



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

00550
4

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUIMICAS

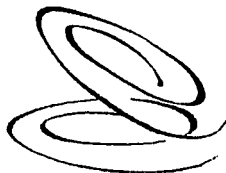
REACTIVIDAD DE DIBENZOTIOFENOS Y METILBENZOTIOFENOS
CON DODECACARBONILO DE TRIRUTENIO

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

ALEXANDER CHEHATA GOMEZ



Posgrado
Químicas

TUTOR: DR. JUVENTINO GARCIA A.

2003.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

A Alejandra
"la niña de mis ojos"

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo académico.

NOMBRE: Alexander Chebala

García

FECHA: 30 de Julio de 2003

FIRMA: Alexander
Chebala

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. Juventino por su tutoría y apoyo para la realización de este trabajo.

Agradezco a los miembros del jurado por su tiempo y observaciones realizadas a este trabajo.

A CONACYT y DGEP por la beca otorgada para realizar estos estudios.

A los habitantes del laboratorio 304 (Carolina y Alberto por su apoyo para culminar este trabajo).

A la Alfabetización del Colegio Madrid.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

1. Objetivos	1
2. Introducción	2
3. Hipótesis	5
4. Marco teórico	6
4.1 Reactividad de tiofenos.....	7
4.2 Reactividad de moléculas tiofénicas con sistemas polimetalicos	18
4.3 Reactividad de rutenio en fase heterogénea	25
5. Procedimiento experimental	28
6. Análisis de resultados	32
6.1 Reactividad con dibenzotiofeno	33
6.2 Reactividad con 3- metil benzotiofeno	43
6.3 Reactividad con 2- metil benzotiofeno	55
6.4 Reactividad de 4-MeDBT y 4,6-Me ₂ DBT	59
7. Conclusiones	60
8. Bibliografía	61
Apéndice 1	65
Apéndice 2	66
Apéndice 3	74
Apéndice 4	83

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla de abreviaturas

2-MeBT	2-metilbenzotiofeno
3-MeBT	3-metilbenzotiofeno
4-DBT	4-metilbenzotiofeno
4,6-MeDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
atm	atmósfera
BT	benzotiofeno
C	centígrados
COSY	experimento de correlación espectroscópica
Cp	(C ₅ H ₅)
Cp*	(C ₅ Me ₅)
DBT	dibenzotiofeno
d	doblete
dd	doblete dobleteado
Et	etilo (-C ₂ H ₅)
FAB	bombardeo de átomos rápidos
g	gramos
HDS	Hidrodesulfuración
HETCOR	experimento de correlación heteronuclear
hrs	horas
IE	Espectrometría de masas por ionización electrónica por introducción directa
in	pie
IR	Espectro de infrarrojo
J	constante de acoplamiento
lb	libra
m	señal de infrarrojo gruesa
Me	metilo (-CH ₃)
ml	mililitros
mmol	milimol
Ph	fenilo (-C ₆ H ₅)
ppm	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
s	señal de infrarrojo fina
S	singlete
td	triplete dobleteado
triphos	(CH ₃ C(CH ₃ PPH ₂) ₃)
vs	señal de infrarrojo muy fina
δ	desplazamiento químico
η	hapticidad
μ	puente
σ	enlace sigma
π	enlace pi

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. Objetivos

- ❖ Estudiar la reactividad de tiofenos presentes en el petróleo, particularmente aquellos con bajos rendimientos en la reacción de hidrodesulfuración y que es necesario eliminar para cumplir con las normas ecológicas para gasolinas.
- ❖ Estudiar la reacción de HDS utilizando compuestos que presente enlaces metálicos (cúmulo), como un modelo de los catalizadores empleados en la industrial.
- ❖ Estudiar la reactividad del $[Ru_3(CO)_{12}]$ con dibenzotiofeno y metilbenzotiofenos (2-MeBT y 3-MeBT).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PAGINACIÓN DISCONTINUA

2. Introducción

El petróleo es una mezcla compleja de una gran cantidad de compuestos, entre ellos existe una pequeña cantidad de especies azufradas, sin embargo la presencia de este tipo de compuestos disminuye la calidad del crudo. La reacción por medio de la cual se elimina el azufre del petróleo se conoce como reacción de hidrodesulfuración (HDS) (reacción 1).



Reacción 1. Reacción de hidrodesulfuración.

Millones de barriles de petróleo son sometidos a este proceso diariamente, para eliminar las moléculas azufradas de los combustibles, de lo contrario al ser quemados generan óxidos de azufre (SO_2 y SO_3), que en la atmósfera reaccionan con el agua dando lugar a la lluvia ácida. Otra razón importante para llevar a cabo esta reacción, es evitar el envenenamiento de los catalizadores metálicos utilizados en la industria petroquímica en la reformación del petróleo.

Uno de los factores importantes para establecer el precio de una mezcla de crudo es el contenido de compuestos azufrados en ésta, en particular el crudo Maya (uno de los tipos de crudo que produce México) tiene una elevada cantidad de azufre. En la medida en que mejoren los procesos de HDS, el petróleo mexicano podrá cotizarse a mejor precio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las especificaciones para las gasolinas en Europa y Estados Unidos de América han disminuido las cantidades de azufre permitidas a menos de 0.4% a partir del 2000¹, lo cual ha hecho necesario el desarrollo de nuevas tecnologías.

El contenido de azufre de las gasolinas utilizadas actualmente en el Zona Metropolitana del Valle de México es de 390 y 220 ppm para las gasolinas Magna y Premium respectivamente. Sin embargo, el nuevo programa del gobierno, para el mejoramiento de la calidad del aire del Valle de México plantea que a partir del 2006 se comercialice la gasolina Premium con 50 ppm y la Magna con 300 ppm. Para poder cumplir con dichos requerimientos, PEMEX (Petróleos Mexicanos) deberá elaborar nuevas gasolinas, para lo cual requiere una inversión de tres mil millones de dolares².

En la industria, la reacción de HDS se lleva a cabo utilizando un catalizador formado por una mezcla de sulfuros de Co o Ni y Mo soportados en alúmina a una temperatura de 300-410°C y 200 atm. de H₂. Aunque se conocen otros metales que tienen una mejor actividad como catalizadores (Ru, Os, Rh e Ir), no se utilizan debido a su alto precio¹. En las condiciones empleadas en esta reacción, la mayor parte de los compuestos organoazufrados aromáticos como son el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados alquílicos tienen un bajo rendimiento³. Es por eso que el estudio de la reactividad de estas moléculas se ha desarrollado de manera importante en los últimos años.

El desarrollo de nuevos catalizadores se ha establecido desde distintas perspectivas, como son: la caracterización de intermediarios en las condiciones de un reactor industrial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

estudios de las interacciones de tiofenos en superficies metálicas, o el modelaje en fase homogénea de las reacciones que ocurren en el reactor. Estas últimas aproximaciones, ha permitido realizar estudios de reactividad y proponer mecanismos de reacción. El rápido avance en esta área se debe a las diversas técnicas espectroscópicas con las que se cuenta.

Diversos estudios en fase homogénea han permitido establecer la importancia de la presencia de más de un centro metálico en la reacción de HDS. El presente trabajo de tesis intenta contribuir el modelaje de la reacción, al estudiar la reactividad de los tiofenos en presencia de un cúmulo metálico, conteniendo uno de los metales activos en HDS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. Hipótesis

El sistema $[Ru_3(CO)_{12}]$ reaccionará con el DBT y metil benzotiofenos (2-MeBT y 3-MeBT) eliminado el azufre, como ocurrió con el BT⁴; todos estos tiofenos presentan bajos rendimientos en la reacción industrial de HDS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. Marco teórico

El petróleo crudo en general contiene una gran variedad de compuestos azufrados⁵ como podrían ser los tioles (RSH), tioéteres (RSR') y disulfuros (RSSR'). A todos estos compuestos se les elimina el azufre con muy buenos rendimientos en el proceso industrial de HDS. Sin embargo, la efectividad del catalizador disminuye para los heterociclos que son estabilizados por un anillo aromático, como son el tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofenos (DBT) (figura 1) y sus derivados metílicos donde la hidrodesulfuración es aun menor⁶. Estos resultados, han hecho de los tiofenos la materia prima de gran cantidad de estudios del mecanismo de la reacción. En la búsqueda por aumentar el rendimiento de HDS con estos compuestos, se han utilizado diversos metales. Algunos de estos sistemas, relevantes para el presente trabajo de tesis se presentan en las siguientes secciones.

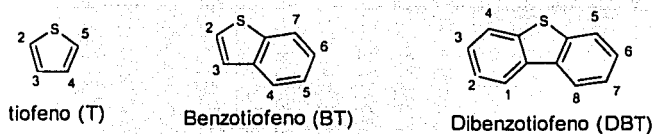


Figura 1. Algunas de las moléculas azufradas aromáticas presentes en el petróleo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1. Reactividad de los tiofenos

4.1.1 Modos de coordinación de tiofenos

Los catalizadores utilizados en la reacción de HDS resultan fundamentales en el rendimiento de la reacción, el catalizador que se utiliza en la industria consiste en una mezcla de sulfuros de Mo y Co o Ni. La forma en que el centro metálico interactúa con la molécula tiofénica no es clara, de tal manera que ha sido necesario estudiar los tipos de coordinación de los tiofenos. Se han encontrado diversas formas en las que se enlazan los tiofenos con los metales⁷. Algunas de estos modos de coordinación son: para el tiofeno a través del azufre ($\eta^1(S)$), a dos carbonos (η^2), a cuatro carbonos (η^4) o a todo el anillo (η^5). El BT se coordina ($\eta^1(S)$), a los carbonos (C_2-C_3) (η^2), a cuatro carbonos (C_3-C_7) del anillo bencénico (η^4)⁸ o a todo el anillo bencénico (η^6). El DBT se coordina al azufre ($\eta^1(S)$) a cuatro carbonos (η^4)⁸ del anillo bencénico, o a los 6 carbonos de anillo bencénico (η^6) (figura 2).

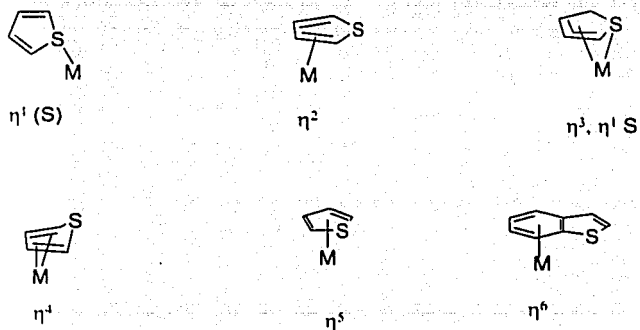


Figura 2. Algunas formas de coordinación para moléculas tiofénicas

Diversos estudios han demostrado que la coordinación $\eta^1(S)$ a tiofenos es muy débil y en la mayoría de los complejos no se detecta ó no ocurre. Sin embargo, cuando se presenta este tipo de enlace se ha propuesto como una forma efectiva de activar la molécula tiofénica⁹. Se ha visto que la tendencia de formar este tipo de enlaces entre cationes metálicos y moléculas tiofénicas es $T < BT < DBT$, y la presencia de sustituyentes metílicos (electrodonadores) aumenta la reactividad¹⁰.

En forma general, se ha visto que en sistemas arénicos la tendencia a coordinarse del tiofeno aumenta a medida que aumenta la presencia de sustituyentes electrodonadores en la molécula. En estudios de desplazamiento con el sistema $[CpRu(\eta^5-T)^+]$ ¹¹ se observa que la presencia de sustituyentes metilo favorece el desplazamiento del tiofeno por los metiltiofenos. Sin embargo, estos son desplazados por BT y DBT formándose los correspondientes complejos $[CpRu(\eta^6-BT)^+]$ y $[CpRu(\eta^6-DBT)^+]$. La preferencia de la coordinación η^6 sobre la η^5 se debe a la mayor afinidad del ión metálico por un mejor grupo electro donador.

Todos estos estudios de las formas de coordinación de los tiofenos han sido fundamentales para el entendimiento del mecanismo de reacción en fase heterogénea, aunque varias de estas formas de coordinación han sido detectadas en fase homogénea.¹²

El estudio de las reacciones de HDS para tiofenos se pueden dividir en dos perspectivas distintas de aproximación: la hidrogenación y la hidrogenólisis (figura 3).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

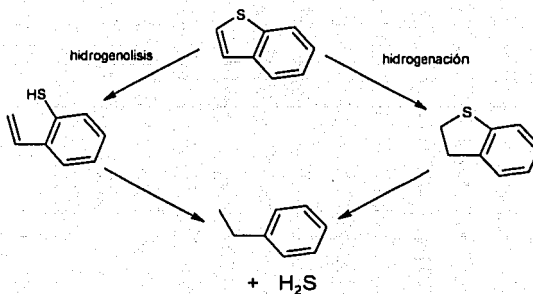


Figura 3. Propuesta mecanística en la reacción de HDS del BT.

4.1.2 Hidrogenación de tiofenos:

Como ya se mencionó, los tioeteres son compuestos que se hidrodesulfuran con muy buenos resultados en las condiciones de reacción utilizadas en la industria. El método de la hidrogenación de tiofenos consiste en formar un tioeter al hidrogenar el tiofeno correspondiente con H₂(g), y una vez formado este, se elimina el azufre.

En estudios de hidrogenación del BT se ha obtenido un ciclo catalítico¹³, el cual es regioselectivo (C₂-C₃), y con base en estudios cinéticos, de marcaje isotópico y distintas técnicas de análisis ha sido posible proponer un mecanismo (figura 4).

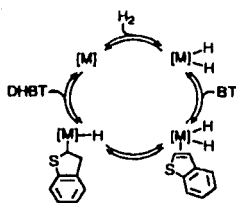


Figura 4. Propuesta mecanística del ciclo catalítico para la hidrogenación del BT.

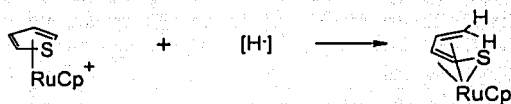
El BT ha sido el tiofeno más fácil de hidrogenar catalíticamente¹⁴, se cree que esto se debe al mayor carácter olefínico del enlace C₂-C₃ con respecto al del tiofeno. Para el tiofeno sólo se conoce un sistema catalítico¹⁵. Se cree que esto se debe a que el producto formado, el tetrahidrotiofeno, resulta ser muy buen donador σ y por lo tanto muy difícil de desplazar por una nueva molécula de T. Por otra parte no ha sido posible hidrogenar el DBT y esto se cree se debe al fuerte carácter aromático de dicha molécula.

4.1.3 Hidrogenólisis de tiofenos:

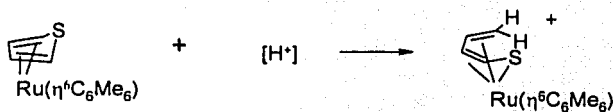
Por medio de este mecanismo se propone como un primer paso la escisión de uno de los enlaces C-S, dando lugar a un tiol el cual posteriormente se puede hidrosulfurar fácilmente (figura 3).

La apertura del anillo se puede conseguir de distintas maneras, las principales son la adición de nucleófilos o electrófilos que se coordinan a los anillos, o mediante la adición de metales ricos en electrones.

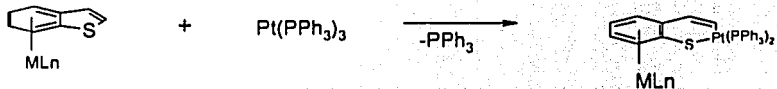
Se ha visto que si se coordina un catión metálico η^5 al tiofeno, el metal retira densidad electrónica del tiofeno, haciendo a este susceptible al ataque de nucleófilos (reacción 2)¹⁶. Sin embargo, también se conoce que otra forma de obtener un butadien tiolato puede ser mediante el ataque de un electrófilo (reacción 3)¹⁷. La coordinación η^5 que se suele observar en el tiofeno, no se presenta con BT y DBT ya que dichas moléculas se coordinan η^6 como ya se mencionó anteriormente. Un ejemplo de este tipo de coordinación se observa en el $(\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\eta^6\text{BT})^{2+}$, donde se observa que un fragmento metálico electrotractor se coordina η^6 , el cual en presencia de un fragmento metálico rico en electrones forma un tiometalaciclo (reacción 4). El fragmento metálico electrotractor modifica la reactividad del tiofeno, a este cambio de reactividad se le llama "activación remota". La activación aumenta a medida que el centro metálico es más electrotractor ($\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)^{2+}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, FeCp^+ , $\text{RuCp}^+ \gg \text{Cr}(\text{CO})_3$).¹⁸



Reacción 2. Ataque nucleofílico a un tiofeno coordinado η^5 .¹⁶



Reacción 3. Ataque electrofílico a un tiofeno coordinado η^5 .¹⁷



Reacción 4. Un electrotractor (metal coordinado η^6) modifica la reactividad del BT.¹⁸

4.1.4 Tiometalaciclos:

Los tiofenos reaccionan con centros metálicos ricos en electrones y con sitios de coordinación vacíos, formando como producto un tiometalacielo, que es el resultado de la inserción del centro metálico y la ruptura de un enlace C-S (reacción 5).



Reacción 5. Formación del tiometalacielo de tiofeno.

Una propuesta mecanística para la formación de los tiometalaciclos es la realizada por Jones, con el sistema $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}]$ y tiofeno donde se sugiere que la coordinación $\eta^1(\text{S})$ es previa a la formación del metalacielo (figura 5)¹⁹.

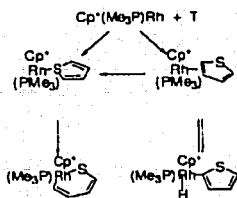


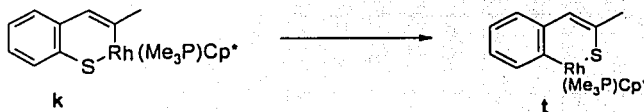
Figura 5. Propuesta mecanística en la formación de un tiometalacielo.

En la formación de los metalaciclos del tiofeno y dibenzotiofeno, la ruptura de cualquiera de los enlaces C-S da el mismo producto ya que la molécula es simétrica. Sin embargo,

existen dos posibilidades de inserción para el caso del BT, una es la escisión del C-S vinílico y la otra es la escisión del C-S arílico.

En la mayoría de los casos la inserción metálica ocurre en el enlace S-C vinílico, ya que ahí el impedimento estérico es menor. Hasta ahora, los únicos casos para el BT donde se ha observado una inserción en el C arílico son los reportados por Jones²⁰, Sweigart^{21, 22} y García²³ (figura 9).

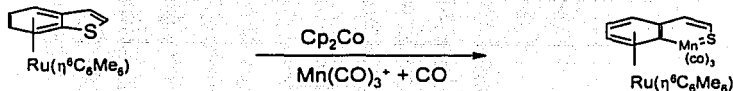
Se ha observado la inserción en el carbono aromático en el caso del 2-MeBT con el complejo $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}(\text{Ph})(\text{H})]$, donde se forma primero el metalaciclo por el lado vinílico (k) -producto cinético-, pero al calentar este producto es posible observar el isómero con la inserción en el carbono aromático (t) -producto termodinámico²⁰- (reacción 6). Para el mismo $[\text{Cp}^*(\text{Me}_3\text{P})\text{Rh}(\text{Ph})(\text{H})]$ con BT se obtiene la inserción en el C-S vinílico únicamente, por lo que la formación del 'metalaciclo arénico' es el resultado del impedimento estérico debido a la presencia de un sustituyente metilo en la posición 2.



Reacción 6. Isómeros de metalaciclo para el 2-MeBT, el compuesto k es producto cinético y el compuesto t es el producto termodinámico²⁰.

Otro sistema donde se ha observado la inserción en el S-C vinílico del BT (reacción 7) es para el $[(\eta^6\text{-BT})\text{Mn}(\text{CO})_3]$. Sin embargo, se considera que la reactividad del BT es

modificada por la coordinación del fragmento metálico, previo a la formación del metalaciclo²¹.



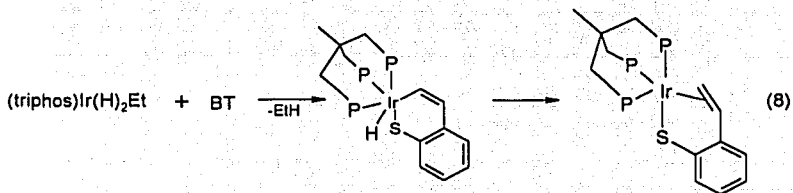
Reacción 7. Formación de un metalaciclo, insertándose el metal en el enlace S- C aromático.

Las estructuras de metalaciclos determinadas por difracción de rayos X muestran en algunos casos anillos de 6 miembros planos [Cp*(Me₃P)-Rh (η²-(C,S)-T)], mientras que el metalaciclo equivalente de 2,5-Me₂T [Cp*(Me₃P)-Rh (η²-(C,S)-2,5-Me₂T)] resulta no ser plano²⁴. Los cálculos de orbitales moleculares efectuados a estos compuestos, demuestran que esta situación no depende únicamente de factores electrónicos sino también de factores estéricos²⁵.

El factor electrónico es importante en la formación de metalaciclos, se ha observado en algunos casos que el producto que se forma depende del número de electrones en el centro metálico. Se ha observado que en especies de 16 electrones se tiene deslocalización π en el tiometalaciclo²⁶ (reacción 8), mientras que en especies de 18 electrones no se observa deslocalización, presentándose una estructura diénica (reacción 6).

En algunos casos se ha observado que los tiometalaciclos de especies de 16 electrones resultan intermediarios para la formación de otros productos como son los obtenidos en el

grupo de Bianchini, donde la presencia de hidruros favorece la formación de tiolatos (reacción 8)²⁶.



Reacción 8. Formación de tiolatos.

La reactividad de algunas especies con 14 electrones es diferente a las especies con más electrones. Se han observado tiometalacilos que dimerizan²⁷, un ejemplo de este tipo de reacciones es el complejo $[\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^2(\text{C,S})\text{-T})]$ que se coordina π con otro fragmento Cp^*Co , sin embargo en RMN ^1H a 25°C se observa que ambos Cp^* son equivalentes, lo que indica un equilibrio dinámico. Este tipo de complejos se ha aislado para el caso de T, BT y DBT²⁸ (figura 6).

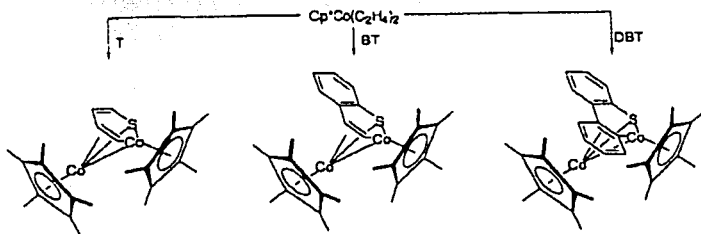


Figura 6. Complejos de Co, donde a temperatura ambiente ambos átomos metálicos resultan equivalentes.

Si bien al formarse un tiometalaciclo se ha escindido un enlace S-C, todavía falta otra etapa para lograr hidrodesulfurar la molécula. La escisión del enlace M-C del correspondiente metalaciclo puede conducir a la formación de un tiolato, los trabajos reportados en los cuales se logra ocurra esta segunda reacción son pocos, un ejemplo de los distintos sistemas que lo han logrado con diversos tiofenos son: para T^{29} , BT^{21} y DBT^{30} (figura 7).

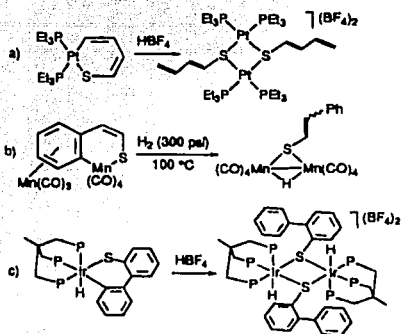


Figura 7. Tiolatos formados a partir de metalacilos.

Se ha estudiado la reactividad del sistema $[Pt(PEt_3)_3]$ con DBT formando uno de los primeros metalacilos para este tiofeno $[Pt(\eta^2(C,S)\text{-DBT})(PEt_3)_2]$ ³¹. Este metalaciclo en presencia de hidruros reacciona formando bifenilo, que es el producto orgánico de la HDS del DBT y $[Pt(SH)(H)(PEt_3)_2]$, el cual en presencia de ácidos forma H_2S (figura 8), de esta forma se obtienen los mismos productos que se obtienen en el proceso industrial. Resultados equivalentes se han obtenido para el BT y T^{29} . Este sistema se considera un buen modelo de lo que ocurre en fase heterogénea, ya que los catalizadores son fuentes de hidruros y también de hidrógenos ácidos

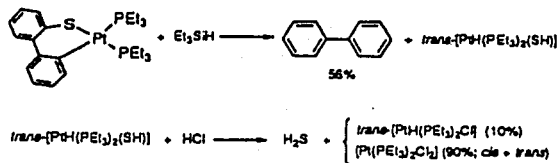
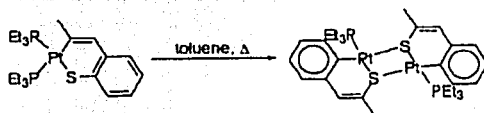


Figura 8. Hidrodesulfuración de tioplatinaciclos.

Ante los buenos rendimientos obtenidos con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ y el T, BT y DBT, se hicieron las reacciones con algunos de los derivados metílicos, el 2-MeBT reacciona con el complejo de platino formándose el tiometalaciclo insertándose el metal en el C-S vinílico. Sin embargo, el metalaciclo dimeriza de tal forma que el metal queda insertado entre el C-S alílico en lugar de la posición vinílica donde se encontraba inicialmente²³ (figura 9), los autores sugieren que el cambio de posición del metal se debe a cuestiones termodinámicas como lo sugirió Jones²⁰ previamente (reacción 6).

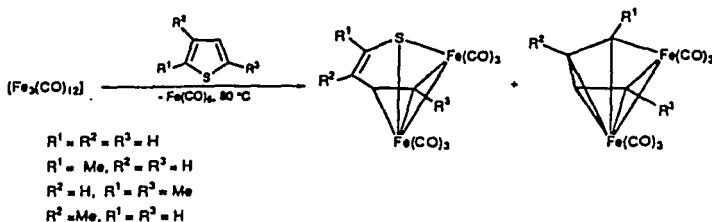
Figura 9. Dimerización del metalaciclo $[\text{Pt}(\eta^2(\text{C.S})\text{-2-MeBT})(\text{PEt}_3)_2]$.

4.2 Reactividad de moléculas tiofénicas con sistemas polimetálicos

Se ha observado que la presencia de más de un metal es muy importante en la ruptura del enlace M-C del metalacido, por esto se han estudiado sistemas con especies bimetalicas, heterometálicas y cúmulos. A continuación se presentan algunos estudios realizados con cúmulos.

4.2.1 Cúmulos

Uno de los primeros sistemas para modelar la reacción de HDS fue el usado a principios de los sesentas por el grupo de Stone que estudio la reactividad de moléculas tiofénicas y el $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^{32}$, posteriormente se han realizado otros estudios con éste sistema^{33,34}. En las pruebas realizadas con el tiofeno y sus derivados metílicos se formó un tioferrol $[\text{Fe}(\mu\text{-C}_4\text{HR}_3\text{S})(\text{CO})_6]$, el cual pierde el átomo de azufre dando lugar al ferrol correspondiente $[\text{Fe}(\mu\text{-C}_4\text{HR}_3)(\text{CO})_6]$ (reacción 9).



Reacción 9. Reactividad de cúmulo de hierro con tiofeno y metil tiofenos.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En fechas más recientes, el análogo derivado de benzotiofeno, el benzotioferrol $[\text{Fe}(\mu\text{-C}_8\text{H}_6\text{R}_2\text{S})(\text{CO})_6]$ también se pudo sintetizar, el cual reacciona en atmósfera de hidrógeno (500 lbf in^{-2}) a $175 \text{ }^\circ\text{C}$ dando lugar a etilbenceno, producto de la hidrodesulfuración y algunos otros compuestos (tiofenol y disulfuros)³⁴. Se buscó sintetizar el compuesto equivalente para el DBT, sin embargo este no ha sido reportado hasta la fecha.

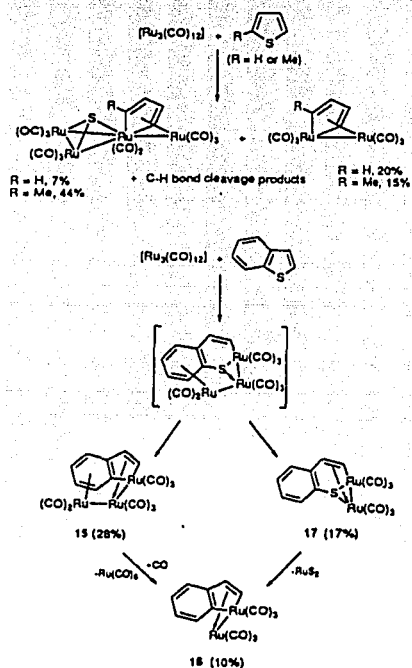
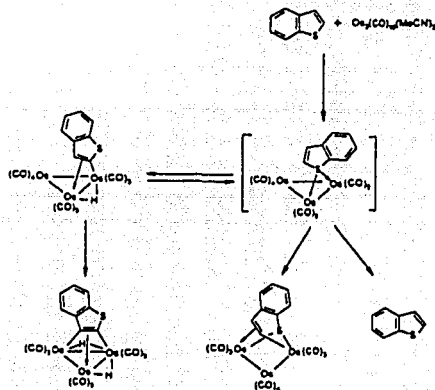


Figura 11. Reactividad del $[\text{Ru}_2(\text{CO})_{12}]$ con algunas moléculas tiofénicas

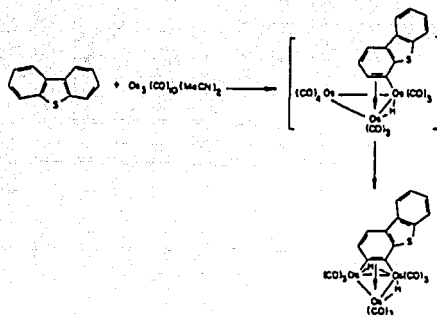
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al ser posible eliminar el azufre de las moléculas tiofénicas con el cúmulo de Fe, resulto interesante estudiar la reactividad del los otros dos metales de la familia (rutenio y osmio). El $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mostró seguir en buena medida la reactividad del $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ formando con el tiofeno y 2-MeT los correspondientes rutenocenos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{RS})(\text{CO})_6]$ y $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-C}_4\text{H}_3\text{R})(\text{CO})_{11}]$ ³⁵. Para el caso del BT, no solo se obtuvo el tiometalaciclo como ocurrió con el $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, sino que además se caracterizó un par de compuestos libres de azufre (figura 11)⁴. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos, no se ha reportado algún compuesto derivado del cúmulo de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con los compuestos que son más difíciles de hidrodesulfurar del petróleo como son el DBT, alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos.



Reacción 11. Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}(\text{MeCN})_2]$ y BT.

Arce y colaboradores han reportado la reactividad del cúmulo análogo de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos con los otros dos metales (hierro y rutenio), en este caso no reaccionó con ninguno de los tiofenos. Para aumentar la reactividad, se sintetizó un cúmulo que fuera más reactivo, al sustituir dos de los ligantes carbonilo por un par de ligantes más lábiles, en este caso acetonitrilo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]^{16}$, este compuesto reaccionó con el BT dando un par de productos de activación C-H y un producto de escisión del enlace C-S (reacción 11). Se probó la reactividad del cúmulo activado de osmio con DBT, sin embargo, en este caso solo se presentó la escisión del enlace C-H (reacción 12).



Reacción 12. Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}(\text{MeCN})_2]$ y DBT.

Otro caso informado de interacción entre tiofenos y cúmulos metálicos es el de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$. Para el DBT se observa una activación C-H $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_7\text{S})(\mu\text{-H})]$, para el 2,3-Me₂T ocurre una escisión del enlace C-S $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-2,5-Me}_2\text{T})]^{37}$, de igual forma para el BT se presenta la ruptura del enlace C-S vinílico $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-BT})]^{38}$ (figura 12). Hay que resaltar que al igual que ocurrió con el $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$, el $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ hizo posible la ruptura del enlace C-S para el BT, pero no para el caso del DBT donde únicamente se activó el enlace C-H.

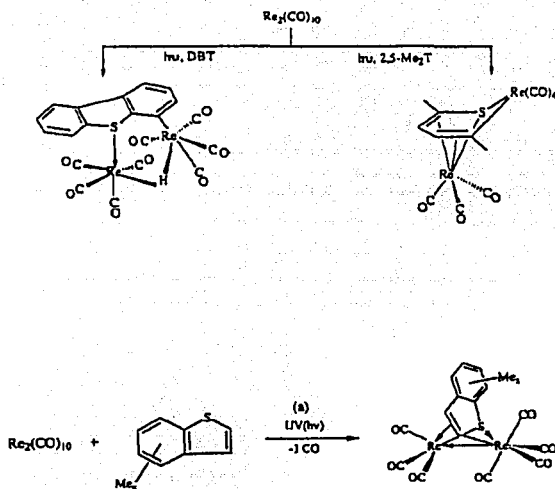
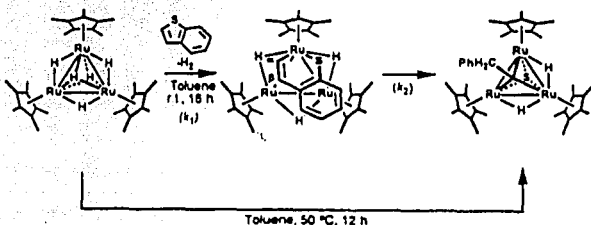


Figura 12. Reactividad de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ con diversos tiofenos

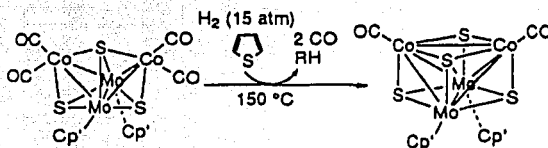
Uno de los cúmulos que ha dado los mejores resultados en la HDS de BT y DBT es el $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2]$, este compuesto ha dado como productos de desulfuración etilbenceno y bifenilo respectivamente³⁹. Para el caso del BT se ha observado la presencia de un tioruteniociclo, el cual forma un complejo μ_3 -sulfido- μ_3 -alquilidien (reacción 13), el cual en presencia de H_2 a 7.2 atm. y 7 días reacciona para dar etilbenceno. Para el caso de la reacción entre el DBT y este mismo cúmulo no se han encontrado intermediarios o complejo alguno, pero se ha detectado el producto de hidrodesulfuración, bifenilo. Se piensa que no sigue el mismo mecanismo debido al impedimento estérico.



Reacción 13. Reacción del $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2]$ y el BT.

Se ha estudiado la reactividad de los tiofenos con otros cúmulos. Entre los que han dado resultados interesantes como modelos para las reacciones de HDS son los llamados "Co/Mo/S". El cúmulo $[Cp^*_2Mo_2Co_2S_3(CO)_4]$ ha eliminado el azufre de tioles y tiofeno a 35°C, liberando hidrocarburos y reteniendo el átomo de azufre (reacción 14). Es importante destacar que al igual que ocurre en la industria, el hidrógeno utilizado en la hidrogenólisis está en fase gaseosa (H_2) y no forma parte del cúmulo, eliminar el azufre retenido por el

metal resulta ser el paso limitante en la velocidad de la reacción de la misma manera que ocurre en fase heterogénea⁴⁰.



Reacción 14. El cúmulo $[\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_3(\text{CO})_4]$ ha permitido hidrodesulfurar tioles y tiofeno a temperatura ambiente.

Estos sistemas han permitido al grupo de Curtis³⁹ proponer un mecanismo de cómo ocurre la reacción en fase heterogénea para el BT. En el primer paso se hidrogena el doble enlace vinílico ($\text{C}_2\text{-C}_3$), posteriormente ocurre una eliminación formándose el 2-vinil tiofenol para que finalmente ocurra la eliminación del hidrocarburo por medio de la homólisis de enlace S-C_{arilo} (figura 13). A pesar de la efectividad de este sistema con T y BT, no se ha reportado la HDS para el DBT.

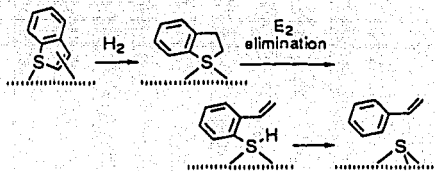


Figura 13. Propuesta mecanística para la HDS del BT.

4.3. Reactividad de rutenio en fase heterogénea

En este trabajo se ha mencionado que el estudio de la reacción de HDS se realiza a través de distintos modelos. Uno de los modelos consiste en estudios en fase homogénea. Sin embargo, también existe una gran variedad de estudios en fase heterogénea, donde básicamente se deposita el catalizador en un soporte sólido. Se ha estudiado el efecto de una gran cantidad de variables en los rendimientos de la reacción de HDS¹.

Se ha estudiado el efecto de distintos metales que se emplean como catalizadores y promotores en la reacción de HDS. En estudios de sulfuros metálicos para la reacción de HDS con DBT se ha visto que el RuS₂ ha resultado ser el sistema con el que se obtuvieron los mejores resultados (Figura 14)⁴¹. La efectividad de los sistemas con rutenio ha generado un estudio detallado de la reactividad de este metal, a continuación se presentan algunos estudios como ejemplos de los trabajos que se realizan en el área, sin que sea el objetivo de este trabajo hacer una revisión exhaustiva de estos trabajos.

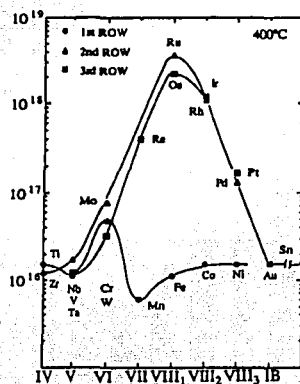


Figura 14. Comparación de la HDS para DBT de sulfuros metálicos depositados.

Existen numerosos estudios de la reacción de HDS con DBT catalizada por complejos de rutenio depositados en alúmina (tabla 1), se puede observar que distintos compuestos presentan actividad catalítica y selectividad en el producto. Los mejores resultados se obtienen en el caso del $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ (producto de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y NaOH) depositado en alúmina donde la conversión aumenta del 44% para el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a 71%⁴².

Catalizador	Conv. de DBT (%)	Conv. de DBT a BF (%)	Conv. de DBT a CHB (%)	Selectividad de BF (%)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Al}_2\text{O}_3$	44	38	6	86
$\text{Ru}_3\text{Cl}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$	29	23	6	80
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} \cdot 3\text{NaOH} / \text{Al}_2\text{O}_3$	71	67	4	95
$\text{Ru}_3\text{Cl}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$	15	14	1	95
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NaOH}$	43	40	3	94
$3\text{NaOH} / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	32	30	2	94

Tabla 1. HDS de DBT catalizado compuestos de rutenio depositados en alúmina.

Se han estudiado diversos catalizadores bimetalícos formados a partir de distintos sulfuros metálicos y se ha determinado un efecto sinérgico entre los metales participantes⁴³, aunque no hay un acuerdo en cuanto a la participación de cada uno de los metales, se sabe que la fuerza del enlace M-S es determinante. La energía del enlace Ru-S resulta ser favorable para la reacción de HDS⁴⁴ y a esto se debe los buenos resultados obtenidos con este metal.

Para la HDS del T se ha visto que una mezcla sólida de sulfuros ($\text{Ni}_x\text{Ru}_{1-x}\text{S}$ o $\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{S}$) son más activos que el RuS_2 , CoMoS o NiMoS ,⁴⁵ estos dos últimos son utilizados industrialmente. Sin embargo, estos resultados no se han podido repetir al depositarlos en soportes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. Procedimiento Experimental

5.1 Reactivos e instrumentación

En este capítulo se describen las técnicas experimentales mediante las cuales se sintetizaron los compuestos aquí mencionados, así como la instrumentación empleada para la caracterización y análisis de las materias primas y productos.

Todas las reacciones se realizaron siguiendo las técnicas de Schlenk en atmósfera de argón. Los disolventes fueron Baker y Aldrich secados (utilizando sodio metálico y benzofenona como indicador) y destilados previamente a su uso. La separación de las mezclas de reacción se realizó en una columna utilizando sílica gel Merck (tipo 60).

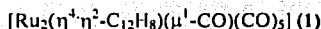
El $[Ru_3(CO)_{12}]$ fue adquirido de Strem Chemicals. El 3-MeBT fue adquirido de Lancaster. El DBT fue Aldrich. El 2-MeBT⁴⁶, el 4-MeDBT⁴⁷ y 4,6-Me₂DBT⁴⁸ se prepararon de acuerdo a los procedimientos informados.

Los IR se realizaron en un equipo Perkin – Elmer 1600 FTIR. Para los espectros de RMN se empleó un equipo Varian INOVA 300, utilizando (C₃D₆O). Los espectros de masas fueron realizados en la USAI (Facultad de Química UNAM) en un equipo Jeol SX-102 A, se utilizó la técnica de impacto electrónico por introducción directa (IE) o de bombardeo de átomos rápidos (FAB⁺).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2 Compuestos caracterizados

Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con dibenzotiofeno:



Se pesan 0,2105g (0,329 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ posteriormente se agregan 0,1305g de DBT (0,709 mmol) disuelto en 10 ml. de octano seco. Se deja a reflujo de octano (125°C) durante 28hrs., con agitación magnética. Una vez terminada la reacción se evapora el disolvente y se purifica en una columna de sílica gel, que se eluye con hexano. En la primera fracción se extrae una pequeña cantidad de un producto amarillo $[\text{Ru}_3\text{C}_{19}\text{H}_8\text{O}_7]$ (1.b). La cuarta fracción que se obtiene es un compuesto amarillo $[\text{Ru}_2\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_6]$ (I), se recrystalizó en hexano obteniéndose cristales naranjas.

Datos espectroscópicos (I):

IR (hexano): $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2086 \text{ s. } 2032 \text{ vs. } 2018 \text{ vs. } 1977 \text{ s. } 1876 \text{ s.}$ RMN $^1\text{H} \delta$: 8.6 (d, 2 H CH), 8.0 (d, 2 H CH), 7.7 (m, 2 H CH) y 7.3 (m, 2 H CH). J (Hz.): $J(\text{H}^1\text{-H}^2) = 8$, $J(\text{H}^2\text{-H}^3) = 8$, $J(\text{H}^3\text{-H}^4) = 8$, $J(\text{H}^1\text{-H}^3) = 1$, $J(\text{H}^2\text{-H}^4) = 1$, $^{13}\text{C} \delta$: 209.9 (s CO), 206.3 (s CO), 205.8 (s CO), 205.0 (s CO), 152.6 (s CH), 138.3(s C), 132.8(s C), 131.2(s CH), 127.3(s CH), 126.9(s CH). IE m/e = 524. Análisis elemental calculado C 41.38, H 1.54; experimental C 41.40, H 1.56.



IR (hexano): $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2094\text{m, } 2067\text{s, } 2042\text{vs, } 2025\text{s, } 2013\text{m } 2006\text{s.}$ IE m/e = 652.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 3-MeBT $[\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ (2):

Se pesan 0.2021 g (0.316 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y se mezcla con 10 ml de heptano. Posteriormente se agregan 2 ml de 3-MeBT (1.08 mmol). Se deja a reflujo de heptano (98 °C) durante 23 hr, con agitación magnética. Una vez terminada la reacción se evapora a sequedad y se purifica en una columna de sílica gel, que se eluye con hexano. La cuarta fracción que se obtiene es un compuesto amarillo $[\text{Ru}_3\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_8]$ (2). Se recrystalizó en hexano obteniéndose cristales amarillos. Se obtuvieron otros dos nuevos productos, sin embargo, las cantidades fueron demasiado pequeñas y no fue posible caracterizarlas.

Datos espectroscópicos (2):

IR (hexano): ν (CO) [cm^{-1}] = 2073 s, 2043 vs, 2015 vs, 2001 m, 1962 m. **RMN ^1H** δ : 8.94 (s, 1 H CH²), 6.78(td, 1 H CH⁶), 6.52(td, 1 H CH⁵), 5.31(dd, 1 H CH⁷), 4.99(dd, 1 H CH⁴), 2.27(s, 4 H CH₃), J (Hz): $J(\text{H}^4\text{-H}^5) = 6$, $J(\text{H}^5\text{-H}^6) = 6$, $J(\text{H}^6\text{-H}^7) = 6$, $J(\text{H}^5\text{-H}^7) = 1$, $J(\text{H}^4\text{-H}^6) = 1$. **^{13}C** δ : 209.9 (s CO), 205.6 (s CO), 202.2 (s CO), 200.1(s CO), 198.8(s CO), 195(s CO), 161.6(s C⁸H), 136.3(s C¹), 123.4(s C⁷), 104.6(s C²H), 96.8(s C⁴H), 94.1(s C³H), 88.9(s C⁶), 80.4(s C⁵H), 23.3(s C⁹H₃). (FAB+) $m/e = 645$.

Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 2-MeBT:

Se pesan 0.2080g (0.325 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ posteriormente se agregan 0.2951g de 2-MeBT (1.99 mmol) disuelto en 10 ml. de heptano seco. Se deja a reflujo de heptano (98°C) durante 69 hrs., con agitación magnética. Una vez terminada la reacción se evapora el disolvente a sequedad y se purifica en una columna de sílica gel, que se eluye con hexano. Se obtienen dos compuestos, la segunda fracción es un compuesto verde $[\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ (4), y la cuarta fracción que es un compuesto rojo vino $[\text{Ru}_2(\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_6]$ (5).

Datos espectroscópicos:

$[\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ (4)

IR (hexano): $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2064 \text{ s.}, 2009 \text{ vs.}, 1996 \text{ vs.}, 1979 \text{ m.}, 1965 \text{ m.}$ RMN ^1H δ : 6.62 (td, 1H CH⁶), 6.27 (td, 1H CH⁵), 5.38 (s, 1H CH³), 5.18 (dd, 1H CH⁷), 4.76 (dd, 1H CH⁴), 3.05 (s, 3H CH₃). $J(\text{Hz.}): J(\text{H}^4\text{-H}^5) = 7, J(\text{H}^5\text{-H}^6) = 6, J(\text{H}^6\text{-H}^7) = 6.$

$[\text{Ru}_2(\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_6]$ (5)

IR (hexano): $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2075 \text{ s.}, 2043 \text{ vs.}, 2024 \text{ vs.}, 2016 \text{ vs.}, 2002 \text{ s.}, 1997 \text{ s.}, 1979 \text{ m.}, 1961 \text{ m.}$ RMN ^1H δ : 7.69 (d, 1H CH⁶), 7.46 (d, 1H CH⁵), 7.45 (s, 1H CH²), 7.37 (t, 1H CH¹), 7.25 (t, 1H CH⁷), 3.12 (s, 3H CH₃). $J(\text{Hz.}): J(\text{H}^4\text{-H}^5) = 8, J(\text{H}^5\text{-H}^6) = 8, J(\text{H}^6\text{-H}^7) = 8.$
IE m/e = 487.

6. Análisis de resultados

En este trabajo se reportan los resultados de la reacción del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con DBT, 3-MeBT y 2-MeBT. En todos los casos se obtuvieron complejos libres de azufre y un precipitado negro (RuS_2).

Como se mencionó en el capítulo 4, se han reportado pocos estudios de la reactividad entre cúmulos y DBT. Arce³⁶ y Angelici³⁷ informaron activaciones del enlace C-H (reacción 12 y figura 12), hasta ahora solo se conoce un reporte de la hidrodesulfuración del DBT con cúmulos (reacción 13). Sin embargo, en este trabajo de tesis se prepara y caracteriza el primer compuesto organometálico producto de ruptura de enlaces C-S y de la desulfuración del DBT con un cúmulo metálico.

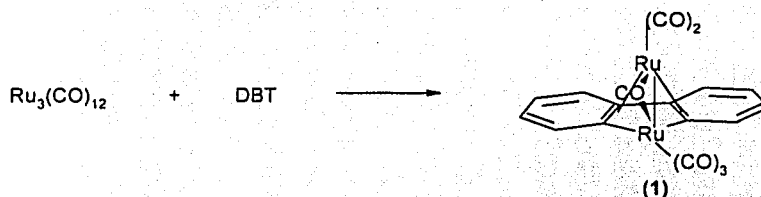
Los compuestos caracterizados para los metilbenzotiofenos son análogos a los compuestos obtenidos por Arce para el caso del BT⁴. La relevancia de los estudios aquí presentados con los alquiltiofenos es que al estar sustituidos en la posición adyacente al átomo de azufre demuestran que son mucho menos reactivos^{20, 22, 23} con respecto al ligante sin sustituir. Se considera que esto es debido a la dificultad de romper el enlace C-S, debido al aumento en el impedimento estérico generado por el sustituyente en posiciones adyacentes al átomo de azufre.

Para la caracterización de los compuestos se utilizaron diversas técnicas espectroscópicas, como son espectroscopía de infrarrojo (IR); diversos experimentos de resonancia magnética

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

nuclear (RMN) ^1H , ^{13}C , COSY y HETCOR; espectroscopía de masas por impacto directo y FAB⁺; en los casos que fue posible obtener un monocristal se realizó difracción de rayos X de cristal único.

6.1. Reactividad de dibenzotiofeno.



Al realizar la reacción del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y DBT en reflujo de octano se obtuvo el compuesto **1** $[\text{Ru}_2(\eta^4\text{-}\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5]$. Para obtener este producto es necesario evitar utilizar disolventes aromáticos, ya que al utilizar tolueno ocurre una reacción en la que se coordina el tolueno formando el compuesto $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu_2\text{-CO})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{CO})_{13}]$ (apéndice 1), compuesto que no ha sido informado, pero sí el equivalente con benceno⁴⁹.

6.1.1 Infrarrojo

Es posible seguir la evolución de las reacciones de compuestos carbonílicos a través de la espectroscopía infrarroja, ya que los carbonilos presentan bandas muy características en la zona que va de $2120 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ dependiendo de si es carbonilo terminal ($2120 - 1850 \text{ cm}^{-1}$) o carbonilo puente ($1850 - 1620 \text{ cm}^{-1}$)⁵⁰.

El $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, materia prima de las reacciones llevadas a cabo, presenta 3 bandas en el espectro de IR (2060 vs, 2030 s y 2010 m con hexano), la disminución de la intensidad de dichas bandas y la formación de nuevas señales indica evidentemente la formación de productos nuevos.

En el espectro de infrarrojo del compuesto **1** (figura 15) se observan bandas en 2086, 2031, 2018, 1977 que indican la presencia de carbonilos terminales (Tabla 2), así como la presencia de un carbonilo puente (señal ancha en 1876). Este espectro no es igual a ninguno de los obtenidos en la reacción del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y benzotiofenos (BT, 2-MeBT y 3-MeBT) ni al de la materia prima.

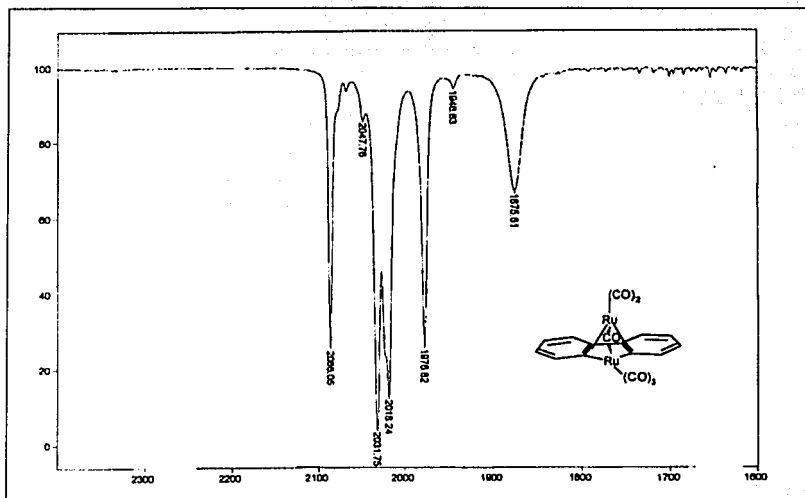


Figura 15. Espectro de IR del compuesto **1** disuelto en hexano.

Compuesto 1	IR (cm ⁻¹)	2086 s	2032 vs	2018 vs	1977 s	1876 m
-------------	------------------------	--------	---------	---------	--------	--------

Tabla 2. Espectro de IR del producto de la reacción de DBT y Ru₃(CO)₁₂ (compuesto 1).

6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear.

Se realizaron los experimentos de RMN ¹H donde se observa la presencia de un fragmento aromático en la molécula. El experimento COSY permite asignar las señales con base en las correlaciones entre hidrógenos. En la RMN ¹³C se confirma la presencia de un fragmento aromático, así como la presencia de carbonilos en el compuesto 1.

6.1.2.1. RMN ¹H.

En el espectro de hidrógeno se observan cuatro señales a bajo campo que tienen la misma integral, se observan como dos dobletes y dos triplete (Tabla 3). Sin embargo, al ver una ampliación, se ve que presentan una multiplicidad mayor (figura 17). El desplazamiento corresponde a una molécula aromática, la multiplicidad y la integración es similar a la del dibenzotiofeno, donde los dos anillos resultan equivalentes y por lo tanto solo se detectan cuatro señales para los ocho hidrógenos presentes en la molécula.

Desplazamiento (ppm)	Integración	multiplicidad	J ³ (Hz)	J ⁴ (Hz)	Asignación
7.3	1	multiplete	8	1	H ⁵ , H ⁶
7.7	1	multiplete	8	1	H ² , H ⁷
8.0	1	td	8	1	H ⁴ , H ³
8.6	1	td	8	1	H ¹ , H ⁸

Tabla 3. Resultado de RMN ¹H para el compuesto 1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

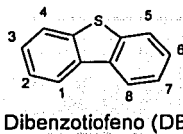


Figura 16. Asignación de hidrógenos para el DBT, esta misma numeración se utiliza para sus derivados.

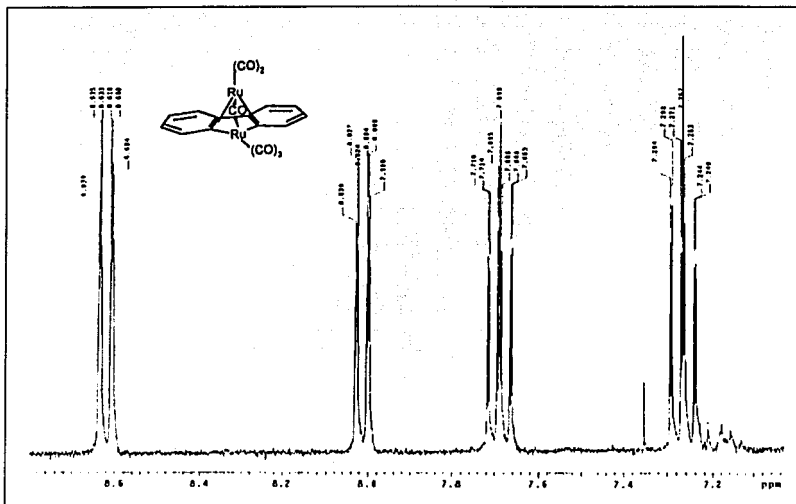


Figura 17. Espectro de RMN ^1H del compuesto 1 disuelto en acetona ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$).

Las correlaciones entre distintos hidrógenos se pueden observar en el experimento COSY. En el COSY del compuesto 1 se observa que las señales en 7.3 y 7.7 ppm tienen una correlación entre sí (figura 18), pero además cada una de ellas tiene otra correlación con otro hidrógeno. El hidrógeno en 7.3 está acoplado al de 8.0 y el de 7.7 se acopla al de 8.6

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

ppm. Cada uno de los hidrógenos cuyas señales están en 7.3 y 7.7 ppm están acoplados a dos hidrógenos distintos, con constantes de acoplamiento muy similares, estas señales dan lugar a tripletes.

Para las señales de 8.0 y 8.6 ppm solo se observa una correlación en el COSY (figura 18) por lo que cada señal debe de ser un doblete. Sin embargo, la ampliación muestra una multiplicidad mayor a la mencionada y es debido a un acoplamiento a más de 3 enlaces. Estas señales corresponden a los hidrógenos 1, 8 y 4, 5 respectivamente.

Para las señales de 7.3 y 7.7 se observa en el COSY dos correlaciones para cada hidrógeno y en el espectro de hidrógeno se observan tripletes para dichos hidrógenos, estas señales corresponden a los hidrógenos 2, 7 y 3, 6. Sin embargo, al ver una ampliación se observa que ambas señales resultan ser multipletes, esto, sin duda, se debe a acoplamientos a más de 3 enlaces, que no se observan en el espectro COSY.

A medida que los hidrógenos están más próximos al metal (electroatractor), sus señales se encuentran a menor campo en la RMN ^1H . En este caso las señales de los hidrógenos 1 y 4 se encuentran entre 8-9 y las de los hidrógenos 2 y 3 están entre 7-8. Con este criterio es posible asignar la señal de 8.6 ppm al H^1 , la señal de 7.7 al H^2 , la señal de 7.3 al H^3 y la señal de 8.0 al H^4 .

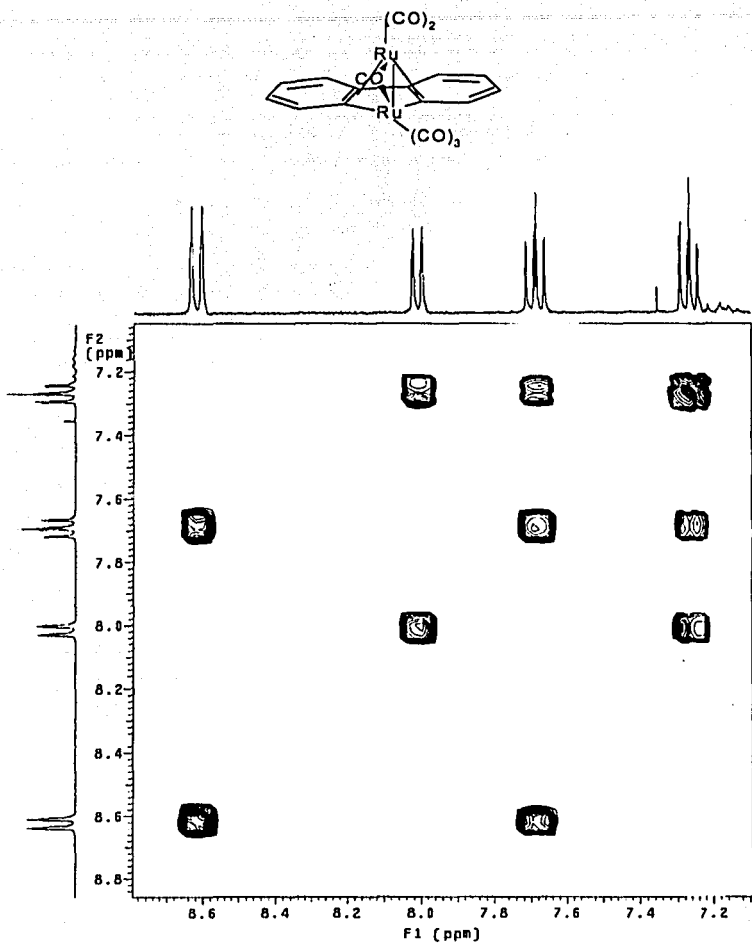


Figura 18. Espectro COSY del compuesto 1 disuelto en acetona (C_3D_6O).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.1.2.2 RMN ^{13}C

En el espectro RMN ^{13}C del compuesto **1** se observan diez señales (apéndice 2.1), las seis señales que van de 126 a 153 ppm corresponden a los seis carbonos aromáticos (Tabla 4) (hay que recordar que ambos anillos son equivalentes como se observó en la RMN ^1H).

ppm	126.9	127.3	131.2	132.8	138.3	152.6	205.0	205.8	206.3	209.9
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabla 4. Desplazamientos en RMN ^{13}C del compuesto **1** disuelto en acetona ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$).

Por las intensidades relativas es posible proponer que los carbonos cuaternarios presentes en el segmento orgánico son las señales más pequeñas (138 y 132 ppm). No es posible hacer una asignación inequívoca para los otros carbonos presentes en el segmento aromático sin contar con un experimento HETCOR (correlaciones carbono-hidrógeno).

La RMN ^{13}C del compuesto **1** se observa que hay cuatro tipos distintos de carbonilos (205.0, 205.8, 206.3 y 209.9 ppm.). Al observar la difracción de rayos X (figura 19) se observan 6 carbonilos, sin embargo, debido a la simetría de la molécula el carbono marcado en la figura 16 como C^2 es equivalente al C^3 , esto mismo ocurre entre C^5 y C^6 por lo que solo se observan 2 señales para estos cuatro carbonilos y por lo tanto, los 6 carbonilos sólo dan lugar a 4 señales en la RMN ^{13}C .

6.1.3 Espectroscopía de masas:

En el espectro de masas (impacto electrónico), se puede observar un ión molecular de 523, esta masa corresponde a la fórmula del compuesto 1 [$\text{Ru}_2 \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{O}_6$] (apéndice 2.2). Una simulación de la distribución isotópica confirma la fórmula de 1 (apéndice 2.3).

Es posible observar la pérdida consecutiva de cada uno de los seis carbonilos presentes en la molécula, al detectarse los fragmentos 495, 467, 439, 411, 383 y 355 entre cada uno de ellos hay una diferencia de 28 unidades.

También se observa el fragmento $\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)$ con una masa de 354 y se observa la pérdida de un rutenio para el fragmento anterior $\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$ con una masa de 253. Otro fragmento posible de observar es el C_6H_4 cuya masa es de 76.

6.1.4 Análisis elemental.

Se realizó el análisis elemental del compuesto 1, y se comparó con un cálculo para la fórmula [$\text{Ru}_2 \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{O}_6$] con una masa molecular de 522.14 g/mol. Esta fórmula tiene un 41.55% de carbono y 1.55% de hidrógeno. Los resultados para el compuesto 1 fueron de 41.40% de carbono y 1.56% de hidrógeno. Estos resultados confirman que la fórmula del compuesto 1 es [$\text{Ru}_2 \text{C}_{18} \text{H}_8 \text{O}_6$].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.1.5 Difracción de rayos X

Fue posible obtener un cristal para la difracción de rayos X (figura 19), en el cual se observa que el Ru (1) forma un metalaciclo con el fragmento bifenilo y tres carbonilos terminales, un cuarto carbonilo forma un puente entre Ru (1) y Ru (2). Este carbonilo puente no es simétrico como se observa al comparar las distancias Ru(1)- C(1) 2.363(10) y Ru(2)- C(1) 1.936(8) (datos cristalográficos apéndice 3). El Ru (2) se encuentra coordinado en forma η^1 al mismo fragmento bifenilo, con los carbonos 7, 12, 13 y 18; dos carbonilos terminales completan la esfera de coordinación del Ru (2).

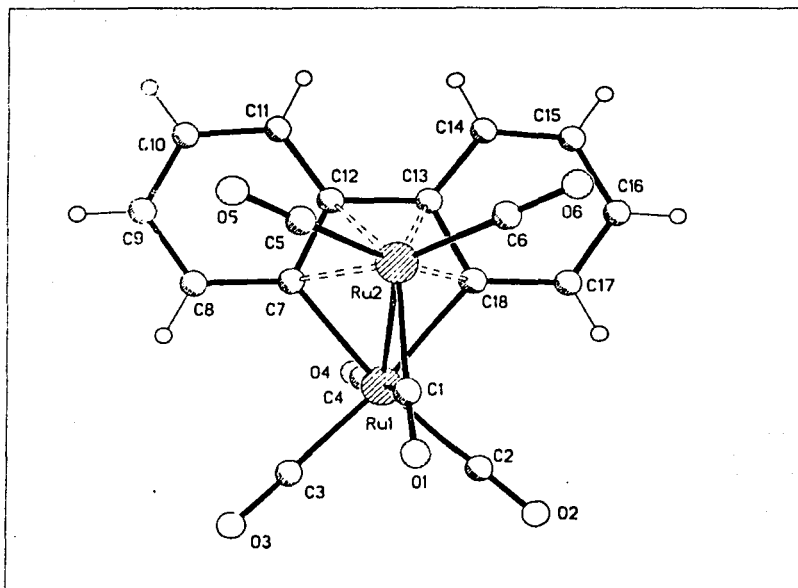


Figura 19. Estructura cristalina de $[\text{Ru}_2(\eta^1\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_3]$ (1).

La distancia Ru(1) – Ru(2) (2.6965(9) Å) del compuesto **1** esta en el rango de las distancias Ru-Ru (μ^1 -CO) (2.66 – 2.80 Å) según se observa en el CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center) donde se tomo una muestra de entre 710 compuestos reportados que presentan este tipo de enlace (tabla 5).

Clave CCDC	Fórmula	Distancia Ru-Ru (μ^1 -CO)		
BCPDRUO2	Ru ₂ C ₁₄ H ₁₆ O ₄	2.742		
BINBIJ	Ru ₂ PF ₆ O ₁₁ C ₂₆ H ₁₀	2.774	2.754	
BOVLON	Ru ₂ C ₁₉ O ₂ H ₂₀	2.716		
BUHXRU	Ru ₂ O ₈ C ₂₆ H ₁₀	2.661	2.669	
CICNUX	Ru ₂ O ₁₁ C ₂₉ H ₁₆	2.748		
COPKEX	Ru ₂ C ₁₃ O ₃ BF ₃ H ₄₈	2.712		
CPNRUCIO	Ru ₂ N ₁₁ O ₈ C ₁₉ H ₁₄	2.693	2.706	
DAMZAS	Ru ₂ C ₃₀ O ₁₆ P ₄ H ₄₄	2.797		
DELSAD	Ru ₂ P ₂ O ₁₀ N ₂ C ₄₃ H ₆₀	2.743	2.750	2.791
DITCAK	Ru ₂ O ₁₃ C ₂₁ H ₁₂	2.825		
Compuesto (1)	[Ru ₂ C ₁₃ H ₁₆ O ₆]	2.696		

Tabla 5. Distancias de enlace rutenio-rutenio carbonilo puente (CCDC).

6.1.6 Subproductos

La reacción del [Ru₂(CO)₁₂] con DBT no solo dio lugar al compuesto **1**, sino que se formaron algunos otros compuestos, sin embargo debido a su bajo rendimiento, dificultad para obtenerse puros y su poca estabilidad, no fue posible obtener la cantidad de producto necesaria para caracterizarlos exhaustivamente. El único subproducto que fue posible estudiar fue a un complejo amarillo (**1.b**), el espectro de infrarrojo de este compuesto indica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la presencia de carbonilos terminales únicamente (2094 m, 2067 s, 2042 vs ,2025 s, 2013 m, 2006 s) (apéndice 2.4). La espectroscopía de masas (apéndice 2.5) muestra una relación masa/carga de 652, mientras que la relación masa/carga para un compuesto cuya fórmula es $Ru_3C_{10}H_8O_7$ es de 652,7. En el espectro de masas se observa la pérdida consecutiva de 4 carbonilos (623, 595, 567, 539).

6.2. Reactividad de 3-metilbenzotiofeno:



La reacción del 3-MeBT y $[Ru_3(CO)_{12}]$ da una mezcla de productos, donde el producto principal es un compuesto amarillo $[Ru_3(\eta^6-\eta^2-\eta^2-C_9H_7CH_3)(CO)_8]$ (2) este compuesto es estable al aire, sin embargo es fotosensible. Este complejo se caracterizó por IR, RMN, espectroscopía de masas y difracción de rayos X.

6.2.1 Espectro de infrarrojo

En el espectro de infrarrojo del compuesto **2** (apéndice 2.6), muestra que este compuesto tiene únicamente carbonilos terminales, como se puede establecer en base a la frecuencia de vibración (2073, 2043, 2015, 2001, 1978 y 1963 cm^{-1}) con señales muy similares en desplazamiento e intensidades relativas a uno de los compuestos obtenidos por Arce (tabla 6) como producto de la reacción del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el benzotiofeno⁴ $[\text{Ru}_3(\text{C}_8\text{H}_6)(\text{CO})_8]$ (compuesto **3**) (ver figura 11 pp 19). El espectro de infrarrojo hace suponer que se trata del compuesto equivalente.

Compuesto 2 3-MeBT (hexano)	Compuesto 3 BT (ciclohexano) ⁴
2073 s	2077 s
2043 vs	2045 vs
2015 vs	2017 vs
2001 m	2003 s
1978 m	1980 m
1962 m	1963 m

Tabla 6. IR en la región de carbonilos para el producto de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y 3-MeBT (**2**) y BT (**3**).

6.2.2 Resonancia Magnética Nuclear:

6.2.2.1 RMN ¹H:

En el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (figura 20) se observan 5 señales a bajo campo, cada una integra para la misma cantidad de protones lo cual

conuerda con lo esperado en un sistema con 5 protones no equivalentes como ocurre en el 3-MeBT, se consideró que el área de una de estas señales es la correspondiente a 1 hidrógeno (tabla 7). De estas señales la señal en $\delta = 8.94$ ppm no presenta multiplicidad por lo que se asigna al hidrógeno vinílico (a este átomo lo llamaremos H^2) (figura 21). El desplazamiento de un hidrógeno vinílico a tan bajo campo puede deberse a la presencia de un electrotractor que en este caso es el rutenio.

Desplazamiento (ppm)	Integración	multiplicidad	J^1 (Hz)	J^2 (Hz)
8.94	1	S		
6.78	1	td	6	1
6.52	1	td	6	1
5.31	1	dd	6	1
4.99	1	dd	6	1
2.27	3.9	s		

Tabla 7. Señales en RMN 1H del espectro del compuesto 2.

Las restantes 4 señales que integran para uno presentan una multiplicidad que corresponde a los hidrógenos presentes en el anillo bencénico, pero presentan un desplazamiento hacia campo alto (respecto al 3-MeBT libre), esto es debido a la formación de un arenio. Los 2 hidrógenos con la menor multiplicidad (doble de dobles) son los átomos H^4 y H^7 que se encuentra en posición "para" el uno respecto al otro y solamente tienen un hidrógeno vecino, en cada caso, a estos hidrógenos corresponden las señales de 4.99 y 5.31 ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

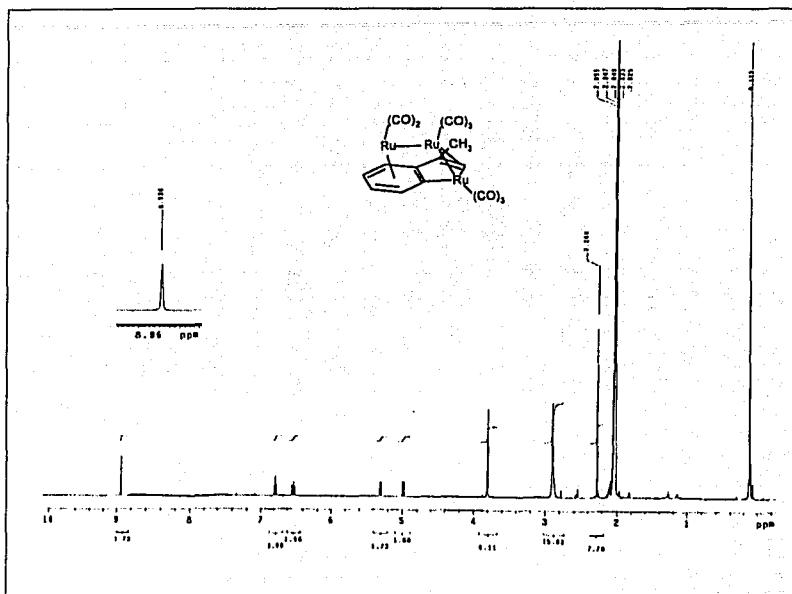


Figura 20. Espectro de RMN ^1H del compuesto 2 disuelto en acetona ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$).

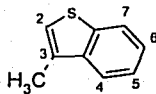


Figura 21. Asignación de hidrógenos para el 3-metilbenzotiofeno, esta misma numeración se utiliza para sus derivados.

Los dos tripletes dobleteados (6.78 y 6.52 ppm) se deben a la presencia de dos hidrógenos vecinos, con una constante de acoplamiento muy parecida. Los hidrógenos que se encuentran en esta situación son el H⁵ y H⁶.

Tanto los dobletes como los tripletes antes mencionados están dobleteados, esto no se debe al acoplamiento a hidrógenos a 4 enlaces. Estos acoplamientos a 4 enlaces tienen una constante de acoplamiento menor a la observada a los hidrógenos vecinos, como se observa en la tabla 7.

Por último el sustituyente metilo tendría que integrar para lo correspondiente a 3 hidrógenos. En el espectro hay dos señales que se aproximan a dicha integración con un desplazamiento de 2.27 ppm y 3.8 ppm, sin embargo la señal en $\delta=3.8$ ppm no presenta una correlación C-H en el experimento HETCOR (figura 23), mientras que la de 2.27 ppm si, dicha correlación es con un átomo de carbono cuya señal se encuentra en $\delta=23.3$, desplazamiento donde se ubican los metilos. Por lo que la señal de 2.27 ppm corresponde a los hidrógenos metílicos. Hay otra señal en $\delta=2.9$ ppm, pero esta señal corresponde al H₂O en acetona.

Por medio del experimento COSY (apéndice 2.7) se puede establecer las asignaciones: para la señal de 5.31. Esta señal tiene solo una correlación con 6.78, lo que nos indica que solo tiene un hidrógeno vecino; la señal de 4.99 presenta una correlación con 6.52, por lo tanto es el otro hidrógeno que solamente presenta un acoplamiento, la señal que esta a más bajo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

campo corresponde al hidrógeno más cercano al metal, por lo tanto la señal de 5.31 corresponde a H^7 y la de 4.99 a H^4 .

	Compuesto 2		Compuesto 3 ¹		Compuesto 4	
	Mult δ (ppm)	J (Hz)	Mult (ppm)	δ J (Hz)	Mult δ (ppm)	J (Hz)
H^2	S 8.94		d 8.89	$J(H^2H^1) = 6$		
H^3			d 5.45		S 5.38	
H^4	dd 4.99	$J(H^4H^5) = 6$	dd 4.44	$J(H^4H^5) = 6$	dd 4.76	$J(H^4H^5) = 6$
H^5	td 6.52	$J(H^5H^6) = 6$	ddd 5.96	$J(H^5H^6) = 6$	td 6.27	$J(H^5H^6) = 6$
H^6	td 6.78	$J(H^6H^7) = 6$	ddd 6.36	$J(H^6H^7) = 6$	td 6.62	$J(H^6H^7) = 6$
H^7	dd 5.31	$J(H^7H^7) = 1$	dd 5.11	$J(H^7H^7) = 1$	dd 5.18	$J(H^7H^7) = 1$
		$J(H^4H^6) = 1$		$J(H^4H^6) = 1$		$J(H^4H^6) = 1$
Me	S 2.27				S 3.05	

Tabla 8. Tabla comparativa de desplazamientos, multiplicidad y constantes de acoplamiento en RMN 1H para los productos arénicos de la reacción del $[Ru_3(CO)_2]$ y 3-MeBT, BT y 2-MeBT.

Una vez asignadas estas dos señales, la señal de 6.78 al estar correlacionada con la de 5.31 indica que esta debe corresponder al H^6 y por lo tanto la señal de 6.52 que esta correlacionada con las señales de 6.78 y 4.99 se asigna al H^5 . Se obtienen las mismas asignaciones que se habían realizado anteriormente.

Al comparar los resultados de RMN 1H del compuesto 2 con el compuesto obtenido por Arce, se observa que existe una gran similitud en la multiplicidad, los desplazamientos y las constantes de acoplamiento (tabla 8).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.2.2.2 Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C

En el espectro de RMN ^{13}C (figura 22) se observan diecisiete señales, una vez que se han eliminado las del disolvente (acetona). En el espectro de hidrógeno se estableció la presencia de un fragmento correspondiente al 3-MeBT, por lo que nueve carbonos corresponden a dicho fragmento, las 8 señales restantes corresponden a carbonilos no equivalentes y todos terminales (tabla 9), como se estableció en el IR.

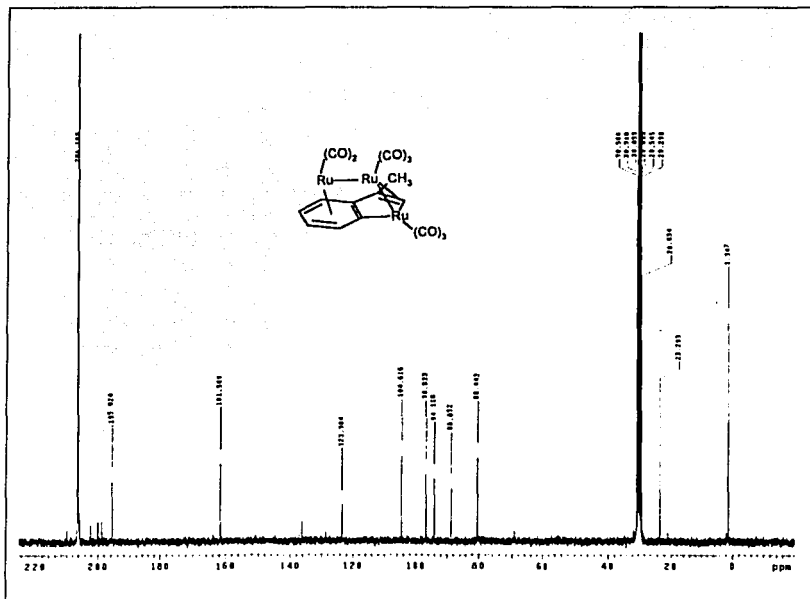


Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2 disuelto en acetona ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$).

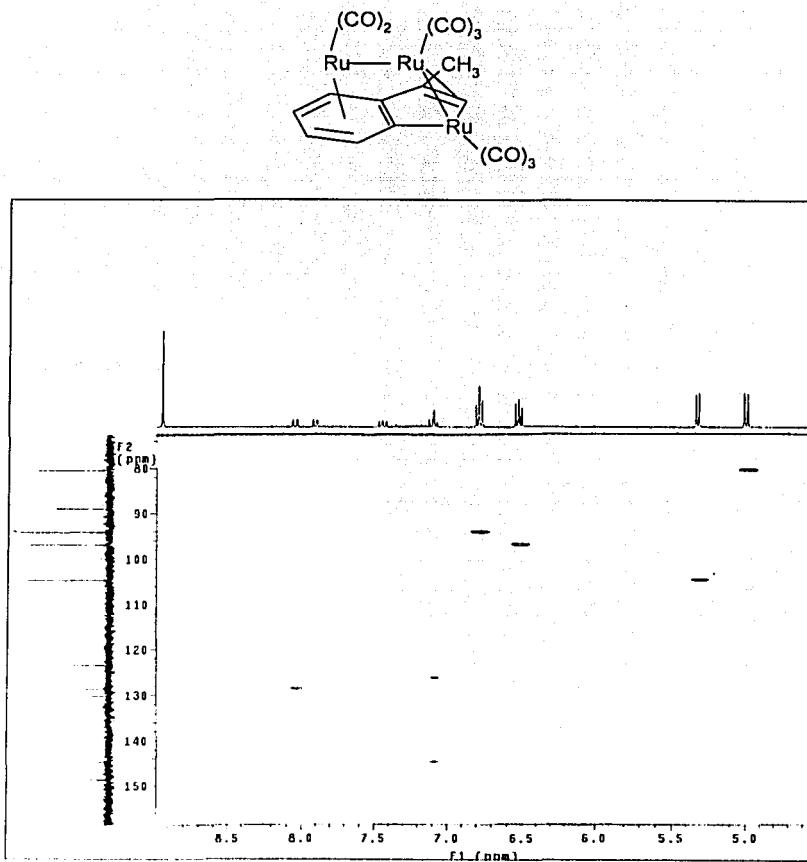
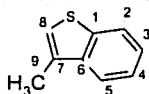


Figura 23. Espectro HETCOR del compuesto 2 disuelto en acetona (C₃D₆O).



δ (ppm)	Átomo de carbono	Acoplado al H^H	δ (ppm) del H^H
23.3	C^9 (Me)	H (Me)	2.27
80.4	C^5	H^3	4.99
88.9	C^6		
94.1	C^3	H^5	6.78
96.8	C^4	H^4	6.52
104.6	C^2	H^6	5.31
123.4	C^7		
136.3	C^1		
161.6	C^8	H^1	8.94
195.6	C=O		
198.8	C=O		
200.1	C=O		
202.2	C=O		
205.6	C=O		
205.8	C=O		
206.4	C=O		
209.9	C=O		

Tabla 9. Desplazamientos de la RMN de ^{13}C y asignaciones basándose en acoplamientos según el experimento HETCOR.

Para poder realizar la asignación de cada uno de los carbonos fue necesario recurrir al experimento HETCOR, mediante el cual fue posible determinar la correlación C-H del complejo (Figura 23). Las asignaciones para el fragmento aromático se realizaron con base en las asignaciones hechas en hidrógeno, dichas asignaciones se listan en la tabla 9.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Faltando por asignar uno de los carbonos vinílicos (sustituido con el metilo) y dos carbonos aromáticos, que no están unidos a ningún hidrógeno. Para el carbono C^1 que forma parte del anillo aromático con enlace sigma al metal, la señal debe de estar desplazada a bajo campo por estar unido a un electroattractor como ya se observó con el hidrógeno vinílico (8.9 ppm) y el carbono correspondiente (161 ppm), por lo que entre las señales de ^{13}C aromáticas que no tienen correlación a hidrógeno se asigna la que se encuentra a menor campo, por lo tanto al C^1 se le asigna la señal en 136.3 ppm.

Las señales de 88.9 y 123.4 no tienen correlación con ningún hidrógeno, corresponden a los carbonos 6 y 7. Estos carbonos tienen entornos químicos muy distintos, mientras que uno pertenece al fragmento aromático, el otro presenta un enlace vinílico. El desplazamiento del C^5 (aromático) es de 80.4 por lo que es de suponer que el carbono vecino presente un desplazamiento similar, así se asigna al C^6 la señal de 88.9 ppm. Así la señal que se encuentra en 123.4 ppm se asigna al C^7 .

Entre 195.6 y 209.9 se observan ocho señales (eliminando las de la acetona $\delta=206.2$) que corresponden a los ocho carbonilos presentes en el compuesto 2.

6.2.3 Espectroscopía de masas:

El espectro de masas (FAB+) muestra un ión molecular de 645 uma (apéndice 2.8). Para este complejo se observan la pérdida consecutiva de 5 carbonilos, de tal forma que se detectan los fragmentos 617, 586, 561, 533, y 505. Al comparar el patrón de isotopia de

este espectro con el correspondiente para un compuesto con la fórmula $\text{Ru}_3\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_8$ (apéndice 2.9) se confirma la composición del compuesto 2.

6.2.4 Difracción de rayos X

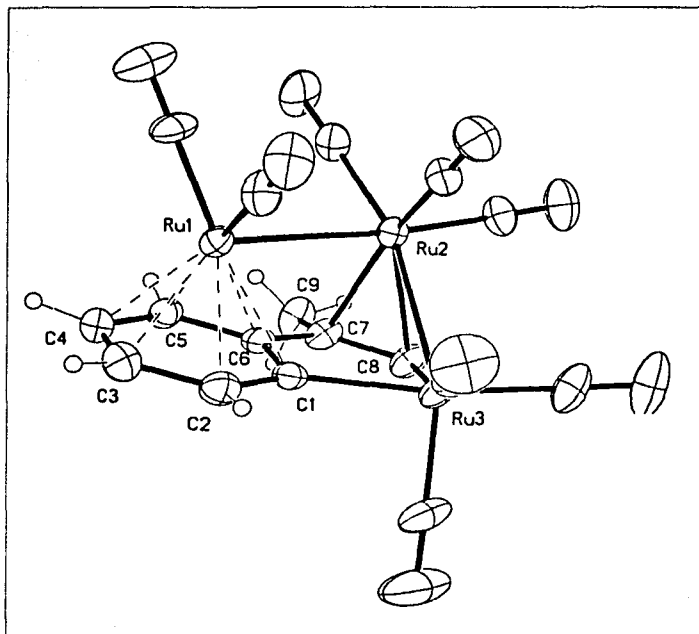


Figura 24. Difracción de rayos X del compuesto 2 $[\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_8]$.

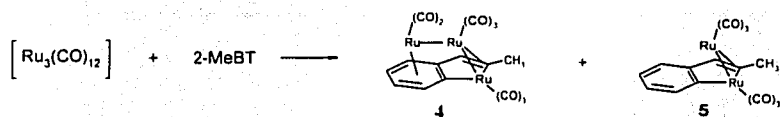
Fue posible obtener un cristal del producto del 3-MeBT (figura 24), la correspondiente estructura se observa un metalaciclo de 5 miembros con el fragmento etilenbenzeno. El Ru (2) se encuentra coordinado η^2 al fragmento vinílico y el Ru(1) se encuentra coordinado η^6 al anillo bencénico. Los carbonilos son terminales, la fórmula del compuesto 2 es $[\text{Ru}_2(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_4]$ con dos enlaces metálicos. (Datos cristalográficos apéndice 4)

La difracción de rayos X para el compuesto 2 muestra que el derivado con 3-MeBT es muy similar al obtenido por Arce para el BT (compuesto 3)⁴. El impedimento estérico debido al sustituyente metilo no afecta significativamente las distancias de enlace en los respectivos productos (tabla 10).

	Compuesto 2 distancias Å	Compuesto 3 distancias Å
Ru(3)-C(8)	2.056(9)	2.058(6)
Ru(2)-C(8)	2.254(9)	2.237
Ru(2)-C(7)	2.279(9)	2.257(5)
C(7)-C(8)	1.388(12)	1.400(9)
Ru(1)-Ru(2)	2.9531(10)	2.946(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.7751(11)	2.781(2)

Tabla 10. Tabla de distancias comparativas para los derivados de la reacción del $[\text{Ru}_2(\text{CO})_{12}]$ y el 3-MeBT y el BT.

6.3 Reactividad de 2-metilbenzotiofeno:



Los productos de la reacción del $[Ru_3(CO)_{12}]$ y el 2-MeBT resultaron ser sensibles al aire, por lo que a diferencia del compuesto obtenido con el 3-MeBT, fue necesario mantener los productos en atmósfera de argón. Para esta reacción fue posible aislar dos productos (**4**) y (**5**), ambos son análogos al caracterizado por Arce con el BT.⁴

6.3.1 $[Ru_3(\eta^6\eta^2\eta^2-C_{10}H_8)(CO)_8]$ (**4**)

En el espectro de infrarrojo del compuesto **4** (2064 s, 2009 vs, 1996 vs, 1979 m, 1965 m) se observa las señales de carbonilos terminales únicamente (apéndice 2.10). En la resonancia magnética nuclear de hidrógeno (figura 25) se observan cuatro señales que presentan multiplicidad, estas señales son dos dobletes y dos tripletes dobleteados, estas señales son equivalentes en multiplicidad e intensidad a las presentes en el anillo bencénico del 2-MeBT, sin embargo, no presentan el mismo desplazamiento que las señales de la materia prima (tabla 11).

Desplazamiento (ppm)	Integración	multiplicidad	J ¹	J ⁴	2-MeBT
6.61	1	td	6	1	7.25
6.27	0.9	td	6	1	7.18
5.38	0.75	s			6.19
5.18	0.63	d	6		7.69
4.76	0.74	d	6		7.59
3.05	5	s			2.53

Tabla 11. Resultados de la RMN ¹H del compuesto 4 y desplazamientos del 2-MeBT.

En la resonancia magnética nuclear de hidrógeno, se observa que el compuesto 4 es un areno similar a los compuestos 2 y 3 ya que los desplazamientos, multiplicidad y constantes de acoplamiento coinciden con las observadas para estos compuestos (tabla 8).

El desplazamiento de los sustituyentes metilo para el compuesto (2) es de $\delta = 2.27$ ppm y para (4) es de $\delta = 3.05$ ppm (productos de los ligantes 3-MeBT y 2-MeBT respectivamente) esta diferencia se debe a que al estar el sustituyente más próximo al metal (electroatractor) este se desplaza a más alto campo. Esta misma situación se observa para el hidrógeno vinílico, en el compuesto (2) $\delta = 8.94$ ppm y en el compuesto (3) $\delta = 5.38$ ppm, en este caso en el compuesto (2) el hidrógeno vinílico se encuentra más próximo al centro metálico.

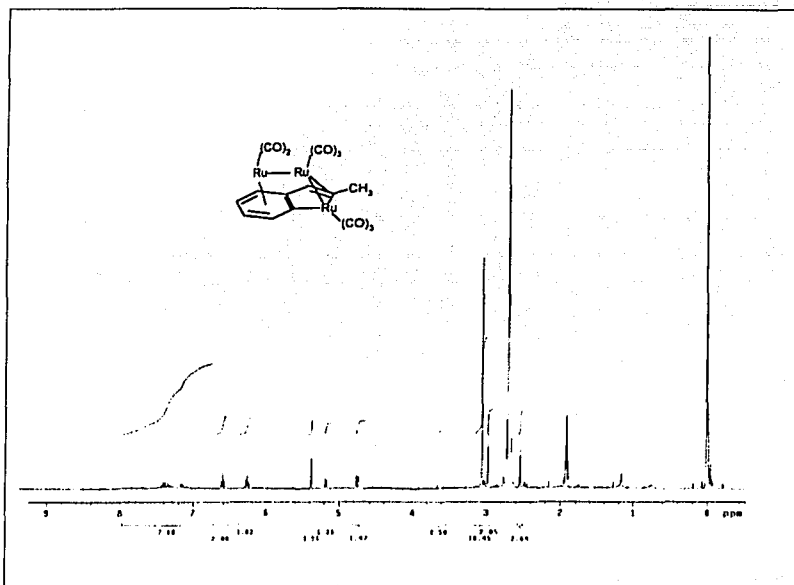


Figura 25. Espectro de RMN ^1H del compuesto 4 disuelto en acetona ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$).

6.3.2 $[\text{Ru}_2(\eta^2\eta^2\text{-C}_9\text{H}_8)(\text{CO})_6]$ (5)

El espectro de infrarrojo para el compuesto 5 indica la presencia de carbonilos terminales únicamente (2075 s, 2043 vs, 2024 s, 2016 vs 2002 s, 1997 m, 1979 m y 1961 m) (apéndice 2.11). La resonancia magnética de hidrógeno del compuesto 5 (apéndice 2.12) muestra que este complejo no es un areno, ya que las señales se encuentran en la zona aromática (a bajo campo entre 7 y 8 ppm). Tal como ocurre con la materia prima (2-MeBT) se observan dos dobles y dos tripletes, pero los desplazamientos no corresponden a la materia prima.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La señal de hidrógeno del metilo para el compuesto (5) se encuentra en $\delta = 3.12$ ppm, mientras que para el 2-MeBT libre se encuentra en $\delta = 2.53$ ppm, el desplazamiento a bajo campo es debido a la formación de un metalacido. Este corrimiento se observó en (4) $\delta = 3.05$ ppm. El desplazamiento para el hidrógeno vinílico (H^B) se encuentra en 7.45 ppm, mismo valor al descrito por Arce del compuesto equivalente a (5) con BT $[Ru_2(C_8H_6)(CO)_6]^+$.

Compuesto 5		2-MeBT	
δ (ppm)	multiplicidad	δ (ppm)	multiplicidad
7.68	d	7.69	dd
7.46	d	7.59	dd
7.37	t	7.25	td
7.25	t	7.18	td
7.45	S	6.91	S
3.12	S	2.53	S

Tabla 12. Desplazamientos y multiplicidades en RMN 1H del compuesto 5 y el 2-MeBT.

En la espectrometría de masas se observa el ión molecular de 486 que corresponde a la fórmula $[Ru_2(\eta^2\eta^2-C_8H_6)(CO)_6]$ (5). Se observa la pérdida consecutiva de seis carbonilos (458, 430, 402, 374, 346, 318). Otro de los fragmentos detectados $Ru(C_8H_6)$ 217 m/z, el C_8H_6 115 m/z.

6.4 Reactividad de 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT

Se probó la reactividad del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT en distintas condiciones de reacción (tabla 13). Sin embargo no se observó la formación de ningún complejo. La reactividad de estos ligantes es limitada, debido al impedimento estérico.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (mmol)	4-MeDBT (mmol)	4,6-Me ₂ DBT (mmol)	Disolvente	Reflujo (hr.)
0.25	0.55		heptano	116
0.32	0.79		heptano	110
0.32	1.6		heptano	120
0.16	4.7		octano	4
0.32	8.8		octano	6
0.26	7.8		octano	7
0.08		0.018	heptano	182
0.31		0.61	heptano	72
0.31		0.78	heptano	141

Tabla 13. Condiciones de reacción utilizadas para explorar la reactividad del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y 4-MeDBT y 4,6-Me₂DBT.

7. Conclusiones

El DBT reacciona con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ formando un compuesto libre de azufre $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_8]$, siendo este el primer compuesto reportado en el que un cúmulo puede activar al DBT hasta la desulfuración total.

Para los casos de 3-MeBT y 2-MeBT, se observa que el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ realiza la reacción de hidrodesulfuración de dichos compuestos formando el $[\text{Ru}_3(\text{C}_{11}\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ en ambos casos.

No se detectó ninguna reacción entre el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y 4-MeDBT o 4,6-Me₂DBT, se considera que esto se debe al impedimento estérico debido a la presencia de sustituyentes metilo cercanos al átomo de azufre.

El efecto estérico influye en la reactividad de los benzotiofenos ya que el 2-MeBT reacciona más lento que el 3-MeBT, debido a la presencia de un sustituyente metilo cercano al azufre.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

8. Bibliografía

- ¹ Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. Hydrotreating Catalysis. Springer- Verlag, Berlín, 1996, pp 6.
- ² *La Jornada*, 15/01/2002, pp. 42.
- ³ Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 1992, 31, 1577.
- ⁴ Aree A.J.; Karam A.; De Santis Y.; Deeming A.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 13, 1381
- ⁵ Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Chemistry and Engineering, Ed Wiley-VCH, Tokyo, 1999 p.p. 2
- ⁶ Kabe, T.; Ishihara, A.; Tajima, H. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 1577.
- ⁷ Rauchfuss T.B. *Prog. Inorg. Chem.* 1991, 259.
- ⁸ Chen, J.; Angelici, R. J. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 63, 206
- ⁹ Choi, M.G.; Angelici, R. *J. Inorg. Chem.* 1991, 30, 1417.
- ¹⁰ Reynolds, M.A.; Guzei, I.A.; Logsdon B.C.; Thomas L.M.; Jacobson R.; A. Angelici R. *J. Organometallics* 1999, 18, 4075.
- ¹¹ Hachgenei J.W.; Angelici R. *J. Organometallics*, 1989, 8, 14.
- ¹² Bianchini, C. Meli, A. In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Cornils, B. Hermann, W.A. Eds., VCH, Weinheim, Germany, 1996, Vol. 2 p 969.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- ¹¹ Baralt, E.; Smith, S.J.; Hurwitz, I.; Horváth, I.T.; Fish, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5187.; Herrera, V.; Fuentes, A.; Rosales, M.; Sánchez-Delgado, R.A.; Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F. *Organometallics* 1997, 16, 2465.
- ¹⁴ Fish, R.H.; Tan, J.L.; Thormodsen, A.D. *J. Org. Chem.*, 1984, 19, 4500
- ¹⁵ Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R.A. *Organometallics* 1994, 17, 721.
- ¹⁶ Hachgenei, J. W.; Angelici R.J. *J. Organomet.Chem.* 1988, 355, 359.
- ¹⁷ Luo, S.; Rauchfuss, T.B.; Gan Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 4943.
- ¹⁸ Dullaghan, C.A.; Zhang, X.; Greene, D.L.; Carpenter G.B.; Sweigart D.A.; Camiletti C.; Rajaseelan E. *Organometallics* 1998, 17, 3316.
- ¹⁹ Jones W.D.; Dong L., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 559. Dong L.; Duckett S.B.; Ohman K.F.; Jones W.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 151.
- ²⁰ Meyer A.W.; Jones W.D.; McClements, S.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11704.
- ²¹ Sun S.; Dullaghan, C.A.; Sweigart, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 4493.
Dullaghan, C.A.; Sun S.; Carpenter G.B.; Weldon B.; Sweigart, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 212.
- ²² Li, H.; Yu, K.; Watson E.J.; Virkaitis K.L.; D'Acchiolli J.S.; Carpenter G.B.; Sweigart D.A. *Organometallics* 2002, 21, 1262.
- ²³ Arévalo, A.; Bernes, S.; García J.J.; Maitlis P.M. *Organometallics*, 1999, 18, 1680.
- ²⁴ Jones W.D.; Vieic D.A.; Chin R.M.; Roache J.H.; Myers A.W. *Polyhedron* 1997, 16, 3115; Meyer A.W.; Jones W.D. *Organometallics* 1996, 15, 2905.
- ²⁵ Blonski, C.; Meyer A.W.; Palmer M.; Harris S.; Jones W.D. *Organometallics* 1997, 16, 3819.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- ²⁰ Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Moneti S.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4370
- ²⁷ Jones W.D.; Chin R.M., *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9851.
- ²⁸ Jones W.D.; Chin R.M. *Organometallics* 1992, 11, 2698. Jones W.D.; Chin R.M. *J. Organomet. Chem.* 1994, 472, 311.
- ²⁹ Garcia J.J.; Mann B.E.; Adams H.; Bailey N.A.; Maitlis P.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2179.
- ³⁰ Bianchini, C.; Jiménez M.; Meli, A.; Moneti S.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado R.A., *Organometallics* 1995, 14, 4850.
- ³¹ Garcia J.J.; Maitlis P.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12200.
- ³² Kacsz H.D.; King R.B.; Manuel T.A.; Nichols L.D.; Stone F.G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 4749.
- ³³ Hubener P.; Weiss E. *J. Organomet. Chem.* 1977, 129, 105
- ³⁴ Ogilvy A.E.; Draganjac T.B.; Rauchfuss T.B.; Wilson S.R. *Organometallics*, 1988, 17 1171.
- ³⁵ Arce A.J.; Arrojo, P.; De Santis Y.; Deeming A.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1992, 2423.
- ³⁶ Arce A.J.; Karam A.; De Santis Y.; Capparelli M.V.; Deeming A.J. *Inorganica Chimica Acta* 1999, 285, 277.
- ³⁷ Reynolds, M.A.; Guzei, I.A.; Angelici, R.J. *Organometallics*, 2001, 20, 1071.
- ³⁸ Reynolds, M.A.; Guzei, I.A.; Angelici, R.J. *Chem Commun.* 2000, 513.
- ³⁹ Matsubara K.; Okamura, R.; Tanaka M.; Suzuki H. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1108.

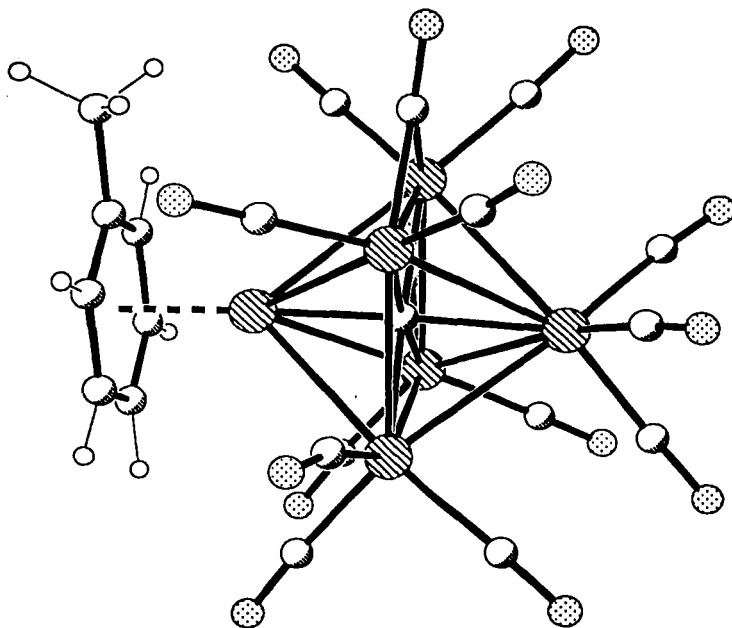
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- ⁴⁰ Curtis M.D.; Druker S.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 1027. Riaz U.; Currow O.J.; Curtis M.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4357.
- ⁴¹ Pecoraro, T.A.; Chianelli R.R. *J. Catal.*, 1981, 67, 440.
- ⁴² Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian W. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. Wiley-VCH, Toronto 1999, 263.
- ⁴³ De Los Reyes, J.A.; Vrinat, M.; Geantet, C.; Breyse, M. *Catal. Today* 1991, 10, 4 645. Chianelli, R.T.; Pecoraro, T.A.; Halbert, T.R.; Pan, W.H.; Steifel, E.I. *J. Catal.* 1984, 86, 226.
- ⁴⁴ Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian W. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. Wiley-VCH, Toronto 1999, 270-271.
- ⁴⁵ Delmon B. *Catal. Lett.*, 22, 1 1993. Jan C.A. Lin T.B. Cang J.R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3893, 1996.
- ⁴⁶ Shirley, D.A.; Cameron, M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 664.
- ⁴⁷ Gilman, H.; Jacoby, A.L., *J. Org. Chem.* 1938, 3, 108.
- ⁴⁸ Meille, V.; Shulz, E.; Lemaire, M.; Faure, R.; Vrinat, M., *Tetrahedron*, 1996, 52, 3953.
- ⁴⁹ Johnson, J. Chem. Soc. A. 1968, 2865. Farrugia, L.J. *Acta Crystallogr., Sect. C* (Cr. Str. Comm.) 1988, 44, 997.
- ⁵⁰ Eschenbroich Ch., Salzer A. Organometallics. VCH, 2a edición, Alemania 226.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice I

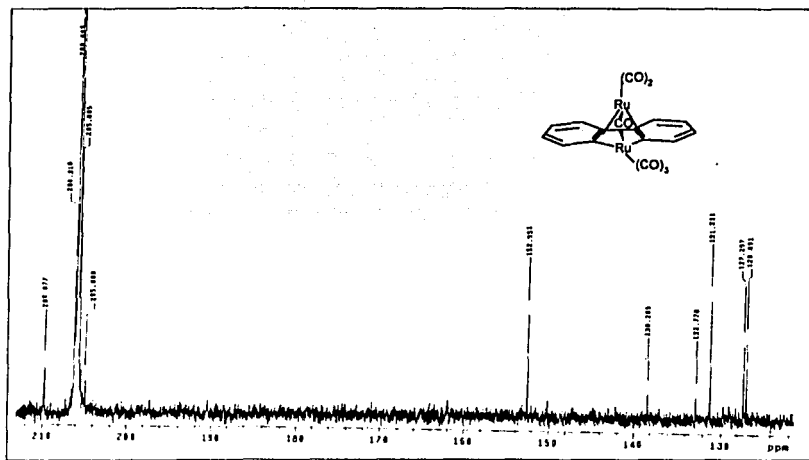
Estructura cristalina de
 $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu_2\text{-CO})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{CO})_{13}]$



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

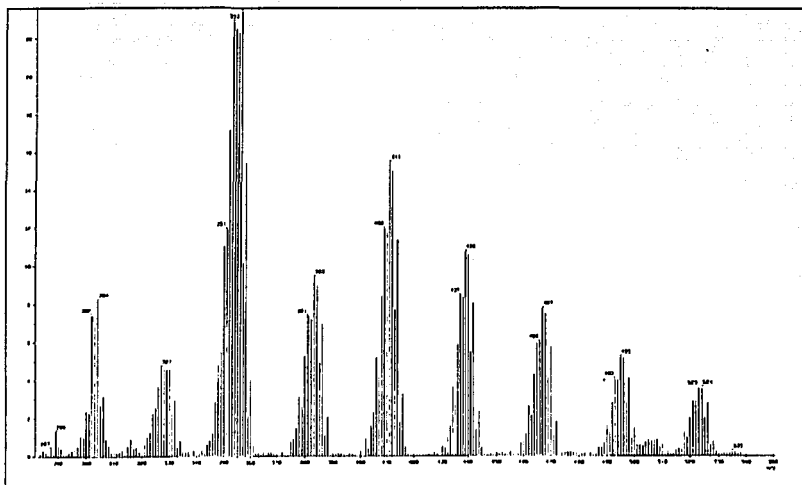
Apéndice 2

Espectros de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y espectroscopía de masas para los productos del $[Ru_3(CO)_{12}]$ y DBT, 3-MeBT o 2-MeBT.



2.1 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 1 disuelto en acetona (C_3D_6O).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



2.2 Espectro de masas del compuesto 1.

[Theoretical Ion Distribution]

Molecular Formula : Ru₂ C₁₈ H₈ O₆

Page: 1

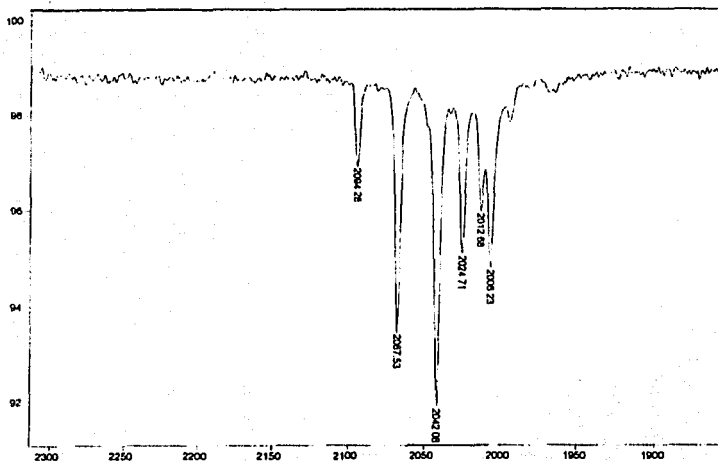
(m/z 523.8408, MW 522.3979, U.S. 16.0)

Base Peak 522.8429, Averaged MW 522.3978 (a), 522.4142 (w)

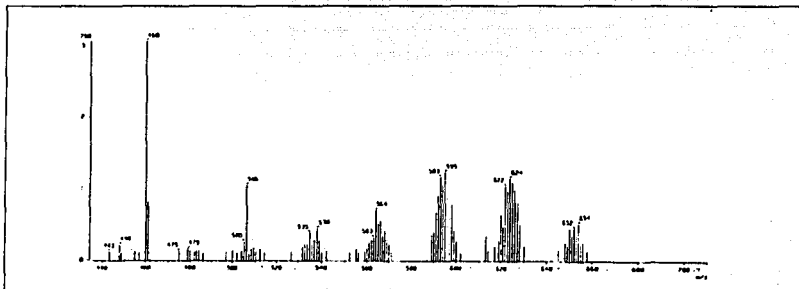
m/z	INT.
511.8473	1.6676 *
512.8507	0.3397
513.8453	1.1887 *
514.8457	7.9107 *****
515.8448	9.4058 *****
516.8452	14.7219 *****
517.8442	33.4124 *****
518.8436	27.6673 *****
519.8435	55.4171 *****
520.8428	78.3622 *****
521.8423	78.6424 *****
522.8429	100.0000 *****
523.8421	99.9759 *****
524.8438	54.1197 *****
525.8425	74.6460 *****
526.8456	14.5998 *****
527.8435	21.3424 *****
528.8466	4.1478 **
529.8489	0.6294
530.8515	0.0715
531.8540	0.0068
532.8564	0.0005

2.3. Distribución isotópica para un compuesto con fórmula [Ru₂C₁₈H₈O₆]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

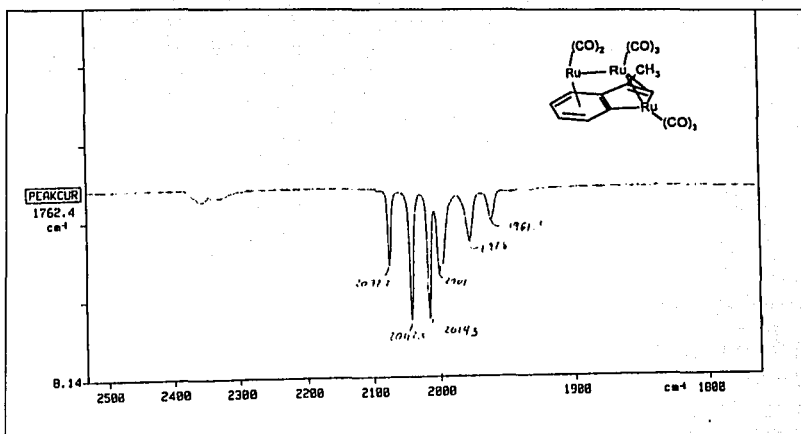


2.4 Espectro de infrarojo del compuesto $Ru_3C_{19}H_8O_7$ 1.b.



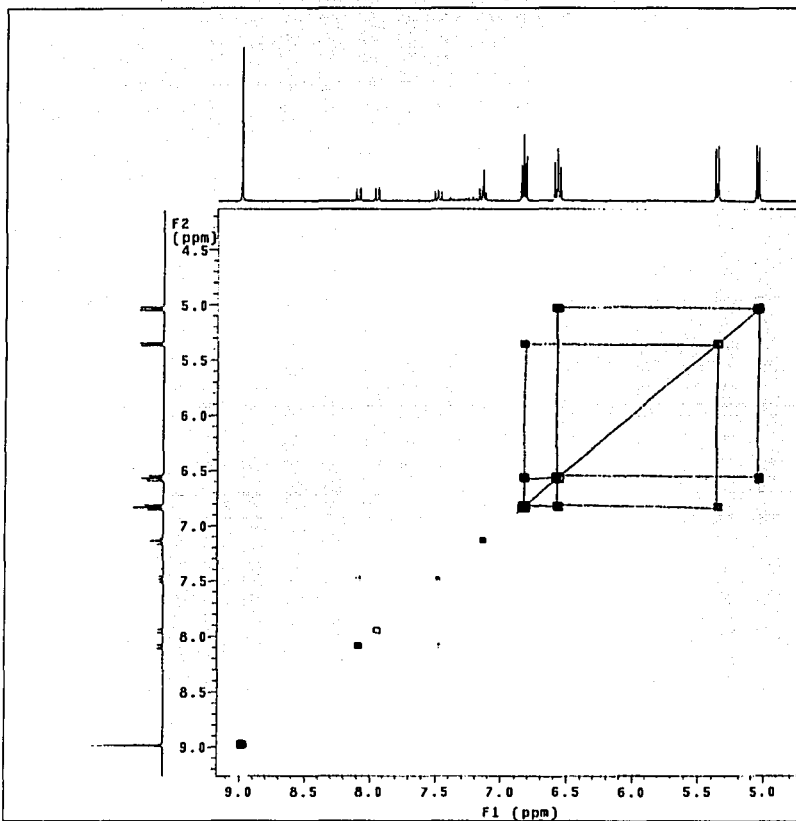
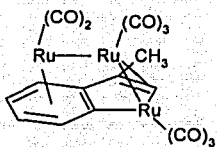
2.5 Espectro de masas para $Ru_3C_{19}H_8O_7$ 1.b. producto de la reacción del $[Ru_3(CO)_{12}]$ con DBT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



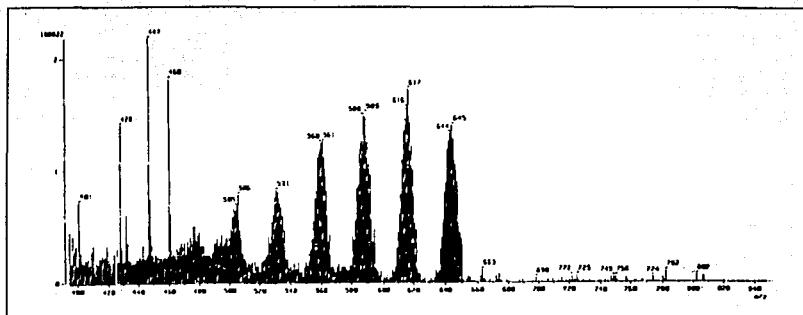
2.6 Espectro de infrarrojo del compuesto 2 disuelto en hexano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



2.7 Espectro COSY del compuesto 2 disuelto en acetona (C₃D₆O).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



2.8 Espectro de masas del compuesto 2.

[Theoretical Ion Distribution]

Page: 1

Molecular Formula : Ru3 C17 @H8 O8

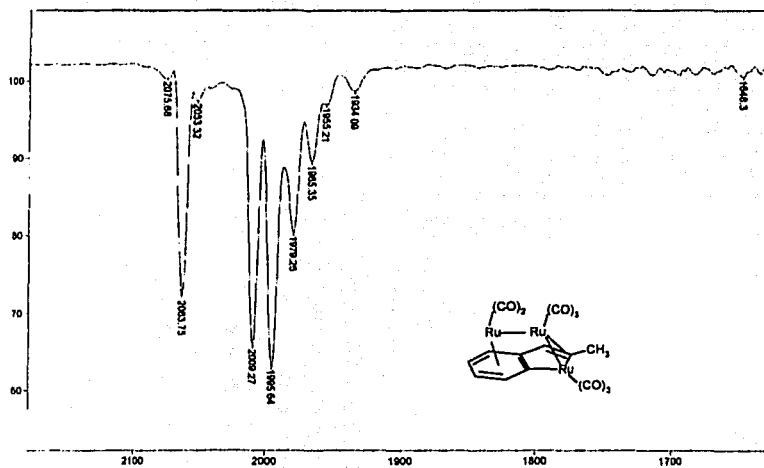
(M/z 6 45.7350, MW 643.4557, U.S. 15.5)

Base Peak 644.7376, Averaged MW 643.4551 (a), 643.4749 (w)

M/Z	INT.
627.7447	0.1157
628.7481	0.0224
629.7426	0.1221
630.7431	0.8218
631.7421	0.9908 *
632.7424	1.8010 *
633.7414	4.7111 ***
634.7406	5.3684 ***
635.7406	10.9904 *****
636.7399	18.8927 *****
637.7393	23.4802 *****
638.7394	36.6918 *****
639.7385	51.1815 *****
640.7383	56.9825 *****
641.7381	82.1726 *****
642.7375	87.8865 *****
643.7375	92.7543 *****
644.7376	100.0000 *****
645.7371	83.7854 *****
646.7381	66.2992 *****
647.7372	59.9605 *****
648.7393	23.4827 *****
649.7379	27.0151 *****
650.7410	5.0413 ***
651.7389	5.3386 ***
652.7420	0.9704 *
653.74840	0.1620
654.7466	0.0194
655.7489	0.0020
656.7514	0.0002

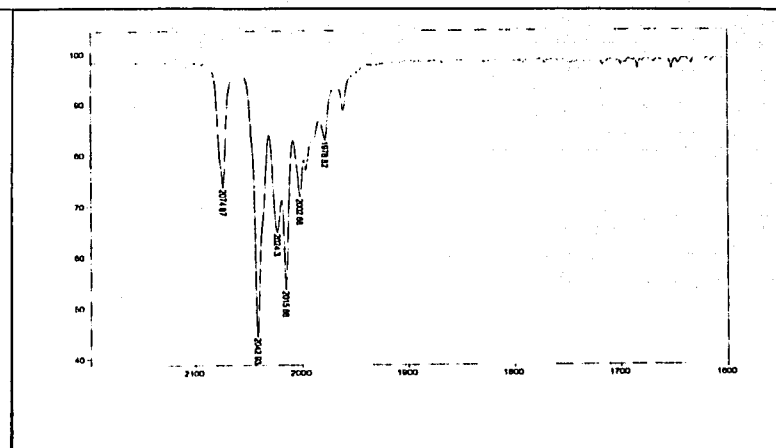
2.9 Distribución isotópica para un compuesto con fórmula [Ru₃C₁₇H₈O₈]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

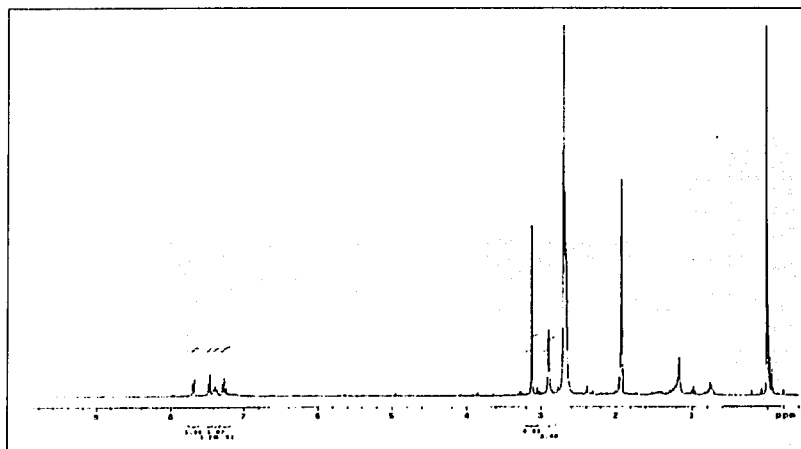


2.10 Espectro de infrarrojo del compuesto $[Ru_3(\eta^6\eta^2-C_9H_8)(CO)_8]$ (4).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



2.11 Espectro de infrarrojo para el compuesto $[Ru_2(\eta^2\eta^2-C_9H_8)(CO)_6]$ (5) producto de la reacción del $[Ru_3(CO)_{12}]$ y el 2-MeBT.



2.12 Espectro de resonancia magnética nuclear del compuesto $[Ru_2(\eta^2\eta^2-C_9H_8)(CO)_6]$ (5).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice 3

Resultados y tablas de la difracción
de rayos X para el compuesto
 $[\text{Ru}_2(\eta^4\text{-}\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_8)(\mu^1\text{-CO})(\text{CO})_5]$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Structure Determination Summary

Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{18}H_8O_6Ru_2$
Color, Habit	Orange thin plate
Crystal size	$0.20 \times 0.20 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Crystal System	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 7.4126 (7) \text{ \AA}$ $b = 29.775 (3) \text{ \AA}$ $c = 8.4638(9) \text{ \AA}$
$\beta = 110.262 (7)^\circ$	
Volume	$1752.4 (3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Formula weight	522.38
Density (calc.)	1.980 g.cm^{-3}
Absorption coefficient	1.755 mm^{-1}
$F(000)$	1008

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Collected at	USAI, Fac. de Química, UNAM
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
High-voltage and tube current	50 K.V., 30 mA
Temperature	293 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	$4.30 - 50.00^\circ$
Scan type	$\theta/2\theta$
Scan speed	Variable speed, 4 to $60^\circ \text{ min}^{-1}$ in ω
Scan range (ω)	0.86° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: $0\ 7\ 2$, $1\ 8\ \bar{1}$, $2\ 4\ \bar{1}$
Correction from standards	min: 0.99, max: 1.03
Index ranges	$-1 \leq h \leq 8$, $-1 \leq k \leq 35$, $-10 \leq l \leq 9$
Reflections collected	3981
Independent reflections ^(a)	3071 ($R_{int} = 5.19\%$)
Completeness	99.9% to $2\theta = 50.00^\circ$
Reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$	2084
$\langle I/\sigma(I) \rangle$ (all data)	9.05
Absorption correction	34 ψ -scans with χ close to 90°
Transmission factors	min = 0.334, max = 0.406

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

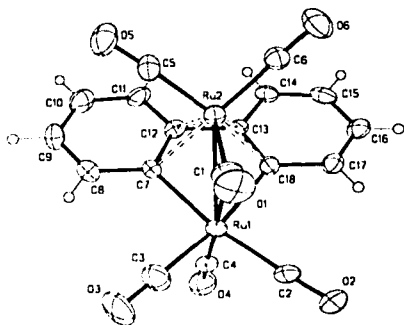
Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03 and SHELX97-2
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.918$
Solution	Direct methods and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2$
Extinction correction	$x = 0.0020$ (3) where $F_o^2 = kF_o[1 + 0.001 x F_o^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{1.4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints (b)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0435 P)^2 + 2.7662 P]^{-1}$ where
$P = (\max[F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$	
Parameters Refined	236
Final R indices ($I > 2 \sigma(I)$) (a)	$R_1 = 4.46 \%$, $wR_2 = 9.22 \%$
Final R indices (all data) (a)	$R_1 = 8.96 \%$, $wR_2 = 11.41 \%$
Goodness-of-fit (a)	1.046
Largest and mean $\Delta \sigma$	0.001, 0.000
Data-to-parameters ratio	3071 / 236
Largest difference peak	0.703 e.Å ⁻³
Largest difference hole	-0.730 e.Å ⁻³
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

For R_{int} , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Ru(1)	2177(1)	3845(1)	13549(1)	43(1)
Ru(2)	3342(1)	3532(1)	11071(1)	36(1)
C(1)	4990(15)	3500(3)	13411(10)	58(3)
O(1)	6455(10)	3410(3)	14410(8)	81(2)
C(2)	2389(16)	3440(3)	15391(10)	61(3)
O(2)	2402(14)	3198(2)	16427(8)	97(3)
C(3)	3884(17)	4278(4)	15012(12)	70(3)
O(3)	4917(14)	4535(3)	15869(10)	112(3)
C(4)	-106(16)	4127(3)	13552(10)	51(2)
O(4)	-1499(12)	4292(3)	13545(9)	76(2)
C(5)	5015(14)	3793(3)	10118(11)	51(2)
O(5)	5911(11)	3982(2)	9481(11)	83(2)
C(6)	3835(12)	2953(3)	10395(10)	47(2)
O(6)	4090(10)	2603(2)	9977(9)	74(2)
C(7)	1895(12)	4194(3)	11268(9)	38(2)
C(8)	2683(13)	4621(3)	11106(10)	52(2)
C(9)	2169(16)	4838(3)	9594(12)	65(3)
C(10)	890(15)	4641(3)	8168(12)	62(3)
C(11)	112(14)	4231(3)	8217(10)	52(2)
C(12)	602(10)	4002(3)	9760(9)	35(2)
C(13)	-114(10)	3554(3)	9971(9)	33(2)
C(14)	-1393(11)	3297(3)	8662(9)	42(2)
C(15)	-1938(12)	2885(3)	8999(10)	49(2)
C(16)	-1246(12)	2701(3)	10596(10)	51(2)
C(17)	27(12)	2941(3)	11886(10)	43(2)
C(18)	609(12)	3381(3)	11651(8)	38(2)

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 2. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U
H(8A)	3567	4755	12051	62
H(9A)	2682	5120	9524	78
H(10A)	553	4794	7148	75
H(11A)	-735	4103	7240	63
H(14A)	-1861	3410	7571	51
H(15A)	-2804	2721	8130	59
H(16A)	-1640	2417	10794	61
H(17A)	523	2811	12948	51

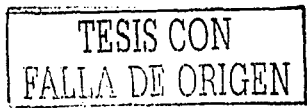


Table 3. Bond lengths (Å)

Ru(1)-C(4)	1.890(11)	Ru(1)-C(3)	1.927(11)
Ru(1)-C(2)	1.934(9)	Ru(1)-C(18)	2.131(7)
Ru(1)-C(7)	2.138(7)	Ru(1)-C(1)	2.363(10)
Ru(1)-Ru(2)	2.6965(9)		
Ru(2)-C(5)	1.868(10)	Ru(2)-C(6)	1.890(9)
Ru(2)-C(1)	1.936(8)	Ru(2)-C(7)	2.279(8)
Ru(2)-C(18)	2.288(8)	Ru(2)-C(12)	2.400(7)
Ru(2)-C(13)	2.405(7)		
C(1)-O(1)	1.153(10)	C(2)-O(2)	1.132(10)
C(3)-O(3)	1.144(11)	C(4)-O(4)	1.141(11)
C(5)-O(5)	1.138(10)	C(6)-O(6)	1.137(10)
C(7)-C(12)	1.424(10)	C(7)-C(8)	1.427(11)
C(8)-C(9)	1.365(12)	C(9)-C(10)	1.381(13)
C(10)-C(11)	1.358(13)	C(11)-C(12)	1.405(10)
C(12)-C(13)	1.469(10)	C(13)-C(14)	1.408(10)
C(13)-C(18)	1.431(10)	C(14)-C(15)	1.352(12)
C(15)-C(16)	1.382(12)	C(16)-C(17)	1.371(11)
C(17)-C(18)	1.415(11)		

Table 4. Bond angles (°)

C(4)-Ru(1)-C(3)	95.2(4)	C(4)-Ru(1)-C(2)	95.7(4)
C(3)-Ru(1)-C(2)	92.7(4)	C(4)-Ru(1)-C(18)	91.9(4)
C(3)-Ru(1)-C(18)	169.5(4)	C(2)-Ru(1)-C(18)	94.3(3)
C(4)-Ru(1)-C(7)	88.7(3)	C(3)-Ru(1)-C(7)	95.3(4)
C(2)-Ru(1)-C(7)	170.5(3)	C(18)-Ru(1)-C(7)	77.1(3)
C(4)-Ru(1)-C(1)	177.3(3)	C(3)-Ru(1)-C(1)	85.9(4)
C(2)-Ru(1)-C(1)	86.7(4)	C(18)-Ru(1)-C(1)	86.7(3)
C(7)-Ru(1)-C(1)	88.8(3)	C(4)-Ru(1)-Ru(2)	133.1(2)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)	114.6(3)	C(2)-Ru(1)-Ru(2)	116.9(3)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)	55.1(2)	C(7)-Ru(1)-Ru(2)	54.8(2)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	44.39(19)		
C(5)-Ru(2)-C(6)	91.3(4)	C(5)-Ru(2)-C(1)	100.6(4)
C(6)-Ru(2)-C(1)	98.4(4)	C(5)-Ru(2)-C(7)	94.0(3)
C(6)-Ru(2)-C(7)	163.0(3)	C(1)-Ru(2)-C(7)	96.5(3)
C(5)-Ru(2)-C(18)	160.7(3)	C(6)-Ru(2)-C(18)	99.5(3)
C(1)-Ru(2)-C(18)	93.6(4)	C(7)-Ru(2)-C(18)	71.3(3)
C(5)-Ru(2)-C(12)	98.0(3)	C(6)-Ru(2)-C(12)	127.8(3)
C(1)-Ru(2)-C(12)	129.4(3)	C(7)-Ru(2)-C(12)	35.3(3)
C(18)-Ru(2)-C(12)	62.8(3)	C(5)-Ru(2)-C(13)	126.8(3)
C(6)-Ru(2)-C(13)	101.5(3)	C(1)-Ru(2)-C(13)	127.4(3)
C(7)-Ru(2)-C(13)	62.5(3)	C(18)-Ru(2)-C(13)	35.4(2)
C(12)-Ru(2)-C(13)	35.6(3)	C(5)-Ru(2)-Ru(1)	129.1(3)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Table 4 (Continued). Bond angles (°)

C(6)-Ru(2)-Ru(1)	134.3(3)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	58.6(3)
C(7)-Ru(2)-Ru(1)	50.04(18)	C(18)-Ru(2)-Ru(1)	49.81(18)
C(12)-Ru(2)-Ru(1)	73.13(17)	C(13)-Ru(2)-Ru(1)	72.91(16)
O(1)-C(1)-Ru(2)	149.5(8)	O(1)-C(1)-Ru(1)	133.4(7)
Ru(2)-C(1)-Ru(1)	77.0(3)	O(2)-C(2)-Ru(1)	176.0(11)
O(3)-C(3)-Ru(1)	178.9(11)	O(4)-C(4)-Ru(1)	179.0(9)
O(5)-C(5)-Ru(2)	173.8(8)	O(6)-C(6)-Ru(2)	178.6(8)
C(12)-C(7)-C(8)	116.3(7)	C(12)-C(7)-Ru(1)	116.1(6)
C(8)-C(7)-Ru(1)	127.2(5)	C(12)-C(7)-Ru(2)	77.0(4)
C(8)-C(7)-Ru(2)	123.1(6)	Ru(1)-C(7)-Ru(2)	75.2(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.5(8)	C(8)-C(9)-C(10)	120.2(9)
C(11)-C(10)-C(9)	121.7(9)	C(10)-C(11)-C(12)	119.3(9)
C(11)-C(12)-C(7)	121.1(8)	C(11)-C(12)-C(13)	124.4(7)
C(7)-C(12)-C(13)	114.5(6)	C(11)-C(12)-Ru(2)	128.2(6)
C(7)-C(12)-Ru(2)	67.7(4)	C(13)-C(12)-Ru(2)	72.4(4)
C(14)-C(13)-C(18)	120.3(7)	C(14)-C(13)-C(12)	124.8(7)
C(18)-C(13)-C(12)	114.9(6)	C(14)-C(13)-Ru(2)	128.8(5)
C(18)-C(13)-Ru(2)	67.9(4)	C(12)-C(13)-Ru(2)	72.0(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(7)	C(14)-C(15)-C(16)	121.9(8)
C(17)-C(16)-C(15)	119.5(8)	C(16)-C(17)-C(18)	122.0(8)
C(17)-C(18)-C(13)	116.4(7)	C(17)-C(18)-Ru(1)	127.4(5)
C(13)-C(18)-Ru(1)	115.8(5)	C(17)-C(18)-Ru(2)	123.1(6)
C(13)-C(18)-Ru(2)	76.8(4)	Ru(1)-C(18)-Ru(2)	75.1(3)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ROBERTO TORRES
BY: A. VALLA

Table 5. Anisotropic displacement coefficients ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru(1)	58(1)	41(1)	26(1)	-4(1)	11(1)	-9(1)
Ru(2)	34(1)	38(1)	31(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(1)	66(6)	70(6)	30(4)	3(4)	6(5)	2(6)
O(1)	69(5)	103(6)	48(4)	12(4)	-10(4)	15(4)
C(2)	100(8)	54(6)	27(4)	-3(4)	21(5)	0(6)
O(2)	190(9)	61(5)	45(4)	12(3)	-46(5)	-2(5)
C(3)	85(8)	60(7)	50(5)	-5(5)	6(6)	-4(6)
O(3)	142(8)	87(6)	76(5)	-32(5)	-2(5)	-52(6)
C(4)	75(7)	48(6)	41(4)	-5(4)	32(5)	-4(5)
O(4)	86(6)	77(5)	78(5)	2(4)	45(5)	5(5)
C(5)	53(6)	40(5)	61(5)	3(4)	21(5)	-3(5)
O(5)	83(5)	58(5)	137(7)	16(4)	76(5)	8(4)
C(6)	44(5)	52(6)	48(5)	0(4)	18(4)	5(5)
O(6)	77(5)	48(5)	104(5)	-13(4)	38(4)	7(4)
C(7)	48(5)	30(4)	38(4)	-4(3)	17(4)	-3(4)
C(8)	64(6)	39(5)	55(5)	-10(4)	24(5)	-4(5)
C(9)	90(8)	35(5)	77(7)	5(5)	38(6)	-8(5)
C(10)	78(7)	55(6)	59(5)	22(5)	30(6)	16(6)
C(11)	69(6)	57(6)	34(4)	14(4)	22(4)	8(5)
C(12)	26(4)	45(5)	34(4)	3(3)	10(3)	4(4)
C(13)	33(4)	37(4)	35(4)	-3(3)	18(3)	-3(4)
C(14)	35(5)	58(6)	31(4)	-13(4)	6(4)	-4(4)
C(15)	46(5)	55(6)	46(5)	-24(4)	17(4)	-9(5)
C(16)	51(5)	58(6)	49(5)	-8(4)	27(4)	-21(5)
C(17)	45(5)	43(5)	43(4)	3(4)	19(4)	-5(4)
C(18)	43(5)	37(4)	29(3)	2(3)	7(3)	2(4)

The anisotropic displacement exponent takes the form: $-2\pi^2(h^2u^2U_{11} + v^2u^2U_{22} + w^2u^2U_{33} + 2hkvU_{12} + 2hkwU_{13} + 2kvwU_{23})$



Table 6. Torsion angles (°)

C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(5)	101.5(5)	C(3)-Ru(1)-C(2)-O(2)	140(12)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(5)	-22.8(5)	C(18)-Ru(1)-C(2)-O(2)	-48(12)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(5)	-129.7(5)	C(7)-Ru(1)-C(2)-O(2)	-73(13)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(5)	154.9(4)	C(1)-Ru(1)-C(2)-O(2)	-135(12)
C(7)-Ru(1)-Ru(2)-C(5)	55.7(4)	Ru(2)-Ru(1)-C(2)-O(2)	-101(12)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(5)	-77.4(5)	C(4)-Ru(1)-C(3)-O(3)	-148(56)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(6)	-113.9(5)	C(18)-Ru(1)-C(3)-O(3)	-116(56)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(6)	123.9(5)	C(7)-Ru(1)-C(3)-O(3)	-164(57)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(6)	16.8(5)	C(1)-Ru(1)-C(3)-O(3)	-59(56)
C(7)-Ru(1)-Ru(2)-C(6)	-58.5(4)	Ru(2)-Ru(1)-C(3)-O(3)	29(56)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(6)	-157.7(5)	C(18)-Ru(1)-C(4)-O(4)	-64(6)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(6)	69.1(5)	C(1)-Ru(1)-C(4)-O(4)	-162(100)
C(14)-Ru(1)-Ru(2)-C(11)	178.5(5)	C(2)-Ru(1)-C(4)-O(4)	-69(52)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(11)	54.6(5)	C(18)-Ru(1)-C(4)-O(4)	26(52)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(11)	-52.3(5)	C(7)-Ru(1)-C(4)-O(4)	103(52)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(11)	-127.7(4)	C(1)-Ru(1)-C(4)-O(4)	83(55)
C(7)-Ru(1)-Ru(2)-C(11)	133.2(4)	Ru(2)-Ru(1)-C(4)-O(4)	67(52)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	45.8(5)	C(6)-Ru(2)-C(5)-O(5)	136(8)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	-78.5(4)	C(1)-Ru(2)-C(5)-O(5)	-125(8)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	174.6(4)	C(7)-Ru(2)-C(5)-O(5)	-27(8)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	99.2(4)	C(18)-Ru(2)-C(5)-O(5)	12(9)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	-133.2(4)	C(12)-Ru(2)-C(5)-O(5)	8(8)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(18)	-51.4(4)	C(13)-Ru(2)-C(5)-O(5)	31(8)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(18)	-177.7(4)	Ru(1)-Ru(2)-C(5)-O(5)	-67(8)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(18)	75.4(4)	C(5)-Ru(2)-C(6)-O(6)	-135(31)
C(7)-Ru(1)-Ru(2)-C(18)	-99.2(4)	C(1)-Ru(2)-C(6)-O(6)	12.4(31)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(18)	127.7(4)	C(7)-Ru(2)-C(6)-O(6)	-27(32)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	14.9(4)	C(18)-Ru(2)-C(6)-O(6)	29(31)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	-109.4(4)	C(12)-Ru(2)-C(6)-O(6)	-34(31)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	143.7(4)	C(13)-Ru(2)-C(6)-O(6)	-7(31)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	68.3(3)	Ru(1)-Ru(2)-C(6)-O(6)	70(31)
C(7)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	-30.9(3)	C(4)-Ru(1)-C(7)-C(12)	-81.3(6)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	-164.0(4)	C(3)-Ru(1)-C(7)-C(12)	-176.4(7)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	-22.4(4)	C(2)-Ru(1)-C(7)-C(12)	36(3)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	-146.7(4)	C(18)-Ru(1)-C(7)-C(12)	10.9(6)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	106.4(4)	C(1)-Ru(1)-C(7)-C(12)	97.8(6)
C(18)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	31.0(3)	Ru(2)-Ru(1)-C(7)-C(12)	67.1(5)
C(7)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	-68.1(3)	C(4)-Ru(1)-C(7)-C(8)	91.1(8)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	158.7(4)	C(3)-Ru(1)-C(7)-C(8)	-4.1(8)
C(5)-Ru(2)-C(11)-O(1)	-46.7(18)	C(2)-Ru(1)-C(7)-C(8)	-151(2)
C(6)-Ru(2)-C(11)-O(1)	46.2(17)	C(18)-Ru(1)-C(7)-C(8)	-176.7(8)
C(7)-Ru(2)-C(11)-O(1)	-142.1(17)	C(1)-Ru(1)-C(7)-C(8)	-89.8(8)
C(18)-Ru(2)-C(11)-O(1)	146.4(17)	Ru(2)-Ru(1)-C(7)-C(8)	-120.5(8)
C(12)-Ru(2)-C(11)-O(1)	-156.4(15)	C(4)-Ru(1)-C(7)-C(8)	-138.4(3)
C(13)-Ru(2)-C(11)-O(1)	157.8(15)	C(3)-Ru(1)-C(7)-C(8)	116.5(4)
Ru(1)-Ru(2)-C(11)-O(1)	-176.3(19)	C(2)-Ru(1)-C(7)-C(8)	-31(3)
C(5)-Ru(2)-C(11)-Ru(1)	129.6(3)	C(18)-Ru(1)-C(7)-Ru(2)	-56.1(3)
C(6)-Ru(2)-C(11)-Ru(1)	-137.5(3)	C(1)-Ru(1)-C(7)-Ru(2)	30.7(3)
C(7)-Ru(2)-C(11)-Ru(1)	34.2(3)	C(5)-Ru(2)-C(7)-C(12)	98.1(5)
C(18)-Ru(2)-C(11)-Ru(1)	-37.3(3)	C(6)-Ru(2)-C(7)-C(12)	-9.8(13)
C(12)-Ru(2)-C(11)-Ru(1)	19.9(5)	C(1)-Ru(2)-C(7)-C(12)	-160.7(5)
C(13)-Ru(2)-C(11)-Ru(1)	-25.9(4)	C(18)-Ru(2)-C(7)-C(12)	-69.1(4)
C(4)-Ru(1)-C(11)-O(1)	160(7)	C(13)-Ru(2)-C(7)-C(12)	-31.7(4)
C(3)-Ru(1)-C(11)-O(1)	45.5(11)	Ru(1)-Ru(2)-C(7)-C(12)	-121.9(5)
C(2)-Ru(1)-C(11)-O(1)	-47.5(11)	C(5)-Ru(2)-C(7)-C(8)	-14.9(7)
C(18)-Ru(1)-C(11)-O(1)	-142.0(11)	C(6)-Ru(2)-C(7)-C(8)	-122.9(11)
C(7)-Ru(1)-C(11)-O(1)	140.8(11)	C(1)-Ru(2)-C(7)-C(8)	86.3(7)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)-O(1)	177.4(13)	C(18)-Ru(2)-C(7)-C(8)	177.9(7)
C(4)-Ru(1)-C(11)-Ru(2)	-17(8)	C(12)-Ru(2)-C(7)-C(8)	-113.0(8)
C(3)-Ru(1)-C(11)-Ru(2)	-132.0(4)	C(13)-Ru(2)-C(7)-C(8)	-144.7(7)
C(2)-Ru(1)-C(11)-Ru(2)	135.0(4)	Ru(1)-Ru(2)-C(7)-C(8)	125.1(7)
C(18)-Ru(1)-C(11)-Ru(2)	40.6(3)	C(5)-Ru(2)-C(7)-Ru(1)	-140.0(3)
C(7)-Ru(1)-C(11)-Ru(2)	-36.6(3)	C(6)-Ru(2)-C(7)-Ru(1)	112.1(10)
C(4)-Ru(1)-C(11)-Ru(2)	44(12)	C(1)-Ru(2)-C(7)-Ru(1)	-38.8(4)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Table 6 (continued). Torsion angles (*)

C(18)-Ru(2)-C(7)-Ru(1)	52.8(2)	Ru(1)-Ru(2)-C(13)-C(18)	-42.8(4)
C(12)-Ru(2)-C(7)-Ru(1)	121.9(5)	C(5)-Ru(2)-C(13)-C(12)	-41.8(6)
C(13)-Ru(2)-C(17)-Ru(1)	90.2(3)	C(6)-Ru(2)-C(13)-C(12)	-142.2(4)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	2.1(13)	C(1)-Ru(2)-C(13)-C(12)	107.7(5)
Ru(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-170.3(7)	C(7)-Ru(2)-C(13)-C(12)	31.4(4)
Ru(2)-C(7)-C(8)-C(9)	93.3(10)	C(18)-Ru(2)-C(13)-C(12)	127.6(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.4(15)	Ru(1)-Ru(2)-C(13)-C(12)	84.7(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.7(15)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.0(12)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	0.1(13)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	179.1(8)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.9(8)	Ru(2)-C(13)-C(14)-C(15)	84.8(9)
C(10)-C(11)-C(12)-Ru(2)	-84.7(10)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.3(13)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-1.5(12)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.2(13)
Ru(1)-C(7)-C(12)-C(11)	171.7(6)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.3(13)
Ru(2)-C(7)-C(12)-C(11)	-122.2(7)	C(16)-C(17)-C(18)-Ru(1)	-3.5(12)
C(8)-C(7)-C(12)-C(13)	177.6(7)	C(16)-C(17)-C(18)-Ru(2)	168.9(7)
Ru(1)-C(7)-C(12)-C(13)	-9.2(9)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	2.3(11)
Ru(2)-C(7)-C(12)-C(13)	56.9(6)	C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	-176.9(7)
C(8)-C(7)-C(12)-Ru(2)	120.7(8)	Ru(2)-C(13)-C(18)-C(17)	-120.7(7)
Ru(1)-C(7)-C(12)-Ru(2)	-66.1(4)	C(14)-C(13)-C(18)-Ru(1)	-171.0(6)
C(5)-Ru(2)-C(12)-C(11)	27.1(8)	C(12)-C(13)-C(18)-Ru(1)	9.8(9)
C(6)-Ru(2)-C(12)-C(11)	-70.8(9)	Ru(2)-C(13)-C(18)-Ru(1)	66.9(4)
C(1)-Ru(2)-C(12)-C(11)	137.9(8)	C(14)-C(13)-C(18)-Ru(2)	123.0(7)
C(7)-Ru(2)-C(12)-C(11)	112.9(10)	C(12)-C(13)-C(18)-Ru(2)	-56.2(6)
C(18)-Ru(2)-C(12)-C(11)	-151.4(9)	C(4)-Ru(1)-C(18)-C(17)	-95.4(8)
C(13)-Ru(2)-C(12)-C(11)	-120.3(9)	C(3)-Ru(1)-C(18)-C(17)	132.0(19)
Ru(1)-Ru(2)-C(12)-C(11)	155.6(8)	C(2)-Ru(1)-C(18)-C(17)	0.5(8)
C(5)-Ru(2)-C(12)-C(7)	-85.7(5)	C(7)-Ru(1)-C(18)-C(17)	176.4(8)
C(6)-Ru(2)-C(12)-C(7)	176.4(5)	C(1)-Ru(1)-C(18)-C(17)	86.9(8)
C(1)-Ru(2)-C(12)-C(7)	25.1(6)	Ru(2)-Ru(1)-C(18)-C(17)	120.6(8)
C(18)-Ru(2)-C(12)-C(7)	95.8(5)	C(4)-Ru(1)-C(18)-C(13)	77.1(6)
C(13)-Ru(2)-C(12)-C(7)	126.9(6)	C(3)-Ru(1)-C(18)-C(13)	-55(2)
Ru(1)-Ru(2)-C(12)-C(7)	42.9(4)	C(2)-Ru(1)-C(18)-C(13)	173.0(6)
C(5)-Ru(2)-C(12)-C(13)	147.4(5)	C(7)-Ru(1)-C(18)-C(13)	-11.1(6)
C(6)-Ru(2)-C(12)-C(13)	49.5(5)	C(1)-Ru(1)-C(18)-C(13)	-190.8(6)
C(1)-Ru(2)-C(12)-C(13)	-101.8(5)	Ru(2)-Ru(1)-C(18)-C(13)	-66.9(5)
C(7)-Ru(2)-C(12)-C(13)	-126.9(6)	C(4)-Ru(1)-C(18)-Ru(2)	144.1(3)
C(18)-Ru(2)-C(12)-C(13)	-31.1(4)	C(3)-Ru(1)-C(18)-Ru(2)	11(2)
C(13)-Ru(2)-C(12)-C(13)	-84.0(4)	C(2)-Ru(1)-C(18)-Ru(2)	-120.1(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.5(12)	C(7)-Ru(1)-C(18)-Ru(2)	55.8(3)
C(7)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.6(7)	C(1)-Ru(1)-C(18)-Ru(2)	-33.7(3)
Ru(2)-C(12)-C(13)-C(14)	-125.2(8)	C(5)-Ru(2)-C(18)-C(17)	139.8(10)
C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	178.7(8)	C(6)-Ru(2)-C(18)-C(17)	16.6(7)
C(7)-C(12)-C(13)-C(18)	-0.4(10)	C(1)-Ru(2)-C(18)-C(17)	-82.6(7)
Ru(2)-C(12)-C(13)-C(18)	54.9(8)	C(7)-Ru(2)-C(18)-C(17)	-178.2(7)
C(11)-C(12)-C(13)-Ru(2)	124.9(8)	C(12)-Ru(2)-C(18)-C(17)	144.4(7)
C(7)-C(12)-C(13)-Ru(2)	-54.4(6)	C(13)-Ru(2)-C(18)-C(17)	113.1(8)
C(5)-Ru(2)-C(13)-C(11)	78.9(8)	Ru(1)-Ru(2)-C(18)-C(17)	-125.2(7)
C(6)-Ru(2)-C(13)-C(11)	-21.6(8)	C(5)-Ru(2)-C(18)-C(13)	26.7(12)
C(1)-Ru(2)-C(13)-C(11)	-131.7(7)	C(6)-Ru(2)-C(18)-C(13)	-96.6(5)
C(7)-Ru(2)-C(13)-C(14)	152.0(8)	C(1)-Ru(2)-C(18)-C(13)	164.3(5)
C(18)-Ru(2)-C(13)-C(14)	-111.8(9)	C(7)-Ru(2)-C(18)-C(13)	68.7(5)
C(12)-Ru(2)-C(13)-C(14)	120.6(9)	C(12)-Ru(2)-C(18)-C(13)	31.3(4)
Ru(1)-Ru(2)-C(13)-C(14)	-154.7(7)	Ru(1)-Ru(2)-C(18)-C(13)	121.7(5)
C(5)-Ru(2)-C(13)-C(18)	-169.3(5)	C(5)-Ru(2)-C(18)-Ru(1)	-94.9(10)
C(6)-Ru(2)-C(13)-C(18)	90.2(5)	C(6)-Ru(2)-C(18)-Ru(1)	141.8(3)
C(1)-Ru(2)-C(13)-C(18)	-19.9(6)	C(1)-Ru(2)-C(18)-Ru(1)	42.6(3)
C(7)-Ru(2)-C(13)-C(18)	-96.2(5)	C(7)-Ru(2)-C(18)-Ru(1)	-53.0(2)
C(12)-Ru(2)-C(13)-C(18)	-127.0(6)	C(12)-Ru(2)-C(18)-Ru(1)	-90.4(3)
		C(13)-Ru(2)-C(18)-Ru(1)	-121.7(5)

All torsion angles follow the convention defined by Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* B25, 1326-1330)

Rogers, D. (1969)



Apéndice 4

Resultados y tablas de la difracción
de rayos X para el compuesto
 $[\text{Ru}_3(\eta^6\eta^2\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{CO})_8]$ (2)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Structure Determination Summary

Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
Facultad de Química, U.N.A.M., México, D.F.

Crystal Data

Empirical Formula	$C_{17}H_8O_8Ru_3$
Color, Habit	Pale yellow, needle
Crystal size	$0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Crystal System	Triclinic
Space group	$P \bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 8.2086(12) \text{ \AA}$ $b = 8.5820(10) \text{ \AA}$ $c = 15.9425(18) \text{ \AA}$
$\alpha = 102.708(9)^\circ$ $\beta = 90.403(11)^\circ$	$\gamma = 117.640(9)^\circ$
Volume	$962.8(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Formula weight	643.44
Density (calc.)	2.220 g.cm^{-3}
Absorption coefficient	2.364 mm^{-1}
$F(000)$	612

Data Collection

Diffractometer used	Siemens P4/PC
Collected at	USAI, Fac. de Química, UNAM
Radiation	$Mo-K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
High-voltage and tube current	50 K.V. 30 mA
Temperature	298 K
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2θ Range	$5.28 - 55.00^\circ$
Scan type	ω
Scan speed	Variable speed, 4 to $60^\circ \text{ min}^{-1}$ in ω
Scan range (ω)	1.34° + separation between the $K_{\alpha 1}$ and the $K_{\alpha 2}$ positions
Background measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 25% of total scan time
Standard reflections	3 measured every 97 reflections: $3 \ 2 \bar{2}$, $1 \ \bar{1} \ 9$, $4 \ \bar{4} \ \bar{1}$
Correction from standards	min: 0.92, max: 1.04
Index ranges	$-1 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 9$, $-20 \leq l \leq 20$
Reflections collected	5282
Independent reflections ^(a)	4371 ($R_{int} = 2.17\%$)
Completeness	98.8 % to $2\theta = 55.00^\circ$
Reflections with $F_o > 4 \sigma(F_o)$	3496
$\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data)	13.26
Absorption correction	50 ψ - scans with χ close to 90°
Transmission factors	min = 0.566, max = 0.653

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

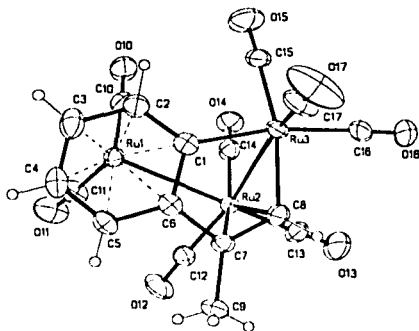
Solution and Refinement

System used	SHELXTL 5.03 and SHELX97-2
Wilson's statistics	$\langle E^2 - 1 \rangle = 0.894$
Solution	Patterson interpretation and difference Fourier maps
Refinement method	Full matrix least-squares
Quantity minimized	$\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$
Extinction correction	$x = 0.0004(3)$ where $F_c^* = kF_o [1 + 0.001 x F_o^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen atoms	Riding model, fixed isotropic U
Restraints, constraints ^(b)	None
Weighting scheme	$w = [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0302 P)^2 + 7.4769 P]^{-1}$ where
$P = (\max\{F_o^2, 0\} + 2 F_c^2) / 3$	
Parameters Refined	254
Final R indices ($I > 2 \sigma(I)$) ^(a)	$R_1 = 4.89 \%$, $wR_2 = 12.48 \%$
Final R indices (all data) ^(a)	$R_1 = 6.64 \%$, $wR_2 = 13.51 \%$
Goodness-of-fit ^(a)	1.183
Largest and mean $\Delta \sigma$	0.001, 0.000
Data-to-parameters ratio	4371 / 254
Largest difference peak	1.264 e.Å ⁻³ close to Ru1
Largest difference hole	- 0.793 e.Å ⁻³
Solution and refinement by	Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.

$$(a) \quad R_w = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_c^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}}$$

For R_w , both summations involve all input reflections for which more than one symmetry equivalent is averaged. For S , m is the number of observed reflections and n is the number of parameters refined.

(b) For non-hydrogen atoms.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Ru(1)	7001(1)	10951(1)	3755(1)	40(1)
Ru(2)	9559(1)	10972(1)	2459(1)	36(1)
Ru(3)	6385(1)	8356(1)	1354(1)	42(1)
C(1)	5668(11)	9941(12)	2311(6)	43(2)
C(2)	4305(13)	9433(14)	2862(6)	54(2)
C(3)	4179(15)	10689(18)	3570(7)	71(3)
C(4)	5418(15)	12544(16)	3730(6)	60(3)
C(5)	6827(13)	13136(12)	3196(6)	48(2)
C(6)	6942(11)	11888(11)	2469(5)	40(2)
C(7)	8291(13)	12399(11)	1856(5)	44(2)
C(8)	8149(13)	10921(12)	1228(5)	50(2)
C(9)	9425(16)	14376(12)	1833(7)	63(3)
C(10)	6796(14)	8972(14)	4127(6)	55(2)
O(10)	6618(13)	7730(11)	4378(6)	81(2)
C(11)	8793(16)	12422(14)	4724(6)	59(3)
O(11)	9798(14)	13264(12)	5320(5)	95(3)
C(12)	11373(13)	13091(13)	3305(7)	54(2)
O(12)	12443(11)	14379(11)	3776(6)	89(3)
C(13)	11330(14)	10907(14)	1718(7)	55(2)
O(13)	12380(13)	10831(13)	1301(6)	89(3)
C(14)	9488(13)	9038(13)	2909(6)	51(2)
O(14)	9532(11)	7962(10)	3174(5)	68(2)
C(15)	5318(13)	6273(12)	1861(6)	54(2)
O(15)	4764(14)	5127(12)	2191(7)	99(3)
C(16)	7557(18)	7329(13)	518(7)	68(3)
O(16)	8292(16)	6767(12)	27(6)	104(4)
C(17)	4289(18)	7753(14)	578(7)	75(3)
O(17)	3068(19)	7437(15)	134(8)	141(5)

$U(eq)$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Table 2. Bond lengths (\AA)

Ru(1)-C(10)	1.857(10)	Ru(1)-C(11)	1.880(10)
Ru(1)-C(3)	2.232(11)	Ru(1)-C(2)	2.255(9)
Ru(1)-C(4)	2.287(10)	Ru(1)-C(5)	2.305(9)
Ru(1)-C(1)	2.335(8)	Ru(1)-C(6)	2.369(8)
Ru(1)-Ru(2)	2.9531(10)		
Ru(2)-C(13)	1.893(9)	Ru(2)-C(14)	1.926(10)
Ru(2)-C(12)	1.930(10)	Ru(2)-C(8)	2.254(9)
Ru(2)-C(7)	2.279(9)	Ru(2)-Ru(3)	2.7751(11)
Ru(3)-C(17)	1.902(12)	Ru(3)-C(16)	1.941(12)
Ru(3)-C(15)	1.951(9)	Ru(3)-C(8)	2.056(9)
Ru(3)-C(1)	2.090(9)	C(1)-C(2)	1.393(13)
C(1)-C(6)	1.463(12)	C(2)-C(3)	1.420(14)
C(3)-C(4)	1.397(16)	C(4)-C(5)	1.407(14)
C(5)-C(6)	1.432(12)	C(6)-C(7)	1.459(12)
C(7)-C(8)	1.388(12)	C(7)-C(9)	1.520(11)
C(10)-O(10)	1.166(12)	C(11)-O(11)	1.113(12)
C(12)-O(12)	1.131(12)	C(13)-O(13)	1.110(11)
C(14)-O(14)	1.111(11)	C(15)-O(15)	1.126(12)
C(16)-O(16)	1.149(13)	C(17)-O(17)	1.110(14)

Table 3. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	<i>X/a</i>	<i>Y/b</i>	<i>Z/c</i>	<i>U</i>
H(2A)	3540	8133	2821	65
H(3A)	3304	10238	3983	85
H(4A)	5435	13388	4261	72
H(5A)	7839	14389	3370	57
H(8A)	8797	11095	715	59
H(9A)	8662	14732	1551	94
H(9B)	10458	14518	1518	94
H(9C)	9872	15126	2414	94

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Table 4. Bond angles (°)

C(10)-Ru(1)-C(11)	86.8(4)	C(10)-Ru(1)-C(3)	108.6(5)
C(11)-Ru(1)-C(3)	125.8(5)	C(10)-Ru(1)-C(2)	96.3(4)
C(11)-Ru(1)-C(2)	162.3(4)	C(3)-Ru(1)-C(2)	36.9(4)
C(10)-Ru(1)-C(4)	139.6(4)	C(11)-Ru(1)-C(4)	101.5(4)
C(3)-Ru(1)-C(4)	36.0(4)	C(2)-Ru(1)-C(4)	65.1(4)
C(10)-Ru(1)-C(5)	171.8(4)	C(11)-Ru(1)-C(5)	100.6(4)
C(3)-Ru(1)-C(5)	64.2(4)	C(2)-Ru(1)-C(5)	75.6(4)
C(4)-Ru(1)-C(5)	35.7(4)	C(10)-Ru(1)-C(1)	108.6(4)
C(11)-Ru(1)-C(1)	157.6(4)	C(3)-Ru(1)-C(1)	65.6(4)
C(2)-Ru(1)-C(1)	35.3(3)	C(4)-Ru(1)-C(1)	77.4(3)
C(5)-Ru(1)-C(1)	65.3(3)	C(10)-Ru(1)-C(6)	141.1(4)
C(11)-Ru(1)-C(6)	123.0(4)	C(3)-Ru(1)-C(6)	75.6(4)
C(2)-Ru(1)-C(6)	63.2(3)	C(4)-Ru(1)-C(6)	64.1(3)
C(5)-Ru(1)-C(6)	35.6(3)	C(11)-Ru(1)-C(6)	36.2(3)
C(10)-Ru(1)-Ru(2)	97.7(3)	C(11)-Ru(1)-Ru(2)	97.8(4)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)	129.0(3)	C(2)-Ru(1)-Ru(2)	99.0(3)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)	119.6(3)	C(5)-Ru(1)-Ru(2)	84.8(2)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	64.9(2)	C(6)-Ru(1)-Ru(2)	57.4(2)
C(13)-Ru(2)-C(14)	92.4(4)	C(13)-Ru(2)-C(12)	93.6(4)
C(14)-Ru(2)-C(12)	101.5(4)	C(13)-Ru(2)-C(8)	81.7(4)
C(14)-Ru(2)-C(8)	131.3(4)	C(12)-Ru(2)-C(8)	127.0(4)
C(13)-Ru(2)-C(7)	103.3(4)	C(14)-Ru(2)-C(7)	154.8(4)
C(12)-Ru(2)-C(7)	97.2(4)	C(8)-Ru(2)-C(7)	35.7(3)
C(13)-Ru(2)-Ru(3)	98.1(3)	C(14)-Ru(2)-Ru(3)	87.1(3)
C(12)-Ru(2)-Ru(3)	165.1(3)	C(8)-Ru(2)-Ru(3)	46.8(2)
C(7)-Ru(2)-Ru(3)	71.4(2)	C(13)-Ru(2)-Ru(1)	173.4(3)
C(14)-Ru(2)-Ru(1)	82.1(3)	C(12)-Ru(2)-Ru(1)	84.1(3)
C(8)-Ru(2)-Ru(1)	104.6(2)	C(7)-Ru(2)-Ru(1)	83.2(2)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	85.19(3)		
C(17)-Ru(3)-C(16)	96.6(6)	C(17)-Ru(3)-C(15)	99.3(5)
C(16)-Ru(3)-C(15)	94.3(4)	C(17)-Ru(3)-C(8)	100.2(4)
C(16)-Ru(3)-C(8)	90.7(4)	C(15)-Ru(3)-C(8)	159.2(4)
C(17)-Ru(3)-C(1)	91.1(5)	C(16)-Ru(3)-C(1)	168.0(4)
C(15)-Ru(3)-C(1)	93.5(4)	C(8)-Ru(3)-C(1)	78.9(4)
C(17)-Ru(3)-Ru(2)	149.5(3)	C(16)-Ru(3)-Ru(2)	97.9(4)
C(15)-Ru(3)-Ru(2)	106.2(3)	C(8)-Ru(3)-Ru(2)	53.1(2)
C(1)-Ru(3)-Ru(2)	71.1(2)		
C(2)-C(1)-C(6)	116.3(8)	C(2)-C(1)-Ru(3)	130.5(7)
C(6)-C(1)-Ru(3)	112.9(6)	C(2)-C(1)-Ru(1)	69.2(5)
C(6)-C(1)-Ru(1)	73.2(5)	Ru(3)-C(1)-Ru(1)	122.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	123.2(10)	C(1)-C(2)-Ru(1)	75.5(5)
C(3)-C(2)-Ru(1)	70.7(6)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(10)
C(4)-C(3)-Ru(1)	74.1(6)	C(2)-C(3)-Ru(1)	72.4(6)
C(3)-C(4)-C(5)	118.8(9)	C(3)-C(4)-Ru(1)	69.9(6)
C(5)-C(4)-Ru(1)	72.9(5)	C(4)-C(5)-C(6)	121.2(9)
C(4)-C(5)-Ru(1)	71.4(6)	C(6)-C(5)-Ru(1)	74.6(5)
C(5)-C(6)-C(7)	124.7(8)	C(5)-C(6)-C(1)	119.9(8)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Table 4 (continued). Bond angles (°)

C(7)-C(6)-C(1)	115.4(7)	C(5)-C(6)-Ru(1)	69.7(5)
C(7)-C(6)-Ru(1)	131.4(6)	C(1)-C(6)-Ru(1)	70.6(5)
C(8)-C(7)-C(6)	113.2(7)	C(8)-C(7)-C(9)	125.1(8)
C(6)-C(7)-C(9)	120.5(8)	C(8)-C(7)-Ru(2)	71.2(5)
C(6)-C(7)-Ru(2)	85.5(5)	C(9)-C(7)-Ru(2)	121.5(7)
C(7)-C(8)-Ru(3)	118.2(6)	C(7)-C(8)-Ru(2)	73.2(5)
Ru(3)-C(8)-Ru(2)	80.0(3)	O(10)-C(10)-Ru(1)	177.6(9)
O(11)-C(11)-Ru(1)	177.0(11)	O(12)-C(12)-Ru(2)	176.8(10)
O(13)-C(13)-Ru(2)	177.4(10)	O(14)-C(14)-Ru(2)	176.8(9)
O(15)-C(15)-Ru(3)	176.4(10)	O(16)-C(16)-Ru(3)	178.1(10)
O(17)-C(17)-Ru(3)	178.5(12)		

Table 5. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru(1)	41(1)	41(1)	33(1)	9(1)	5(1)	16(1)
Ru(2)	38(1)	29(1)	39(1)	9(1)	7(1)	13(1)
Ru(3)	54(1)	28(1)	33(1)	5(1)	-1(1)	11(1)
C(1)	37(4)	45(5)	45(4)	9(4)	-4(3)	19(4)
C(2)	40(5)	53(5)	55(5)	5(4)	-1(4)	14(4)
C(3)	54(6)	92(9)	63(7)	4(6)	9(5)	39(6)
C(4)	60(6)	79(7)	47(5)	2(5)	3(4)	43(6)
C(5)	54(5)	42(5)	44(5)	2(4)	-6(4)	24(4)
C(6)	41(4)	40(4)	39(4)	6(3)	-5(3)	22(4)
C(7)	56(5)	34(4)	37(4)	14(3)	2(4)	16(4)
C(8)	61(6)	49(5)	31(4)	14(4)	7(4)	19(4)
C(9)	82(7)	30(4)	67(6)	13(4)	14(5)	19(5)
C(10)	62(6)	52(5)	55(5)	23(4)	25(5)	27(5)
O(10)	113(7)	67(5)	79(5)	38(4)	33(5)	49(5)
C(11)	78(7)	55(6)	43(5)	12(4)	-16(5)	31(5)
O(11)	117(8)	76(6)	64(5)	15(4)	-29(5)	25(5)
C(12)	46(5)	45(5)	63(6)	9(4)	15(4)	16(4)
O(12)	60(5)	52(4)	102(7)	-26(4)	-3(4)	4(4)
C(13)	59(6)	55(6)	63(6)	27(5)	26(5)	32(5)
O(13)	94(6)	95(6)	96(6)	27(5)	52(5)	59(6)
C(14)	54(5)	52(5)	53(5)	16(4)	12(4)	30(5)
O(14)	82(5)	56(4)	84(5)	32(4)	14(4)	40(4)
C(15)	49(5)	38(5)	54(5)	11(4)	1(4)	5(4)
O(15)	109(7)	73(6)	110(7)	57(6)	22(6)	25(5)
C(16)	109(9)	34(5)	50(5)	11(4)	19(6)	25(5)
O(16)	147(9)	65(5)	85(6)	8(5)	66(6)	44(6)
C(17)	92(9)	45(6)	59(6)	1(5)	-32(6)	17(6)
O(17)	163(11)	85(7)	150(10)	-15(7)	-101(9)	59(8)

The anisotropic displacement exponent takes the form: $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Table 6. Torsion angles (°)

C(10)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	-37(3)	C(13)-Ru(2)-Ru(3)-C(8)	-70.5(5)
C(11)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	51(3)	C(14)-Ru(2)-Ru(3)-C(8)	-162.6(4)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	-159(3)	C(12)-Ru(2)-Ru(3)-C(8)	71.4(12)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	-135(3)	C(7)-Ru(2)-Ru(3)-C(8)	30.8(4)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	159(3)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(8)	115.2(3)
C(5)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	151(3)	C(13)-Ru(2)-Ru(3)-C(11)	-160.7(4)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	-144(3)	C(14)-Ru(2)-Ru(3)-C(11)	107.3(4)
C(6)-Ru(1)-Ru(2)-C(13)	175(3)	C(12)-Ru(2)-Ru(3)-C(11)	-18.7(12)
C(10)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	-4.1(5)	C(8)-Ru(2)-Ru(3)-C(11)	-90.1(4)
C(11)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	83.8(4)	C(7)-Ru(2)-Ru(3)-C(11)	-59.3(3)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	-125.7(5)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(11)	25.6(3)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	-101.8(4)	C(17)-Ru(3)-C(11)-C(2)	76.7(9)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	-168.2(4)	C(16)-Ru(3)-C(11)-C(2)	-153.2(18)
C(5)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	-176.2(4)	C(15)-Ru(3)-C(11)-C(2)	-22.7(9)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	-111.1(4)	C(8)-Ru(3)-C(11)-C(2)	176.8(9)
C(6)-Ru(1)-Ru(2)-C(14)	-151.8(4)	Ru(2)-Ru(3)-C(11)-C(2)	-128.6(9)
C(10)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	-106.6(5)	C(17)-Ru(3)-C(11)-C(6)	-109.9(7)
C(11)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	-18.7(4)	C(16)-Ru(3)-C(11)-C(6)	20(2)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	131.8(5)	C(15)-Ru(3)-C(11)-C(6)	150.8(6)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	155.7(4)	C(8)-Ru(3)-C(11)-C(6)	-9.8(6)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	89.3(5)	Ru(2)-Ru(3)-C(11)-C(6)	44.8(5)
C(5)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	81.2(4)	C(17)-Ru(3)-C(11)-Ru(1)	166.1(5)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	146.4(4)	C(16)-Ru(3)-C(11)-Ru(1)	-64(2)
C(6)-Ru(1)-Ru(2)-C(12)	105.6(4)	C(15)-Ru(3)-C(11)-Ru(1)	66.7(5)
C(10)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	126.7(4)	C(8)-Ru(3)-C(11)-Ru(1)	-93.8(5)
C(11)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	-145.5(4)	Ru(2)-Ru(3)-C(11)-Ru(1)	-39.2(3)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	5.1(5)	C(10)-Ru(1)-C(11)-C(2)	74.0(7)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	29.0(4)	C(11)-Ru(1)-C(11)-C(2)	-154.3(10)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	-37.4(4)	C(3)-Ru(1)-C(11)-C(2)	-28.5(7)
C(5)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	-45.5(3)	C(4)-Ru(1)-C(11)-C(2)	-64.4(6)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	19.7(3)	C(5)-Ru(1)-C(11)-C(2)	-110.0(6)
C(6)-Ru(1)-Ru(2)-C(8)	-21.1(3)	C(6)-Ru(1)-C(11)-C(2)	-127.5(8)
C(10)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	155.4(4)	Ru(2)-Ru(1)-C(11)-C(2)	164.0(6)
C(11)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	-116.7(4)	C(10)-Ru(1)-C(11)-C(6)	-158.4(5)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	33.8(5)	C(11)-Ru(1)-C(11)-C(6)	-26.6(12)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	57.7(4)	C(3)-Ru(1)-C(11)-C(6)	99.1(6)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	-8.7(4)	C(2)-Ru(1)-C(11)-C(6)	127.5(8)
C(5)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	-16.7(3)	C(4)-Ru(1)-C(11)-C(6)	63.1(5)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	48.4(3)	C(5)-Ru(1)-C(11)-C(6)	27.6(5)
C(6)-Ru(1)-Ru(2)-C(7)	7.7(3)	Ru(2)-Ru(1)-C(11)-C(6)	-68.5(4)
C(10)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	83.7(3)	C(10)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	-51.6(6)
C(11)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	171.5(3)	C(11)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	80.3(11)
C(3)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	-37.9(4)	C(3)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	-154.1(6)
C(2)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	-14.0(3)	C(2)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	-125.6(8)
C(4)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	-80.4(3)	C(4)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	170.0(6)
C(5)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	-88.5(2)	C(5)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	134.4(6)
C(1)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	-23.3(2)	C(6)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	106.9(7)
C(6)-Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	-64.1(2)	Ru(2)-Ru(1)-C(11)-Ru(3)	38.4(3)
C(3)-Ru(2)-Ru(3)-C(17)	-103.4(9)	C(6)-C(11)-C(2)-C(3)	-3.2(14)
C(11)-Ru(2)-Ru(3)-C(17)	164.6(9)	Ru(3)-C(11)-C(2)-C(3)	170.1(8)
C(12)-Ru(2)-Ru(3)-C(17)	38.6(15)	Ru(1)-C(11)-C(2)-C(3)	54.6(9)
C(8)-Ru(2)-Ru(3)-C(17)	-32.8(9)	C(6)-C(11)-C(2)-Ru(1)	-57.8(7)
C(7)-Ru(2)-Ru(3)-C(17)	-2.0(9)	Ru(3)-C(11)-C(2)-Ru(1)	115.4(7)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(17)	82.3(8)	C(10)-Ru(1)-C(2)-C(1)	-113.6(6)
C(13)-Ru(2)-Ru(3)-C(16)	14.3(4)	C(11)-Ru(1)-C(2)-C(1)	146.9(12)
C(14)-Ru(2)-Ru(3)-C(16)	-27.7(4)	C(3)-Ru(1)-C(2)-C(1)	133.7(10)
C(12)-Ru(2)-Ru(3)-C(16)	156.3(12)	C(4)-Ru(1)-C(2)-C(1)	103.9(7)
C(8)-Ru(2)-Ru(3)-C(16)	84.9(5)	C(5)-Ru(1)-C(2)-C(1)	67.6(6)
C(7)-Ru(2)-Ru(3)-C(16)	115.6(4)	C(6)-Ru(1)-C(2)-C(1)	31.7(5)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(16)	-160.0(3)	Ru(2)-Ru(1)-C(2)-C(1)	-14.7(6)
C(13)-Ru(2)-Ru(3)-C(15)	111.2(4)	C(10)-Ru(1)-C(2)-C(3)	112.7(7)
C(14)-Ru(2)-Ru(3)-C(15)	19.2(4)	C(11)-Ru(1)-C(2)-C(3)	13.2(17)
C(12)-Ru(2)-Ru(3)-C(15)	-106.8(12)	C(4)-Ru(1)-C(2)-C(3)	-29.8(7)
C(8)-Ru(2)-Ru(3)-C(15)	-178.2(5)	C(5)-Ru(1)-C(2)-C(3)	-66.1(7)
C(7)-Ru(2)-Ru(3)-C(15)	-147.5(4)	C(1)-Ru(1)-C(2)-C(3)	-133.7(10)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(15)	-63.1(3)	C(6)-Ru(1)-C(2)-C(3)	-102.1(8)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Table 6 (continued). Forsion angles (*)

Ru(2)-Ru(1)-C(2)-C(3)	-148.4(7)	C(3)-Ru(1)-C(6)-C(5)	65.6(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.0(17)	C(2)-Ru(1)-C(6)-C(5)	103.0(6)
Ru(1)-C(2)-C(3)-C(4)	58.8(1)	C(4)-Ru(1)-C(6)-C(5)	29.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)-Ru(1)	-56.8(9)	C(1)-Ru(1)-C(6)-C(5)	133.8(7)
C(10)-Ru(1)-C(3)-C(4)	154.8(7)	Ru(2)-Ru(1)-C(6)-C(5)	-135.1(6)
C(11)-Ru(1)-C(3)-C(4)	55.0(8)	C(10)-Ru(1)-C(6)-C(7)	-71.5(10)
C(2)-Ru(1)-C(3)-C(4)	-129.9(10)	C(11)-Ru(1)-C(6)-C(7)	61.1(9)
C(5)-Ru(1)-C(3)-C(4)	-29.5(6)	C(3)-Ru(1)-C(6)-C(7)	-175.4(9)
C(1)-Ru(1)-C(3)-C(4)	-102.6(7)	C(2)-Ru(1)-C(6)-C(7)	-138.1(9)
C(6)-Ru(1)-C(3)-C(4)	-65.6(6)	C(4)-Ru(1)-C(6)-C(7)	148.2(9)
Ru(2)-Ru(1)-C(3)-C(4)	-88.1(6)	C(5)-Ru(1)-C(6)-C(7)	119.0(10)
C(10)-Ru(1)-C(3)-C(2)	-75.3(7)	C(1)-Ru(1)-C(6)-C(7)	-107.2(9)
C(11)-Ru(1)-C(3)-C(2)	-175.1(6)	Ru(2)-Ru(1)-C(6)-C(7)	-16.1(7)
C(4)-Ru(1)-C(3)-C(2)	129.9(10)	C(10)-Ru(1)-C(6)-C(1)	33.7(8)
C(5)-Ru(1)-C(3)-C(2)	100.5(7)	C(11)-Ru(1)-C(6)-C(1)	168.3(6)
C(1)-Ru(1)-C(3)-C(2)	27.3(6)	C(3)-Ru(1)-C(6)-C(1)	-68.2(5)
C(6)-Ru(1)-C(3)-C(2)	64.3(7)	C(2)-Ru(1)-C(6)-C(1)	-30.9(5)
Ru(2)-Ru(1)-C(3)-C(2)	41.8(9)	C(4)-Ru(1)-C(6)-C(1)	-104.7(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.0(16)	C(5)-Ru(1)-C(6)-C(1)	-133.8(7)
Ru(1)-C(3)-C(4)-C(5)	56.0(9)	Ru(2)-Ru(1)-C(6)-C(1)	91.1(5)
C(2)-C(3)-C(4)-Ru(1)	-58.9(10)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	177.8(8)
C(10)-Ru(1)-C(4)-C(3)	-38.5(10)	C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.0(11)
C(11)-Ru(1)-C(4)-C(3)	-137.3(7)	Ru(1)-C(6)-C(7)-C(8)	84.9(10)
C(2)-Ru(1)-C(4)-C(3)	303.0(6)	C(5)-C(6)-C(7)-C(9)	-13.7(13)
C(5)-Ru(1)-C(4)-C(3)	130.6(9)	C(1)-C(6)-C(7)-C(9)	167.5(8)
C(1)-Ru(1)-C(4)-C(3)	65.6(7)	Ru(1)-C(6)-C(7)-C(9)	-106.6(9)
C(6)-Ru(1)-C(4)-C(3)	101.4(7)	C(5)-C(6)-C(7)-Ru(2)	110.5(8)
Ru(2)-Ru(1)-C(4)-C(3)	116.7(6)	C(1)-C(6)-C(7)-Ru(2)	-68.3(7)
C(10)-Ru(1)-C(4)-C(5)	-169.1(6)	Ru(1)-C(6)-C(7)-Ru(2)	17.6(7)
C(11)-Ru(1)-C(4)-C(5)	92.1(6)	C(13)-Ru(2)-C(7)-C(8)	54.4(6)
C(3)-Ru(1)-C(4)-C(5)	-130.6(9)	C(14)-Ru(2)-C(7)-C(8)	-72.6(10)
C(2)-Ru(1)-C(4)-C(5)	-100.1(6)	C(12)-Ru(2)-C(7)-C(8)	149.9(6)
C(1)-Ru(1)-C(4)-C(5)	-65.0(6)	Ru(3)-Ru(2)-C(7)-C(8)	-39.8(5)
C(6)-Ru(1)-C(4)-C(5)	-29.1(5)	Ru(1)-Ru(2)-C(7)-C(8)	-127.0(5)
Ru(2)-Ru(1)-C(4)-C(5)	-13.0(6)	C(13)-Ru(2)-C(7)-C(6)	170.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	3.4(15)	C(14)-Ru(2)-C(7)-C(6)	43.9(10)
Ru(1)-C(4)-C(5)-C(6)	58.0(8)	C(12)-Ru(2)-C(7)-C(6)	-93.7(5)
C(3)-C(1)-C(5)-Ru(1)	-54.5(9)	C(8)-Ru(2)-C(7)-C(6)	116.5(7)
C(10)-Ru(1)-C(5)-C(4)	59(1)	Ru(3)-Ru(2)-C(7)-C(6)	76.6(4)
C(11)-Ru(1)-C(5)-C(4)	-95.0(7)	Ru(1)-Ru(2)-C(7)-C(6)	-10.6(4)
C(3)-Ru(1)-C(5)-C(4)	29.7(6)	C(13)-Ru(2)-C(7)-C(9)	-65.9(8)
C(2)-Ru(1)-C(5)-C(4)	67.3(6)	C(14)-Ru(2)-C(7)-C(9)	167.2(8)
C(1)-Ru(1)-C(5)-C(4)	103.1(6)	C(12)-Ru(2)-C(7)-C(9)	29.6(8)
C(6)-Ru(1)-C(5)-C(4)	131.2(8)	C(8)-Ru(2)-C(7)-C(9)	-120.3(10)
Ru(2)-Ru(1)-C(5)-C(4)	167.9(6)	Ru(3)-Ru(2)-C(7)-C(9)	-160.1(8)
C(10)-Ru(1)-C(5)-C(6)	-72(1)	Ru(1)-Ru(2)-C(7)-C(9)	112.7(7)
C(11)-Ru(1)-C(5)-C(6)	133.7(6)	C(6)-C(7)-C(8)-Ru(3)	-7.8(11)
C(3)-Ru(1)-C(5)-C(6)	-101.5(6)	C(9)-C(7)-C(8)-Ru(3)	-175.8(8)
C(2)-Ru(1)-C(5)-C(6)	-64.0(5)	Ru(2)-C(7)-C(8)-Ru(3)	68.4(5)
C(4)-Ru(1)-C(5)-C(6)	-131.2(8)	C(6)-C(7)-C(8)-Ru(2)	-76.3(6)
C(1)-Ru(1)-C(5)-C(6)	-28.0(5)	C(9)-C(7)-C(8)-Ru(2)	115.8(10)
Ru(2)-Ru(1)-C(5)-C(6)	36.7(5)	C(17)-Ru(3)-C(8)-C(7)	99.1(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	176.5(8)	C(16)-Ru(3)-C(8)-C(7)	-164.1(8)
Ru(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-127.0(8)	C(15)-Ru(3)-C(8)-C(7)	-59.9(16)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-4.8(13)	C(1)-Ru(3)-C(8)-C(7)	10.0(7)
Ru(1)-C(5)-C(6)-C(1)	51.7(7)	Ru(2)-Ru(3)-C(8)-C(7)	-64.6(7)
C(1)-C(5)-C(6)-Ru(1)	-56.5(8)	C(17)-Ru(3)-C(8)-Ru(2)	163.8(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	4.5(12)	C(16)-Ru(3)-C(8)-Ru(2)	-99.4(4)
Ru(3)-C(1)-C(6)-C(5)	-170.0(6)	C(15)-Ru(3)-C(8)-Ru(2)	4.8(13)
Ru(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-51.3(7)	C(1)-Ru(3)-C(8)-Ru(2)	74.6(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-176.7(8)	C(13)-Ru(2)-C(8)-C(7)	-126.9(6)
Ru(3)-C(1)-C(6)-C(7)	8.9(9)	C(14)-Ru(2)-C(8)-C(7)	147.2(6)
Ru(1)-C(1)-C(6)-C(7)	127.5(7)	C(12)-Ru(2)-C(8)-C(7)	-38.6(7)
C(2)-C(1)-C(6)-Ru(1)	55.8(7)	Ru(3)-Ru(2)-C(8)-C(7)	123.7(6)
Ru(3)-C(1)-C(6)-Ru(1)	-118.7(5)	Ru(1)-Ru(2)-C(8)-C(7)	55.0(5)
C(10)-Ru(1)-C(6)-C(5)	167.5(7)	C(13)-Ru(2)-C(8)-Ru(3)	109.4(4)
C(11)-Ru(1)-C(6)-C(5)	-57.9(7)	C(14)-Ru(2)-C(8)-Ru(3)	23.5(6)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Table 6 (continued). Torsion angles (°)

C(12)-Ru(2)-C(8)-Ru(3)	-162.3(4)	C(12)-Ru(2)-C(13)-O(13)	87(24)
C(7)-Ru(2)-C(8)-Ru(3)	-123.7(6)	C(8)-Ru(2)-C(13)-O(13)	-146(24)
Ru(1)-Ru(2)-C(8)-Ru(3)	-68.7(3)	C(7)-Ru(2)-C(13)-O(13)	-175(24)
C(11)-Ru(1)-C(10)-O(10)	92(25)	Ru(3)-Ru(2)-C(13)-O(13)	-102(24)
C(3)-Ru(1)-C(10)-O(10)	-35(25)	Ru(1)-Ru(2)-C(13)-O(13)	18(26)
C(2)-Ru(1)-C(10)-O(10)	-71(25)	C(13)-Ru(2)-C(14)-O(14)	48(16)
C(4)-Ru(1)-C(10)-O(10)	-12(25)	C(12)-Ru(2)-C(14)-O(14)	-47(16)
C(15)-Ru(1)-C(10)-O(10)	-63(26)	C(8)-Ru(2)-C(14)-O(14)	129(16)
C(1)-Ru(1)-C(10)-O(10)	-105(25)	C(7)-Ru(2)-C(14)-O(14)	176(100)
C(6)-Ru(1)-C(10)-O(10)	-125(25)	Ru(3)-Ru(2)-C(14)-O(14)	146(16)
Ru(2)-Ru(1)-C(10)-O(10)	-171(25)	Ru(1)-Ru(2)-C(14)-O(14)	-129(16)
C(10)-Ru(1)-C(11)-O(11)	-62(19)	C(17)-Ru(3)-C(15)-O(15)	-152(17)
C(3)-Ru(1)-C(11)-O(11)	49(19)	C(16)-Ru(3)-C(15)-O(15)	111(17)
C(2)-Ru(1)-C(11)-O(11)	39(20)	C(8)-Ru(3)-C(15)-O(15)	7(18)
C(4)-Ru(1)-C(11)-O(11)	78(19)	C(1)-Ru(3)-C(15)-O(15)	-69(17)
C(5)-Ru(1)-C(11)-O(11)	114(19)	Ru(2)-Ru(3)-C(15)-O(15)	11(17)
C(1)-Ru(1)-C(11)-O(11)	163(19)	C(17)-Ru(3)-C(16)-O(16)	129(36)
C(6)-Ru(1)-C(11)-O(11)	145(19)	C(15)-Ru(3)-C(16)-O(16)	-140(36)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)-O(11)	-159(19)	C(8)-Ru(3)-C(16)-O(16)	19(36)
C(13)-Ru(2)-C(12)-O(12)	71(17)	C(1)-Ru(3)-C(16)-O(16)	-10(37)
C(14)-Ru(2)-C(12)-O(12)	164(17)	Ru(2)-Ru(3)-C(16)-O(16)	-33(36)
C(8)-Ru(2)-C(12)-O(12)	-11(17)	C(16)-Ru(3)-C(17)-O(17)	-142(57)
C(7)-Ru(2)-C(12)-O(12)	-33(17)	C(15)-Ru(3)-C(17)-O(17)	123(57)
Ru(3)-Ru(2)-C(12)-O(12)	-71(17)	C(8)-Ru(3)-C(17)-O(17)	-50(57)
Ru(1)-Ru(2)-C(12)-O(12)	-115(17)	C(1)-Ru(3)-C(17)-O(17)	29(57)
C(14)-Ru(2)-C(13)-O(13)	-15(24)	Ru(2)-Ru(3)-C(17)-O(17)	-24(58)

All torsion angles follow the convention defined by Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* **B25**, 1326-1330)

