

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CÚMULOS DE RUTENIO  
CON LIGANTES ACETILENO Y LIGANTES TIOLATO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICA**

P R E S E N T A

**ANA LILIA CARRASCO GONZÁLEZ**

**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2006**



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Prof. Sigfrido Escalante Tovar
VOCAL	Profa. Silvia Elena Castillo Blum
SECRETARIO	Profa. Ma. del Jesús Rosales Hoz
1 <sup>ER</sup> . SUPLENTE	Prof. Anatoli Iatsimirski
2°. SUPLENTE	Prof. Noe Zúñiga Villarreal

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio 17  
Departamento de Química  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados  
Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México, D. F.

ASESOR:

Ma. del Jesús Rosales Hoz \_\_\_\_\_

SUSTENTANTE:

Ana Lilia Carrasco González \_\_\_\_\_

A mi Dios...

Por quien todo fue hecho.

## DEDICATORIAS

A mis padres José y Rufina, por hacer único cada momento de nuestra vida juntos, por aguantar desvelos, por los sabios consejos que nunca sobran. Mil gracias!!!! Madre, las palabras nos sobran, eres mi máximo, siempre estas en mi corazón, te amo.

A mis hermanos: Lulú y Roge, he seguido su ejemplo y recorrido el mismo camino, aquí estoy más cerca que nunca, ¿cierto?, Alex, me has dado una lección de vida, gracias por invitarnos a luchar hombro a hombro, por enseñarme hasta donde un hombre puede crecer, eres genial!!

A mi esposo, Rick gracias!!!

Esto es solo por ti, por tu empeño en que yo consiga mis metas. Gracias por amarme como soy, por ser un pilar en mi vida, por querer compartir conmigo lo bueno y lo malo. Por querer, antes que nada... seguir siendo mi amigo. Te amo.

A mis hijos Andrea y Diego:

Amores míos, ustedes son la luz que guía mi camino; la razón para vivir; el motivo para comprar "las mejores sillas".

## AGRADECIMIENTOS:

A la Dra. Ma. del Jesús Rosales Hoz, por darme la oportunidad de conocer esta química tan maravillosa y apoyarme en todos mis proyectos, incluso los personales.

A los miembros del jurado por sus valiosas observaciones al presente trabajo:

Dr. Sigfrido Escalante Tovar,  
Dra. Silvia Elena Castillo Blum,  
Dra. Ma. del Jesús Rosales Hoz,  
Dr. Anatoli Iatsimirski,  
Dr. Noe Zúñiga Villarreal,

Muy especialmente agradezco al Dr. Noe, por sus comentarios y aportaciones al presente trabajo, quien sin temor a equivocarme siempre ha sido un excelente crítico constructivo. Gracias por tu amistad.

A los doctores Gloria Sánchez Cabrera y Francisco Javier Zuno Cruz por sus aportaciones al desarrollo de este trabajo, y por las maravillosas experiencias que compartimos en el laboratorio 17, mientras se cosechaban dos excelentes doctores.

Al Dr. Armando Ariza Castolo, por la interpretación de algunos espectros de resonancia.

Al Ing. Marco Leyva por la obtención de las estructuras de rayos-X.

A mis amigas de toda la vida Marisol Reyes y Beatriz Vargas, gracias por hacer realmente placentera nuestra estancia en la universidad e indudablemente me he quedado con lo mejor... su amistad para siempre.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 17 y anexos: Indy, Aldo, Ottmar, Benito, Geiser, gracias por dejar caer sus conocimientos en mi mentecita y además por hacer diferente cada día de trabajo.

A los técnicos del departamento por la obtención de algunos de los espectros de resonancia: Victor, Luisa, Guillermo, así como a Francisco Hernández, José Luis Mote y Antonio Gómez, por su apoyo en cuestiones técnicas.

A las secretarias: Guadalupe Marín, Alicia Teodosio, Teresa Contreras y Beatriz Alcántara, por su apoyo en materia administrativa.

## CONTENIDO

## CAPITULO I

Introducción	1
1. Antecedentes	
1.1. Química Organometálica	2
1.2. Carbonilos Metálicos	3
1.3. Cúmulos Metálicos	4
1.4. Espectroscopía	
1.4.1. Espectroscopía Infrarroja	5
1.4.2. Resonancia Magnética Nuclear	6
1.5. Espectrometría de Masas	6
1.6. Cristalografía de Rayos-X	7

CAPITULO II      SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$   
Y SU COMPORTAMIENTO ANTE LA PROTONACION

2.1. Cúmulos con ligantes acetileno	8
2.2. Reacciones de ácidos próticos en cúmulos metálicos con alquinos coordinados.	10
2.3. Análisis de resultados	
2.3.1. Espectroscopía infrarroja de los compuestos $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CR}$	11
2.3.2. Resonancia magnética nuclear	12
2.3.3. Difracción de rayos-X de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	15
2.3.4. Protonación de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	17

CAPITULO III      REACTIVIDAD DE  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$  FRENTE A FOSFINAS SECUNDARIAS

3.1. Cúmulos con ligantes que contienen átomos de fósforo y azufre	19
3.2. Análisis de resultados	
3.2.1. Reactividad de $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$ frente a fosfinas secundarias	23
3.2.2. Espectroscopía Infrarroja	23
3.2.3. Espectrometría de Masas	24
3.2.4. Resonancia magnética nuclear	26
3.2.5. Difracción de rayos-X de $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_5(\text{PCy}_2\text{H})$	34

CONCLUSIONES	39
PARTE EXPERIMENTAL	40
Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con sustituyentes acetilénicos asimétricos: $\text{HC}\equiv\text{CR}$	40
Preparación de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$	41
Obtención del ion $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	41
Preparación del compuesto $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$	42
Preparación del compuesto $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$	42
Reacción del compuesto $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$ frente a fosfinas secundarias.	42
BIBLIOGRAFÍA	43

## CAPITULO I INTRODUCCION

La química inorgánica, especialmente la química organometálica, es una disciplina que se encuentra en pleno crecimiento donde se han logrado sintetizar compuestos que poseen en su estructura desde un átomo de carbono unido a un átomo metálico (compuestos mononucleares), hasta compuestos con al menos un enlace metal-metal (compuestos polinucleares), denominados “cúmulos metálicos”; estos compuestos fueron descritos por el profesor Albert Cotton como aquellos compuestos que poseen un grupo de átomos metálicos que se mantienen unidos fundamentalmente, o al menos en cantidad apreciable, por enlaces directos metal-metal.<sup>1</sup>

Con este trabajo se pretende aumentar el conocimiento de la estructura y reactividad de cúmulos metálicos. El gran interés que se ha generado por estos compuestos es debido a la gama de posibilidades que ofrecen los sitios metálicos de interactuar con diversos ligantes de una manera semejante a lo que ocurre en la catálisis heterogénea.

Los cúmulos metálicos, que en su estructura poseen enlaces metal-CO, se denominan cúmulos metálicos carbonílicos y son los que ocuparán nuestra atención en el curso de este trabajo. Debido a que existe un gran número de posibilidades de coordinación entre los átomos metálicos y los ligantes, generalmente orgánicos, como son alquenos, alquinos o el CO, con el presente trabajo se pretende obtener un estudio espectroscópico lo más completo posible de nuevos compuestos de rutenio con diferentes ligantes.

### OBJETIVOS.

- Comparar la reactividad de la especie  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  frente a dos diferentes acetilenos terminales.
- Sintetizar la especie  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiMe}_3$ , así como caracterizarla empleando técnicas de infrarrojo, resonancia magnética multinuclear, espectrometría de masas y difracción de rayos-X.
- Sintetizar las especies  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_4\text{L}_2$ , donde  $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$ ,  $\text{PCy}_2\text{H}$ , y caracterizarlas empleando técnicas de infrarrojo, resonancia magnética multinuclear, espectrometría de masas y difracción de rayos-X.
- Estudiar la diferencia en reactividad de la especie bimetálica  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$  frente a dos diferentes fosfinas secundarias, con diferente volumen estérico.



## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Química Organometálica

Es posible, de manera general, definir a los compuestos organometálicos como aquellos que contienen enlaces directos metal-carbono. La variedad de ligandos orgánicos que encontramos en estos compuestos es inmensa, y van desde sustituyentes alquilo, alquenos, alquinos y carbonilos, hasta compuestos aromáticos y heterocíclicos<sup>2</sup>; siendo de los más estudiados los compuestos que contienen ligandos carbonilo (CO).

Los metales de transición, además de poseer orbitales *s* y *p*, tienen orbitales *d* que pueden ser ocupados para interactuar con moléculas orgánicas donando y aceptando densidad electrónica. Existen compuestos organometálicos que contienen un solo átomo metálico (mononucleares), como el que se muestra en la figura 1a, compuestos en los que se encuentran dos átomos metálicos (dinucleares), en donde los átomos metálicos pueden tener un enlace metal-metal, o no tenerlo (figura 1b)<sup>1</sup>; y compuestos que poseen en su estructura al menos tres átomos metálicos (polinucleares), como el que se muestra en la figura 1c.

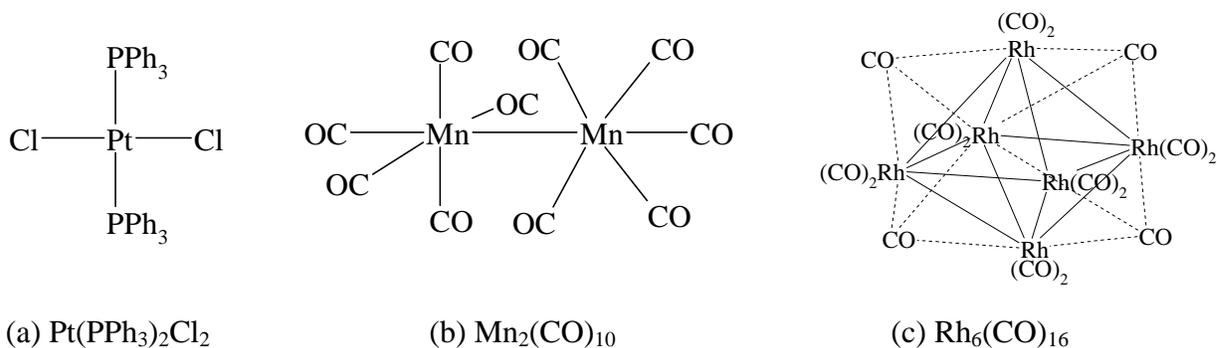


Figura 1. Tipos de compuestos organometálicos. (a) mononuclear, (b) dinuclear, (c) polinuclear.

Con frecuencia la estabilidad de los compuestos organometálicos puede predecirse por conteo de electrones mediante la regla de los 18 electrones para compuestos de metales de transición, la cual considera como bases de Lewis a los ligandos que donan pares de electrones al ión metálico (usualmente un par por ligante), y como ácido de Lewis al ión metálico que es un aceptor. La estabilidad de los compuestos se atribuye a la tendencia que existe por parte del metal a tener una configuración electrónica tipo gas noble  $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ , lo cual suma un total de 18 electrones que es la capacidad de los nueve orbitales de valencia *s*, *p* y *d*.<sup>3</sup>



## 1.2. Carbonilos Metálicos

Dentro de la química organometálica el CO es el ligante que más se ha estudiado debido a su gran efecto estabilizador, y a que puede ocupar diferentes posiciones dentro del compuesto, ya sea de manera terminal o puente a un enlace metal-metal. El par solitario en el carbono del CO interactúa de forma donadora con un orbital vacío del metal (figura 2a); además tiene orbitales vacíos  $\pi^*$ , que poseen la simetría ideal para aceptar densidad electrónica de un orbital  $d$  ocupado del metal, formándose un **enlace  $\pi$**  (figura 2b), este comportamiento como poderoso aceptor de electrones estabiliza al enlace M-CO.

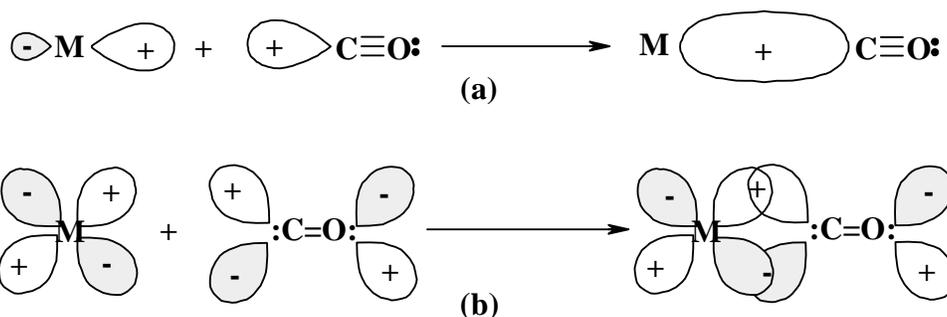


Figura 2. Interacción del ligante CO con el metal de transición<sup>4</sup>.

La figura 3 muestra el par de electrones libres del ligante donado al orbital vacío del átomo metálico, así como el enlace  $\pi$  llamado de retrodonación. La fuerza de este enlace  $\pi$  de retrodonación en los derivados de metales carbonílicos varía dependiendo de la densidad electrónica sobre el átomo metálico, la cual a su vez depende del tipo de ligantes que estén unidos al átomo metálico y a su estado de oxidación. Como esta retrodonación ocasiona que la densidad electrónica se coloque en un orbital de antienlace C – O, se tiene un efecto de disminución del orden de enlace C – O.

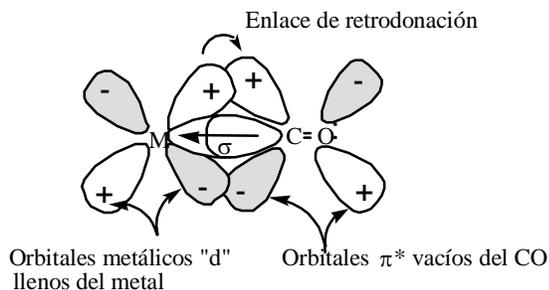


Figura 3. Ejemplificación del enlace de retrodonación<sup>5</sup>.



### 1.3. Cúmulos Metálicos

Los cúmulos metálicos conforman una de las áreas de la química que ha ido creciendo con el tiempo a un ritmo acelerado, en ella es posible crear grandes moléculas con de bellas estructuras, además de que nos permite aprender del comportamiento de especies con enlaces M-M, lo cual es de gran importancia en un buen número de procesos de catálisis heterogénea. Los cúmulos metálicos son compuestos que en su mayoría son estables al medio ambiente aunque, la ruta de obtención de estos requiere de grandes cuidados debido a que la mayoría de las materias primas descomponen en presencia de oxígeno o agua, por lo que es necesario trabajar en sistemas cerrados bajo atmósferas inertes de  $N_2$  (g) o CO (g), según sea el caso y con disolventes secos. Las técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos-X hacen posible la caracterización tanto en estado sólido como en disolución de compuestos que contienen hasta 50 átomos metálicos siendo Chini y Lewis considerados como pioneros<sup>6</sup>. Las estructuras generadas por compuestos de este tipo van desde un simple triángulo hasta poliedros. La característica general de los cúmulos metálicos es que todos presentan caras triangulares por eso también son conocidos como deltaedros<sup>7</sup>.

Los cúmulos metálicos son agrupados en dos clases: **(I)** carbonilos polinucleares y **(II)** los que tienen átomos de halógeno o halogenados; los de clase I son los más estudiados y a los que nos referiremos en este estudio, en ellos los átomos metálicos tienen bajos estados de oxidación, generalmente de 0, y son metales de transición que se encuentran del lado derecho de la tabla periódica como Fe, Ru Rh, Pt, etc; mientras que los cúmulos de clase II son formados principalmente por metales de transición que se encuentran del lado izquierdo de la tabla periódica como son Mo, Nb, Re, etc. y presentan estados de oxidación de +2 y +3.<sup>3</sup>

En un principio la síntesis de cúmulos metálicos estuvo sujeta al azar, actualmente ha empezado a sistematizarse, logrando así preparar cúmulos de forma más selectiva y con mejores rendimientos, esto a su vez, ha dado pauta a un estudio más detallado sobre las propiedades físicas y químicas de estos compuestos. Dentro de los estudios realizados se han llevado a cabo reacciones de cúmulos metálicos de varias nuclearidades con una variedad de ligantes tales como fosfinas, aminas, nitrilos, tioles, anillos aromáticos, alquenos, alquinos, etc., y a partir de esta información han empezado a surgir algunas tendencias de reactividad<sup>8</sup>, como por ejemplo:



1. Los bajos estados de oxidación del átomo metálico son un factor importante para la formación de compuestos moleculares estables debido a que se fortalecen los efectos enlazantes metal-metal.
2. Es posible eliminar un vértice de un cúmulo metálico y reemplazarlo por otro grupo, siempre y cuando la sustitución contribuya con un número suficiente de electrones y orbitales de la simetría adecuada.
3. El ligante es un factor que influye en la nuclearidad y geometría del cúmulo, debido a sus requerimientos estéricos. Si el ligante aumenta de tamaño, la posibilidad de que se lleve a cabo la formación del enlace M-M se reduce debido a efectos de repulsión L-L.

## 1.4. ESPECTROSCOPIA

Otra parte fundamental dentro de la investigación, es lograr la total elucidación de la estructura de los compuestos sintetizados en el laboratorio, para ello hacemos uso de la espectroscopía, ya que estudia las interacciones entre la energía radiante y la materia. Debido a que la longitud de onda en la que un compuesto absorbe energía para determinado proceso, depende de la estructura del compuesto, es posible caracterizar compuestos desconocidos o estudiar los enlaces de compuestos ya conocidos. Para ello nos basamos en diferentes técnicas como las brevemente descritas a continuación:

**1.4.1. Espectroscopia Infrarroja.** Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja ( $4000\text{-}30\text{cm}^{-1}$ ), la energía adquirida provoca ciertas vibraciones de los átomos enlazados y se dice que la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado; cuando la molécula regresa a su estado basal, la energía absorbida se disipa en forma de calor. La longitud de onda en la que una molécula absorbe energía va a depender del tipo de vibración del enlace, por lo tanto, diferentes tipos de enlaces (C-H, C-C, C=O, C-N, O-H, etc.) absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda. Debido a que un mismo enlace puede experimentar diferentes tipos de oscilación y por consiguiente, absorber energía a más de una longitud de onda, es de gran alivio saber que cada grupo químico absorbe radiación IR en aproximadamente la misma energía, sin importar las moléculas involucradas. Esta observación ha llevado al concepto de frecuencias grupales, en la cual se basa esta espectroscopía, que aún actualmente es considerada como la mejor técnica analítica para la rápida identificación cualitativa de compuestos químicos.<sup>5</sup>



Dentro del área de los cúmulos metálicos carbonílicos, la zona de mayor interés es precisamente la del grupo carbonilo (CO) el cual presenta bandas características entre 1500 y 2500  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura 4 se muestran las bandas de absorción para el CO libre que aparece en 2143  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas de CO terminales aparecen entre 2120-1850  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas que aparecen entre 1750 y 1850  $\text{cm}^{-1}$  (menores frecuencias) son asignadas a CO puente  $\mu_2$ , mientras que las bandas que aparecen en 1730-1620 se deben a CO puente  $\mu_3$ .<sup>9</sup>

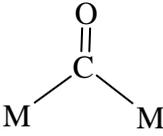
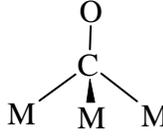
				
	<b>Libre</b>	<b>Terminal</b>	<b><math>\mu_2</math></b>	<b><math>\mu_3</math></b>
$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$	2143	2120-1850	1850-1750	1730-1620

Figura 4. Bandas de absorción infrarroja para el grupo CO.

#### 1.4.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear se produce al hacer incidir radiación electromagnética a través de una muestra, lo cual se consigue al introducir la sustancia que interesa analizar dentro de un campo magnético que provoca que los núcleos giren con una velocidad proporcional a su momento magnético y a la intensidad del campo, el fenómeno de la resonancia se lleva a cabo mediante una radiofrecuencia aplicada con la misma rapidez que el giro. Así cada átomo en una molécula precisará a diferente frecuencia dependiendo del núcleo del que se trate y de su ambiente químico. La RMN se considera un método de análisis no destructivo ya que sólo es necesario colocar la muestra dentro de un campo magnético intenso y homogéneo, en donde los núcleos de los átomos absorben la energía de radiofrecuencia.<sup>10</sup> El método actual para la obtención de espectros de RMN es por medio de pulsos y la transformada de Fourier (FT). Este método permite obtener espectros de muestras diluidas o de núcleos con pequeña abundancia isotópica natural (lo cual es de gran utilidad para los químicos).

#### 1.5. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica empleada para obtener información de los pesos moleculares de compuestos y sus estructuras moleculares. El método más común en un espectrómetro de masas es el llamado “impacto electrónico” (EIMS) en el cual, una molécula (M) es bombardeada con electrones de alta energía (aproximadamente 70 eV) y posteriormente se realiza un análisis de las masas de los fragmentos iónicos producidos. El

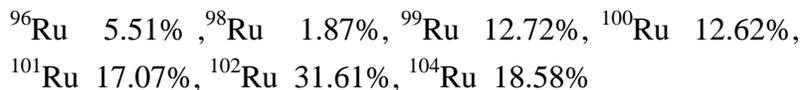


radical catiónico,  $M^{\bullet+}$ , se conoce como el ión molecular padre, el cual se produce por el siguiente proceso:



El compuesto a ser examinado es introducido en una cámara de muestra del espectrómetro de masas, donde es bombardeado por electrones provocando la formación de iones, los cuales son separados unos de otros, de acuerdo a sus valores de masa/carga (m/e) al hacerlos pasar a través de un fuerte campo externo. Las relaciones m/e pueden ser medidas con gran exactitud, así como también obtener la composición de los iones por comparación de los valores de m/e predichos para varios fragmentos moleculares.<sup>5</sup>

En química organometálica los patrones de fragmentación pueden ser muy complejos debido a la existencia de varios isótopos del átomo metálico. En nuestro caso particular, trabajamos con rutenio (Ru), el cual presenta siete isótopos, con la siguiente abundancia:



Debido a esto se espera que el espectro de masas para la especie trinuclear  $\text{Ru}_3$  sea complejo.<sup>11</sup>

## 1.6. Cristalografía de rayos-X

La cristalografía de rayos-X es un método sofisticado que permite la total identificación de compuestos químicos en estado sólido. Es requisito indispensable que dicho compuesto se encuentre en estado cristalino, lo que resulta ser un verdadero dolor de cabeza para el químico quien primero tiene que inducir que el compuesto sintetizado cristalice y después que este cristal tenga las características necesarias para poder ser analizado por difracción de rayos-X de monocristal. Cabe mencionar que la naturaleza química del compuesto juega un papel importante para determinar el arreglo de un cristal. Es por eso que la forma macroscópica de un cristal depende de su arreglo estructural a nivel atómico o molecular y lo que determina la formación del cristal es que los átomos y moléculas puedan empacarse juntas.<sup>12</sup>

El estudio de cristalografía de rayos-X consiste en comparar las intensidades de los rayos-X difractados por la densidad electrónica en nuestro cristal, con aquellas calculadas por computadora a partir de factores de dispersión conocidos para cada átomo y asumir un arreglo espacial de los átomos en el cristal.



## CAPITULO II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ Y SU COMPORTAMIENTO ANTE LA PROTONACIÓN

### 2.1. CÚMULOS CON LIGANTES ACETILENO

Las reacciones de sustitución de ligantes insaturados como son los alquenos y alquinos con cúmulos metálicos carbonílicos, han sido de gran interés para los químicos debido a la diversidad en que este tipo de ligantes puede coordinarse al cúmulo. Los compuestos acetilénicos poseen dos pares de orbitales  $\pi$ , que tienen la simetría adecuada para poder interactuar con orbitales  $d$  de un metal de transición. Los dos orbitales  $\pi$  de enlace están llenos, es decir, pueden donar su densidad electrónica al metal, mientras que los dos orbitales  $\pi^*$  de antienlace se encuentran vacíos, lo que significa que puede recibir densidad electrónica del metal, (figura 5), por lo cual se dice que un alquino puede funcionar simultáneamente como ligante donador y aceptor  $\pi$ .<sup>13</sup>

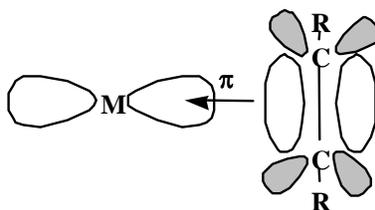


Figura 5. Traslape de orbitales  $\pi$ , que origina el enlace metal-acetileno

El grupo acetilénico posee un par de orbitales  $\pi$  acomodado en forma paralela al enlace C-C: el sistema  $\pi_{||}$  ( $\pi_{||}$  y  $\pi^*_{||}$ ), y un segundo par de orbitales  $\pi$  acomodado en forma perpendicular al enlace C-C :  $\pi_{\perp}$  ( $\pi_{\perp}$  y  $\pi^*_{\perp}$ ). El sistema  $\pi_{\perp}$  participa en interacciones metal-alquino siempre y cuando el metal presente un orbital  $d$  vacío con igual simetría. Desafortunadamente este segundo sistema  $\pi$  a menudo es enmascarado por las interacciones de  $\pi_{||}$  y  $\pi^*_{||}$ , haciendo difícil aislar la contribución  $\pi_{\perp}$ . Sin embargo cálculos teóricos confirman la importancia del orbital  $\pi_{\perp}$  en el enlace en complejos monoatómicos e indica que la orientación observada del alquino es por lo menos parcialmente dependiente de la fuerza de interacción de este orbital.<sup>13</sup>

La figura 6 muestra el par de orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^*$  que se encuentra situado en el plano que forman el metal y los dos átomos de carbono, denotados como  $\pi_{||}$  y  $\pi^*_{||}$ . También muestra el par de orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^*$  que se encuentra situado perpendicularmente al plano M-C, denotados por  $\pi_{\perp}$  y  $\pi^*_{\perp}$ . Ambos grupos de orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  tienen la simetría adecuada para interactuar con orbitales metálicos tipo  $d$ .



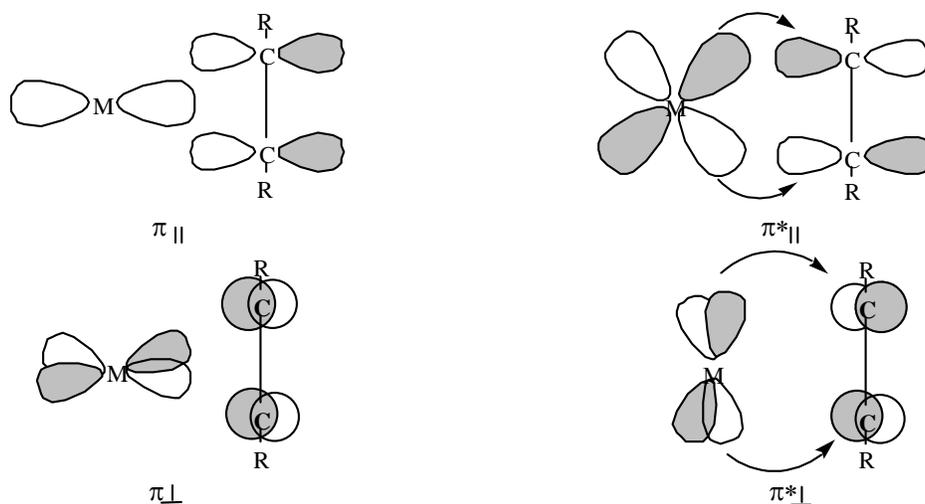


Figura 6. Orbitales Moleculares  $\pi$  del acetileno.

En estudios realizados con anterioridad<sup>14</sup> se han establecido diferentes modos de coordinación para cúmulos metálicos unidos a grupos acetilénicos, figura 7.

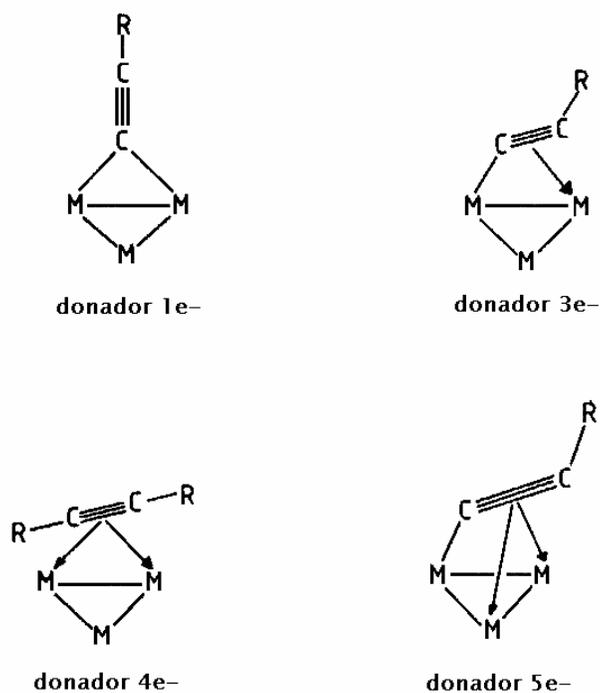


Figura 7. Algunos modos de coordinación de alquinos a cúmulos metálicos.



Los sistemas que han sido más estudiados son los sistemas trinucleares, en donde se han observado dos geometrías básicas en las estructuras de cúmulos  $M_3(\text{alquino})$ : Una con eje C-C paralelo a un enlace M-M (*nido*) y otra con el enlace M-M perpendicular al eje C-C (*closo*) (Fig. 8).

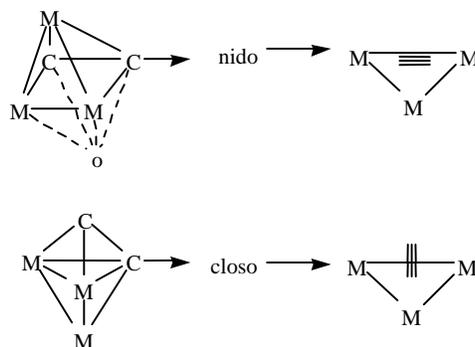


Figura 8. Geometrías básicas presentadas por cúmulos  $M_3(\text{alquino})$

El actual interés por estudiar cúmulos metálicos con ligantes acetilénicos se debe a los sitios de enlace de estos ligantes<sup>15</sup> que los hacen propicios para ser empleados como modelos en el estudio de fenómenos de quimisorción de moléculas pequeñas sobre superficies de metales de transición, al realizarse la activación y reducción del triple enlace carbono carbono.<sup>16</sup>

## 2.2. Reacciones de ácidos próticos en cúmulos metálicos con alquinos coordinados

Estudios de reacciones de ácidos próticos con cúmulos metálicos con alquinos coordinados,  $M_3(\text{alquino})$ , han mostrado que la protonación en este tipo de compuestos principalmente se realiza en los átomos metálicos; estos estudios han aportado gran información acerca de la basicidad de diferentes tipos de compuestos de metales de transición unidos a grupos alquino.<sup>17,18</sup> Se ha observado que la protonación inicial se lleva a cabo directamente en la estructura metálica, lo que produce hidruros metálicos.<sup>19</sup> También se ha observado que al emplear  $H_2SO_4$  al 95%, la protonación puede realizarse en los diferentes sitios básicos de un mismo compuesto propiciando incluso la ruptura del enlace carbono-metal, presentando así una segunda protonación, esta vez, en el carbono del ligante orgánico.<sup>20</sup>

Estudios de RMN muestran que algunas de estas moléculas presentan comportamiento dinámico en disolución. De acuerdo a la literatura<sup>19,21</sup> se han realizado reacciones de protonación al cúmulo  $[HRu_3(CO)_9(C_2R)]$ , donde  $R = ^tBu$ , figura 9. La protonación en dichas reacciones muestra la posible formación de mono y dicaciones,



(compuestos mono- y diprotonados). Como forma de comparación se han estudiado este tipo de reacciones para  $R = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{SiMe}_3$  y se ha determinado su estructura por medio de experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$ , con la finalidad de ver si el cambio del grupo  ${}^t\text{Bu}$  por un grupo  $\text{SiMe}_3$  induce algún cambio en la basicidad del compuesto.

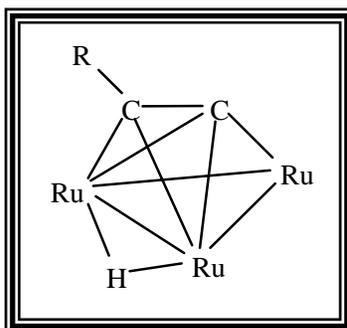


Figura 9. Estructura del compuesto  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{R})]$ , donde  $R = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{SiMe}_3$ . Los grupos CO se omitieron para simplificar el esquema.

## 2.3. Análisis de resultados

### 2.3.1. Espectroscopía infrarroja de los compuestos $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CR}$

R=	$(\text{SiMe}_3)$ [1]	$(\text{CMe}_3)$ [2]
Estado físico	Cristales amarillo pálido	Cristales amarillo pálido
P. F. ( $^\circ\text{C}$ )	121-122 $^\circ$	156-157 $^\circ$
Peso molecular g/mol	653.31	637.5
Espectro de IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	2097m, 2070vs, 2054vs, 2022vs, 1990m	2096m, 2070vs, 2052vs, 2024vs, 1990m*

Tabla 1. Propiedades físicas y análisis espectroscópico de infrarrojo de los compuestos  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CR}$ .

\*Bandas de absorción para el compuesto con el derivado de  ${}^t\text{Bu}$ , obtenidas en el laboratorio en solución de hexano, las bandas reportadas en la literatura<sup>22</sup> son:  $\nu(\text{CO})$  2097m, 2070vs, 2054vs, 2022vs, 1992m.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos 1 y 2, (figura 10) presentan un patrón de simetría muy semejante entre sí, lo cual sugiere que ambos compuestos son isoestructurales, las bandas de absorción se encuentran situadas en la zona de carbonilos terminales ( $1500$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ ). No se observa ninguna señal que sugiera la presencia de carbonilos puente ( $1850$ - $1620\text{ cm}^{-1}$ ).



En la figura 10 se muestran las bandas de absorción que presentan los compuestos 1 y 2, las cuales se encuentran ligeramente a mayores frecuencias que las bandas presentadas por el  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (2060.31, 2030.42, 2011.13  $\text{cm}^{-1}$ ). Esto puede explicarse en términos de retrodonación, considerando al ligante acetilénico como buen aceptor  $\pi$  y poco eficiente donador  $\sigma$ , lo que provoca que el enlace carbonílico prefiera la estructura resonante (a), en donde las frecuencias de vibración del CO se acercan más a una molécula de CO libre (2143  $\text{cm}^{-1}$ ).

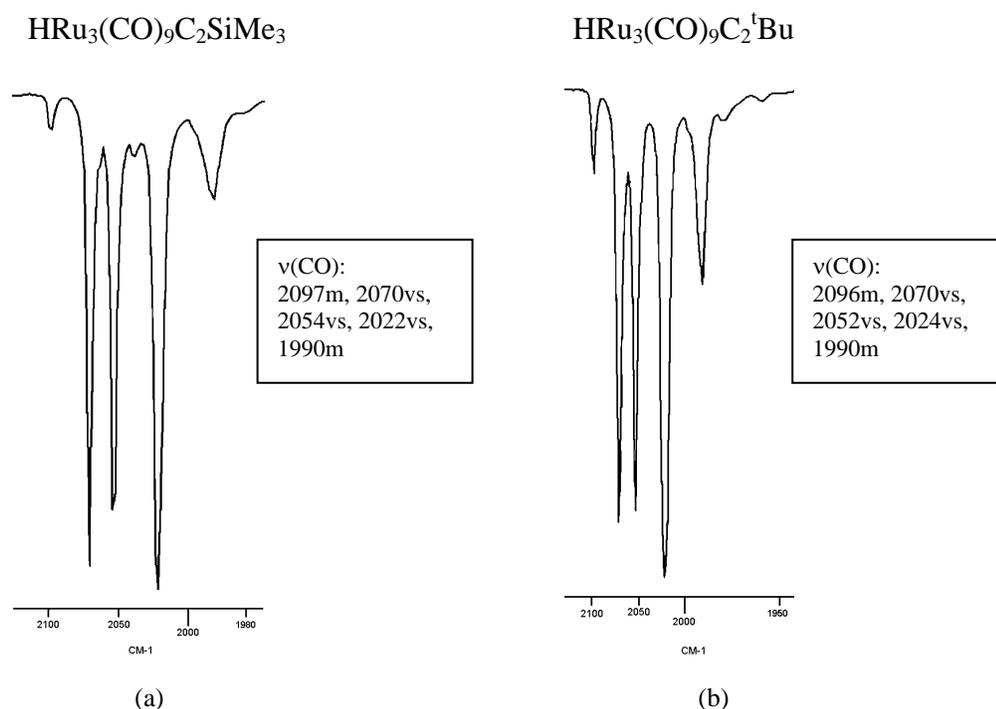
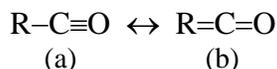


Figura 10. Espectros de IR de la zona carbonílica para los compuestos  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{R}$ .  
(a)  $\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [1]; (b)  $\text{R}=\text{tBu}$  [2]

### 2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear

#### Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$ ):

La resonancia magnética nuclear de protón en cúmulos metálicos muestra el ambiente químico que rodea a los protones, así como el acoplamiento metal-hidrógeno, cuando existe un enlace metal-hidrógeno, en el cual se establece la presencia de ligantes hidruro en el cúmulo. El desplazamiento químico de las señales de protón se ve afectado por la densidad electrónica de los grupos vecinos al hidrógeno, es decir, que debido a la



densidad electrónica del metal, el hidrógeno sufre un fenómeno de "protección", lo cual provoca que la señal se desplace hacia la parte negativa del espectro (frecuencias bajas). El compuesto 1, (figura 11), presenta una señal intensa en la zona negativa ( $\delta = -21.16$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ), característica para hidruros metálicos puente a dos átomos de rutenio. Se cree que el hidrógeno del hidruro proviene de la ruptura del enlace C-H acetilénico, al llevarse a cabo una reacción de adición oxidativa del alquino al cúmulo. Los desplazamientos de los grupos  $\text{CH}_3$  del compuesto 2 ( $\delta = 1.4$  ppm/ $\text{CDCl}_3$ ), se encuentran a mayor frecuencia que en el compuesto 1 ( $\delta = 0.3616$  ppm/ $\text{CDCl}_3$ ), debido al efecto que provoca la diferente naturaleza del átomo al que se encuentran enlazados los grupos  $\text{CH}_3$ , el silicio (menos electronegativo), tiene una mayor "protección diamagnética", lo que genera un desplazamiento ( $\delta$ ) de estos hidrógenos a un valor de frecuencia más bajo.

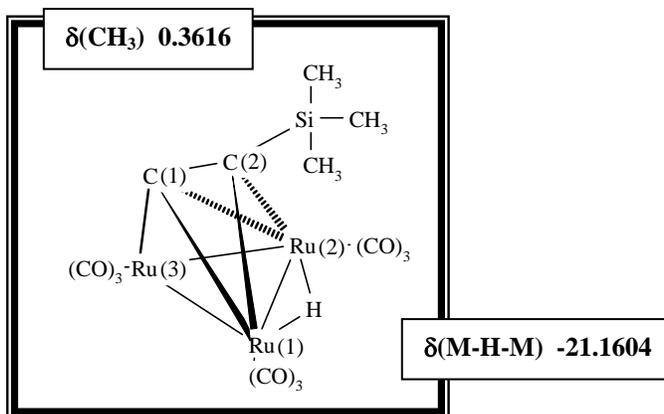


Figura 11. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para el compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiMe}_3$ .

### Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ):

En el espectro de carbono-13 del compuesto 1,  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ , (figura 12a), se observan cuatro señales simples (187.89, 188.99, 192.69 y 197.40 ppm) que corresponden a cuatro diferentes tipos de CO en el compuesto, los datos reportados para los  $\text{CO}_{\text{cis}}$  y  $\text{CO}_{\text{trans}}$  del  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  son 188.7 y 198.8 ppm respectivamente, esto nos indica que debido al efecto que ejerce el sustituyente acetilénico al átomo de rutenio, los carbonilos se encuentran más protegidos en comparación con los carbonilos del dodecacarbonilo de trirutenio, manifestándose esto en el desplazamiento químico. Las dos señales en 180.79 y 73.95 ppm, corresponden a los dos carbonos acetilénicos ( $\text{C}_1$  y  $\text{C}_2$ , respectivamente) y una señal muy intensa en 1.39 ppm es asignada a los tres  $\text{CH}_3$ . Se ha observado que el  $\text{C}_1$  del alquino unido a los tres átomos metálicos mediante un enlace  $\sigma$  y dos  $\pi$ , se encuentra siempre a una frecuencia más alta que el  $\text{C}_2$  (coordinado a dos átomos metálicos mediante enlaces de tipo  $\pi$ ), esto es debido a que el  $\text{C}_1$  está siendo desprotegido



por los metales, mientras que el C<sub>2</sub> al conservar su sustituyente R, no se ve afectado de manera directa por los centros metálicos.

No.	COMPUESTO	DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE <sup>13</sup> C	
		δC <sub>1</sub>	δC <sub>2</sub>
1	HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> C <sub>1</sub> ≡C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> - Ru (180.79)	C <sub>2</sub> - Si (73.95)
2	HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> C <sub>1</sub> ≡C <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> - Ru (166.29)	C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> (110.01)
3	HC <sub>1</sub> ≡C <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> - H (93.0)	C <sub>2</sub> - Si (90.0)
4	HC <sub>1</sub> ≡C <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> - H (66.9)	C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> (92.1)

Tabla 2. RMN <sup>13</sup>C para los carbonos acetilénicos.

La tabla 2 muestra los desplazamientos de las señales de RMN de carbono-13, para los compuestos 1 y 2 y para sus respectivas materias primas (3 y 4). La señal del átomo C<sub>1</sub> se encuentra desplazada a mayor frecuencia en 1 y 2 que en 3 y 4, debido a que los átomos de rutenio ejercen un efecto de protección sobre el átomo C<sub>1</sub>. El espectro de carbono-13 del compuesto 1, figura 12, muestra cuatro señales para carbonilos (197.40, 192.69, 188.99, 187.89), y dos señales para los carbonos acetilénicos (C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>) (180.79 y 73.95 respectivamente).

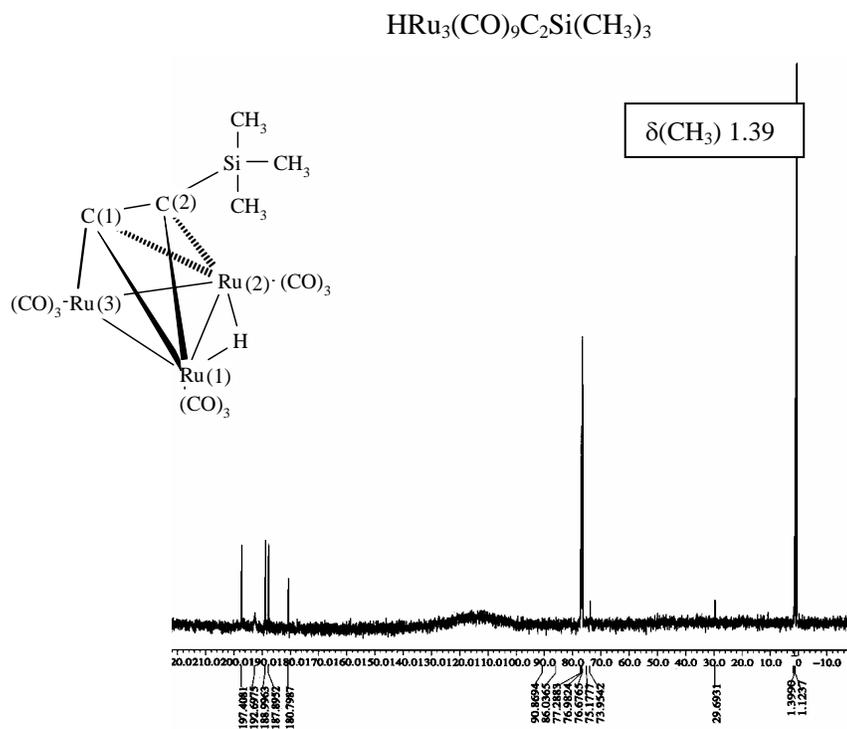


Figura 12. RMN de <sup>13</sup>C para el compuesto HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>C<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>. JEOL-Eclipse 400/CDCl<sub>3</sub>.



### Resonancia Magnética Nuclear de Silicio $^{29}\text{Si}$ :

En la tabla 3, que se presenta a continuación observamos que el valor del compuesto 1 es mayor que el de su materia prima (compuesto 3) lo que nos indica que para este caso el desplazamiento se ve influenciado por cierta desprotección diamagnética que le propicia de manera indirecta el átomo de rutenio debido a la coordinación de las nubes  $\pi$ .

No.	COMPUESTO	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)
1	$\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	1.2017
3	$\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$	-16.9

Tabla 3. RMN de  $^{29}\text{Si}$  para los compuestos 1 y 3.

#### 2.3.3. Difracción de Rayos-X de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$

La obtención de cristales adecuados para el análisis de rayos-X confirma la estructura propuesta anteriormente. El compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ , fue purificado y cristalizado empleando hexano frío ( $-20^\circ\text{C}$ ), su estructura se muestra en la figura 13.

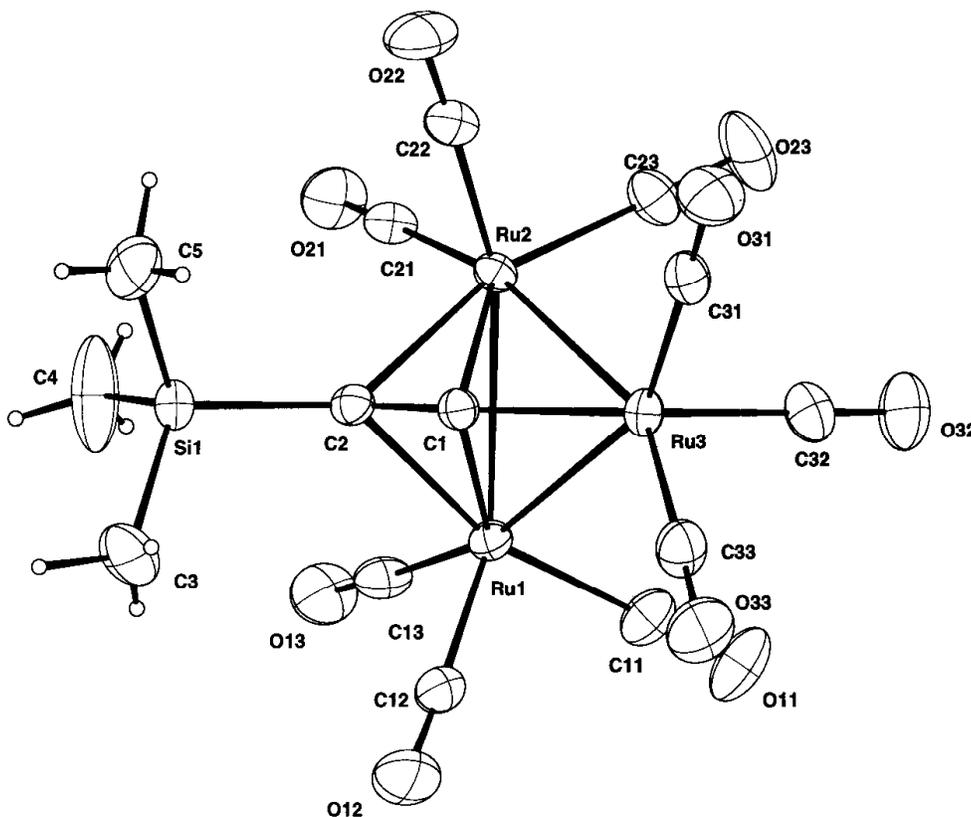


Figura 13. Estructura de rayos-X del compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .



El estudio de difracción de rayos-X de monocristal, muestra que el compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ , forma un triángulo equilátero casi perfecto, encontrándose un átomo de rutenio en cada uno de sus vértices, cada uno de los átomos de rutenio posee dos ligantes CO en posición ecuatorial y uno en posición axial, de tal manera que el ligante acetilénico está coordinado en un modo ( $\perp$ ), al enlace metálico, de forma  $\mu_3\text{-}\eta^2$ .

Átomos	Distancia Å	Átomos	Distancia Å
$\text{Ru}_1 - \text{Ru}_2$	2.7952(8)	$\text{Ru}_3 - \text{C}_1$	1.950(7)
$\text{Ru}_1 - \text{Ru}_3$	2.8062(8)	$\text{C}_1 - \text{C}_2$	1.28(1)
$\text{Ru}_3 - \text{Ru}_2$	2.8077(8)	$\text{Si} - \text{C}_2$	1.868(7)
$\text{Ru}_1 - \text{C}_1$	2.190(7)	$\text{Si} - \text{C}_3$	1.838(11)
$\text{Ru}_1 - \text{C}_2$	2.269(7)	$\text{Si} - \text{C}_4$	1.842(11)
$\text{Ru}_2 - \text{C}_1$	2.193(7)	$\text{Si} - \text{C}_5$	1.842(11)
$\text{Ru}_2 - \text{C}_2$	2.256(7)		

Tabla 4. Distancias de enlace para el compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiMe}_3$ .

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
$\text{Ru}_1 - \text{Ru}_2 - \text{Ru}_3$	60.11(2)	$\text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{Si}$	143.8(6)
$\text{Ru}_1 - \text{Ru}_3 - \text{Ru}_2$	59.72(2)	$\text{C}_2 - \text{Si} - \text{C}_3$	107.8(4)
$\text{Ru}_2 - \text{Ru}_1 - \text{Ru}_3$	60.17(2)	$\text{C}_2 - \text{Si} - \text{C}_4$	110.5(4)
$\text{Ru}_1 - \text{C}_1 - \text{Ru}_2$	79.2(2)	$\text{C}_2 - \text{Si} - \text{C}_5$	107.3(4)
$\text{Ru}_1 - \text{C}_2 - \text{Ru}_2$	76.3(2)	$\text{C}_3 - \text{Si} - \text{C}_4$	109.9(7)
$\text{Ru}_1 - \text{C}_1 - \text{C}_2$	76.8(5)	$\text{C}_5 - \text{Si} - \text{C}_3$	109.6(6)
$\text{Ru}_2 - \text{C}_1 - \text{C}_2$	76.0(5)		

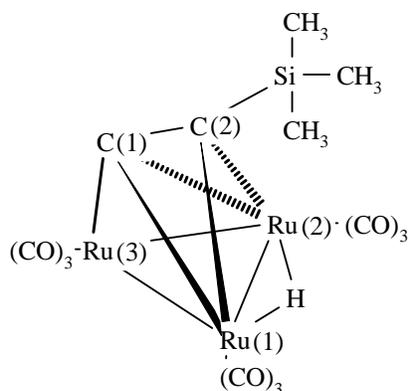
Tabla 5. Ángulos de enlace para el compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiMe}_3$ .

El ligante  $-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  está coordinado a los tres átomos metálicos, formando un puente  $\mu$  de tres centros, con el triple enlace perpendicular al enlace  $\text{Ru}_1\text{-Ru}_2$ . Las interacciones Ru-C (alquino) son tres: Una de tipo sigma ( $\sigma$ ), con un enlace corto,  $\text{Ru}_3\text{C}_1$  1.950(7) y dos de tipo  $\pi$  provenientes del eje  $\text{Ru}_1\text{-Ru}_2$  con dos enlaces medios ( $\text{Ru}_2\text{C}_1$  2.193(7) y  $\text{Ru}_1\text{C}_1$  2.190(7)Å); el átomo de carbono enlazado al silicio,  $\text{C}_2$ , presenta dos interacciones de tipo  $\pi$  con dos enlaces largos ( $\text{Ru}_1\text{-C}_2$  2.269(7) y  $\text{Ru}_2\text{-C}_2$  2.256(7)). Por otro lado, se observa que la longitud del enlace  $\text{C}_1\text{-C}_2$  es más grande (1.28 Å) que una distancia promedio de triple enlace (1.178 Å), lo que sugiere que existe una disminución



del orden de enlace, y por lo tanto que existe una mayor retrodonación del metal hacia el acetileno.

La tabla 6 muestra que el compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiMe}_3$  cumple con la regla del NAE (número atómico efectivo), con cada átomo de rutenio en estado de oxidación (0), para sumar un total de 48 electrones presentes en la estructura.



Contribución electrónica	
	No. de e <sup>-</sup> donados
3 Ru d8	24
9 CO	18
$\text{C}_1\equiv\text{C}_2$	5
1 H	1

Tabla 6. Regla del NAE para el compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiMe}_3$

#### 2.3.4. Protonación de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$

No.	COMPUESTO	$^1\text{H} / \delta$ (ppm) $\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$^1\text{H} / \delta$ (ppm) $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CR} +$ $\text{CF}_3\text{COOH}$
1	$\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	-21.16 (s)	-21.16 (s), -21.12 (s)
2	$\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CCMe}_3$	-21.0 (s)	-21.0 (s), -20.5 (s)*

Tabla 7. R=  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CMe}_3$   
\*valor tomado de ref. 19, 22.



Los datos presentados en la tabla 7, sugieren que se trata de compuestos isoestructurales donde la monoprotonación para los compuestos 1 y 2 con  $R = \text{SiMe}_3$  y  $\text{CCMe}_3$  respectivamente, se lleva a cabo en el centro metálico; se asume que ambos compuestos 1 y 2, presentan la misma tendencia de reacción frente al ácido prótico  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , esto es debido probablemente a que el cambio que existe en cuanto a electronegatividad del carbono y el silicio no representa un cambio significativo para variar la basicidad del compuesto. Se ha encontrado en la literatura que para  $R = \text{Bu}^t$  existe una segunda protonación, la cual se lleva a cabo directamente en el ligante orgánico.<sup>19, 21</sup>



### CAPITULO III REACTIVIDAD DE $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$ FRENTE A FOSFINAS SECUNDARIAS

#### 3.1. CUMULOS CON LIGANTES QUE CONTIENEN ATOMOS DE FOSFORO Y AZUFRE.

Los metales de transición muestran una gran tendencia a formar complejos con ligantes que contienen átomos donadores como fósforo y/o azufre<sup>24</sup>. Estudios de reactividad de cúmulos con ligantes fosfina se vieron impulsados cuando en 1972, Nyholm y colaboradores observaron que era posible activar enlaces C-H y C-P de fosfinas en la superficie de un cúmulo<sup>25</sup> y, que además, podían ser utilizados como estabilizadores en arreglos metálicos polinucleares.<sup>26</sup> Por otra parte, grupos alquil- y ariltiolatos (organotiolatos) tienen cierta afinidad por metales de transición, principalmente por elementos de los períodos 4d y 5d, formando puentes entre dos o más metales. Debido a que los aniones organotiolato ( $\text{RS}^-$ ) tienen capacidad para donar densidad electrónica, son empleados para sintetizar compuestos de alta nuclearidad ya sea del tipo polimérico o cúmulos. Para sintetizar compuestos de baja nuclearidad mono- o dimetálicos, se emplean grupos sustituyentes (R) de alta electronegatividad y aceptores de densidad electrónica tales como los fenilos fluorados.<sup>27,28</sup>

En la síntesis de compuestos dinucleares con grupos tiolato, se ha observado que estos grupos generalmente se encuentran coordinados de manera puente a dos o tres metales. La figura 14 muestra las geometrías que adoptan los compuestos  $\text{M}_2\text{S}_2$  con puentes  $(\mu^2\text{-SR})_2$ , presentando una conformación de mariposa.<sup>28</sup> Generalmente los enlaces M-S en tiolatos puente, son más largos que los enlaces tiolato terminales en el mismo complejo.

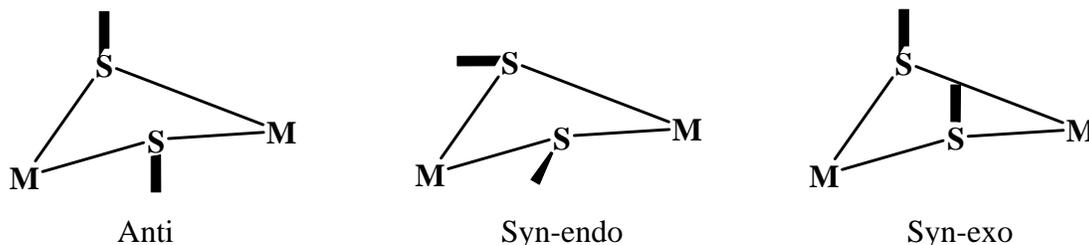


Figura 14. Geometrías anulares de grupos tiolato puente.

En la literatura se han descrito<sup>29,30</sup> reacciones del dodecacarbonilo de hierro con sulfuros, tioles y disulfuros las cuales generan complejos dinucleares de fórmula  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ , figura 15. En tales complejos los átomos puente normalmente son



considerados como donadores de 3 electrones y los electrones restantes del azufre están disponibles para formar enlaces ya sea con un grupo R o con otro átomo.

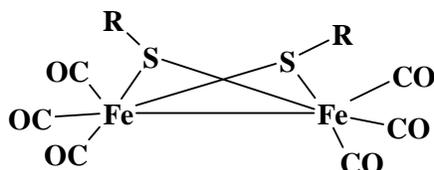


Figura 15. Estructura del compuesto  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{SR})_2$

La figura 16 muestra el esquema general de síntesis para la obtención de compuestos dinucleares. Por medio de este método ha sido posible obtener compuestos como son: <sup>28</sup>

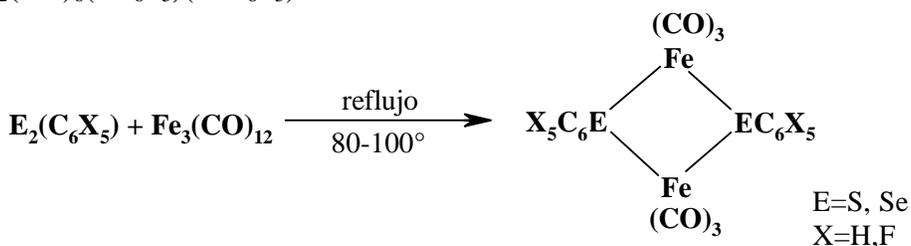
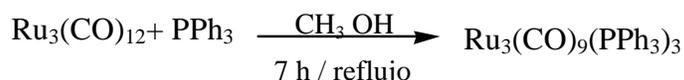


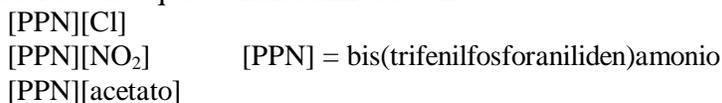
Figura 16. Esquema general de síntesis de compuestos dinucleares de hierro.

Los compuestos dinucleares tienden a presentar reacciones de sustitución con ligantes donadores del grupo 15, de los cuales se obtienen productos mono-, di- y tri-sustituídos.<sup>29</sup> Por otro lado, los ligantes con átomos de fósforo, como las fosfinas terciarias, reaccionan con cúmulos trinucleares de rutenio  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  por varios métodos, uno de ellos es la activación térmica del compuesto:



otro método es utilizando algunas sales como catalizadores.

Algunas de las sales que se han utilizado son:



Estas reacciones activadas por sales fueron estudiadas por Lavigne<sup>31</sup> y colaboradores, quienes obtuvieron un complejo trimetálico de rutenio, en donde se observa



un cloro puente entre dos átomos metálicos. A temperatura ambiente, el equilibrio entre las especies [PPN][1] y [PPN][2], figura 17, es desplazado a la izquierda en atmósfera de CO y a la derecha bajo presión reducida en atmósfera de gas inerte. La especie [PPN][2] reacciona bajo condiciones suaves de reacción, con fosfinas, para dar lugar a productos de sustitución.

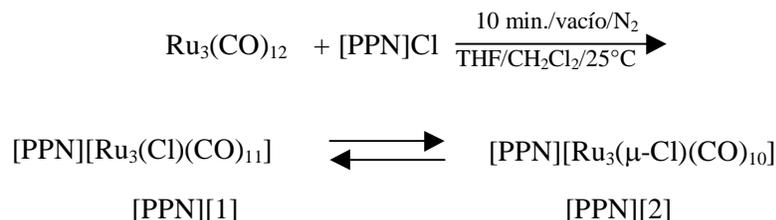


Figura 17. Reacción del  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  con la sal PPNCl, donde se muestra el equilibrio de las dos especies que se generan a temperatura ambiente.

En el trabajo de tesis de licenciatura de Gloria Sánchez<sup>32</sup>, se llevaron a cabo reacciones del  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  con la sal de PPNCl, donde se llevó a cabo la reacción en vacío para obtener principalmente la especie [PPN][2]; este producto se hace reaccionar con sales fluoroazufradas, para formar compuestos dinucleares y posteriormente hacerlos reaccionar con diferentes fosfinas terciarias. En un intento por ampliar el conocimiento sobre la reactividad que presentan estos compuestos dinucleares con átomos de azufre puente unidos a sustituyentes fluorados, se decidió estudiar la reacción de  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$  con fosfinas secundarias tales como  $\text{PPh}_2\text{H}$  y  $\text{PCy}_2\text{H}$  (Cy:  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ).

Uno de los objetivos de este estudio es observar el comportamiento que presenta un cúmulo metálico con sustituyentes tiolato frente a diferentes fosfinas con diferente volumen estérico, por lo que a continuación se describe brevemente el concepto de ángulo de cono de una fosfina, el cual ha sido estimado extrapolando la definición de Tolman (Fig. 18),<sup>33</sup> y dependiendo de su volumen nos puede dar una idea de cuántos ligantes pueden ser acomodados alrededor de un átomo metálico.

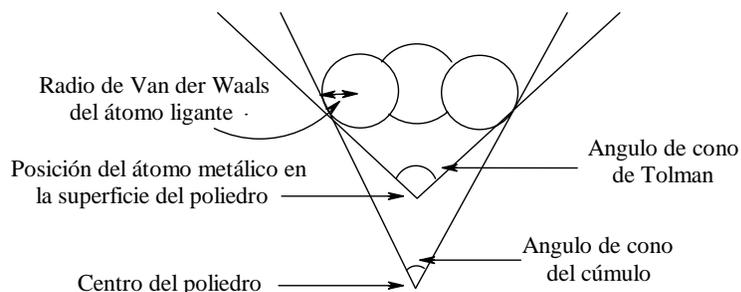


Figura 18. Definición del ángulo de cono de una fosfina en un cúmulo y comparación con el ángulo de cono de Tolman.



En la figura 18 se muestra cómo el ángulo de cono del ligante no solamente depende del radio de Van der Waals de los átomos del ligante, sino también de la nuclearidad del cúmulo. Del ángulo de cono del cúmulo dependerá el número de ligantes que puedan ser acomodados alrededor del metal. Por ejemplo, en cúmulos con metales de transición de la primera serie de la tabla periódica con una geometría tetraédrica, el número límite de ligantes carbonílicos es alrededor de 12, para la 3ª fila de metales de transición, el límite parece ser alrededor de 14 ligantes.<sup>34</sup>

A continuación se muestran los ángulos de cono para las fosfinas empleadas así como de la trifenilfosfina que nos ha servido de referencia:

Fosfina	Ángulo de cono
$\text{PPh}_3$	$145^\circ$
$\text{PCy}_2\text{H}$	$144^\circ$
$\text{PPh}_2\text{H}$	$126^\circ$

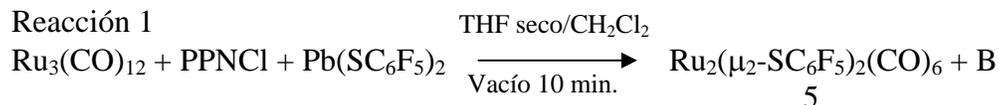
Tabla 8. Ángulo de cono de las fosfinas empleadas<sup>35</sup>.

La tendencia de las  $\text{PR}_2\text{H}$  en reacciones con cúmulos es a presentar una reacción de adición oxidativa, dando lugar a la formación de puentes fosfuro ( $\text{M-PR}_2\text{-M}$ ).

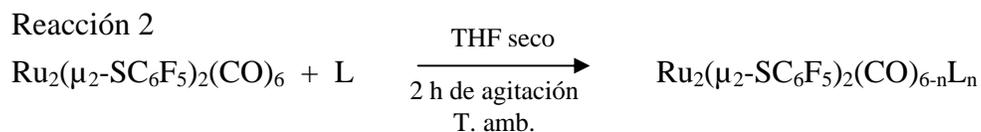


### 3.2. Análisis de resultados

#### 3.2.1. Reactividad de $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$ frente a fosfinas secundarias



PPNCl = cloruro de bis(trifenilfosforaniliden)amonio



Ligante (L)	Compuesto
$\text{PPh}_3$	6*
$\text{Cy}_2\text{PH}$ ; (Cy: $\text{C}_6\text{H}_{11}$ )	7
$\text{PPh}_2\text{H}$	8

#### 3.2.2. Espectroscopia infrarroja.

A continuación se presentan los espectros de IR de los compuestos del tipo  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ , sintetizados en el laboratorio, mientras que en la tabla 9 se dan las frecuencias en las que aparecen.

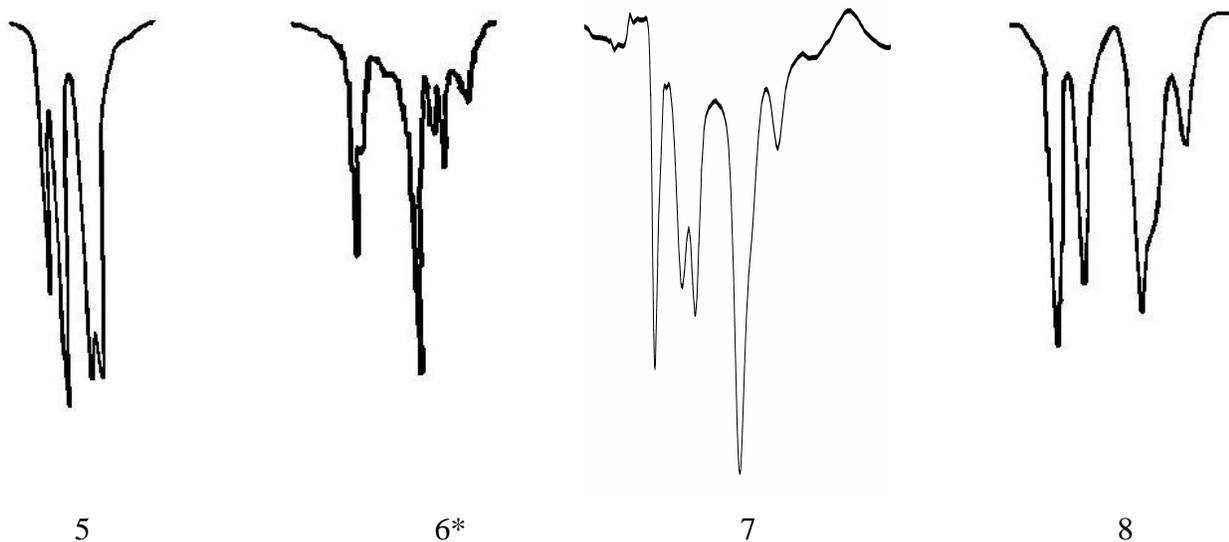


Fig. 19. Espectros de IR en la zona carbonílica de  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ .  
L=CO (5),  $\text{PPh}_3$  (6\*),  $\text{PCy}_2\text{H}$  (7),  $\text{PPh}_2\text{H}$  (8).

Espectros tomados utilizando hexano como disolvente.

\* Datos tomados de ref. 32



Podemos observar que los espectros de los compuestos 5 a 8 presentan bandas de absorción en la zona carbonílica ( $1500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ ) y, que además, se trata de carbonilos terminales debido a la posición de las bandas (el intervalo de carbonilos puente es de  $1850 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ ). En la figura 19 se puede apreciar que los compuestos 6 y 7, presentan igual número de bandas, lo que nos sugiere que ambos compuestos poseen en su estructura al menos cinco tipos diferentes de carbonilos, mientras que en el compuesto 8 se observan solo cuatro diferentes bandas de absorción bien definidas y un “hombro” en la banda de  $1976 \text{ cm}^{-1}$ . Todos los espectros de 5 a 8, presentan bandas anchas, lo cual nos indica la posibilidad de que en solución exista un intercambio dinámico ente las moléculas de CO.

	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
5	2098(m), 2074(vs), 2032(s), 2016(s)
6*	2078(s), 2024(vs), 2006(m), 2000(m), 1960(w)
7	2022(s), 1994(s), 1987(s), 1960(vs), 1937(w)
8	2034(vs), 2006(s), 1976(s), 1968(sh), 1951(m)

Tabla 9. Frecuencias de IR en la zona carbonílica de  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ .  
L=CO (5),  $\text{PPh}_3$  (6\*),  $\text{PCy}_2\text{H}$  (7),  $\text{PPh}_2\text{H}$  (8).  
Espectros tomados utilizando hexano como disolvente.

De los datos de la tabla 9 se puede observar que la tendencia a decrecer en las frecuencias de vibración es de  $5 > 6 > 8 > 7$ , lo que sugiere que en los compuestos 6 a 8 hay un menor orden de enlace, por lo tanto existe una mayor retrodonación del metal hacia los grupos CO que en 5, esto es, que los ligantes fosfina son mejores ligantes donadores  $\sigma$  y no muy buenos aceptores  $\pi$ .

### 3.2.3. Espectrometría de masas

El análisis de espectrometría de masas se llevó a cabo únicamente para el compuesto 8, en él podemos observar una señal intensa en  $1084 \text{ m/e}$ , que corresponde al ion molecular de un compuesto con fórmula  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_4(\text{HPPH}_2)_2$ . La tabla 10, muestra algunos fragmentos con su valor correspondiente de  $\text{m/e}$ .

FRAGMENTO	RELACION $\text{m/e}$
$[\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{H})_2]^+$	1057
$[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{H})_2]^+$	1029



FRAGMENTO	RELACION m/e
$[\text{Ru}_2(\text{CO})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{H})_2]^+$	1001
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{H})_2]^+$	972
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{H})_2(\mu\text{-S})]^+$	805
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{H})_2]^+$	773
$[\text{Ru}_2(\text{PPh}_2\text{H})_2(\mu\text{-S})]^+$	605
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{H})]^+$	587
$[\text{Ru}_2(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{H})(\mu\text{-S})]^+$	448
$[\text{Ru}_2(\text{PPh}_2\text{H})(\mu\text{-S})]^+$	420
$[\text{Ru}_2(\text{PPh}_2\text{H})]^+$	388
$[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{H})]^+$	287
$[(\text{PPh}_2\text{H})]^+$	186
$[(\text{Ph}_2)]^+$	154

Tabla 10. Algunos de los fragmentos observados en el compuesto 8  
 $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_4(\text{HPPH}_2)_2$

La figura 20 muestra el espectro de masas donde se observa claramente la pérdida de grupos CO (1085, 1057, 1029, 1001, 972 m/e), posteriormente se generan fragmentos que van teniendo pérdida de anillos fluorados, átomos de azufre, átomos de rutenio y así de manera paulatina produciendo a su vez choques entre fragmentos generando la producción y pérdida de fragmentos con diferente relación m/e. Se puede apreciar también el patrón de las señales debido a la existencia de diversos isótopos como se indicó en los antecedentes.

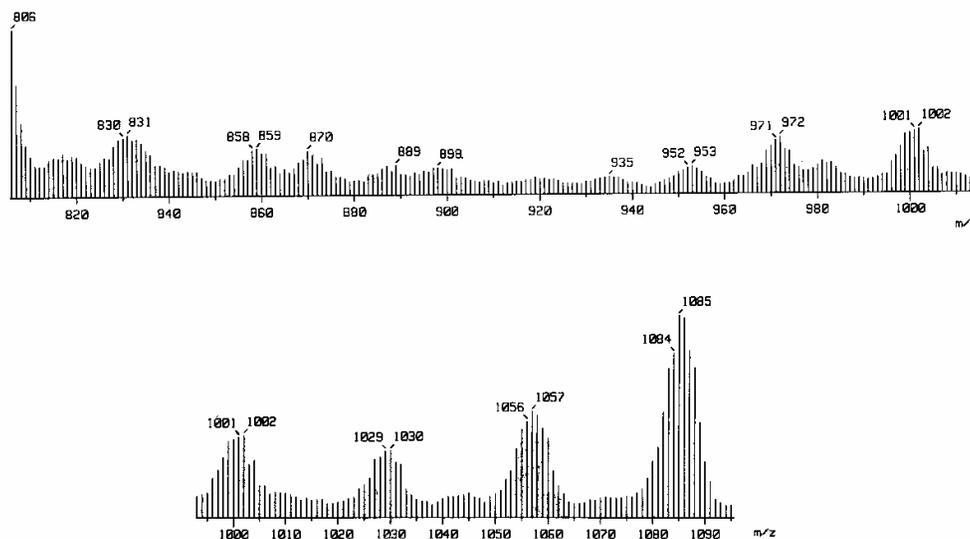


Figura 20. Fragmentos del espectro de masas del compuesto 8.



### 3.2.4. Resonancia Magnética Nuclear

#### Resonancia Magnética Nuclear de Protón ( $^1\text{H}$ ):

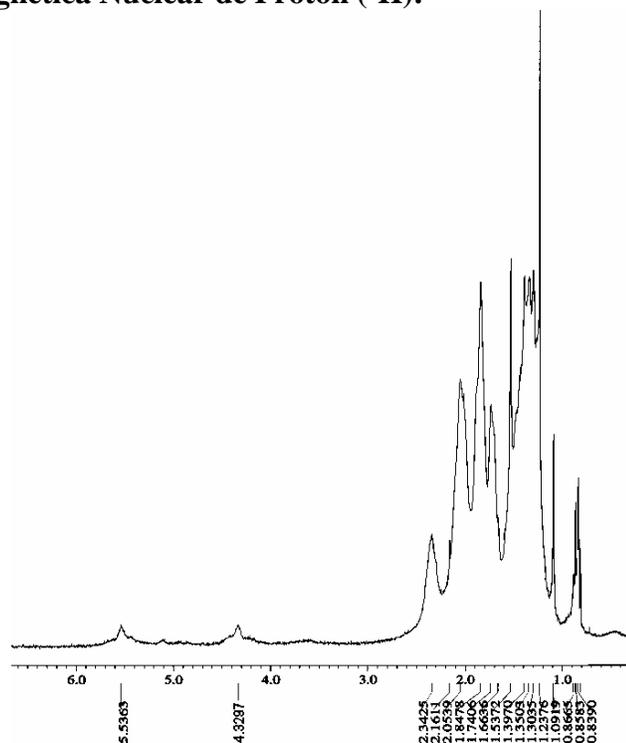


Figura 21. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto 7. JEOL-GSX 270/ $\text{CDCl}_3$ .

En la figura 21 se muestra la RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto 7, donde pueden apreciarse múltiples señales entre 2.3 y 1.0 ppm, las señales pequeñas que aparecen en 5.53 y 4.32 ppm podrían corresponder a una señal doble con una constante de acoplamiento de 324 Hz, que se asigna al acoplamiento P-H. La constante de acoplamiento ( $J_{\text{P-H}}$ ) de la  $\text{PCy}_2\text{H}$  libre es de 280.45 Hz.

La figura 22 muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto 8, sin embargo no fue posible determinar las señales que corresponden al compuesto en sí, debido a que en el espectro no logran apreciarse claramente las señales alrededor de 7 ppm, que corresponden a la zona aromática, mientras que las señales intensas que aparecen en la zona alifática, más bien pertenecen a impurezas y disolventes, así que solo las señales pequeñas se atribuyen al compuesto 8, de las cuales es difícil obtener información útil para su análisis. La  $\text{HPPH}_2$  libre presenta una constante de acoplamiento  $J_{(\text{P-H})}$  de 218 Hz.



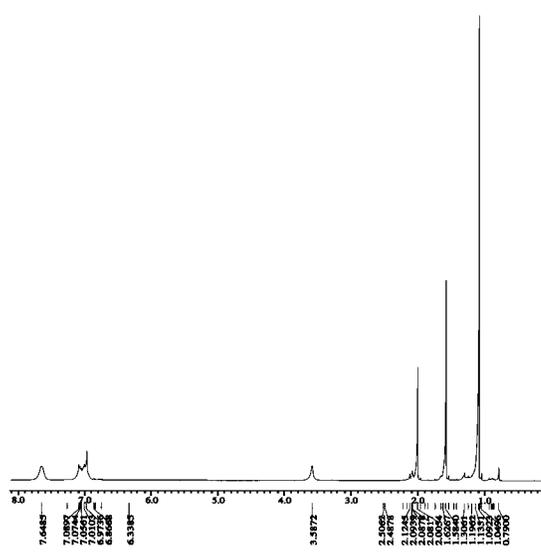


Figura 22. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto 8. JEOL-Eclipse 400/Tolueno- $d_8$

### Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}$

La figura 23, muestra los espectros de  $^{31}\text{P}$  desacoplado (23a) y acoplado (23b) para el compuesto 7, donde se observan dos señales simples, las cuales se desdoblan para dar una constante de acoplamiento P-H diferente para cada señal (41.53 ppm, 345.44 Hz; 6.73 ppm, 381.61 Hz). Esto nos llevó a realizar un experimento de RMN de  $^{31}\text{P}$  a temperatura variable, el cual se ilustra en la figura 24, con el fin de observar si estas señales se encuentran en equilibrio dinámico, tal como fue observado para el compuesto 6\*.

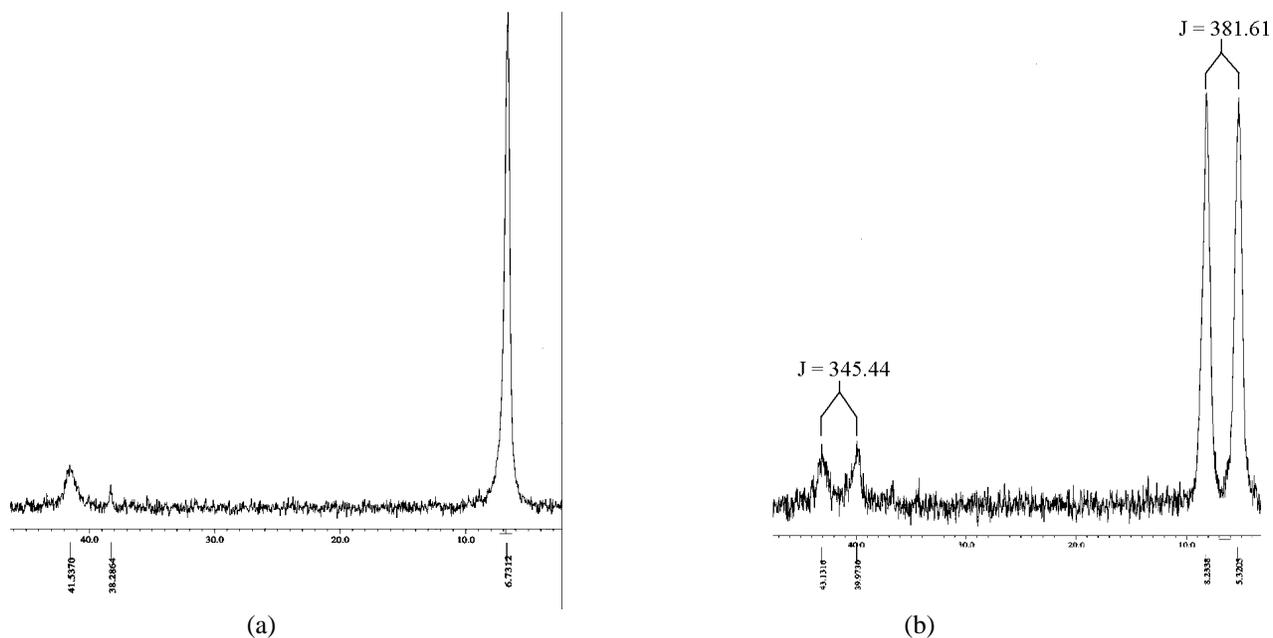


Figura 23. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (a) desacoplado y (b) acoplado para el compuesto 7.  
JEOL-GSX 270/ $\text{CDCl}_3$

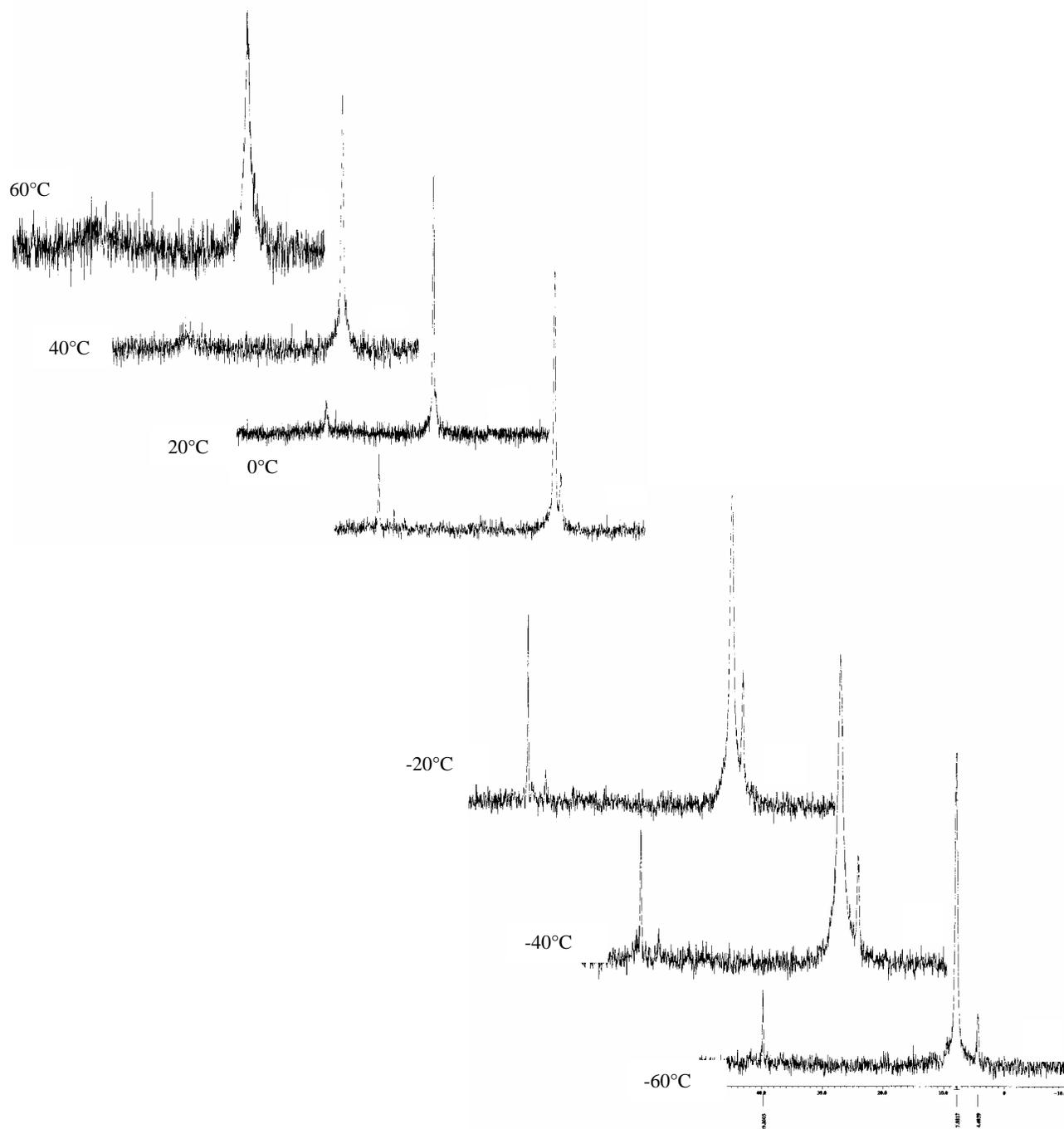


Figura 24. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ -desacoplado del compuesto 7, a temperatura variable, de 60 a  $-60^\circ\text{C}$ . JEOL- GSX 270/Tolueno- $\text{d}_8$



En la figura 24 podemos observar el cambio que presentan las señales simples de fósforo conforme cambia la temperatura: cuando la temperatura aumenta, las señales tienden a ser más anchas mientras que se van afinando conforme se disminuye la temperatura, como resultado de esta afinación de las señales, es posible observar una tercera señal que aparece en 4.40 ppm (a  $-60^{\circ}\text{C}$ ) con una intensidad semejante a la señal en 39.80 ppm (a  $-60^{\circ}\text{C}$ ). Se llevó a cabo un experimento de RMN de  $^{31}\text{P}$ -acoplado a  $-60^{\circ}\text{C}$  para medir las constantes de acoplamiento. La figura 25, muestra el espectro antes mencionado en donde se observa un desdoblamiento de la señal en 4.40 ppm, el cual se ve traslapado con el desdoblamiento de la señal en 7.88 ppm (a  $-60^{\circ}\text{C}$ ), por lo que las constantes de acoplamiento se midieron de manera aproximada y se obtuvo una diferencia poco significativa (de 10 Hz) en las señales de 39.80 y 4.40 ppm (331.9 y 321.2 Hz, respectivamente), un promedio de ambas es de 326.55 Hz; la señal en 7.88 presentó una constante de acoplamiento de 326.63 Hz, lo cual sugiere que las tres señales se refieren a especies en equilibrio, como las encontradas para el compuesto  $6^*$ , donde se obtuvo el compuesto dinuclear monosustituido por la  $\text{PPh}_3$  y cuyo equilibrio dinámico muestra el equilibrio entre las posiciones axial y ecuatorial.

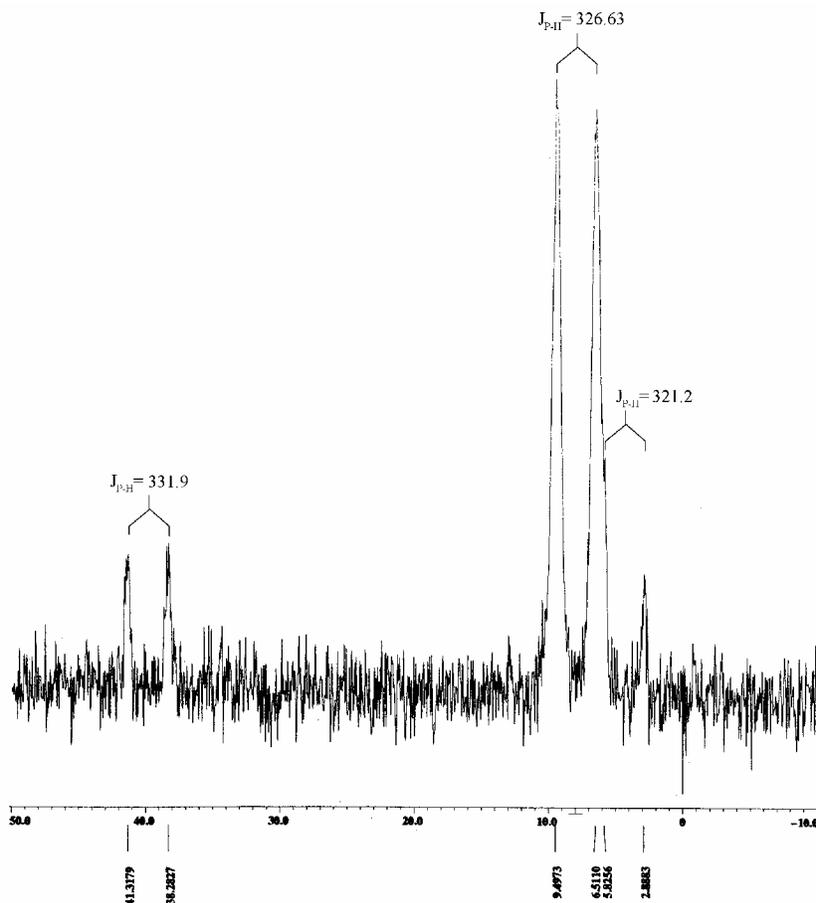
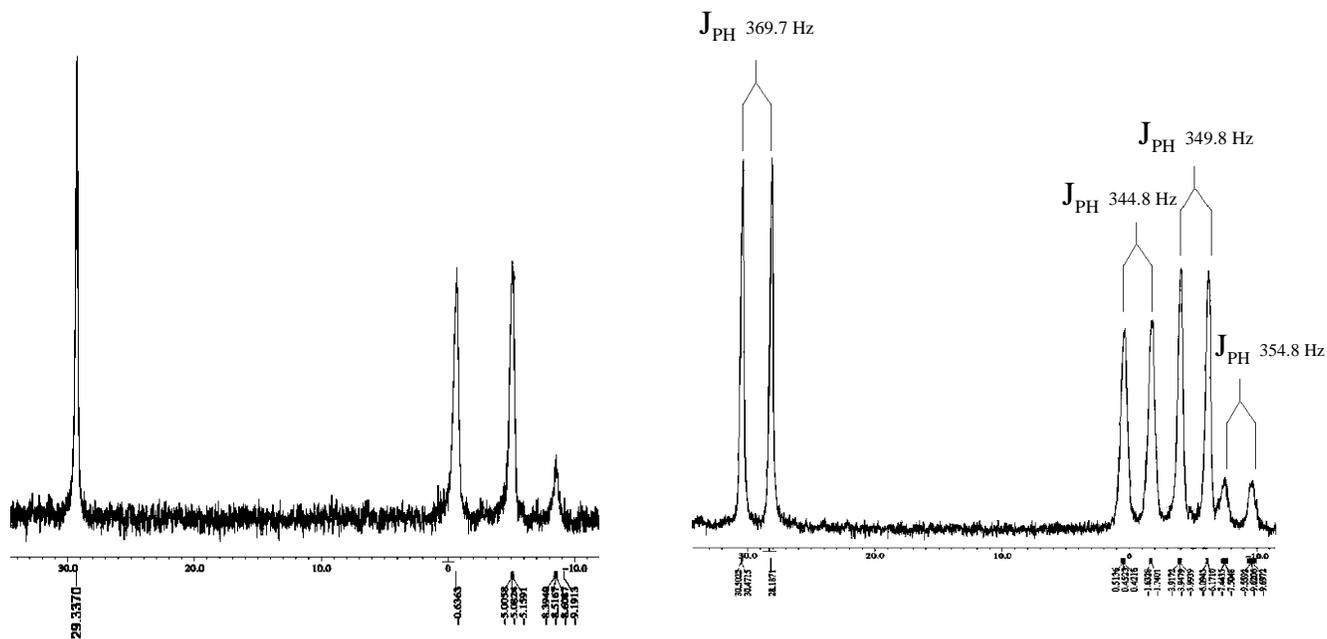


Figura 25. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ -acoplado del compuesto 7 a  $-60^\circ\text{C}$ .  
JEOL- GSX 270/Tolueno- $d_8$



(a) (b)  
Figura 26. (a) RMN de  $^{31}\text{P}$  desacoplado para el compuesto 8. (b) RMN de  $^{31}\text{P}$  acoplado para el compuesto 8. JEOL-Eclipse 400/Tolueno- $d_8$

La figura 26(a) muestra el espectro de  $^{31}\text{P}$  desacoplado para el compuesto 8, obtenido en Tolueno- $d_8$  a temperatura ambiente, donde se aprecian cuatro diferentes tipos de señales, de las cuales tres se encuentran a frecuencias bajas (0 a -10 ppm). La figura 26(b) muestra la RMN de  $^{31}\text{P}$  acoplado para el compuesto 8, donde se observa el desdoblamiento para cada una de las señales de la figura (a), así como sus constantes de acoplamiento. De primera instancia el espectro (a) nos indica que existe más de un fósforo en la estructura molecular del compuesto 8 y/o que varias especies se encuentran en equilibrio.

Con el fin de determinar si las diversas señales podrían deberse a especies en equilibrio como se observó para el compuesto 6\*, se realizó un estudio de RMN de  $^{31}\text{P}$  desacoplado, a temperatura variable, en un intervalo de 80 a  $-60^\circ\text{C}$ , se muestra el experimento subiendo la temperatura en un intervalo de 40 a  $80^\circ\text{C}$  (figura 27) y bajando la temperatura de  $-20$  a  $-60^\circ\text{C}$  (figura 28). Puede observarse que al incrementar la temperatura, las señales que están en el intervalo de frecuencia de 0 a -10 ppm empiezan a



coalescer de manera que a 60° las señales se funden en una sola. Se puede observar también que a 80°C la señal de 29 también parece tender a coalescer con la señal obtenida de la coalescencia de las señales que se encuentran entre 0 y 10 ppm.

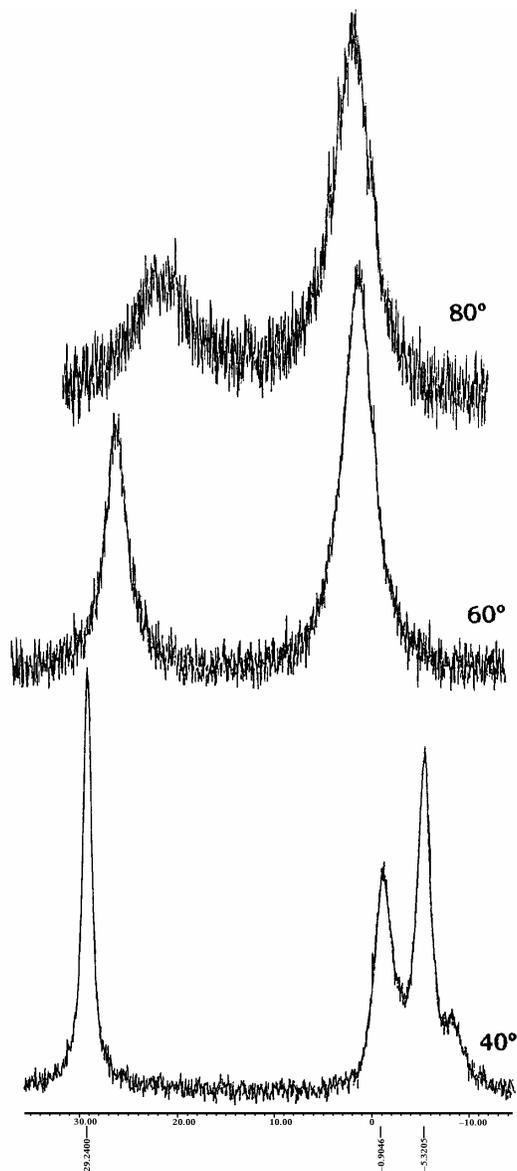


Figura 27. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ -desacoplado del compuesto 8, a temperatura variable, de 40 a 80°C. JEOL-Eclipse 400/Tolueno- $d_8$



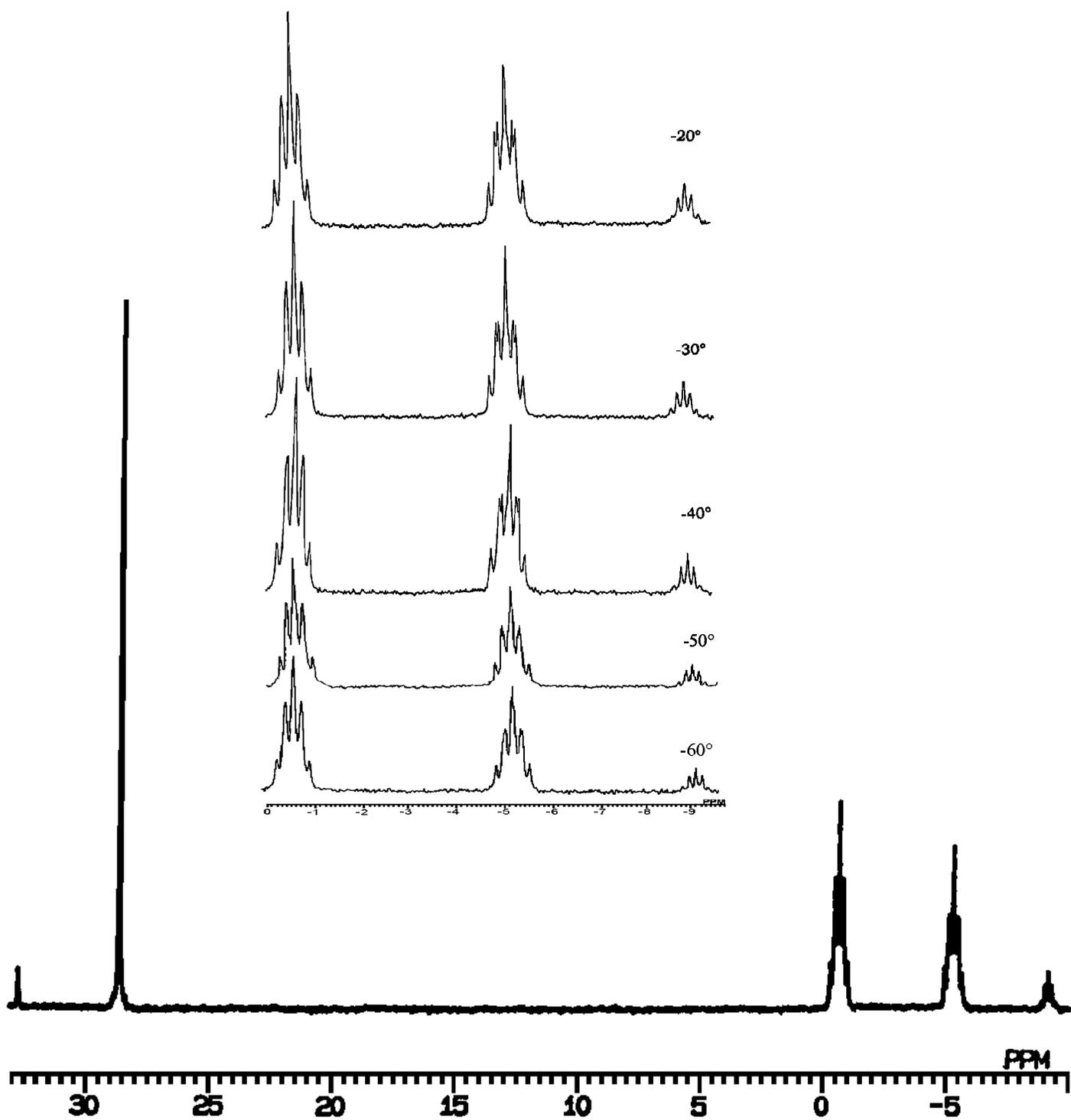


Figura 28. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ -desacoplado del compuesto 8 a temperatura ambiente, arriba se muestra la ampliación de la zona de 0 a -10 ppm a diferente temperatura (-20 a -60°C).  
JEOL- GSX 270/Tolueno- $d_8$



La figura 28 muestra el espectro de  $^{31}\text{P}$ -desacoplado, a temperatura ambiente, donde se observa una señal simple a 29.33 ppm y tres señales múltiples en un intervalo de 0 a -10 ppm. Un experimento de  $^{31}\text{P}$ -desacoplado, a temperatura variable con un intervalo de -20 a -60°C, muestra que la señal en 29.33 ppm permanece como una señal simple, sin embargo; las señales a baja frecuencia se van afinando mostrando señales múltiples más definidas. Se sugiere que estas señales son el resultado del acoplamiento del fósforo a los átomos de flúor, de los anillos fluorados, ya que los espectros de  $^{31}\text{P}$  están desacoplados a protón, más no a flúor.

Finalmente se muestra la tabla 11, donde aparecen los datos espectroscópicos de los compuestos empleados en este proyecto.

Compuesto	$^1\text{H}$ NMR $\delta(\text{ppm})$	$^{31}\text{P}$ NMR $\delta(\text{ppm})$	IR/(CO) $\text{cm}^{-1}$
$\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ 6*	7.35 (m)	34.59 (s) 53.45 (s)	2078(s), 2024(s), 2006(m), 2000(m), 1960(w)
$\text{PCy}_2\text{H}$	1.17 (m) $\text{CH}_2$ 1.7 (m) $\text{CH}_2$ 2.83 $J_{\text{PH}}$ 324 Hz	-27.23	No fue obtenido
$\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_5\text{PCy}_2\text{H}$ 7	0.85 (m) 1.23 a 2.34 $\text{CH}_2$ 4.32 (s) 5.53 (s)	6.73 (s) 41.53 (s)	2098(m), 2076(s), 2022(vs), 2008(sh), 1994(s), 1986(s), 1960(vs), 1938(w)
$\text{PPh}_2\text{H}$	6.44 $J_{\text{PH}}$ 218 Hz 7.44 $\text{H}_m$ 7.65 $\text{H}_p$ 7.86 $\text{H}_o$	-40	No fue obtenido
$\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{H})_2$ 8	2.17 PH 7.36 $\text{H}_m$ 7.45 $\text{H}_p$ 7.71 $\text{H}_o$	-8.64 (m) -4.96 (m) -1.10 (m) 28.71 (s)	2034(vs), 2006(s), 1976(s), 1968(sh), 1951(m)

Tabla 11. Datos espectroscópicos de los compuestos 6, 7 y 8, así como de las fosfinas secundarias utilizadas

Se propone que a baja temperatura (debajo de la temperatura ambiente), se presenta la coexistencia de dos especies y que una de ellas se encuentra en equilibrio entre al menos tres especies que coalescen alrededor de 60°C, mientras que la otra señal (de 29 ppm) es estable en ese intervalo de temperatura y podría corresponder a un compuesto con un solo átomo de fósforo o más magnéticamente equivalentes.



### 3.2.5. Difracción de rayos-X de $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_5(\text{PCy}_2\text{H})$

Haciendo una comparación con los resultados obtenidos en solución para los compuestos 6\* a 8 podemos observar una similitud de comportamiento en los compuestos 6\* y 7, esto pudo comprobarse gracias a que fue posible obtener cristales óptimos del compuesto 7 para su estudio por difracción de rayos-X.

Una vez obtenida la estructura de rayos-X (Figura 31), se observó que al igual que con la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), ocurre la monosustitución de una ciclohexilfosfina por un grupo CO. También vemos que cumple con la regla de los 18 electrones, ya que el carbonilo (CO) contribuye con dos electrones al igual que  $\text{PCy}_2\text{H}$ , el estado de oxidación del rutenio se mantiene en cero.

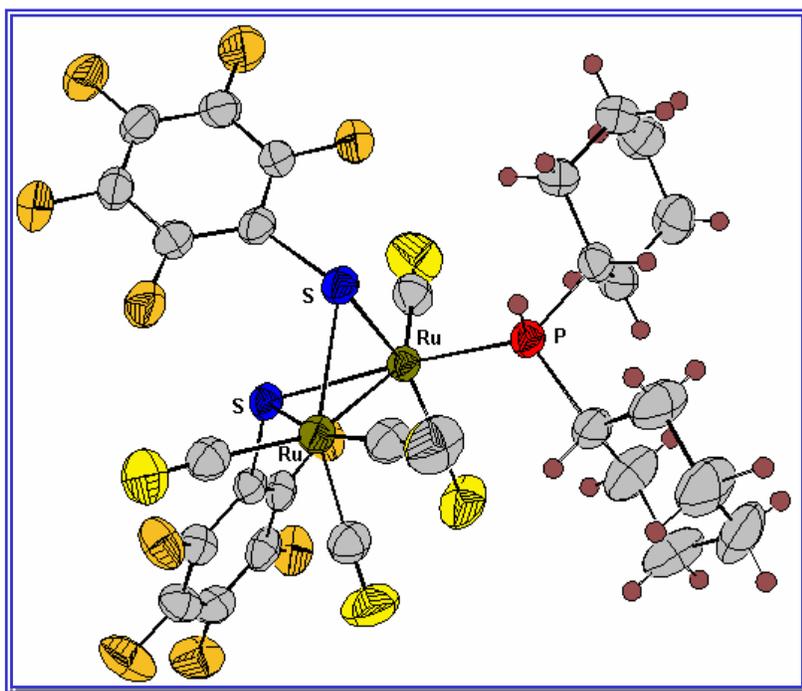


Figura 31. Estructura de rayos-X del compuesto 7.

De acuerdo a lo descrito en la literatura para los compuestos dinucleares que contienen grupos tiolato puente ( $\text{SR-}$ ), se ha encontrado que la mayor parte de ellos presentan una conformación de mariposa con una orientación *anti* de los sustituyentes tiolato<sup>36</sup>. De la figura 31, podemos apreciar que el compuesto 7 presenta una conformación de mariposa con los grupos R de los tiolatos en una orientación *anti*.



Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Distancia (Å)
Ru1	S1	2.4133(9)	Ru2	S1	2.4268(10)
Ru1	S2	2.4261(9)	Ru2	S2	2.4256(9)
Ru1	P	2.3256(9)	Ru2	C2B	1.981(4)
Ru1	C1A	1.908(4)	Ru2	C2C	1.886(4)
Ru1	C1B	1.864(4)	Ru2	C2A	1.882(4)
S1	C3	1.778(3)	S2	C9	1.791(4)
Ru1	Ru2	2.6893(4)			

Tabla 12. Distancias de enlace para el compuesto  $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2[\text{PCy}_2\text{H}]$ 

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo (°)	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo (°)
S1	Ru1	S2	77.81(3)	S1	Ru2	S2	77.56(3)
Ru2	Ru1	S1	56.49(2)	Ru1	Ru2	S1	56.01(2)
Ru2	Ru1	S2	56.33(2)	Ru1	Ru2	S2	56.35(2)
Ru2	Ru1	P	100.14(3)	Ru1	Ru2	C2B	152.90(12)
S1	Ru1	C1A	100.73(12)	S1	Ru2	C2C	162.58(13)
S2	Ru1	C1B	158.60(14)	S2	Ru2	C2A	149.28(13)
S1	Ru1	C1B	95.58(12)	S1	Ru2	C2A	94.39(13)
S2	Ru1	C1A	107.03(13)	S2	Ru2	C2C	90.10(12)
C1A	Ru1	C1B	94.15(18)	C2A	Ru2	C2C	90.00(17)
S1	Ru1	P	156.37(3)				
S2	Ru1	P	86.07(3)				

Tabla 13. Ángulos de enlace para el compuesto  $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2[\text{PCy}_2\text{H}]$ 

		Ángulo (°)	Ángulo (°)	Distancia (Å)
$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$ (5)	Ru1-S1-Ru2	66.46(2)	S1-Ru1-S2	77.73(2)
	Ru1-S2-Ru2	65.93(2)	S1-Ru2-S2	77.66(2)
$\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3^*$ (6)	Ru1-S1-Ru2	66.39(4)	S1-Ru1-S2	77.64(4)
	Ru1-S2-Ru2	66.80(3)	S1-Ru2-S2	78.49(4)
$\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{PCy}_2\text{H}$ (7)	Ru1-S1-Ru2	67.51(2)	S1-Ru1-S2	77.81(3)
	Ru1-S2-Ru2	67.32(2)	S1-Ru2-S2	77.56(3)

Tabla 14. Comparación de los segmentos Ru-S-Ru, Ru-P y Ru-Ru de las diferentes especies sintetizadas.



De la tabla 14 podemos ver que los valores para el ángulo Ru-S-Ru incrementan ligeramente al ir del compuesto 5 al 7, en los tres casos se observa que uno de los dos ángulos, es mayor que el otro en el mismo compuesto, siendo la diferencia más significativa en el compuesto 5. El ángulo S-Ru-S muestra que los valores de la magnitud de los ángulos no cambian significativamente, el ángulo formado por las alas de la mariposa  $M_2S_2$  dentro de la molécula, se encuentra formado por el plano 1 (Ru1-S1-Ru2) y el plano 2 (Ru1-S2-Ru2), y es de  $97.87^\circ$  (el ángulo reportado para el compuesto 6\* es de  $88.56^\circ$ ).

	Distancia (Å)		Distancia (Å)			
$Ru_2(CO)_6(\mu_2-SC_6F_5)_2$ (5)	Ru1-Ru2	2.6493(3)	Ru1- S1	2.4186(8)	Ru2- S1	2.4158(7)
			Ru1- S2	2.4312(8)	Ru2- S2	2.4379(8)
$Ru_2(CO)_5(\mu_2-SC_6F_5)_2PPh_3$ (6*)	Ru1-Ru2	2.6681(6)	Ru1- S1	2.442(1)	Ru2- S1	2.431(1)
			Ru1- S2	2.440(1)	Ru2- S2	2.407(1)
$Ru_2(CO)_5(\mu_2-SC_6F_5)_2PCy_2H$ (7)	Ru1-Ru2	2.6893(4)	Ru1- S1	2.4133(9)	Ru2- S1	2.4268(10)
			Ru1- S2	2.4261(9)	Ru2- S2	2.4256(9)

Tabla 15. Comparación de la distancia M-M, de los compuestos 5 a 7.

En la tabla 15 se observa claramente que la distancia M-M aumenta al ir del compuesto 5 al 7, lo cual se debe a la influencia *trans* de las fosfinas, que provoca que el enlace P-Ru se fortalezca, debilitando al enlace que se encuentra en posición trans, que en este caso es el enlace Ru-Ru; con respecto a las distancias M-S, no se observa una tendencia a incrementar conforme aumenta el tamaño de los grupos sustituyentes, esto puede deberse al incremento de la distancia M-M que mantiene suficientemente alejados a los grupos voluminosos provocando una disminución de las repulsiones entre ellos. La distancia del enlace  $Ru_1-P$  reportada para el compuesto 6\* es de 2.399(1), la distancia  $Ru_1-P$  obtenida para el compuesto 7 es de 2.3256(9), lo cual podría deberse a que el ángulo de cono para el compuesto 7 es ligeramente menor, y eso provoca que la distancia M-M disminuya.

Aquí cabe mencionar que el compuesto 6\* fue ampliamente estudiado<sup>33</sup>, descartándose la posibilidad de tener dos fosfinas presentes en la molécula, lo cual condujo a establecer la existencia de especies en equilibrio. Esta propuesta fue ratificada al realizar



un estudio de temperatura variable (en un intervalo de 10 a  $-40$  °C) y observar cómo se intercambia la intensidad de las señales y, posteriormente, al obtener su estructura por medio de difracción de rayos-X. La estructura de rayos-X del compuesto 6\*, muestra que adopta una geometría de mariposa (similar al compuesto 5) con una orientación *anti*, de los grupos R de los tiolatos, a través del eje Ru-Ru.

El estudio por difracción de rayos-X para el compuesto 8 no pudo realizarse ya que no fue posible cristalizar el compuesto. Debido a la complejidad de los espectros del compuesto 8, se ha sugerido la presencia de varias estructuras disustituidas que se encuentran en equilibrio, con diferentes arreglos espaciales y las cuales presentan una polaridad muy cercana y no pueden ser separadas por cromatografía.

De acuerdo a la literatura es posible encontrar a los grupos tiolato en posición *anti*, *syn-endo* y *syn-exo*, también los ligantes fosfina pueden estar ya sea en posición diecuatorial, diaxial y axial-ecuatorial, lo que realmente sugiere la existencia de 12 diferentes estructuras, sin embargo las estructuras más favorecidas son las que presentan menor impedimento estérico y menos repulsión electrónica, por lo que las posiciones *syn-exo* son las menos favorecidas.

De esta manera en la figura 32 sólo se muestran seis diferentes estructuras que son las que tienen a los grupos tiolato en posición *anti* (*anti*-diecuatorial, *anti*-diaxial y *anti*-axial-ecuatorial), así como las estructuras *syn-endo* (*syn-endo*-diecuatorial, *syn-endo*-diaxial y *syn-endo*-axial-ecuatorial) en las que la posición axial queda determinada a través del enlace M-M. También debe considerarse que los fósforos pueden intercambiar posiciones de ecuatorial a axial y viceversa, haciendo más complicado el sistema. Durante el estudio a temperatura variable de RMN  $^{31}\text{P}$  del compuesto 8, se observa que al bajar la temperatura, este intercambio disminuye en velocidad, quedando los fósforos fijos en una posición determinada y dando un conjunto de señales más definidos. Al aumentar la temperatura los fósforos comienzan a intercambiarse rápidamente, lo cual se observa cuando las tres señales múltiples, comienzan a coalescer indicándonos un intercambio rápido, y la señal simple (a mayor frecuencia) empieza a desaparecer. Esto sugiere que además de tener un equilibrio *syn-anti*, las fosfinas también se encuentran en equilibrio. Se llevarán a cabo estos estudios para tratar de elucidar el mecanismo.



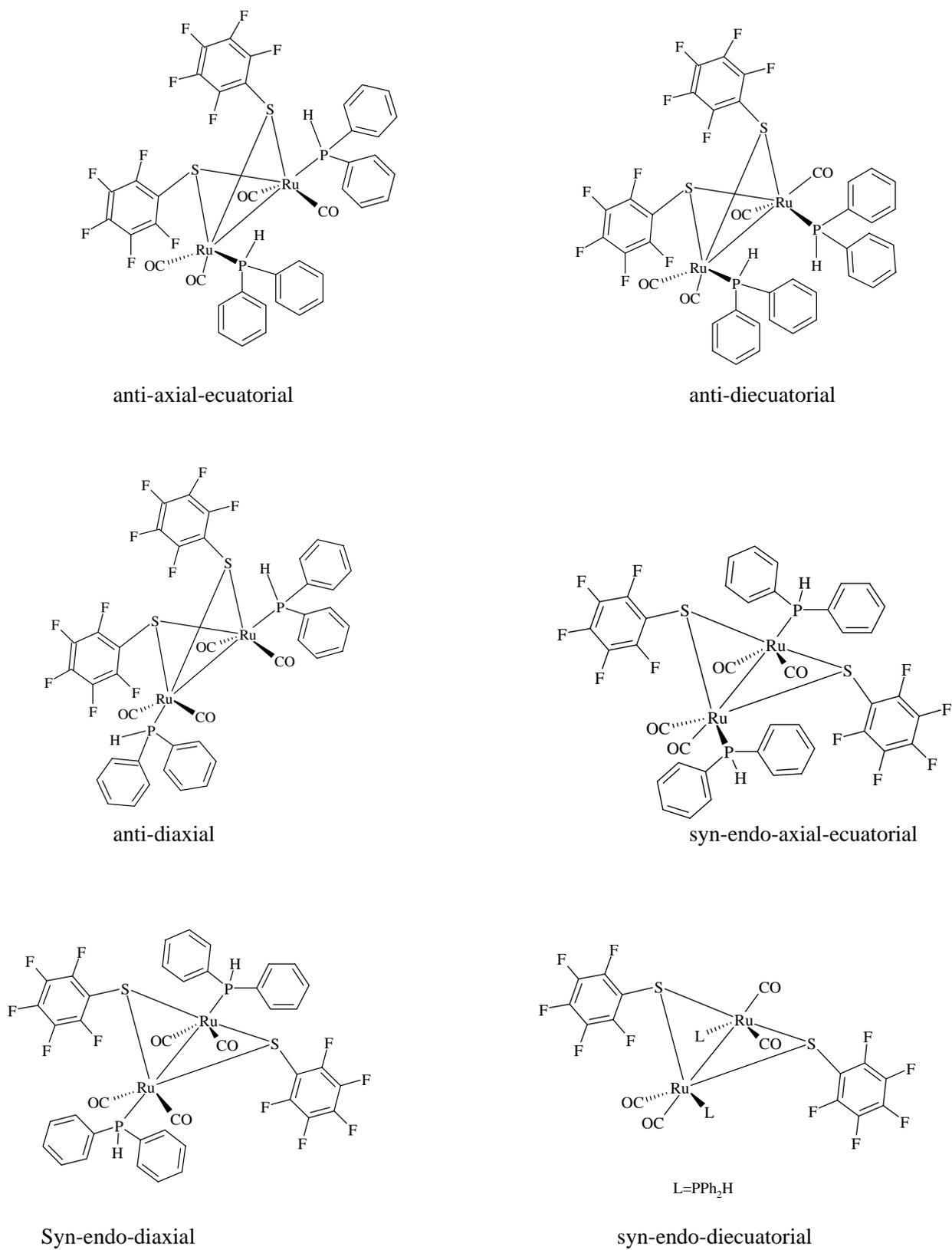


Figura 32. Estructuras posibles para el compuesto 8.



## CONCLUSIONES

- Se sintetizaron dos derivados trinucleares de rutenio con alquinos terminales  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{SiMe}_3$  y  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}_2^t\text{Bu}$  comprobándose su pureza por medio de técnicas espectroscópicas antes descritas y se realizó un análisis por difracción de rayos-X del derivado de silicio, observándose que la estructura de los dos derivados es muy semejante.
- Se observó la tendencia por parte de los alquinos terminales a dar lugar a una reacción de adición oxidante a un enlace M-M.
- Las reacciones de protonación llevadas a cabo para las especies derivadas de los acetilenos muestran la misma tendencia a generar especies en las que los protones se unen a los átomos metálicos para formar especies puenteadas.
- Las reacciones de los derivados tiolato con fosfinas secundarias conducen a productos en que las fosfinas sustituyen grupos carbonilo quedando coordinadas de manera terminal y manteniendo el enlace P-H.
- Se observa un compuesto diferente entre la  $\text{PPh}_2\text{H}$  y la  $\text{PCy}_2\text{H}$  ya que mientras la primera forma preferentemente un producto disustituido, la segunda favorece una monosustitución. Esto posiblemente se debe a factores estéricos ya que la  $\text{PCy}_2\text{H}$  tiene un mayor ángulo de cono.
- Se obtuvo la estructura de rayos-X de  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5(\text{CO})_5)\text{PCy}_2\text{H}$  que muestra a la fosfina en una posición ecuatorial y a los grupos tiolato en una conformación anti.
- En el estudio de  $^{31}\text{P}$  a temperatura variable, para el compuesto 8, podemos observar que al elevar la temperatura las señales que se observan pequeñas tienden a desaparecer, mientras que la señal grande se incrementa, lo cual también sucede en el compuesto formado a partir de la  $\text{PPh}_3$ . Algo que aquí cabe mencionar, es que las fosfinas tienden a descomponerse (oxidarse) en solución, los disolventes empleados aquí en este proyecto fueron hexano, cloruro de metileno y cloroformo. Con el incremento de la temperatura la solución se vuelve más viscosa, y “anclar” el equipo se hace más difícil, haciendo más lento el proceso para obtener los espectros. Los estudios de RMN muestran que el compuesto 8 se encuentra en equilibrio dinámico.



## PARTE EXPERIMENTAL

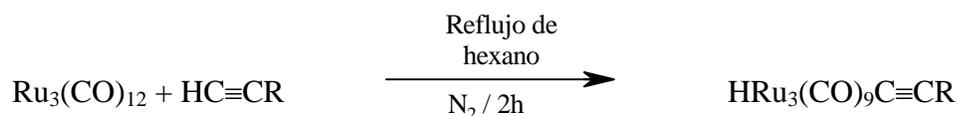
### Aspectos generales

La línea doble de vacío-nitrógeno nos permite desarrollar adecuadamente las síntesis requeridas, proporcionando vacío o atmósfera de nitrógeno, según sea necesario, para llevar a cabo las reacciones y gracias a su diseño, nos permite la recuperación de nuestros disolventes quedando estos congelados en las trampas de la línea de vacío, las cuales están sumergidas en vasos térmicos (Dewars) que contienen nitrógeno líquido evitando que el disolvente sea succionado hasta la bomba generadora de vacío, prolongando así la vida misma de la bomba, al no quedar saturada de algún disolvente que pueda dañar su funcionamiento.

La síntesis de cúmulos metálicos en muchos de los casos requiere del seguimiento de reacción por medio de cromatografía en capa fina o por infrarrojo, una vez que se ha comprobado que la reacción se ha llevado a cabo, se evapora el disolvente por medio de la línea de vacío y se procede a separar los productos obtenidos por medio de cromatografía en columna, empleando siempre para ello, los disolventes secos y desgasificados\*. Las diferentes fracciones que se obtienen durante la separación son evaporadas y se les realizan todos los experimentos adecuados para su identificación, como son infrarrojo, resonancia magnética nuclear (de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , etc.), espectrometría de masas y cuando es posible, análisis por difracción de rayos-X para obtener su estructura.

### Reacción de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con acetilenos terminales asimétricos: $\text{HC}\equiv\text{CR}$

#### Esquema general de síntesis



donde  $\text{R}=\text{SiMe}_3$  ----- compuesto 1

$\text{CMe}_3$  ----- compuesto 2

$\text{Me} = \text{CH}_3$

\* Desgasificar: Eliminar oxígeno y otros gases atrapados, empleando para ello la línea de vacío.



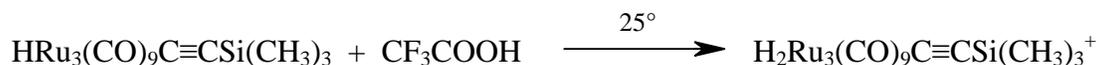
Las reacciones se llevaron a cabo empleando técnicas de alto vacío y atmósfera de nitrógeno, empleando disolventes secos de acuerdo a los métodos descritos en la literatura.<sup>37</sup> Los reactivos empleados fueron comprados en Aldrich y se utilizaron como fueron recibidos. Su relación estequiométrica  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ :ligante, fue de 1:6. Se realizó de manera simultánea la preparación de los compuestos 1 y 2, para poder hacer una comparación entre ellos.

### Preparación de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$

En un matraz schlenk, se colocaron 100 mg de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (2.4 mmol), y se adicionaron aproximadamente 50 mL de hexano seco, empleando para ello una aguja de doble punta y mediante presión de nitrógeno gas; posteriormente se adicionaron por medio de una jeringa 138  $\mu\text{L}$  (15.0 mmol) de  $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ . Se dejó reaccionar durante un periodo de 2.5 hrs. con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, a temperatura de reflujo. Durante éste tiempo se fue siguiendo el progreso de la reacción por medio de cromatografía en capa fina. Transcurrido este tiempo la mayor parte del hexano se evapora al vacío y la mezcla resultante se pasa a través de una columna de cromatografía, empacada con sílica gel 60 (200-400 mesh), empleando hexano seco como eluyente. El hexano es evaporado completamente y el sólido se lava con pequeñas cantidades de hexano frío. Al evaporar completamente el disolvente, se obtienen cristales puros de color amarillo pálido del compuesto  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$  (1). La obtención de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$  (2) se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de reacción, ambas reacciones dejan un remanente negro en la columna, el cual no fue caracterizado.

### Obtención del ión $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]^+$

En un tubo de RMN se colocan 20 mg del derivado de silicio en aproximadamente 1 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y se adiciona una gota de ácido trifluoroacético; la reacción se deja a temperatura ambiente durante treinta minutos y se observa si la reacción procede mediante la RMN de  $^1\text{H}$ .



**Preparación del compuesto  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$** 

Se disuelve 0.4267g de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de agua destilada, se adiciona gota a gota y con agitación vigorosa (0.3 mL) de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$  e inmediatamente precipita un sólido amarillo. El compuesto obtenido,  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ , se filtra a vacío y se enjuaga con agua fría. El precipitado se seca a vacío durante 3 h.

**Preparación del compuesto  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$** 

En un matraz schlenk provisto con barra de agitación, se disuelven 0.2g (0.3128 mmol) de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , en 25 mL de tetrahidrofurano (THF) seco, aparte en otro matraz schlenk se adicionan 0.1796g (0.3128 mmol) de  $\text{PPNCl}$  y 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, una vez disuelto el  $\text{PPNCl}$  se transfiere con aguja de doble punta y mediante presión de nitrógeno gas, al primer schlenk, tornándose la solución de color durazno a café-rojizo, se hace vacío durante 10 minutos y después se adicionan 0.1893g (0.3128 mmol) de la sal  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ , la mezcla se agita a temperatura ambiente, durante 10 minutos, obteniéndose una coloración café oscuro. Se deja reposar en refrigeración durante una noche y después se filtra el  $\text{PbCl}_2$  formado y depositado en el fondo del matraz. Al filtrado se le elimina completamente el disolvente y el sólido obtenido, se purifica, empleando una columna para cromatografía, empacada con sílica gel 60 (200-400 mesh) y usando la mezcla acetona: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexano, en proporción (0.5:2.0:7.5), como eluyente. Se obtiene un compuesto aceitoso de color amarillo pálido, el cual cristaliza en la mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexano (1:2) dando cristales con punto de fusión de 128-130°C. El rendimiento calculado para el compuesto  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$  (compuesto 1), es de 22.42%. Una segunda mezcla de eluyentes acetona-cloroformo-hexano (2.5:2.0:5.0), es empleada para obtener una segunda fracción. Una tercera fracción, se obtiene finalmente, empleando como eluyente acetona 100%, no se logró caracterizar ningún producto de la segunda y tercera fracción.

**Reacción del compuesto  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$  frente a fosfinas secundarias**

En un matraz schlenk, se disuelven 0.061g (0.0787 mmol) de  $\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_6$  en 15 mL de THF seco, se adicionan 16 $\mu\text{L}$  de  $\text{PCy}_2\text{H}$  (0.0787 mmol) (13.7 $\mu\text{L}$  de  $\text{PPh}_2\text{H}$  (0.0787 mmol)), se agita a temperatura ambiente durante dos horas. Al término de este tiempo se evapora el THF, obteniéndose un compuesto aceitoso de color amarillo. El compuesto se pasa por una columna para cromatografía, empleando la mezcla hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.0:1.0), como eluyente. En ambas reacciones solamente se observan dos productos, el primero de los cuales es materia prima y el segundo es un producto aceitoso de color amarillo brillante.



## BIBLIOGRAFIA

1. D.F. Shriver, H.D. Kaesz and, R.D. Adams "The Chemistry of metal cluster complexes" VCH Publisher, Inc.; **1990**, p. 1,2,32,79,80.
2. M. Bochmann. Organometallics 1. "Complexes with Transition Metal-Carbon  $\sigma$ -Bonds" Oxford University Press, **1994**, p.1-36.
3. J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry "Principles of Structure and Reactivity", Fourth Edition, Harper Collins, **1993**, p. 623-639.
4. Akio Yamamoto, "Organotransition Metal Chemistry: fundamental concepts and applications", New York, Wiley, **1986**.
5. I. S. Butler, J. F. Harrod; "Inorganic Chemistry. Principles and Applications" The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., **1989**, p. 167-171.
6. D. M. P. Mingos, and D. J. Wales. "Introduction to Cluster Chemistry", Prentice Hall, **1990**, p. 1.
7. M. J. Rosales Hoz, "Avance y perspectiva", **1990**, Vol. 9, p. 225.
8. K. F. Pourcell, J. C. Kotz. "An Introduction to Inorganic Chemistry" Saunders College Publishing , **1980**.
9. Elschenbroich y A. Salzer; "Organometallics. A Concise Introduction", 2<sup>a</sup>. ed., VCH Publisher, Inc., **1992**, p. 229.
10. P. Joseph-Nathan, "Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno". Departamento de asuntos científicos de la secretaría general de la organización de los estados americanos. Washington, D. C., **1973**, p. 1.
11. G.R. Knox. "Organometallic Compounds of Ruthenium an Osmium", Chapman and Hall, **1984**, p. 71, 109.
12. M. M. Woolfson, "An Introduction to X-Ray Crystallography", Cambridge University Press, **1970**, p. 1.
13. R. Hoffmann and K. Tatsumi, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 466-468.
14. P. R. Raithby and M. J. Rosales, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1985**, 29, 169.
15. A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 113.
16. J. E. Parmeter, M.M. Hills and W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3563.
17. J. C. Kotz and D. G. Pedrotty, *Organomet. Chem. Rev.*, **1969**, 4, 479, Sect. A.
18. L. M. Jackman and F. A. Cotton, Eds., "Dynamic NMR Spectroscopy", Academic Press, New York, **1975**.
19. C. Barner-Thorsen, E. Rosenberg, G. Saatjian, S. Aime, L. Milone and D. Osella, *American Chemical Society* , **1981**, 1592-1597.
20. M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 122.



21. S. Aime, G. Gervasio, L. Milone, and E. Sappa, *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, 26, 223.
22. E. Sappa, O. Gambino, L. Milone and G. Cetini, *J. Organometal. Chem*, **1972**, 39, 169-172.
23. A. J. Deeming, S. Hasso and M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 1614.
24. J. P. Collman, L. S. Hegedus, S.R. Norton, and R.G. Finke; " Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry " Mill Valley California, **1987**; p. 1,38,33,63-70.
25. C.W. Bradford and R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, **1973**, 529.
26. G. Huttner and K. Knoll, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 743.
27. R. Vilar, et al; "Memorias del IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica y XI Congreso Mexicano de Química Inorgánica, **1993**, p. 36.
28. P.J. Blower and J.R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 121-185.
29. E.Kostiner, M. L. N. Reddy, D. S. Urch and A. G. Massey, *J. Org. Chem.*, **1968**, 15, 383-395.
30. G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry* Ed. Pergamon Press, **1982**, p. 274, 278, 279, 663, 651.
31. S. Rivomanana, G. Lavinge, N. Lugan and J.J. Bonet, *Organometallics*, **1991**, 10, 2285-2297.
32. G. Sánchez Cabrera, "Síntesis y caracterización de complejos bimetálicos derivados de  $Ru_3(CO)_{12}$  con ligantes fluoroazufrados", Benemérita Universidad de Puebla, **1994**.
33. D. M. P. Mingos. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 464-466.
34. C. P. Horwitz, E.M. Holt, D.F. Shriver. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2491.
35. A. L., Fernández, M. R., Wilson, A., Prock, W. P., Giering *Organometallics*, **2001** 20, 3429.
36. Kom-Bei Shiu et al. *Organometallics* **1998**, 17, 1790-1797.
37. D. D. Perrin & W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemical 3<sup>rd</sup> Edition, Permagon Press, **1988**.



**Referencias de apoyo:**

A. Ariza Castolo, "Avance y Perspectiva", **1995**, Vol. 14, p. 237-243.

M.J. Rosales. Coloquio "La Química de Cúmulos y la Química Organometálica", AMQI-CINVESTAV, **1994**, p. 5-15.

G. Cetini, O. Gambino, E. Sappa and M. Valle, *J. Organometal. Chem.*, **1969**,17, 437-443.

E. A. Williams and J. D. Cargioli, "Silicon-29 NMR Spectroscopy", p. 229-302.



**MATERIAL**

- Matracas tipo Schlenk
- Matracas bola 50 y 100 ml.
- Probetas de 10, 50 y 100 ml.
- Columnas para cromatografía de diferente tamaño y espesor
- Trampas de vidrio para línea doble de vacío-nitrógeno
- Cámaras de vidrio para cromatografía en capa fina (CCF)
- Capilares
- Frascos pequeños de diferente capacidad
- Trampas de aceite mineral
- Parrilla de calentamiento
- Cánulas largas de doble punta
- Filtros tipo cánula
- Agitadores magnéticos
- Canastas para calentamiento
- Reóstato
- Bomba para reflujo de agua

**REACTIVOS Y DISOLVENTES**

Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, Dodecacarbonilo de trirutenio  
 1,1-dimetil-1-butino  
 Pb[SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sub>2</sub>  
 Trimetilsililacetileno  
 PPh<sub>2</sub>H, Difenilfosfina  
 PCy<sub>2</sub>H, Diciclohexilfosfina, (Cy: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)  
 Sílica-gel PF<sub>254</sub>  
 Cloruro de metileno  
 Metanol  
 Acetona  
 Hexano  
 N<sub>2</sub> líquido y gaseoso

CDCl<sub>3</sub>, Cloroformo deuterado  
 THF, Tetrahidrofurano  
 THF-d<sub>8</sub>, Tetrahidrofurano deuterado

**EQUIPO**

- Sistemas simples de reflujo
- Línea de vacío
- Cámara de luz ultravioleta
- INFRARROJO:  
 Perkin-Elmer 16F PC(FT-IR), en la zona carbonílica (2500-1500cm<sup>-1</sup>) con celdas de NaCl.
- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR:  
 Jeol GSX-270, Broker Avance DPX-300 y Jeol Eclipse 400, todos con referencia interna de SiMe<sub>4</sub> y como referencia externa se utilizó el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- MASAS:  
 Espectrómetro de masas tipo Normal Ion [MF-Linear]. Los datos son expresados en unidades de masa/carga (m/z).
- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X:  
 Difractómetro Kappa CCD de Nonius. Las distancias de enlace son expresadas en Anstrongs (Å) y los ángulos están en grados (°).

