



***Universidad Nacional Autónoma De  
México.***

**Facultad de Estudios Superiores  
Cuautitlán.**

**Síntesis y Caracterización de Compuestos de Coordinación  
de Osmio y Rutenio con un Ligante Acetilénico que  
contiene Germanio.**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA  
P R E S E N T A  
DIANA ROSALBA HERNÁNDEZ VEGA

ASESOR EXTERNO: DRA. MARÍA DEL JESÚS ROSALES HOZ.

ASESOR INTERNO: I.Q.M. RAFAEL SAMPERE MORALES.

**Cuautitlán Escallí, Edo. de México, Junio de 1997.**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN  
MEXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAINE KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS: Titulación de  
Sistemas y e requisitos de la con la coordinación de la  
Centro y Tutorio con un siguiente certificado de certificado de certificado

que presenta la pasante: Diana Rosalva Hernández Vega.

con número de cuenta: 2912039-2 para obtener el TITULO de:  
Ingenier. en

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 HABLARA EL ESPIRITU"  
Cuautitlan Izcalli, Edo. de Mex., a 08 de Junio de 1997

PRESIDENTE	<u>M. en C. René Miranda Quintero</u>
VOCAL	<u>Ing. Rafael Sampedro Morales</u>
SECRETARIO	<u>M. en C. José Guillermo Ferreres</u>
PRIMER SUPLENTE	<u>M. en C. José Manuel Martínez Hernández</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Dra. Susmi Rodríguez Rizo.</u>

*Dedicatorias*

*A dios*

*Con toda la humildad de mi  
Alma, con el respeto a su  
Grandeza y con toda la fuerza  
De mis sentimientos, por  
Estar siempre conmigo . . . . .*

*Gracias*

*A mis padres*

*Por todo el apoyo que me  
Han dado, porque sin  
Su comprensión y cariño  
No hubiera podido  
Realizarme ni como  
Profesionista ni  
Como mujer. por todo.*

*Gracias*

## *Dedicatorias*

*A Rodolfo Rangel*

*Con cariño por haber estado  
A mi lado en todo momento,  
Por su valiosa ayuda e  
Incondicional apoyo.*

*A mi Doctora*

*María del Jesús Rosales,  
Por haberme apoyado en  
Este trabajo, a pesar de  
Tantas desesperaciones  
Que le hice pasar.  
Muchas Gracias por  
Su comprensión.*

## INDICE

Introducción.....	1
<b>I.- Capítulo I</b>	
1.1.- Cúmulos metálicos: importancia y aplicación.....	3
1.1.1.-Importancia y aplicación de cúmulos metálicos.....	4
1.2.- Carbonilos metálicos.....	9
1.3.- Acetilenos organometálicos.....	12
1.3.1.- Estructuras de los cúmulos alquínicos.....	17
1.4.- Reactividad de cúmulos metálicos y cúmulos alquino sustituidos.....	19
1.5.- Reactividad de la triada Fe, Ru y Os.....	21
1.6.- Acetilenos Organometálicos que contienen Germanio.....	23
1.7.- Cúmulos trinucleares.....	24
1.8.- Aspectos específicos de los cúmulos de Osmio y Rutenio.....	28
<b>II.- Capítulo II.</b>	
2.1.- Parte experimental.....	30
2.1.1.- Instrumentación y reactivos.....	30
2.1.2.- Síntesis.....	30
2.1.2.1.- Trimetilfeniletilgermanio $C_6H_5C_2Ge(CH_3)_3$ .....	31
2.1.2.2.- <i>Bis</i> (acetonitril)decacarbonil de triosmio $Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2$ .....	32
2.1.2.3.- Compuesto 1: $Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_{2-x}(C_6H_5C_2Ge(CH_3)_3)_x$ .....	33
2.1.2.4.- Cetil sodio benzofenona $Na((C_6H_5)_2CO)$ .....	33
2.1.2.5.- Compuesto 2 : $Ru_3(CO)_{12-x}(C_6H_5C_2Ge(CH_3)_3)_x$ .....	34

<b>2.2.- Análisis de resultados.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.1.- Trimetilfeniletinilgermanio</b>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	<b>35</b>
<b>2.2.2.- Bis(acetonitril)deca carbonil de triosmio</b>	
Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> .....	<b>41</b>
<b>2.2.3.- Compuesto 1:</b>	
Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2-x</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> .....	<b>42</b>
<b>2.2.4.- Cúmulos de rutenio :</b>	<b>49</b>
<b>2.2.4.1.- Fracción 1.....</b>	<b>49</b>
<b>2.2.4.2.- Fracción 3.....</b>	<b>54</b>
<b>III.- Conclusiones.....</b>	<b>62</b>
<b>IV.- Referencias.....</b>	<b>64</b>

## INTRODUCCIÓN

La Química es una ciencia que no sólo busca conocer los procesos químicos espontáneos a nivel inorgánico o en el fenómeno viviente, sino que además tiene un gran componente de innovación y creatividad, pues en los laboratorios se ha logrado dar a luz a una nueva química que no ocurre naturalmente en el planeta, que permite crear sustancias y combinaciones atómicas novedosas y encontrar comportamientos químicos originales<sup>(1)</sup>. Por ejemplo, a pesar de la complejidad y de la ausencia de simetría en la mayoría de los compuestos orgánicos, los químicos que cultivan este campo han sido cautivados por la idea de construir poliedros; en particular quisieran sintetizar los 5 poliedros uniformes de Platón, que fueron definidos matemáticamente por los Pitagóricos y por Teeteto<sup>(2)</sup>: el tetraedro, el cubo, el dodecaedro, el octaedro y el icosaedro.

En la Química Inorgánica existen muchos ejemplos de estas estructuras llamados cúmulos; por ejemplo, los cúmulos de arsénico ( $As_4$ ), de fósforo ( $P_4$ ) y de azufre ( $S_4$ ) que son tetraédricos. La simetría del cubo ha sido observada en cúmulos de cobre del tipo



mientras que la geometría icosaédrica es muy conocida en la química del boro<sup>(2)</sup>.

Hoy en día, la química de los cúmulos es un área de investigación que ha tomado gran importancia. Los estudios que estamos realizando en nuestro grupo de trabajo se enfoca fundamentalmente al análisis de cúmulos de metales de transición en los que se presentan al menos tres átomos metálicos.

Al respecto, el presente tema de tesis es una contribución en esta, área sintetizando y caracterizando nuevos cúmulos de Osmio y Rutenio a partir de la reacción entre un alquino funcionalizado y los cúmulos de  $Ru_3(CO)_{12}$  (dodecacarbonilo de rutenio) y  $Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2$  (*bis*-acetonitril-dodecacarbonilo de triosmio). En particular se estudiará como influye el sustituyente  $Ge-(CH_3)_3$  en el alquino, en la reactividad del mismo, frente a los cúmulos  $Ru_3(CO)_{12}$  y  $Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2$ .

El interés por ésta investigación se debe al hecho de que los compuestos organogermánicos presentan muy variadas aplicaciones y desafortunadamente han sido poco investigados en comparación con otros



elementos de su mismo grupo, como son el carbono y el silicio; debido a que dichos compuestos son de alto costo y presentan muchas similitudes químicas con los compuestos de silicio, ya que este elemento, junto con el germanio, se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica.

Por otro lado, el interés por los cúmulos de metales de transición de Osmio y Rutenio es la importancia que presentan las reacciones de  $M_3(CO)_12$  (M = Fe, Ru, Os) con alquinos o alquenos, ya que estas reacciones han permitido sintetizar una gran variedad de compuestos organometálicos, los cuales al tener tres átomos metálicos se esperaba que presentarían similar conducta química. Además de lo anterior, hay que añadir el hecho de que si bien es cierto que el número de compuestos de Ru con propiedades catalíticas es mayor con respecto a los de Os, también es cierto que la síntesis de estos últimos es un campo de la química que no ha sido aún debidamente explorado y permanece relativamente virgen.

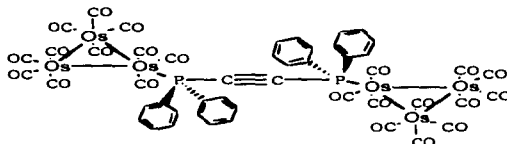
Por lo tanto, se podría esperar que conforme se realizaran un mayor número de investigaciones orientadas a la síntesis y caracterización de compuestos de osmio, paralelamente se incrementarían la aparición de nuevos catalizadores de este elemento<sup>(9)</sup>.

# I.- CAPÍTULO I

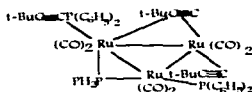
## 1.1- CÚMULOS METÁLICOS : IMPORTANCIA Y APLICACIÓN

Dentro de la Química Inorgánica se ha desarrollado una importante área de investigación, la química de los cúmulos metálicos. Esto surgió aproximadamente en los años 60's cuando se reconoció claramente la existencia de enlaces directos metal-metal. Posteriormente, el concepto de cúmulo metálico fue introducido por Cotton en los setentas; quien nos dice al respecto que un cúmulo metálico se puede considerar como una especie polinuclear que contiene enlaces directos metal-metal<sup>(4)</sup>.

En la actualidad existen un gran número de compuestos del tipo cúmulo. Algunos ejemplos son<sup>(5)</sup> :



a) Cúmulo de Osmio



b) Cúmulo de Rutenio

En este trabajo nos referimos a cúmulos de metales de transición que contengan al menos tres átomos metálicos unidos. Dentro de los cúmulos de metales de transición tenemos dos clases<sup>(6)</sup>:

a) Cúmulos desnudos .- Este tipo de cúmulos no contiene ligantes asociados y se encuentran dentro de una matriz inerte. Una subclase de este tipo de cúmulos son los que contienen sólo átomos metálicos como  $\text{Bi}_5^{+3}$ ,  $\text{Sn}_5^{+3}$ ,  $\text{Ge}_9^{-4}$  y  $\text{Sn}_9^{-4}$ .

b) Cúmulos convencionales.- Estos se representan por la estructura  $M_nL_n$ , en donde el cúmulo metálico posee bajos estados de oxidación ó un estado de oxidación cero, y cúmulos de alta valencia cuyos iones metálicos presentan estados de oxidación altos, comunmente +2 y +3. Los de bajo estado de oxidación, se hallan con ligantes ácidos  $\pi$  como monóxido de carbono, fosfinas terciarias ó isocianuros, mientras que los cúmulos de alta valencia son generalmente cúmulos halogenados.

El CO es el ligante de mayor importancia, entre los ligantes de enlace, ya que ayuda a estabilizar los bajos estados de oxidación de los metales al formar enlaces con ellos; además, en muchos procesos catalíticos el CO como ligante permite que se efectúen reacciones de adición oxidativa y/o de inserción las cuales son las reacciones básicas que se efectúan en la catálisis homogénea<sup>(6)(7)</sup>.

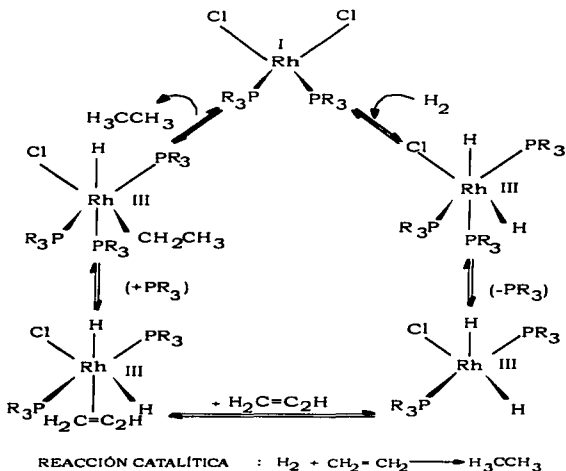
Existen otra clase de cúmulos, a los cuales se les llama cúmulos mixtos. Estos son compuestos que presentan más de un tipo de átomo metálico, y pueden ser preparados por reacciones entre distintos compuestos polinucleares con diferentes metales. Los cúmulos mixtos son importantes por las siguientes razones : podrían ser precursores valiosos en la preparación de catalizadores heterogéneos bimetálicos y multimetálicos; los cúmulos mixtos podrían tener aplicación en catálisis homogénea. En particular por la diferente reactividad de los diferentes centros metálicos presentes en el cúmulo mixto; algunos de los cúmulos mixtos no son simétricos, esto da lugar a la presencia de diferentes tipos de reactividad frente a otros compuestos<sup>(8)</sup>.

### **1.1.1- IMPORTANCIA Y APLICACIÓN DE LOS CÚMULOS METÁLICOS**

El interés por los cúmulos de átomos ha crecido enormemente en los últimos años, tanto en la física como en la química. Los cúmulos de átomos tienen una gran variedad de aplicaciones : catálisis, fotografía, condensación, crecimiento de cristales y sistemas de grabación entre otros. En particular, una aplicación muy antigua se da en los vitrales de algunas iglesias, donde su bello colorido es producido por partículas pequeñas de oro y plata disueltas en los vidrios<sup>(9)</sup>.

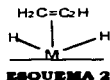
El desarrollo de la química de los cúmulos metálicos tuvo un gran impulso por algunas de las aplicaciones anteriores; no obstante, la principal fue la analogía que esta química puede dar con respecto a la química de superficies dando así la pauta para el entendimiento de la catálisis heterogénea<sup>(8)</sup>. El hecho de que cúmulos metálicos, tales como  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , hayan permitido catalizar homogéneamente algunos procesos que solamente eran posibles por medio de catálisis heterogénea, despertó el interés de los químicos en esta nueva área de investigación.

En un inicio, la catálisis homogénea se podía describir mediante un mecanismo semejante al de la hidrogenación de las olefinas para dar alcanos, como se muestra en el esquema 1<sup>(9)</sup>:

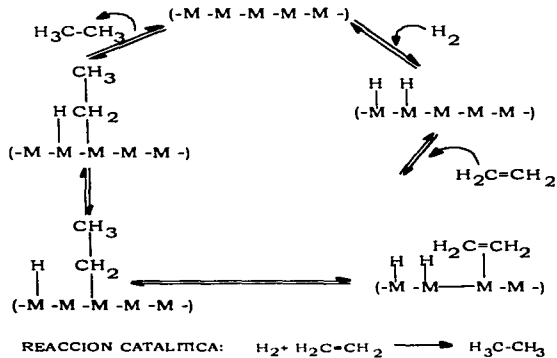


**ESQUEMA 1**

Como se observa, el mecanismo va acompañado por una serie de asociaciones y disociaciones de diversos grupos enlazados al metal. Este mecanismo no podría aplicarse a la superficie de un sólo debido a que no se tendría suficiente espacio para los orbitales moleculares del sustrato al adsorberse. (esquema 2).



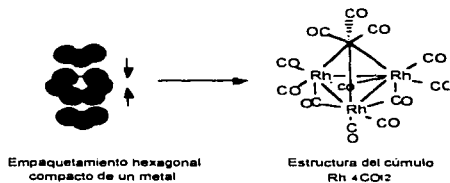
Un modelo propuesto<sup>(9)</sup> sería incluir uno o más átomos metálicos adyacentes, tal y como se muestra en la hidrogenación del eteno para producir etano (esquema 3):



**ESQUEMA 3.**

No obstante, a partir de este modelo surgen varias preguntas pues no sabemos si realmente el átomo de hidrogeno está enlazado a uno o a dos átomos metálicos.

La química de cúmulos hace posible la elucidación de lo anterior, pues conforme la nuclearidad aumenta, el tamaño molecular de éstos se acerca cada vez más al tamaño de las partículas empleadas en catálisis heterogénea. Esto, permite hacer una analogía entre la química de superficies y la química de cúmulos. Por ejemplo, la estructura del ión  $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_4\text{H}_3]^{-2}$  se puede comparar con el empaquetamiento de un metal en su forma hexagonal compacta<sup>(9)(10)</sup> (fig. 1.1), ya que en este tipo de empaquetamiento se tiene un átomo central rodeado por 12 átomos vecinos, estructura que se observa en el cúmulo de rodio, pues en éste, el ión rodio se encuentra coordinado por doce átomos del mismo elemento, los cuales están coordinados a 24 ligandos de CO, algunos de los cuales son terminales y otros son puente. La manera en que los CO se enlazan al metal refleja el CO como se pueden adsorber en la superficie de los catalizadores heterogéneos.



**Fig. 1.1**

Además de lo anterior, se ha observado que si existen sitios vacantes en el cúmulo, éstos permiten la movilidad de los ligandos, dando lugar a la migración de dichos ligandos a los sitios vacantes, dejando al mismo tiempo otros sitios en los cuales se permite la coordinación de sustratos lo que da actividad catalítica.

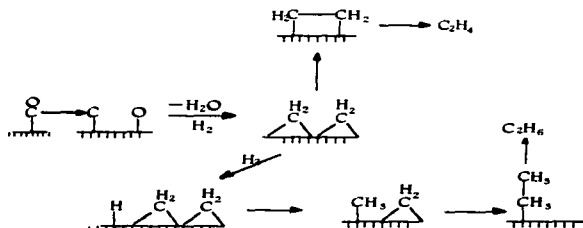
Por lo anterior, podemos decir que los estudios de los cúmulos metálicos aplicados a catálisis es muy importante, ya que se pueden obtener respuestas dentro de este campo, permitiendo así, el mejoramiento de los procesos catalíticos.

Algunos ejemplos de reacciones catalíticas son :

- La conversión de anilina en nitrobenzeno, catalizada por  $Ru_3(CO)_{12}$ .
- La hidrogenación de enlaces múltiples C-C por cúmulos de hidruro de carbonilos, así como isocianatos y nitrilos usando  $Ni_4(CNCMe)_7$ .

Uno de los procesos de gran importancia es el de Fisher-Tropsch, empleado para la síntesis de hidrocarburos a partir de CO y  $H_2$ , utilizando como catalizadores metales de transición. Sin embargo, el costo de producción por este método es muy elevado y por tanto económicamente no rentable, en comparación con su extracción a partir del petróleo<sup>(11)</sup>.

La importancia de la química de cúmulos radica en varios puntos. En primer lugar, un cúmulo permite que tanto las moléculas de CO como los átomos de hidrogeno (que podrían provenir del agua) se unan a átomos vecinos (esquema IV), facilitando así una posible interacción entre ellos. En segundo lugar, la unión de una molécula de CO a un átomo metálico la hace susceptible a un ataque por otros átomos, ya que el monóxido de carbono también puede formar puentes entre dos y hasta tres átomos metálicos y volverse más sensible a ataques por otros grupos químicos o ligantes. Una tercera característica importante en esta reacción, es que los átomos de carbono pueden unirse sólo a átomos metálicos, y estos átomos podrían ser un buen punto de partida para la formación de cadenas de átomos de carbono unidos entre sí, es decir, de hidrocarburos<sup>(11)</sup>.



ESQUEMA IV

## 1.2.- CARBONILOS METÁLICOS<sup>(12)(13)</sup>

El primer carbonilo metálico fue descubierto en 1890 por el Químico alemán Ludwig Mond. Mond observó que al hacer pasar CO sobre Ni se formaba un gas de color verde el cual correspondía al carbonilo de níquel formado, si este gas posteriormente se calentaba, el níquel podía ser recuperado.

Este descubrimiento tuvo gran importancia, ya que poco después Carl Langer químico alemán, junto con el hijo de Mond, Robert, establecieron una planta de obtención de níquel en Canadá, la cual es actualmente una de las más grandes compañías. Descubrimientos de otros carbonilos metálicos ocurrieron rápidamente, sobre todo cuando el profesor francés Paul Schutzenberger desarrolló la primera caracterización de complejos de CO. Veinte años después, Berthelot reportó haber descubierto los compuestos pentacarbonilo de hierro y tetracarbonilo de níquel galvanizado. Más tarde, se descubrieron otros carbonilos tales como  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , y  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ .

Esta área de investigación comenzó a expandirse rápidamente entre los homólogos de complejos de carbonilo metálicos tales como: CS, CSe, CTe, CNH, SiO y BF. Sin embargo, el principal impulso para su desarrollo fue el descubrimiento de que los carbonilos pueden emplearse como catalizadores. Este hecho fue observado por Paul Sabatier al hacer reaccionar eteno sobre níquel reducido obteniendo etano, de donde concluyó que la hidrogenación del eteno resultó de alguna propiedad especial del níquel, la función de catalizador. Esto fue confirmado posteriormente mediante otros experimentos; por ejemplo, los plásticos de poliacrilato se fabrican mediante la polimerización de esterres acrílicos los cuales pueden ser obtenidos por la interacción del eteno, el monóxido de carbono y el alcohol apropiado. Los carbonilos  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sirven como catalizadores en esta reacción<sup>(12)</sup>.

El primero que explicó el enlace que se establece entre un metal y el CO fue Dewar, no obstante la teoría que explica este enlace (llamada teoría de enlace  $\pi$ ) es comunmente referida como la teoría de Dewar-Chatt y Duncanson. Esto fue debido a que Chatt y Duncanson desarrollaron su idea en base a la teoría original de Dewar, ya que emplearon dicha teoría para la elucidación del tipo de enlace que se establecía entre el platino y el eteno ( $\text{Pt-C}_2\text{H}_4$ ) y, por lo tanto, poder explicar el mecanismo que se efectúa en un



importante proceso industrial, el proceso de Hoechst-Wacker en el que se da la oxidación de acetileno a acetaldehído.

El enlace metal CO puede ser representado por las siguientes estructuras de resonancia<sup>(4)</sup> :

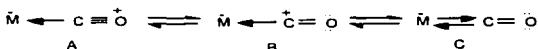


Fig. 1.2

En este tipo de enlace se da un mecanismo sinérgico debido a que los electrones de no enlace del CO son donados al metal a través de sus orbitales *d* que se encuentran semillenos, formándose un enlace  $\sigma$ . (Fig. 1.3a)<sup>(4)(13)</sup>

Debido a que el metal se encuentra en un estado de oxidación bajo o neutro, la donación de los electrones provoca una acumulación de carga en el metal; para contrarrestar lo anterior, el metal dona un par de electrones a un orbital de antienlace  $\pi$  que se encuentra vacío en el CO, originándose lo que se llama la retrodonación (Fig. 1.3b). Esta capacidad que el CO tiene como ligante para aceptar la densidad electrónica se le conoce como acidez  $\pi$ .



Fig. 1.3

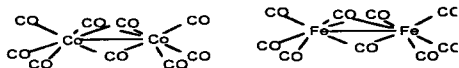
De lo anterior, se aprecia que el triple enlace se volverá más débil asemejándose a un doble enlace, sufriendo un alargamiento, como en la estructura de resonancia c)(fig. 1.2).

Un aspecto interesante de este ligando (CO), es que da origen a un nuevo tipo de enlace en los cúmulos metálicos, enlaces que no se presentan en ningún otro compuesto, llamados enlaces tipo puente, que se caracterizan por presentar distancias M-C diferentes y por tanto los ángulos M-C-O son desiguales (Fig. 1.4)<sup>(4)</sup>

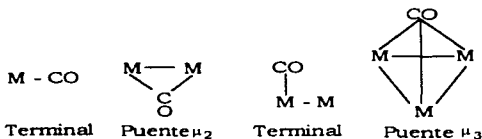


Fig.1.4

Algunos ejemplos son :



Las estructuras más comunes que presentan los carbonilos metálicos son :



Los enlaces tipo puente se forman debido a que algunas veces el número de ligandos unidos a la molécula presentan impedimentos estéricos con respecto al CO, o puede haber simplemente estructuras que pueden presentar puentes o no ya que ambas estructuras poseen energías similares, pudiéndose dar interconversiones entre las mismas<sup>(4)</sup>.

Por otro lado, con respecto a la síntesis de carbonilos, tenemos que sólo los carbonilos de Ni, Co y Fe pueden producirse por reacción directa entre el metal y el CO<sup>(12)</sup>. Otros carbonilos pueden ser preparados a partir de halogenuros metálicos, en un disolvente orgánico como el tetrahidrofurano, con monóxido de carbono de 200 a 300 atmósferas de presión y temperaturas hasta de 200 °C, en presencia de un agente reductor<sup>(4)</sup>.

Otros carbonilos superiores se pueden obtener por termólisis de los respectivos carbonilos inferiores o por reacciones de desplazamiento con otros carbonilos.

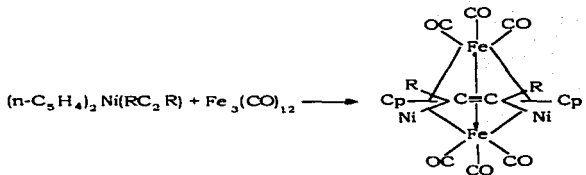
Algunas de las diversas reacciones que experimentan los carbonilos y que son importantes, ya que presentan aplicaciones catalíticas, son las reacciones de inserción, adición oxidativa<sup>(1,4)</sup>, así como ataques sobre ligantes coordinados, algunos de los cuales ya se mencionaron en las aplicaciones de cúmulos metálicos.

### 1.3.- ACETILENOS ORGANOMETÁLICOS

El interés de la química por los derivados de cúmulos metálicos, se debe al deseo de obtener más información sobre las interacciones de pequeñas moléculas con cúmulos metálicos.

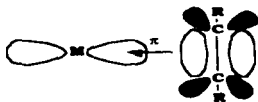
En este aspecto, los alquinos tienen gran importancia en el proceso de activación-reducción del triple enlace  $C\equiv C$  y fue Muetterties<sup>(6)</sup> quien consideró este proceso en metales coordinados, tanto en cúmulos como en superficies. Muetterties dio paso a un modelo de estudio de la activación-reducción de pequeñas moléculas en cúmulos; entre estas tenemos : monóxido de carbono, isonitrilos y alquinos. El estudio de estos últimos presentan más ventajas debido a que diferentes sustituyentes en la molécula conteniendo el enlace alquínico puede modificar la basicidad y/o la polaridad de estas moléculas. Por tanto, alquinos terminales ( $HC_2R$ ), internos ( $RC_2R'$ , R o R' = alquilo) y simétricos, dan origen a diferentes modos de reacción y a un gran número de modos de coordinación.

Otro aspecto importante de los alquinos es el hecho de que, al obtener cúmulos acetilénicos, éstos son utilizados para preparar cúmulos mixtos ya que el acetileno puede servir como puente uniendo a dos especies metálicas diferentes, tal y como se muestra en la siguiente reacción:<sup>(15)(16)</sup>



Sin embargo, no siempre sucede lo anterior y algunas veces se origina un nuevo enlace metal-metal. Esto depende de muchos factores,<sup>(15)</sup> por ejemplo: la naturaleza del cúmulo con el cual se comienza una reacción, el tipo de sustituyentes presente (sus propiedades donadoras-aceptoras); es decir, si se tienen sustituyentes que puedan coordinarse al o a los átomos metálicos del cúmulo, actuando como un ligante polidentado o, alternativamente, el sustituyente puede separarse del resto del ligante y enlazarse independientemente. Todo lo anterior afecta el tipo y características del producto a obtener.

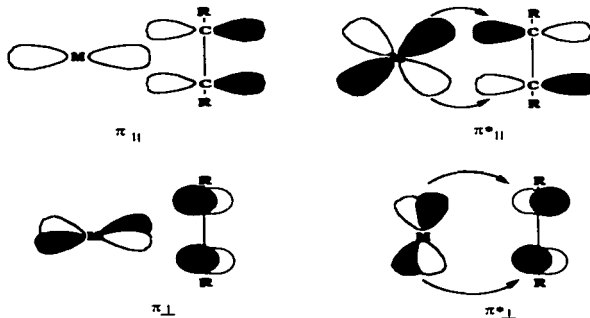
Además, los diferentes tipos de productos obtenidos, así como su estructura, dependen del modo de enlace entre el ligante alquínico y el cúmulo metálico, a saber:



Traslape de orbitales  $\pi$ , que origina el enlace metal-acetileno

El enlace se interpreta en términos del modelo de Dewar-Chatt-Duncanson, el cual ya fue expuesto anteriormente. Para el caso del alquino, nosotros sabemos que éste posee dos pares de orbitales moleculares de enlace  $\pi$  y de antienlace  $\pi^*$ , uno de los cuales descansa en el plano del metal y los dos átomos de carbono; estos orbitales se denotan como enlaces  $\pi^{II}$  y

$\pi^{\parallel}$  paralelos, mientras que el otro par de orbitales denotados por  $\pi^{\perp}$  y  $\pi^{\perp}$  se encuentran perpendicularmente al plano carbono-metal (Fig. 1.5).



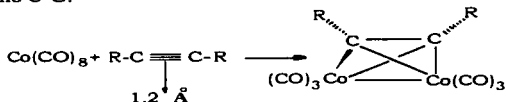
**Fig. 1.5 Interacciones entre los orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^{\circ}$  de un alquino con orbitales de un metal de apropiada simetría.**

Además, los orbitales  $\pi$  de enlace están llenos mientras que los orbitales  $\pi^{\circ}$  de anti enlace se encuentran vacíos. Esto significa que un alquino puede funcionar simultáneamente como un ligante donador y aceptor. De este modo, puede donar 2 (usando  $\pi^{\parallel}$ ) ó 4 electrones (usando  $\pi^{\perp}$ ). Entonces, la interacción que incluye los orbitales  $\pi^{\circ}$  no es energéticamente significativa pues sólo se da un translate del tipo  $\delta$ . En cambio, el translate que incluye el orbital  $\pi^{\perp}$  es importante pues es de magnitud similar a un orbital  $\pi^{\parallel}$ . Se han realizado estudios teóricos que confirman la importancia de los orbitales  $\pi^{\perp}$  y se ha observado que la orientación del enlace en el alquino, depende de la fuerza de interacción de este orbital<sup>(17)</sup>.

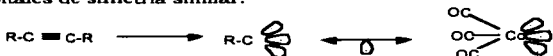
Lo anterior se confirma con el cambio que se observa en la longitud del enlace C-C y el ángulo del enlace C-C-R al formar los enlaces entre el alquino y el metal; mientras que el triple enlace C  $\equiv$  C libre es de 1.21 Å y su ángulo de 180° aproximadamente, al formar un enlace C-C-M, éste se alarga a un valor entre 1.3 y 1.45 Å. Para sistemas dimetálicos, el enlace -C-C- puede ser

" ó  $\perp$  al plano M-M. Las interacciones que se dan entre los orbitales moleculares de estos dos tipos, se explican por los ángulos observados en  $\text{-C-C-R}$  ya que para el enlace " se encuentra entre  $120^\circ$  y  $130^\circ$  y para el enlace  $\perp$  se halla entre los valores de  $130^\circ$  y  $150^\circ$ . Para cúmulos de más alta nuclearidad, la situación se complica pues el alquino puede donar de 2 a 6 electrones dependiendo del modo de coordinación<sup>(16)(17)(6)</sup>.

Como ejemplos de un cúmulo bimetalico, tenemos el complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{R}_2)$  en el cual el alargamiento del enlace  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  se aproxima al de un enlace sencillo C-C.



La estructura puede ser vista considerando dos fragmentos  $\text{Co}(\text{CO})_3$  y dos carbinos R-C. Como el carbinos es isolobal<sup>(19)</sup> con el  $\text{Co}(\text{CO})_3$  ambos tienen orbitales de simetría similar.



De esto, podemos ver que la forma adoptada por el alquino al coordinarse ya sea perpendicular o paralela, depende tanto de factores estéricos como electrónicos.

De lo anterior podemos mencionar que :

A diferencia del enlace de los carbonilos, en los alquinos, al igual que en los alquenos, la extensión de la retrodonación depende de<sup>(17)</sup> :

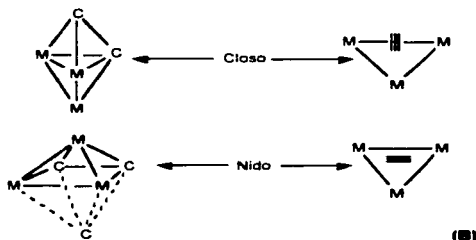
- a) Efectos estéricos
- b) La fuerza electroceptora del alquino o alqueno (por ejemplo la ausencia o presencia de sustituyentes sustractores de electrones) y
- c) La energía de los orbitales frontera del fragmento metálico al cual se enlazan las olefinas o los alquinos.

<sup>\*</sup>En base a cálculos de mecánica cuántica, R. Hoffmann sugirió una correlación entre los orbitales frontera de fragmentos de complejos metálicos y fragmentos de hidrocarburo. Se dice, que los fragmentos son isolobales, si sus orbitales frontera tienen la misma simetría y forma.

En el caso de los ligantes alquínicos, éstos adoptan una posición donde la retrodonación es máxima y puede ser paralela o perpendicular al metal.

En cuanto a cúmulos trimetálicos, las estructuras básicas que se han observado son parecidas a las de los cúmulos bimetalicos, pues presentan un eje paralelo C-C a un enlace M-M y otra con el enlace M-M perpendicular al eje C-C<sup>(17)</sup>. Al primer tipo de estructura se le denomina geometría *nido* (Fig. 1.6a) mientras que al segundo caso se le llama estructura *closo* (Fig. 1.6b).

(A)



(B)

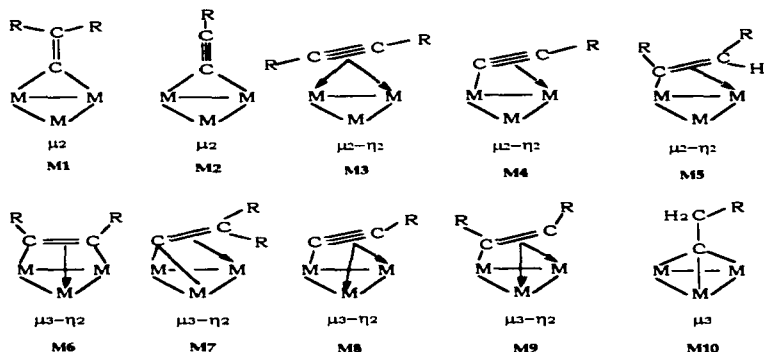
( Fig. 1.6)

La estructura *closo* se ve favorecida para cúmulos con 46 electrones, mientras que la estructura *nido* es preferida en especies con 47 y 48 electrones<sup>(18)(20)(21)(22)</sup>.

Las diferencias energéticas entre estas dos geometrías son muy pequeñas y, por tanto, no es trivial explicar la obtención de una geometría u otra<sup>(18)</sup>. Sin embargo, en recientes investigaciones, datos experimentales y teóricos han demostrado que el modo de coordinación dependerá de: a) las energías de los orbitales moleculares involucrados (MO) y b) el enlace que se establezca entre la donación/retrodonación del enlace metal-alquino y, por consiguiente, de la electronegatividad de los metales involucrados en el enlace cúmulo-alquino<sup>(21)</sup>.

### 1.3.1.- ESTRUCTURAS DE LOS CÚMULOS ALQUÍNICOS<sup>(12)(17)</sup>

Algunos modos de enlace de los ligantes alquínicos o ligantes derivados de alquinos, cuando se coordinan a 3, 4 ó 5 átomos metálicos, se ilustran en la siguiente figura :



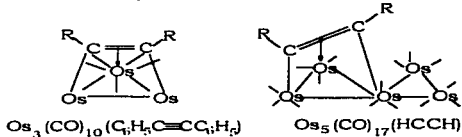
**Fig. 1.7** Modos de coordinación de los ligantes acetilénicos a cúmulos trinucleares.

Algunas veces es difícil decidir si los ligantes coordinados provienen de alquinos o alquenos, ya que hay muchas reacciones, que empleando ya sea un alquino o un alqueno, conducen al mismo producto. Sin embargo, solo las estructuras M<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>, y M<sub>7</sub>, son verdaderamente acetilénicas.

En la estructura M<sub>6</sub> el alquino enlaza a tres diferentes átomos mediante dos enlaces  $\sigma$  M-C y un enlace  $\pi$ . De esta manera el alquino dona 4 electrones al cúmulo y el enlace acetilénico C-C descansa paralelo al triángulo formando enlace con los 3 metales. Su notación es  $\mu_3(\eta^2-\pi)$ .

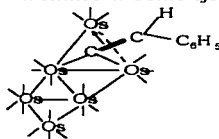


Algunos ejemplos con este tipo de estructura son:



En este tipo de estructura la longitud del enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  acetilénico está entre 1.33-1.47 Å.

El modo de enlace  $\text{M}_7$  se puede considerar una derivación de  $\text{M}_6$  cambiando uno de los grupos sustituyentes, dando la coordinación de dos átomos metálicos a un sólo átomo de carbono vía enlace  $\sigma$  y el enlace entre el C-C acetilénico a un tercer metal vía enlace  $\pi$ . Como ejemplo tenemos:



Estructura de:  $\text{Os}_6(\text{CO})_{20}(\text{C}\equiv\text{CHC}_6\text{H}_5)$

En esta estructura el enlace C-C acetilénico presenta una longitud de 1.32 a 1.42 Å.

Los ligantes que adoptan el  $\text{M}_8$  donan 5 electrones al cúmulo vía un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ . La orientación del enlace acetilénico es aproximadamente  $\perp$  al triángulo formado por los 3 átomos metálicos y se denota por  $\mu_3(\eta^2-\perp)$ . Como ejemplo tenemos:



Estructura de:  $\text{CpWFe}_2(\text{CO})_6(\text{C}\equiv\text{CTol})$ .

Tol = tolueno

La longitud del enlace insaturado en este tipo de estructura se encuentra entre 1.27 y 1.32 Å.

Por otro lado, sólo 3 cúmulos han sido observados con la estructura  $M_{10}$  en éste tipo de cúmulos el enlace C-C es aproximadamente perpendicular al plano del triángulo.

#### 1.4.- REACTIVIDAD DE CÚMULOS METÁLICOS Y CÚMULOS ALQUINO SUSTITUIDOS<sup>(19)(24)</sup>

El mayor problema encontrado en los cúmulos carbonílicos es el uso de condiciones drásticas que se requieren para efectuar reacciones, sobre todo con sustratos como acetileno o etileno. La dificultad estriba en la renuencia de estos sistemas a experimentar un intercambio de ligandos ya sea: a) vía disociación de CO:

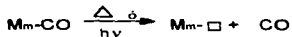


o b) fisura del enlace M-M (asociativa).

Carbonilos como  $Ni(CO)_4$ , rápidamente experimentan un intercambio de CO bajo condiciones moderadas, mientras que para el mismo proceso con el cúmulo  $Os_3(CO)_{12}$  se necesitan varios días y una temperatura mínima de 80 °C; así mismo, para el cúmulo  $Os_6(CO)_{18}$  la reacción no se lleva a cabo. Por tanto, es necesario usar métodos de activación para hacer posibles dichas reacciones.

Algunos métodos de activación son :

a) Térmico o fotoquímico : Este lleva al desplazamiento de los ligantes. de monóxido de carbono.



b) Activación por  $Me_3NO^{(25)}$  : En este procedimiento se remueven ligantes CO, como  $CO_2$ , mediante oxidación con  $Me_3NO$ , éste método da una gran selectividad en la distribución del producto con respecto a una simple sustitución térmica.

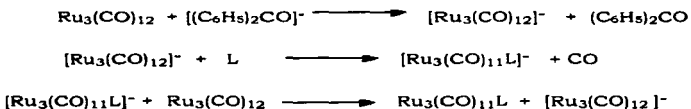
c) Reacciones de hidrogenación<sup>(25)</sup>: Estas reacciones conducen a cúmulos hidruro y son hallados en la química de los alquinos de rutenio y osmio. La adición de M-H a los ligantes insaturados es un proceso general.

Por ejemplo, un útil material como el  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ , reacciona con alquinos,<sup>(26)</sup> así como con dienos cíclicos. Se ha visto que el hidruro puente es altamente reactivo hacia alquinos y nucleófilos.

d) Reacciones de protonación<sup>(15)</sup>: Estas reacciones forman derivados catiónicos, el procedimiento no es general porque frecuentemente el cúmulo se pierde, es decir, los enlaces metal-metal se rompen debido a una fuerte protonación.

e) Reacción de aniones carbonílicos<sup>(27)</sup> : Los aniones son formados en soluciones de agua-alcohol en presencia de bases fuertes. Los productos finales, usualmente hidruros, son obtenidos de la acidificación.

Recientemente, el empleo del radical *difenilcetoilo* para obtener aniones, ha logrado una alta especificidad y conversión en cúmulos de rutenio con ligantes fosfina. El mecanismo que se ha propuesto es el siguiente<sup>(28)(27)</sup>:



Otros catalizadores son aniones del tipo  $[\text{PPN}]\text{X}$  ( $\text{X} =$  cianuro, haluro o acetato), los cuales son solubles en disolventes orgánicos. Los intermediarios en el catalizador se cree que son del tipo  $[\text{PPN}][\text{M}_3\text{X}(\text{CO})_{12-x}]$  donde  $\text{X} = 1, 2$  ó  $3$ , de los cuales el anión  $\text{X}$  es desplazado por el ligante sustituyente.

Después de haber obtenido cúmulos alquínicos sustituidos mediante alguno de los métodos antes mencionados sería interesante el estudio de su reactividad frente a otras especies, no obstante esta área no ha sido ampliamente investigada. Sin embargo, en los últimos años algunos investigadores han contribuido en el desarrollo de este tema, pues un gran número de publicaciones ha aparecido. En estas publicaciones, algunos de los reactivos que se han considerado para investigar la reactividad de estas especies son :  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , fosfinas y exceso de alquinos.

### 1.5.- REACTIVIDAD DE LA TRIADA Fe, Ru Y Os<sup>(23) (28)(29)(30)(31)</sup>

En la triada de los cúmulos carbonílicos de Fe, Ru y Os, es la química de los cúmulos de Ru y Os la que más se parece. Por ejemplo, los cúmulos trimetálicos de Fe cuando reaccionan con  $C_2(C_6H_5)_2$  sufren la abertura del cúmulo y posteriormente la demolición del mismo. En contraste, esto no se observa para los cúmulos de Ru y Os. Además, no se han observado derivados de Fe que presenten hidruros, caso contrario a los cúmulos de Os y Ru. Sin embargo, a pesar de que la química de estos dos compuestos es muy parecida (Os y Ru), hay algunas diferencias. Por ejemplo, los compuestos de Ru casi siempre son más reactivos que los de osmio<sup>(33)</sup>. Esto es, se ha encontrado que los enlaces en los compuestos de Ru son más débiles que los que presentan los compuestos de osmio, lo que implica una mayor nuclearidad para el Ru y mayor probabilidad para un cambio de nuclearidad. Estas diferencias pueden ser debidas a la distribución no homogénea de la función radial de los orbitales de valencia; por ejemplo, para la primera serie de transición los orbitales  $3d$  se contraen y un incremento en el número cuántico principal da un mejor traslape entre los orbitales de los átomos metálicos adyacentes. Además, el tercer periodo de los elementos de transición presentan una contracción de los orbitales de valencia  $6s$  lo cual mejora el enlace metal-metal. De lo anterior, se deduce que la formación de un cúmulo metálico es más favorecida para el osmio que para el hierro o el rutenio. Esto lo podemos ver más claramente en los datos de la tabla 1.1, la cual nos presenta las entalpías de formación de los carbonilos metálicos de Fe, Ru y Os, además de presentar las entalpías de enlace metal-metal, metal-carbonilo terminal y metal-carbonilo tipo puente.

Tabla 1.1

$\Delta^{\circ}H$	T	W	B	
(Kj/mol)				
$Fe_3(CO)_{12}$	-1753	117	82	54
$Ru_3(CO)_{12}$	-1820	172	117	-----
$Os_3(CO)_{12}$	-1644	190	130	-----

T = entalpia de enlace metal-carbonilo terminal

W = entalpia de enlace metal-metal

B = entalpia de enlace metal-carbonilo tipo puente.

Se observa que la entalpía de enlace metal-metal es mayor para el osmio, lo cual le proporciona una mayor estabilidad al cúmulo, y, aunque la entalpía de formación del carbonilo de rutenio es la más exotérmica, la entalpía del enlace metal-metal es menor, lo cual lo hace más reactivo e inestable. Algunos de los ejemplos de lo anterior son los siguientes : Cuando el cúmulo  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  se hace reaccionar con  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , se obtiene un cúmulo monosustituido que experimenta una subsecuente sustitución y, finalmente, el cúmulo se pierde, es decir, el cúmulo se fragmenta. Teniendo esta misma reacción con osmio se obtiene el producto  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$  el cual sufre una posterior sustitución para dar una ciclopentadienilo sin la apertura del cúmulo. Otro ejemplo de reactividad, se aprecia en la síntesis de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$  y  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{MeCN})$  los cuales se sintetizaron mucho después de haber obtenido estos mismos compuestos, pero con osmio. La razón es que estos compuestos de Ru son inestables a temperatura ambiente.

Otra diferencia entre los compuestos de Os y Ru es que a pesar de que sus estructuras son semejantes, hay una gran tendencia por parte del Ru a adoptar estructuras con grupos carbonilo tipo puente.

De lo anteriormente dicho se infiere que la reactividad se incrementa en el orden  $\text{Fe} > \text{Ru} > \text{Os}$ .

## 1.6.- ACETILENOS ORGANOMETÁLICOS QUE CONTIENEN GERMANIO

El tetraetilgermanio fue el primer compuesto de Ge que se sintetizó en 1887 y sólo durante las últimas décadas se ha observado un aumento en las publicaciones de compuestos organogermánicos.

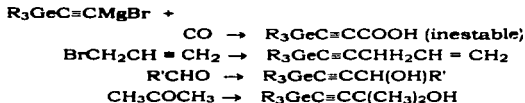
En estos compuestos se ha presentado la cuadrivalencia y la expansión de su capa de valencia a un número de coordinación 5 y 6 no es común.

La configuración del germanio en sus electrones de valencia  $4s^2 4p^2$  le permite, al igual que del carbono, adoptar una hibridación  $sp^3$ . Por tanto, esto hace que sea isoestructural con el diamante y el silicio. Además, se ha observado que presenta una mayor electronegatividad con respecto al silicio, esto provoca una alta polaridad en los enlaces C-Ge y una baja polaridad en los enlaces H-Ge<sup>(29)</sup>.

La mayor parte de la investigación dentro de los compuestos alquino-germanos ha sido consecuencia de estudios desarrollados en la síntesis de acetilenos de los grupos 3, 4 y 5 de la tabla periódica.

La síntesis de estos compuestos acetilénicos es comunmente realizada por dos métodos: a) la reacción de acetiluros alcalinos con un metal o haluros organometálicos y b) la correspondiente reacción de los acetilenos de Grignard con estos mismos haluros<sup>(34)</sup>.

Generalmente se han usado etinilorganogermanos  $R_{4-n}Ge(C\equiv CH)_n$  para sintetizar una serie de compuestos alquino-germanos haciendo reaccionar éste con el reactivo de Grignard bromuro de alquil-magnesio, entre algunos ejemplos tenemos:



Para la síntesis de compuestos germánicos asimétricos conteniendo grupos voluminosos se suelen emplear reactivos de alquilitio en lugar de reactivos de Grignard debido a su alta reactividad.

En cambio, en la preparación de compuestos tetraorganogermánicos simétricos, el empleo de reactivos de organolitio se han usado en menor proporción, pues en la mayoría de los casos se obtienen muy bajos rendimientos. Las razones de esto no son claras, una puede ser atribuida a las dificultades que se presentan al manejar compuestos de organolitio, ya que al ser sensibles al aire, la oxidación e hidrólisis toman lugar dando origen a una serie de reacciones laterales<sup>(35)</sup>.

La síntesis de compuestos germanoacetilénicos ha sido objeto de muchas publicaciones; no obstante, la información recopilada hasta ahora es limitada y la mayor parte de las propiedades de sus compuestos se piensa que son muy similares a las de sus correspondientes compuestos de silicio.

Se han hecho estudios sobre compuestos similares entre los elementos de Si y Sn, tanto en compuestos acetilénicos como en compuestos ordinarios, y se ha llegado a la conclusión de que tanto la estabilidad térmica como química del enlace C-Si, C-Ge, C-Sn va decreciendo conforme a la triada Si>Ge>Sn<sup>(32)</sup>.

### 1.7.- CÚMULOS TRINUCLEARES<sup>(36,37)</sup>

Los cúmulos que han sido más extensamente estudiados son los cúmulos con tres átomos metálicos. Ejemplos de estos tenemos el  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , este posee 3 enlaces sencillos Fe-Fe, dos de los cuales presentan una distancia de 2.68 Å mientras el tercer enlace tiene 2.56 Å.

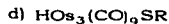
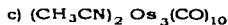
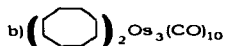
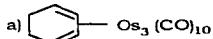
Otros ejemplos de este tipo de cúmulos son el  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  y el  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Los cúmulos de este tipo poseen 48 electrones que se acomodan en tres enlaces simples dando lugar a una estructura triangular estable, cumpliéndose así la regla de los 18 electrones.

Se sabe que la química de tales sistemas es muy rica, pero la preparación de sus derivados por métodos de activación térmica o fotoquímica conduce a una mezcla de productos, los cuales son separados comúnmente por técnicas de cromatografía.

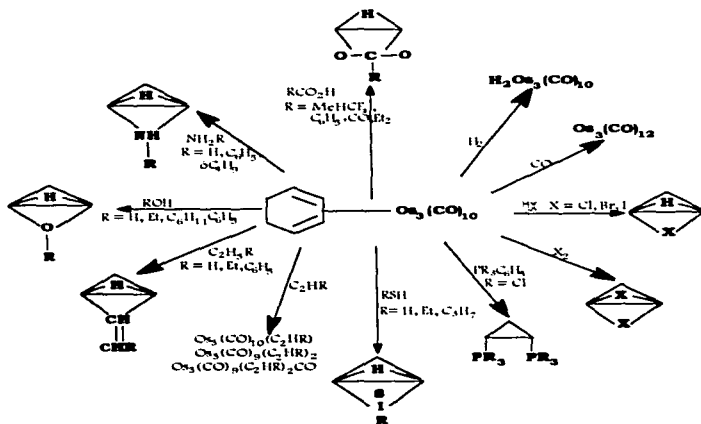
Recientemente, productos sustituidos de cúmulos de osmio se han preparado en alto rendimiento, siendo estos precursores de sus correspondientes derivados. Las reacciones que estos cúmulos sustituidos experimentan para la preparación de cúmulos derivados son: reacciones de

desplazamiento y reacciones de adición a especies insaturadas, tales como  $H_2Os_3(CO)_{10}^{(26)}$ .

Los cúmulos de osmio sustituidos pueden ser :



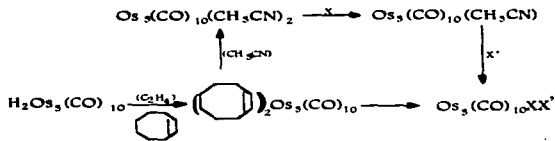
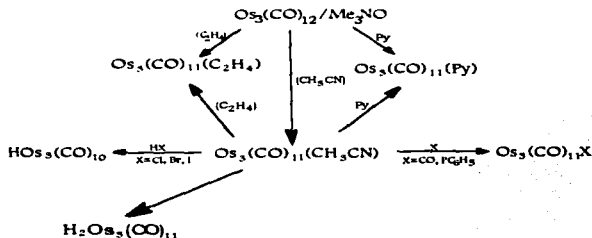
En el esquema V se resumen las reacciones de desplazamiento que han sido reportadas.





Como se observa la mayoría de las reacciones incluye la formación de especies hidruro.

Reacciones con alquenos y alquino frecuentemente conducen al mismo producto. Lo mismo sucede con el complejo de acetonitrilo  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . La ventaja de este último compuesto es que se puede seguir una secuencia de sustitución de los ligandos, produciéndose un compuesto intermediario monosustituido  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})\text{X}]$ , el cual puede reaccionar nuevamente para dar una mezcla de complejos  $(\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{XX}')$ . Ejemplos de reacciones que se han reportado empleando el complejo de acetonitrilo tenemos :



Por otro lado, especies tales como  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  experimentan reacciones de adición debido a la insaturación presentada en el compuesto. Esto se explica en base a su estructura electrónica, pues este cúmulo es un sistema de 46 electrones aspecto que le permite el que una molécula donadora de electrones se adicione para producir una configuración de 48 electrones. Asimismo, puede experimentar otra adición para alcanzar una configuración de 50 electrones, adoptando diferentes formas de enlace de tal manera que no desobedezca la regla de los 18 electrones.

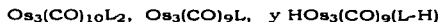
Las reacciones de adición, aunque versátiles en ciertos aspectos, presentan una desventaja, ya que a pesar de que una gran cantidad de productos pueden ser obtenidos, algunas de las reacciones son complicadas por la hidrogenación de los productos, situación que no sucede en las reacciones de desplazamiento.

Existen además otros métodos de preparación de derivados de cúmulos carbonílicos, algunos pueden llevarse a cabo por diferentes métodos de activación, otros necesitan técnicas más específicas. La amplitud de esta química es muy grande, ya que una enorme gama de reacciones de cúmulos metálicos de diversas nuclearidades existen con toda una variedad de ligantes.

Para nosotros, un tipo de reacción en la cual nos interesamos fue aquella en la que utilizamos un alquino sustituido con trimetilgermanio como ligante y el cúmulo de rutenio  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . La química de este cúmulo y alquinos ha sido muy extensamente estudiada y se ha observado que se presentan dos tipos de reacciones dependiendo de la presencia o ausencia de hidrogeno en el alquino.

Cuando el alquino es monosustituido y, por tanto, un hidrogeno está presente, en la reacción éste se transfiere a la estructura triangular metálica, mientras que el enlace C-C del alquino se encuentra sobre esta estructura con un átomo de carbono fuera de la misma y el otro enlace C-C se encuentra dentro de la estructura. Si el alquino es disustituido, como por ejemplo el difenil acetileno, la reacción del  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  da un número de compuestos similares obtenidos para los cúmulos de Fe y Os.

En las reacciones de complejos acetilénicos con osmio se consigue una variedad de productos que incluyen 1, 2, o 3 unidades acetilénicas. Sin embargo, al igual que el rutenio con alquinos monosustituídos, el hidrógeno se transfiere al cúmulo metálico. Los productos que se han obtenido hasta ahora para este tipo de reacciones presentan la siguiente estructura general :



Cabe hacer mención de que a pesar que el Fe, Ru, y Os tienden a formar cúmulos trinucleares, ellos presentan diferente conducta química. La explicación a lo anterior se observa en la estabilidad química, pues se sabe que ésta se incrementa conforme el peso atómico del metal también lo hace y esto se refleja tanto en el aumento de la fuerza del enlace M-M (tabla 1.2) como en el incremento de las electronegatividades; por consiguiente la energía de activación para la disociación del enlace M-C se incrementa en el orden Fe, Ru, Os.

TABLA 1.2  
ENTALPIAS DE ENLACE (Kcal/mol)

	Fe	Ru	Os
Metal	19.2	28.0	31.1
Carbonilo	28.1	41.2	45.8

Como sabemos, sólo la reactividad de los carbonilos metálicos del Fe es la mejor conocida; ésto debido a que los derivados de Ru no han sido estudiados en detalle y los aductos trinucleares del osmio han sido aislados pero no todas sus estructuras han sido establecidas con certeza.

### 1.8.- ASPECTOS ESPECÍFICOS DE LOS CÚMULOS DE OSMIO Y RUTENIO

Los cúmulos de triosmio han jugado un papel importante en el desarrollo de nuevos tipos de cúmulos con ligantes pertenecientes tanto a la Química inorgánica como a la Química orgánica.

En los compuestos  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  cada átomo de Os y Ru están coordinados a 4 ligantes carbonílicos terminales y a 2 enlaces con otros 2 átomos metálicos esto consigue una capa de valencia de 18 electrones  $d^8 + (4 \times 2) + (2 \times 1)$ .

La estructura de los complejos es por tanto saturada y moderadamente no reactiva. La estabilidad y falta de reactividad de cúmulos  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  inicialmente causó problemas de síntesis ya que se necesitaban

procedimientos a alta temperatura; sin embargo, rutas de síntesis a bajas temperaturas se han desarrollado actualmente<sup>(26)</sup>.

En el presente trabajo se utilizaron 2 tipos de activación química. Cuando se empleó como materia prima  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ , se usó óxido de trimetilamina, como medio activante, el cual es un ligante débil y es desplazado por acetonitrilo dando lugar a los compuestos mono y disustituídos  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  y  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ , los cuales, al ser lábiles, son rápidamente sustituidos por otros ligandos potenciales; algunos de ellos son:  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CNR}$ , alquenos, acetilenos etc. Además, este método de activación sirve para la preparación de cúmulos de alta reactividad<sup>(56)</sup>. Para el caso cuando se empleó  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  como materia prima, el método de activación utilizado fue el uso del radical aniónico llamado sodio cetil benzofenona. Este método conduce a la síntesis específica de compuestos mono, di, tri, o tetra sustituidos<sup>(57)</sup>. En la literatura se han reportado síntesis empleando este catalizador para ayudar a la sustitución de CO por los ligandos fosfinas terciarias o isonitrosos<sup>(25)(27)</sup>.

Este radical aniónico permite la obtención en buenos rendimientos de compuestos del tipo  $(\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{L})$  a diferencia del método de sustitución térmica no catalizada en la cual la 2a. y 3a. sustitución son muy rápidas y normalmente se obtienen productos del tipo  $(\text{Ru}_3(\text{CO})_n\text{L}_3)$ <sup>(25)</sup>.

El mecanismo por el cual funciona este radical incluye la transferencia de un electrón para dar una especie lábil de  $49e^-$  ( $\text{M}_3(\text{CO})_{12}^-$ ), la cual rápidamente experimenta sustitución de CO por el ligando L, dando  $(\text{M}_3(\text{CO})_{11}\text{L})^-$ . Este último anión resulta ser un agente reductor más fuerte que el anión de dodecacarbonilo ( $\text{M}_3(\text{CO})_{12}^-$ ), por consiguiente el complejo  $(\text{M}_3(\text{CO})_{11}\text{L})^-$  rápidamente transfiere su electrón al  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  regenerando el  $(\text{M}_3(\text{CO})_{12}^-)$  continuando así el ciclo (Ver mecanismo en la página 20).

Estudios electroquímicos muestran que la transferencia del electrón al cúmulo de Ru se da mediante la ocupación de un orbital de antienlace. Esto provoca la ruptura del enlace Ru-Ru generando un centro metálico lábil con  $17e^-$  el cual es altamente reactivo lo cual permite la fácil sustitución por el ligando<sup>(28)</sup>.

Ambos métodos de activación han sido ampliamente documentados.<sup>(60)(58)(59)</sup>.

## II.- CAPITULO II

### 2.1.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1.1.- INSTRUMENTACION Y REACTIVOS

Se utilizó material seco de vidrio, secado en estufa a 120 °C durante 12 horas para efectuar todas las reacciones. Los disolventes fueron purificados y secados de acuerdo con las técnicas de Perrin y Amarego<sup>(12)</sup>.

Las cromatografías en columna (CC) se realizaron empleando sílica-gel 60 Mesh de la compañía Merk con tamaño de partícula 0.040 - 0.063 mm.

Las placas para cromatografía en capa fina (CCF) y para cromatografía en placa preparativa fueron de sílica-gel 60 F<sub>254</sub> de 20 x 20 cm, de 0.2 y 2 mm de espesor, respectivamente, también de la compañía Merk.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de punto de fusión Melt-Temp II en el intervalo de 0 - 260 °C, estas mediciones no están corregidas.

Los espectros de IR, se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer: 16FPC(FT-IR); en la zona carbonílica (2500 - 1500 cm<sup>-1</sup>) con celdas de cloruro de sodio (NaCl).

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se obtuvieron en un espectrofotómetro JEOL GSX-270, utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) y como referencia interna al tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de masas empleando la técnica de bombardeo de átomos rápidos, (FAB), fueron realizados en el Instituto de Química en Ciudad Universitaria en un equipo modelo JMS5x102A operando a un voltaje de aceleración de 10 Kv. Las muestras fueron desorbidas de una matriz de alcohol nitrobenzílico usando átomos de xenon acelerados a 6 Kev; también se empleó un espectrómetro de masas de baja resolución Hewlett Packard modelo 5989 A, acoplado a un cromatógrafo de gases modelo 5890 serie II.

La completa caracterización de los compuestos, fue realizada utilizando equipo y materiales del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV).

Los reactivos fueron grado analítico:

- a) Dodecacarbonilo de Rutenio ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ )<sup>•</sup>
- b) Dodecacarbonilo de Osmio ( $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ )<sup>•</sup>
- c) Bromuro de trimetil germanio ( $\text{BrGe}(\text{CH}_3)_3$ )<sup>•</sup>
- d) Benzofenona ( $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ <sup>•</sup>
- e) Sodio metálico ( $\text{Na}$ )<sup>•</sup>
- f) *n*-Butilitio 1.6 M (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sup>•</sup>
- g) Fenilacetileno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ ).<sup>•</sup>
- h) Oxido de trimetilamina hidratado ( $(\text{CH}_3)_3\text{NO} : 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>•</sup>

### 2.1.2.- SÍNTESIS

Todas las reacciones se llevaron a cabo utilizando la técnica Schlenk<sup>(43)</sup> bajo atmósfera inerte (el gas empleado fue  $\text{N}_2$  de alta pureza) en una línea doble de vacío. El vacío que se alcanza en este aparato es una presión de 0.05 mm Hg.

#### 2.1.2.1.- Trimetilfeniletinil germanio: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$

Materia prima 1 (MP-1)

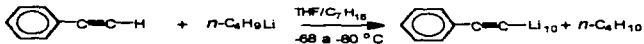
Líquido tóxico, *Peb.* 64 °C, 760 mm Hg.

En un equipo Schlenk se colocaron 10 ml de tetrahidrofurano (THF) y 120  $\mu\text{l}$  (0.0946 g) de fenilacetileno, empleándose un agitador magnético con la finalidad de homogeneizar la disolución.

En otro equipo Schlenk provisto de un agitador magnético se colocaron 10 ml de *n*-heptano y 0.6 ml (0.05926 g) de *n*-butilitio.

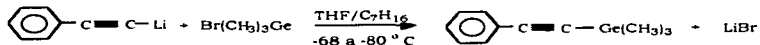
Lo anterior se efectuó empleando un baño de hielo seco con acetona, alcanzando una temperatura de -78 a -80 °C; acto segundo, se agregó lentamente durante 15 minutos la disolución de fenilacetileno a la solución de *n*-BuLi.

La reacción efectuada (con estequiometría 1:1) fue :



<sup>•</sup>De Aldrich Chemical Company Inc. y Strem Chemical, Inc.

Al equipo Schlenk vacío de la solución de fenilacetileno, se añadieron nuevamente 10 ml de *n*-heptano y 0.12 ml(0.1830 g) de bromuro de trimetilgermano. Esta disolución se agregó lentamente durante 10 minutos a la reacción antes efectuada, manteniendo la misma temperatura (-78 a -80 °C). La reacción *in situ* fue :



Se retiró el baño de hielo permitiéndose que se alcanzara la temperatura ambiente. Se añadieron 10 ml de agua destilada y se dejó agitar durante 1 hora. Posteriormente, se efectuó una extracción con 10 ml de éter, repitiendo el mismo procedimiento 3 veces. Por último, al extracto se añadió una pizca de sulfato de sodio anhidro con la finalidad de eliminar toda posible presencia de humedad. Por cromatografía en capa fina se observa la formación de un solo producto, usando como eluyente una mezcla de *n*-hexano/cloruro de metileno (1:1).

La purificación del producto se trató de efectuar mediante una destilación fraccionada en una columna de 10 platos, a una presión de 585 mm Hg y temperatura de 28-33°C. El destilado dejó un residuo aceitoso, color café anaranjado oscuro. Al analizar los destilados no se observó separación por lo cual el producto no fue purificado. Se cree que posiblemente pudo haberse formado un azeótropo entre MP-1 y alguno de los disolventes orgánicos usados (THF o *n*-heptano). En la literatura se mencionan algunos casos de sales organometálicas formando azeótropos<sup>(49)</sup>.

#### 2.1.2.2.- Bis(acetonitrilo) decacarbonilo de triosmio: Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>

##### Materia prima 2.

Sólido café-amarillento.

Su síntesis se lleva a cabo según las condiciones publicadas por J.N. Nicholls and M.D. Vargas<sup>(45)(44)</sup> a partir de Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> y MeCN. El producto obtenido se separó del Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> que no reaccionó, mediante lavados con acetonitrilo. La reacción efectuada fue :

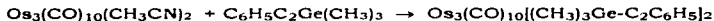


### 2.1.2.3.- Compuesto 1 : Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>

En un matraz de bola con agitación magnética se colocaron 35 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 50 mg (0.0538 mmol) de Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>. Después de haberse disuelto, se añadieron 30 ml de solución de materia prima 1 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> en THF/*n*-heptano). La mezcla se agitó durante 1 hora y 20 minutos y se observó un cambio de coloración de naranja a rojizo-café. Enseguida se evaporó el disolvente al vacío. Por cromatografía en capa fina se observó la formación de 2 productos usando como eluyente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. También, se observó un residuo el cual no eluye en la placa cromatográfica y es de consistencia aceitosa café-negruzca.

Los productos fueron separados por cromatografía en columna (1 cm de diámetro y 50 cm de largo) utilizando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluyente.

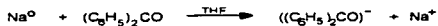
La reacción efectuada fue :



### 2.1.2.4.- Cetil sodio benzofenona: Na((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CO)

Solución morada.

Su síntesis se llevo a cabo de acuerdo con las referencias (45)(26). La reacción efectuada fue:



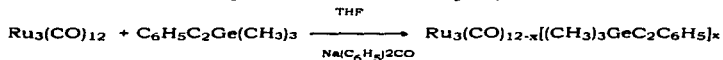


### 2.1.2.5.- Compuesto 2 : $Ru_3(CO)_{12-x}[(CH_3)_3GeC_2C_6H_5]_x$

En un matraz de bola se colocaron 50 ml de THF y 50 mg de  $Ru_3(CO)_{12}$  mediante agitación magnética y un poco de calentamiento, se obtuvo una disolución homogénea. Posteriormente, se dejó enfriar la disolución y se añadieron 43 ml de solución de materia prima 1. Se dejó con agitación 28 h.

Se añadieron cada 2 h. de 20 a 30 gotas del catalizador durante las 6 primeras horas. La disolución se tornó de naranja a rojo escarlata. El disolvente se evaporó a vacío.

Por cromatografía en capa fina empleando como eluyente una mezcla de  $n-C_6H_{12}/CH_2Cl_2$  (75:25), se observaron 3 productos y un residuo café-negrusco, los cuales se separaron por CCF de 2 mm de espesor. De los 3 productos 2 fueron los mayoritarios (Fracción 1 de color amarillo con tendencia a cristalizar y fracción 3 de color rojizo.)

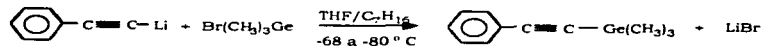
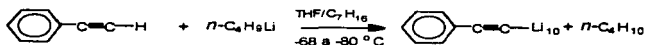


## 2.2.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.2.1.- TRIMETILFENILETINILGERMANIO (MP-1).



La MP-1 se obtuvo a partir de la siguiente serie de reacciones



Al finalizar la reacción, se observó un precipitado blanco de consistencia polvosa muy fina, la cual se atribuye al LiBr formado.

#### PROPIEDADES FÍSICAS

La MP-1 resultó ser un líquido incoloro de consistencia aceitosa, volátil, de olor fuerte y pugnante, soluble en éter, THF, en la mayoría de los solventes orgánicos y muy ligeramente soluble en agua. Las propiedades reportadas en la literatura son<sup>(49)</sup> : P.eb. 64 °C, 760 mm Hg y  $\rho^{20} = 1.147$  g/cc.

La MP-1 como producto puro no pudo ser obtenido. A pesar de que se sabe de la literatura que muchos compuestos etinilgermanos son suficientemente estables para ser destilados o sublimados a vacío y que este tipo de compuestos no son afectados por ácidos acuosos, álcalis o tioles,<sup>(35)</sup> (lo que implica que el enlace C-Ge de este tipo de compuestos es muy estable), su purificación no pudo efectuarse, ésta se trató de hacer mediante una destilación a presión atmosférica; sin embargo, no se tuvo éxito, incluso se intentó utilizar un disolvente con punto de ebullición mayor, no lográndose ningún resultado diferente. Se cree que posiblemente pudo haberse formado un azeótropo entre MP-1 y alguno de los solventes orgánicos usados (THF o *n*-heptano), como ya lo mencionamos en la parte experimental.

La presencia de impurezas en la MP-1 dificultó la caracterización del compuesto existiendo la duda de que se hubiera formado realmente el producto deseado. Sin embargo, la espectrofotometría de masas nos permitió verificar que sí habíamos obtenido el compuesto. El espectro es mostrado en la fig. 3.1. Teniendo en consideración que el Ge tiene 5 formas isotópicas esto da lugar a un espectro de masas complejo. Las abundancias relativas de los isótopos del Ge son las siguientes<sup>(49)</sup>:

Isótopos	Abundancia
Masa	%
70	20.4
72	27.4
73	7.8
74	36.6
76	7.8

En el espectro de masas observamos la presencia del ion representado por los picos en 205 m/z, 203 m/z y 201 m/z que corresponden al fragmento [M-15]<sup>+</sup> consistente con el peso molecular de la MP-1, menos un grupo metilo. El ion a 203m/z corresponde al isótopo de Ge de masa 72, el ion a 205 m/z corresponde al isótopo de masa 74, mientras que el ion a 201m/z corresponde al isótopo de masa 70, los cuales si observamos en la tabla anterior son los isótopos más abundantes. Además, se aprecia la pérdida sucesiva de los dos metilos presentes, con la consiguiente fragmentación de la molécula acetilénica unida al metal. A continuación se presenta de manera resumida los principales fragmentos y su respectiva abundancia relativa.

Tabla 3.3

Espectro de masas de MP-1	
Fragmento	m/z(%ar)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub> <sup>1+</sup>	203(70)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> GeMe <sup>1+*</sup>	188(4)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Ge <sup>1+</sup>	173(24)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> <sup>1+</sup>	101(3)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sup>1+</sup>	89(6)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>1+</sup>	75(5)
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>1+</sup>	51(5)

Scan 999(9.332 min) of diama.d SUBTRACTED SCALED

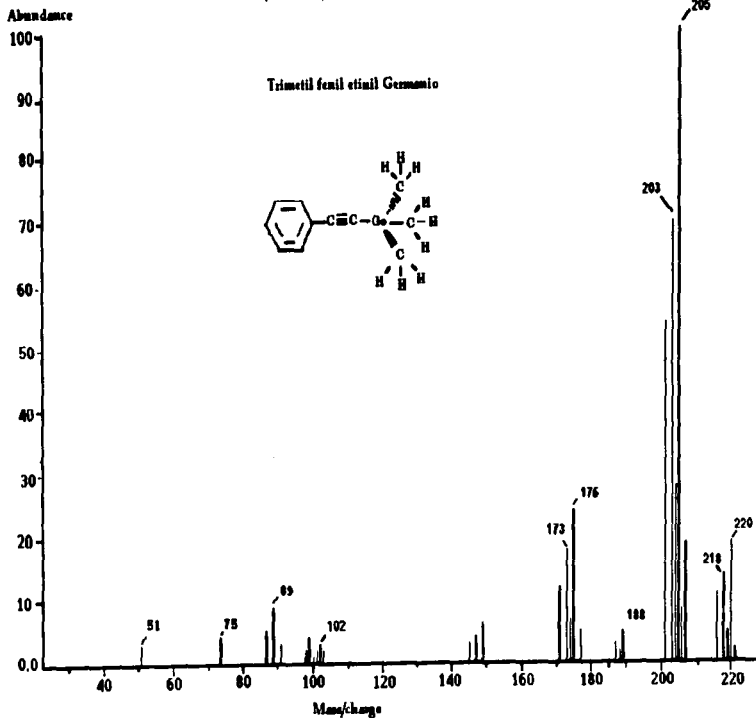


Fig. 3.1. Espectro de masas de la Materia Prima I.

Con respecto a las demás técnicas espectrofotométricas tenemos lo siguiente: El espectro en RMN de protón presentó señales en la zona aromática observándose una señal doble de doble de dobles con desplazamientos químicos a 7.03 ppm y 7.20 ppm.

Estos datos son muy semejantes a los presentados en la literatura<sup>(40)</sup> para el fenilacetileno.

Además complementando y tratando de reforzar lo anterior se obtuvieron los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  experimentalmente para el fenilacetileno puro, en la tabla 3.1 se presentan sus señales con los siguientes desplazamientos químicos :

Tabla 3.1.  
Señales en RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  para el fenilacetileno

$\delta$ ppm ( $^{13}\text{C}$ )	$\delta$ ppm ( $^1\text{H}$ )
84.00	7.439
122.50	7.255
129.16	3.304
128.57	
131.94	

De lo anterior, las señales observadas para la MP-1 podría decirse que corresponden al fenilacetileno que no reaccionó; sin embargo, en ninguno de los espectros de  $^1\text{H}$  de RMN se observó señal alguna en el intervalo de 2.7-3.1 ppm que corresponderían al protón terminal del fenilacetileno. Cabe añadir que las señales correspondientes al anillo aromático no se esperaba que sufrieran un gran desplazamiento al formar la MP-1 con respecto a las señales de fenilacetileno puro.

Por otra parte, las señales debidas a los metilos no pudieron asignarse inequívocamente debido a que éstas se hallan en un intervalo de 1 a 1.2 ppm, y, como tenemos la presencia de *n*-heptano cuyas señales aparecen a 1.3 y 0.9 ppm<sup>(51)</sup>, estas últimas se traslapan con las correspondientes señales de los metilos.

En la literatura se reportan<sup>(52)</sup> encontraron algunos desplazamientos observados para grupos semejantes a la MP-1, tales como el grupo  $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$  cuyo desplazamiento para los metilos es de 1.2 ppm, mientras que

para algunos grupos amino que contienen grupos del tipo:  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ , o  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  o  $\text{GeEt}_3$  se tiene :

Compuesto	$\delta$ (ppm)
$\text{Ge}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]_2$	0.41
$\text{Sn}[\text{N}(\text{GeMe}_3)_2]_2$	0.39
$\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	0.40

De lo anterior podríamos decir que la señal esperada para los metilos en nuestro compuesto sería a campos más bajos que 1.2 y 0.4 ppm. Esto se explica en base a la diferencia de electronegatividades entre el carbono y el Ge (tabla 3.2) pues este último es menos electronegativo con respecto al carbono, y por tanto al establecerse el enlace C-Ge hay una mayor polaridad que cuando se tiene el enlace C-C. Esto provoca una desprotección en los hidrógenos metílicos causando una señal a campos más bajos.

Tabla 3.2  
Algunas propiedades de los elementos del grupo IV<sup>(4)</sup>

Elemento	Energía de enlace con :			Electronegatividad
	el mismo	H	C	
	Kcal/mol			
C	356	416	-----	2.5-2.6
Si	210-250	323	250-335	1.8-1.9
Ge	190-210	290	255	1.8-1.9
Sn	105-145	252	193	1.8-1.9
Pb	-----	-----	-----	1.8

Se intentó obtener su espectro de IR, pero como esperabamos las bandas correspondientes no se lograron ver debido a que se tenía mucho enmascaramiento debido a los disolventes.

De la literatura, se sabe que para acetilenos asimétricos las bandas características se encuentran en los intervalos<sup>(53)</sup> : 6-40 (vs)\*, 1200-1500 (m), 2100(m) y 2800-3300(vs)  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas características en el intervalo 1200-1600 y 2260-2100<sup>(53)</sup>, débiles son asignadas al enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Para acetilenos con sustituyentes diferentes, la banda característica se encuentra en el intervalo 2260-2190<sup>(38)</sup>. Cuando los sustituyentes son similares en

masa, la banda puede ser tan débil que puede pasar desapercibida en el espectro de IR. Además, por razones de simetría un enlace C=C terminal produce una banda más intensa que la debida al enlace C=C interno<sup>(39)</sup>.

Lo anterior, junto con las fuertes bandas presentadas por los disolventes, hizo no posible detectar las correspondientes a MP-1. Por ejemplo, las señales presentadas por un compuesto muy similar a la MP-1 sólo que en lugar de Ge se tiene presente Si, son las siguientes :

Compuesto	IR (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> C=C-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	600-1300 (vs)
	1300-1500(w)
	2180(s)
	2800-3000(s)

vs = muy fuerte

s = fuerte

w = débil

Otro punto a señalar es que la mayoría de los espectros de IR de los compuestos alquínicos se obtienen estando los compuestos puros o usando nujol en nuestro caso.

Al efectuar la caracterización por RMN de <sup>13</sup>C, el espectro muestra dos señales: una con desplazamiento a 132 ppm que corresponde a los carbonos en posiciones orto<sup>(54)</sup>, mientras que la señal a 128.3 ppm se asigna a los carbonos en posición *meta* y *para*.

Por otra parte, no se lograron apreciar las señales correspondientes a carbonos acetilénicos, no obstante debido al desplazamiento obtenido de 132 ppm indica que el anillo se encuentra sustituido, pues los carbonos del benceno muestran desplazamiento en la región de 128.5 ppm<sup>(51)</sup>. Además, se observó una señal muy ligera a 21.2 ppm que es asignada a los carbonos de los metilos, lo cual permite proponer la presencia de la molécula. Hay que añadir que las señales son consistentes con las reportadas en la literatura<sup>(51)</sup> para el fenilacetileno, lo cual es una prueba que refuerza lo anterior. Además, se obtuvo experimentalmente el espectro de <sup>13</sup>C del fenilacetileno en alta concentración, cuyas señales ya se mencionaron anteriormente y las correspondientes a 84 y 122.5 ppm son asignadas a los

carbonos  $C\equiv C$ ; sin embargo, a pesar de que éste se encontraba en alta concentración, las señales resultaron ser muy débiles.

A continuación se enlistan una serie de datos reportados en la literatura<sup>(55)</sup> para compuestos muy semejantes a la MP-1, los cuales presentan los siguientes desplazamientos químicos para los carbonos acetilénicos:

Compuesto	$\delta [^{13}C_{(1)}]$	$\delta [^{13}C_{(2)}]$
(1) (2)		
$(CH_3)_3Sn-C\equiv C-C_6H_5$	93.24	109.06
$(CH_3)_3Si-C\equiv C-C_6H_5$	92.50	104.40
$(CH_3)_3C-C\equiv C-C_6H_5$	92.30	67.14

Lo anterior implica que deberían haberse observado señales que se encontraran entre el intervalo correspondiente para el Sn y el Si. Estas señales no fueron apreciadas en el espectro debido entre muchos otros factores, a la baja concentración de la muestra, consecuencia a su alto índice de impureza y además principalmente a que los carbonos acetilénicos cuaternarios son difíciles de apreciar.

Mencionaremos que el procedimiento de síntesis del trimetil(feniletinil)germanio ya ha sido reportado en la literatura<sup>(47)</sup>, Eish, J.J. et al mencionan el empleo de un reactivo de Grignard, el bromuro de feniletinil magnesio el cual hacen reaccionar con un haluro organometálico de Si, Sn ó Ge, el tiempo de reacción que se necesita es de más de 48 hrs. Sin embargo, se prefirió seguir otra ruta de síntesis la cual emplea compuestos de organolitio, ya que la literatura reporta que para los compuestos organogermánicos<sup>(35)</sup> asimétricos conteniendo grupos voluminosos, se suelen emplear reactivos de organolitio, debido a que presentan una mayor reactividad. De hecho la síntesis general<sup>(48)</sup> de los 1-alquiltrimetilsilanos emplea este procedimiento, separando el producto obtenido mediante una destilación a presión atmosférica. Además, conviene emplear estos reactivos de organolitio porque el tiempo de reacción es menor.



**2.3.2.- El (acetnitrilo) decacarbonilo de triosmio (MP-2).**



La reacción de  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  con  $\text{Me}_3\text{NO}$  en presencia de  $\text{MeCN}$  produce un cúmulo labilizado,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$  el cual puede reaccionar muy fácilmente desplazando los ligandos de acetnitrilo por otros nucleófilos.

En la preparación de este compuesto, el óxido de trimetilamina remueve los ligandos  $\text{CO}$  como  $\text{CO}_2$ . Los sitios vacantes en el cúmulo son ocupados por acetnitrilo<sup>(44)</sup>.

Este cúmulo ya ha sido caracterizado y existe gran información sobre su síntesis y propiedades<sup>(45)(44)(59)</sup>.

Se efectuó su caracterización mediante IR y RMN de  $^1\text{H}$  con la finalidad de asegurarse de que el producto obtenido era el correcto. Los resultados son:

Datos: Literatura <sup>(45)(44)</sup>

Propiedades:  $\text{pf} = 180-183^\circ\text{C}$  (descompone)

Cristales amarillos estables al aire en estado sólido. Soluble en disolventes no polares tales como hexano y benceno, soluble en solventes polares tales como diclorometano y acetnitrilo.

Rendimiento 85 - 90 %

Las frecuencias de IR en la región de carbonilos ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) son: 2074 (w), 2025 (ssh), 2021 (vs), 1983 (w), 1960.

El espectro en RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente muestra una señal simple con un desplazamiento de  $\delta +2.5$  ppm del grupo  $\text{MeCN}$ .

Resultados experimentales:

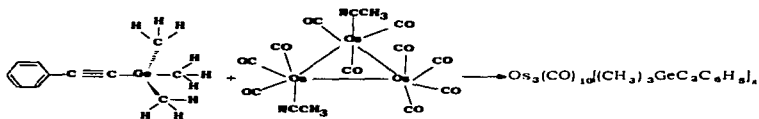
RMN $^1\text{H}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu$ CO ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
2.53 ppm	2070 (s), 2022 (s), 2008 (s)
	1979 (w)

Propiedades físicas: Polvo cafe-amarillo.

Rendimiento: 47.52%

### 2.2.3.- Reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ con $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-Ge}(\text{Me})_3$ .

La reacción que se efectuó para obtener el cúmulo sustituido fue la siguiente:



En esta reacción se obtuvieron 2 productos, uno de coloración amarillosa y otro anaranjado-rojizo. El primer producto resultó ser el mayoritario el cual se caracterizó mediante las técnicas espectroscópicas.

Las propiedades físicas que presentó son las siguientes:

Sólido amarillo de consistencia ligeramente aceitosa soluble en:

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , hexano, ligeramente soluble en cloroformo y acetona.

Punto de fusión:  $179\text{ }^\circ\text{C}$  (descompone)

Rendimiento: 35.71%

#### Resultados de IR:

En los resultados de IR para este cúmulo la fig. 3.2 nos muestra bandas para los grupos carbonilo presentes en la estructura, la frecuencia a la cual aparecen nos permite decir que se trata de carbonilos terminales y no de carbonilos tipo puente.

Tabla 3.4

Compuesto	Bandas de Absorción en el IR del cúmulo 1.
	$\nu(\text{cm}^{-1})$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-Ge}(\text{Me})_3]_k$	1999 (s), 2017 (m)
	2048 (vs), 2069 (s)
	2097 (w)

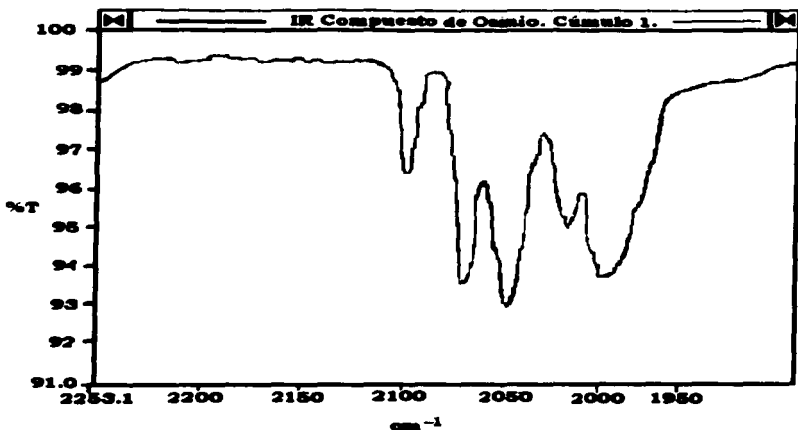


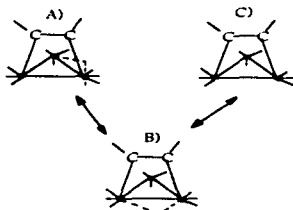
Fig. 3.2 Espectro de IR del ósmio  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{COMe})_2$

A continuación mostramos las frecuencias de algunos compuestos semejantes al obtenido<sup>(61)</sup>.

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$
No.1 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$	2100 (w), 2066 (vs), 2047 (s), 2028 (s), 2011 (s)
No.2 $\text{Os}_3(\text{MeC}=\text{CMe})(\text{CO})_{10}$	2098 (w), 2057(vs), 2045(sh), 2022(s), 2007(m), 1998(m)
No.3 $\text{Os}_3(\text{HC}=\text{CMe})(\text{CO})_{10}$	2099(m), 2061(vs), 2056(vs), 2025(s), 2007(m), 1999(m)

Los resultados experimentales concuerdan bien con las estructuras de los compuestos presentados en la tabla 3.5. Esto se menciona porque la literatura reporta la estructura c (fig.1a) adoptada por la serie de los compuestos del tipo  $Os_3(CO)_{10}$  alquino<sup>(62)</sup>.

Sin embargo, recientemente se han caracterizado compuestos de este tipo que no presentan grupos CO puente. Este fenómeno lo han explicado estableciendo que los ligantes carbonílicos son fluxionales, es decir, existe un intercambio intramolecular del grupo carbonilo. Un posible mecanismo que muestra el intercambio de este grupo incluye la interconversión de las estructuras intermediarias tipo puente y sin puente<sup>(63)</sup>.



**Fig. 1a**

De la tabla 3.5 podemos apreciar que el cúmulo presenta un patrón de frecuencias muy semejante a los compuestos mencionados. Principalmente con los compuestos No. 1 y 2 difiriendo solamente en que las frecuencias de sus bandas son ligeramente menores. Esto se explica en base a que el cúmulo 1 el alquino con un suatituyente  $Ge(Me)_3$  no presenta una fuerza atractora por parte del Ge lo que provoca una mayor cantidad de carga negativa sobre el carbono acetilénico  $C \equiv C$ , dando lugar a un eficiente ligante donador y por consiguiente una mayor retrodonación.

Por otro lado, comparando las frecuencias del cúmulo 1 con las correspondientes a la materia prima  $Os_3(CO)_{12}$  las cuales son 2069, 2037, 2016, 2004, 1963  $cm^{-1}$  se observa que el cúmulo de osmio al estar coordinado con el alquino muestra una retrodonación diferente a la del cúmulo en su estado libre.

### Resultados de $^1\text{H}$ (RMN):

En el espectro se observaron señales en la zona aromática cuyos desplazamientos fueron 7.325 y 7.45 ppm. Estos resultados indican que no hubo interacción alguna del anillo aromático con el cúmulo de osmio al formarse el enlace carbono acetilénico-metal pues sus señales no fueron desplazadas con respecto a las presentadas por la MP-1 y el fenilacetileno. También, se observaron señales en la zona de metilos en el rango de 1.3-1.7 ppm.

No se observaron señales de hidruro, las cuales son generalmente observadas a campo alto (-8.5 - -10 ppm).

### Resultados de RMN $^{13}\text{C}$ :

Se apreciaron 3 señales correspondientes a la zona aromática, a saber:

$\delta$ ppm ( $\text{CDCl}_3$ )	Asignación
132.2	Carbonos orto
128.7	Carbonos meta
128.3	y para

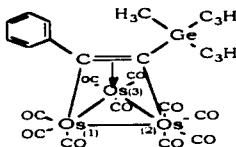
Se observa que no hay modificación en el anillo aromático en la unión al cúmulo, pues los desplazamientos concuerdan con los encontrados para MP-1. Nuevamente las señales correspondientes a los carbonos acetilénicos no se observaron. Este tipo de señales aparecen a campos bajos en un rango de 100-350 ppm. Aquí sólo mencionamos los desplazamientos para 2 tipos de compuestos que son iguales en estructura a la propuesta para el cúmulo 1 (ver más adelante). Estos son:

- $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{-MeC}_2\text{Me})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$   
 $\delta = 123.4$  ppm (carbonos acetilénicos)
- $\text{OsPt}_2(\text{CO})_5(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{-MeC}_2\text{Me})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$   
 $\delta = 155$  ppm

No se pudieron obtener datos espectroscópicos de masas para este compuesto debido a que sufre descomposición en el aparato al igual que otros compuestos similares, por ejemplo  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{C}_2\text{H}_4)$  y  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\text{C}_5\text{H}_5$  los

cuales fueron obtenidos por el método de activación del óxido de trimetilamina.

Conforme a los resultados anteriores nos permitimos proponer la siguiente estructura para el cúmulo 1.



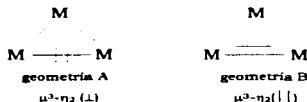
Estructura tipo M<sub>3</sub>-(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-||) octaédrica nido. Cúmulo saturado (48e<sup>-</sup>). Aquí el enlace acetilénico dona 4e<sup>-</sup>.

En la estructura propuesta 3 ligantes carbonilo son enlazados a dos átomos de osmio (Os(1) y Os(3)). El alquino se enlaza mediante un enlace π al átomo de Os(3) y mediante dos enlaces σ al átomo de Os(1) y Os(2). Si aplicamos la regla NAE (Número atómico efectivo) se observa que el átomo de Os(3) posee los 18 e<sup>-</sup> de valencia óptimos, mientras que el Os(1) y Os(2) tienen 19 y 17 e<sup>-</sup>, respectivamente. Esto se puede explicar considerándolo como un enlace donador-aceptor entre centros metálicos ricos y deficientes en electrones.

Por tanto, el modo de coordinación del alquino puede ser representado como un modelo 2σ + π deslocalizado en el triángulo completo<sup>(6,3)</sup>.

Para proponer lo anterior nos basamos en las estructuras propuestas en la literatura para cúmulos alquino sustituidos<sup>(6,1)(6-4)(6-5)</sup>, además de los resultados experimentales; por ejemplo, en los resultados experimentales no se observa ninguna frecuencia de carbonilo tipo puente en el IR, ni hay señal alguna de iones hidruro en los espectros de RMN <sup>1</sup>H. Además, este tipo de estructura es común para los compuestos del tipo Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(R<sub>2</sub>R') y H<sub>2</sub>M<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(R<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), donde M = Ru y Os. Cabe mencionar que el modo de enlace para los compuestos análogos de Fe, son del tipo μ<sub>3</sub>-η<sub>2</sub>-⊥ (ejemplo Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>).

La razón de que la mayoría de los compuestos de Os y Ru adopten este tipo de estructura se debe a factores electrónicos. Varios artículos<sup>(22)(23)</sup> reportan resultados tanto experimentales como teóricos<sup>(22)</sup> que explican que el modo de coordinación del alquino al cúmulo depende del balance de la retrodonación. Para fundamentar la estructura propuesta por nosotros hacemos referencia a los resultados obtenidos por Aime y Bectoncelo<sup>(16)</sup> quienes encontraron lo siguiente para cúmulos de Fe y Ru. "Por estudios de mecánica cuántica se ha visto que para la geometría tipo B (ver fig. 1b) el orbital LUMO es más bajo en energía para los compuestos de Ru en contraste con los de Fe. Además el Fe cuando adopta la geometría A su carga se encuentra mejor equilibrada que en la geometría tipo B, mientras que los compuestos análogos de Ru su carga queda mejor equilibrada en la geometría tipo B.

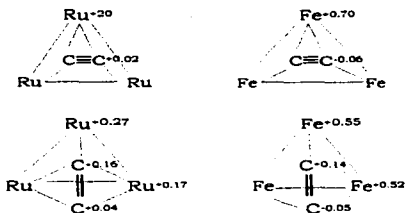


**Fig. 1b**

Estos resultados dependen de las electronegatividades de los metales, pues ésta modifica el balance de la donación/retrodonación". Esto es, en el enlace que se establece entre el Fe-Alquino hay una mayor retrodonación hacia el carbono alquínicamente unido por 2 átomos de Fe equivalentes pues contribuyen ambos átomos de Fe (ver fig. 1-C).

En cambio, el Ru al ser más electronegativo la donación por parte del alquino a un sólo átomo de Ru es mejor en comparación con los 2 átomos de Ru equivalentes, dando lugar a una menor retrodonación en estos últimos, esto causa que el equilibrio de carga no se pueda alcanzar y esto se observa en los datos reportados, donde se aprecia que los 2 átomos de Ru equivalentes están menos positivamente cargados (ver fig. 1c). Lo mismo sucede para el modo de coordinación B (fig. 1b). La donación del alquino hacia un sólo átomo metálico es más efectivo para el Ru que para el Fe.

Estos resultados pueden aplicarse para los compuestos análogos de Os, pues tanto éste como el Ru reportan el mismo valor de electronegatividad (tabla 1.2).

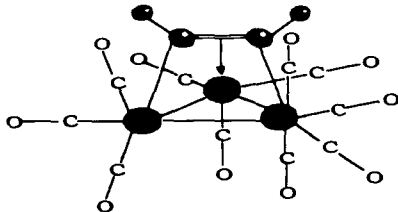


**Fig. 1c.**

Por último, cabe mencionar que el compuesto  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5)$ <sup>(67)</sup> cuya estructura como ya mencionamos es del tipo  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp$  se obtiene también por el método de activación del óxido de trimetilamina, esto es:



Esto apoya la estructura propuesta por el cúmulo 1 pues los datos espectroscópicos no contradicen dicha estructura.





### 2.2.4.- Cúmulos de rutenio : Fracciones 1 y 3

#### Análisis de resultados y discusión.

Tal y como se mencionó en la parte experimental de la reacción de  $Ru_3(CO)_{12}$  y  $C_6H_5C_2Ge(CH_3)_3$  en presencia de  $Na[(C_6H_5)_2CO]$ , se obtuvieron 3 compuestos de los cuales las fracciones 1 y 3 fueron los más abundantes. A continuación se muestran los resultados para cada una de ellas.

#### 2.2.4.1.- Fracción 1 :

Sólido amarillo con tendencia a cristalizar en forma de agujas muy finas. Soluble en solventes orgánicos. El rendimiento obtenido fue de 41.34 % . Su punto fusión fue de 122-124°C.

#### Resultados de IR:

Al igual que en el cúmulo de osmio, en el espectro de IR para la fracción 1, no presentó señales correspondientes a grupos carbonilo puente, sólo señales para grupos carbonilo terminales. Los resultados se muestran en la tabla 3.6.

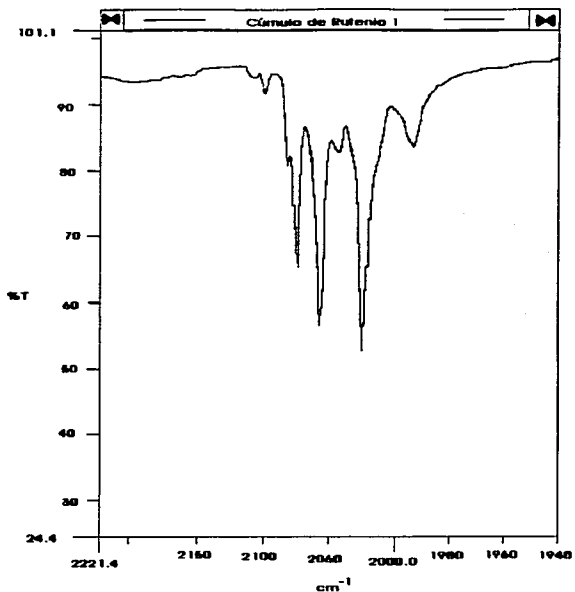
Tabla 3.6.

Resultados de IR para la fracción 1 de Rutenio

Compuesto	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) Hexano
$Ru_3(CO)_{12-x}(C_6H_5C_2CGeMe_3)_x$	2078 (w ) , 2072 (s)(sh)
	2056 (vs), 2042 (w)
	2024 (vs), 1992 (m)

Para comparar estas frecuencias con las de algunos compuestos reportados en la literatura mostramos los siguientes datos<sup>(39)</sup>.

Compuesto	Características Físicas	P.f. °C	IR (cm <sup>-1</sup> ) en Hexano
$Ru_3(CO)_8(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$	polvo, color rojo-violeta	125-127	2081(s), 2051(vs), 2028(vs)
		descompone	1997(m), 1968(m).
$Ru_3(CO)_8(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$	polvo, color naranja-amarillo	170	2071(m), 2031(sh), 2026 (vs)
		descompone	2016(sh), 1978(vs), 1880(m), 1858(m).
$Ru_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$	crisales, color amarillos	192	2082(s), 2043(vs), 2020(s)
			1998(vs), 1952(w).
$Ru_2(CO)_7(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$	polvo, color amarillo	108-110	2089(m), 2069(vs), 2031(s),
			2026(sh), 2011(m), 1667(w).



**Fig. 3.3 Espectro de IR para la fracción 1 de Rutenio**

De acuerdo con las frecuencias de estos compuestos, podríamos sospechar que tenemos un compuesto con algún tipo de estructura  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8$  o  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ ; sin embargo, como veremos más adelante, los resultados de masas indican la presencia de 8 grupos carbonilo, con lo cual nuestro compuesto sería del tipo  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)_2$ .

### Resultados de RMN <sup>1</sup>H:

Se observaron señales en la zona aromática con 7.283 y 7.461 ppm como desplazamientos para protones *meta-para* y *orto-para* respectivamente. Como se aprecia, no hubo interacciones con el anillo aromático al formar el cúmulo de trirutenio, ya que las señales observadas tanto para la MP-1 como para el fenilacetileno, se encuentran en el mismo intervalo.

No se observaron señales de hidruros. Se aprecian señales de metilos en el rango de 1.2-1.6 ppm, las cuales son muy semejantes a las presentadas en el cúmulo de osmio.

### Resultados de masas:

Con respecto a los resultados de espectrometría de masas, se obtuvo un gráfico de gran complejidad debido a la gran variedad isotópica que presenta el rutenio. Sus isótopos<sup>(68)</sup> se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7  
Isótopos correspondientes del rutenio

Tipo de isótopo	% Abundancia
96	5.51
98	1.87
99	12.72
100	12.62
101	17.67
102	31.61
104	18.58

En el espectro vemos que tenemos un pico a 963 m/z que corresponde con el peso molecular del compuesto  $Ru_3(CO)_8(C_6H_5C_2GeMe_3)_2$ .

En el espectro se observan pérdidas sucesivas de 28 unidades que corresponden a los grupos CO del cúmulo, teniendo un total de 8 de estos grupos. No se observaron picos en el espectro en los intervalos de 304 a +12 m/z y 634 a 743 m/z, dándose en ambos casos la pérdida de 109 unidades. Estos intervalos de 109 unidades corresponden a la mitad del peso molecular de una molécula de la MP-1.

Además, se observa la fragmentación de la segunda molécula de la MP-1, teniéndose, intervalos entre los picos muy grandes, pues tenemos la perdida de los tres metilos, después el desprendimiento del germanio y posteriormente la fragmentación del anillo con el enlace acetilénico. Las fragmentaciones se muestran a continuación.

Asignación	m/z (%ar)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)_2^{1+}$	963(13.50)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{MP-1})(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{Ge})^{1+}$	918(15.30)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{MP-1})(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2)^{1+}$	844(15.00)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{MP-1})(\text{C}_3\text{H})^{1+}$	782(13.00)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{MP-1})^{1+}$	743(17.50)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_8\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	634(3.00)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_7\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	606(5.00)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_6\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	579(1.25)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_5\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	551(3.00)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_4\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	524(7.50)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_3\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	496(2.00)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_2\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	468(6.25)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_1\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	440(4.00)
$\text{Ru}_3(\text{CO})\ 1/2(\text{MP-1})^{1+}$	412(5.00)
$\text{Ru}_3^{1+}$	304(1.25)

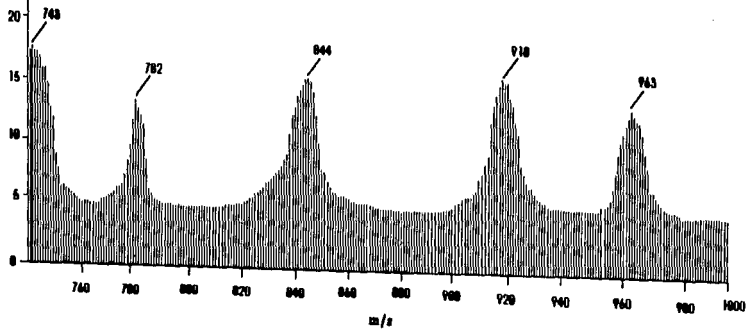
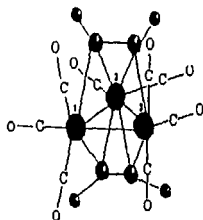
El espectro de masas se presenta en dos partes, en la primera consideramos el primer isótopo de cada uno de los picos, es decir, no tomamos el más abundante, por ejemplo el ion molecular de mayor abundancia para el fragmento  $\text{Ru}_3$  es 301; sin embargo, al tomar el primer isótopo de este ión tenemos un valor de 304 m/z.

Conforme a los resultados experimentales y comparando con las propiedades de algunos compuestos que ya han sido reportados en la literatura, se propone que nuestro compuesto es el  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)_2$  cuya estructura es semejante a la presentada por los compuestos  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^{(70)}(\text{I})$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^{(70)}(\text{II})$  y  $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^{(71)}(\text{III})$  (figura 1d). Para el caso de los compuestos II y III su estructura está bien determinada; sin embargo, el compuesto I no ha sido aún caracterizado estructuralmente.

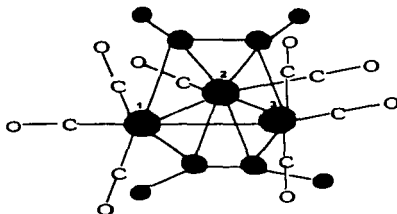
Abundancia

%

Espectro de masas del Cáncer de Rótula Fracción I  
 $\text{H}_{13}\text{O}_2\text{M}_6\text{C}_{15}\text{C}_2\text{Ga}_2\text{O}_{12}$







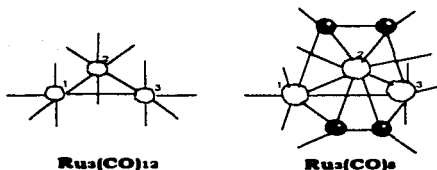
Estructura modelo del compuesto  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)_2$ .

**Fig 1d.**

En este tipo de estructura, cada acetileno se enlaza vía el modo  $\mu_3\text{-}\eta^2$  quedando el enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  paralelo a un enlace  $\text{Ru-Ru}$ . En esta estructura cada alquino forma un enlace  $\pi$  con el átomo de  $\text{Ru}(2)$  (donando  $2e^-$ ) y dos enlaces  $\sigma$  con los átomos de  $\text{Ru}(1)$  y  $(3)$ , (donando  $2e^-$  al cúmulo), esto hace que cada ligante acetilénico done  $4e^-$  al cúmulo. La estructura se considera deformada debido a que hay un cambio en la orientación de los ligandos carbonílicos, además de haber un acortamiento en el enlace metal-metal de los átomos  $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(3)$ , dando lugar a un enlace más fuerte entre ellos, haciéndose al mismo tiempo más débiles los enlaces  $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$  y  $\text{Ru}(2)\text{-Ru}(3)$ .<sup>(64)</sup>

La simetría molecular de este compuesto requiere que ambos ligandos acetilénicos interactúen de manera equivalente con la estructura de trirutenio.

A continuación mostramos las estructuras de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8$ , (fig. 1e.). La intención es dibujar las diferencias en la orientación de los ligandos carbonilo. El fragmento  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8$  es generado del  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  por remoción de dos ligandos carbonilos del átomo de  $\text{Ru}(2)$  y la remoción de un ligante carbonilo de los átomos de  $\text{Ru}(3)$  y  $\text{Ru}(1)$ . El cambio en el número de carbonilos es necesario para poder considerar la doble sustitución del ligante acetilénico donador de  $4e^-$  por dos ligandos carbonílicos, donadores de  $2e^-$ . La explicación del nuevo arreglo de los carbonilos en los átomos de  $\text{Ru}(3)$  y  $\text{Ru}(1)$  son efectos estéricos pues la proximidad de los grupos fenil y  $\text{GeMe}_3$  muestran efectos estéricos que pueden ser importantes.



**Fig. 1a**

**2.2.4.2.- Fracción 3:**

Polvo café-rojizo soluble en solventes orgánicos, su punto de fusión fue de 122-124.5°C y su rendimiento obtenido fue del 37.24 %.

**Resultados IR.**

No se observaron señales correspondientes a grupos carbonilo tipo puente, sólo señales para carbonilos terminales, los datos se muestran en la tabla 3.8.

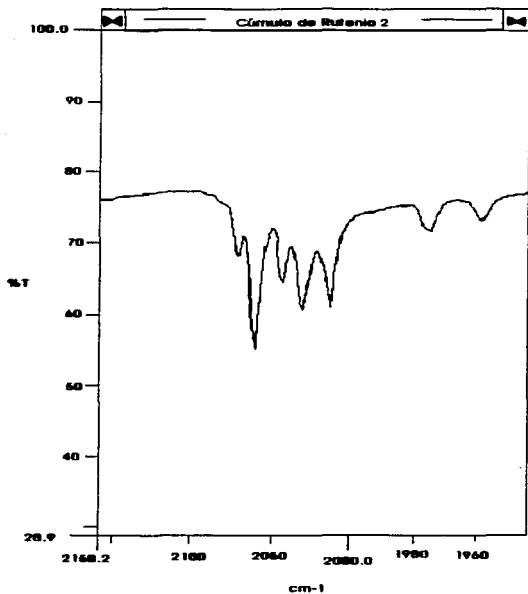
**Tabla 3.8**

Compuesto	ν (cm <sup>-1</sup> ) Hexano
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12-x</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CGeMe <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	2070(w), 2060(vs) 2042(m), 2030(s) 2012(s), 1974(w) 1958 (w)

Comparando estos resultados con algunos compuestos reportados en la literatura tenemos<sup>(72)</sup>:

Compuesto	IR (cm <sup>-1</sup> ) en Hexano
Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>11</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Me)	2083 (vs), 2053 (vs), 2035(s) 2024 (s),2017 (sh),1978(vs)
Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>11</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Me)( C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Me)	2081 (vs),2052 (vs) 2034 (s) 2024 (s),2017 (sh),1978(vs)
Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>11</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> Et)	2090 (m), 2062 (vs), 2040 (sm) 2037 (vs), 2012 (m), 2003 (sh) 1971 (m)





**Fig. 3.4. Espectro de IR de la fracción 3 de Rutenio**

De acuerdo con la literatura, para nuestra fracción F-3 de Ru podemos pensar que corresponde con algún compuesto conteniendo 4 átomos de Rutenio y 2 moléculas de la MP-1.

### Resultados de RMN (<sup>1</sup>H):

Tenemos señales presentes a 7.512 y 7.225 ppm las cuales indican protones en la zona aromática.

No se observan señales de hidruros pero si se aprecian señales metílicas en el rango 1.4-1.8 ppm. Estas señales al compararlas con las presentadas por el cúmulo de Osmio y la MP-1 vemos que hubo un ligero desplazamiento a campo bajo.

### Resultados de espectrofotometría de masas.

Al igual que en los casos anteriores, el espectro resultó de gran complejidad debido a la variedad isotópica que presenta el Ru (tabla 3.7).

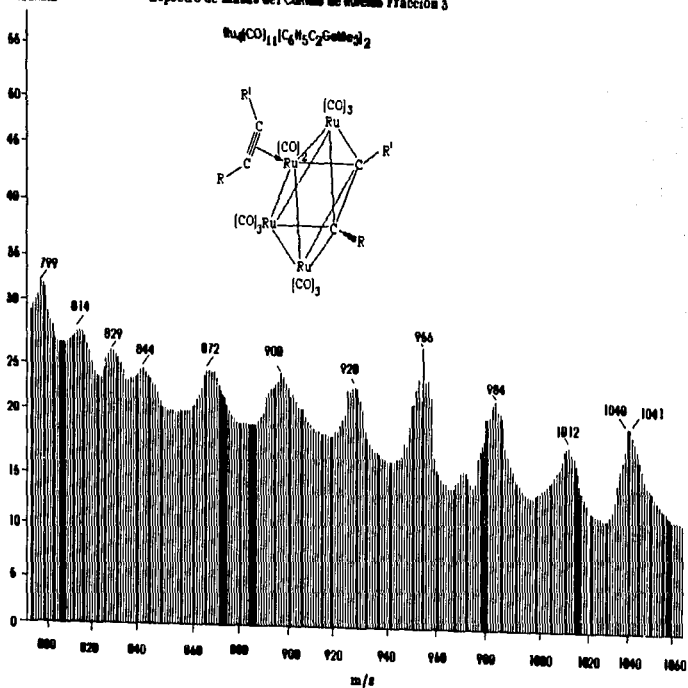
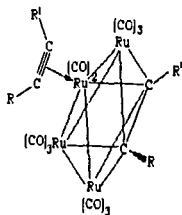
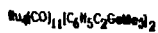
Inicialmente, el espectro de masas muestra un peso molecular neto de 1040 unidades m/z; sin embargo, de acuerdo a los resultados de IR y protón proponemos que el cúmulo sea del tipo Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>GeMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, cuyo peso molecular es de 1149.5. Además, el espectro de masas muestra la pérdida de 11 grupos carbonilo.

En el espectro de masas observamos primeramente la pérdida de 7 grupos carbonilo seguida de la fragmentación de una molécula de MP-1 pues se tiene la pérdida de 3 grupos metilo, la pérdida de Ge y la fragmentación del anillo aromático junto con el triple enlace, llegando a un peso molecular de 623 unidades m/z. Posteriormente, se tiene la pérdida de los 4 grupos CO faltantes, llegando a 511 unidades m/z y no se vuelve a ver ningún pico sino hasta un valor de 403 el cual corresponde a los 4 átomos de Ru. Este intervalo de 511 a 402 corresponde a 109 unidades que es exactamente el peso molecular de la mitad de una molécula de MP-1, y lo más curioso es que estas 109 unidades faltantes son las que no se observan en el espectro de masas, pues para el peso molecular de 1040 faltan 109 unidades para obtener un peso molecular de 1149, que es el que corresponde con el peso molecular del compuesto propuesto.

Asignación	z/m(%ar)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	1040(19.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	1012(16.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	984(22.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	956(27.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	928(23.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	900(25.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	872(25.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_3)1/2(\text{MP-1})^{1-}$	844(24.8)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_41/2(\text{MP-1})(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe}_2)^{1-}$	829(26.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_41/2(\text{MP-1})(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{GeMe})^{1-}$	814(27.5)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_41/2(\text{MP-1})(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{Ge})^{1-}$	799(32.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_41/2(\text{MP-1})(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2)^{1-}$	725(33.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_41/2(\text{MP-1})(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})^{1-}$	712(40.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_41/2(\text{MP-1})^{1-}$	623(33.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_3(\text{O})1/2(\text{MP-1})^{1-}$	611(35.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_31/2(\text{MP-1})^{1-}$	595(41.0)
$\text{Ru}_4(\text{CO})_21/2(\text{MP-1})^{1-}$	567(2.5)
$\text{Ru}_4(\text{CO})1/2(\text{MP-1})^{1-}$	539(3.0)
$\text{Ru}_41/2(\text{MP-1})^{1-}$	511(3.5)
$\text{Ru}_4^{1-}$	402(3.0)

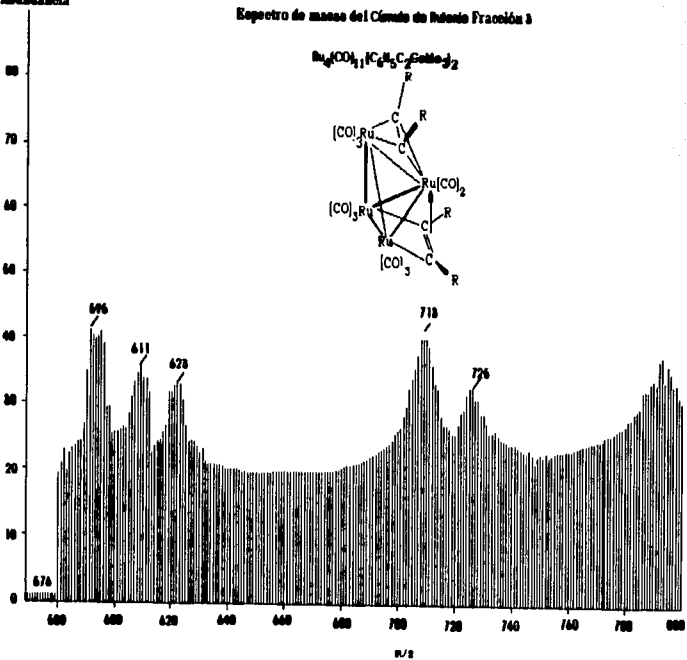
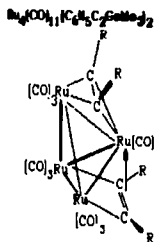
% Abundancia

Espectro de masas del Clúster de Rubenos Fracción 3



% Abundancia

Espectro de masas del Carburo de Rubidio Fracción 3





### Discusión:

De acuerdo con los resultados experimentales junto con las propiedades físicas como son su color y su punto de fusión proponemos que el cúmulo obtenido es el  $Ru_4(CO)_{11}(C_6H_5C_2GeMe_3)_2$  el cual tiene una estructura *closo*  $Ru_4C_2$  ( $\mu^4-\eta_2$ ).

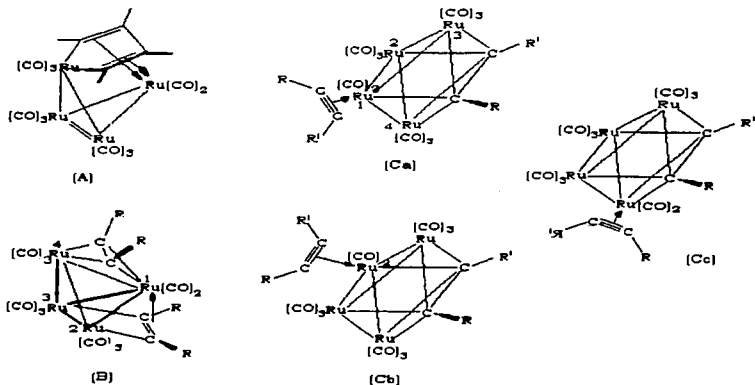
Se sabe de la literatura que los cúmulos trinucleares de rutenio son amarillos, mientras que aquellos basados en cúmulos tetranucleares son negros-morados o café rojizos<sup>(7,3)</sup>. Nuestro compuesto resultado de coloración rojo quemado, este color también lo presentan los compuestos  $FeRu_3(CO)_{12}(C_6H_5C_2C_6H_5)$ ,  $FeRu_3(CO)_{12}(C_6H_5C_2Me)$  y  $FeRu_3(CO)_{12}(MeC_2Me)$ <sup>(7,4)</sup> junto con sus respectivos isómeros. Estos compuestos presentan la misma estructura que la propuesta para nuestro compuesto.

La literatura propone las siguientes estructuras (fig. 3.7) para los compuestos del tipo  $Ru_nC_2$  <sup>(7,3)</sup> ya que estos junto con sus análogos de osmio no se han caracterizado estructuralmente. No obstante, los análogos cúmulos de hierro<sup>(7,5)</sup> como son :  $Fe_4(CO)_{11}(RC_2R')_2$  [R = H, R' = Me, ó R = H, R' = Et y R = R' = Me] ya se conocen estructuralmente, los cuales a diferencia de los cúmulos de Os y Ru presentan ligantes carbonilo puente.

Analizando la estructura B, vemos que los fragmentos acetilénicos funcionan como un olefina coordinada. Para uno de los fragmentos acetilénicos se tiene la formación de dos enlaces  $\sigma$  con dos átomos de Ru (Ru(2) y Ru(3)) junto con un enlace  $\pi$  donando  $2e^-$  al átomo de Ru(1). Esto implica que el alquino funciona como un ligante donador de  $4e^-$  cumpliendo las reglas de la PSEPT (Polyhedral Skeleton Electron Pair Theory)<sup>(15)</sup>. Por otro lado, el otro fragmento acetilénico se une a los átomos de Ru(1) y Ru(4) mediante un enlace céntrico tipo  $\mu^4$ <sup>(17,6)</sup>, es decir, hay una donación de dos electrones  $\pi$  a los átomos de Ru(1) y Ru(4) mediante un enlace deslocalizado.

\* El enlace tipo  $\mu$  es definido como la interacción por traslape directo de un orbital  $\sigma$  de un metal con un orbital  $\pi$  que tiene un electrón donante de un hidrocarburo insaturado. El orbital metálico es perpendicular al plano nodal del orbital  $\pi$ .

Fig. 3.7 Posibles Estructuras para el Cómulo  $Ru_4(CO)_{11}(C_2H_5C_2GeMe_3)_2$



Cada uno de los átomos de Ru(1) y Ru(4) están unidos a 8 grupos los cuales son : 3 carbonilos terminales, un enlace olefínico, y 3 enlaces metal-metal para el átomo de Ru(4), esto nos da un configuración de  $18e^-$ , mientras que el átomo de Ru(1) se encuentra unido a dos moléculas de alquino, una de ellas mediante un enlace tipo  $\mu$  y la otra mediante un enlace  $\pi$ , donándose un total de  $3e^-$  a este átomo de Ru; además tenemos 2 grupos carbonilos y 3 enlaces metal-metal. De lo anterior la configuración de los átomos de Ru puede ser vista como una distorsión simétrica de un tetraedro de los átomos de Ru dando lugar a un arreglo de mariposa.



Por otro lado, las estructuras Ca, Cb, y Cc son caracterizadas por un cúmulo tetranuclear de átomos metálicos coordinados por 11 carbonilos y dos ligantes alquínicos. Todos los carbonilos son igualmente compartidos por los 4 átomos. El octaedro distorsionado es consistente con la regla PSEPT la cual predice una estructura *closo*  $M_4C_2$  con 6 vértices<sup>(71)</sup>.

En estas estructuras uno de los ligantes alquínicos es visto como un donador de 4e-al cúmulo, considerando a cada carbono alquínico con una hibridación  $sp^2$  formándose dos enlaces  $\sigma$  con los átomos de Ru(1) y Ru(2). Los 2 electrones remanentes del alquino puede considerarse que ocupan un orbital de enlace  $\pi$  entre los átomos de carbono, pero este par de electrones es igualmente compartido con 2 metales axiales Ru(3) y Ru(4) mediante un translate de los orbitales d, tal como la interacción que se había descrito (enlace tipo  $\mu$ ) para la estructura B. Por tanto, los átomos metálicos puede decirse que adoptan un arreglo de mariposa. Por otro lado tenemos que cada uno de los átomos metálicos se enlazan a 3 ligantes carbonílicos a excepción del átomo de Ru(1) el cual presenta dos grupos carbonilos y una molécula alquínica coordinada mediante un enlace  $\pi$  donando  $2e^-$  al cúmulo.

En la estructura A se tiene esencialmente el mismo arreglo del esqueleto  $Ru_4C_2$  que se presenta en la estructura B para uno de los fragmentos alquínicos teniendo una estructura tipo *closo* en forma de mariposa<sup>(72)</sup>.

Para nuestro compuesto, pensamos que la estructura que podría ser la más probable sería del tipo C, pues la rápida fragmentación de una de las moléculas del alquino al no observar 109 unidades, se cree que se debe a la débil unión que se establece entre la molécula de MP-1 formando un enlace  $\pi$  con el cúmulo. Por otro lado con respecto a la estructura tipo B no podemos decir con seguridad que no la presentará ya que en el espectro de masas no se observan picos de iones moleculares después de una masa de 402 m/z y no es sino hasta 511 que se vuelven a observar señales en el espectro con lo cual no podemos decir que se forme el ión  $M_4C_2^+$  que es característico de compuestos con esta estructura<sup>(72)</sup>.

Recientes estudios de alquinos sustituidos enlazados  $\mu_x-\eta^2$  ( $x = 1-4$ ) reveló que el enlace  $C=C$  se alargaba de 1.2Å que es el estándar para un triple enlace a 1.35Å cuando se complejaba con 2 ó 3 átomos metálicos y se iba hasta 1.46 Å cuando se complejaba con 4 átomos metálicos. El promedio de 1.46Å de longitud de enlace es 0.14Å más grande que el doble enlace  $C=C$  normal y únicamente 0.28Å más corto que el enlace sencillo C-C. Esto

implica que la contribución del orbital p a la hibridación para los átomos de carbono acetilénico se incrementa con x; por ejemplo el enlace C=C del fenilacetileno se incrementa de 1.459Å para el tipo de enlace  $\mu_2-\eta^2$  a 1.503Å para  $\mu_4-\eta^2$ .

Cabe mencionar que la formación de complejos tetranucleares a partir de precursores más simples es común en la química de cúmulos y generalmente es debida a la condensación de los fragmentos  $M_n(\text{CO})_m$  con  $n = 1$  ó  $2$  ó a la presencia de algunos hidruros tales como  $[M_4(\text{CO})_{13}\text{H}]^-$  los cuales muestran una estructura de mariposa. Sin embargo, se cree que el aumento en la nuclearidad en la reacción del cúmulo de trirutenio se debió al tiempo de reacción y a la cantidad de catalizador empleada, pues si bien para otro tipo de reacciones que involucran este catalizador la cantidad que emplean es mínima en comparación con la que nosotros usamos. Es claro que esta cantidad se empleó porque la reacción no se llevaba a cabo. Si se colocaba la misma cantidad de catalizador pero con menos tiempo de reacción la producción de los compuestos era tan baja que no se podían separar por cromatografía. Por otro lado, si la cantidad de catalizador era menor y el tiempo de reacción el mismo, sucedía lo mismo que en el caso anterior, pues los productos apenas si se formaban. Si se dejaban a mayor tiempo de reacción con la misma cantidad de catalizador la producción de productos era mayor pues en la placa cromatográfica se veían más definidos los colores de los productos, no obstante se observaba que se formaban más productos lo que volvía imposible la separación de los productos por cromatografía. Un aspecto similar se encontró de la literatura cuando se hacía reaccionar  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  con fosfinas<sup>(57)</sup> ya que la cantidad de catalizador que se requería era mayor que cuando se usaban sus homólogos de Ru, observándose la fragmentación del cúmulo y obteniéndose muy bajos rendimientos. Por último mencionaremos que los resultados que se obtuvieron están completamente de acuerdo con la literatura, pues muchos estudios de la reacción de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  con hidrocarburos insaturados<sup>(77)(78)</sup> han mostrado que cuando la reacción se efectúa con:

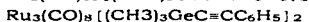
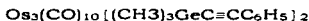
- a) Dienos y alquinos internos conteniendo átomos de hidrógeno adyacentes al enlace múltiple se obtienen isómeros del tipo  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{R}=\text{C}=\text{CRR}')$  y  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{12}(\text{RCCR}'\text{CR}'')$  como productos principales.
- b) Dienos y alquinos internos sin átomos  $\alpha$ -H dan compuestos isoestructurales como  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{LH})_2$  (L = dieno) y  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{L}_2$  (L = alquino), además con complejos alquino se forma  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{L}$ .

### III.- CONCLUSIONES

- Se sintetizaron los compuestos :

$(\text{CH}_3)_3\text{GeC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  y  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  los cuales fueron utilizados como materias primas. El primer compuesto se sintetizó por un nuevo método, el cual no resultó ser bueno debido a las impurezas con las cuales se obtiene. El segundo compuesto es ampliamente documentado en la literatura y nuestros resultados están de acuerdo con los que se reportan.

- Se prepararon 3 nuevos compuestos :



Estos permitieron concluir lo siguiente :

1.- La reactividad del Ge frente a alquinos es baja dando productos en bajo rendimiento provocado por la debilidad del enlace C-Ge comparado con la alta estabilidad del enlace C-C.

2.- La tendencia a conservar la trinuclearidad del cúmulo fue mayor para el osmio que para el rutenio.

3.- No se observó la presencia de grupos carbonilo puente en los cúmulos de Os y Ru haciendo énfasis en el hecho de que los carbonilos de rutenio generalmente dan origen a compuestos con grupos carbonilo tipo puente a pesar de que estos no están presentes en la estructura original. Esto se debió a la presencia de los grupos voluminosos de la MP-1 teniéndose impedimento estérico al efectuarse la reacción.

4.- A pesar de que el rutenio y el osmio forman cúmulos con tres átomos metálicos, estos presentan diferente conducta química. La fuerza del enlace metal-metal se incrementa con el incremento del peso atómico.

5.- El método de activación con el radical frente a alquinos, resultó poco efectivo en el aspecto cinético, pues a pesar de que se obtuvieron cúmulos de rutenio disustituídos y compuestos de más alta nuclearidad,

observándose una mayor reactividad del rutenio con respecto al osmio, el tiempo de reacción para el rutenio fue mayor.

Estas conclusiones están de acuerdo con otros resultados experimentales reportados en la literatura. Sin embargo, no podemos decir, lo mismo con respecto al método de activación con el radical, ya que en la literatura solo se encontraron reacciones con fosfinas o isonitrilos empleando el radical como catalizador. Por tanto, se necesitan más estudios en ésta área para poder conocer mejor el funcionamiento del catalizador en las reacciones con alquinos.

La química de este tipo de cúmulos mixtos apenas está siendo explorada y se tiene planeado continuar con la investigación.

#### IV.- REFERENCIAS

- 1.- Flores P. *Avance y Perspectiva*. Vol. 5. pág 75-90. 1990.
- 2.- Flores P. *Avance y Perspectiva*. Vol. 9. Pág. 225-228.1990.
- 3.- Sosa Fernández P. *Estudio sobre las características de enlace de sistemas de Os(II) y Os (IV) en presencia de fosfinas terciarias*. Tesis de Maestría en Química. Fac. Quim. UNAM. 1988.
- 4.- Cotton A. *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa. México. 1993. pág. 632-809.
- 5.- Zuno Francisco. *Tesis de Doctorado en proceso*. CINVESTAV. 1996.
- 6.- B.F.G Johnson, et al; *Adv. in Inorg. Chem. and Rad.*, Vol.24. pág. 225-349.1981.
- 7.- Barshall W. George, et al; *J. Chem. Ed.* Vol. 63. pág. 189-191.1986.
- 8.- Vazquez Perez Alfonso. *Reactividad de algunos derivados acetilénicos de cúmulos de osmio hacia halogenuros de fenilmercurio*. Tesis de Licenciatura en Química. Fac. de Quim. UNAM. 1987.
- 9.- Muetterties et. al. *Chem. Rev.*, Vol. 79. No. 2. pág. 91-137.1970.
- 10.- Muetterties E. L. *Science*. Vol. 196. pág. 839-848. 1977.
- 11.- Rosales Hoz Ma. de Jesús. *Escuela de Primavera 1992. Química CINVESTAV*, pág. 115-118. 1992.
- 12.- Edward A. *100 years of metal carbonyls*.
- 13.- Yamamoto A. *Organotransition Metal Chemistry Fundamentals concepts and applications*. John Wiley, N.Y. 1986. 322 pág.
- 14.- Aime Silvio, et. al. *J. Organ. Chem.* Vol. 244. pág. C-43-C49. 1983.
- 15.- Sappa E., et al; *Chem. Rev.* Vol. 83. No. 3. pág. 203.1983.
- 16.- Bechmann M. *Organometallics 2. Complexes with transition metal-carbon  $\pi$ -Bonds*. Oxford Science Publications.1993. 91 pág.
- 17.- Raithby P.R. et. al. *Adv. in Inorg. Chem. and Rad.* Vol. 29. 1985.
- 18.- Academia Mexicana de Química y Depto. de Química. CINVESTAV. *La Química de Cúmulos y la Organometalica*. México D.F. pág. 5-13. 1994.
- 19.- Bechmann M. *Organometallics 1. Complexes with transition metal-carbon  $\pi$ -Bonds*. Oxford Science Publications.1993. 92 pág.
- 20.- Claus D. Allen, et al; *Organometallics*. Vol. 3. pág. 219-623. 1984.
- 21.- Aime S., et al; *Inorg. Chem.* Vol.23. pág. 4004-4010. 1986.

- 22.- Hoffman M. David, et al; *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 104. pág. 3858-3875. 1982.
- 23.- Halet J. F. *Coord. Chem. Rev.* Vol. 143. pág. 637-678.1995.
- 24.- Johnson B. F. G., et al; *Chem. Comm.* pág. 861-862.1968.
- 25.- Bruce I. Michael, et al; *J. Organometallic Chem.* Vol. 287. pág. 127-131. 1985.
- 26.- Jackson Gregory, et al; *J. Organometallic Chem.* Vol. 88. pág. C17-C20. 1975.
- 27.- Bruce I. Michael, et al; *J. Organometallic Chem.* Vol. 247. pág. 321-343.1983.
- 28.- Bruce I. Michael, et al; *Coord. Chem. Rev.* Vol. 76. pág.1-43.1987.
- 29.- Shiver F., et al; *Comprehensive Organometallic Chemistry.* Vol. 2 y 7. Pergamon Deward. 1995.
- 30.- Cetini G., et al; *J. Organometallic Chem.* Vol.17. pág. 437-443.1969.
- 31.- Gambino O., et al; *J. Organometallic Chem.* Vol.20. pág. 195-199. 1969.
- 32.- Chen Lezhan, et al; *Coord. Chem. Rev.* Vol. 143. pág. 265-295. 1995.
- 33.- Burke R. Michael. *Organometallics.* Vol. 13. pág. 2109-2111.1994.
- 34.- Davidsohn E. Wenzel, et al; *Chem. Rev.* Vol. 67. pág. 73-92.1967.
- 35.- Glockling Frank. *The Chemistry of Germanium.* Academic. Press. N.Y. 1969.199 pág.
- 36.- Knox S. A. R., et al; *J. Chem. Soc. (A).* pág. 2874-2880. 1971.
- 37.- Stanghellini L., et al; *Inorg. Chem.* Vol. 29. pág. 2047-2052. 1990.
- 38.- Silverstein, et al; *Spectrometria Identification of Organic Compounds.* Sed. John Wiley. N.Y. 1991. pág. 17-211.
- 39.- Ameen J. G., et al; *J. Chem. Ed.* Vol. 48. pág. 372-375. 1971.
- 40.- Martin J. *Adv. in Inorg. Chem. and Rad.* Vol. 28. pág. 1-22. 1984.
- 41.- Farfan N. *Avance y Perspectiva.* Vol. 9. Oct.-Dic. pág. 213- 218. 1990.
- 42.- Perrin D.D. and Arwarego. *Purification of Laboratory Chemical.* 3ed. Pergamon Press. N.Y. 1984. pág. 45-48.
- 43.- Shriver D. F. *The manipulation of air sensitive Compounds.* PublicationJohn-Wiley (Wiley-Interscience. N.Y. 1986. pág. 121-161.
- 44.- Bruce I. Michael. *Inorg. Syntesis.* Vol. 26. pág. 271-293. 1989.

- 45.-Drake R.S., et al; *Synthesis of activated clusters of*  
 $[M_3(CO)_12]$ . University Chemical Laboratory. Cambridge.  
 1988. pág. 234-237.
- 46.- Bruce I. Michael. *J. Organometallic Chem.* Vol. 235. pág. 83.1982.
- 47.- Eish J.J., et al; *J. Organic Chem.* Vol. 36. pág. 3520. 1971.
- 48.- Miller Bryan R., et al; *J. Organometallic Chem.* Vol. 43. No. 23.  
 pág 4424-4428. 1978.
- 49.- Harrison P. G. *Organometallic Compounds of Germanium Tin and  
 Lead.* Chapman and Hall. Chemistry Sourcebooks. N.Y.  
 1985. 218 pág.
- 50.- Adv. in Chem. Series. *Azeotropic Data III.* American Chem. Soc.  
 1973. pág. 1491.
- 51.- Pouchert C. J., et al; *The Aldrich Library of NMR Spectra.* 2Ed.  
 Vol.1. Aldrich Chemical Company. 1988.
- 52.- J. S. Michael, et al; *J. Chem. Soc. Dalton.* pág. 2004-2009.1977.
- 53.- Pouchert C. J., et al; *The Aldrich Library of IR Spectra.* 2Ed.  
 Aldrich Chemical Company. 1981.
- 54.- Nathan P. J. *Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno.*  
 CINVESTAV. 1973. 73 pág.
- 55.- Zeil Werner, et. al. *Disc. Faraday Soc.* Vol.47-48. pág. 149-156. 1960.
- 56.- Burgess Kevin. *Polyhedron* Vol. 3. No. 11. pág. 1175-123. 1984.
- 57.-Bruce I. Michael. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* pág. 442-444. 1982.
- 58.- Johnson B. F. G. *J Organometallic Chem.* Vol. 145. pág. C4. 1978.
- 59.- Johnson B. F. G. *J. Chem. Soc Dalton Trans.* pág. 407-412. 1981.
- 60.- Burgess Kevin. *J. Chem. Soc Dalton Trans.* pág. 2085-2094. 1982.
- 61.- Deeming J. Anthony, et al; *J. Chem. Soc. Dalton.* pág. 1614-1620. 1975.
- 62.- Pierpont G. Cortland *Inorg. Chem.* Vol. 16. No. 3. pág. 636-639. 1977.
- 63.- Gallop A. Mark, et al; *J. Organometallic Chem.* Vol. 386 pág. 121-137.  
 1990.
- 64.- Jackson Gregory W., et al; *J. Organometallic Chem.* Vol.187.  
 pág. C27- C30.1975.
- 65.- Tachikawa Mamoru, et al; *J. Organ. Chem.* Vol. 80. pág. C53-C55.  
 1974.
- 66.- Tachikawa Mamoru, et. al. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol.26. pág. 7172-7174.  
 1975.
- 67.- *J Organometallic Chem.* Vol. 124. pág. C19.1977.
- 68.- Bruce I. Michael. *Coord. Chem. Rev.* Vol. 76. pág. 1-43. 1987.

- 69.- Knox G. R. *Organometallic Compounds of Ruthenium and Osmio*. Chapman and Hall. Chemistry Sourcebooks. London. 1985.
- 70.- Housecroft Catherin E., et al; *J. Organic Chem.* pág. 139-149. 1988.
- 71.- Ferrari R. P., et al; *J. Chem. Soc.* Pág. 1998-2001. 1972.
- 72.- Johnson F. G. B. et. al. *J. Organometallic Chem.* Vol. 91. pág. C13-C16. 1975.
- 73.- Canty J. Alan, et al; *J. Chem. Soc. Dalton.* pág. 2056-2058. 1973.
- 74.- Fox R. Joseph, et al; *Inorg. Chem.* Vol. 20. pág. 3230-3237. 1981.
- 75.- Sappa Enrico. *J. Chem. Soc. Dalton.* 1 pág. 419-423. 1978.
- 76.- Dahl F. Lawrence. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 84. 1962. pág. 2450-2457. pág. 247-252.
- 77.- Johnson F.G.B., et al; *J. Organometallic Chem.* Vol. 233. pág. 247-252. 1982.
- 78.- Barner-Thorsen Claudia. *Inorg. Chem.* Vol. 20. pág. 1592-1597. 1981.