: 808.5628 uma. Peso experimental: 808.6655 uma. Error (ppm): 0.1027.

VI.4 Procedimiento computacional

Todos los cálculos fueron realizados en el paquete Gaussian 09 [65]. Se empleó el método de teoría de funcionales de la densidad (DFT), específicamente para todos los átomos se usó el funcional de correlación de intercambio B3LYP [66] y la base 6-311++G**. La optimización de geometría y los cálculos de frecuencia se realizaron para identificar el mínimo local de acuerdo al número de frecuencias imaginarias (NIMAG=cero).

VII. Referencias

- [1] Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.; *Inorganic Chemistry*. New York, EUA: Harper and Row. **1983**, pp. 855.
- [2] Shriver, D.; Kaez, H.; Adams, R.; *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. New York, EUA: VCH Publisher. **1990**, pp. 33, 63, 75, 105.
- [3] Mingos, M.; Wales, D.; *Introduction to Cluster Chemistry*. New York, EUA: Prentice-Hall Inc. Publisher. **1990**, pp. 17-32.
- [4] Miessler, G.; Tarr, D.; *Inorganic Chemistry*. EUA: Prentice Hall, Inc. **1998**, pp. 435-438.
- [5] Cotton, F.; Wilkinson, G.; *Química Inorgánica Avanzada*. México: Limusa. **1999**, pp. 1269.
- [6] Crabtree, R.; *The Organometallics Chemistry of the Transitions Metals*. New Jersey, EUA : John Wiley & Sons. **2005**.
- [7] Raithby, P.; Rosales, M.; *Adv. in Inorg. Chem. And Radiochem.*; Ed. Academic Press, **1985**, pp. 194-196.
- [8] Bodensieck, U.; Hoferkamp, L.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G.; *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1993**, 127-133.
- [9] Shen, J-K.; Shi, Y-L.; Gao, Y-C.; Shi, Q-Z.; Basolo, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2414-2418.
- [10] Austruc, D.; *Química Organometálica*. Barcelona, España: Reverté S.A.; **2003**, pp. 13-29, 46, 373-380.
- [11] S. Dutta, B.R.; Jagirdar, M.; *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 548.
- [12] Collman, J.; *Principles and applications of organotransition metal chemistry*. EUA: University science books. **1976**, pp. 36-39, 66-70, 80-85, 110, 739.
- [13] Yasuda, H.; Nakamura, A.; *Rev. Chem. Inter.* **1986**, 6, 365-389.
- [14] Sappa, E.; *J. Cluster Sci.*; **1994**, 5, 211-215.

-
-
- [15] Deeming, A. J.; Hasso, S.; Underhill, M.; *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, C53-C55.
- [16] Jackson, W. G.; Johnson, B. F.; Kelland, J. W.; Lewis, J.; Schorpp, K. T.; *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, C27-C30.
- [17] Ermer, S.; Karpelus, R.; Miura, S.; Rosenberg, E.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 81-90.
- [18] Carty, A. J.; Maclaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; *J. Organomet. Chem.* **1981**, 204, C27-C32.
- [19] Fox, J. R.; Gladfelter, W. L.; Geofroy, G.J.; Tavanaiepour, I.; Day, V. W.; *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3230-3237.
- [20] Granozzi, G.; Tondello, E.; Casarin, M.; Aime, S.; Osella, D.; *Organometallics*, **1983**, 2, 430-432.
- [21] Foulds, G. A.; Johnson, B. F.; Lewis, J.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 147-153.
- [22] Osella, D.; Gobetto, R.; Montangero, P.; *Organometallics*, **1986**, 5, 1247-1253.
- [23] Nucciarone, D.; Maclaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; *Organometallics*, **1988**, 7, 106, 117.
- [24] Aime, S.; Gobetto, R.; Milone, L.; Osella, D.; Violano, L.; *Organometallics*, **1991**, 10, 2854-2856.
- [25] Gervasio, G.; Marabello, D.; Sappa, E.; Secco, A.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1594-1599.
- [26] Gervasio, G.; Marabello, D.; Sappa, E.; Secco, A.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3730-3736.
- [27] Delgado, E.; Hernández, E.; Menacho, M.; Muñoz, R.; *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, 9, 139-142.

-
-
- [28] Bertolotti, F.; Gervasio, G.; Marabello, D.; Sappa, E.; Secco, A.; *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2673-2678.
- [29] González-López, V.; Leyva, M. A.; Rosales-Hoz, M. J.; *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5401.
- [30] Mathur, P.; Rai, D. K.; Joshi, R. K.; Jha, B.; Mobin, S. M.; *Organometallics*, **2014**, 33 (14), 3857-38-66.
- [31] Yang, J.; Zhang, W.; Zhang, G.; Gao, Z.; *J. Organomet. Chem.* **2015**, 799-800, 166-177.
- [32] Smith, A.; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Reino Unido: Pergamon Press. **1995**, Vol. 7, Cap. 13, pp. 799-802.
- [33] Aime, S.; Milone, L.; Osella, D.; Valle, M.; *J. Chem. Res.* **1978**, 77.
- [34] Rosenbgerg, E.; Milone, L.; Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Manotti, A. M.; *Dalton Trans.* **1981**, 2023.
- [35] Sappa, E.; Manotti, A. M.; Tiripicchio, A.; *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 42, 255-261.
- [36] Sappa, E.; Gervasio, G.; Manotti, A. M.; Tiripicchio, A.; *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 68, 171-178.
- [37] Koridze, A. A.; Zdanovich, V. I.; Dolgushin, A. I.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Petrovskii, P. V.; *Russ. Chem. Bull.* **1994**, 43 (11), 1937-1938.
- [38] Koridze, A. A.; Zdanovich, V. I.; Dolgushin, A. I.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Petrovskii, P. V.; *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45 (5), 1200-1206.
- [39] Gervasio, G.; Marabello, D.; Sappa, E.; Secco, A.; *J. Cluster Sci.*; **2007**, 18 (1), 67-85.
- [40] Öztürk, B. Ö.; Karabulut, S.; Imamoglu, Y.; *Appl. Catal. A. Gen.* **2012**, 433-434, 214-222.
- [41] Xu, L.; Li, S.; Jian, L.; Zhang, G.; Zhang, W.; Gao, Z.; *RSC Adv.* **2018**, 8, 4354.

-
-
- [42] Johnson, B.; Johnston, R. D.; Lewis, J.; Robinson, B. H.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc.* **1968**, (A), 2856-2859.
- [43] Knox, S. A.; Koepke, J. W.; Andrews, M. A.; Kaesz, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97:14, 3942-3947.
- [44] Cabeza, J. A.; del Río, I.; Gracia-Granada, S.; Moreno, M.; Riera, V.; Rosales-Hoz, M. J.; Suárez, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2899-2906.
- [45] Blohm, M. L.; Gladfelter, W. L.; *Organomet. Comm.* **1986**, 5, 1049-1051.
- [46] Lunniss, J.; Maclaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; *Organomet. Comm.* **1985**, 4, 2068-2071.
- [47] Daran, J. C.; Jeannin, Y.; Kristiansson, O.; *Organometallics*, **1985**, 4, 1882-1886.
- [48] Bruce, M. I.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; White, A. H.; *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 250, 129-138.
- [49] Zuno-Cruz, F. J.; Sánchez-Cabrera, G.; Rosales-Hoz, M. J.; Nöth, H.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 43-49.
- [50] Cabeza, J. A.; Moreno, M.; Riera, V.; Rosales-Hoz, M. J.; *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, 4, 57-59.
- [51] Sánchez-Cabrera, G.; Zuno-Cruz, F. J.; Rosales-Hoz, M. J.; Bakmutov, V. I.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 660, 153-160.
- [52] Kelvin, Y. L.; Alaric, C. W.; Lim, T. B.; Leong, W. K.; *J. Cluster Sci.*; **2006**, 17 (3), 509-516.
- [53] Higashihara, G.; Terada, M.; Inagaki, A.; Akita, M.; *Organometallics*, **2007**, 26, 439-444.
- [54] Jangala, C.; Rosenberg, E.; Skinner, D.; Aime, S.; Milone, L.; Sappa, E.; *Inorg. Chem.* **1980**, 19 (6), 1571-1575.
- [55] Shen, H.; Williams, T. J.; Bott, S. G.; Richmond, M. G.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 505, 1-9.

-
-
- [56] Shen, H.; Senter, R. A.; Richmond, M. G.; *Organometallics*, **2003**, 22, 1953-1959.
- [57] Koridze, A. A.; Zadanovich, V. I.; Lagunova, V. Y.; Ezernitskaya, M. G.; Petrovskii, P. V.; Dolgushin, F. M.; Yanovsky, A. I.; *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47 (5), 988-994.
- [58] Bruce, M. I.; Humphrey, P. A.; Horn, E.; Tickin, E. R.; *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, 207-227.
- [59] Hernández-Sandoval, M.; Sánchez-Cabrera, G.; Rosales-Hoz, M. J.; Leyva, M. A.; Salazar, V.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Zuno-Cruz, F. J.; *Polyhedron*, **2013**, 52, 170-182.
- [60] Torres-Sandoval, I.; Brayshaw, S. K.; Raithby, P. R.; Rosales-Hoz, M. J.; *J. Organomet. Chem.* 2010, 695, 156-161.
- [61] Zuno-Cruz, F. J.; Derivados de acetilenos funcionalizados con cúmulos metálicos de rutenio y osmio, Síntesis, caracterización y reactividad. Tesis de Doctorado, Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional, Mexico, **2002**, pp. 270-295.
- [62] Munguía-Lara, A. I.; Síntesis de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes enino y fosfinas y pruebas catalíticas en hidrosulfuración. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México, **2016**, pp. 105-106.
- [63] Gómez, I., Estudio de la reactividad de los ligandos 2-metil-1-buten-3-ino y 2-metil-1-hexen-3-ino con el cúmulo trinuclear $[Ru_3(CO)_{12}]$, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México, **2013**, pp. 47-77.
- [64] Perrin, D., Armarego, W., *Purification of Laboratory Chemicals*. New York, EUA: Pergamon, **1988**.
- [65] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.;

Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Ö. Farkas, Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.

- [66] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange., *J.Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.

VIII. Anexos

VIII.1 Espectroscopia del compuesto 2a

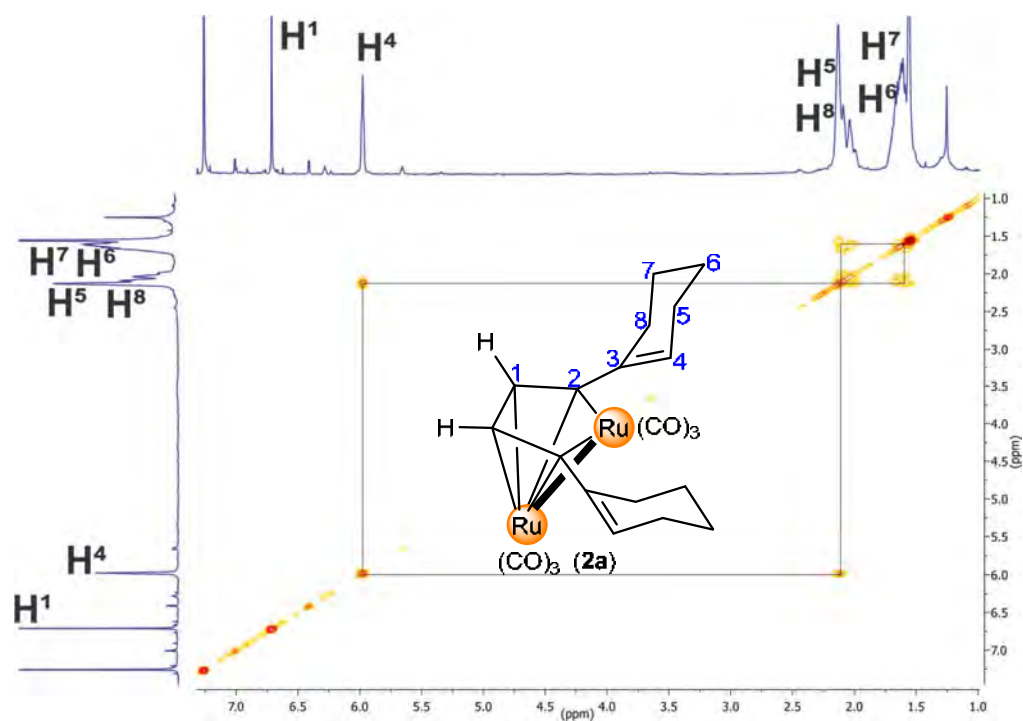


Figura VIII.1. Espectro gCOSY del compuesto 2a, en CDCl₃ a t.a.

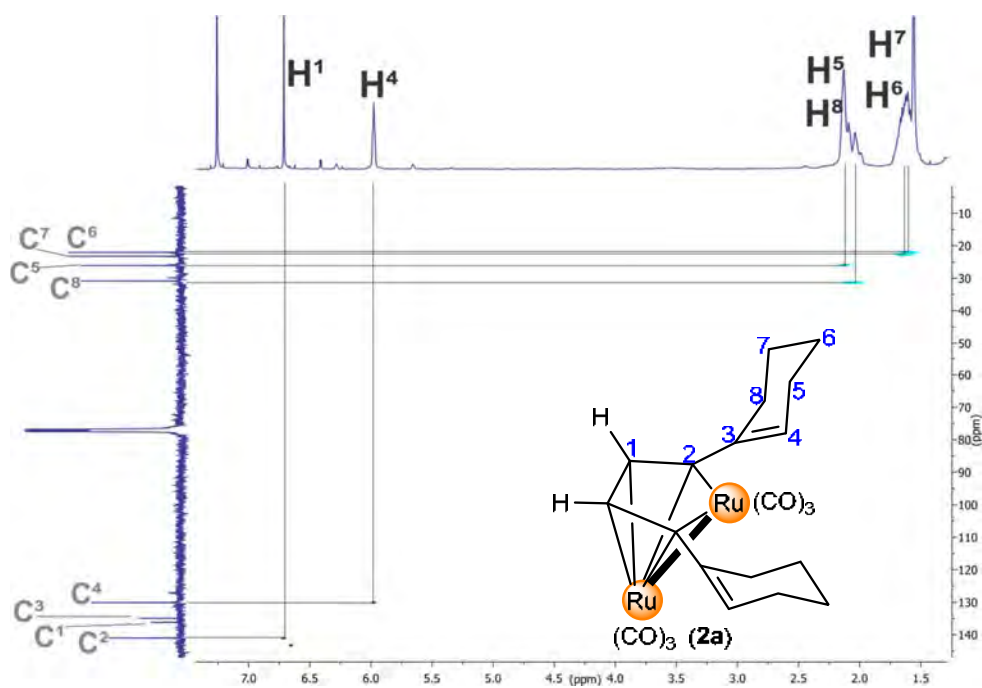


Figura VIII.2. Espectro gHSQC del compuesto 2a, en CDCl₃ a t.a.

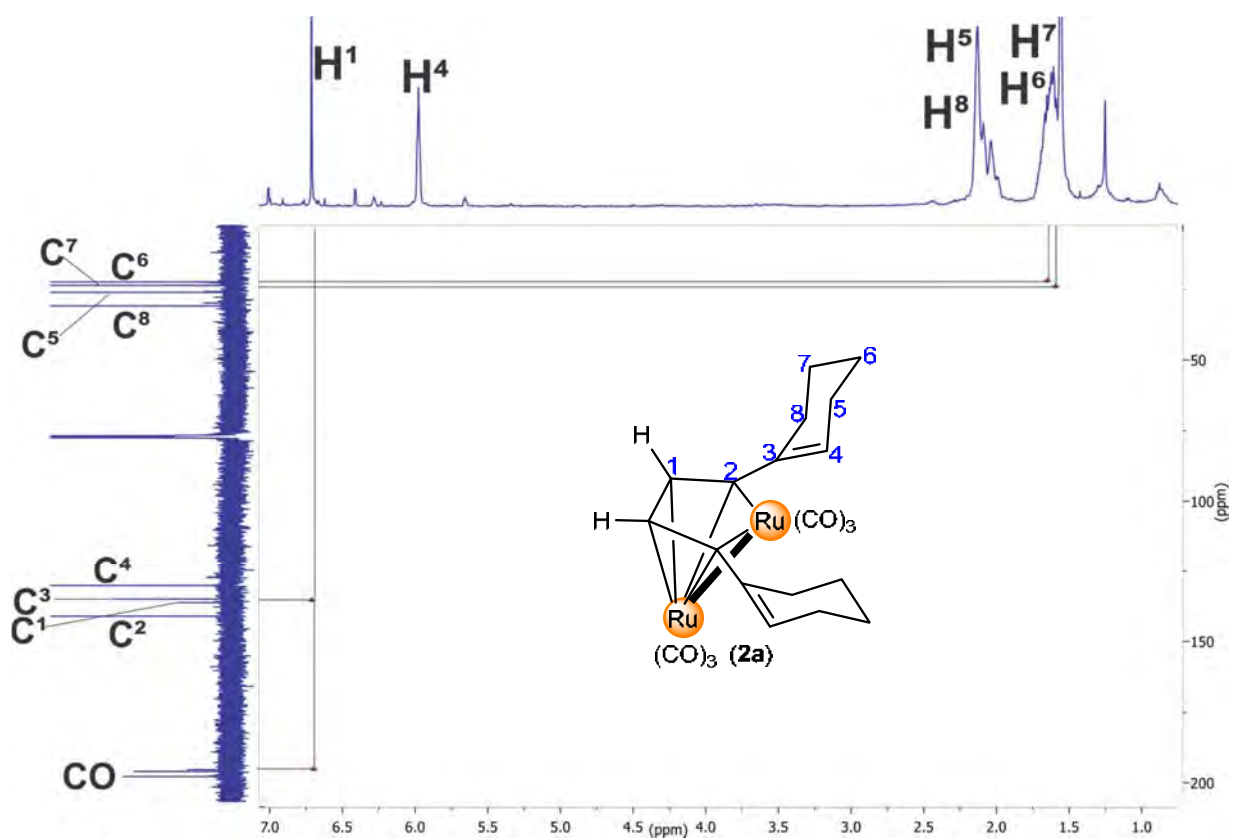


Figura VIII.3. Espectro gHMBC del compuesto 2a, en CDCl_3 a t.a.

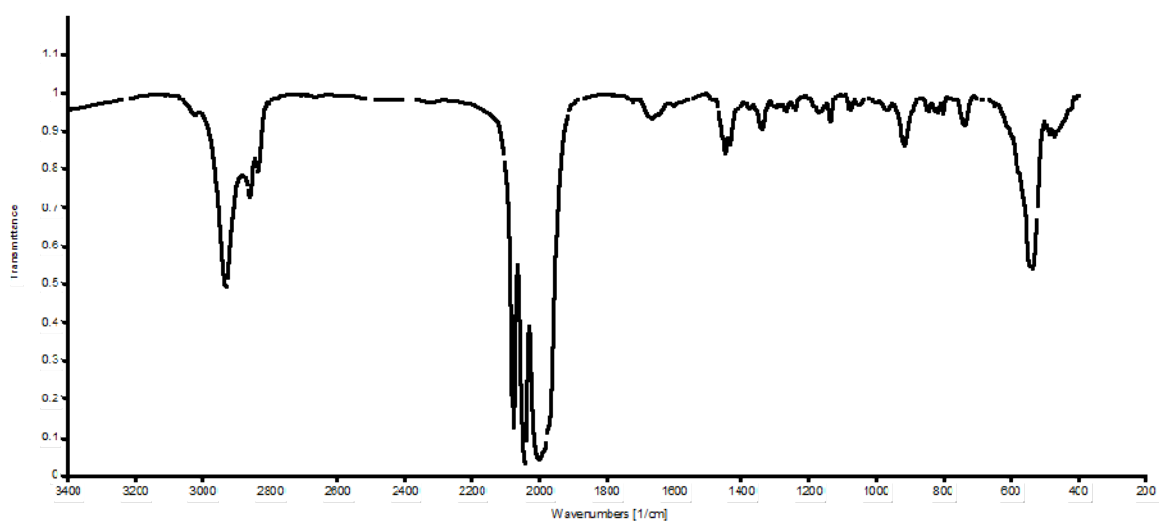


Figura VIII.4. Espectro de IR del compuestos 2a, en película de CsI .

VIII.2 Espectroscopia del compuesto **2b**

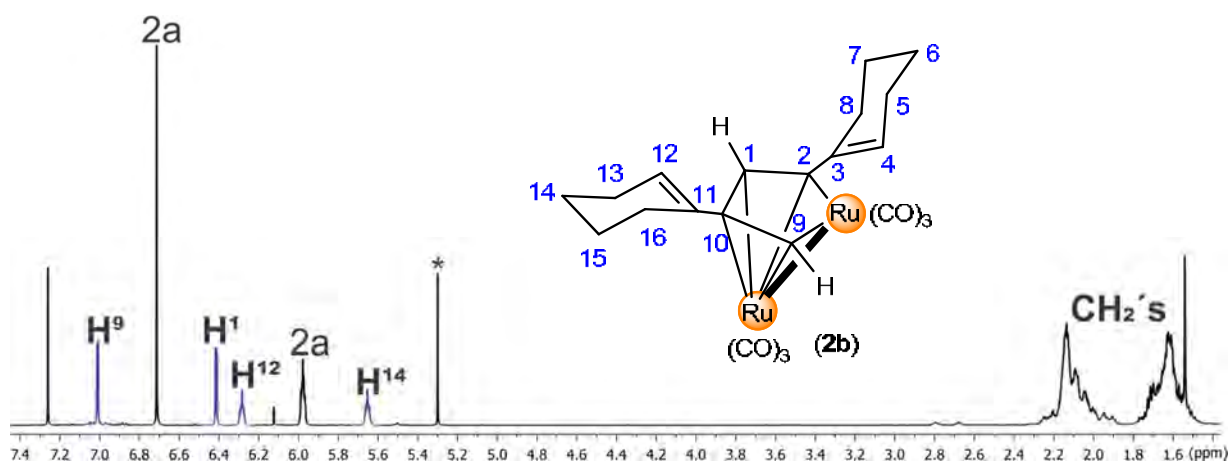


Figura VIII.5. Espectro de RMN de ¹H la mezcla de 2a-2b resultando al compuesto 2b, en CDCl₃ a t.a.

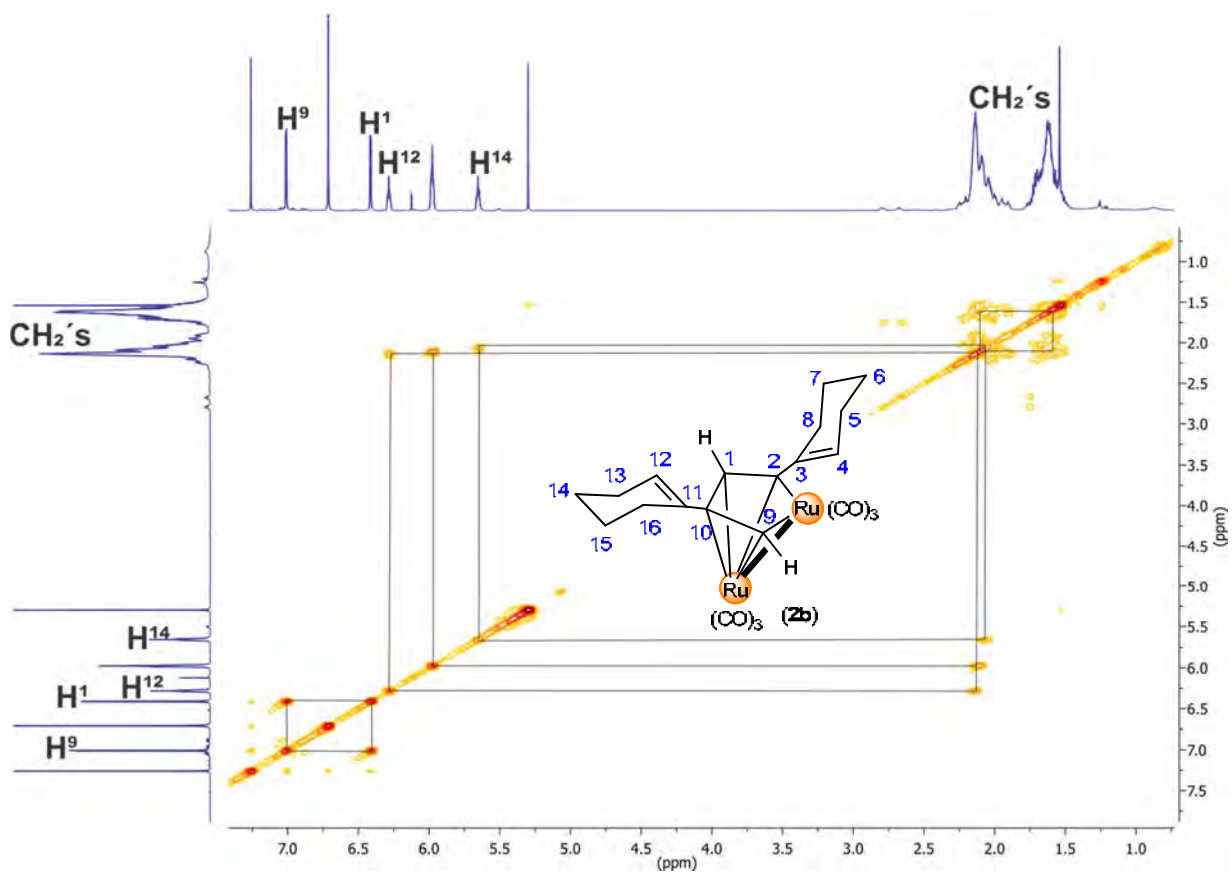


Figura VIII.6. Espectro gCOSY de la mezcla de 2a-2b resultando al compuesto 2b, en CDCl₃ a t.a.

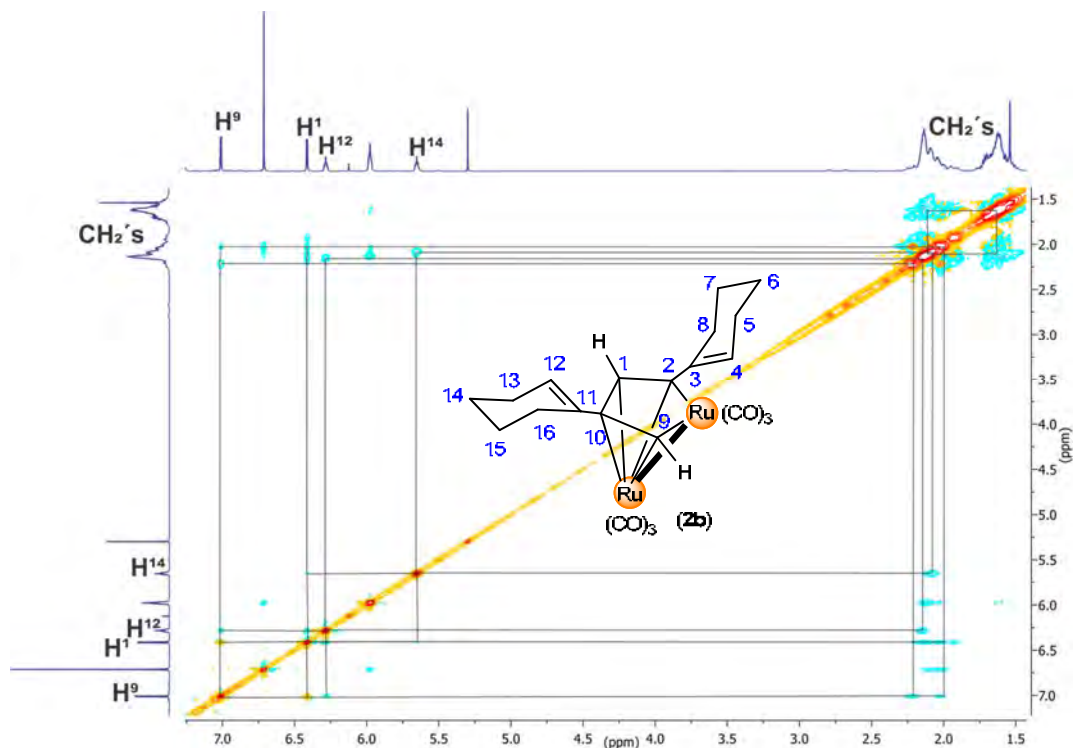


Figura VIII.7. Espectro NOESY de la mezcla de 2a-2b resaltando al compuesto 2b, en CDCl_3 a t.a.

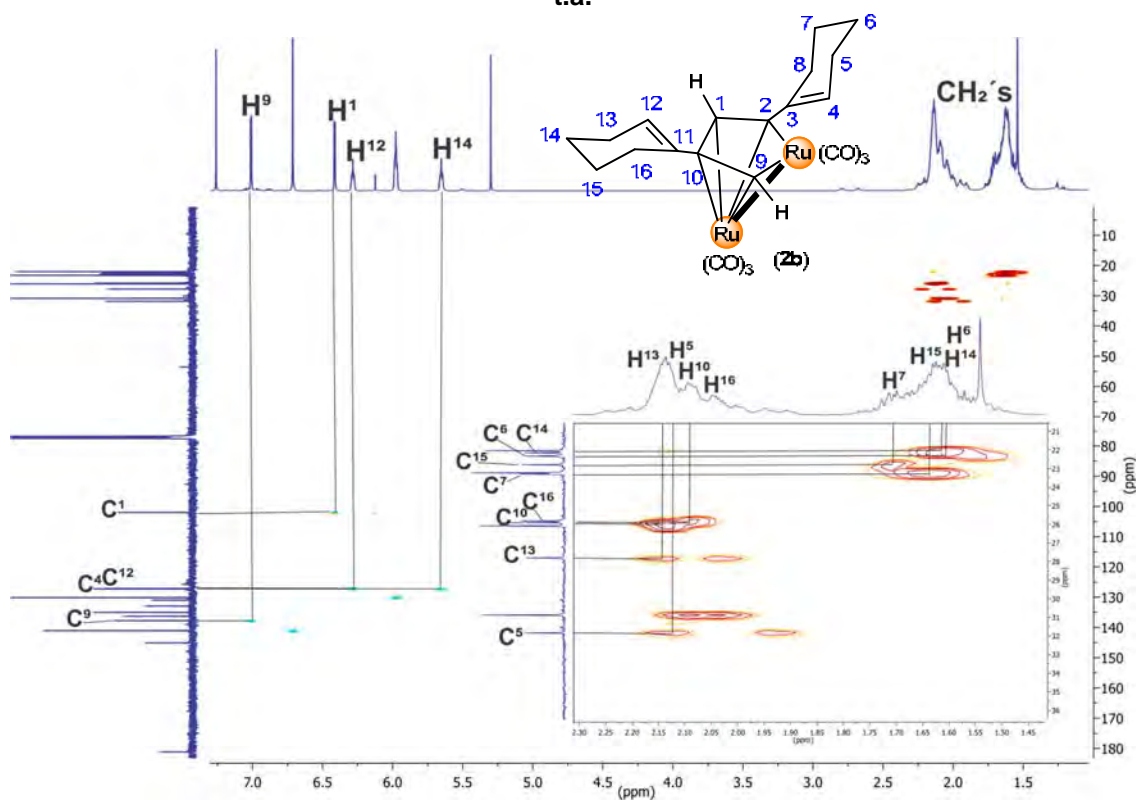


Figura VIII.8. Espectro gHSQC de la mezcla de 2a-2b resaltando al compuesto 2b, en CDCl_3 a t.a.

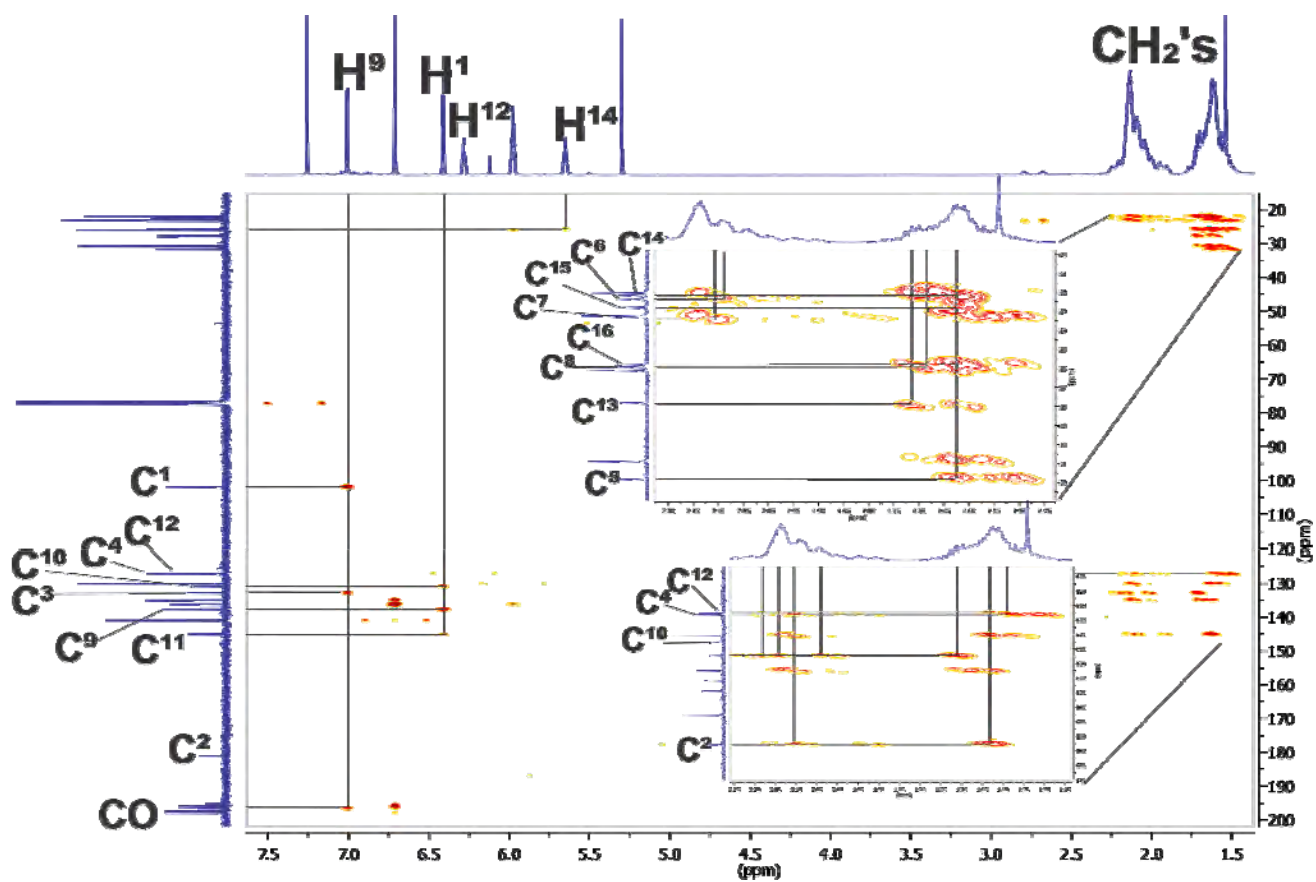


Figura VIII.9. Espectro gHMBC de la mezcla de 2a-2b resultando al compuesto 2b, en CDCl_3 a t.a.

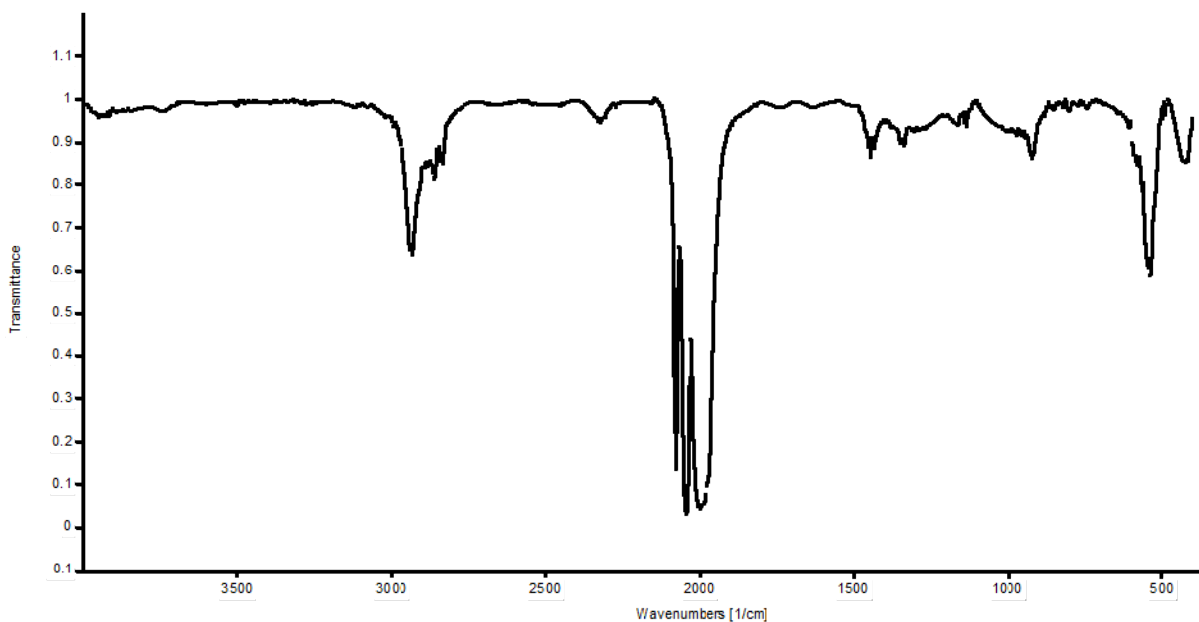


Figura VIII.10. Espectro de IR de la mezcla de compuestos 2a-2b, en película de CsI .

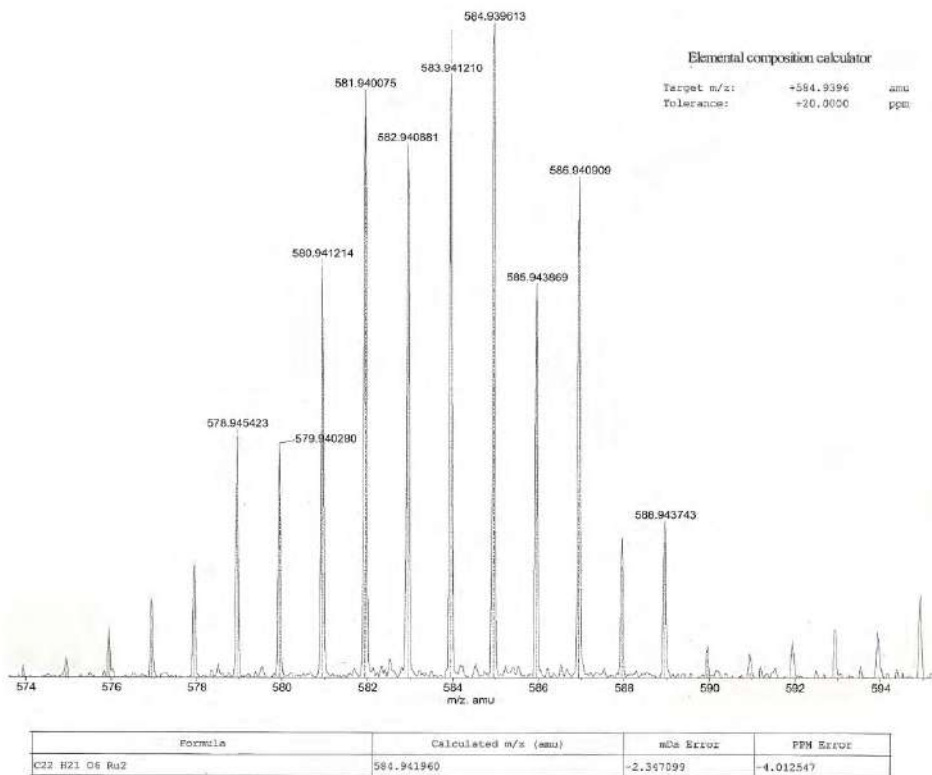


Figura VIII.11. Espectro de Masas de la mezcla de compuestos 2a-2b.

VIII.3 Espectroscopia del compuesto 3a

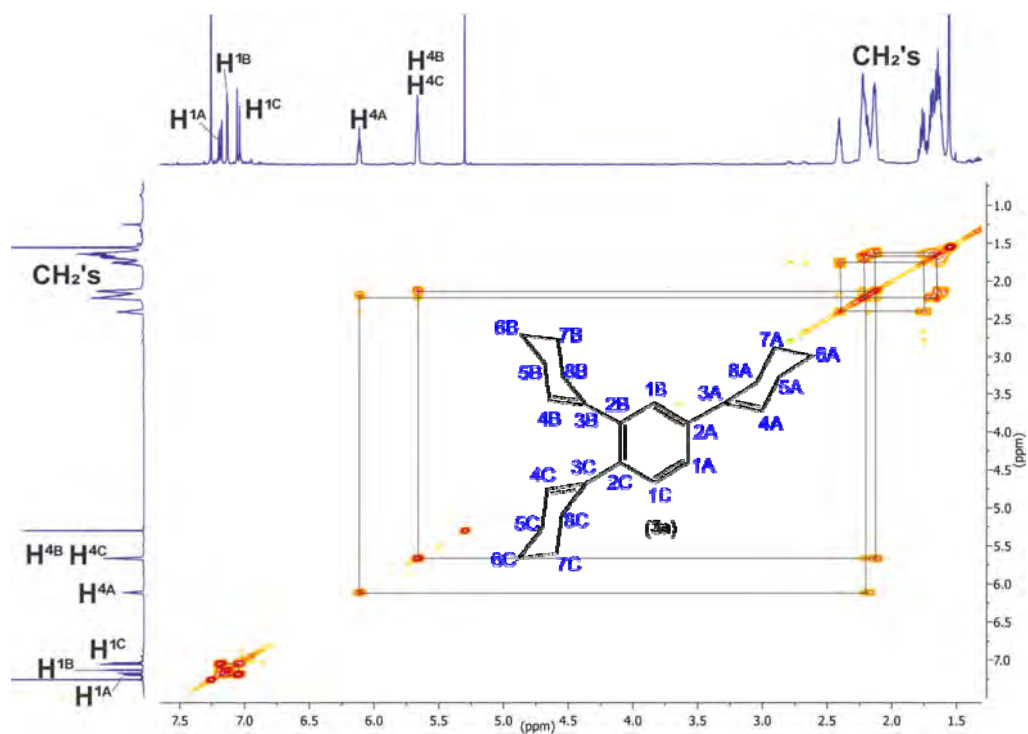


Figura VIII.12. Espectro gCOSY del compuesto 3a, en CDCl₃ a t.a.

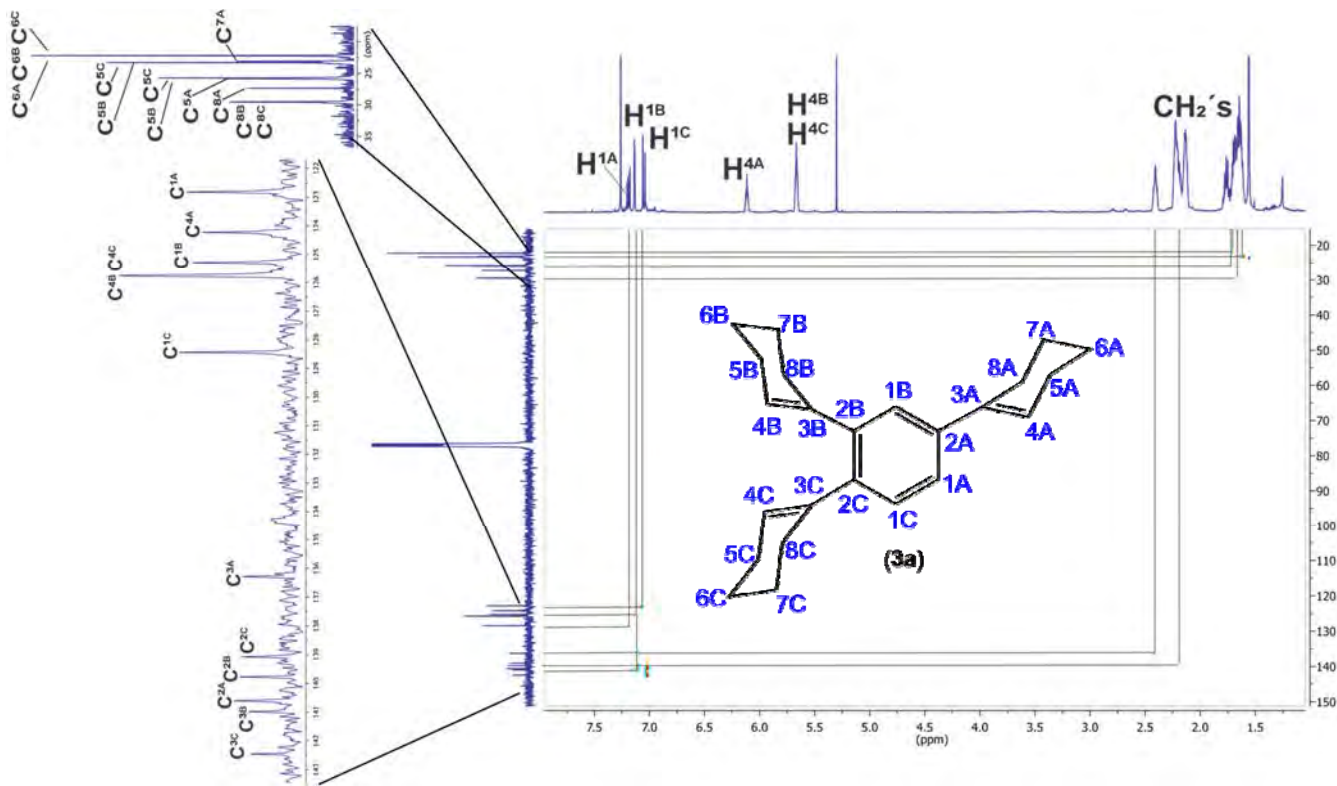


Figura VIII.13. Espectro gHMBC del compuesto 3a, en CDCl_3 a t.a.

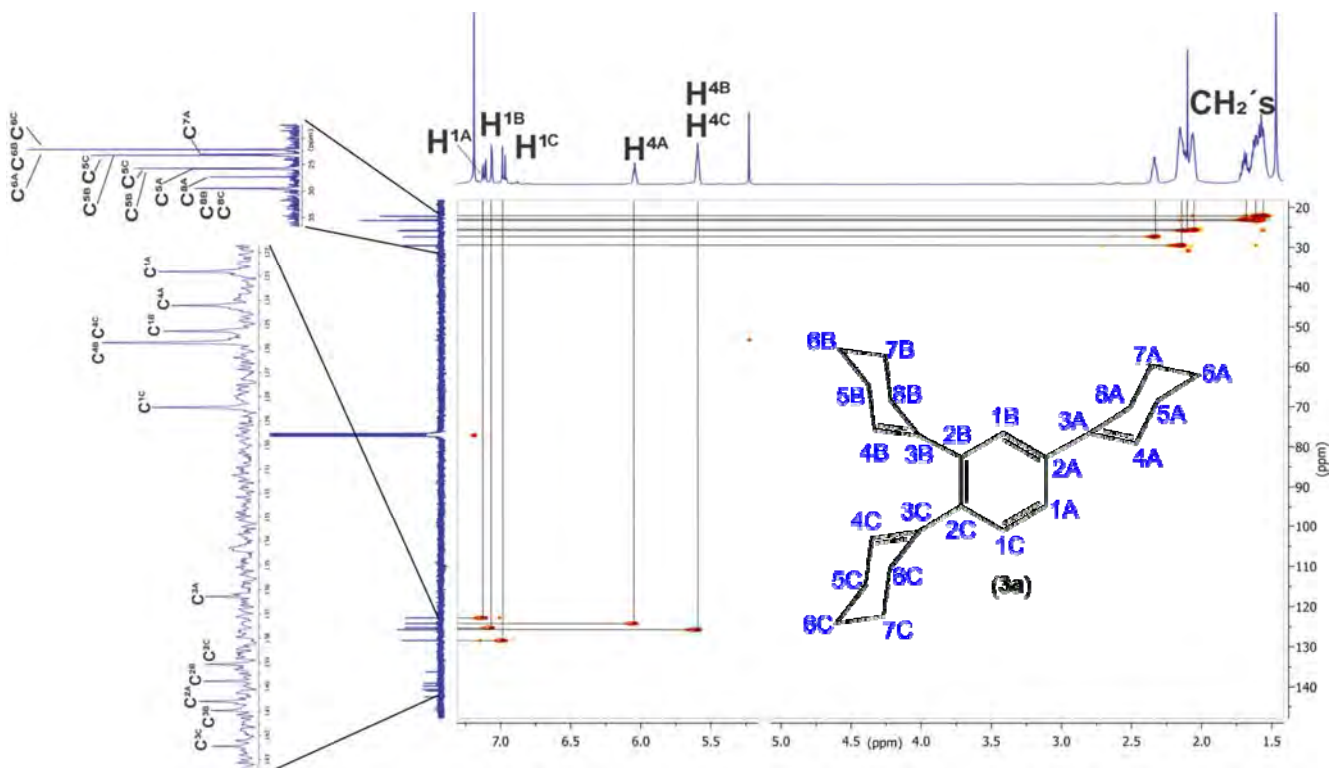


Figura VIII.14. Espectro gHSQC del compuesto 3a, en CDCl_3 a t.a.

VIII.4 Espectroscopia del compuesto **3b**

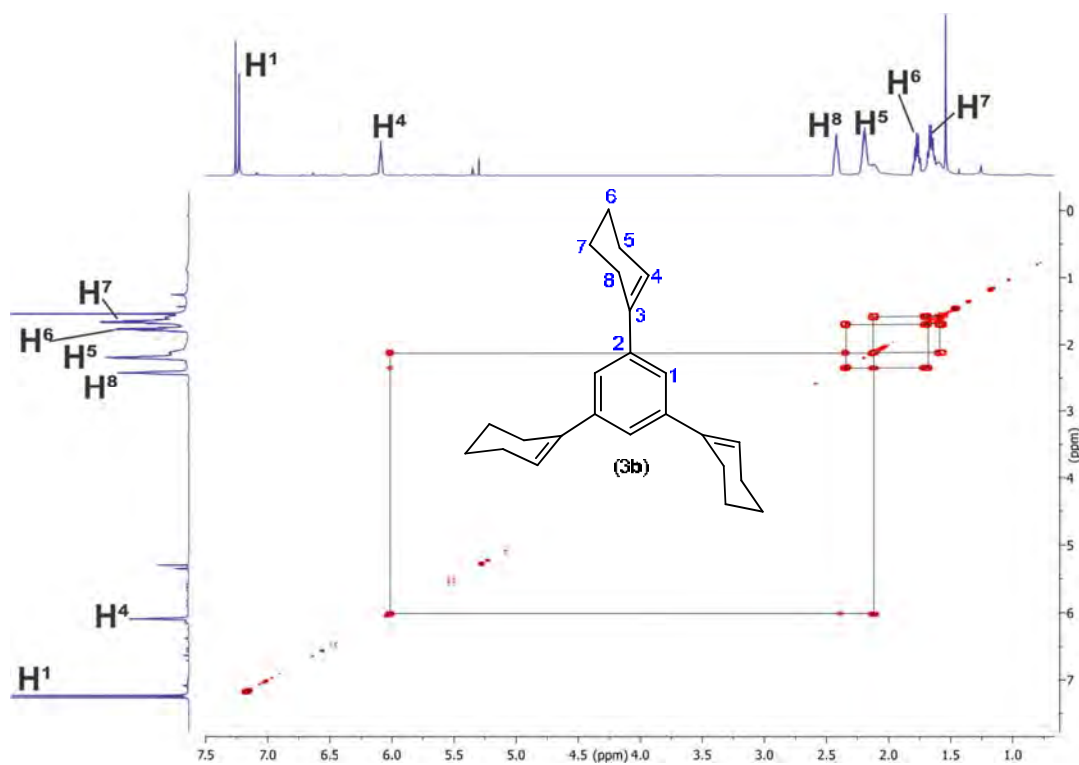


Figura VIII.15. Espectro gCOSY del compuesto **3b**, en CDCl₃ a t.a.

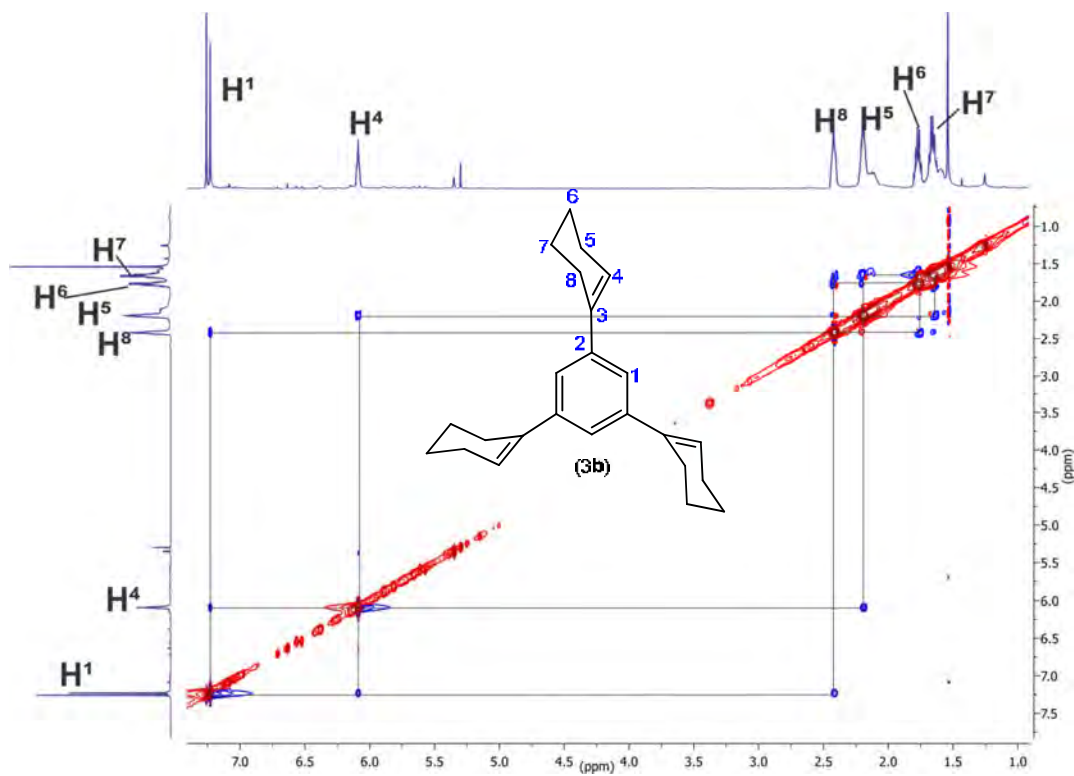


Figura VIII.16. Espectro NOESY del compuesto **3b**, en CDCl₃ a t.a.

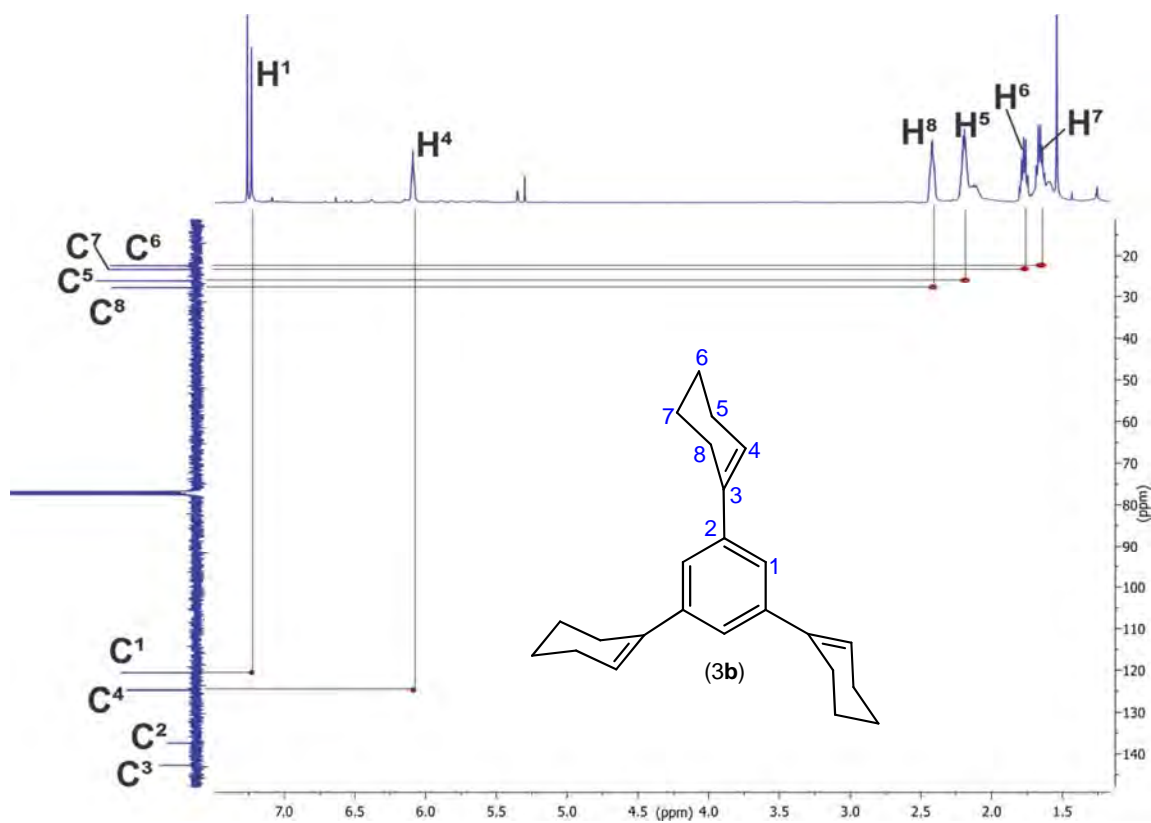


Figura VIII.17. Espectro gHSQC del compuesto 3b, en CDCl_3 a t.a.

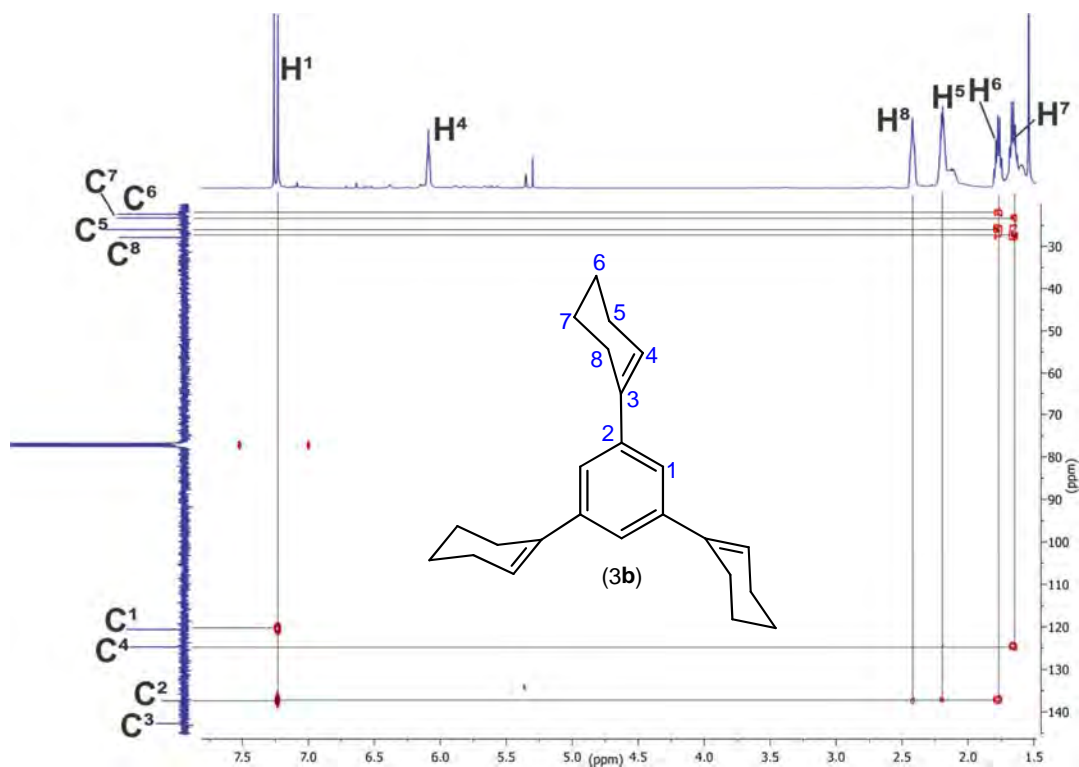


Figura VIII.18. Espectro gHMBC del compuesto 3b, en CDCl_3 a t.a.

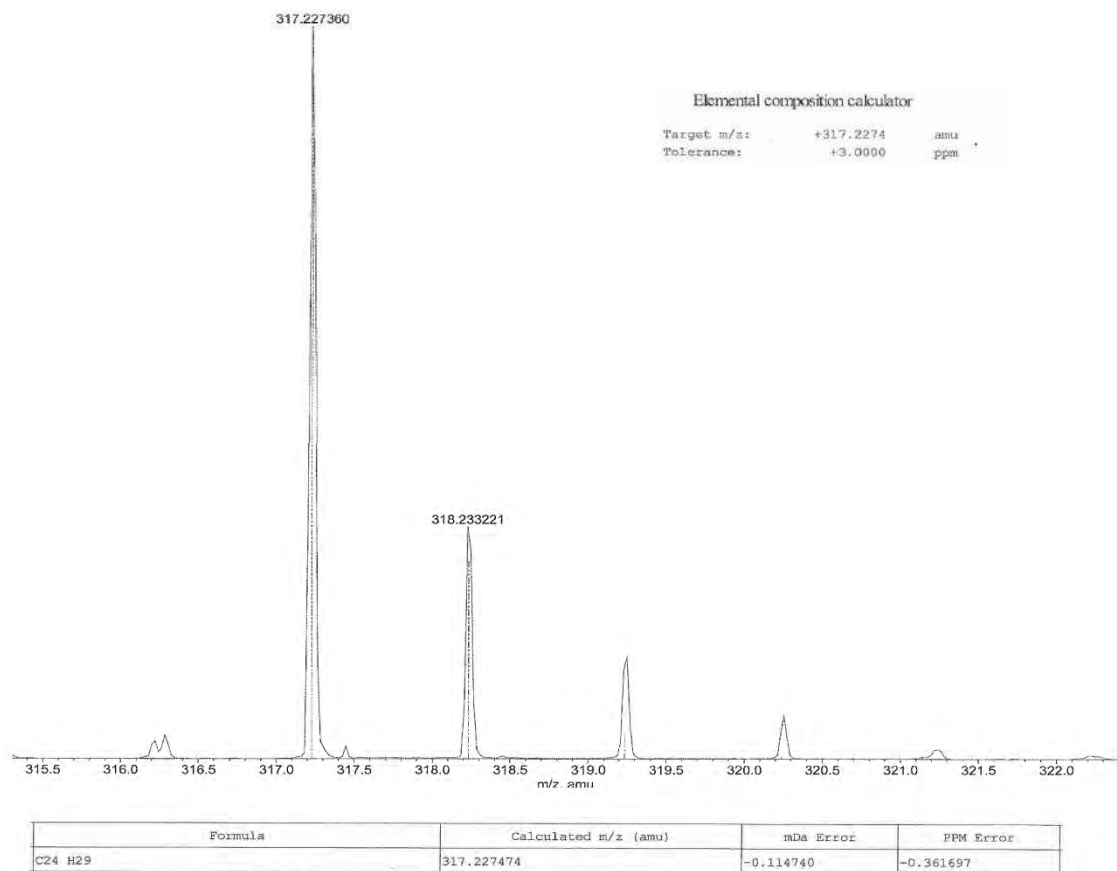


Figura VIII.19. Espectro de masas de los compuestos 3a-3b.

VIII.5 Espectroscopia del compuesto 4a-4c

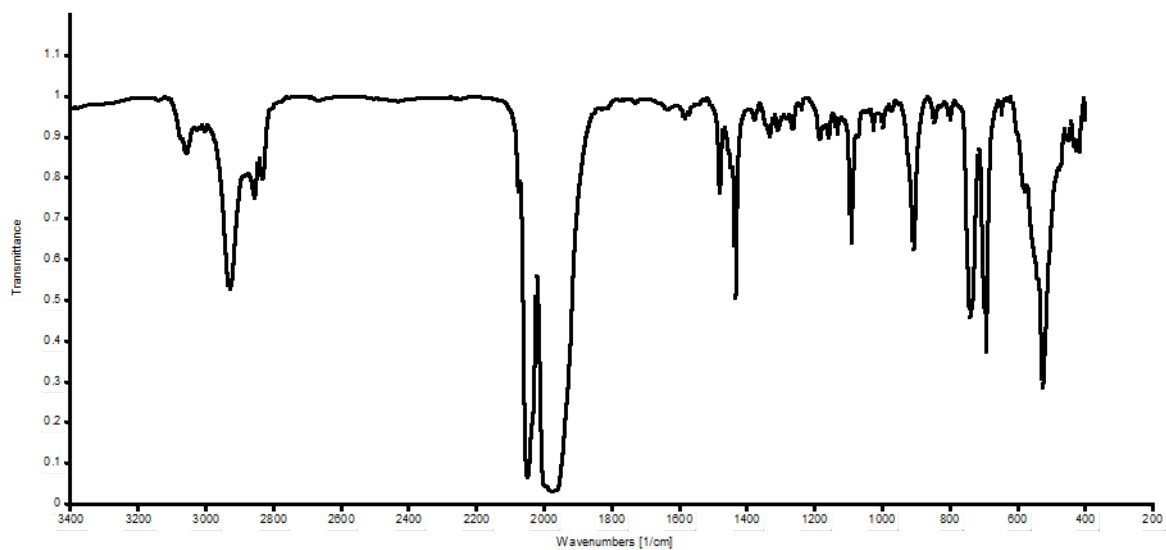


Figura VIII.20. Espectro de IR de la mezcla de compuestos 4a-4c, en película de CsI.

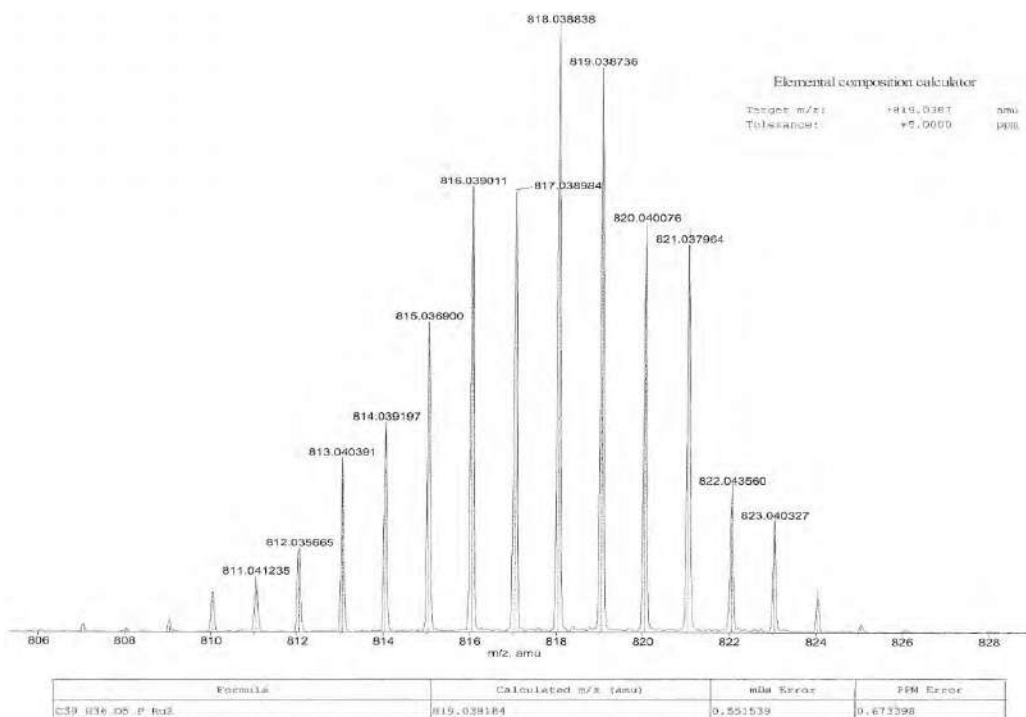


Figura VIII.21. Espectro de masas de los compuestos 4a-4c.

VIII.6 Espectroscopia del compuesto 7a

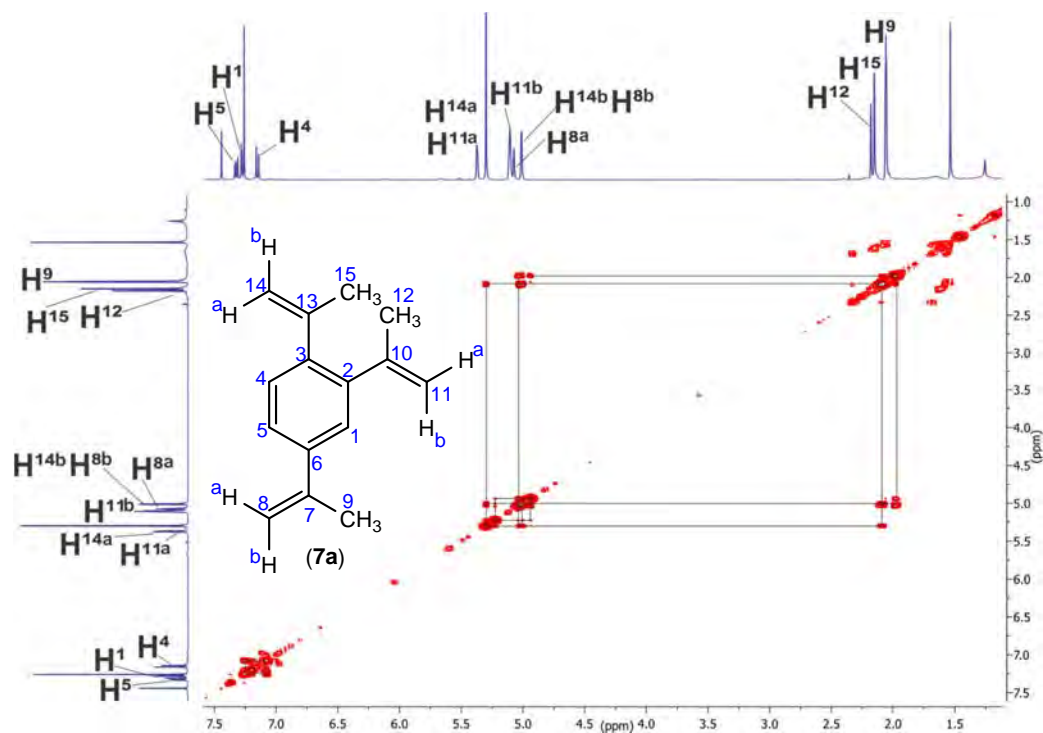


Figura VIII.22. Espectro gCOSY del compuesto 7a, en CDCl₃ a t.a.

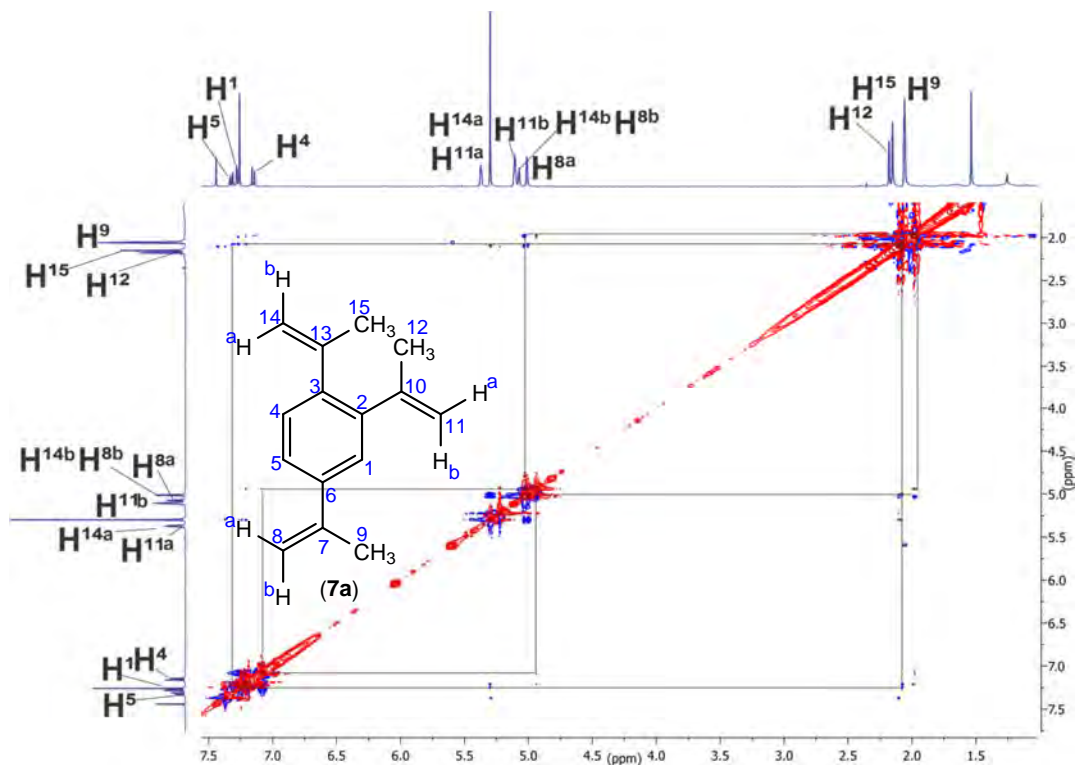


Figura VIII.23. Espectro NOESY del compuesto 7a, en CDCl₃ a t.a.

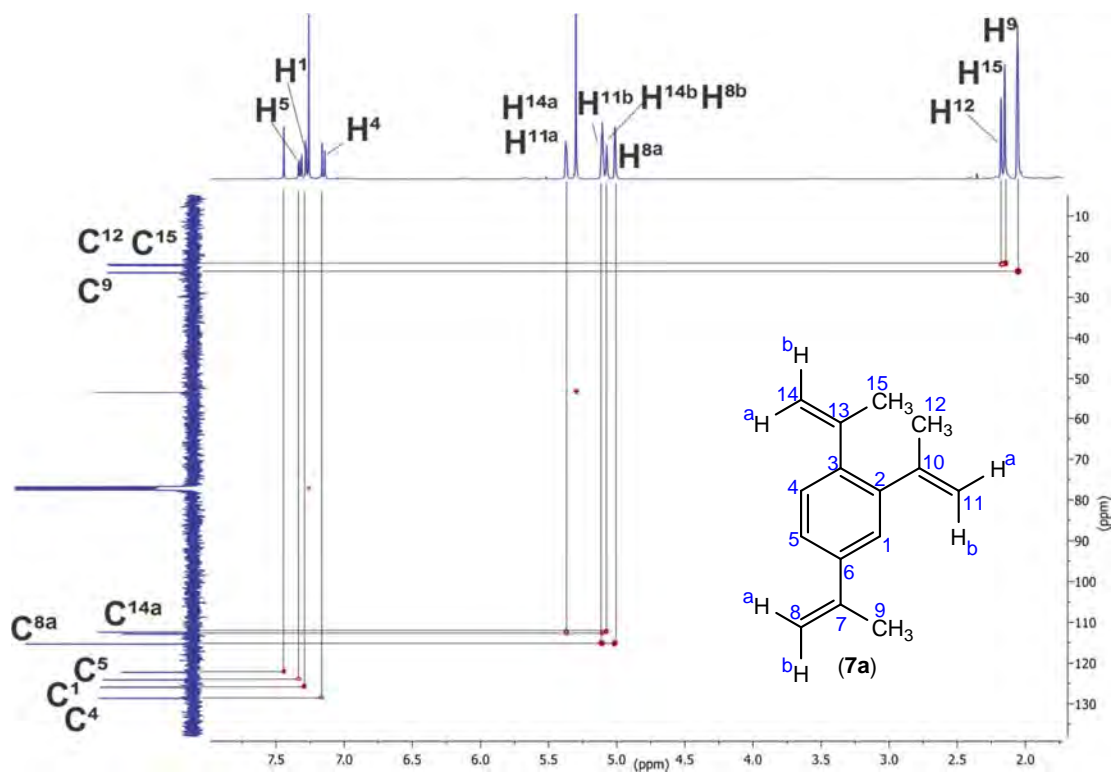


Figura VIII.24. Espectro gHSQC del compuesto 7a, en CDCl₃ a t.a.

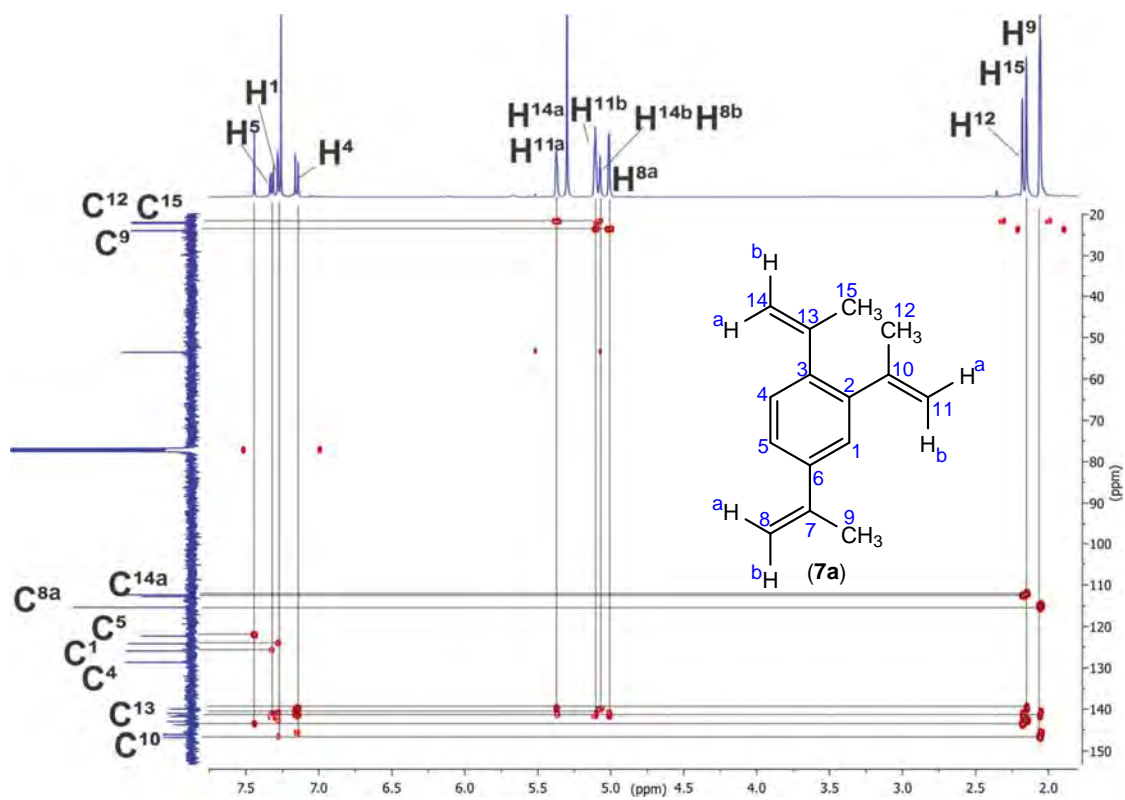


Figura VIII.25. Espectro gHMBC del compuesto 7a, en CDCl_3 a t.a.

VIII.7 Espectroscopia del compuesto 9

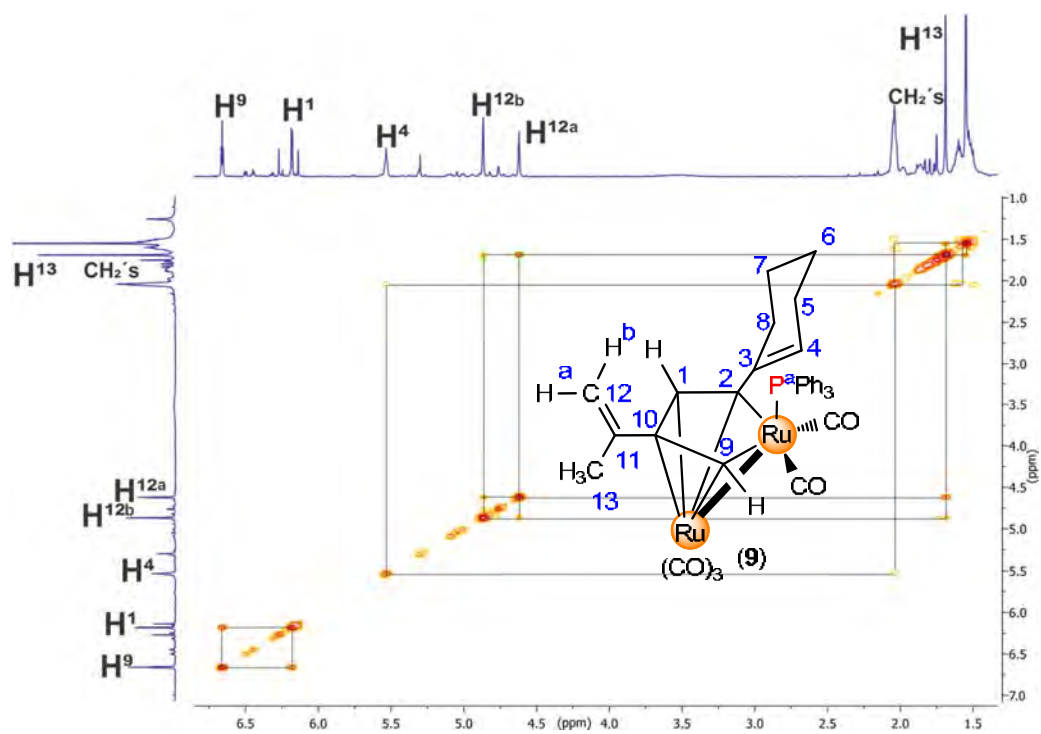


Figura VIII.26. Espectro gCOSY del compuesto 9, en CDCl_3 a t.a.

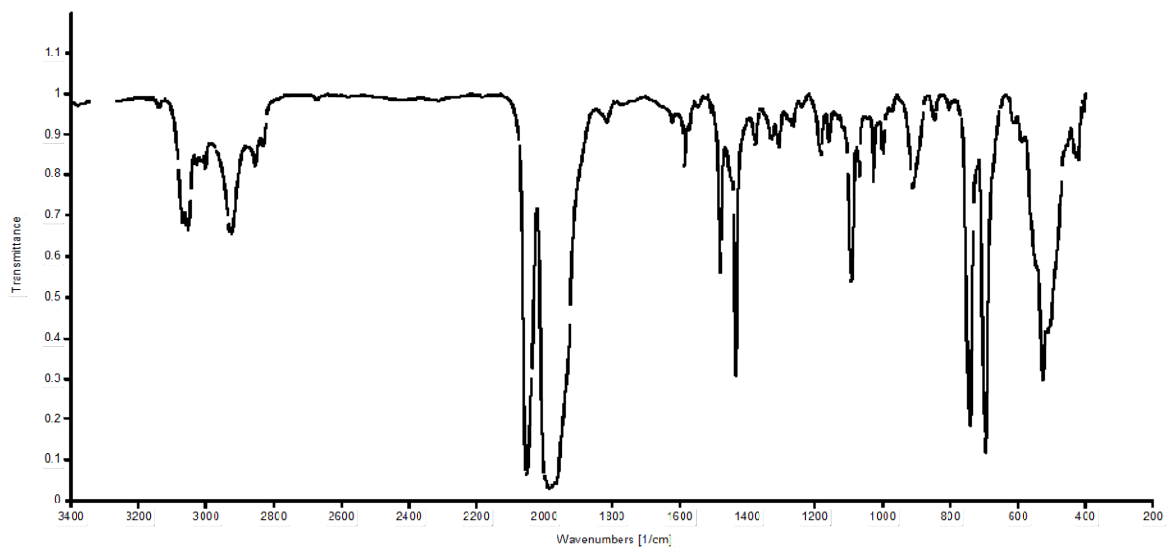


Figura VIII.27. Espectro de IR del compuesto 9, en película de CsI.

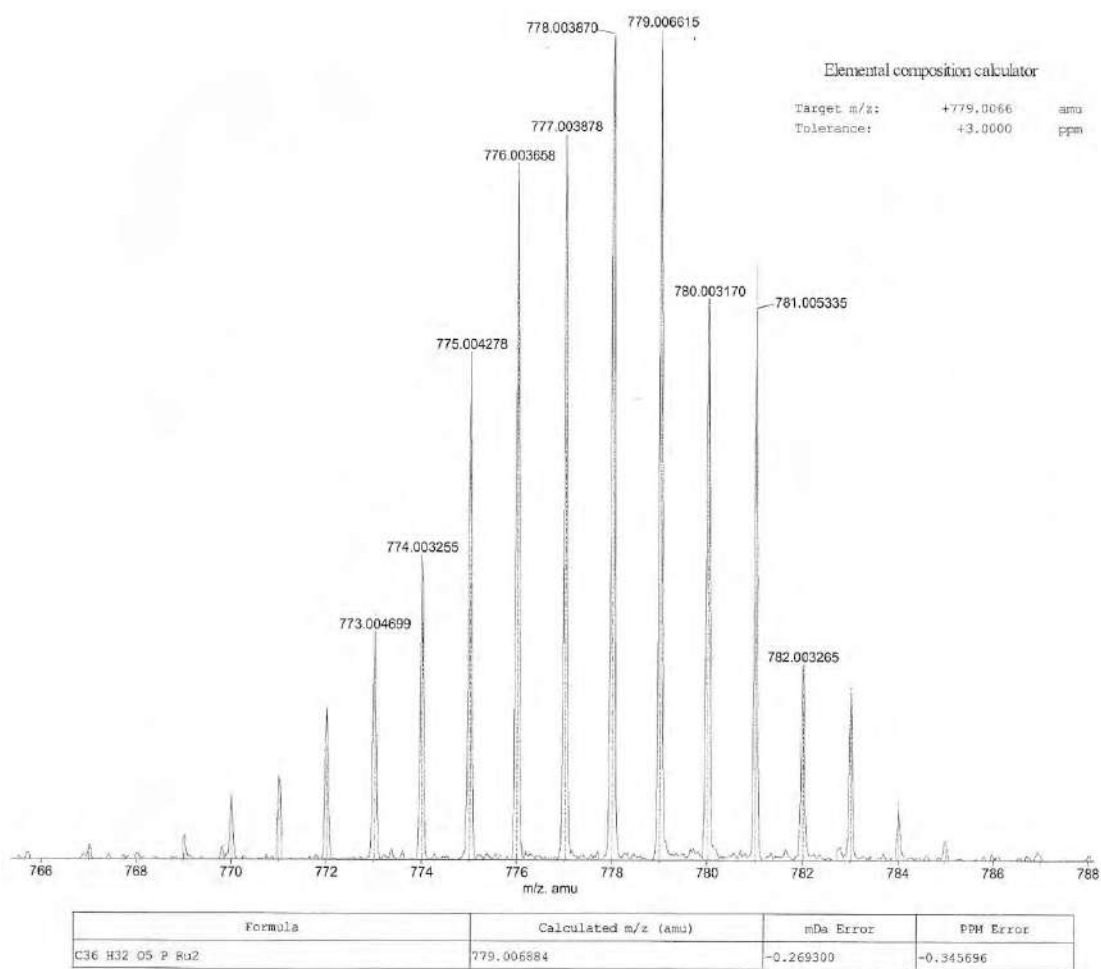


Figura VIII.28. Espectro de masas del compuesto 9.

VIII.8 Espectroscopia del compuesto 11

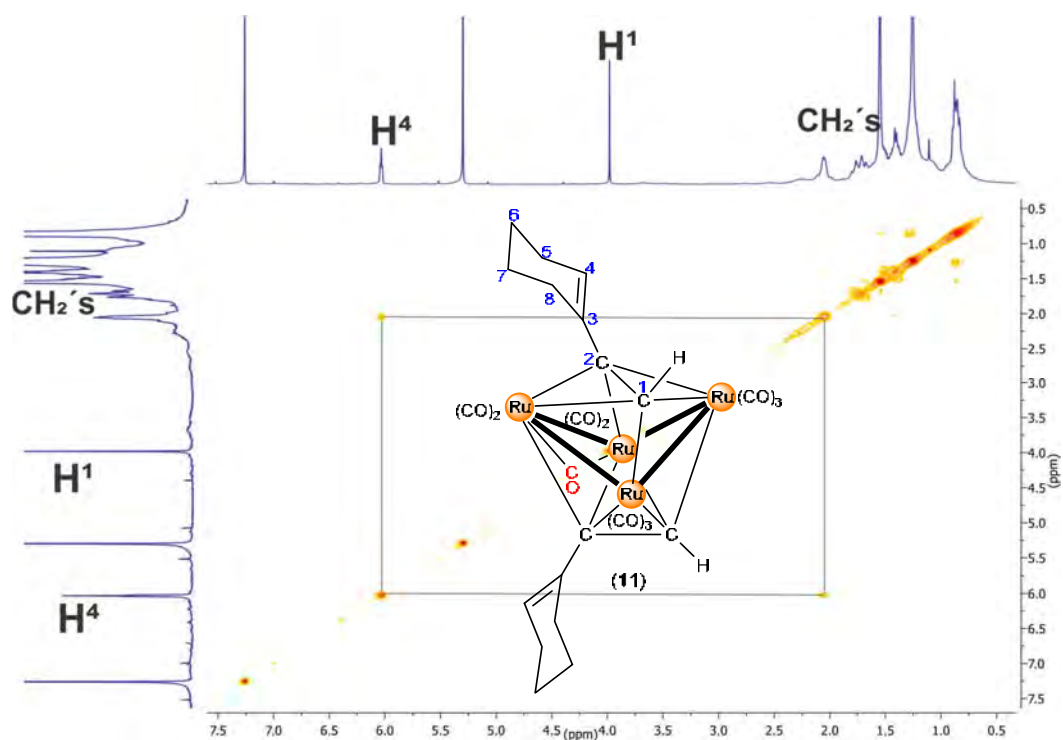


Figura VIII.29. Espectro gCOSY del compuesto 11, en CDCl_3 a t.a.

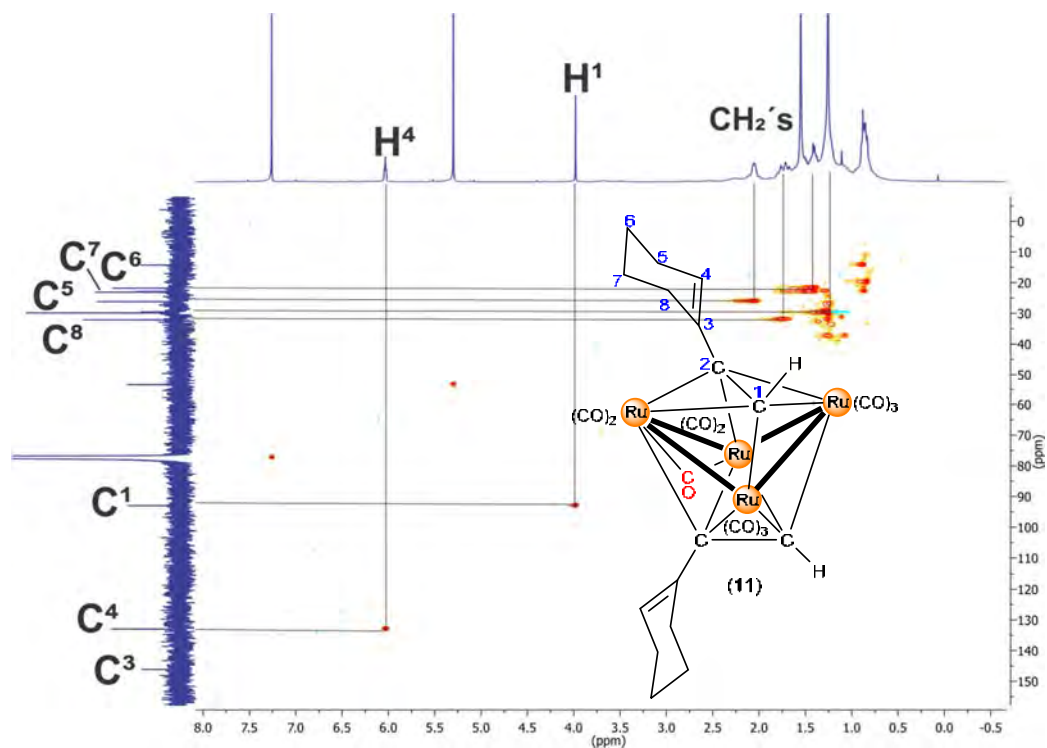


Figura VIII.30. Espectro gHSQC del compuesto 11, en CDCl_3 a t.a.

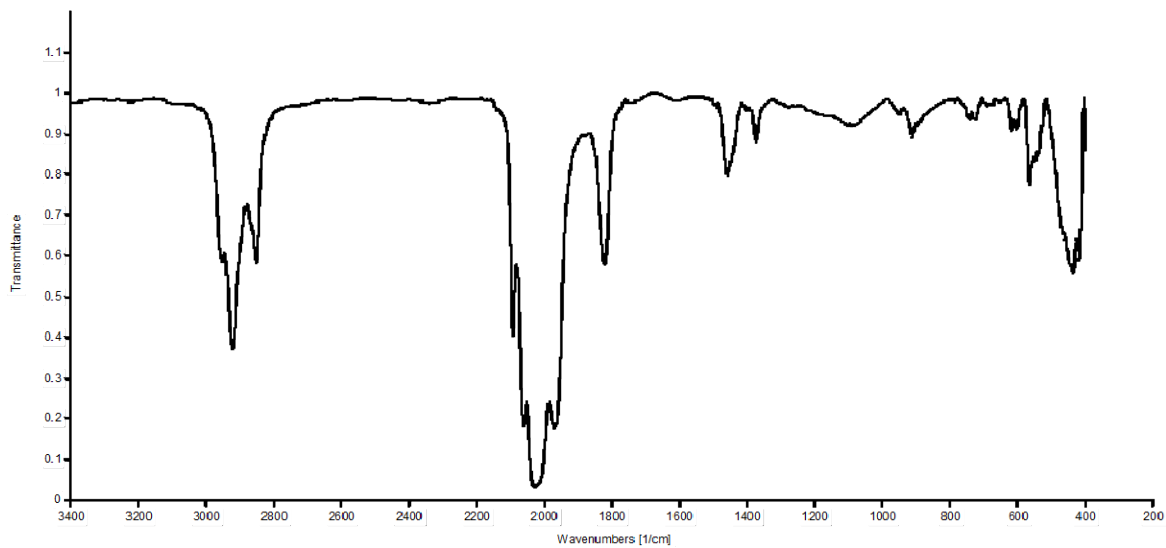


Figura VIII.31. Espectro de IR del compuesto 11, en película de CsI.

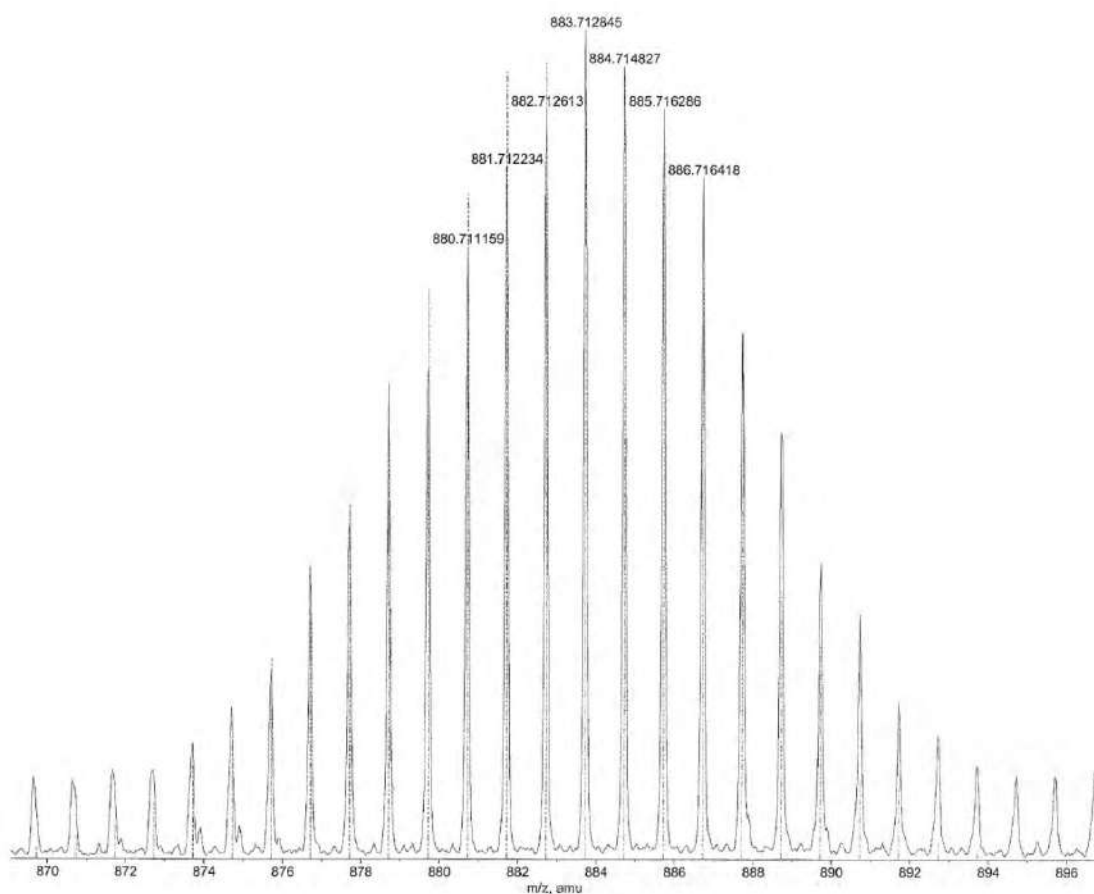


Figura VIII.32. Espectro de masas del compuesto 11.

VIII.8 Espectroscopia del compuesto 12

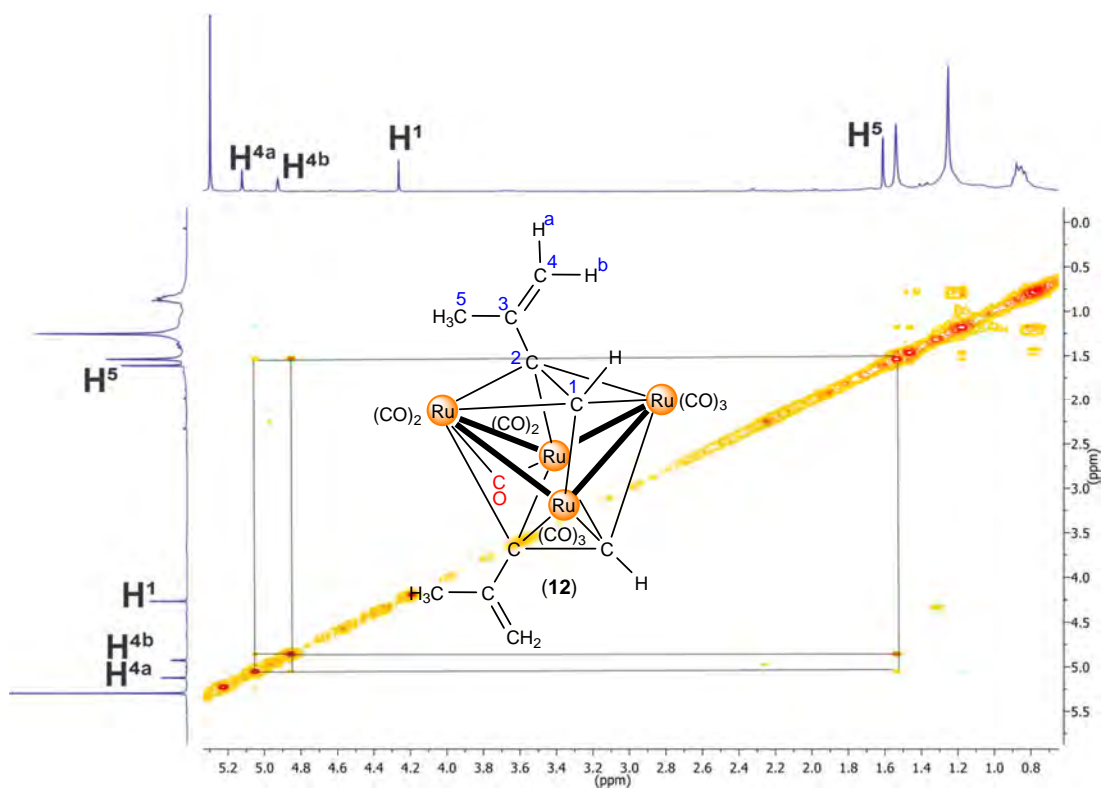


Figura VIII.33. Espectro gCOSY del compuesto 12, en CDCl_3 a t.a.

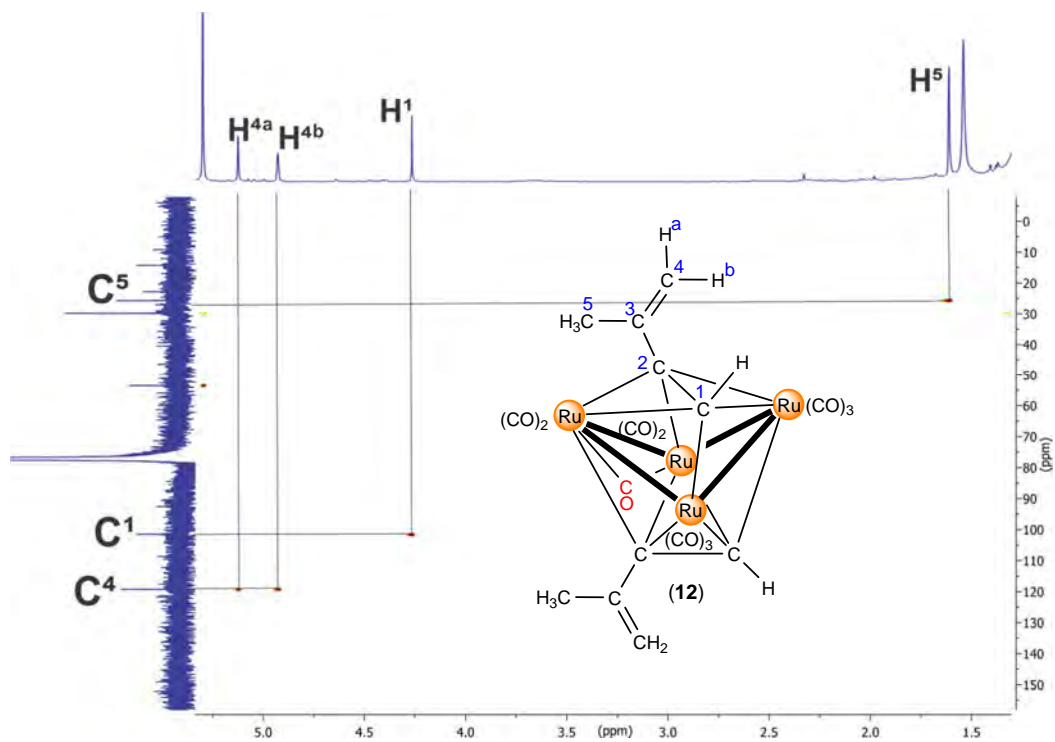


Figura VIII.34. Espectro gHSQC del compuesto 12, en CDCl_3 a t.a.

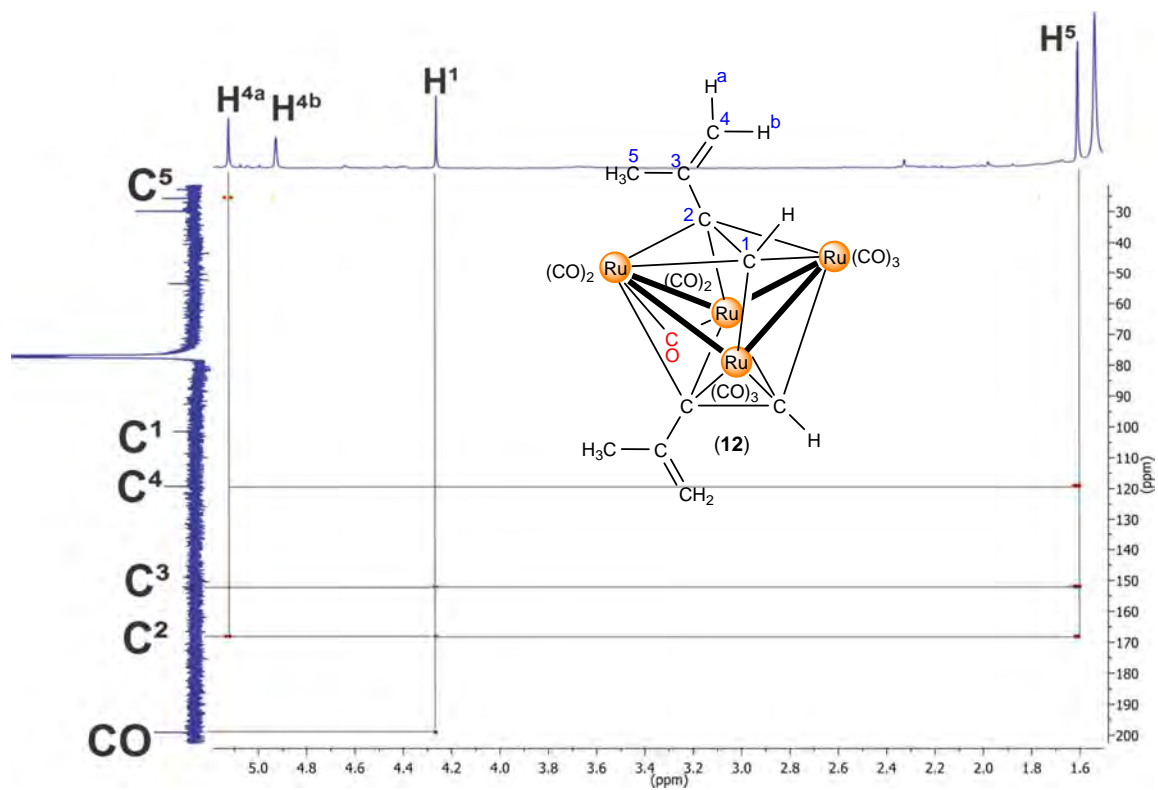


Figura VIII.35. Espectro gHMBC del compuesto 12, en CDCl₃ a t.a.

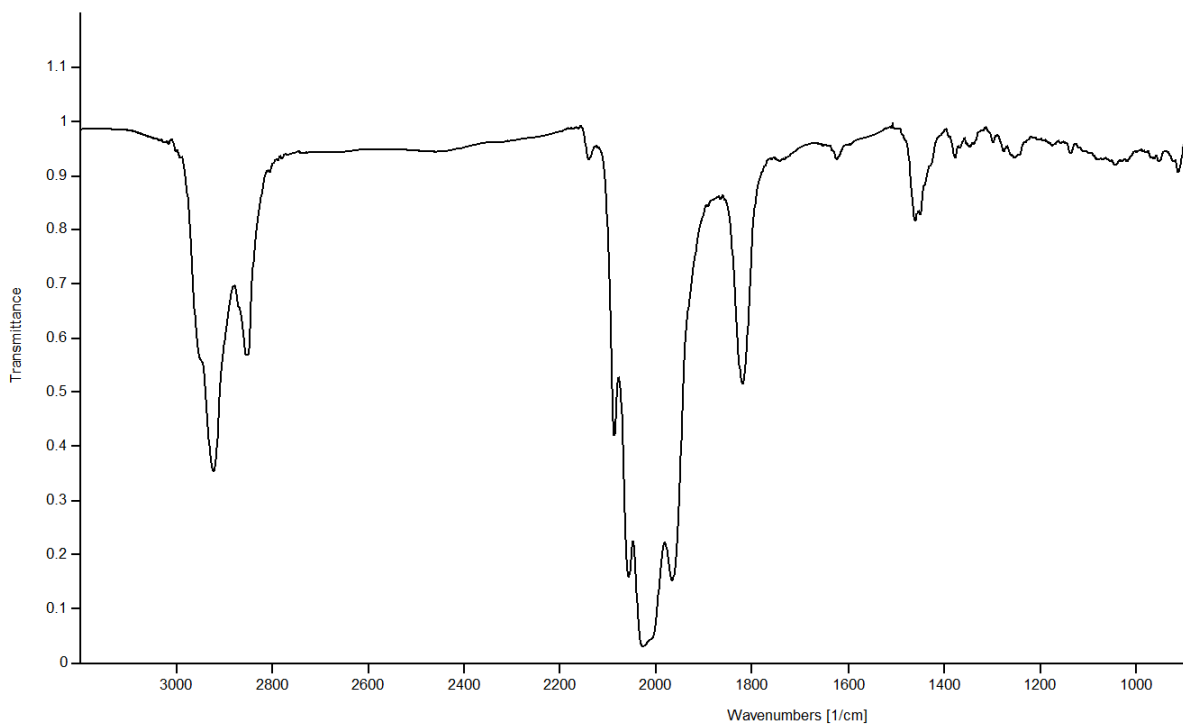


Figura VIII.36. Espectro de IR del compuesto 12, en película de CsI.

VIII.9 Espectroscopia de los compuestos **13a** y **13b**

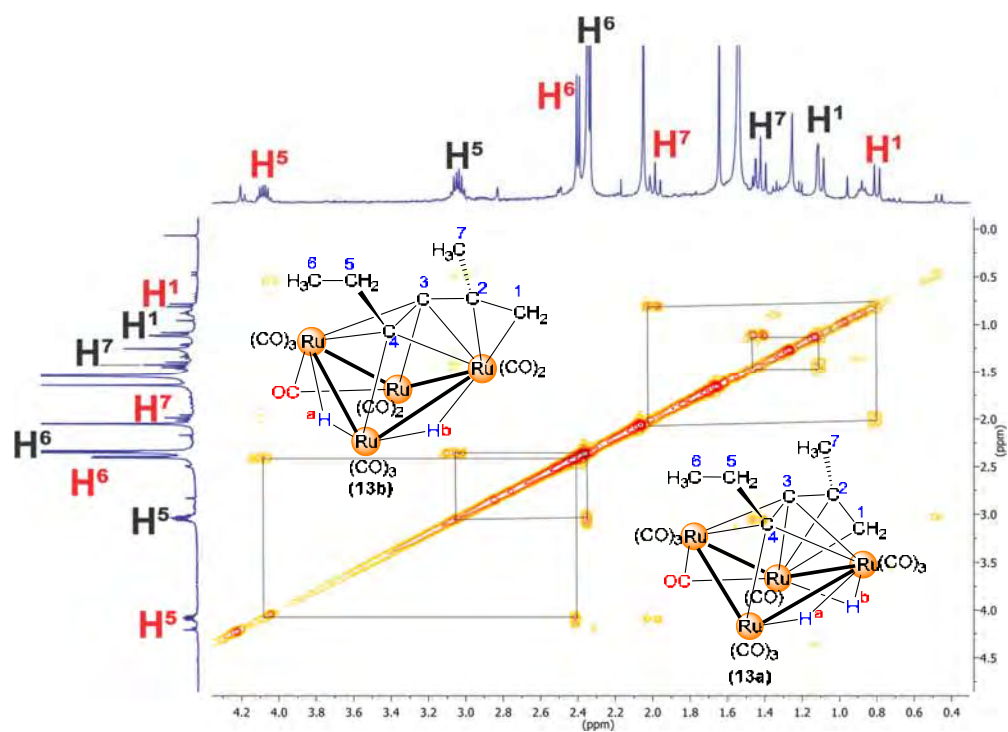


Figura VIII.37. Espectro gCOSY de la mezcla de compuestos **13a** (rojo) y **13b** (negro), en CDCl_3 a t.a.

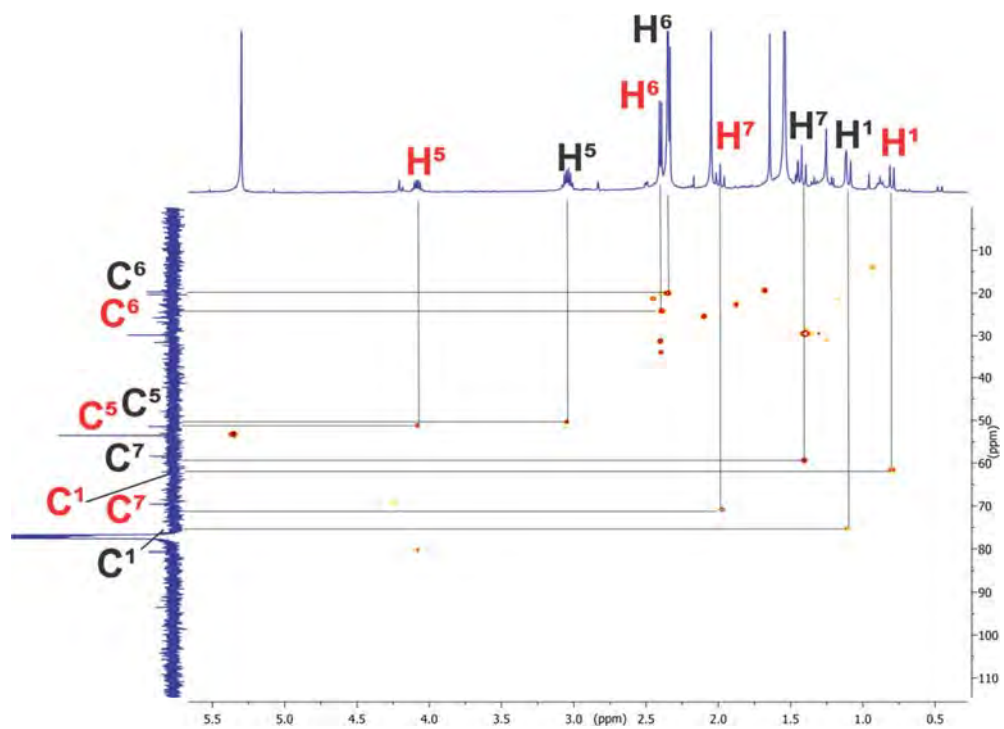


Figura VIII.38. Espectro gHSQC de la mezcla de compuestos **13a** (rojo) y **13b** (negro), en CDCl_3 a t.a.

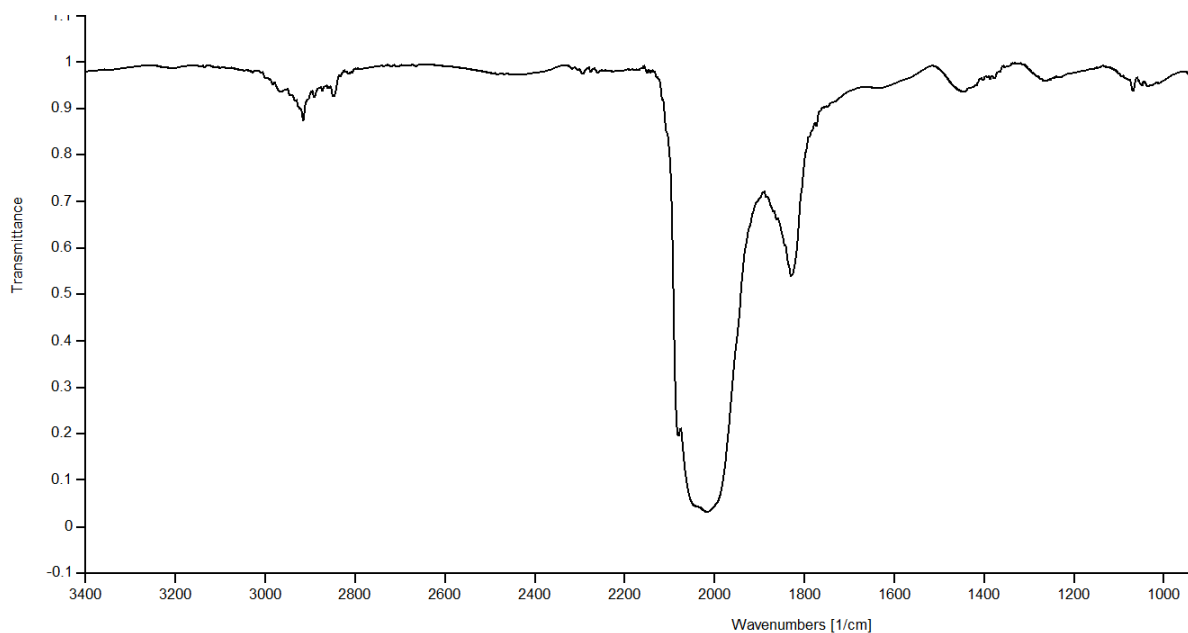


Figura VIII.39. Espectro de IR de los compuestos 13a-13b, en película de CsI.

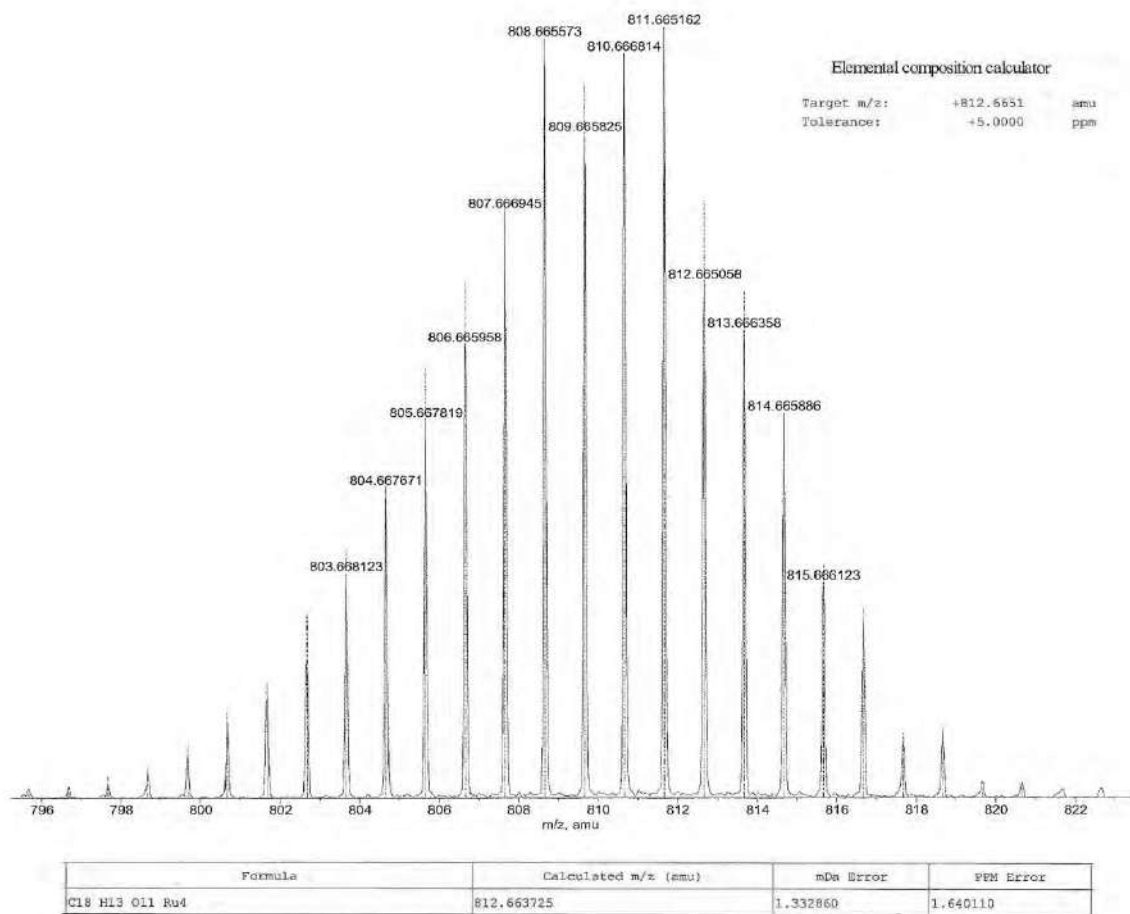


Figura VIII.40. Espectro de masas de la mezcla de compuestos 13a-13b.

El lado químico de los cúmulos moleculares

Rojo Gómez Erik Gerardo^a, Tapia Benavides Antonio Rafael^a, Sánchez Cabrera Gloria^a, Zuno Cruz Francisco Javier^{a,*}

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área académica de Química, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, C. P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México

Resumen

La química de los cúmulos metálicos ha sido estudiada a lo largo de los últimos años, debido al gran impacto que estos compuestos han tenido; principalmente por sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Aprovechando las propiedades y características con las que cuentan, los cúmulos metálicos han servido como catalizadores en diversos procesos químicos, aumentando el interés en el estudio de estos compuestos.

Palabras Clave: Cúmulo, metales de transición, ligantes, catálisis, química inorgánica.

1. Introducción

La palabra cúmulo, (del latín *cumulus*: montón, excedente) tiene significados diferentes dependiendo del contexto social, económico, tecnológico o científico en el que ésta se involucre. En este sentido, el ser humano ha relacionado el término cúmulo a los objetos (o fenómenos) más cotidianos que uno se pueda imaginar. Por ejemplo, los meteorólogos nombran “cúmulo” a la nube de base plana y forma voluminosa en la parte superior (que no produce lluvia). Por su parte, los astrónomos utilizan el término cúmulo para referirse a grandes agrupaciones de estrellas que se encuentran atraídas por efecto de su fuerza de gravedad. Un ejemplo de esto último son las congregaciones de estrellas que conforman a la vía láctea. Así, se podría seguir hablando de los diferentes significados que tiene la palabra cúmulo en biología, geología, sociología entre otros (Farlex, 2017) (figura 1).



Figura 1: Definición de la palabra cúmulo.

Por supuesto que el concepto “cúmulo” no podía faltar en química. Si bien es sabido que dentro de las ciencias químicas existe una gran cantidad de compuestos de este tipo (tanto metálico como no metálico), este artículo se enfocará exclusivamente en aquellas especies cuya base estructural son átomos de metales de transición. Así, los cúmulos metálicos

son compuestos que están formados por moléculas discretas en donde se tiene la presencia de varios átomos metálicos que pueden llegar a tener otros átomos o grupos de átomos unidos a ellos. Por lo tanto, en química un cúmulo puede ser definido como un agrupamiento o “racimo” de átomos o moléculas que quedan intermedias entre una estructura simple (molécula) y una estructura sólida (por ejemplo, una barra de oro puro) (Huheey, 1983) (figura 2).

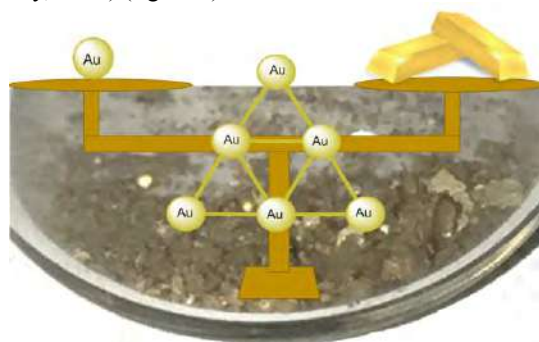


Figura 2: Definición de cúmulo en química.

Cabe resaltar que el interés por el estudio de este tipo de compuestos está dado por la relevancia química que tienen sus derivados. Además, la naturaleza de los enlaces metal-metal y las diferentes formas estructurales que estos compuestos pueden adoptar ha despertado la imaginación de no pocos de los mejores científicos en diferentes partes del mundo.

Es tanta la importancia que han adquirido estos compuestos que actualmente diversos grupos de investigación se encuentran desarrollando proyectos enfocados en la síntesis, caracterización, reactividad y aplicaciones potenciales de derivados de cúmulos metálicos. Ejemplo de esto último lo constituye el grupo de investigación de química organometálica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

2. Aspectos históricos

* Autor en correspondencia. fjzuno@uaeh.edu.mx

Correos electrónicos: frik_gerardo@hotmail.com, tapiab@uaeh.edu.mx, gloriasa@uaeh.edu.mx

URL: https://sites.google.com/a/uaeh.edu.mx/uaeh_organometalica/home

La química de metales de transición es un campo de estudio muy relevante dentro de la química inorgánica. Esto se debe a las aplicaciones múltiples que tienen los derivados metálicos, principalmente en la síntesis de materiales nuevos que puedan ser utilizados como catalizadores. Los procesos catalíticos industriales generalmente se llevan a cabo sobre una superficie metálica (catálisis heterogénea, figura 3). Para tratar de explicar las interacciones que se llevan a cabo a nivel microscópico se ha intentado usar como modelos de estos procesos químicos a compuestos mononucleares (es decir que contienen en su estructura un solo tipo de átomo metálico); sin embargo, en la actualidad se cree que compuestos con varios átomos en su estructura (cúmulos), puede representar de mejor forma estos procesos catalíticos heterogéneos.

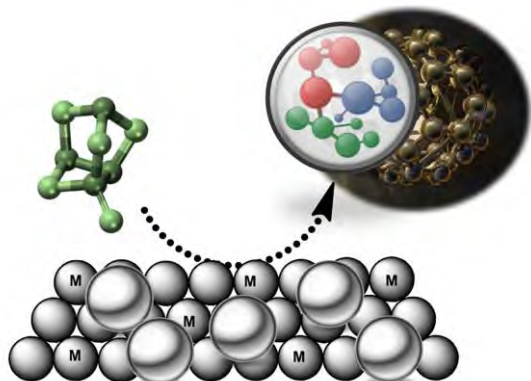


Figura 3: Proceso catalítico heterogéneo.

El conocimiento y la síntesis de compuestos en los cuales está involucrado un átomo metálico (complejos mononucleares) datan desde los albores de la química como ciencia. No obstante que el desarrollo sistemático de la química de compuestos con más de un centro metálico inició relativamente hace poco tiempo, se tiene reportado que los primeros compuestos bimetalicos sintéticos fueron los derivados de calomelanos, compuestos cuya estructura base está constituida por dos átomos de mercurio enlazados entre ellos y a su vez cada metal está enlazado a un átomo de cloro (Hg_2Cl_2). Estos compuestos se utilizaban en la India alrededor del siglo XII como medicamentos y como base de cosméticos (cabe mencionar que los antiguos habitantes de la India no conocían la gran toxicidad de los calomelanos). No fue hasta comienzos del siglo XX que el interés por estos compuestos se enfocó en el estudio del enlace Hg-Hg (Huheey, 1983).

A principios de la década de los sesentas comenzó a tener relevancia el estudio de la química de cúmulos metálicos, en esta época el químico estadounidense Frank Albert Cotton (profesor de la Universidad de Texas A&M) definió a los cúmulos metálicos como especies químicas que contienen en su estructura tres o más átomos metálicos enlazados directamente entre ellos por la existencia de enlaces metal-metal (Dyson & McIndoe, 2000).

En la actualidad existe un gran número de cúmulo metálico que además contienen diversas moléculas o fragmentos orgánicos o inorgánicos (denominados “ligantes”) enlazados a los centros metálicos. Dichos ligantes pueden ser por ejemplo, el grupo carbonilo (CO), las fosfinas (PR_3), los tiolatos (RS^-) (en donde R = grupo alquilo, arilo o H), el hidruro (H^-) y los halogenuros (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) entre muchos otros (figura 4).

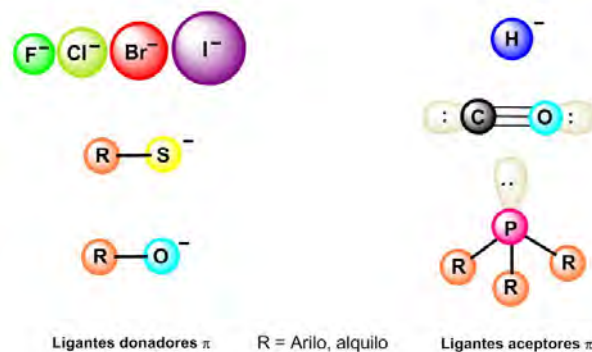


Figura 4: Ejemplos de moléculas orgánicas o inorgánicas denominadas “ligantes”.

3. Tipos de cúmulos.

La gama de cúmulos metálicos es tal que es necesario realizar clasificaciones de estos compuestos. Por ejemplo, los científicos han efectuado ciertas clasificaciones en las cuales dichos compuestos se agrupan de acuerdo a las características de los componentes que conforman al cúmulo. La clasificación más utilizada está basada en la naturaleza de los ligantes enlazados al centro metálico. Por lo que, los cúmulos de metales de transición se pueden clasificar en tres grandes grupos (figura 5):

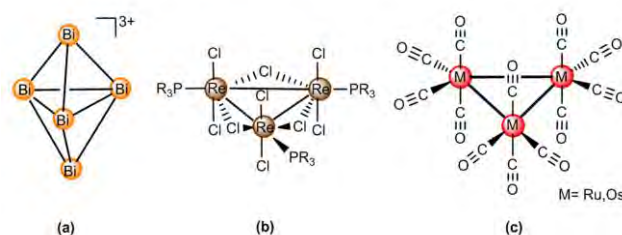


Figura 5: Ejemplos de cúmulos metálicos moleculares a) desnudo, b) con ligandos donadores π y c) con ligandos aceptores π .

a) *Cúmulos desnudos*: Son especies metálicas que no contienen ligandos enlazados a su alrededor. Este tipo de cúmulos está más asociado a aquellos compuestos formados únicamente por metales del grupo principal (Ge, Sn, Pb y Bi) (Shriver & Kaez, 1990) (Mingos & Wales, 1990) o a compuestos que de acuerdo al número de átomos de metales de transición que componen sus estructuras (de varias decenas a algunos cientos de átomos), se parecen más a las superficies metálicas continuas; a estos se les ha denominado nanopartículas metálicas por su tamaño.

b) *Cúmulos con ligandos donadores π* . Son compuestos que contienen átomos metálicos en estado de oxidación alto y a los cuales están unidos a ligandos de tipo donador π . Este tipo de ligandos se caracterizan por contener una alta densidad electrónica alrededor del átomo central, ejemplo de estos son los halogenuros, sulfuros, alcóxidos, entre otros (Shriver & Kaez, 1990) (Miessler, 1999).

c) *Cúmulos con ligandos aceptores π* . Son cúmulos que contienen átomos metálicos en estados de oxidación bajo. Dichos compuestos contienen en su estructura ligandos de tipo aceptor π . Cabe mencionar que los ligandos aceptores π se caracterizan por su capacidad para aceptar densidad electrónica, el ejemplo principal de este tipo de ligandos lo

constituye el CO (monóxido de carbono), el cual forma precursores químicos que permiten realizar la síntesis de cúmulos metálicos nuevos mediante su sustitución por otros ligantes como fosfinas, hidruros, etc. (Crabtree, 2005) (Cotton, 1999).

El balance entre la fuerza de los enlaces metal-ligante y metal-metal ha permitido sintetizar cúmulos desde tres hasta cincuenta átomos metálicos. Así, los cúmulos metálicos se encuentran en un punto intermedio entre los compuestos mononucleares y las nanopartículas. En la figura 6, se ilustra la progresión en el tamaño de partícula desde un compuesto con un centro metálico hasta superficies metálicas. (Dyson & McIndoe, 2000).

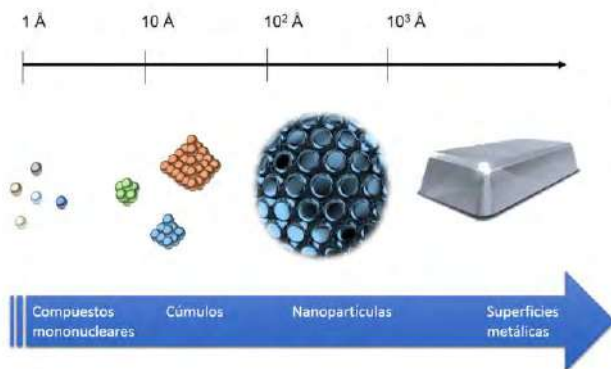


Figura 6: Tamaño relativo de cúmulos comparados con otros sistemas metálicos.

4. Características de los cúmulos metálicos.

Los cúmulos metálicos como se mencionó anteriormente, presentan características de acuerdo al tipo de ligante que tengan enlazado sobre los átomos metálicos, y serán estos ligantes los que definirán tanto su estabilidad como su reactividad. Por ejemplo, los cúmulos formados por elementos de la primera mitad del bloque de metales de transición (Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo) que tienen pocos electrones de valencia contienen principalmente ligantes donadores π enlazados a los centros metálicos (los cuales donan densidad electrónica adicional al átomo metálico).

Debido a lo anterior, estos ligantes se pueden unir a dos o más átomos metálicos a la vez formando puentes. Este tipo de coordinación se simboliza con la letra griega “ μ ” que indica que un ligante en particular está enlazado a dos o más átomos metálicos del compuesto y la cantidad de átomos que participan en la formación del puente se representa con un subíndice numérico. Cabe añadir que “los puentes” se pueden formar a lo largo de un borde o de una cara del cúmulo metálico (tabla 1).

Tabla 1. Características electrodonantes de ligantes comunes coordinados de forma puente en cúmulos metálicos.

Electrones donados	Ligantes
Puente a un enlace M-M (μ_2)	
• Donador de dos electrones	O, S, Se
• Donador de tres electrones	SR, OR, PR ₂ , AsR ₂ , Cl, Br
Puente a una cara trinuclear M ₃ (μ_3)	
• Donador de dos electrones	O, S, Se, PR, AsR
• Donador de tres electrones	Cl, I, Br
Puente a una cara tetranuclear M ₄ (μ_4)	
• Donador de tres electrones	PR, S

M = metal; R = alquilo o arilo

Por otro lado, los cúmulos formados por elementos de la segunda mitad del bloque “d” (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Au), que contienen muchos electrones de valencia, se enlazan preferentemente a ligantes tipo aceptor π . Estos ligantes son capaces de aceptar densidad electrónica del cúmulo metálico reforzando el enlace metal-ligante, lo que ayuda a estabilizar a toda la molécula (Shriver & Kaez, 1990).

Además de donar o retirar densidad electrónica al cúmulo metálico, los ligantes juegan otro papel importante dentro de la estabilidad del cúmulo. En conjunto con el número de átomos metálicos presentes en el compuesto, los ligantes influyen y cambian el arreglo espacial de la molécula y por lo tanto éstos sustituyentes afectan la geometría que adoptará el fragmento metálico del compuesto. Las formas geométricas que adopta un cúmulo son variadas y esto permitirá que la especie sea más estable o que la reactividad que presente sea diferente; a continuación, se hará una descripción general del arreglo espacial que los cúmulos pueden presentar con base en el número de átomos metálicos que lo conforman (Shriver & Kaez, 1990).

a) *Cúmulos con tres átomos metálicos:* El principal arreglo que presenta un cúmulo con tres átomos metálicos en su estructura (de acuerdo al principio de que los tres metales deben de estar enlazados directamente entre ellos) es la de forma triangular (figura 7a). En estos sistemas las distancias de enlace M-M se encuentran en un rango entre 2.90 y 3.15 Å (dependiendo del metal) y en conjunto contienen 48 electrones de valencia. Se han reportado diversos ejemplos de estos cúmulos que contienen en su estructura como ligante principal al grupo carbonilo (CO), pero también pueden incluir ligantes como alquinos, tiolatos o fosfinas. En la figura 7b se muestra la estructura del compuesto de rutenio [Ru₃(CO)₉(μ -H){ μ_3 -C≡C(C₆H₂-2,4,5-(CH₃)₃)}] (Hernandez-Sandoval, *et al.*, 2011) y en la figura 7c se muestra la estructura del compuesto tipo estrella [{Os₃(μ -H)(CO)₁₀}]₃{1,3,5-(μ -SCH₂)₃C₆H₃}, formado por tres cúmulos trinucleares de osmio unidos a través de un ligante tri-tiolato (Sánchez-Cabrera, *et al.*, 2014).

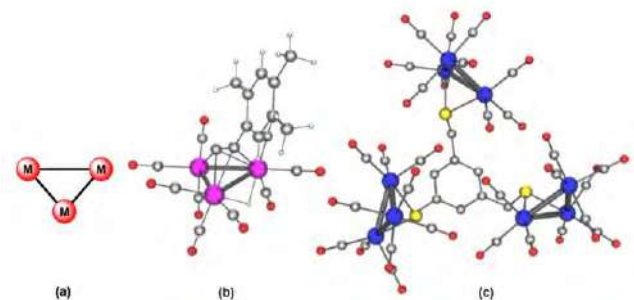


Figura 7: a) Arreglo geométrico de cúmulos trinucleares. b) y c) ejemplos de cúmulo trinucleares.

b) *Cúmulos con cuatro átomos metálicos:* Los cúmulos con cuatro átomos metálicos pueden presentar más de un arreglo geométrico, que depende del número de electrones de valencia que contenga el compuesto y del número y tipo de ligantes que contenga enlazados (factores estéricos); los arreglos más comunes son: la forma de tetraedro (60 electrones de valencia), la de mariposa y la cuadrada plana (ambas con 64 electrones de valencia) (figura 8a). En la figura 8b se muestra un ejemplo de un cúmulo tetranuclear de rutenio con ligandos carbonilo y enino [Ru₄(μ -CO)(CO)₁₀(μ_4 -C₅H₆)₂] con geometría de mariposa (Zuno-Cruz, *et al.*, 2002). En la

figura 8c se muestra un ejemplo de un cúmulo tetranuclear de rutenio con ligantes carbonilos, benceno, fosfina y fosfinideno $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})\{\mu_4\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}(\mu_4\text{-C}_6\text{H}_4)]$, con geometría cuadrada (Sánchez-Cabrera, *et al.*, 2002).

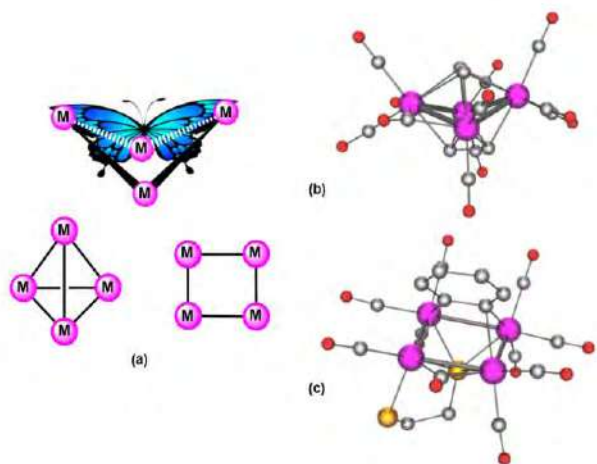


Figura 8: a) Arreglo espacial de cúmulos tetranucleares. b) y c) ejemplos de cúmulos tetranucleares (los átomos de hidrógeno y algunos átomos de carbono se han omitido por claridad).

c) *Cúmulos con cinco y seis átomos metálicos:* El arreglo espacial para cúmulos con cinco átomos metálicos va desde una forma de bipirámide trigonal, pirámide de base cuadrada, tetraedro apicado, hasta una forma de corbatín, entre otros. En cuanto a los cúmulos con seis átomos metálicos se encuentra principalmente la forma de octaedro, prisma triangular o bi-tetraédrica. Es importante mencionar que existen cúmulos con un número superior a los siete átomos metálicos y por consecuencia su conteo electrónico y variedad estructural será superior a los antes mencionados (figura 9).

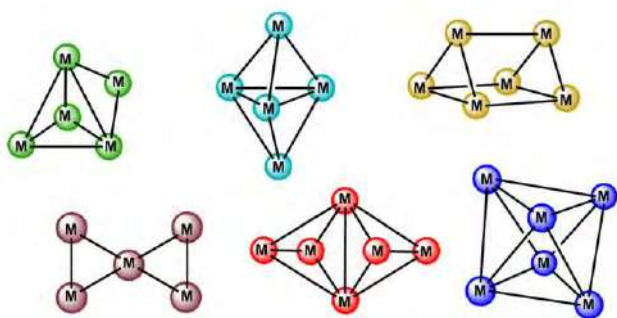


Figura 9: Arreglo estructural de cúmulos penta- y hexanucleares.

En cuanto a la reactividad de este tipo de compuestos, se sabe que pueden ocurrir diversos procesos químicos sobre sus caras o bordes, ya sean reacciones de sustitución, reacciones óxido-reductoras, reacciones fotolíticas o diversos procesos catalíticos tales como hidrogenaciones, isomerizaciones u oligomerizaciones para la obtención de compuestos orgánicos.

5. Aplicaciones.

Como se comentó, alrededor de la estructura metálica del cúmulo es posible que se lleven a cabo diversas reacciones químicas; sin embargo, el estudio en cuanto a las aplicaciones de estos compuestos es un tema que permite tener grandes

oportunidades para desarrollar investigación científica y tecnológica de alto nivel (figura 10).

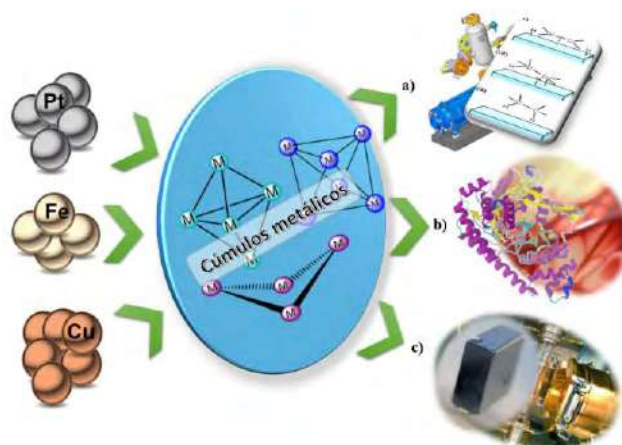


Figura 10: Aplicaciones de los cúmulos metálicos. a) Catálisis y síntesis de nuevos compuestos. b) Aplicaciones biológicas y biomédicas. c) Síntesis de materiales de alta tecnología.

La principal área de aplicación de estos compuestos recae en el desarrollo de catalizadores (en el que la base estructural es un cúmulo ya sea con o sin ligantes coordinados). Los catalizadores son compuestos que aceleran una reacción química sin participar en ella, principalmente para la obtención de compuestos orgánicos (reacciones de oligomerización, hidrogenación de olefinas, etc.) o para la degradación a moléculas más simples de compuestos orgánicos azufrados (Girgis, 1991) o nitrogenados (que pueden ser potencialmente dañinos para la salud del ser humano y la del medio ambiente). Un ejemplo de esto es el proceso de hidrodesulfuración en donde se remueve el azufre que contienen los derivados del petróleo, cuya combustión producirá óxidos de azufre que son algunos de los responsables de la contaminación ambiental y de la formación de la llamada “lluvia ácida” (Braustein, 1999).

En la industria petroquímica se han usado cúmulos de platino debido a que estos compuestos se utilizan como catalizadores en el proceso de *platforming* del petróleo. En tanto, cúmulos de hierro se han utilizado en la síntesis de compuestos orgánicos en la formación de enlaces C-C, utilizando los centros metálicos como análogo a la superficie de un catalizador heterogéneo, en donde se lleva a cabo el proceso de transformación de los fragmentos orgánicos (Yamamoto, 1986).

En lo referente a las aplicaciones biológicas de estos compuestos se ha reportado que los derivados de cúmulos de hierro del tipo $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{n-}$ son de importancia científica para comprender el papel que juega el fragmento hierro-azufre en el comportamiento químico de proteínas, así como de los procesos redox que pueden ocurrir en estas biomoléculas (Shriver & Kaez, 1990). Adicionalmente, existen nanocúmulos de Ag y Au con propiedades fluorescentes que permiten su aplicación como marcadores en procesos biológicos (Shang & Dong, 2011).

Otra de las áreas de aplicación de los cúmulos metálicos la constituye el desarrollo de materiales nuevos, en donde se han podido sintetizar compuestos con varias decenas de átomos metálicos generalmente sin ligantes, conocidos como nanopartículas, en ellos se ha propuesto que su superficie metálica maximizaría los procesos catalíticos. Asimismo, se ha buscado aprovechar la estabilidad y propiedades de algunos

cúmulos de Cu (Badri & Pathak, 2013), o de Au con alta nuclearidad (Au_{309}), que permitan tener propiedades de superconducción (Wuelfin & Green, 2000) y que podrían ser muy útiles para el desarrollo tecnológico actual.

6. Conclusiones.

Como se ha descrito, los cúmulos metálicos son especies químicas únicas cuyas propiedades químicas permiten que su área de desarrollo y aplicación sea muy grande. Sin duda alguna, aún queda mucho que aprender acerca de estos compuestos y es necesario seguir investigando esta área de las ciencias que permita entender su comportamiento químico básico. Para de esta forma tener la capacidad de explotar al máximo las propiedades que permitan desarrollar nuevos materiales y diseñar tecnologías novedosas para combatir de manera eficaz las problemáticas ambientales o de energía entre muchas otras, que hoy en día preocupan no solo a nuestro país, sino al mundo entero.

English Summary

THE CHEMICAL SIDE OF MOLECULAR CLUSTERS

Abstract

The chemistry of metal clusters has been studied over the past years because these compounds have great applications in many areas of science and technology. Taking advantage of their chemical properties, metal clusters have been used as catalysts in some chemical processes, increasing the interest in their study.

Keywords:

Cluster, transition metals, ligands, catalysis, inorganic chemistry

Agradecimientos

EGRG agradece a CONACYT por la beca otorgada para sus estudios de maestría.

A CONACYT por los proyectos de Ciencias Básicas CB2011/169067 y de cátedras 2016 no. 222.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por los proyectos PAI-UAEH-2015-3313 y PAI-UAEH-2015-3289.

Al proyecto de Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015).

Referencias

- Badri, Z., & Pathak, S. (2013). All-Metal Aromaticity: Revisiting the Ring Current Model Among. *J. Chem. Theory Comput.*, 9 (11) 4789–4796.
- Braustein, P. (1999). *Metal Clusters in Chemistry*. Alemania: Wiley-VCH.
- Cotton, F. A. (1999). *Química Inorgánica Avanzada*. México: Limusa.
- Crabtree, R. (2005). *The Organometallics Chemistry of the Transition Metals*. New Jersey, EUA: John Wiley & Sons.
- Dyson, & McIndoe. (2000). *Transition Metal Carbonyl Clusters Chemistry*. Inglaterra: University of Cambridge.
- Farlex. (16 de Mayo de 2017). *The Free Dictionary*. Obtenido de The Free Dictionary: <http://es.thefreedictionary.com>
- Girgis, M. J. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 9 (30), 2021–2058.
- Hernandez-Sandoval, M., Sánchez-Cabrera, G., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Salazar, V., Alvarado-Rodríguez, J. G., & Zuno-Cruz, F. J. (2011). C-H and C-C bond activations of terminal alkynes in the presence of a butterfly-shaped heteronuclear Ru_3Au cluster. *J. Organomet. Chem.*, 696 (25), 4070–4078.
- Huheey, J. (1983). *Inorganic Chemistry*. New York, EUA: Harper and Row.
- Miessler, G. L. (1999). *Inorganic Chemistry*. Upper Saddle River, NJ, EUA: Tarr. Prentice-Hall.
- Mingos, M. P., & Wales. (1990). *Introduction to Cluster Chemistry*. New York, EUA: Prentice-Hall Inc. Publisher.
- Sánchez-Cabrera, G., Zuno-Cruz, F. J., López-Ruiz, H., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., & Rodríguez, J. A. (2014). The synthesis and structural characterization of C_3 symmetry “star-like” cluster $[\{\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}\}_3\{1,3,5\text{-}(\mu\text{-SCH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$. *J. Organomet. Chem.*, 751, 826–829.
- Sánchez-Cabrera, G., Zuno-Cruz, F. J., Rosales-Hoz, M. J., & Bakmutov, V. I. (2002). Pyrolysis of $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{dppe})]$: Activation of C-H and P-Ph Bonds. The Crystal Structure and Dynamical Behavior of $[\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})\{\mu_4\text{-}\eta^2\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}(\mu_4\text{-}\eta^4\text{-C}_6\text{H}_4)]$. *J. Organomet. Chem.*, 660 (2), 153–160.
- Shang, L., & Dong, S. (2011). Ultra-Small Fluorescent Metal Nanoclusters: Synthesis and Biological Applications. *Nanotoday*, 6, 401–418.
- Shriver, D., & Kaez. (1990). *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. New York, EUA: VCH Publisher.
- Wuelfin, P., & Green, S. (2000). Electronic Conductivity of Solid-State, Mixed-Valent, Monolayer-Protected Au Clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (46), 11465–11472.
- Yamamoto, A. (1986). *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Application*. New York, EUA: Wiley-Interscience.
- Zuno-Cruz, F. J., Sánchez-Cabrera, G., Rosales-Hoz, M. J., & Nöth, H. (2002). The Reaction of $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ with 1-penten-3-yne: Dimerization and Trimerization Through the Triple Bonds. *J. Organomet. Chem.*, 649 (1), 43–49.