

26



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**REACCIONES DE CUMULOS METALICOS TRINUCLEARES
CARBONILICOS DE RUTENIO, CON LIGANTES ACETILENO Y
FOSFINA, SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA

P R E S E N T A :

LETICIA GOMEZ MAQUEDA

278193

**ASESORAS: I.A. NATIVIDAD VENEGAS HERRERA
DRA. MARIA DE JESUS ROSALES HOZ**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVIÓNOMA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

AT'N: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Reacciones de cúmulos metálicos trinucleares carbonílicos de Rutenio,
con ligantes acetileno y fosfina, síntesis y caracterización estructural.

que presenta la pasante: Leticia Gómez Maqueda
con número de cuenta: 9057002-3 para obtener el TITULO de:
Química Farmacéutica Bióloga

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 01 de Marzo del 2000

PRESIDENTE	<u>Q.F.B. Delia Reyes Jaramillo</u>	<u><i>Delia Reyes J.</i></u>
VOCAL	<u>Q.F.B. Elia Granados Enriquez</u>	<u><i>[Firma]</i></u>
SECRETARIO	<u>I.A. Natividad Veneqas Herrera</u>	<u><i>[Firma]</i></u>
PRIMER SUPLENTE	<u>Q.F.B. Salvador Zambrano Martinez</u>	<u><i>[Firma]</i></u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q.F.B. Briqida del Carmen Camacho</u>	<u><i>Briqida del Carmen Camacho</i></u>

ESTE PROYECTO DE TESIS SE LLEVO A CABO EN EL LABORATORIO 11 DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL (CINVESTAV), BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DOCTORA MARIA DE JESÚS ROSALES HOZ (INVESTIGADORA TITULAR DE ESTE INSTITUTO Y DE LA INGENIERA EN ALIMENTOS NATIVIDAD VENEGAS HERRERA (PROFESORA TITULAR DE LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN UNAM (FES-C)

DEDICATORIAS

A D90S

POR LA VIDA Y LA AYUDA, POR QUE SE QUE ESTAS AQUÍ ,HAS ESTADO Y ESTARAS CONMIGO SIEMPRE...

A MIS PADRES RAUENO Y CARMEN

POR TODO EL AMOR QUE ME HAN DADO, POR REGALARME EL DON PRECIOSO DE LA VIDA Y APOYARME EN TODO MOMENTO...

A MIS HERMANOS

OLGA, POR SU APOYO Y POR SER EL MEJOR EJEMPLO DE QUE TODO SE PUEDE, Y A ESA PEQUEÑA LUCECITA QUE CRECE EN TU SER Y TU CORAZON

S9LV9A, POR SER PRIMERAMENTE MI MEJOR AMIGA Y MI MEJOR APOYO PARA NO DARMER POR VENG9DA

GUSLIERMO, POR SU GRAN AMOR Y APOYO SIEMPRE Y SER EL MEJOR DE LOS HERMANOS...

A M9REYA Y JOSE LUIS

POR SER PARTE DE NUESTRA FAMILIA, POR SU AMISTAD Y SU APOYO INCONDICIONAL...

A MI T9A G9SELA

POR SER LA MEJOR DE LAS T9AS , POR SU APOYO Y AYUDA DE TODA LA VIDA, ERES MI T9A FAVORITA...

A LA FAMILIA CASTRO CASTRO

POR SER AMIGOS DE VERDAD Y UN GRAN APOYO SIEMPRE, ANOTA SIEMPRE SERAS MI NIÑA, NUNCA OLVIDES QUE ERES ALGUIEN ESPECIAL PARA MI...

A LA FAMILIA CORTES DOM9NGUEZ

A MI NUEVA FAMILIA POR ACEPTARME Y DARMER UN GRAN APOYO Y CREER EN MI...

A TODOS GRACIAS Y LOS QUIERO MUCHO

DEDICO TAMBIEN ESTE TRABAJO A...

MIS AMIGOS DEL SIMS CENTRAL DE ABASTECIMIENTOS ZONA NOROESTE

**DAVID ORDUÑO, MOISES, ING. HECTOR, ING. PEDRO, Q.B.P. EVERARDO
VILLALOBOS, ING. MAGAÑA, ING. JOSE LUIS, PEPE PEÑA, ANTONJO NAVARRO.
JASME, JAVIER GAYTAN, SRA. JOSE
POR SU GRAN PACIENCIA Y AYUDA SIN MEDIDA ...**

ALFREDO RIVERA

COMPAÑERO DE LA JES-C POR ESE GRAN CORAZÓN Y HERMOSA AMISTAD...

**MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS DE LA E.S.C.G.C. No. 73 "C9C. JUAN FERNÁNDEZ
ALBARRAN"**

**MJ COMADRE CLAUDIA, ALFREDO Y SRA. HILDA, PATY, DANIEL ROA, ISMAEL,
MOISES, MARCEANO, JUANITA, YOLA ESPINOSA, TERE, JELIX EDMUNDO,
RODRIGO, DOÑA BASILIA, RUTH Y SALOMÓN DÍAZ., ROGELIO PADILLA,
AMIGOS PARA SIEMPRE...**

**EN ESPECIAL A MIS PEQUEÑOS AMIGOS DE LA E.S.C.G.C. No. 73 "C9C. JUAN
FERNÁNDEZ ALBARRAN"**

**GENERACIÓN 1996-1999 y 1997-2000, EN ESPECIAL A CRISTIAN GONZALEZ
POR SU AMISTAD Y POR CREER SIEMPRE EN MÍ...**

A MIS AMIGOS DE LA CLINICA DE LA MUJER

**DR. SALVADOR CORTES, MIREYA, LIS, MAGO, DAVID, JULIO, ROGELIO,
SERGIO, MARY, ACE, MARTÍN GARCÍA, GABY, PATY Y ESPECIALMENTE A EL
C9C. GUILLERMO GARCÍA VALCE POR CREER EN MÍ.**

GRACIAS POR SU AMISTAD

EN ESPECIAL DEDICO ESTA TESIS A DOS PERSONAS ESPECIALES EN
MI VIDA, QUE LA HAN TRANSFORMADO DE MANERA MARAVILLOSA Y
LE HAN DADO MUCHA ALEGRIA , POR LO CUALES VALE LA PENA
VIVIR...

A MI FAMILIA

A MI ESPOSO JOSE LUIS CORTES DOMÍNGUEZ

POR SER MI PRINCIPAL APOYO DESDE SIEMPRE, POR QUE
FUE LA PRIMERA PERSONA EN CREER EN MI, POR SER MI
MEJOR AMIGO, MI COMPAÑERO Y EL AMOR DE MI VIDA Y
ACEPTARME EN SU VIDA PARA SIEMPRE, POR LA AYUDA TAN
GRANDE QUE ME HA BRINDADO PARA SALIR ADELANTE Y
TERMINAR ESTE TRABAJO DE TESIS, POR QUE SE QUE SU
ESFUERZO HA VALIDO LA PENA...

TE AMO

A MI PEQUEÑA HIJA KARLA LETICIA

POR QUE SU LLEGADA CAMBIO MI VIDA Y LE DIO UNA
ALEGRIA ESPECIAL, POR SER LA LUZ DE MIS OJOS Y LA
MUSICA MAGICA PARA MIS OÍDOS, POR SU PACIENCIA Y
PERMISIVAMENTE REALIZARME EN MI VIDA PROFESIONAL TE
QUIERO MUCHO MI BEBE...

GRACIAS Y LOS AMO MUCHO A LOS DOS

PENSAMIENTOS...

HAY QUE APRENDER A VOLAR COMO LAS AVES Y SURCAR CAMINOS Y CIELOS...
HAY QUE APRENDER A LLEGAR AL FINAL DE LA LUNA CON TINIEBLAS Y ESTRELLAS LUMINOSAS...

HAY QUE SER FUERTES DE CORAZON PARA NO DOBLEGARSE ANTE LA ADVERSIDAD...
HAY QUE TENER ILUSIONES PARA TOCAR LO IMPOSIBLE Y LOGRAR MIRAR EL INFINITO..

HAY QUE SER NIÑOS PARA SONREIR , CANTAR Y JUGAR PARA NO ENVEJECER NUNCA...
HAY QUE SER ADULTOS PARA SABER LLEVAR LAS RIENDAS DE LA VIDA POR EL MEJOR CAMINO...

HAY QUE SABER SER AMIGOS PARA TENER LAS PUERTAS ABIERTAS DE LOS CORAZONES...
HAY QUE APRENDER A VOLAR COMO GAVIOTAS POR LOS AIRES CON LA IMAGINACIÓN Y SABER QUE EL MUNDO NO COMIENZA NI TERMINA...

HAY QUE SABER REZAR CON EL CORAZON Y TENER FE PARA TRANQUILIZAR EL ALMA Y ELEVAR EL ESPIRITU...
HAY QUE SABER ELEVAR UNA ORACIÓN AL CIELO POR QUE AHÍ ESTA UN SER QUE NOS AMA Y NOS ESCUCHA...

HAY QUE SER COMO EL VIENTO QUE NAVEGA POR TODO EL UNIVERSO Y NO SE DETIENE ANTE NADA...
HAY QUE CANTAR LA MELODÍA DE LA VIDA PARA SER FELICES Y NUNCA DEJAR DE SONREIR...

HAY QUE SER UN POCO POETAS PARA EXPRESAR NUESTROS SENTIMIENTOS CON TODO LO HERMOSO QUE NOS RODEA...
HAY QUE SER UN POCO CURSIS PARA DARLE SABOR Y COLOR A LA VIDA...

HAY QUE SER UN POCO LOCOS PARA VER MAS ALLA DE LOS OJOS Y DENTRO DEL CORAZON...
HAY QUE SER AGRADECIDOS CON LA VIDA PARA ESTAR EN PAZ CON NOSOTROS MISMOS...

HAY QUE VIVIR CON FELICIDAD Y MIRAR EL SOL TODAS LAS MAÑANAS Y DISFRUTAR SU CALOR Y BRILLO...
HAY QUE SABER SOÑAR PARA HACER DE NUESTROS PENSAMIENTOS UNA UTOPIA MAGICA...HAY QUE TENER OJOS EN EL ALMA PARA MIRAR CON LA MENTE...
PERO SOBRE TODO HAY QUE SABER AMAR A TODO Y A TODOS POR QUE ESA ES LA LLAVE PARA SER FELICES SIEMPRE...

LETICIA GOMEZ MAQUEDA

INDICE

OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
ANTECEDENTES	5
ABREVIATURAS	9
CAPITULO I	10
GENERALIDADES	11
1.1. LA QUÍMICA INORGÁNICA.....	11
1.2. LA QUÍMICA ORGANOMETALICA CLÁSICA.....	14
1.2.1. CARBONILOS METÁLICOS.....	15
LA NATURALEZA DE LOS ENLACES.....	19
1.2.2. ENLACE METAL-METAL.....	21
1.2.3. ENLACE METAL- CARBONO (<i>La regla de los dieciocho electrones</i>).....	24
1.2.4 LA QUÍMICA DE COORDINACION.....	25
1.3 LOS CUMULOS METALICOS.....	27
1.3.1.CUMULOS DE CARBONILOS METALICOS.....	27
1.3.2. ALQUINOS, LIGANTES EN CUMULOS METALICOS.....	29
1.3.3. FOSFINAS COMO LIGANTES EN CUMULOS METALICOS.....	32
1.3.4. REACTIVIDAD DE LOS CUMULOS METALICOS.....	34
1.3.5. APLICACION DE LOS CUMULOS METALICOS.....	35
1.4 TECNICAS ESPECTROSCOPICAS.....	38
1.4.1 INFRARROJO.....	38
1.4.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	40
1.4.3 DIFRACCION DE RAYOS X.....	44
1.4.4 ESPECTROMETRIA DE MASAS.....	45
CAPITULO II	47
MATERIALES Y METODOS.....	48
MATERIALES.....	49
REACTIVOS.....	50
MÉTODOS.....	50
DIAGRAMA DE FLUJO.....	51
2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION:
HRU₃(CO)₉C₂C(CH₃)₃ + HPPH₂	52
2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	52
2.1.1. <i>Reactivos utilizados</i>	52
2.1.2. <i>Parte Experimental</i>	52
2.1.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPICOS	53
ESPECTRO DE IR	53
2.1.4 ANALISIS DE RESULTADOS DEL CUMULO OBTENIDO	56
2.2. REACCION DE HRU ₃ (CO) ₉ C ₂ C(CH ₃) ₃ CON HPPH ₂	57
2.2.1. <i>Reactivos utilizados</i>	57
2.2.2. <i>Parte experimental</i>	57
2.2.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPICOS	59
2.2.4 ANALISIS DE RESULTADOS DE LOS CUMULOS OBTENIDOS	72
3.1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION:.....

$\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + \text{HPPh}_2$	74
3.1.1. <i>SINTESIS DE LA MATERIA PRIMA $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$</i>	74
3.1.2. <i>SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS CUMULOS OBTENIDOS $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ CON HPPh_2</i>	78
CAPITULO IV	95
4.1 ANALISIS DE RESULTADOS FINALES	96
4.2 CONCLUSIONES GENERALES	98
4.3 BIBLIOGRAFIA	99

OBJETIVOS

A) APLICAR TECNICAS ESPECTROSCOPICAS DE INFRARROJO, RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR , ESPECTROMETRIA DE MASAS Y DIFRACCION DE RAYOS X PARA SINTETIZAR Y CARACTERIZAR CUMULOS METALICOS.

B) ESTUDIAR LA REACTIVIDAD DE CUMULOS METALICOS QUE CONTIENEN LIGANTES ORGANICOS INSATURADOS

C) DAR A CONOCER NUEVAS ESTRUCTURAS QUIMICAS DE CUMULOS METALICOS CARBONILICOS AMPLIANDO LA INVESTIGACION EN CUANTO A ESTOS.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se pretende aumentar el estudio de los cúmulos metálicos, ampliando así su caracterización y apoyando también de alguna manera su investigación y de esta forma avanzar en esta área tan interesante, ya que se ha considerado a los cúmulos metálicos como una parte de la Ciencia de los Materiales, se considera que es una ciencia nueva, ya que en los últimos 5 años se han presentado los principales avances con un gran éxito, pues una buena cantidad de cúmulos de diversos tamaños, formas y estructuras cristalinas se han podido aislar, sintetizar y caracterizar.

La química Orgánica e Inorgánica son subdivisiones establecidas desde hace mucho tiempo, y hubo un periodo en el que se pensaba que la primera consistía en el estudio de los compuestos de carbono, en tanto que la segunda tenía como objeto el estudio de los elementos. El enorme crecimiento de la química organometálica en los últimos 50 años ha diluido esa distribución elemental, aunque puede servir aún como referencia aproximada.

Debido a que en la química Inorgánica se trabaja esencialmente con toda la tabla periódica el programa de la inorgánica se ha convertido en uno de los focos principales para encaminar al estudiante en la teoría atómica y molecular de manera cualitativa.

En la primera mitad del siglo XIX, la química Inorgánica, se dedicaba principalmente a la identificación de elementos nuevos y al estudio sistemático de la química de los compuestos sencillos.

Los compuestos organometálicos del grupo principal - compuestos que contienen un metal del grupo principal unido a carbono- se han conocido durante muchos años, y algunos de ellos han mostrado considerable estabilidad química. ⁽¹⁾

La química organometálica es la química de los compuestos con enlaces metal-carbono. Los compuestos organometálicos más simples son compuestos de CO formados solamente por los metales de transición con números de oxidación bajos.

Aunque se conocían los compuestos organometálicos desde 1827, y Frankland desarrolló la química de los alquilos de cinc hacia la mitad y final del siglo diecinueve, es en los últimos treinta años cuando se ha producido el renacimiento en este campo. Recientemente se ha puesto mucho interés en la química organometálica, debido a su importancia en la catálisis homogénea. Los catalizadores actúan enlazando especies orgánicas y proporcionan caminos de reacción de baja energía. Se han puesto a punto técnicas sintéticas, espectroscópicas y cinéticas relativas a procesos que se realizan con los reactantes en la misma fase (homogéneamente). La investigación de los aspectos fundamentales de la química de los complejos organometálicos ha descubierto un número tremendo de reacciones y de modos de unirse los ligandos.

En muchos casos, los resultados obtenidos se han usado para mejorar el rendimiento de los productos de reacción y la selectividad de las reacciones catalizadas. Se han desarrollado también una gama de reacciones estequiométricas nuevas y con utilidad en síntesis. ⁽²⁾

Los cúmulos metálicos son estudiados por la química organometálica aunque se sabe que su campo de investigación es extenso, en este trabajo es de interés el estudio de los cúmulos metálicos, entre otras razones por el reto que trae como consecuencia la síntesis y caracterización de estos, además de la contribución que de este trabajo se espera para la ciencia de los Cúmulos Metálicos.

La química de los cúmulos metálicos es una materia poco estudiada, aunque en los años sesenta ya se hablaba de estos, fue precisamente en esos años cuando se incorporó a la química una definición de cúmulo: "grupo finito de átomos metálicos que se mantienen unidos fundamentalmente, o al menos en cantidad apreciable, por enlaces directos entre los átomos metálicos aun cuando existan otros átomos no metálicos que estén íntimamente asociados en el cúmulo."⁽³⁾

Un aspecto que se considera importante para estudiar estas estructuras tan complejas, es la importancia que presentan en la industria en relación a la catálisis, con frecuencia las transformaciones de las moléculas orgánicas que se pueden efectuar en el laboratorio y a escala industrial son catalizadas por los metales.⁽²⁾ En algunos casos no se logra comprender como actúan estos catalizadores, lo cual impide que se preparen nuevos y mejores catalizadores. La investigación en la Química de los cúmulos permite conocer los procesos íntimos de los catalizadores.⁽⁴⁾

ANTECEDENTES

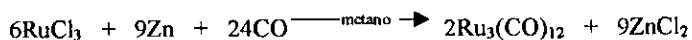
Los químicos inorgánicos han cultivado un área de reciente descubrimiento en la que las estructuras químicas son poliédricas. Se conocen como cúmulos o “cluster”, esta disciplina surgió hace aproximadamente 20 años, se basa en compuestos con enlaces metal-metal, las estructuras que se obtienen son variadas, desde un simple triángulo hasta poliédros como octaedros, antiprismas cuadrados o icosaedros, una de las características generales es que todas estas estructuras presentan caras triangulares. Los cúmulos pueden ser metálicos o no metálicos y deben tener al menos tres átomos unidos entre sí en una estructura triangular.

En épocas pasadas estas estructuras eran poco conocidas, esto debido a que era difícil una simetría de este tipo por la complejidad para proponer productos de reacción, además de la dificultad de su caracterización dada la insuficiencia en las técnicas espectroscópicas.

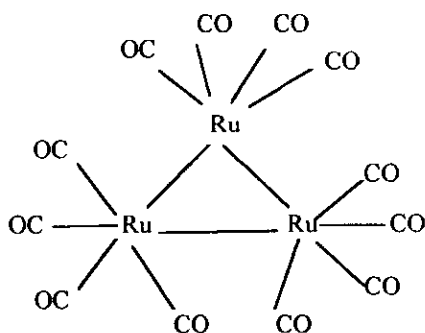
Un cúmulo metálico se define como un grupo de dos o más átomos metálicos en donde existen enlaces Metal-Metal directos y substanciales ⁽⁵²⁾, aunque cabe mencionar que las longitudes del enlace metal-metal varían en gran medida aún para compuestos con el mismo orden de enlace formal.

Un aspecto que se considera importante es la extraordinaria actividad química que presentan los cúmulos metálicos. La otra es la motivación estética, por la belleza de las estructuras, así como intelectual, por el reto que significa la solución de los rompecabezas que constituyen el diseño, la síntesis de ellas y los métodos para la elucidación de las geometrías adoptadas ⁽¹⁴⁾.

El cúmulo metálico que se utilizó en este trabajo es el Dodecacarbonilo de Rutenio ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) el cual es obtenido a través de la carbonilación reductora de RuCl_3 de la manera siguiente:



la estructura es la siguiente:



La estructura obtenida es semejante a la de su análogo derivado del hierro, salvo que no hay grupos CO puente. Este cambio constituye un ejemplo de un rasgo central en la química de los cúmulos metálicos carbonílicos. En general la formación de puentes va perdiendo su predominio a medida que se desciende en un grupo. Además los colores de los compuestos $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ - Fe, verdoso-negro; Ru, naranja y Os,

amarillo- ilustran la tendencia a formar compuestos de colores menos oscuros cuando pasamos a los metales más pesados.

Finalmente, y como consecuencia de las repulsiones más débiles entre los restos atómicos y entre los ligandos, los cúmulos de Ru y Os, se encuentran más fuertemente enlazados que el cúmulo de hierro y, por lo tanto, se escinden menos fácilmente durante las reacciones químicas ⁽⁵³⁾.

En cuanto a los cúmulos metálicos carbonílicos de rutenio, se han escrito varios artículos lo que da evidencia de su estudio, en este trabajo se estudiarán básicamente cúmulos trinucleares carbonílicos de rutenio, uno de los primeros pasos fue sintetizar la materia prima, para llevar a cabo la síntesis de esta, basándonos en el artículo publicado por E. Sappa ⁽⁶⁾ y colaboradores se plantearon el enlazar un acetileno a la molécula de $Ru_3(CO)_{12}$ como se ha hecho con el hierro, se estudió un nuevo tipo de interacción entre acetilenos y cúmulos metálicos, obteniéndose varios productos en la monosustitución de compuestos trinucleares $Ru_3(CO)_9 X$. Se describió la evidencia de la estabilidad de los cúmulos metálicos con acetileno, además de la estabilidad con el t-butilo.

Continuando con este tema, otro de los cúmulos que se sintetizó y se utilizó como materia prima fue precisamente el $HRu_3(CO)_9C_2Si(CH_3)_3$, y como base para su síntesis se recurrió al trabajo realizado por Ana Lilia Carrasco ⁽¹⁰⁾, tesista del Laboratorio 11 del Departamento de Química del CINVESTAV, quién realizó la síntesis de este cúmulo, ahora en lugar de unir un terbutilo a la molécula de $Ru_3(CO)_{12}$ se unió un acetileno pero ahora con un silicio, encontrándose que al igual que la anterior este cúmulo es muy estable.

Este trabajo tiene como uno de sus objetivos establecer la reactividad de estas especies, y para esto se trataron estos con una fosfina (Difenilfosfina), para lo cual no existiendo técnica para su síntesis se reforzaron los resultados obtenidos con artículos publicados para trifenilfosfinas y difenilfosfinas pero con otra ruta de síntesis, tal es el caso del artículo de Chester Jangala ⁽¹¹⁾ y sus colaboradores, donde

se realiza la sustitución de Trialquilfosfinas en cúmulos de Hidroorganorutenio, obteniéndose algunos derivados en distintas proporciones, teniéndose como resultados que la sustitución de PR_3 por CO es favorecida en los átomos de rutenio habiendo enlaces sigma en los ligandos orgánicos sin considerar la localización del ligando hidruro.

Se comparó la reactividad de los cúmulos $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.⁽⁹⁾

ABREVIATURAS

CO= Carbonilo Metálico

IR = Infrarrojo

RMN = Resonancia Magnética Nuclear

Å = Angstroms

ppm = partes por millon

M-C = Enlace metal carbono.

Hz = Hertz

(s) = singulete

(d) = doblete

(dd) = doble de dobles

(ddd) = doble de dobles de dobles

(t) = triplete

(m) = multiplete

°C = grados centígrados

GENERALIDADES

1.1. LA QUÍMICA INORGÁNICA

La Química inorgánica tiene por objeto el estudio de todos los elementos del sistema periódico, de todas las sustancias simples correspondientes y de todos los compuestos que pueden formar entre si, con excepción de la mayoría de los compuestos del carbono, que constituyen el campo de la química orgánica. esta división de la química inorgánica y orgánica no se basa en consideraciones científicas, sino en razones históricas.

Los alquimistas, que precedieron a nuestros modernos químicos y les abrieron el camino, no tenían a su disposición los medios necesarios para aislar los productos naturales del mundo viviente. Por consiguiente, dirigieron todos sus esfuerzos hacia los productos del mundo mineral, constituyendo así el primer esbozo de la Química Inorgánica.

La química fue durante mucho tiempo solamente inorgánica. Mientras que el número de observaciones hechas por los químicos era demasiado pequeño para descubrir y deducir leyes, no existió la química general. Durante muchos años la química inorgánica estuvo eclipsada: los progresos de esta parecían muy pequeños a lado de los de la orgánica.

Sin embargo desde aproximadamente hace 20 años, asistimos a una extraordinaria renovación de la Química Inorgánica.

La comprensión cabal de las propiedades periódicas es la piedra angular de la química inorgánica. Es posible entender mejor el comportamiento de los elementos estudiando tanto las formas en que se ajustan los principios periódicos elementales como las formas en que se desvían de ellos. La teoría introductoria expresa y enseña convenientemente los principios elementales, una apreciación verdadera de como los sistemas reales se ajustan a ellos o se desvían de ellos, solo puede lograrse a partir de un conocimiento completo de la química descriptiva de los elementos.

En la primera mitad del siglo XIX, la química inorgánica se dedicaba principalmente a la identificación de elementos nuevos y al estudio sistemático de los

compuestos sencillos. Estos conocimientos culminaron con la elaboración de la tabla periódica por Mendeleev y en varias aportaciones importantes, nuevas y comerciales de la química inorgánica. Los principales avances tecnológicos que dieron ímpetu a la Revolución Industrial fueron el proceso de Bessemer para la producción de acero y la invención del cemento Portland, ejemplos ambos de la química inorgánica compleja.

En la segunda mitad del siglo XIX, los químicos quedaron fascinados con los que ahora se llaman compuestos de coordinación. Estos compuestos no concordaban con las ideas que sobre la Valencia se tenía en ese tiempo, y no fue sino hasta la vuelta del siglo cuando Alfred Werner empezó a desarrollar su nueva teoría de coordinación para explicar su comportamiento. La teoría estructural de Werner fue un gran paso en la evolución de la química, pero los defectos en las teorías más generales de la valencia retrasaron el avance completo de la química de coordinación hasta la década de 1950.⁽¹⁾

Generalmente, los elementos se clasifican en tres categorías: elementos metálicos (las sustancias simples correspondientes se llaman “metales”); elementos no metálicos (es decir, los elementos que no tienen ninguna propiedad metálica, cuyas sustancias simples correspondientes se llaman en consecuencia “no metales”), y los elementos metaloideos (sustancias simples: metaloides, ya que recuerdan en algunas de sus propiedades a los metales, teniendo al mismo tiempo propiedades no metálicas; ejemplo el germanio).

Los compuestos organometálicos del grupo principal -compuestos que contienen un metal del grupo principal unido a un carbono- se han conocido durante muchos años, y algunos de ellos han mostrado considerable estabilidad química. Varios intentos de sintetizar estos compuestos con enlaces entre metales de transición y carbono fueron infructuosos, y los pocos que tuvieron éxito en muchos casos dieron productos con extrañas composiciones que desafiaban cualquier explicación. Por tanto se llegó a pensar que los elementos de transición no podían formar enlaces estables con el carbono, pero cuando Pauson y Kealey (1951) y Miller, Tebboth y Tremaine (1952) presentaron al mundo el ferroceno, este se descubrió en un tiempo en que varias herramientas nuevas y poderosas de analítica estructural empezaron a

utilizarse ampliamente por primera vez. Las espectroscopias de Infrarrojo y de resonancia magnética nuclear tuvieron un papel importante en la asignación inicial de la estructura del ferroceno, la cual confirmaba poco después la cristalografía de rayos X.

Ciertos metales de transición tienen un punto de fusión muy elevado. De ahí su interés cuando se busca un metal o una aleación utilizable a alta temperatura. La metalurgia es una química de altas temperaturas. Los carbonilos metálicos se utilizaron en varias síntesis orgánicas catalíticas antes de que se comprendieran sus estructuras y enlaces.

Ante la inmensidad del campo de las investigaciones posibles, los primeros inorgánicos, como es lógico, comenzaron por lo más simple: estudios a temperatura ordinaria con los productos que la naturaleza suministra en mayor abundancia. Sin embargo, es evidente que, como consecuencia de la presencia de agua, ciertas especies no se podían obtener: son todas aquellas que reaccionan con el agua y que como es fácil concebir, pueden ser muy numerosas. Desde hace algún tiempo, se desarrolla una química en disolventes no acuosos. Resultados tan numerosos como los obtenidos en agua se pueden esperar en cada uno de los disolventes que se pueden imaginar (ácido sulfúrico (H_2SO_4), cianuro (HCN), dióxido de azufre, SO_2 , ...) Entre todas las sustancias nuevas que se han conseguido preparar en estos últimos años figuran moléculas que habrían parecido inexplicables hace solamente 20 años y que ahora parecen como naturales.

La investigación científica en Química Inorgánica está muy desarrollada, sobre todo a lo que concierne a la química de los sólidos y a la metalurgia.⁽¹⁶⁾

Otra área de la química inorgánica que gana cierto ímpetu a partir del campo de la energía nuclear fue la explotación de nuevos materiales con una excepcional resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas y con gran resistencia mecánica.

El descubrimiento de los catalizadores organometálicos de metales de transición para la polimerización de alquenos, promovido por Ziegler y Natta, complementaron el descubrimiento del ferroceno de dos importantes formas. En primer término dió lugar a un producto comercial, y el segundo permitió un amplio campo no explorado en la química organometálica. Se hizo inmediatamente evidente

que las muchas variaciones posibles del tema de una mezcla de un agente alquilante con un compuesto de un metal de transición podrían conducir a la obtención de nuevos y apasionantes compuestos organometálicos. También, había una buena posibilidad de que estos compuestos pudieran catalizar reacciones de interés comercial.

La senda de los descubrimientos, puede rastrearse hasta los apasionantes sucesos de la década de 1950, abarca la revelación de raras formas nuevas de enlace: moléculas de nitrógeno unidas a metales, especies orgánicas inestables y exóticas, como el ciclobutadieno unido a metales, y aún la molécula de hidrógeno unida a metales. Recientemente se han dado varios progresos apasionantes en cuanto a la transformación de compuestos organometálicos en útiles materiales electrónicos y cerámicos en condiciones notablemente moderadas. Se han pirolizado organopolisilanos para producir fibras de carburo de silicio de extraordinaria resistencia mecánica, química y térmica.

En este breve resumen de la Historia de la química inorgánica se presentó un esbozo del estado presente de esta materia tan interesante. La disciplina ha tenido sus altas y bajas, pero se tiene la convicción de que en las últimas tres décadas la química inorgánica ha experimentado, y continúa haciéndolo, un vigoroso y apasionante crecimiento en sus conocimientos fundamentales, los cuales están redituando importantes aplicaciones.

1.2. LA QUÍMICA ORGANOMETALICA CLÁSICA

Penetramos ahora en una de las áreas más interesantes e importantes en las que participa la Química Inorgánica moderna, un campo amplio, interdisciplinario, cuya esfera de interés abarca todos los compuestos en los que un metal, usualmente en un estado de valencia baja, se enlaza a través de un átomo de carbono con una molécula orgánica, radical o ion.

La fascinación de la química organometálica se explica no solo por la química y formas de enlace y estructuras tremendamente variada de sus compuestos, si no también a causa de la importancia actual y potencial de las aplicaciones de tales materiales.⁽¹⁷⁾

1.2.1. CARBONILOS METÁLICOS

Los carbonilos metálicos constituyen una gran área de la química organometálica de los metales de transición y ocupan un lugar relevante en la historia. En 1988 fueron descubiertos los primeros ejemplos de carbonilos metálicos.⁽¹⁾

Los carbonilos metálicos más simples son los compuestos binarios neutros $Mx(CO)_y$. La mayoría de los carbonilos metálicos son sólidos con bajos puntos de fusión que pueden sublimarse a vacío; muy pocos compuestos son líquidos volátiles.⁽¹⁾

Los carbonilos de los metales de transición son con frecuencia materiales de partida para la preparación de otros compuestos. El monóxido de Carbono no solo puede ser sustituido por una amplia variedad de ligantes, sino que los grupos carbonilo que queden, frecuentemente estabilizan la molécula con respecto a la oxidación y a la descomposición térmica o frente a esta última. Además los ligantes CO pueden utilizarse como una prueba de la estructura electrónica y molecular de un compuesto, esto observando la intensidad de los modos de la vibración de tensión del enlace C-O en la región del IR.

1.2.1.1 SÍNTESIS DE LOS CARBONILOS METÁLICOS

TABLA 1
CARBINILOS METÁLICOS BINARIOS NEUTROS CONOCIDOS. LOS ELEMENTOS MARCADOS
SOLO FORMAN COMPLEJOS DE CARBONILO ANIÓNICO O SOLO DAN ENLACES M-CO
CUANDO EL METAL ESTÁ COORDINADO A OTROS LIGANDOS.

III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	
	Ti	V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂	Co ₂ (CO) ₈ Co ₃ (CO) ₁₂	Ni(CO) ₄	Cu
	Zr	Nb	Mo(CO) ₆	Tc ₂ (CO) ₁₀ Tc ₃ (CO) ₁₂	Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₂ Rh ₆ (CO) ₁₆	Pd	Ag
	Hf	Ta	W(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	Os(CO) ₅ Os ₃ (CO) ₁₂	Ir ₂ (CO) ₈ Ir ₄ (CO) ₁₂	Pt	Au

En la tabla 1 se muestran los carbonilos metálicos binarios. Los elementos que aparecen marcados no forman carbonilos binarios que hayan sido aislados, estos metales forman complejos del tipo de los carbonilos solo cuando el metal se encuentra formando complejos con otros ligandos también, casi todos los carbonilos contenidos en la tabla son productos comerciales.

Para obtener los carbonilos metálicos más simples se utilizan dos métodos de preparación: (1) la reacción directa del metal con CO, y (2) la carbonilación reductora. Los únicos metales que pueden reaccionar directamente con el CO en condiciones suaves son el hierro y el níquel. El resto requiere el uso de un segundo método, es decir, la reducción de una sal del metal (usando un metal activo o H₂) en presencia de CO.⁽¹⁷⁾

Los métodos para la preparación de los carbonilos polinucleares dependen del metal particular de que se trate.

La preparación de los aniones de los carbonilos metálicos incluyen:

- 1) La reacción de un carbonilo metálico con una base tal como una amina o ion OH^-
- 2) La reacción con un metal alcalino
- 3) Desplazamiento del CO de un carbonilo metálico con un anion.

La naturaleza del producto depende, con frecuencia críticamente, de las condiciones de la reacción. Los cationes derivados de los carbonilos metálicos son mucho menos numerosos que los aniones. La razón probable es que los aniones puedan dispersar el exceso de cargas negativas sobre toda la molécula por la densidad electrónica cedida por retrodonación desde el metal al ligando.⁽¹⁷⁾

1.2.1.2. CARBONILOS METALICOS: PROPIEDADES Y ESTRUCTURAS

ESTRUCTURA DE LOS CARBONILOS METÁLICOS

La molécula de CO cumple con tres funciones desde el punto de vista estructural, así:

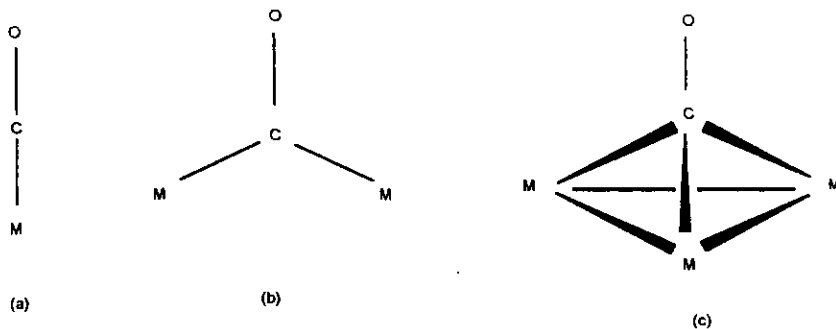


Fig. 1 Los tipos de enlaces metal-CO: (a) Grupo CO terminal ; (b) Grupo CO puente doble o (c) Grupo CO puente

La más común es el grupo CO terminal. A pesar de que se cuenta con pruebas directas sólo en unos pocos casos, parece seguro que los enlaces son del tipo M-C y no M-O. Por otro lado, se ha establecido en algunos casos, que los grupos M-C-O son lineales. El grupo CO cetónico, o del tipo puente doble, se encuentra frecuentemente en los carbonilos polinucleares pero el puente triple es mucho menos común encontrarlo en los carbonilos mencionados. Los enlaces Metal-Metal juegan también un papel importante en las estructuras de los carbonilos polinucleares, algunos de los cuales son buenos ejemplos de compuestos del tipo "cluster" de átomos.

Los átomos metálicos poseen nueve orbitales de valencia (nd^5 , $(n + 1)s$, $(n + 1)p^3$), manifestando una marcada tendencia a emplear estos orbitales en la forma más completa posible cuando forman los carbonilos. A efectos de simplificar el problema, y sin intentar una descripción exacta y real de la distribución electrónica, consideremos que en un grupo MCO terminal el CO dona 2 electrones a un orbital vacante del metal, mientras que en el caso de un grupo $M(CO)_n$ supondremos que cada enlace M-C está formado por un electrón del metal y un electrón del átomo de carbono. Por ejemplo, en el $Fe(CO)_5$ se emplean cinco orbitales para los enlaces σ Fe-C, que se ocupan con electrones "provenientes" de los grupos CO, mientras que los cuatro orbitales restantes se emplean para ubicar los "electrones del Fe" los que también se utilizan en la formación de los enlaces π . Debido a que los grupos CO terminales proveen electrones pares, se encuentra que cuando el átomo metálico posee originalmente un número impar de electrones (Mn y Co, por ejemplo), la especie mononuclear $M(CO)_n$ deberá contener necesariamente un electrón no apareado. Para emplear este electrón no apareado en la formación de enlaces, la unidad $M(CO)_n$ se combina prácticamente en todos los casos con otra del mismo tipo, generando un enlace metal-metal. La excepción conocida es el $V(CO)_6$ siendo posible que en este caso los factores estéricos impidan la dimerización. Estos argumentos acerca de la utilización de todos los orbitales metálicos por parte del ion

metálico para formar enlaces, constituyen una reformulación del “formalismo del gas noble” mencionado anteriormente.

Carbonilos mononucleares.

Los tres tipos estructurales, el octaédrico, bipiramidal trigonal y tetraédrico, se repiten también en los derivados de estos carbonilos y de especies isoelectricas con ellos, aniones carbonílicos, aniones carbonilatos, haluros de carbonilos, nitrosilos, etc.

Carbonilos Binucleares.

Los complejos como el $Mn_2(CO)_{10}$ son dímeros en los cuales las unidades monoméricas se encuentran unidas entre sí únicamente por enlaces metal-metal, sin la ayuda de grupos CO puentes.

Uno puede preguntarse por qué las moléculas $M_2(CO)_{10}$ dimerizan sin puentes, mientras que el $Co_2(CO)_8$ posee puentes. No existen razones del tipo cualitativo que justifiquen la inestabilidad de una estructura tipo puente tal como la $(OC)_4M(CO)_2M(CO)_4$ (con un enlace M-M); no existen tampoco razones cualitativas que permitan explicar la inestabilidad de una estructura sin puentes, como en el caso de $Co_2(CO)_8$.

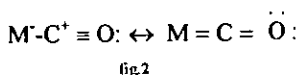
Carbonilos Metálicos Trinucleares.

En el caso de una molécula trinuclear cabe esperar una estructura lineal o cíclica. En $Ru_3(CO)_{12}$, una estructura cíclica sin puentes ha sido verificada en forma inequívoca. Se ha sintetizado en muchas ocasiones obteniéndose de manera satisfactoria, su síntesis no es muy complicada por lo que se ha utilizado en varias ocasiones para sintetizar cúmulos metálicos con ligantes de diferentes especies.

LA NATURALEZA DE LOS ENLACES

El hecho de que existan metales refractarios que poseen altos calores de atomización (~100 Kcal/mol) que se combinan con una molécula considerada

generalmente como inerte, tal como lo es el CO, para formar compuestos moleculares estables, debe ser considerado a primera vista como realmente singular. En particular hay que tener presente que las moléculas de CO retienen prácticamente su individualidad en las moléculas resultantes y que, además, el carácter básico del CO en el sentido de Lewis (capacidad dadora) es despreciable. Sin embargo, estos hechos pueden ser justificados en base a la naturaleza de los enlaces M-CO. Los enlaces pueden ser descritos en términos de híbridos de resonancia del tipo indicado en la figura 2



pero sin embargo, la descripción según el modelo de orbitales moleculares es mucho más completa y probablemente más precisa. La descripción dada por el modelo de OM es la siguiente: En primer lugar existe una superposición dativa del orbital σ vacante del metal como lo muestra la figura (3a) y una segunda superposición dativa de un orbital lleno $d\pi$ o híbrido $dp\pi$ del átomo metálico con un orbital $p\pi$ antienlace vacío del monóxido de carbono (fig. 3b).

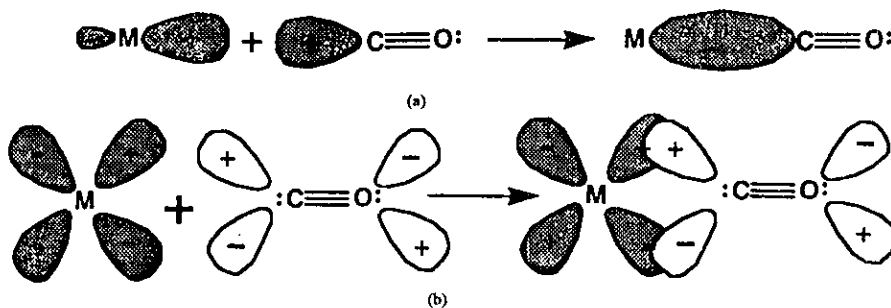


fig. 3

Este mecanismo de enlace es sinérgico, ya que el drenaje de electrones del metal hacia los orbitales del CO hace que el CO, considerado como un todo, adquiera una carga negativa, lo que incrementa su basicidad vía el orbital σ del carbono. Al mismo

tiempo el drenaje de electrones por parte del metal, a través del enlace σ hace que el CO adquiera una cierta carga positiva, lo que incrementa la capacidad aceptora de los orbitales π . Por lo tanto, los efectos causados por la formación del enlace σ fortalecen el enlace π y viceversa. Es conveniente señalar en este punto, que estudios de momentos dipolares sugieren que el momento del enlace M-C es muy pequeño (~ 0.5 D), lo que indica la cercanía de los valores de la electronegatividad.

Las evidencias principales del carácter múltiple de los enlaces M-CO provienen de determinaciones de longitudes de unión y del análisis de espectros vibracionales. De acuerdo a la descripción precedente, a medida que aumenta la magnitud de la retrodonación desde M a CO, el enlace M-C se hace cada vez más fuerte y, el enlace C-O se hace cada vez más débil. Así, la existencia del enlace múltiple debería manifestarse en un acortamiento del enlace M-C y un alargamiento del enlace C-O respecto a las distancias M-C asociadas a los enlaces simples y al enlace triple $C\equiv O$.

Para poder evaluar la magnitud del “acortamiento” de los enlaces metal-carbono, se miden las longitudes de los enlaces M-CO en una molécula que también posee un enlace M-X que debe ser necesariamente simple.

1.2.2. ENLACE METAL-METAL

Como se sabe, existe un concepto sumamente importante en la química y que se puede decir es el más importante dentro de la química inorgánica, este es el del complejo de coordinación, que en el año 1900 desarrollo Alfred Warner, la idea fundamental de esta teoría señala que un ion metálico se rodea de ligantes y que la naturaleza de los mismos, el carácter de los enlaces metal ligante y la distribución geométrica de estos últimos alrededor del átomo de metal, determinan las propiedades físicas y químicas del compuesto ⁽¹⁸⁾

Las propiedades de estos complejos se atribuían a las interacciones metal ligante y no se tenía en cuenta para nada las interacciones directas metal-metal (M-M). El enlace directo entre átomos metálicos no es tratado en la teoría de Werner.

Por supuesto, Werner reconocía la existencia de complejos polinucleares y dedicó muchísimos artículos a la elucidación de sus propiedades. Sin embargo, estos complejos eran considerados simplemente como una conjunción de dos o más complejos mononucleares que compartían algunos átomos ligantes. Las propiedades de estos complejos aún se atribuían a las interacciones metal ligante y no se tenían en cuenta para nada las interacciones directas metal-metal (M-M). Este enfoque estaba enteramente justificado porque en los compuestos en estudio no existía ningún tipo de interacción M-M que tuviera importancia química.

Sin embargo con el paso del tiempo se descubrieron sustancias cuyo comportamiento no era comprensible según la teoría de Werner. Así, ya para 1907, se hacía pública la existencia del compuesto “ $\text{TaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ” y para 1913 se demostró que realmente era $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Naturalmente no fué sino hasta el descubrimiento de la cristalografía de Rayos X y su desarrollo hasta la etapa de su aplicación a estructuras voluminosas y complejas, que se pudieron reconocer de una manera apropiada los compuestos que no correspondían a los de Werner, los cuales tenían uno o más enlaces directos M-M. C. Brosset aportó los primeros resultados experimentales al demostrar en 1935 que el $[\text{W}_2\text{C}_{10}]^{3-}$, un clorocomplejo de tungsteno, tiene sus átomos metálicos separados por solamente unos 2.5Å .

Los resultados de Brosset no provocaron ninguna trascendente reacción. En 1950, el experimento de un tipo no convencional de difracción de rayos X, efectuado en soluciones acuosas, demostró que el $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, el correspondiente bromuro y los compuestos análogos de niobio, contenían también grupos octaédricos de átomos metálicos lo suficientemente cerca unos de otros para justificar la conclusión de que “los enlaces metal-metal están presentes en todos estos compuestos”. Ni siquiera estos resultados sumados a los anteriores, lograron que alguien se fijara con mayor atención y de una manera general en los compuestos con enlaces M-M.⁽¹⁶⁾

Esta breve relación histórica, quedaría incompleta si no se mencionara el descubrimiento de otra clase de compuestos tipo cúmulo, los carbonilos metálicos

polinucleares. Fue con la determinación estructural del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, en 1938, que por primera vez se observó la estrecha relación (cerca de 2.5 \AA .) de los átomos metálicos en un compuesto polinuclear de tipo carbonilo. Quizá la observación más importante al establecer la realidad e importancia de los enlaces M-M en esta área, fue la determinación de la estructura del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, en la cual se observó por primera vez en el campo de los carbonilos un enlace M-M directo, sin el apoyo de ninguna clase de puente. En la actualidad existen un gran número de compuestos del tipo cúmulo que comprenden carbonilos neutros, sus aniones e hidruros, isocianatos, fosfitos y muchas moléculas mixtas de tipo organocarbonilo de los cuales se hablará más adelante.

Hay dos generalizaciones muy amplias y pertinentes para toda el área de enlaces M-M. La primera indica que es más probable que ocurra la formación de enlaces M-M cuando los átomos metálicos están en sus estados de oxidación más bajos. Por esta razón, los más extensos grupos de compuestos son los cúmulos de carbonilo, en los cuales los números de oxidación del metal son cero y hasta negativos (en los aniones de carbonilato) y además los cúmulos halogenados inferiores, en los cuales los números de oxidación son generalmente +2 hasta +3. Sin embargo, debe hacerse notar que existen casos importantes de formación de enlaces M-M con números de oxidación tan altos como +4, como sucede en los compuestos sumamente estables y numerosos del molibdeno(IV) y tungsteno (IV) trinucleares. Puede decirse sin lugar a dudas que nunca se han encontrado enlaces M-M en estados de oxidación formal de +5 o más altos. Supuestamente, la elevada carga origina una contracción de los orbitales de valencia hasta un grado tal que el traslape con otro conjunto de orbitales de átomos metálicos con una contracción similar, es demasiado pequeño para permitir una formación efectiva de enlaces.

La segunda generalización establece que, para cualquier grupo de la tabla periódica, la tendencia a formar enlaces M-M es generalmente mayor en los elementos más pesados. Sin embargo, hay suficientes excepciones para cada una de estas "reglas" de modo que hay que utilizarlas con mucha cautela.

1.2.3. ENLACE METAL- CARBONO (La regla de los dieciocho electrones)

En los enlaces metal-carbono pueden participar dos o más electrones. Se ha observado por ejemplo, que los elementos del grupo principal forman, enlaces covalentes de dos electrones con ligandos alquilo y arilo, un ejemplo es el $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Para sistematizar las composiciones y estructuras de los compuestos organometálicos el conteo de electrones es un útil punto de partida. Por ejemplo, muchos átomos en los compuestos del grupo principal, como es el caso de $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, alcanzan estructuras electrónicas de las capas de valencia que corresponden a las de los gases nobles, los electrones que les da la valencia de ocho (la llamada regla del octeto de Lewis). Una situación similar ocurre en los compuestos orgánicos de metales de transición: la regla de los dieciocho electrones, también llamada regla del número atómico efectivo, por la cual el átomo central metálico en un complejo se rodea con un número de ligandos suficiente para alcanzar el mismo número atómico que el gas noble próximo. Esto significa que el número de electrones de valencia que se origina con el átomo central del metal más el número de electrones que donan los ligandos circundantes deben sumar 18, porque los orbitales de valencia son $ns(2e^-)$, $np(3 \times 2 = 6e^-)$ y $(n - 1)d(5 \times 2 = 10e^-)$, donde n es el número cuántico principal.

Generalmente los compuestos orgánicos de metales de transición son diamagnéticos y tienen estequiometrías tales que el número de electrones de valencia del metal central, junto con los electrones que donan los diversos ligandos, suman dieciocho, es decir que obedece a la regla de los dieciocho electrones, esta regla se puede emplear para predecir las estructuras de nuevos compuestos. La espectroscopia de masas indica que los compuestos cuya fórmula empírica es $\text{M}(\text{CO})_4$ son trimeros de estequiometría $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$, mientras que los espectros de IR muestran que solo están presentes grupos terminales CO. Por lo que la suposición más lógica es que cada átomo de metal tenga cuatro grupos terminales CO unidos a él. Esto significa que tienen ocho electrones de valencia por cada átomo de metal (0) más otros ocho de los cuatro grupos terminales CO, lo que da un total de dieciséis electrones; es

decir, dos electrones menos que los dieciocho electrones requeridos, esta situación se remedia fácilmente incluyendo también dos enlaces individuales M-M. La predicción de la estructura final que satisface todas esas condiciones es la simetría triangular D_{3h} .

Como en toda regla existen excepciones como por ejemplo, $V(CO)_6$ (16 electrones) Cp_2V (15), Cp_2HfCl_2 (16), Cp_2Ni (20) entre otros. Casi ninguno de los complejos cuadrados planos obedecen la regla de los 18 electrones, esto debido a la estabilización especial del campo cristalino producida por los electrones metálicos d en esta geometría. También se pueden obtener cuentas bajas de electrones por la presencia de una interacción de los orbitales π del donador con los ligandos, o por limitaciones estéricas de los ligandos.

En conclusión la regla de los dieciocho electrones es una regla de valencia satisfactoria siempre que la esfera de coordinación del metal central esté dominada por ligandos como el CO (ligandos aceptores π). Sin embargo es una regla inadecuada si los ligandos dominantes son donadores π , como el ^-OH y los haluros (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) o ligandos enlazantes σ , como los grupos alquilo. ⁽¹⁾

1.2.4 LA QUIMICA DE COORDINACION

Por química de coordinación clásica se entiende la química de los aductos formados por los metales en sus estados de oxidación más altos (formalmente $\geq 2+$) cuando están enlazados con iones o moléculas inorgánicas u orgánicas. Una característica común es que los ligandos enlazados al ión metálico son predominantemente donadores sigma y en algunos casos con tendencias entre intermedias y fuertes de dador π o aceptor π (sólo en organometálica).

De forma paralela al progreso de la química de la coordinación clásica, se han producido avances rápidos en este tema en lo relacionado a los metales de transición en sus estados de oxidación bajos, particularmente en el campo de la química organometálica. Una de las áreas de la química de los metales de transición es la síntesis y estudio de los compuestos que contengan enlaces metal-metal, particularmente los compuestos "cluster" o conglomerados metálicos.

- En todos los casos el átomo metálico recibe el nombre de átomo central o ion de metal coordinado, todos los grupos unidos directamente al metal central -sean iones o moléculas- son grupos coordinados o ligandos.
- Un ligando que esté enlazado directamente al átomo central a través de un solo átomo coordinado (o que ocupe un solo lugar en torno al metal) se llama monodentado, por ejemplo CO y Cl.
- Un ligando que pueda coordinarse a través de más de un átomo es multidentado, indicándose el número concreto de lugares de coordinación que ocupa mediante los términos bidentado, tridentado, etc.
- Los ligandos que se encuentran unidos al átomo central por más de 1 átomo coordinado se denominan ligandos de quelación.

Los complejos se llaman quelatos

- Un ligando multidentado que se encuentre enlazado a más de un átomo central se llama ligando “puente”.
- Los ligandos enlazados al átomo central pueden ser aniónicos, neutros o (menos frecuente) catiónicos.
- En la química clásica de coordinación el número de átomos dadores (con un par de electrones de tipo base de Lewis por átomo dador) enlazados directamente con el metal central define el número de coordinación.
- Los ligandos enlazados con el metal se dice que se encuentran en la esfera de coordinación interna y los contraiones que equilibran la carga que queda sobre el complejo después de haber quedado “satisfecho” del átomo central, se dice que son iones de la esfera externa.

Los metales de transición pueden formar complejos con índice de coordinación entre 2 y 9 e incluso es posible que posean números de coordinación más altos si el ion metálico que participa en su formación es un lantánido o actínido.⁽³²⁾

1.3 LOS CUMULOS METALICOS

Un cúmulo metálico o “cluster”, de ha definido de la siguiente manera:

“ Un cúmulo de átomos metálicos se puede definir como un grupo de dos o más átomos metálicos en los que existen enlaces numerosos y directos entre los átomos metálicos”⁽⁷⁾

“ Albert Cotton lo define como un grupo finito de átomos metálicos que se mantienen unidos fundamentalmente, o al menos en cantidad apreciable, por enlaces directos entre los átomos metálicos aún cuando existan otros átomos no metálicos que estén íntimamente asociados en el cúmulo”⁽⁸⁾

1.3.1.CUMULOS DE CARBONILOS METALICOS

Dado que los compuestos carbonilo metálico contienen átomos metálicos en un estado de oxidación muy bajo (inclusive hasta formalmente negativos en el caso de los hidruros de carbonilo y de los aniones de carbonilato), no es sorprendente hallar entre ellos muchas especies que contengan enlaces M-M y cúmulos de átomos metálicos. De hecho, los compuestos cúmulos más grandes y estructuralmente más complejos se encuentran entre estos tipos.

Se dice que los compuestos más sencillos están los trinucleares triangulares, como es el caso del $Ru_3(CO)_{12}$ y los tetranucleares tetraédricos como el $Co_4(CO)_{12}$, desde el punto de vista del enlace, estos cúmulos no presentan ninguna problemática. Un ejemplo es que en cada uno de estos casos es fácil entender las estructuras electrónicas en función del enlace de un par de electrones entre cada par adyacente de átomos metálicos, donde cada átomo alcanza una configuración de los 18 electrones.⁽¹⁸⁾

Los compuestos “cluster” de los metales de transición son los más comunes y tienen un interés más reciente. Cada átomo metálico está también generalmente enlazado a otros ligandos que son ácidos π , haluros, hidruros y/o dadores π orgánicos.

Es importante señalar que en este caso se hablará básicamente de especies que contienen tres átomos metálicos. Un complejo metálico formado por cúmulos de átomos es algo más que un complejo polinuclear ordinario, lamentablemente en algunos casos se utiliza el término “cúmulo” de manera indiscriminada para designar complejos polinucleares del tipo clásico (Werner), en los cuales no hay cantidades significativas de enlaces directos M-M. Existen, naturalmente, algunos casos de frontera, esto es, compuestos en los que las distancias de metal a metal y otras propiedades son tales que no es posible determinar sin temor a equivocarse si los enlaces M-M son “químicamente significativos”. Esto no resta importancia a la necesidad de reconocer la existencia de una enorme cantidad de compuestos realmente formados por cúmulos de átomos metálicos, en los que los enlaces M-M son tanto más importantes que cualquier otro enlace para la determinación de las características químicas y propiedades de la sustancia. El término “cúmulo” se debe reservar para dichos compuestos.

Los dos tipos generales de compuestos cúmulos metálicos, que por aproximación pueden ser denominados tipo “halogenuro inferior” y tipo “carbonilo”, difieren entre sí en muchos aspectos, y en lo que a las reacciones químicas se refiere, hay muy pocas bases para poder interrelacionarlos.

Los primeros cúmulos metálicos se sintetizaron a principios de siglo, pero fue en los años cincuenta cuando se encontraron técnicas analíticas que brindan información acerca de estos compuestos. Una vez que se contó con la difracción de rayos X la caracterización de estos aumentó y con mayor éxito se conocieron las estructuras.

Earl Muetterties habló de la similitud entre los ligantes unidos a un cúmulo y aquellos unidos a superficies. La existencia de varios átomos en un cúmulo metálico ofrece; al menos potencialmente, análogos estructurales y químicos de superficies para tener varios sitios posibles en los que puede unirse un sustrato. ⁽¹⁹⁾

En la actualidad se conocen cúmulos metálicos que contienen hasta 44 átomos metálicos, una característica de estos compuestos es que tienden a adoptar estructuras con caras triangulares, se dice que a medida que aumente el número de átomos

metálicos en el cúmulo, el arreglo geométrico que presenta es igual al del metal en su estado basal.

1.3.2. ALQUINOS, LIGANTES EN CUMULOS METALICOS

Los alquinos, $RC\equiv CR'$, forman complejos π con muchos metales de transición. Estos poseen dos conjuntos de orbitales π y π^* perpendiculares entre sí, cada uno de los cuales puede formar enlaces con los orbitales del metal, de manera análoga como lo hace el etileno. En los algunos complejos, los alquinos funcionan de manera similar a las olefinas (por ejemplo en los mononucleares). fig 4

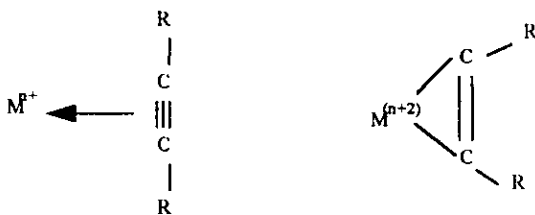


fig 4

Este par de electrones poseen simetría adecuada para poder interactuar con orbitales d de un metal de transición. Los dos orbitales π de enlace están llenos mientras que los orbitales π de antienlace se encuentran vacíos. Esto quiere decir que un alquino puede funcionar como un ligante donador y aceptor π . En la actualidad hay una gran variedad de complejos monometálicos que contienen alquinos como ligantes.⁽¹⁹⁾

Hoffmann y sus colaboradores₍₂₀₎ realizaron un detallado estudio de lo que puede ocurrir en complejos dimetálicos que contienen alquinos. En estos sistemas, el enlace acetilénico C-C puede encontrarse paralelo o perpendicular al enlace M-M.

Para cúmulos más grandes que contienen alquinos coordinados, la situación de los modos de enlace del fragmento orgánico a los átomos metálicos es bastante más complicada.⁽¹⁹⁾

Los alquinos forman varios complejos binucleares en los que los dos sistemas π perpendiculares se pueden considerar formalmente enlazadas a uno de los metales.

Los complejos de los alquinos se preparan de manera ordinaria añadiendo o desplazando ligandos de otros complejos.

Los acetilenos que contienen al menos un carbono sustituido forman complejos aislables con mayor probabilidad. Especialmente con los metales que tienen varios electrones d , los acetilenos tienden a dimerizarse formando metalaciclopentadienos, a trimerizarse formando bencenos sustituidos o bien a incorporar un CO formando dienonas cíclicas. Por lo anterior son escasos los complejos de alquino que tienen un solo ligando enlazado en forma π .

Obviamente las relaciones de acoplamiento constituyen rutas de preparación de complejos de alqueno y areno, muchos de los cuales se pueden obtener directamente a partir de los ligandos libres.

Es bien sabido que una molécula de alquino puede donar de 2 a 6 electrones a un cúmulo, esto dependiendo de su modo de coordinación, se dice que puede también romperse y de esta manera donar más electrones al cúmulo.

Modos de coordinación de alquinos a cúmulos

Se puede observar que existe un gran número de posibilidades de coordinarse del alquino, aun no se ha encontrado de que depende que el alquino se coordine de una u otra forma. Las investigaciones en relación a esto siguen, pero ya se pueden sacar algunas conclusiones.

Los sistemas más estudiados son los sistemas trinucleares y por ello una buena parte de las observaciones parten de estos. Se han observado dos geometrías básicas en las estructuras de cúmulos $M_3(\text{alquino})$: una con el eje C-C paralelo a un enlace M-M y otra con el enlace M-M perpendicular al eje C-C. Figura 5

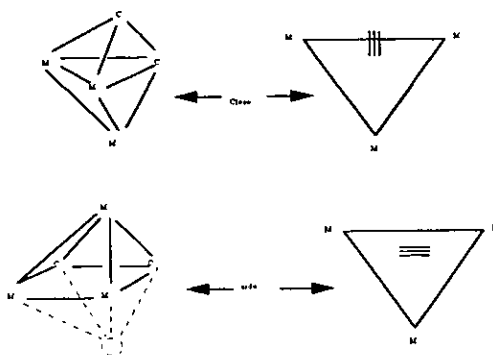


fig. 5 Geometrías básicas mostradas por cúmulos M_3 -alqui

Estas geometrías se describen como en el primer caso; una estructura octaédrica (los vértices se encuentran ocupados por átomos metálicos y de carbono) a la que le hace falta un vértice, una geometría *nido* de acuerdo a la teoría de pares electrónicos del esqueleto del poliedro y, en el segundo caso, como una estructura *closo* bipiramidal trigonal. La estructura *closo* se ve favorecida para cúmulos con 46 electrones $[M_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-RCCR)]$ mientras que la estructura *nido* es preferida para especies que contienen 47 o 48 electrones $[M_3(CO)_{10}(\mu_3-\eta-RCCR)]$.

Dentro de una estructura paralela, existen diferencias adicionales (distancias metal-metal, presencia o no de CO's puente y el ángulo formado entre el plano de la molécula de alquino con todo y sustituyentes, y en el plano del triángulo metálico). Las diferencias de energía entre estas geometrías son muy pequeñas y por lo tanto no es sencillo explicar la obtención de una u otra geometría. Según resultados experimentales se dice que una característica que se debe considerar importante en el mecanismo de ruptura de ligantes alquino en cúmulos metálicos trinucleares, es la inducción de insaturación electrónica, normalmente mediante la pérdida de un ligante débilmente coordinado. Se dice además que la fuerza motora para la ruptura es un aumento en la transferencia de carga negativa de los metales ricos en electrones a los fragmentos carbinos resultantes.

Con el fin de encontrar evidencias que apoyen estas propuestas se han realizado experimentos como el que se muestra en la siguiente figura ⁽¹⁹⁾

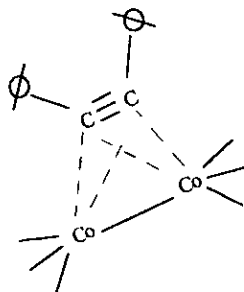


Fig. 6

En donde el compuesto en el que E=O la reacción que se muestra en el esquema se lleva a cabo con gran facilidad; cuando E=S la reacción no se lleva a cabo. Este comportamiento se explica en base a donación π del átomo de oxígeno hacia el ligante orgánico, factor que disminuye cuando se cambia a S.

Se puede concluir que entonces que muchos ligantes pueden sufrir transformaciones interesantes en la superficie de un cúmulo y que estos cambios dependen en gran medida de las características electrónicas del compuesto de que se trate. Aunque se precisan más estudios para determinar con mayor precisión todos los factores que influyen en la reactividad de cúmulos metálicos sustituidos ⁽¹⁹⁾

1.3.3. FOSFINAS COMO LIGANTES EN CUMULOS METALICOS

Los compuestos de fósforo pueden formar complejos con los metales de transición. Estos donadores son bases de Lewis bastante fuertes y forman complejos con ácidos Lewis.

Sin embargo, los átomos donadores tienen orbitales $d\pi$ vacíos y es posible donación hacia estos orbitales. ⁽²⁰⁾ Como se indica en la figura 7

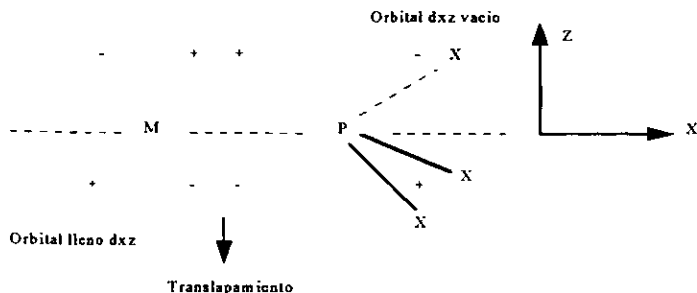


Fig. 7 Ligando PX_3

Los metales de transición muestran una gran tendencia a formar complejos con compuestos trivalentes de fósforo, siendo las fosfinas terciarias las más comunes que se encuentran asociadas a estos compuestos, pudiendo ser estas monodentadas, bidentadas y tridentadas, como ejemplos mencionaremos: PH_3 , PF_3 , PMe_2Ph , entre otros.

En las fosfinas el efecto estérico domina cualquier reacción en la cual exista el enlazamiento de dos o más fosfinas al mismo metal, así el efecto estérico de las fosfinas es su más importante propiedad estructural, por lo que se hace notar que sus propiedades son muy difíciles de señalar. Algunas fosfinas terciarias pesadas como es el caso de PPh_3 distorcionan los ligantes circundantes y con esto protegen al metal, esto afecta en gran medida la química de los complejos de fosfinas⁽²¹⁾

Los efectos estéricos se relacionan con un parámetro llamado “el ángulo de cono”, formado por una superficie cónica, mostrando una distancia de enlace M-P (d) de 2.28Å .

Representándose de la manera siguiente:

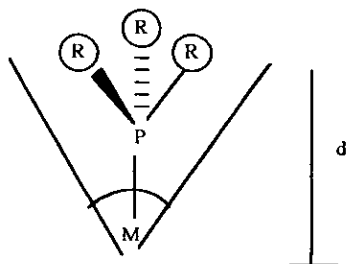


FIG. 8

Los efectos electrónicos de las fosfinas dependen de la naturaleza de los átomos sustituyentes sobre el fósforo, un ejemplo son las fosfinas alifáticas que se utilizaron para estabilizar derivados aquílicos de los metales de transición.⁽²²⁾

Se cree que en las fosfinas existe un enlace de retrodonación $d\pi-d\pi$, en los que los orbitales d llenos del metal interactúan con orbitales d vacantes del fósforo.^{(7),(23),(22),(20)}

1.3.4. REACTIVIDAD DE LOS CÚMULOS METÁLICOS

Se ha demostrado experimentalmente que la reactividad de los cúmulos metálicos depende en gran medida de los ligandos que se encuentren unidos a él.⁽²⁴⁾ El conocimiento de esta reactividad comenzó a cobrar más fuerza cuando se comenzaron a sintetizar los primeros cúmulos metálicos y por medio de técnicas espectroscópicas se conoció su estructura, en la actualidad se pueden preparar de manera más selectiva y con buenos rendimientos. Esto a su vez, ha permitido que se empiecen a llevar a cabo estudios más detallados sobre las propiedades físicas y químicas de estos compuestos.

Se han llevado a cabo reacciones de cúmulos metálicos de varias nuclearidades con una gran cantidad de ligantes: fosfinas, aminas, nitrilos, tioles, anillos aromáticos, alquenos, alquinos, entre otros.⁽¹⁹⁾

En este trabajo se analizan reacciones de cúmulos metálicos trinucleares carbonílicos de rutenio con ligantes acetileno: 3,3-dimetil-1-butino y el

trimetilsililacetileno (ambos ligantes orgánicos insaturados), se pretende conocer la reactividad de estos al unir al cúmulo otro ligante de fosforo (difenilfosfina).

1.3.5. APLICACION DE LOS CUMULOS METALICOS

CATÁLISIS

Un gran impulso que se ha dado a la química Organometálica en los últimos 50 años tiene su origen en la capacidad de los metales de transición para catalizar diversos tipos de transformaciones orgánicas. La función de un catalizador es, por supuesto, suministrar a una reacción un camino alternativo en que la energía de activación sea pequeña. La especie catalítica se regenera y se puede utilizar repetidamente en vez de consumirse estequiométricamente. Se consideran catalizadores efectivos aquellos que produzcan rápidamente altos rendimientos del producto y se consideran selectivos aquellos que produzcan principalmente el producto deseado.

El proceso catalítico implica varias reacciones como son: coordinación de los ligandos a los metales, inserción de olefinas en enlaces M-H y M-C, inserción de CO en enlaces M-C y adición oxidativa, - así como inversas de ellas (disociación, eliminación β , descarbonilación y eliminación reductiva, respectivamente). En las condiciones de reacción que se utilizan en la industria (ordinariamente a temperaturas y presiones altas) las especies organometálicas son demasiado lábiles cinéticamente para poder ser detectadas espectroscópicamente. Por esta razón muchos de los pasos del proceso catalítico se postulan por analogía con las reacciones conocidas de sistemas relacionados, pero más estables en condiciones más suaves.⁽⁷⁾

Se ha establecido luego de varias investigaciones sobre los cúmulos metálicos que su posible importancia radica en el estudio de la catálisis heterogénea, ya que importantes síntesis industriales de compuestos orgánicos dependen de manera considerable de la catálisis.

Una gran mayoría de las reacciones a nivel industrial se basan en procesos de catálisis heterogénea. En estos procesos es necesario que el metal se encuentre en forma de pequeñas partículas que se depositan sobre un compuesto inerte, así

mientras más pequeñas sean, la eficiencia del catalizador será mayor ⁽²⁵⁾ . Los catalizadores son, los mismos metales de transición o sus óxidos sólidos, y las reacciones se producen en la superficie del sólido, encontrándose los reactivos y los productos en disolución ⁽⁶⁾.

Una de las características que se consideran más importantes en un catalizador es que sean diseñados de manera adecuada para la combinación del CO con el H₂, con elevado rendimiento y selectividad.

Actualmente ya se han investigado algunos aspectos de la interacción de moléculas pequeñas con superficies metálicas. Se sabe que muchas moléculas pequeñas sufren una adsorción química sobre las superficies metálicas, esto es, se forma un enlace entre los átomos del metal y las moléculas, que incluso puede romper el enlace intramolecular (fig. 9)

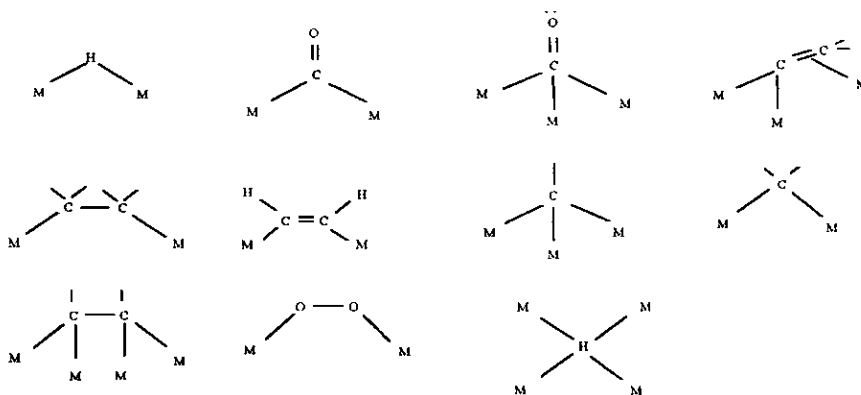


Fig 9 Posibles modos de unión de moléculas pequeñas a superficies o cúmulos metálicos

Es importante mencionar que ninguno de estos modos de enlace es posible para especies mononucleares. Los tipos de moléculas enlazadas y la amplitud de la acción superficial depende críticamente de la naturaleza del metal. Los que exhiben mayor grado de actividad son los metales de transición. Las especies quimisorbidas tienen la capacidad de migrar por las superficies, existen diferentes maneras de visualizar el curso de una reacción química que transcurre en la superficie de un metal en

términos de una quimisorción de moléculas diferentes, posiblemente con: a) ruptura de enlaces b) migración de las especies reactivas a los sitios contiguos c) reacción y d) desorción de los productos formados, además e) también se mueven los átomos metálicos de la superficie.

En la actualidad se utilizan dos métodos para investigar la interacción de las moléculas pequeñas con átomos metálicos en condiciones experimentales.

1) Este método implica la vaporización de los átomos del metal y su condensación a temperaturas criogénicas en una matriz de CO o alguna otra molécula pequeña de interés sobre la ventana de una célula de infrarrojo. Los espectros IR de la mezcla, en tanto que varían los números relativos de átomos del metal y de las moléculas pequeñas, proporcionan algunas pistas de la naturaleza de las especies presentes.

2) En este segundo método, es el que nos interesa en este trabajo de investigación, en este se involucra a los cúmulos de metales de transición como modelos de superficies metálicas con sus especies quimisorbidas.

Existen otro tipo de catalizadores, aquellos que se encuentran disueltos en el medio de reacción este es la llamada catálisis homogénea, siendo la solubilidad del catalizador la diferencia entre ambos.⁽²⁶⁾

En la catálisis heterogénea no es posible determinar como se lleva a cabo la reacción en la superficie metálica, se hace necesario que el metal se disuelva en el medio de la reacción, pero esto no sucede.

Los cúmulos metálicos moleculares pueden resolver este problema puesto que se consideran la frontera entre los metales y los compuestos tradicionales, además de que son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos de uso común. La catálisis homogénea es más selectiva para la formación de un solo producto que la catálisis heterogénea.

1.4 TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

1.4.1 INFRARROJO

El espectro de infrarrojo de una molécula es el resultado de las transiciones entre los niveles de energía vibracional diferentes ⁽¹⁵⁾.

La espectroscopía infrarroja (IR), proporcionan información importante sobre las energías vibracionales moleculares y por tanto de las estructuras de las moléculas, con esta técnica es posible examinar con relativa facilidad toda clase de muestras (gases, líquidos puros, soluciones y sólidos) en un amplio intervalo de temperaturas y presiones.

La radiación IR se absorbe del campo eléctrico oscilante de la onda electromagnética siempre que la molécula tenga un dipolo oscilante con una frecuencia que corresponda exactamente a la del campo eléctrico aplicado. Dado que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como el O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que provocan cambios del momento de dipolo, cada molécula tendrá un espectro de IR característico.

La cantidad de energía IR absorbida durante una vibración y la intensidad de la banda en el espectro de IR resultante va a depender de la probabilidad de la transición vibracional, que a su vez depende del cambio en el momento dipolo asociado a la transición.

El espectro de infrarrojo de una molécula es el resultado de las transiciones entre dos niveles de energía vibracional diferentes.⁽¹⁵⁾ Esta es una propiedad altamente característica de un compuesto y puede emplearse para establecer la identidad de dos sustancias y para revelar la estructura de una nueva. ⁽⁵⁾

Una molécula absorberá radiación electromagnética en la región IR (4000-30 cm⁻¹) cuando la energía IR incidente corresponda a la de una de las transiciones vibracionales de la molécula. La radiación IR se absorbe del campo eléctrico oscilante de la onda electromagnética siempre que la molécula tenga un dipolo oscilante con una frecuencia que corresponda exactamente a la del campo eléctrico aplicado. Debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas

homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que provocan cambios del momento de dipolo, cada molécula tendrá un espectro de IR característico.

La cantidad de energía de IR absorbida durante una vibración y la intensidad de la banda en el espectro de IR resultante dependen de la probabilidad de la transición vibracional, que a su vez depende del cambio en el momento de dipolo asociado a la transición ⁽⁴⁾.

Las moléculas como C-H, C≡O, CN y C-C absorben siempre la radiación de IR en aproximadamente las mismas energías, sin importar las moléculas que participen.

Cuando el CO está coordinado con metales de transición (en carbonilos metálicos), hay una disminución clara tanto en el número de onda del modo vibracional como en la constante de fuerza en comparación con los datos proporcionados para la molécula de CO libre.

	ν (cm ⁻¹)	K(Nm ⁻¹)
CO (libre)	2143	1860
CO (complejos con metales de transición)	~2000	1700

ν = modo vibracional, K· Constante de fuerza

Se ha encontrado que la molécula de CO presenta una frecuencia de estiramiento de 2143cm⁻¹ en tanto que los Carbonilos terminales en CO metálicos tienen un rango de frecuencias de 2150-1850 cm⁻¹.⁽⁴⁾

Para los M-CO terminales las frecuencias de estiramiento son 1850 a 2125 cm⁻¹, pero para los grupos CO puentes las frecuencias van de 1750 a 1850 cm⁻¹⁽⁵⁴⁾

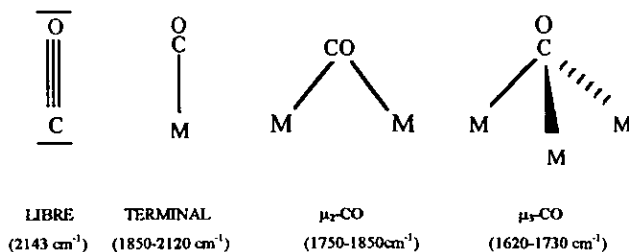


Fig. 10

La retrodonación de los grupos CO se intensifica incrementando el grado de enlace M-C, disminuyendo el grado de enlace C-O y conduciendo las frecuencias de estiramiento del CO hacia frecuencias menores.⁽⁵⁵⁾

Esta técnica es ampliamente utilizada en la actualidad puesto que es posible examinar toda clase de muestras: líquidos puros, soluciones, sólidos y gases y se cuenta con un amplio intervalo de temperaturas y presiones.

El aparato a utilizar será marca *Perkin Elmer, modelo 16F PC FT-IR*

1.4.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La resonancia magnética nuclear es un método espectrométrico de análisis no destructivo, que se basa en la absorción de energía en la zona de la radiofrecuencia por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando se colocan éstos en un campo magnético intenso y de alta homogeneidad.⁽⁶⁾

La resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica poderosa de análisis instrumental, que permite obtener información sobre el medio ambiente químico que rodea a un núcleo atómico, el número de átomos con los que interacciona y, en algunos casos, también proporciona información sobre el número de átomos que forma una molécula. Tiene además la ventaja de ser una técnica no destructiva, esto es, la muestra puede recuperarse después del experimento. Esta técnica se usa para elucidar estructuras moleculares, analizar mezclas, identificar compuestos químicos, observar la evolución de las reacciones, determinar las energías necesarias para hacer cambios de conformación de las moléculas, estudia procesos de equilibrio y, en ocasiones determinar parámetros fisicoquímicos.⁽⁶⁶⁾

El análisis de la RMN puede ser usada para analizar cualquier material en cualquier estado (sólido, líquido y gaseoso). Los químicos podemos conocer la estructura estática y dinámica de las moléculas.

El avance tecnológico ha beneficiado a toda la humanidad y los químicos gozan también de ese privilegio, ya que el desarrollo actual de los métodos

espectroscópicos permite realizar la determinación de estructuras y los análisis con mayor rapidez. En años anteriores, un químico tenía que efectuar un sinnúmero de reacciones degradativas para verificar un compuesto, lo cual podía significar meses o hasta años de trabajo. En la actualidad los químicos cuentan con métodos instrumentales de análisis, como la resonancia magnética nuclear, el infrarrojo y ultravioleta, además de la espectroetría de masas y la difracción de rayos X, que permiten tener la información necesaria para obtener la estructura molecular en cuestión de minutos.⁽⁵⁶⁾

La RMN, es una de las técnicas espectroscópicas más modernas, desarrollada en 1946 por dos grupos de investigadores, uno en Stanford y otro en Harvard. Es una técnica espectroscópica que al igual que las otras conocidas, se debe pasar una radiación electromagnética a través de la muestra. La diferencia que tiene con todas las demás es que en ésta el fenómeno se debe provocar, lo cual se consigue al introducir la sustancia que se va a analizar en un campo magnético. Existen algunos requisitos que se deben cumplir para poder llevar a cabo el fenómeno de resonancia, el principal es que la muestra contenga núcleos con un momento magnético diferente de cero. Esto lo cumplen todos los núcleos que contienen carga o masa impar. Cuando se presenta un núcleo con un momento magnético diferente de cero en un campo magnético se va a orientar dependiendo de su espín, de acuerdo a la distribución térmica de Boltzman; es decir, que solo existe un pequeño exceso en un estado de mínima energía y con un campo magnético más fuerte se aumenta la población en el estado de más baja energía.

En un imán se sabe que los núcleos se encuentran girando con una velocidad proporcional a su momento y a la intensidad del campo magnético; esto mediante una radiofrecuencia aplicada con la misma rapidez que el giro, llevándose así el fenómeno de la resonancia.

Los núcleos tienen perturbaciones del campo magnético debido a que los electrones de enlace y de no enlace se orientan diamagnéticamente, generando un pequeño campo diamagnético inducido. De esta manera, cada átomo en una molécula procesará a diferente frecuencia esto dependiendo del núcleo que se trate y de su ambiente químico.

Se puede lograr la resonancia de dos maneras diferentes: la primera haciendo un barrido de frecuencia o de campo (llamado método de onda continua) o por medio de pulsos y la transformada de Fourier.⁽⁵⁷⁾

Si se hace un tratamiento matemático (Transformada de Fourier), es posible modificar el espectro dependiente del tiempo en uno dependiente de la frecuencia. Si el proceso de pulso y el tiempo de espera se repite varias veces, se pueden acumular y sumar los espectros en una computadora y posteriormente transformarlos en otros dependientes de la frecuencia, para tener al final, en minutos, un espectro de un núcleo poco sensible. Esto además de resolver el problema de la sensibilidad, permite obtener espectros de cantidades pequeñas de muestra.

Los avances que se han logrado hasta la fecha han hecho posible la observación de núcleos poco sensibles. se abre además la posibilidad de obtener espectros de resolución magnética de la mayoría de los elementos de la tabla periódica y convierten a la RMN en un instrumento vital para el desarrollo de la química de muchos elementos.

El Método de la RMN es en método espectroscópico el cual no solo permite obtener información sobre la estructura de la molécula, sino también estudia sus movimientos y determina la energía de los cambios involucrados, estudia estados de equilibrio, velocidades de reacción, etc.

El desarrollo actual de la RMN como herramienta analítica permite obtener espectros de resolución magnética nuclear en dos dimensiones en forma rutinaria. . Estos espectros proporcionan información detallada sobre los núcleos vecinos y determinan cuáles están unidos a través de un enlace; también establecen que núcleos interactúan magnéticamente entre sí a través de enlaces o del espacio.⁽⁵⁶⁾

Transformada de Fourier

La clave para desarrollar el método de pulsos y la transformada de Fourier (FT) fue la detección a través de canales múltiples, con lo cual se obtiene un espectro dependiente del tiempo que puede ser transformado matemáticamente a un espectro que depende de la frecuencia. Este método no solo permite obtener espectros de muestras diluidas o núcleos con pequeña abundancia isotópica natural sino que se revolucionó completamente el uso de la RMN.

Método de onda continua

Hasta 1960 la mayoría de los espectros requerían mucho tiempo ya que se acumulaban y promediaban estos espectros por medio de una computadora utilizando la técnica llamada por sus siglas en inglés CAT (*computer of average transients*). Lo que implicaba que había que hacer el barrido de frecuencia a una velocidad de 1 Hz por segundo, si se tiene una amplitud espectral de 300 Hz se necesitaban 5 minutos para una sola barrida y para lograr un aumento significativo es necesario realizar un número importante de acumulaciones en muestras muy diluidas para que la relación señal a ruido se incremente de manera significativa.

Espin-Eco

Mediante el fenómeno espín-eco se logra un avance significativo en la RMN, puesto que es un método para obtener espectros de alta resolución en campos magnéticos no homogéneos, con ello se logra conocer las interacciones entre los núcleos, llamadas constantes de acoplamiento, que son evidencia de la estructura de las moléculas. Se pueden hacer mediciones de los tiempos de relajación T_1 (tiempo de relación espín-enrejado) y T_2 (tiempo de relación espín-espín).

El núcleo que posee características óptimas para poder observarse (un momento magnéticamente grande y una abundancia isotópica natural de cerca del 100% es el Hidrógeno (protón).

Con el uso de la RMN por el método FT se pudieron desarrollar diferentes secuencias de pulsos, que hacen que los núcleos evolucionen y transfieran magnetización.

Una de la que se desarrollo primero fue la SEFT (Spin-Echo Fourier Transform), a diferencia de las demás en esta el primer pulso tiene una duración de más corta que el segundo (lo que corresponde a 90° y 180°) y usando el intervalo de tiempo adecuado entre ambos pulsos se logra modular la evolución del espín nuclear por medio de constantes de acoplamiento.

Esta técnica es de gran ayuda para el análisis de compuestos químicos, ya que un tiempo equivalente a cualquier espectro normal de ^{13}C se puede, además, tener

evidencia de que tipo de carbono se trata (si es un Carbono, metino CH, metileno CH₂, o un metilo CH₃)

Los aparatos a utilizar serán : *JEOL GSX-270* y *JEOL GSX-90*

1.4.3 DIFRACCION DE RAYOS X

Los análisis estructurales de Difracción de Rayos X, en la actualidad se han vuelto casi cotidianos en virtud de la fácil disponibilidad comercial, para el análisis estructural⁽⁶⁾ . Sabemos que las unidades estructurales de un sólido cristalino - moléculas en el caso de un compuesto no iónico- tienen un orden muy regular y simétrico, con un arreglo geométrico que se repite una y otra vez.⁽⁶⁾ Se sabe que los electrones de los átomos en los cristales tienen la capacidad de difractar los rayos X. Primeramente se determina la simetría del grupo espacial y las dimensiones que tiene la celda unitaria de la red cristalina, el siguiente paso consiste en la reunión de una cantidad suficiente de datos para la resolución de la estructura. Se reúnen varios miles de reflexiones independientes, más aun si hay que localizar varios átomos de la estructura. El procedimiento puede tomar varios días incluso, dependiendo del intervalo de tiempo permitido para medir la intensidad de la radiación X dispersada por cada reflexión, estas reflexiones en forma individual se distinguen entre sí por sus índices de Miller (h,k,l).

Una vez que se ha obtenido la lista de átomos supuestos que componen a la molécula, los factores de dispersión preliminares de estos átomos y sus coordenadas x,y y z en el espacio tridimensional se introducen en la computadora junto con la información del grupo espacial y el número de moléculas por celda unitaria. De este punto el trabajo computacional abarca la recirculación a través de una cadena de programas hasta que se reduzca al mínimo la discrepancia entre los factores de estructura observadas y los calculados de cada reflexión mediante la depuración mínimos cuadrados.

El factor R o índice de discrepancia es uno de los resultados obtenidos al final de cada ciclo de depuración, para que sea aceptable la solución a un problema estructural el factor R debe estar entre 3 y 10 %. Si este no puede reducirse a menos

de un 12% esto indica que hay un desorden estadístico en ciertos átomos, o están presentes algunos átomos adicionales (pudiendo ser resultado de moléculas de disolventes atrapados en la red) o bien que el compuesto no es el esperado. ⁽³⁸⁾

Como último paso del análisis estructural consiste en trazar la densidad electrónica en la celda unitaria y producir un dibujo de la molécula que ilustre de manera detallada los enlaces interatómicos y los movimientos térmicos relativos de los átomos, estos movimientos ilustran las posiciones de lo átomos y se representan como elipsoides o esferas.

Hoy en día, se pueden determinar estructuras de compuestos organometálicos, a bajas temperaturas (77°K), en estas condiciones resulta fácil localizar los átomos de hidrógeno, aunque también pueden encontrarse a temperatura ambiente, si sus movimientos térmicos no son demasiado grandes.

Las listas de las longitudes y los ángulos de enlace son parte también de los resultados de mínimos cuadrados. Para que una estructura pueda considerarse satisfactoria si no contiene muchos átomos, la precisión de las longitudes de enlace es de alrededor de ± 0.5 pm, además es posible medir los ángulos de hasta 0.05° .

Cabe mencionar que para llevar a cabo una difracción de rayos X se debe contar con el cristal adecuado, en este trabajo ninguna fracción presenta hasta el momento una estructura cristalina adecuada para rayos X, por lo que no fue posible caracterizar por medio de este método.

El aparato a utilizar será un Difractómetro *CAD4-F ENRAF-NONIUS* de cuatro círculos.

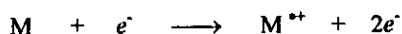
1.4.4 ESPECTROMETRIA DE MASAS

La espectrometría de masas es una técnica de gran utilidad para obtener información precisa sobre los pesos moleculares de los compuestos y sobre las estructuras moleculares.

En el espectro de masas se bombardean las moléculas con un haz de electrones energéticos, los que las ionizan y las rompen en muchos fragmentos, algunos de los cuales son iones positivos . El conjunto de iones se analiza de modo

tal que se obtiene una señal para cada valor de masa/carga representado; la intensidad de cada señal refleja la abundancia relativa del ion que produce la señal. Estos espectros pueden emplearse de dos maneras generales. (a) para comprobar la identidad de dos compuestos y (b) para ayudar a establecer la estructura de la sustancia nueva. (5)

El procedimiento que más se utiliza es la *espectrometría de masas de impacto de electrones* (EMIE), en la cual se bombardea una molécula (M) con electrones de alta energía (por lo general de ~70eV) y luego se analizan las masas de los fragmentos iónicos producidos. Al catión radical $M^{+\cdot}$, que se producen por el proceso siguiente, se le denomina ion molecular progenitor:



Es posible analizar todo tipo de muestras - gases, líquidos o sólidos - mediante la espectrometría de masas. El compuesto que va a ser examinado se introduce en la cámara de muestras del espectrómetro de masas, que se mantiene a una presión bastante baja (menos de 10^{-6} Torr) y puede calentarse fácilmente entre 200 y 300°C. En estas condiciones la mayoría de los compuestos se volatilizan lo suficiente para ser analizados. El bombardeo de electrones produce la formación de una multitud de iones que se separan unos de otros de acuerdo con sus valores de masa/carga (m/e) al hacerlos pasar a través de un fuerte campo magnético externo. Los cocientes m/e de los iones pueden medirse con una alta precisión, y a menudo es posible establecer la composición real de los iones mediante la comparación de los valores m/e predichos para varios fragmentos moleculares. (6)

MATERIALES Y METODOS

Para obtener buenos resultados se sugiere seguir las indicaciones siguientes:

1) Dado que los compuestos organometálicos se caracterizan por la presencia de enlaces metal-carbono, estos son de manera general sensibles al medio ambiente, dado que el oxígeno presente en la atmósfera puede dar lugar a la formación de óxidos metálicos, por esta razón en las técnicas utilizadas para la obtención de los productos de reacción, deben llevarse a cabo en presencia de atmósfera inerte, se utilizó para este trabajo nitrógeno de alta pureza (del 99%) adquirido de Linde de México S.A. de C.V., es importante mencionar que además se utilizaron técnicas de Schlenk y líneas dobles de alto vacío ⁽³¹⁾ y nitrógeno para evaporar disolventes, puesto que la presencia de altas temperaturas puede afectar el enlace Metal-Carbono.

2) El material de vidrio utilizado debe estar completamente libre de humedad, por lo que se sugiere se introduzca a la estufa a 110°C 24 horas antes de utilizarlo, enfriar además con nitrógeno y evitar que se exponga al ambiente por largo tiempo, por lo que conviene utilizarlo lo más pronto posible.

3) Los viales que contendrán los productos de las reacciones deben estar perfectamente secos, y se deben sellar herméticamente, no sin antes saturar con atmósfera inerte y guardarlos en el refrigerador, cabe mencionar que los productos obtenidos son bastante estables.

MATERIALES

El material de vidrio que se utiliza para esta experimentación debe ser preferentemente marca PYREX, esto debido a las condiciones de trabajo, pues serán condiciones drásticas, se sugiere pues un material resistente.

Se mencionan a continuación :

- . Sistemas simples de reflujo
- . Matraces tipo SCHLENK ⁽⁵¹⁾
- . Matraces de bola de 50 y 100 ml
- . Probetas de 100 ml, 50 ml y 10 ml.
- . Columnas para cromatografía.
- . Trampas para línea de doble vacío ⁽⁵¹⁾
- . Cámaras de iodo para cromatografía en papel
- . Cámaras de vidrio para cromatografía en capa fina.
- . Pipetas Pasteur.
- . Envudo de vidrio
- . Matraces Erlenmeyer
- . Capilares
- . Viales de diferente capacidad
- . Agitador de vidrio
- . Trampas de aceite mineral
- . Parrilla de calentamiento con agitación
- . Cánulas largas
- . Filtros tipo cánula.
- . Agitador magnético
- . Canasta para calentamiento.
- . Termostato
- . Bomba para reflujo
- . Micropipetas

REACTIVOS

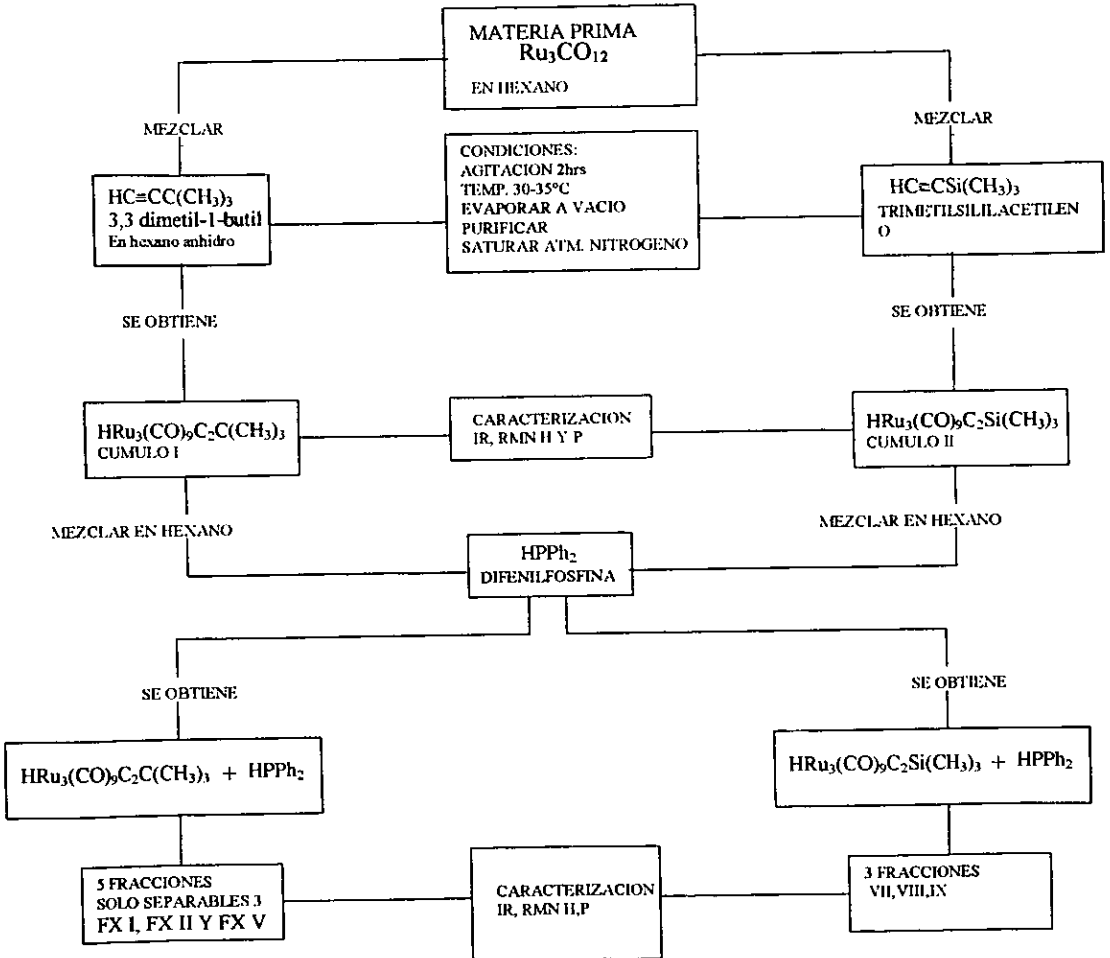
- $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ Dodecacarbonilo de Rutenio
- 3,3-dimetil-1-butino
- Trimetilsililacetileno
- Difenilfosfina $\text{HP}(\text{Ph})_2$
- Cloruro mercúrico HgCl_2
- Hidróxido de potasio KOH
- Hexano anhidro*
- Tetrahidrofurano anhidro (THF).*
- Cloruro de metileno anhidro*
- Sílica gel
- Metanol
- Acetona
- Cloroformo deuterado
- Nitrógeno líquido y gaseoso

*secados bajo las técnicas de (13)

MÉTODOS

- 1) Infrarrojo
- 2) Resonancia Magnética Nuclear
- 3) Espectrometría de Masas
- 4) Difracción de Rayos X

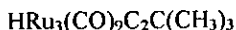
DIAGRAMA DE FLUJO



2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION:



2.1 Síntesis y caracterización de la materia prima.



2.1.1. Reactivos utilizados

- $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Dodecacarbonilo de Rutenio) ^Δ
- $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ (3,3-dimetil-1-butino) ^Δ
- Hexano anhidro

2.1.2. Parte Experimental

La preparación del cúmulo se hizo siguiendo la técnica descrita por E. Sappa y colaboradores⁽⁶⁾, con algunas modificaciones, que se mencionan a continuación.

Los viales donde se colecta la mezcla de reacción deben permanecer en refrigeración herméticamente cerrados y saturados con atmósfera de nitrógeno evitando así su descomposición, el cúmulo es muy estable por varios meses a estas condiciones..

En un matraz de 200 ml el cual deberá estar perfectamente seco y frío, además de contener una barra de agitación de tamaño mediano se disuelven 100 mg (2.4 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en 60 ml de hexano anhidro agitando hasta su total disolución, los cristales de este reactivo son difícil de disolver por lo que la agitación puede durar hasta 3 horas, ya que deben estar totalmente disueltos, esto para mejorar el rendimiento, se satura la mezcla con atmósfera de nitrógeno. En caso de que los cristales no se disuelvan se sugiere colocar a reflujo por el tiempo necesario, hasta que estén disueltos, esta solución toma un color durazno.

Posteriormente se adicionan 120 μl (15 mmol) de 3,3-dimetil-1-butino, colocando el equipo de reflujo y manteniendo este y la agitación por 2 horas a una temperatura de 30-35° C. Esta solución presenta una coloración café-rojiza.

La solución obtenida se evapora a vacío hasta secar, se obtiene un sólido café, el cual se purifica con lavados con hexano frío, si no se logra una buena purificación, se sugiere separar por cromatografía, se corre esta solución por cromatografía en columna empacando la columna con sílica gel y utilizando como eluyente hexano anhidro, al correr la columna se observan dos manchas, la primera en salir es una solución amarilla que al llevarla a sequedad se obtiene un sólido amarillo, la 2a. fase es una solución café oscuro que se atribuye a las posibles impurezas del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, ya que al comparar los Infrarrojos existe gran similitud, se logra una excelente separación utilizando hexano anhidro, el cúmulo esperado se obtiene en un rendimiento del 70 a 80%.

2.1.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPICOS

	DATOS BIBLIOGRAFIA	RESULTADOS EXPERIMENTALES
ESTADO FISICO	CRISTALES AMARILLO PALIDO	CRISTALES AMARILLOS
PUNTO DE FUSION (°C)	156- 157 °	157 °
PUNTO DE DESCOMPOSICIÓN		
RENDIMIENTO		80%
ESPECTRO IR (cm^{-1})	2097,2070,2054,2022,1992	2097,2068,2050,2019
ESPECTRO RMN ^{13}C Hz	164,110.6,34.06,32.5	163.3,100,30

ESPECTRO DE IR

Se observa que el espectro de I.R. obtenido no muestra diferencias apreciables al ser comparado con el descrito en la bibliografía ^{(6), (23)}, por lo que solo se comparan las bandas obtenidas, es decir que todas las características que posee el cúmulo se mantuvieron durante este trabajo, la de mayor interés es la simetría tetraédrica que se mantiene inalterada.

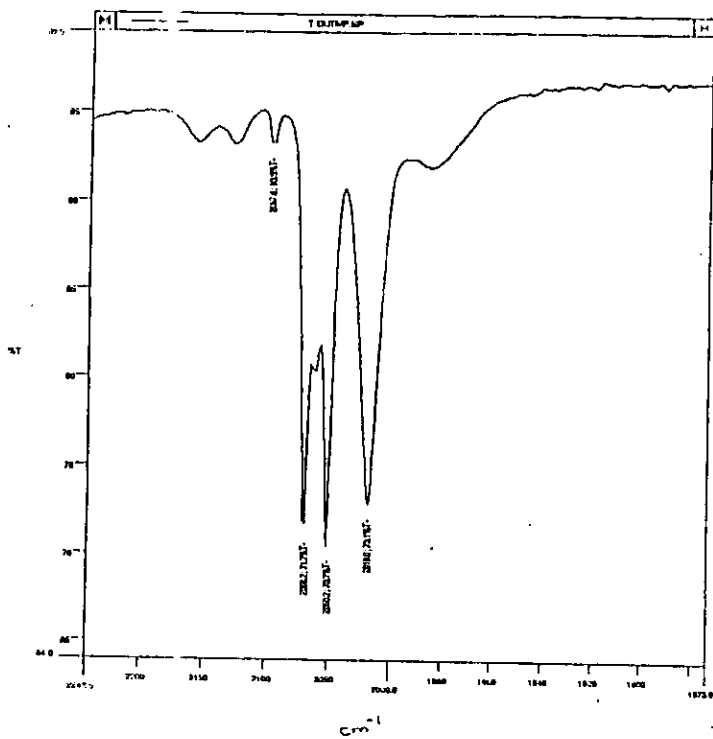


FIG. 11 y 12 ESPECTRO DE IR Y RMN PARA $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ BIBLIOGRAFICO Y EXPERIMENTAL

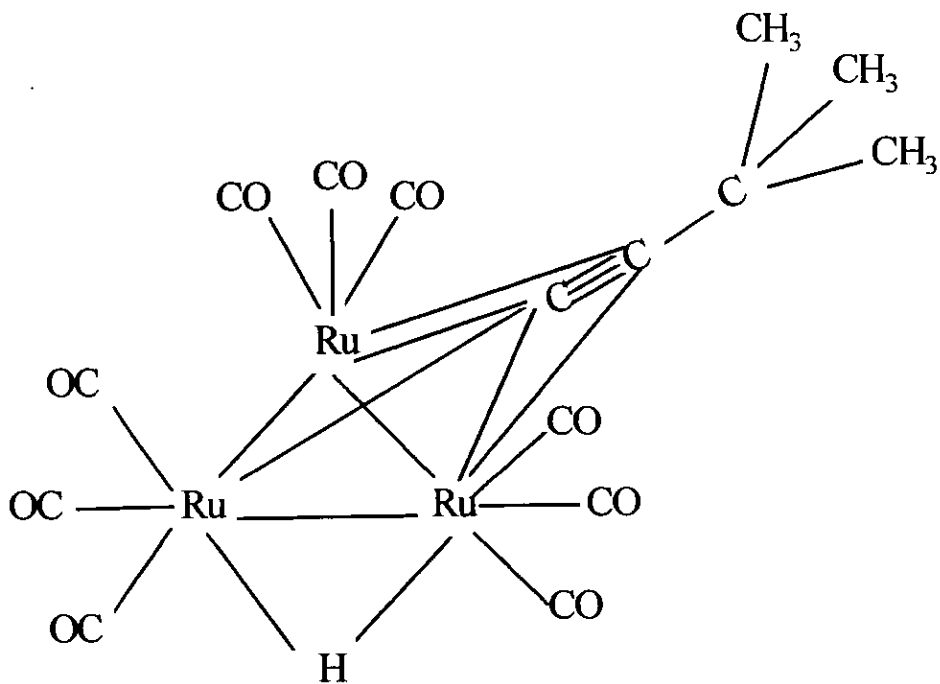


FIG. 13 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL CUMULO $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

2.1.4 ANALISIS DE RESULTADOS DEL CUMULO OBTENIDO

El cúmulo $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ se ha sintetizado en varias ocasiones, se siguió una técnica ya descrita como se menciona al inicio de esta experimentación, se trata pues de la materia prima y es indispensable señalar que su síntesis no presentó problema alguno, y al ser comparados los resultados obtenidos con los de la bibliografía se observó que no variaban, en ocasiones las variaciones no fueron significativas y al realizar las pruebas espectroscópicas necesarias se obtuvo un resultado similar por lo que se trata del mismo cúmulo, cabe señalar que uno de los problemas que presentó esta síntesis fue que al término de la reacción en la base del matraz utilizado se presentó adherido a las paredes una sustancia de aspecto resinoso color café y al hacer los análisis como I.R. y medición del RF se pudo corroborar que eran impurezas del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, puesto que al realizar nuevamente la reacción con un reactivo diferente al ya utilizado aunque de la misma marca pero de adquisición más reciente, se observó que el color de este era naranja y el anterior café-naranja, y con este reactivo nuevo no se presentaron impurezas.

2.2. REACCION DE $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ CON HPPh_2

2.2.1. Reactivos utilizados

- $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- HPPh_2 (Difenilfosfina)^o
- Hexano anhidro
- CH_2Cl_2 (Cloruro de Metileno)

2.2.2. Parte experimental

En un matraz de bola de 250 ml previamente seco y frío el cual debe contener una barra de agitación de tamaño mediano se van a disolver 80 mg (1 mmol) del cúmulo $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ en 60 ml de hexano anhidro, agitando hasta disolver totalmente, la solución presenta una coloración amarillo pálido, el tiempo de agitación es de aproximadamente 1 hora y media.

Una vez que los cristales están disueltos agregar 21.85 μl (1 mmol) de HPPh_2 , continuando la agitación por 1 hr. a temperatura ambiente, la solución adquiere ahora una coloración café-rojiza muy intensa, el sistema debe estar saturado con atmósfera inerte y perfectamente cerrado, puesto que el producto puede descomponerse.

Se recomienda no exceder del tiempo de agitación, ya que esto trae como consecuencia la formación de una gran cantidad de subproductos de la reacción, los cuales no pueden ser separados pues están muy juntos y en poca proporción.

La mezcla de reacción presenta una coloración café-rojiza muy intenso luego de agregar la difenilfosfina, es importante mencionar que luego de 30 minutos se observa en las paredes del matraz la formación de un producto resinoso, lo que indica que la reacción se está llevando a cabo, para corroborarlo se corren placas cromatográficas junto con la materia prima y se pueden observar dos manchas la

primera en la parte de arriba, la más abundante corresponde a la materia prima que no ha reaccionado y la segunda en la parte baja que es el producto que comienza a formarse, se utiliza como eluyente una mezcla de hexano 50% y CH_2Cl_2 50%. Se sacaron placas cada 15 a 20 minutos y no se apreció gran cambio hasta que ya había transcurrido la hora completa.

Esta solución se lleva a sequedad a vacío, se obtiene un producto de aspecto resinoso, el cual es insoluble en hexano, por lo que se utiliza CH_2Cl_2 como disolvente, se realizan placas cromatográficas observándose 5 fracciones, 2 de ellas no se pueden separar debido a que están muy juntas y en muy poca cantidad.

Por lo anterior solo se caracterizan 3 de ellas, la separación se realiza por cromatografía, utilizando una placa preparativa de sílica gel de 2 mm de espesor y de 20 X 20 cm utilizando como eluyente una mezcla de solvente de hexano 50% y CH_2Cl_2 50%, se raspan los 3 productos obtenidos de la placa y se pulverizan cuidadosamente hasta que quede un polvo fino, se realizan lavados con la mezcla utilizada en la placa, se filtran con un filtro tipo cánula al cual se le acondiciona papel filtro Whatman # 5.

Los productos obtenidos una vez secos deben guardarse en refrigeración, saturando los viales con atmósfera de nitrógeno, se recomienda evitar que quede solvente ya que esto provoca su descomposición, ya que no son muy estables al aire pero bajo condiciones de atmósfera de nitrógeno son muy estables.

2.2.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPICOS

	FRACCION I	FRACCION II	FRACCION V
EDO. FISICO	SÓLIDO AMARILLO	SOLIDO CAFE	SOL. CAFE-ROJIZO
PTO. DE FUSION (DESC)	158	154	159
RENDIMIENTO %	30	20	15
ESPECTRO IR (CM ⁻¹)	2062,2050,2038, 2005,1986	2064,2026,2016, 1998,1983,1960	2060,2014,1992
RMN ¹ H Hz	1864,1857,1850, 1843,1732,1714	1860,1851,1840	1865,1800
RMN ³¹ P ACOP. Hz	2686,2673,2204, 2191	2084,1979,1774, 1722,811,791,726	
RMN 31+P DESAC. Hz	2411	1899,1798,758,722,694 598	1881
PESO MOLECULAR (mg/mmol)	823.4	823.4	823.4

TABLA 2.2.3

ESPECTRO DE IR

El espectro de IR que se obtuvo en solución de CH_2Cl_2 , da como resultado las bandas que se muestran en la tabla 2.2.3, se observa que estas se encuentran dentro de la zona carbonílica para las tres fracciones obtenidas, ya que caen dentro del intervalo de frecuencias para los carbonilos que es de 2000 a 1700 ppm.

Si se comparan las bandas de las fracciones I, II y V con las obtenidas en la materia prima, se puede ver que las tres fracciones se desplazan a frecuencias más bajas, lo que indica que el enlace M-C se fortalece (presenta mayor efecto de retrodonación), otra de las observaciones es que el enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ aumenta su longitud de enlace es decir que se labiliza, por lo que se espera un requerimiento de energía menor para la vibración del enlace y es por esta razón que se observan frecuencias menores en comparación con la materia prima.

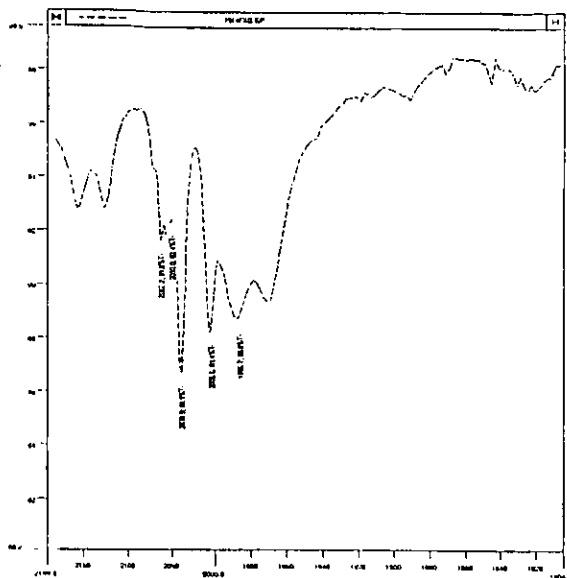
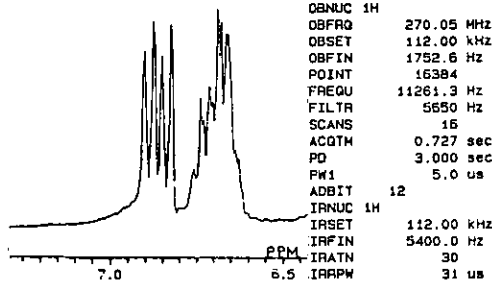
Otra observación es que los desplazamientos no son muy significativos, con esto se puede decir que las moléculas mantienen la simetría tetraédrica del cúmulo inicial $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Finalmente se puede mencionar que los carbonilos presentes son todos terminales, dado que caen dentro del rango que marca la bibliografía para carbonilos terminales que es de 2150 a 1850 cm^{-1} .

LETY1-MUESTRA1

GSX-270
CINVESTAV-IPN

23-FEB-96 18: 28: 44
EXMOD SGNON
OBNUC 1H
OBFRQ 270.05 MHz
OBSET 112.00 kHz
OBFIN 1752.6 Hz
POINT 15384
FREQU 11261.3 Hz
FILTR 5650 Hz
SCANS 15
ACQTH 0.727 sec
PD 3.000 sec
PW1 5.0 us
ADBIT 12
IRNUC 1H
IRSET 112.00 kHz
IRFIN 5400.0 Hz
IRATN 30
IRAPW 31 us
TEMP. 27.0 c
SPEED 15 Hz
SLVNT CDCL3
EXREF 0.00 ppm
BF 0.10 Hz



31P-DESACOPADO-LETY6

GSX-270
CINVESTAV-IPN

28-FEB-96 12: 50: 58
EXMOD S6BCMP
OBNUC 31P
OBFRQ 109.25 MHz
OBSET 110.00 kHz
OBFIN 9250.0 Hz
POINT 32768
FREQU 41322.3 Hz
FILTR 20650 Hz
SCANS 811
ACQTH 0.396 sec
PD 0.100 sec
PW1 6.0 us
ADBIT 12
TEMP. 27.0 c
SPEED 15 Hz
SLVNT CDCL3
EXREF 0.00 ppm
BF 1.00 Hz

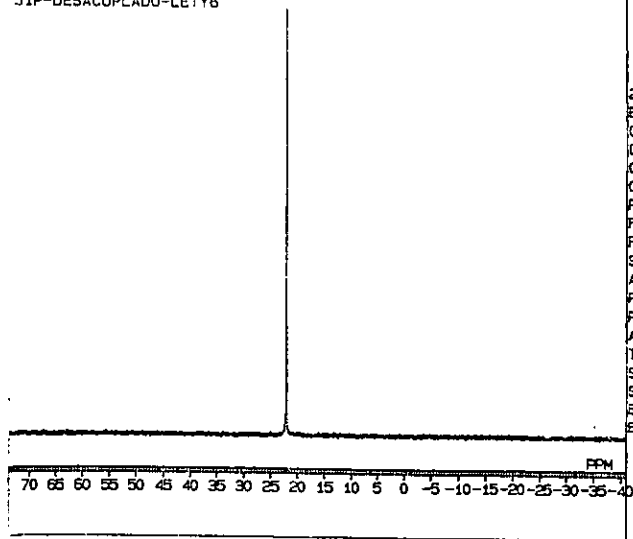
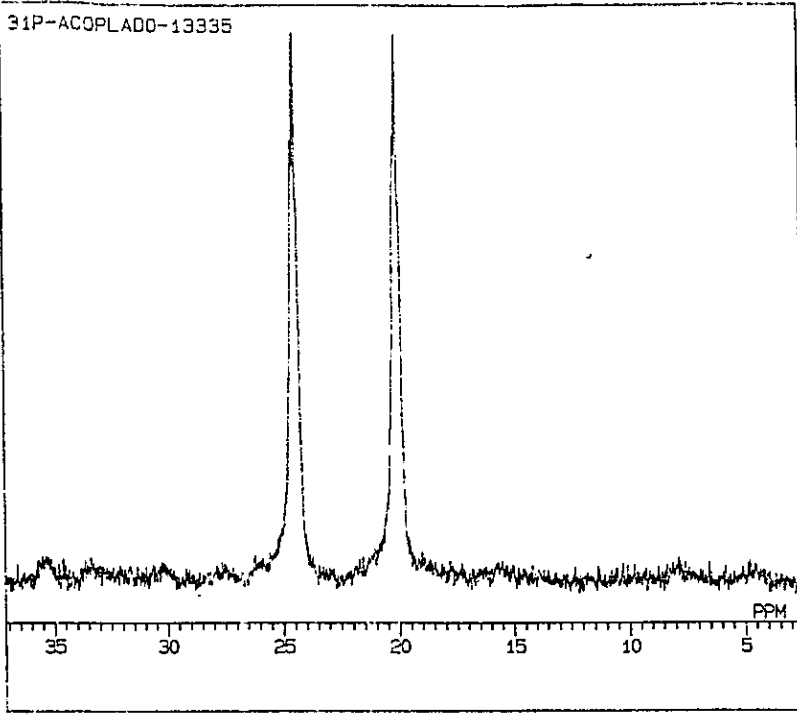


FIG. 14 ESPECTROS DE IR, RMN ¹H Y ³¹P DESACOPADO FRACCION I

31P-ACOPLADO-13335

GSX-270
CINVESTAV-IPN

22-MAY-96 14:34:41
EXMOD SGNOE
OBNUC 31P
OBFRQ 109.25 MHz
OBSET 110.00 kHz
OBFIN 9250.0 Hz
POINT 32768
FREQU 41322.3 Hz
FILTR 20650 Hz
SCANS 14719
ACQTM 0.396 sec
PD 0.100 sec
PW1 3.0 us
ADBIT 12
IRNUC 1H
IRSET 112.00 kHz
IRFIN 5400.0 Hz
IRATN 30
IRRPW 31 us
TEMP. 27.0 c
SPEED 15 Hz
SLVNT CDCL3
EXREF 0.00 ppm
BF 1.00 Hz



31P-ACOPLADO-13335

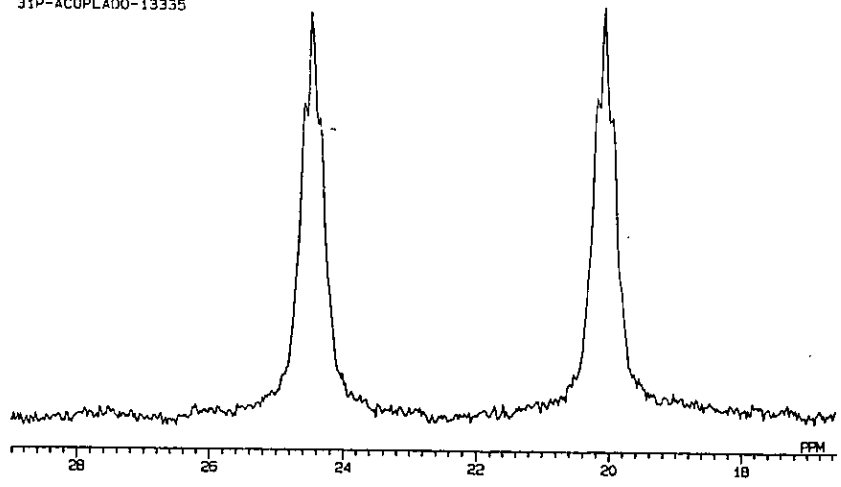
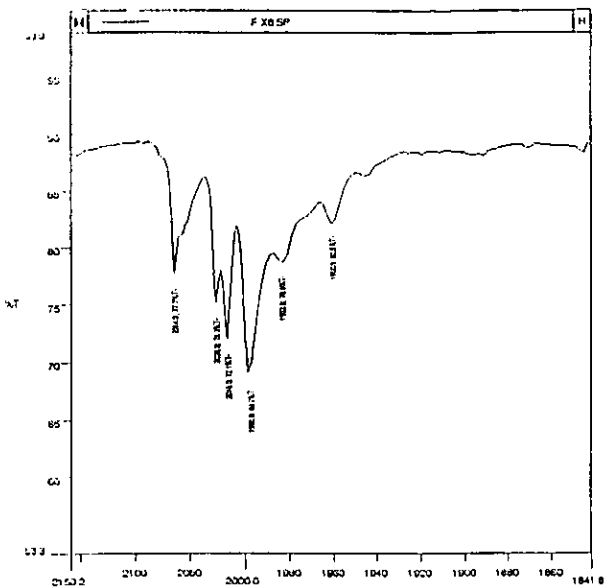
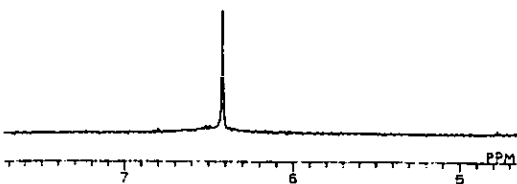


FIG 15 ESPECTRO DE RMN ³¹P ACOPLADO FRACCION I



1H-NORMAL



GSX-270
CINVESTAV-IPN

23-FEB-96 17: 54: 33
EXMOD 56NON
ORNUC 1H
ORFRG 270.05 MHz
ORSET 112.00 kHz
ORFIN 1752.6 Hz
POINT 16384
FREGU 11261.3 Hz
FILTR 5650 Hz
SCANS 16
ACQTH 0.727 sec
PD 3.000 sec
PW1 5.0 us
ADBIT 12
IRNUC 1H
IRSET 112.00 kHz
IRFIN 5400.3 Hz
IRATH 30
IRRFW 31 us
TQMF 27.0 C
RFFC 15 Hz

FIG. 16 ESPECTRO DE IR Y RMN ¹H FRACCION II

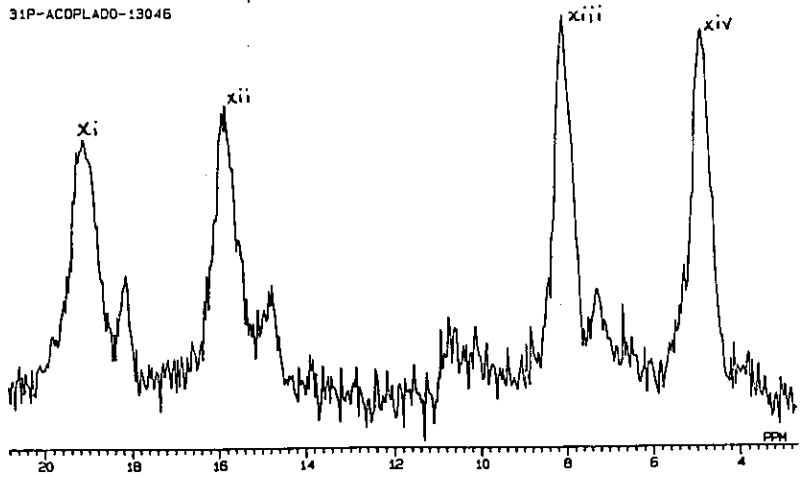
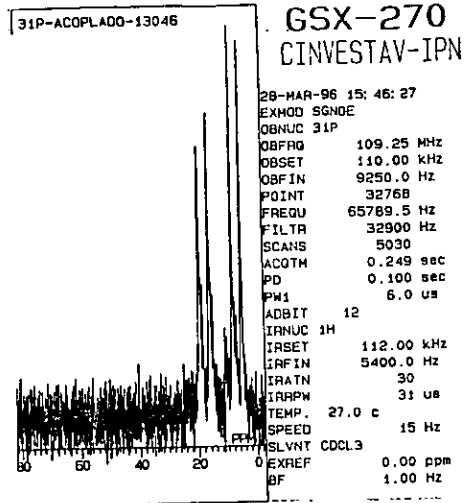
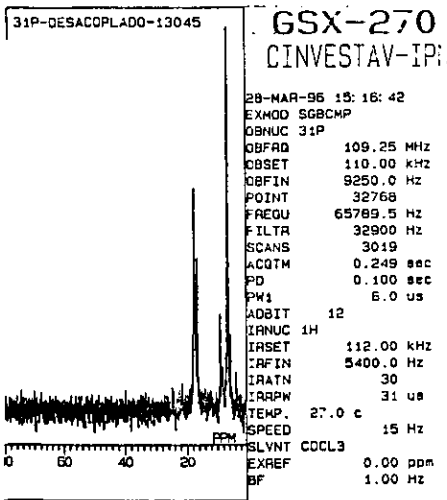
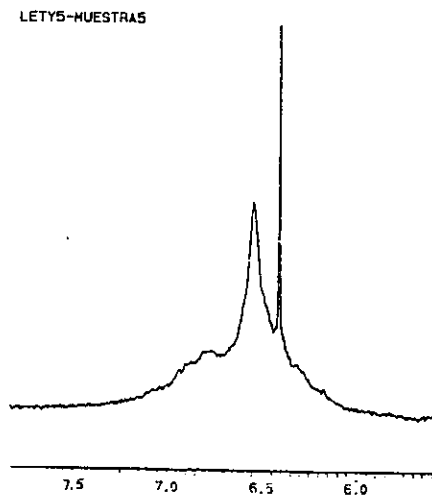
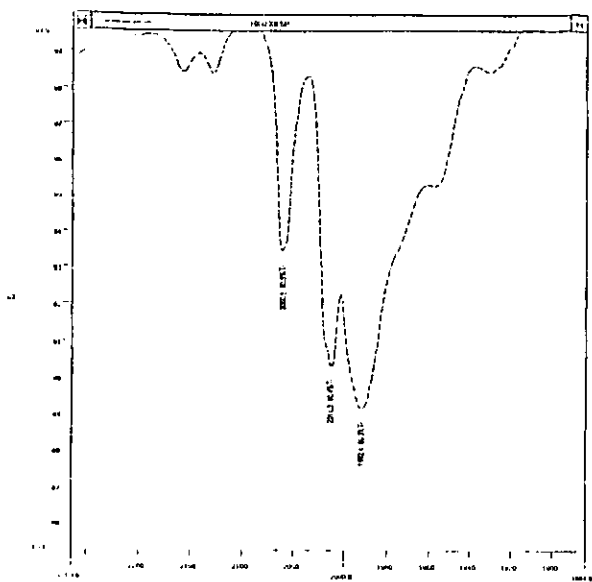


FIG. 17 ESPECTRO DE RMN ^{31}P DESACOPLADO Y ACOPLADO FRACCION II



GSX-270
CINVESTAV-IPN

23-FEB-96 20:12:48
 EXMOD SGNON
 OBNUC 1H
 OBFRO 270.05 MHz
 OBSET 112.00 kHz
 OBFIN 1752.6 Hz
 POINT 16384
 FREQU 11281.3 Hz
 FILTR 5650 Hz
 SCANS 16
 ACQTM 0.727 sec
 PD 3.000 sec
 PW1 5.0 us
 ADBIT 12
 IRNUC 1H
 IRSET 112.00 kHz
 IRFIN 5400.0 Hz
 IRATN 30
 IRRPW 31 us
 TEMP. 27.0 c
 SPEED 15 Hz
 SLVNT COCL3
 EXREF 0.00 ppm
 BF 0.10 Hz

FIG. 18 ESPECTRO DE IR Y RMN ¹H FRACCION V

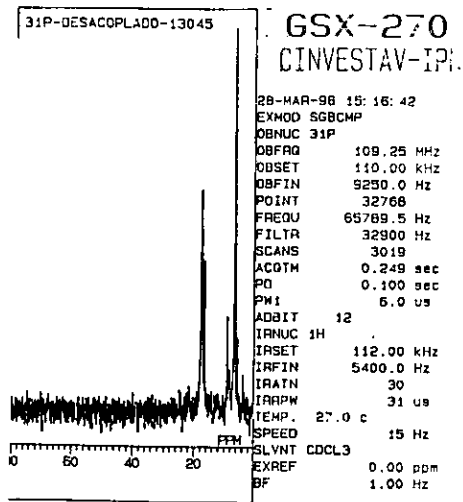
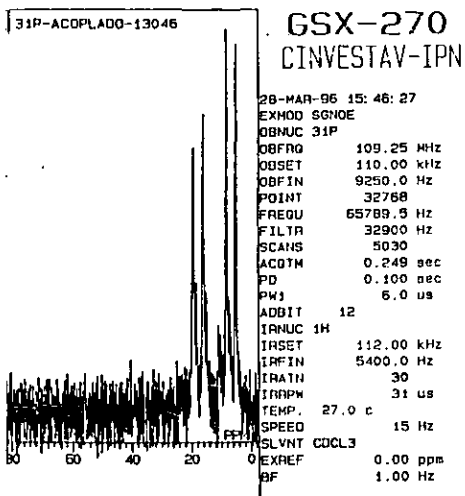


FIG. 19 ESPECTRO DE RMN ³¹P FRACCION V

RMN H⁺

Los espectros de H⁺ obtenidos en CDCl₃ a 270 Hz a temperatura ambiente se muestran en la figura 2.2.4 (a, b y c) (I, II y V respectivamente).

En la zona correspondiente a los hidruros (0 a -30 ppm) no se observa ninguna señal en ninguna de las tres fracciones, esto indica que el hidruro presente en la materia prima HRu₃CO₃C₂C(CH₃)₃ se perdió en algún momento de la reacción química.

En cuanto a las señales que se presentan en la zona aromática (7-8 ppm), no fue posible analizarlos profundamente ya que los porcentajes obtenidos de cada fracción fue muy baja, es importante mencionar que los espectros obtenidos para la fracción II presentaron picos muy complejos por lo que se trata de espectros de orden superior.

En cuanto a las fracciones I y V cuyos espectros se muestran en la figura (14 y 18) se observan 3 señales la primera muy ancha la cual pertenece a los Ho y Hm, la siguiente es una señal simple y se observa ancha, perteneciente a los Hp, la tercera señal se superpone a la segunda aunque pertenece al CDCl₃ por la frecuencia que presenta en ambos casos (7.24 y 7.25 ppm), se piensa que presentan esa anchura debido a que la molécula se encuentra en constante movimiento, se trata por lo anterior de un espectro de orden superior, y es por lo tanto difícil definir su multiplicidad, analizando la estructura también se puede agregar que los anillos aromáticos, no son simétricos dado que si así fuera se presentarían señales para cada anillo aromático y no señales anchas, además se presentarían dos grupos de señales, debido a lo cual en este caso se indican anillo (a y b) fig. 20 para indicar lo que teóricamente se esperaría, para Ho una señal ddd (doble de doble de dobles) esto debido al acoplamiento ³¹P a tres enlaces, Ho-³¹P y Ho-Hm a tres enlaces, Ho-Hp a cuatro enlaces, para Hm se esperaría una señal dd (doble de dobles), Hm-Ho y Hm-Hp a tres enlaces y para Hp se esperaría una señal tt (triple de triples) esto debido al acoplamiento Hp-Hm a tres enlaces y Hp-Ho a cuatro enlaces.

³¹P

Los espectros de fósforo se muestran en la figura 14 y 15 para fracción I , fig. 17 para fracción II y fig. 19 para fracción V, se observa que son muy complejos para las fracciones II y V por lo que no fue posible definir su multiplicidad ya que se trata de espectros de orden superior, para la fracción I si fue posible analizar los espectros.

En el espectro de ³¹P desacoplado obtenido en CDCl₃ a temperatura ambiente a 270 Hz, para la fracción I, se muestra una señal simple en 22.21 ppm indicando la presencia del ligante difenilfosfina (PPh₂), el desplazamiento químico aparece a campos altos como es de esperarse para fosfinas terminales como pueden observarse en la figura 14.

Se puede decir que la espectroscopia obtenida en H⁺ y ³¹P demuestra que la molécula se encuentra en constante movimiento, y que los grupos fenilo ligados al fósforo no son simétricos , y que en estado líquido presentan mucho movimiento.

En cuanto al espectro acoplado para ³¹P figura 14 y 15 corrobora inmediatamente la presencia de dos anillos aromáticos, la $1J_{PH} = 481\text{Hz}$ indica que se presenta la fosfina terminal , los valores de $J_{P-H} = 12.7$ para el anillo A y $J_{P-H} = 12.6$ para el anillo B, por lo tanto los anillos no son simétricamente equivalentes. El espectro presenta una señal dt (doble de triples). El cúmulo obtenido se muestra en la fig. 20

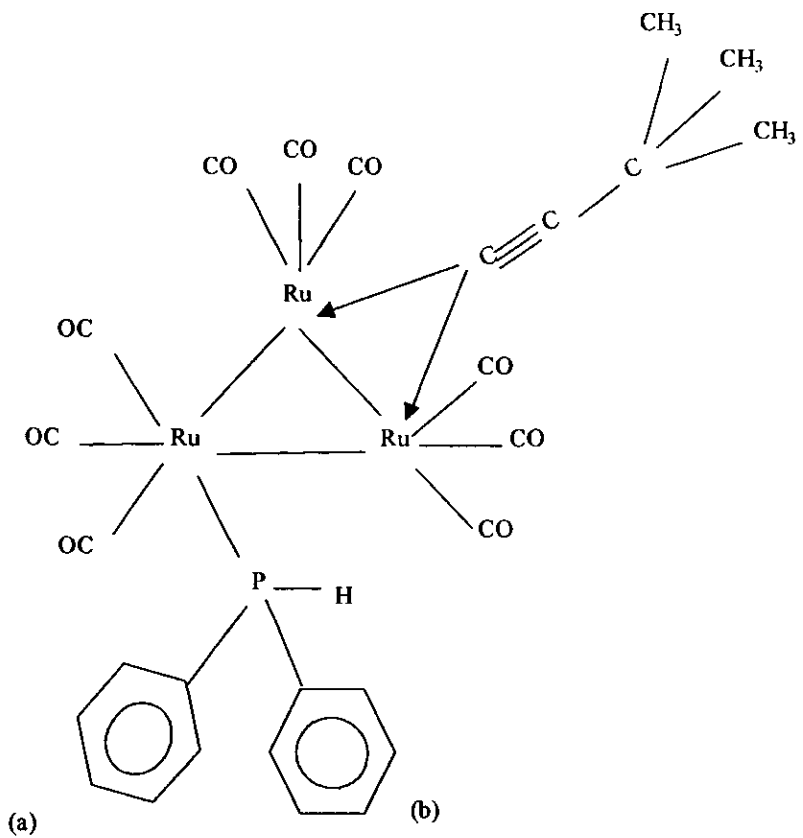


FIG. 20 ESTRUCTURA DEL CUMULO FRACCION I

En cuanto a la fracción II el espectro de ^{31}P desacoplado fig. 17 muestra señales a campos altos en 21 y 22 ppm, este espectro no es muy claro ya que la muestra no se obtiene en buena proporción, al integrar esta zona se pueden observar 2 picos, uno muy ancho y otro menos ancho que el anterior, se analizó el espectro de ^{31}P acoplado, donde se observa mucho ruido esto probablemente debido a la dilución de la muestra, se amplió la zona de 20 a 0 ppm y se encontró una serie de picos, lo que podría indicar que se trata de un sistema AB, puesto que se presentan cuatro picos, para las fosfinas, esto indica que los anillos aromáticos a temperatura ambiente presentan una libertad de movimiento, también indica que existen 2 moléculas de fosfina unidas a este cúmulo, las cuales no son simétricamente equivalentes, las moléculas de fosfina son por lo tanto anisocrónicas, acoplándose generando señales dobles para cada uno, la separación entre las líneas xi y xii o bien xiii y xiv corresponde a la constante de acoplamiento ^{31}Pa - ^{31}Pb a dos enlaces los valores son 361.4 y 349.4 Hz (se pueden observar dos grupos orto para cada anillo), se muestran anchas estas señales esto debido posiblemente al movimiento de los anillos, probablemente si se hubiera disminuido la temperatura, se apreciarían mejor los rotámeros.

Se ha tratado de estructurar el cúmulo que se esperaría tomando en cuenta los resultados obtenidos, aunque la regla de los 18 electrones no es válida con esta molécula propuesta, tomando en cuenta los resultados de IR y RMN se puede decir con seguridad que el cúmulo inicial se encuentra presente y que la pérdida del protón se dió como ya se dijo con anterioridad, y además que la molécula no pierde la forma tetraédrica como lo muestra la figura 21.

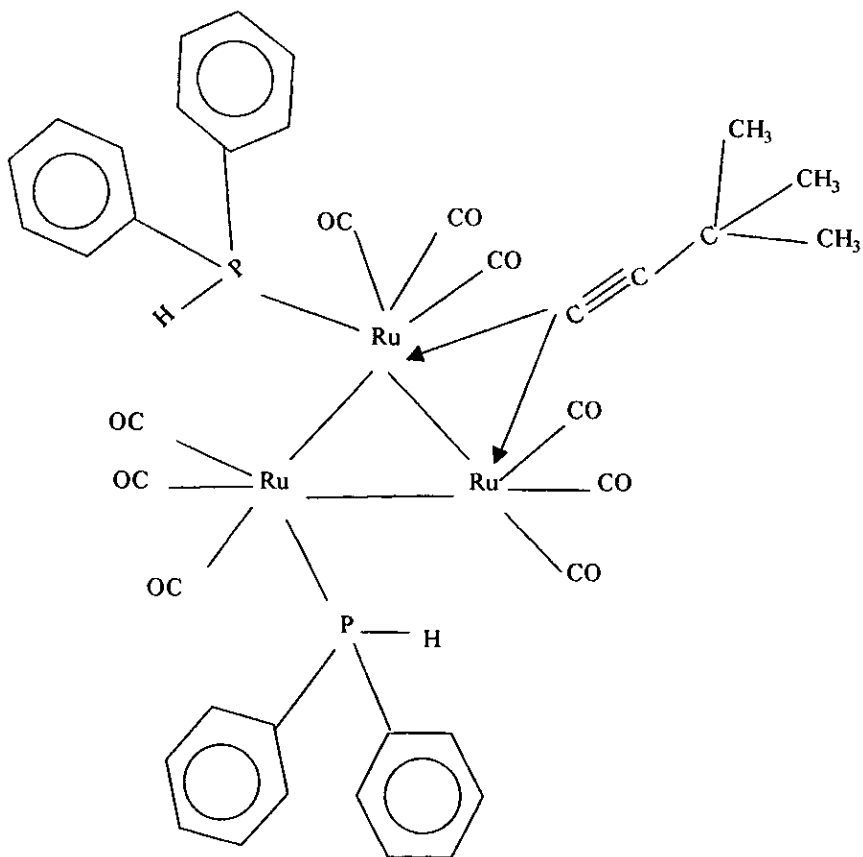


FIG. 21 ESTRUCTURA MOLECULAR FRACCION II

2.2.4 ANALISIS DE RESULTADOS DE LOS CUMULOS OBTENIDOS

Como se mencionó anteriormente la reacción $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{HPPH}_2$ se obtuvieron 5 subproductos, de los cuales solo fue posible caracterizar la fracción I, II y V dado que las fracciones III y IV se presentaron en mínima cantidad, no suficiente para las pruebas a realizar. Las fracciones I y II presentaron coloración diferente, el punto de fusión semejante al igual que la pérdida del protón, lo que da las características del cúmulo inicial, por lo que se puede asegurar que el cúmulo no perdió su simetría inicial tetrahédrica y los ligandos solo se acomodaron en esta simetría.

Para la fracción V los resultados obtenidos no fueron suficientes para dar forma a su estructura.

No fue posible realizar espectrometría de masas, ya que los tres cúmulos se descomponen antes de dar un resultado total.

En cuanto a la difracción de Rayos X tampoco fue posible realizarla ya que ninguno de los subproductos cristalizó, a pesar de las pruebas que se realizaron para inducir a la cristalización, esta no se logró.

Pero a pesar de la falta de estos resultados se logró caracterizar el cúmulo esperado para la fracción I y II, pues para la V la RMN no dio un resultado favorable debido a la dilución de la muestra y el tiempo de observación.

Es importante indicar que la fracción I que fue la más abundante arrojó mejores resultados para poder comparar su reactividad frente a un acetileno con silicio, el cúmulo II se trato de caracterizar, solo se representó teóricamente el cúmulo que se esperaría, debido en gran parte a la complejidad de sus espectros y a la dilución de la muestra.

Se logro por lo tanto el objetivo de ligar al cúmulo un ligante orgánico insaturado como la difenilfosfina, es interesante mencionar que la fosfina se unió al cúmulo en forma terminal y no puente como la mayoría de las veces, no se encontró en la bibliografía algún artículo en el que indicará la obtención de un cúmulo de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con un acetileno y ligando en forma terminal una fosfina.

3.1. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCION:



3.1.1. SINTESIS DE LA MATERIA PRIMA



3.1.1.1. Reactivos utilizados

- $Ru_3(CO)_{12}$ (Dodecacarbonilo de Rutenio)⁸
- $HC\equiv CSi(CH_3)_3$ (Trimetilsililacetileno)⁹
- Hexano anhidro

3.1.1.2. Parte experimental

La preparación de este cúmulo se apoyo de las técnicas descritas por E. Sappa y colaboradores⁽⁸⁾ y por Carrasco A.⁽¹⁰⁾, con algunas modificaciones.

En un matraz de bola perfectamente limpio y seco, el cual ha de contener una barra de agitación de tamaño mediano se disuelven 100 mg (2.4 mmol) de $Ru_3(CO)_{12}$ en 60 ml de hexano anhidro, con agitación constante, saturando con atmósfera de nitrógeno, obteniéndose una solución color anaranjada, si no se disuelve aun el $Ru_3(CO)_{12}$ se puede colocar a reflujo puesto que no deben existir cristales de este, posteriormente se adicionan 137.87 μ l (15 mmol) de trimetilsililacetileno, se coloca a reflujo por 2 horas a una temperatura de 30 a 35 °C.

La mezcla de reacción obtenida presenta una coloración café-rojiza, se lleva a sequedad a vacío, se purifica con lavados con hexano frío, si no es posible purificarlo de esta manera, se separa por cromatografía, utilizando como eluyente hexano, se obtienen cristales amarillos con rendimiento de 80 a 85%

3.1.1.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPICOS

	MATERIA PRIMA $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
ESTADO FISICO	CRISTALES AMARILLOS
PUNTO DE FUSION (DESCP) °C	158°
RENDIMIENTO %	80
ESPECTRO IR cm^{-1}	2097,2068,2050,2019
ESPECTRO RMN ^1H	2090,2086,2004,2026

3.1.1.4 ANALISIS DE RESULTADOS ESPECTRO DE IR

El espectro de IR que se obtuvo en solución de CH_2Cl_2 , da como resultado las bandas que se muestran en la tabla 3.1.1.3, se observa que estas se encuentran dentro de la zona carbonílica, al igual que la materia prima del $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, no presento diferencias significativas en cuanto a estas bandas, ya que caen dentro del intervalo de frecuencias para los carbonilos que va de 2000 a 1700 ppm, las características que posee el cúmulo son similares a las presentadas en el trabajo de ⁽¹⁰⁾ se compararon las bandas obtenidas con las del trabajo de tesis para corroborar la presencia del cúmulo.

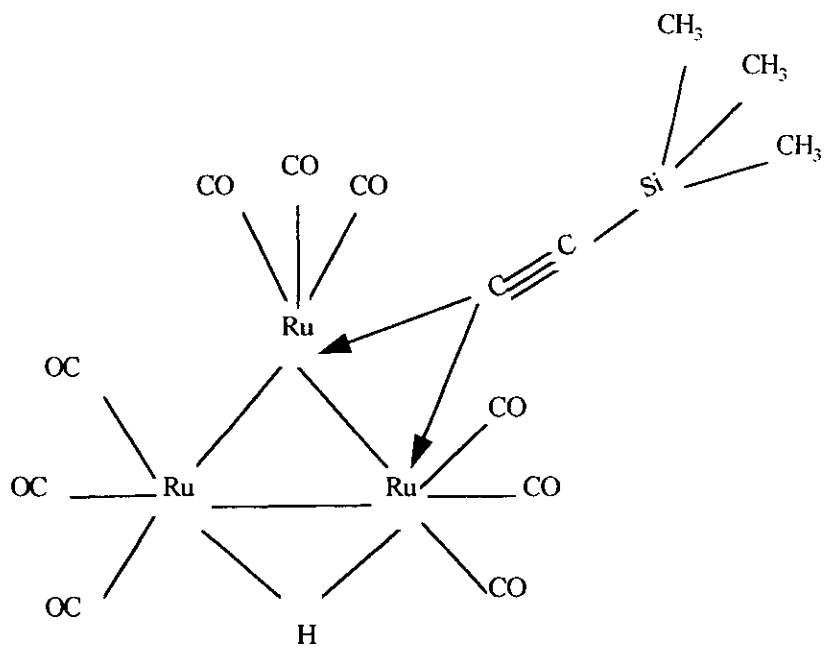


FIG. 22 MOLECULA DEL CUMULO $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

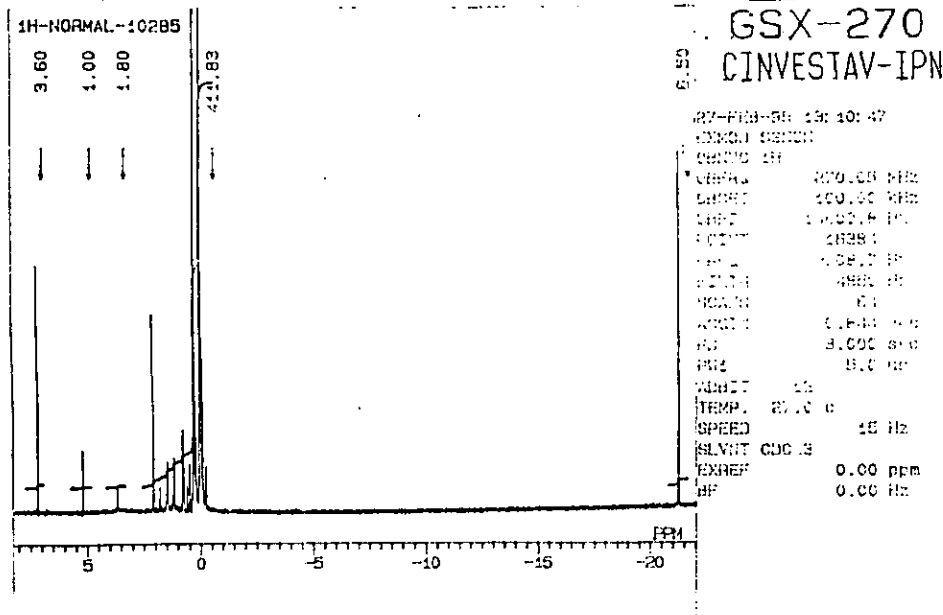
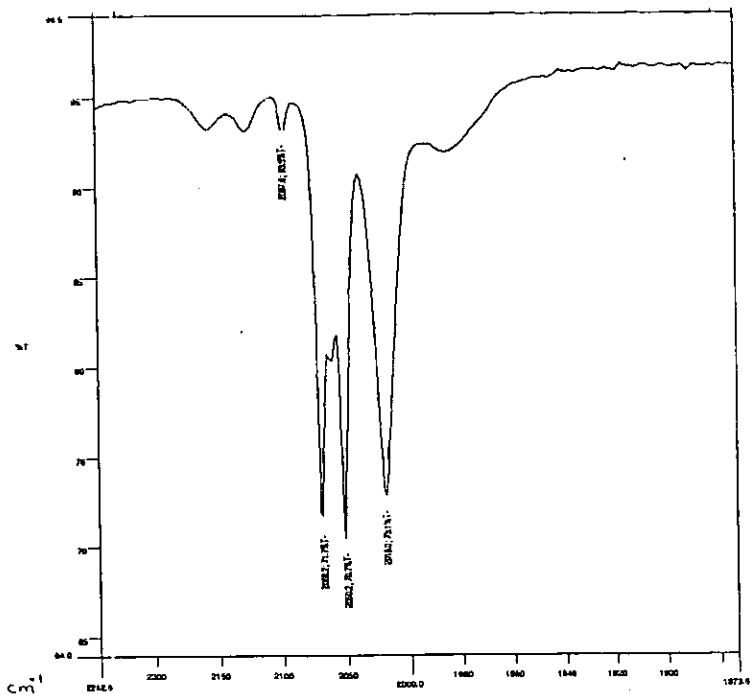


FIG.23 ESPECTROS IR Y RMN 1H CUMULO HRu₃(CO)₅C₂Si(CH₃)₃

3.1.2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS CUMULOS OBTENIDOS $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ CON HPPh_2

3.1.2.1. REACTIVOS UTILIZADOS

- $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
- Hexano anhidro
- CH_2Cl_2 (Cloruro de metileno)
- HPPh_2 (Difenilfosfina)*

3.1.2.2. PARTE EXPERIMENTAL

En un matraz de bola de 250 ml previamente seco el cual contendrá una barra de agitación de un tamaño mediano, se disuelven 80 mg (1 mmol) de la materia prima preparada ($\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), en 60 ml de hexano anhidro, si es preciso agregar una cantidad mayor de solvente, agitando hasta su total disolución, saturando con atmósfera de nitrógeno, la solución toma una coloración amarillo claro, el tiempo de agitación es de 1 hora a 1 hora y media, hasta que este totalmente disuelto.

Una vez que estén disueltos los cristales, agregar 21.82 μl (1mmol) de HPPh_2 , continuando la agitación por 1 hora a temperatura ambiente.

Cabe señalar que al transcurrir 30 minutos , se observa en las paredes del matraz la formación de una resina café, lo cual indica que la reacción esta ocurriendo, la coloración de la muestra es café-rojiza clara, al transcurrir 1 hora de agitación, la muestra presenta una coloración café oscuro; se recomienda tomar placas cada 20 minutos, ya que un exceso en el tiempo de agitación trae como consecuencia la formación de 7 subproductos de reacción los cuales no pueden ser separados pues se encuentran muy juntos y en una cantidad poco significativa.

La mezcla se evapora vacío, se utiliza CH_2Cl_2 para solubilizar, ya que el producto obtenido es insoluble en hexano, se corren placas cromatográficas y se observan 3 fracciones perfectamente visibles. Es importante mencionar que se tomaron placas cromatográficas cada 20 minutos y se observó que la reacción se llevó a cabo totalmente cuando se cumplió la hora.

La solución obtenida se llevó a sequedad a vacío, se obtuvo un producto de aspecto aceitoso, soluble en CH_2Cl_2 , se realizaron placas cromatográficas y se observaron los 3 productos, lo cuales se separaron por cromatografía con una placa preparativa de sílica-gel de 2 mm de espesor y de 20 X 20 cm, utilizando como eluyente una mezcla de Hexano 50% y CH_2Cl_2 50% previamente secos y desgasificados, se raspó cada una de las fracciones y se pulverizaron hasta que se obtuvo un polvo fino, se realizaron lavados con la mezcla utilizada para la placa, se filtró con un filtro tipo cánula al cual se le colocó papel filtro Whatman #5.

Los productos obtenidos se llevan a sequedad y se guardan en viales perfectamente cerrados y saturados con atmósfera de nitrógeno y se refrigeran, a estas condiciones los productos son estables por varios meses.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA
BIBLIOTECA**

3.1.2.3 RESULTADOS ESPECTROSCOPICOS

COLOR	% REND.	P.F.(DESC) °C	IR cm-1	RMN ¹ H freq Hz	RMN ³¹ P ACOP. freq. Hz	RMN ³¹ P DESAC. freq. Hz
AMARILLO FRACCION VII	50	159	2077.0 2059.6 2011.0 1940.0 2120.0 2150.0	2093.3 2086.7 2080.0 2073.4 2055.8 2047.0 2042.6 2036.0 2027.2	2686.4 2674.3 2658.2 2204.5 2192.4 2180.4	2429.4
AMARILLO- NARANJA FRACCION VIII	20	160	2332.4 2324.1 2312.0 2360.0	2055.0 2070.0	2106.0 2009.7 2005.7 1666.4 1610.3 781.0 777.0 767.0 762.9 732.8	831.2 674.6 610.4 562.2 514.0 499.2
CAFE-ROJIZO FRACCION IX	5	157	2095.0 2071.0 2051.0 2019.0 1984.0	2063.5 2045.2 1993.6 1958.7 1948.1	6820.7 6192.0 6814.6 5087.8 6808.5 5575.6 6747.4 5508.4 6491.1 5521.6 6478.9 5206.3 6457.5 5194.1 6451.4 5131.9 6402.6 5160.5 6384.3 5148.3	

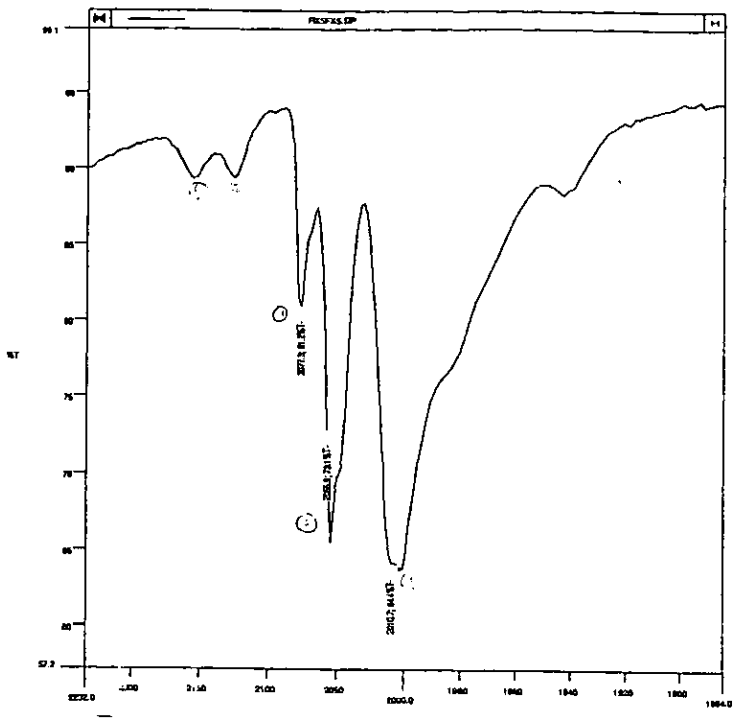
TABLA 3.1.2.3

3.1.2.4 ANALISIS DE RESULTADOS DE LOS CUMULOS OBTENIDOS ESPECTRO DE IR

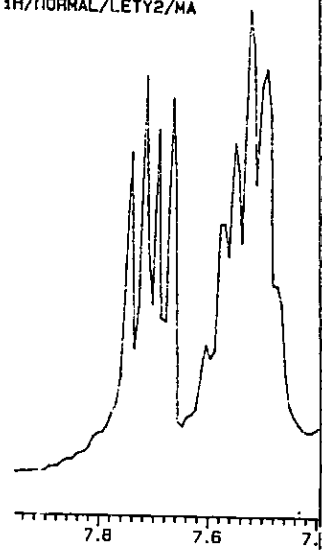
El espectro de IR obtenido realizado en solución de hexano, presenta los resultados que se muestran en la tabla 3.1.2.3 , se puede observar que todas las bandas caen dentro de la zona carbonílica, además de que todos los carbonilos son carbonilos terminales pues se encuentran dentro de las frecuencias establecidas ⁽¹⁾ .

Al comparar los resultados de las fracciones VI, VII y VIII con las obtenidas en la materia prima, se observa que estas diferencias no son muy significativas, lo que indica que la simetría tetraédrica de la molécula presentada por la materia prima no se pierde, puesto que los Carbonilos se acomodan de tal forma que la cantidad de repulsión estérica interatómica es mínima y se obtienen así estructuras simétricas.

Además se observa que las bandas de las tres fracciones se desplazan a frecuencias más bajas en comparación con la materia prima, lo que indica que el enlace M-C presenta mayor efecto de retrodonación, también es importante mencionar que el enlace C≡C se labiliza, pues las frecuencias son menores que las establecidas en la materia prima.



1H/NORMAL/LETY2/HA



GSX-270
CINVESTAV-IPN

20-SEP-98 10: 25: 07
 EXMOD SGNON
 OBNUC 1H
 OBFRQ 270.05 MHz
 OBSET 112.00 kHz
 OBFIN 5336.7 Hz
 POINT 16384
 FREQU 18050.5 Hz
 FILTR 9050 Hz
 SCANS 64
 ACQTH 0.454 sec
 PD 1.000 sec
 PH1 4.0 us
 ADBIT 12
 TEMP. 27.0 c
 SPEED 15 Hz
 SLVNT CDCL3
 EXREF 0.00 ppm
 BF 0.00 Hz

FIG.24 ESPECTROS DE IR Y RMN 1H FRACCION 7

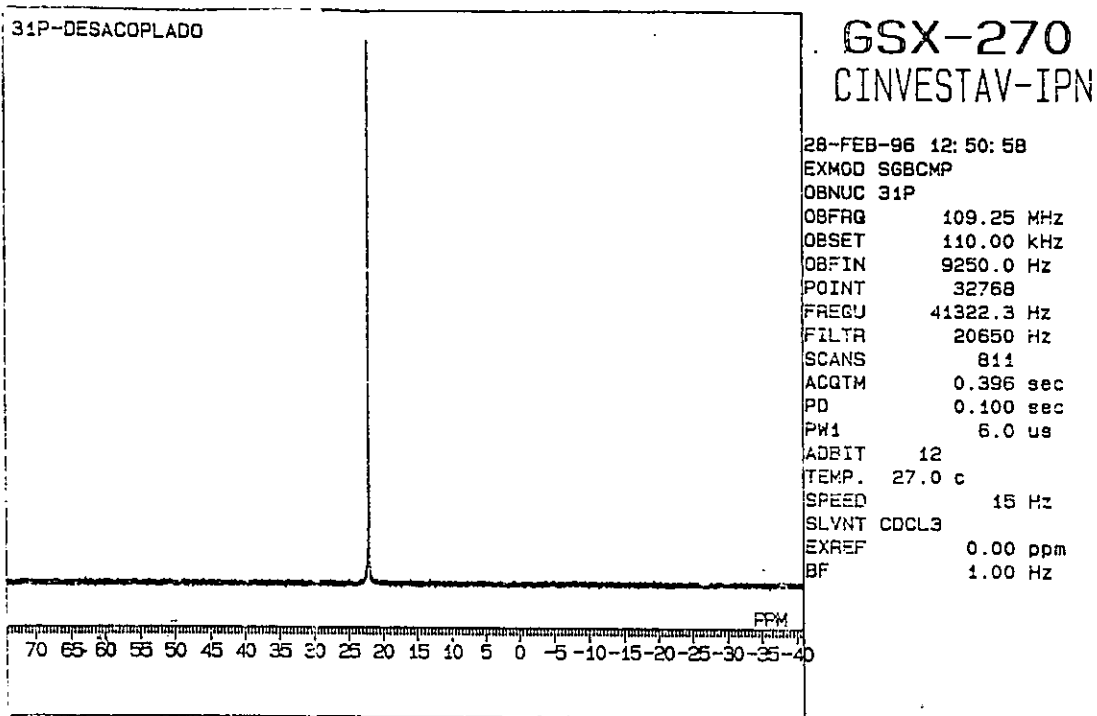
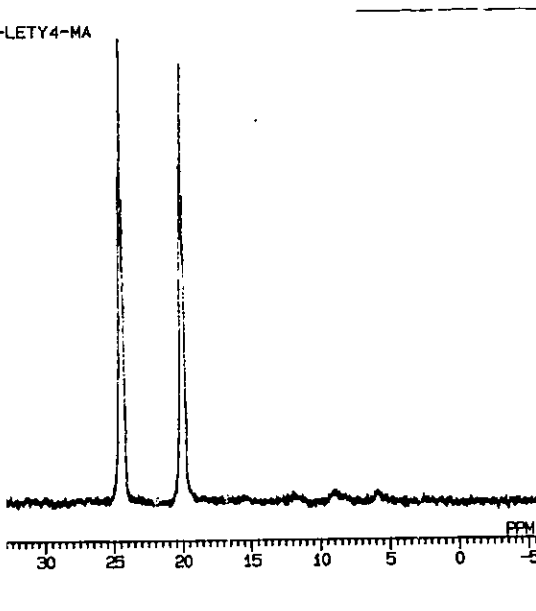


FIG. 25 ESPECTROS DE ^{31}P DESACOPLADO FRACCION 7

31P-ACOPLADO-LETY4-MA



GSX-270
CINVESTAV-IPN

20-SEP-96 10:54:41
EXMOD SGNOE
OBNUC 31P
OBFRQ 109.25 MHz
OBSET 110.00 kHz
OBFIN 9250.0 Hz
POINT 32768
FREQU 41322.3 Hz
FILTH 20650 Hz
SCANS 954
ACQTM 0.396 sec
PD 0.100 sec
PW1 6.0 us
ADBIT 12
IRNUC 1H
IRSET 112.00 kHz
IRFIN 5400.0 Hz
IRATN 30
IRRPW 31 us
TEMP 27.0 c
SPEED 15 Hz
SLVNT CD2CL
EXREF 0.00 ppm
BF 1.00 Hz

31P-ACOPLADO-LETY4-MA

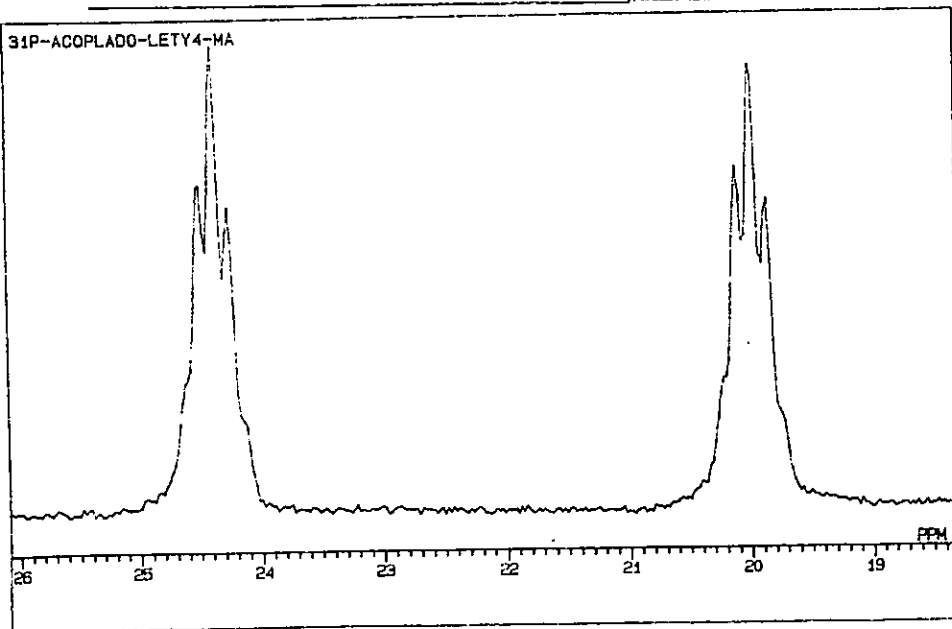
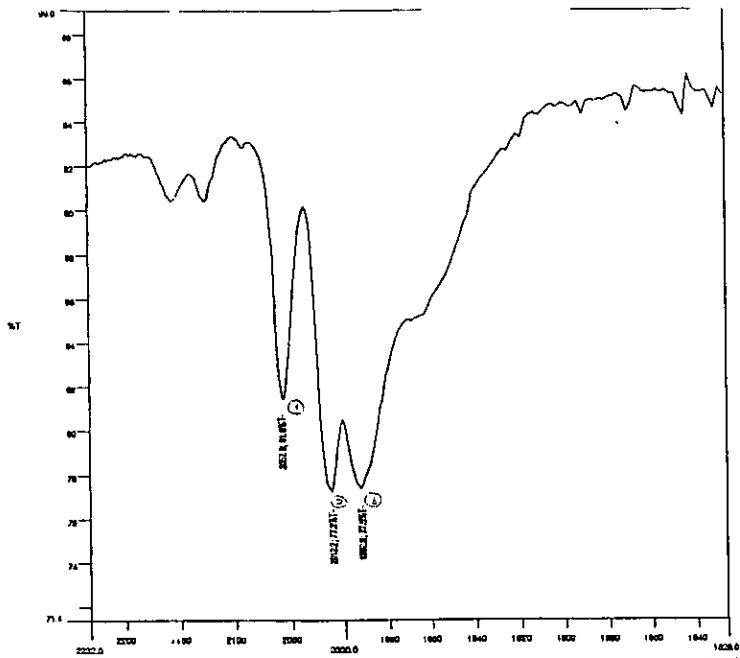
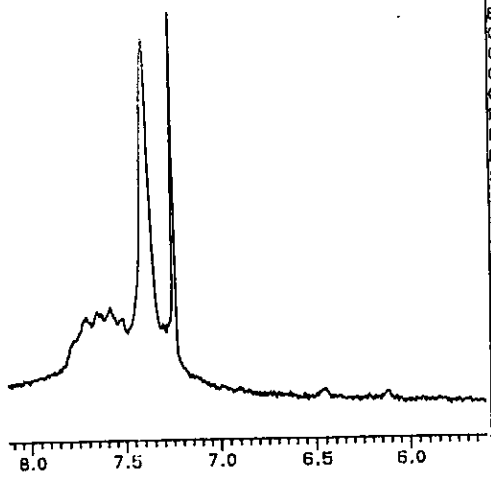


FIG. 26 ESPECTRO DE RMN ³¹P ACOPLADO FRACCION 7



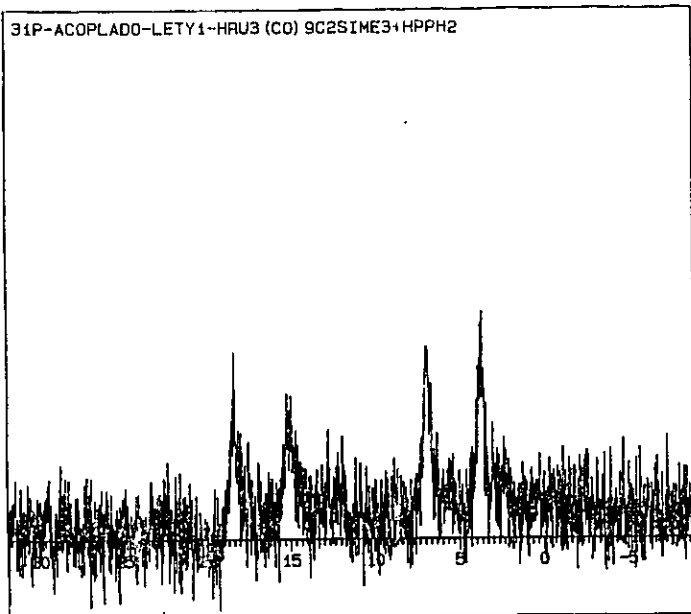
1H-NORMAL-13043



GSX-270
CINVESTAV-IPN

28-MAR-96 12: 34: 43
 EXMOD SGNON
 OBNUC 1H
 OBFREQ 270.05 MHz
 OBSET 112.00 KHZ
 OBFIN 1612.8 Hz
 POINT 16384
 FREQU 10893.2 Hz
 FILTR 5450 Hz
 SCANS 64
 ACQTM 0.752 sec
 PD 3.000 sec
 PW1 5.0 us
 ADBIT 12
 TEMP. 27.0 c
 SPEED 15 Hz
 SLVNT CDCL3
 EXREF 0.00 ppm
 BF 0.00 Hz

FIG. 27 ESPECTRO DE IR Y RMN 1H FRACCION 8



GSX-270
CINVESTAV-IPN

19-MAY-96 15: 18: 16
EXMOD SGN0E
OBNUC 31P
OBFRQ 109.25 MHz
OBSET 110.00 kHz
OBFIN 9250.0 Hz
POINT 65536
FREQU 65789.5 Hz
FILTR 32900 Hz
SCANS 8897
ACQTM 0.396 sec
PD 0.100 sec
PW1 3.0 us
ADBIT 12
IRNUC 1H
IRSET 112.00 kHz
IRFIN 5400.0 Hz
IRATN 30
IARPW 31 us
TEMP. 27.0 c
SPEED 15 Hz
SLVNT CDCL3
EXREF 0.00 ppm
BF 1.00 Hz

31P-ACOPLADO-LETY1-HRU3 (C0) 9C2SIME3+HPPH2

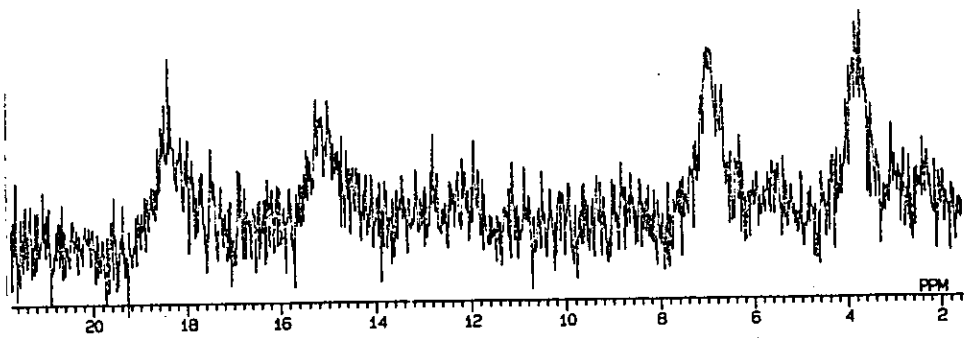


FIG. 28 ESPECTRO DE RMN ³¹P ACOPLADO FRACCION 8

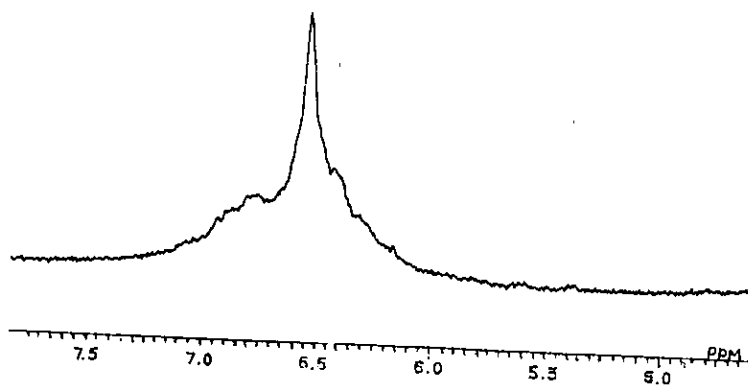
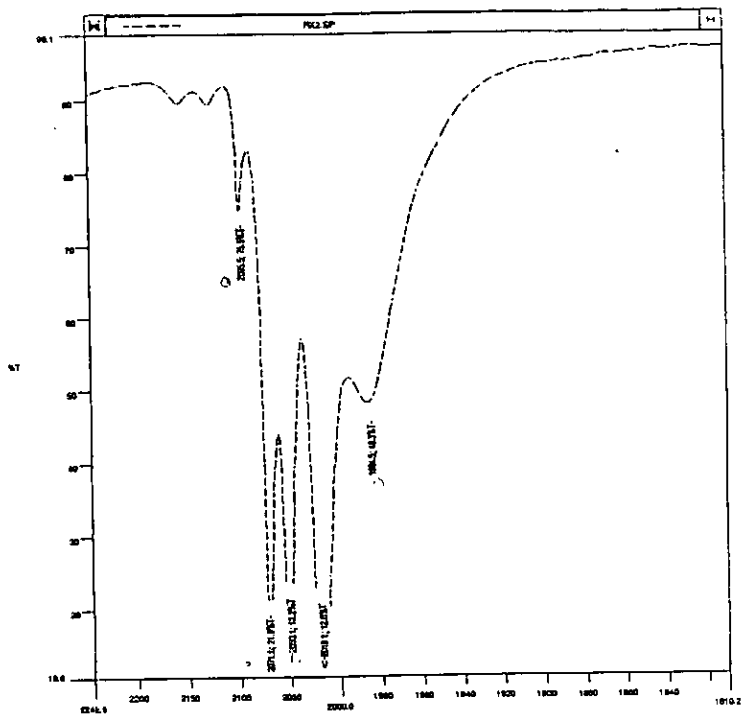


FIG. 29 ESPECTRO DE IR Y RMN ¹H FRACCION 9

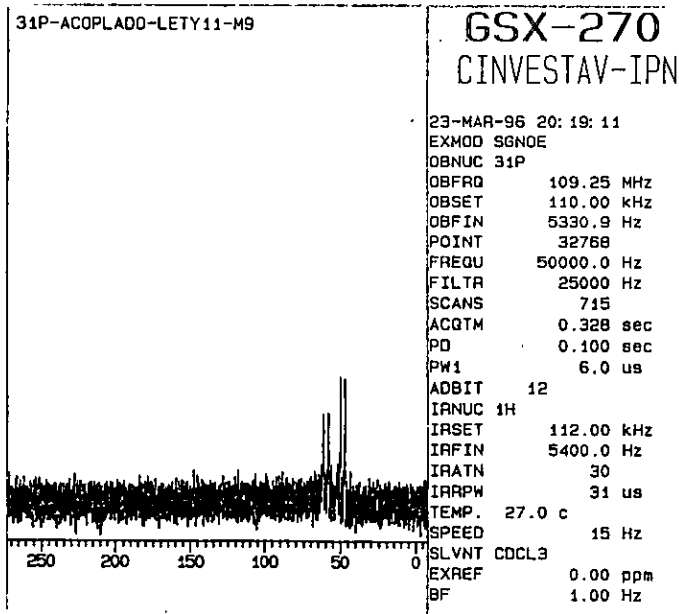
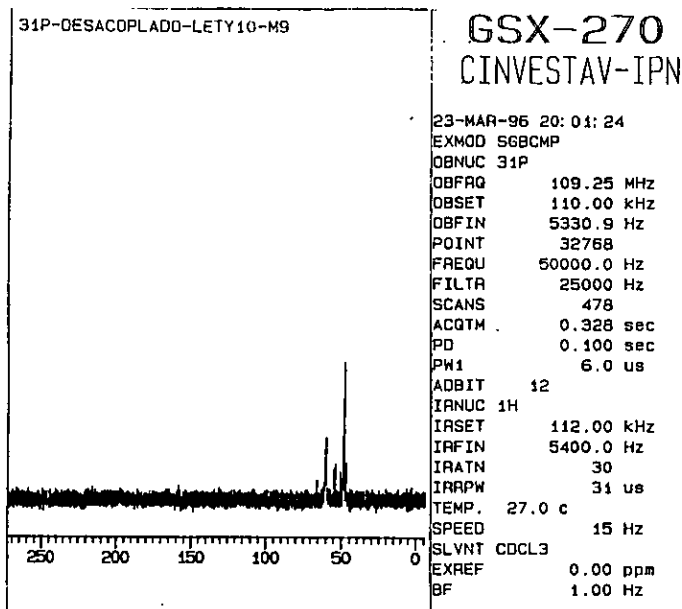


FIG. 30 ESPECTRO DE RMN ³¹P ACOPLADO Y DESACOPLADO FRACCION IX

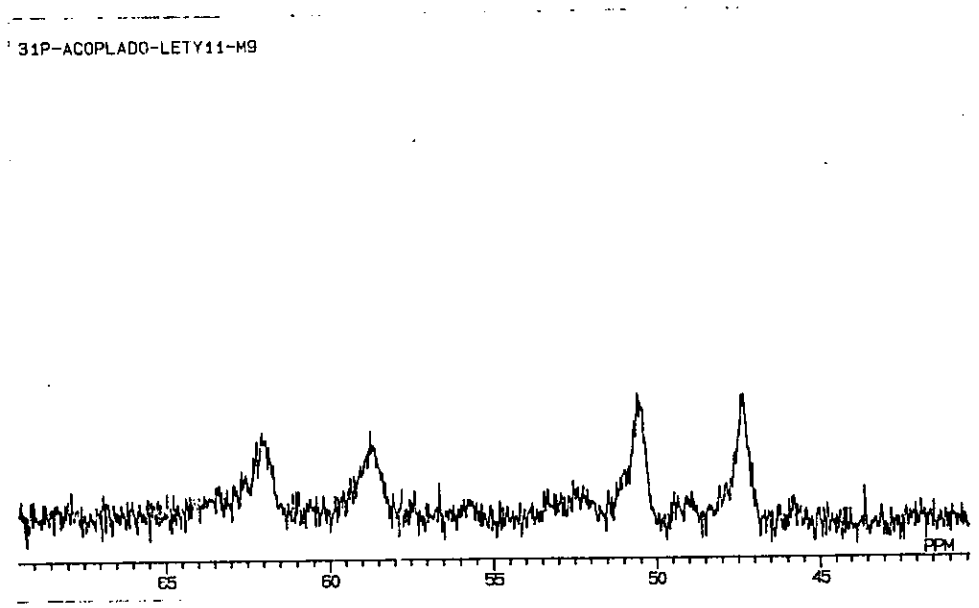


FIG. 31 ESPECTRO DE RMN ³¹P ACOPLADO FRACCION IX

RMN H⁺

Los resultados de H⁺ obtenidos en CDCl₃ a 270 Hz a temperatura ambiente, se muestran en la TABLA 3.1.2.3, los espectros se muestran: para la fracción VII fig. 24, para la fracción VIII fig. 27 y para la fracción IX fig. 29.

En la zona correspondiente a los hidruros (0 a 30 ppm) no se observa ninguna señal en ninguno de los tres casos, esto indica que el hidruro presente en la materia prima HRu₃CO₉Si(CH₃)₃ se desprendió del cúmulo en algún momento de la reacción.

Analizando la zona aromática (7 a 8 ppm) los resultados fueron similares en los tres casos encontrándose lo siguiente: se observan 3 señales, una muy ancha y no bien definida, otra simple aunque un poco ancha y otra más simple (en la fracción VIII) debida al CDCl₃ (7.25ppm). Tratando de resolver los espectros revisando más detalladamente la zona aromática correspondiente a la región de 7 a 8 ppm, se puede concluir que la señal primera muy ancha pertenece a los Ho y Hm y la siguiente señal pertenece a los Hp, debido a que la molécula se encuentra en movimiento constante no se pueden apreciar las señales bien definidas como era de esperarse y obteniéndose como resultado señales anchas, por lo que se trata de espectros de orden superior debido a lo cual no es posible definir su multiplicidad, por lo anterior analizando la molécula esperada teóricamente se plantea que los anillo aromáticos no son simétricos por lo que se indican como fenilo (*a2*) y fenilo (*a3*), se esperaría por lo tanto para los Ho una señal doble de dobles (dd) para ambos anillos esto es dos grupos de señales, para Hm se esperaría también un (dd) para ambos anillos y para Hp un triplete para los dos anillos, como se puede apreciar para Ho y Hm la multiplicidad de las señales es complicada pues se superponen las señales de ambos anillos, es por esta razón que se presenta una señal muy ancha, en cuanto a Hp se

esperarían 2 tripletes uno para cada anillo es por esta razón que se observa una señal aparentemente simple pero ancha.

³¹P

Los resultados espectroscópicos del espectro de ³¹P obtenido en CDCl₃ a temperatura ambiente a 270 Hz, que se muestran en la tabla 3.1.2.3. Los espectros se muestran en las figuras 25 y 26 para fracción VII, fig. 28 para fracción VIII y fig. 36 para la fracción IX.

En cuanto a la fracción I se muestra una señal simple en 22.21 ppm, indicando la presencia del ligante difenilfosfina, el desplazamiento químico aparece a campos altos, como es de esperarse para fosfinas terminales.

La espectroscopía obtenida tanto en H⁺ como en ³¹P demuestra que la molécula se encuentra en constante movimiento, y que los grupos fenilo unidos al fósforo no son simétricos y además que esta molécula en estado líquido presenta mucho movimiento.

En cuanto al espectro acoplado para ³¹P corrobora la presencia de los dos anillos aromáticos, la $1J_{PH} = 481\text{Hz}$ indica la presencia de una fosfina terminal constantes de acoplamiento $J_{PH} = 12.7$ y 12.0 Hz para el anillo a y $J_{PH} = 12.2$ y 12.0 Hz para el anillo b, indicando con esto que no son simétricamente equivalentes.

La estructura obtenida para esta fracción se muestra en la fig. 32

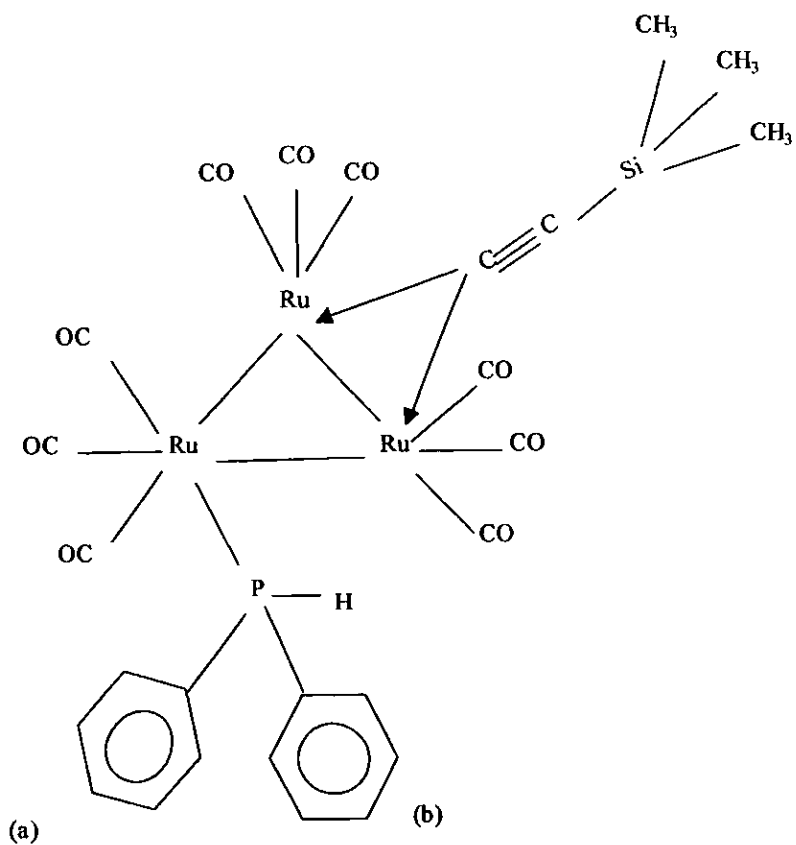


FIG. 32 MOLECULA DEL CUMULO OBTENIDO FRACCION VII

Las fracciones 8 y 9 presentaron un bajo rendimiento al realizar ^{31}P se observa mucho ruido, pero se logran distinguir cuatro picos no equivalentes, esto pudiera deberse a la presencia de cuatro anillos aromáticos, al igual que para la fracción 7 no son simétricamente equivalentes, estos resultados se obtuvieron teóricamente por la antes mencionado, se trato de elucidar la estructura que se esperaría , en las figuras 28 y 31 se pueden observar los espectros se trata entonces de un espectro del orden AB, la separación entre las líneas (1 y 2 ó 3 y 4) corresponden a la constante de acoplamiento $^{31}\text{Pa}-^{31}\text{Pb}$ a dos enlaces, por esta razón se postula la estructura siguiente para ambos cúmulos fig. 33, ambos anillos se enlazan en forma terminal a 2 átomos de rutenio, como es de esperarse para este tipo de moléculas.

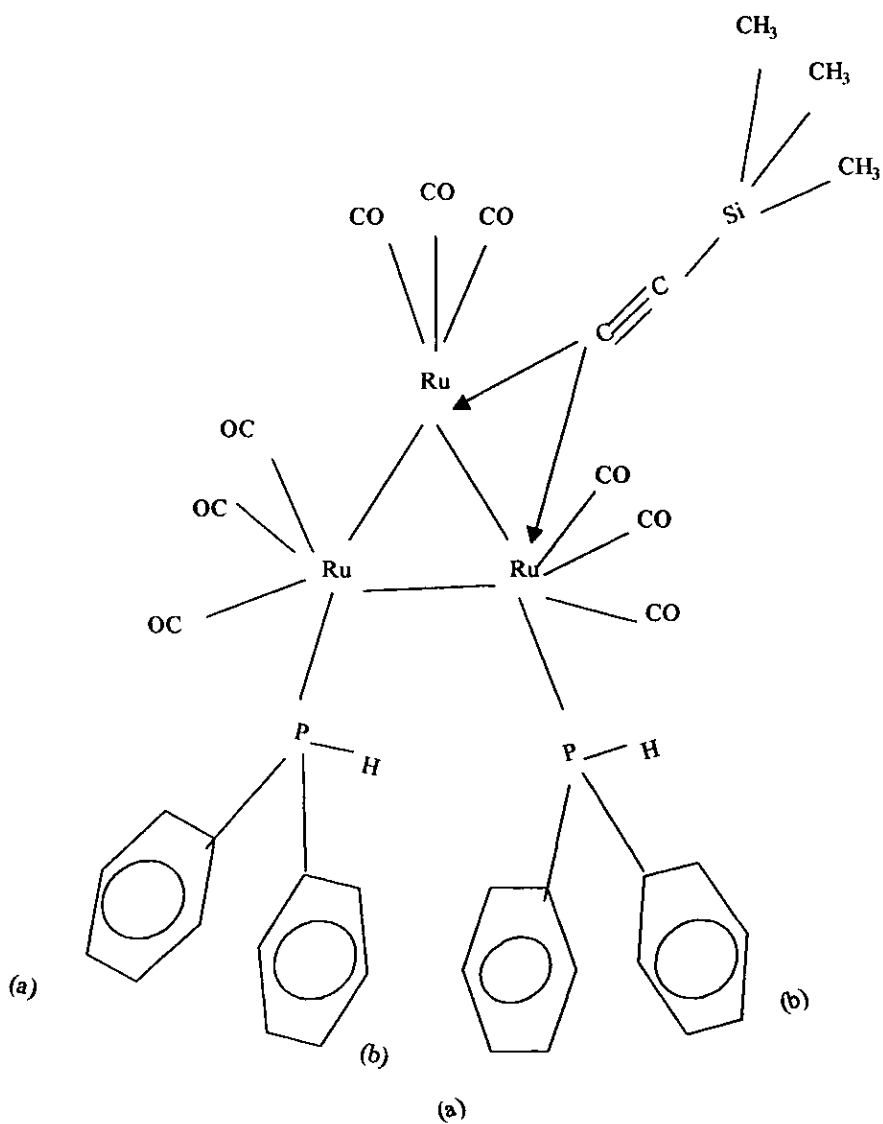


FIG. 33 CUMULO OBTENIDO DE LAS FRACCIONES 8 Y 9

4.1 ANALISIS DE RESULTADOS FINALES

Uno de los objetivos fue la caracterización de los cúmulos y unir a ellos un ligante difenilfosfina, partiendo de cúmulos con ligantes acetileno ya sintetizados, con la única diferencia de que en uno de ellos se tiene unido a la molécula el 3,3-dimetil-1-butil y en el segundo caso se tienen el trimetil silil acetileno, es importante señalar que a pesar de que se obtuvo información de la literatura su síntesis resultó un tanto complicada ya que se cambiaron algunas condiciones y reactivos para lo cual se realizaron una serie de secuencias experimentales hasta obtener el cúmulo con iguales características que los descritos en la literatura, este se considero el primer objetivo, la obtención de los cúmulos utilizando como materia prima $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, la ruta de síntesis fue en algún momento modificada para lo antes mencionado y además para mejorar su rendimiento, el segundo paso fue sintetizar ambos cúmulos tratando de unir a ellos un ligante difenilfosfina, se planeo la ruta de síntesis, luego de varios intentos, se obtuvo la ruta final donde existiera un rendimiento mayor, se realizaron las síntesis de ambos cúmulos de manera simultánea para cumplir con el objetivo de reactividad de los ligantes orgánicos insaturados frente a un nuevo ligante como es la difenil fosfina, es interesante mencionar que después de 10 minutos de realizadas las reacciones, se observo que la reacción con trimetil silil acetileno al tomar una muestra y correr placas cromatográficas la materia prima ya había reaccionado, lo cual no ocurrió para la reacción con el 3,3-dimetil-1-butil, esto se observo durante todo el tiempo de reacción que fue de 1 hora, para ese entonces la reacción con silicio ya no presentó materia prima y la t-butilo aun se observo aunque en poca cantidad, por lo que se detuvo la reacción, presentándose para silicio tres fracciones perfectamente observables en la cromatografía y para t-butilo 5 fracciones, 2 de ellas apenas apreciables y las otras tres se trataron de caracterizar pudiéndolo hacer solo con dos de ellas esto por la cantidad obtenida, si se mantenía la agitación por 10 minutos más se observarían hasta 10 subproductos de reacción.

La separación y el secado resultó más sencillo para el cúmulo con silicio ya que es más estable y la mezcla de disolventes para su separación fue más sencilla, lo que no ocurrió para el otro cúmulo, este descompone más rápido y no puede permanecer a temperatura ambiente por más de dos horas por lo que se descompone inmediatamente apreciándose fácilmente ya que toma una coloración café intenso, el cúmulo con silicio puede permanecer hasta 7 horas sin descomponerse, lo que lo hace más utilizable.

Al observar los resultados, se logro cumplir con el objetivo de unir la difenilfosfina a los cúmulos, y es interesante notar que la única diferencia entre ambos fue tan solo el acetileno ligado a la molécula, y esto basto para encontrar una gran diferencia entre ambos, por lo que se observo que si se desea utilizar estos cúmulos como catalizadores es más conveniente el cúmulo con silicio, tanto en su preparación como para su manejo, ya que es muy estable.

Se obtuvieron fosfinas terminales, se busco información bibliográfica sobre ellas y no se encontró para cúmulos con ligantes acetilenos, por lo que se puede decir que este es uno de los pocos trabajos en los cuales se han obtenido fosfinas terminales ya que las reportadas son fosfinas puente, por la capacidad del rutenio para unir las de esta manera, fue por lo tanto la otra razón más para limitar los resultados ya que no existiendo un respaldo fue más difícil su caracterización, otra limitante más fue que no cristalizó ninguna de las fracciones obtenidas, y los cristales obtenidos no fueron útiles para rayos X, y también por la descomposición que presentaron al tratar de realizar la espectrometría de masas.

Se postularon estructuras utilizando los resultados obtenidos, aunque no son suficientes para asegurar que se trata realmente de estas, los objetivos principales fueron sintetizar cúmulos metálicos de rutenio con ligantes acetileno y fosfina y caracterizarlos, lo primero se cumplió pero debido a los contratiempos antes mencionados durante la experimentación solo se baso en los resultados experimentales para postular estructuras teóricas.

4.2 CONCLUSIONES GENERALES

En base a los resultados obtenidos se ha concluido lo siguiente:

- Se obtuvieron nuevas estructuras de cúmulos metálicos de rutenio partiendo de un cúmulo ya estudiado, uniendo a este un ligante orgánico insaturado, lamentablemente no se pudieron caracterizar todas las fracciones obtenidas debido esto a la poca cantidad que se obtuvo de estas, en otros casos su análisis no fue total debido a la misma circunstancia.
- En cuanto a la reactividad de los cúmulos que poseen ligantes orgánicos insaturados se pudo concluir que el ligante acetileno frente a el ligante orgánico insaturado como es la difenilfosfina presenta reactividad sumamente apreciable, se trabajo con $Ru_3(CO)_{12}$ como materia prima uniendo un acetileno solo que en el primer caso se trato del 3,3-dimetil-1-butino y en el segundo caso el trimetil silil acetileno, donde la única diferencia fue el C y el Si, desde su síntesis se observó esta reactividad inclinada hacia el Si, hasta la caracterización que también se inclinó al acetileno con Si, al realizar el análisis teórico se obtiene que el Si es más reactivo que el C debido a su naturaleza química.
- Este trabajo de investigación fue de alguna manera una pequeña ayuda al estudio de los cúmulos metálicos, ya que como se menciona con anterioridad son pocas las investigaciones que sobre este tema se han llevado a cabo, cabe recalcar que su síntesis y caracterización no es fácil debido esto en gran medida a la falta de información sobre este tema, este proyecto de investigación no termina aquí pues falta mucho por hacer, desde mejoramientos a las técnicas de síntesis hasta la caracterización de estos, lamentablemente muchas mejoras se observaron solo al finalizar esta tesis, sería interesante obtener la caracterización de los subproductos que no fue posible analizar
- No fue posible la utilización de todas las técnicas mencionadas como las optimas para la caracterización de los cúmulos obtenidos, en cuanto a la espectroscopia de masas no se realizó debido a que descomponen fácilmente a la temperatura a la cual se trabaja. En cuanto a rayos X se dejó cristalizar mediante varias técnicas obteniéndose en ocasiones cristales no aptos para cristalografía, y en ninguno de los casos se obtuvo cristal alguno.

4.3 BIBLIOGRAFIA

1. Ian S. Butler, John F. Harrod. Química Inorgánica Principios y aplicaciones. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington, Delaware, S.A., USA. 1992 pag. 1-10.
2. B.E. Douglas, D.H. Mc. Daniel J.J. Alexander. Conceptos y modelos de química inorgánica. 2a. edición Editorial Reverté S.A. España 1987.
3. F. A. Cotton. Quarterly Reviews. 20,389, (1966)
4. Muetterties E.L., Rhodin T.N., Elliot Bond, C.F. Brucker and W.R. Pretzer. Chemical Reviews. Cluster and Surfaces. Vol. 79, No. 2, April 1979. pag. 108-110.
5. Morrison and Boyd. Química Orgánica. Ed. Fondo Educativo Interamericano. México D.F. 1973 .
6. Joseph-Nathan Pedro. Resonancia magnética Nuclear de Hidrógeno. Departamento de Química Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Instituto Politécnico Nacional. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. 1973
7. Cotton y Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. 4a. edición. Editorial Limusa Noriega Editores. México D.F. Enero 1980.
8. E. Sappa, O. Gambino et.al. Reactions of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with asymmetrically substituted acetylenes. A new type of interaction between acetylenes and a metal-atom cluster. J. Organometallic chemistry. 39 (1972).
9. Susan Ermer, et.al. Synthesis and crystal structure of Mercury-Bridged Transition-Metal clusters: $\text{Hg}(\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{-t-But})_2)$ and $((\text{C}_2\text{-t-But})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{HgMo}(\text{n-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3)$. Inorganic Chem. 1983,22,9, (1339-1344).

10. Carrasco Ana Lilia. Reactividad del acetileno en cúmulos metálicos de rutenio. Laboratorio 11 Departamento de Química. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.
11. Chester Jangala, Edward Robenberg, et. al. Regiospecific Substitution of trialkylphosphines for carbon monoxide in Hydrooganoruthenium clusters. Inorg. Chem. 19,6,1980, (1571-1575)
12. Shane A. Maclaughlin, et.al. Acetylene Additions to saturated and unsaturated clusters: Four-electron addition with and without. CO. Loss. Organometallics, 3, 3, 1984. (392-399).
13. Perrin y W. L. F. Amarego. Purification of laboratory Chemical. 3a. Edition Permagon.
14. Rosales Hoz María de Jesus. Cúmulos Metálicos. Un punto de vista químico. Avance y Perspectiva. 9, 229-232. (1990)
15. Clifford J. Creswell, Olaf Runquis, Malcolm M. Campbell. Análisis espectral de compuestos orgánicos. Editorial DIANA. Julio 1980. México. p.p. 64.
16. Laffitte Marc. Curso de Química Inorgánica. Editorial Alhambra. Barcelona. 1977
17. J. G. Ammen and H.F. Durfee. The structure of metal Carbonyls. Journal of chemical Education. 48, 6, June 1971. (372-375).
18. Academia Mexicana de Química Inorgánica y el Departamento de QuímicaCINVESTAV. La Química de Cúmulos y la Química Organometalica. Abril 14 de 1994.
19. Cotton Albert y Wilkinson Geoffrey. Química Inorgánica Básica. Editorial Limusa México 1989. Pag. 539-623
20. Collan J. P. , Hegedos L. S., Norton J. R. Principles and applications of Organotransition Metal Chemistry Mill Valley California 1987.
21. Yamamoto Akio. Organotransition Metal Chemistry. Editorial Wiley
22. Fantucci P. Coments on Inorganic Chemistry. 13,5,1992. (241-260)

23. Farfán N. Santillan R. Memorias del coloquio "La Química de cúmulos y la química organometalica" AMQI-CINVESTAV. CINVESTAV Abril 19, 1994.
24. Fernandez J.M., Rosales M.J. Información Científica y Tecnológica 10, 39, 1988 (36-39)
25. Parshall G.W. and Pusher R.E. Journal Chem. Education. 63, 3, 1986 (189-191)
26. Bruce I. Michael, Guss Mitchell J., Mason Ronald Sir, Skettan W. Brian and White XII* Crystal Structures of $[M_3(\mu_3-C_6H_4)(\mu-PPh_2)_2(CO)_7]$ M= Ru and Os. Journal of Organometallic Chemistry, 251 (1983) 261-271.
27. Patel D. Viknam. Cherkus A. Andrew, et. al. $(\mu-H)_2 M_3(CO)_9 (\mu-PPh_2)_2$ (M=Fe, Ru y Os): An Isostructural triad of Phosphido-Bridged Hydrides Rational Synthesis and structural Characterization. Organometallics , 1985, 4, 1792-1800.
28. Cotton F.A. Multiple metal-metal bonds. Journal of chemical Education 60, 9, Set. 1983. (713-720).
29. Rieke D. Reuben. Preparation of Organometallic compounds from highly reactive metal powders. Science. Vol. 246, (1260-1264).
30. Ammen J.G. and Durfee H.F. The structure of metal Carbonyls. Journal of chemical Education. 48, 6, June 1971. (372-375).
31. Barner- Thorsen Claudia, Hard castle I. Kenneth, et. al. Synthesis, structure, and ligand dynamics of the organometallic Anion $[Ru_3(CO)_9 C_2-t-Bu]$. Inorg. chem. 20, 1981, (4306-4311).
32. Nathan Joseph y Diaz Eduardo. Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear. Editorial Limusa Mexico 1980.
33. Purcell K.F., Kestz J.C. Química Inorgánica. Editorial Reverté S.A. España 1979.
34. Powell P. Principles of Organometallic Chemistry. 2a Edition Champan and Hall. New York 1988.
35. Cotton F.A. Inorganic Synthesis. Vol. XIII Mc. Graw-Hill. EUA 1972.

36. Kemp S. Daniel, Vellaccio Frank. Química Orgánica. Ediciones Omega. Barcelona 1986.
37. Mingo P. Michael D. and Wales David Inorg. Chem., 21 (1982)
38. Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt Jr., Dean A. John, Settle A. Frank. Métodos Instrumentales de análisis. Grupo Editorial Iberoamerica. México D.F. 1991.
39. Skoog A. Douglas. Learly J. James. Análisis Instrumental . Editorial Mc Graw Hill 4a. edición. España 1994.
40. Thayer S. John. Organometallic Chemistry. An Overview VCH Publishers Inc. EUA 1988.
41. Crabtree H. Roberth. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. Ed. John Wiley and Sons. EUA 1988.
42. Sappa Enrico, Triripicchio Antonio, Baunstein Pierre. Alkine-substituted Homo-and heterometallic Carbonyl clusters of the Iron, cobalt and nickel triads. Chemical Reviews, 83, 3, June 1983, (203-253)
43. Basolo Fred, Johnson. Química de los compuestos de Coordinación. Editorial Reverté S.A. España 1980.
44. Sharad Hajela, Bruce M. Novak and Edward Rosenberg. Reactivity and ligand dynamics of a skeletally Chiral metal Cluster: $[(\mu_3-\eta^2-C_2^tBu)(CO)_2Ru_3]_2(\mu_4-Hg)$ Organometallics . 1989,8, (468-475)