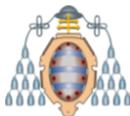


**Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Programa de Doctorado
Síntesis y Reactividad Química**



TESIS DOCTORAL

**Clústeres Carbonílicos y Complejos
Mononucleares de Rutenio Derivados
de Carbenos N-Heterocíclicos
Funcionalizados con Grupos
Coordinables**

**Marina Damonte
2012**



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Clústeres Carbonílicos y Complejos Mononucleares de Rutenio Derivados de Carbenos N-Heterocíclicos Funcionalizados con Grupos Coordinables.	Inglés: Ruthenium Carbonyl Clusters and Mononuclear Complexes Derived from N-Heterocyclic Carbenes Functionalized with Coordinable Groups.
2.- Autor	
Nombre: Marina Damonte	
Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química	
Órgano responsable: Departamento de Química Orgánica e Inorgánica	

RESUMEN (en español)

El presente trabajo describe la síntesis y reactividad de clústeres carbonílicos y complejos mononucleares de rutenio derivados de carbenos N-heterocíclicos (CNHs) funcionalizados con grupos coordinables.

Como precursores metálicos se han empleado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$. Todos los ligandos utilizados en este trabajo contienen un grupo 3-metilimidazol-2-ilideno (Melm) funcionalizado con un grupo fosfina, piridina, quinolina u otro CNH, separados por un espaciador de longitud y rigidez variable. La reactividad de estos CNHs funcionalizados frente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ depende de las propiedades electrónicas de los grupos coordinables y de las características del espaciador que los separa.

Los compuestos CNH-fosfina y $\text{MelmCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ reaccionan con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ generando clústeres trinucleares disustituidos de fórmula general $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{L})(\text{CO})_{10}]$, en los que el ligando bidentado actúa como puente sobre una arista del triángulo de rutenios. Estos compuestos son susceptibles de sufrir adiciones oxidantes intramoleculares, favorecidas por la basicidad de los CNHs. El calentamiento suave de los derivados disustituidos da lugar a procesos de doble activación de enlaces $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$, bien en el N-Me o en el fragmento que separa los grupos coordinables del ligando original. Los mecanismos de algunas de estas reacciones se han estudiado por cálculos DFT.



Las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con estos CNHs bidentados en relación molar 1:3 dan lugar a complejos mononucleares de Ru(0) tricarbónicos.

En el caso del bis(carbeno), $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$, cuyos grupos CNHs están separados por un fragmento propileno, la coordinación de forma quelato está favorecida y en su reacción con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ se obtiene exclusivamente el derivado mononuclear $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$. Este compuesto presenta una reactividad inusual frente a agentes electrofílicos como MeI y MeOTf , dando lugar al metil complejo tricarbónico *via* sustitución nucleofílica del Γ^- o OTf^- por el centro metálico. Este compuesto evoluciona al acetiliododerivado en presencia de yoduro en la disolución.

Sorprendentemente, el compuesto mononuclear $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ reacciona también con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ generando la sal $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_3\text{-(MelmCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3][\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$. Este tipo de reactividad no tiene precedentes en la bibliografía.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el CNH funcionalizado con un grupo piridina, $\text{HpyCH}_2\text{ImMe}$, produce a temperatura ambiente, un derivado trinuclear que contiene un ligando que proviene de la ortometalación del grupo piridilo. Si el CNH está funcionalizado con una piridina sustituida en posición 6, $\text{MepyCH}_2\text{ImMe}$, o con un grupo quinolina, $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$, se obtienen los correspondientes derivados trinucleares monosustituídos $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-L})(\text{CO})_{11}]$. La transmetalación de $\text{MepyCH}_2\text{ImMe}$ desde un precursor de Ag(I) produce un cluster trinuclear que contiene un nuevo ligando, producto de la doble activación de enlaces $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ en el sustituyente del anillo piridínico. El calentamiento suave del derivado monosustituído que contiene $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$ produce un cluster trinuclear con un nuevo ligando QuinCImMe , proveniente de la doble activación de enlaces C-H del fragmento metileno. En este caso, las propiedades del fragmento que separa ambos grupos coordinables son las que determinan que enlaces C-H se involucran en las posteriores adiciones oxidantes intramoleculares.

Las reacciones de los CNHs funcionalizados estudiados en este trabajo con $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ producen clústeres de fórmula general $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{-L})(\text{CO})_{10}]$. Todos los CNHs utilizados presentan el mismo tipo de reactividad, a excepción de $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$, que genera el derivado tetranuclear monosustituído.



ABSTRACT

The present work describes the synthesis and reactivity of carbonyl clusters and mononuclear complexes of ruthenium derived from N-heterocyclic carbenes (NHCs) functionalized with coordinable groups. $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ and $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ have been used as metal precursors. The ligands studied in this work contain a 3-methylimidazol-2-ylidene (Melm) group functionalized with a phosphine, pyridine, quinoline or another NHC group. The NHC and the coordinable group of these compounds are separated by a linker of variable length and rigidity. The reactivity of these potentially bidentate NHCs depends on the electronic features of the coordinable groups and also on the linker used in each case.

The potentially NHC-phosphine and MelmCH₂C₆H₄CH₂ImMe react with $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ to give the trinuclear disubstituted clusters $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{L})(\text{CO})_{10}]$, which an edge-bridging ligand. These compounds are susceptible to suffer intramolecular oxidative additions, favored by the basicity of the NHCs. Gentle warming of these disubstituted clusters leads to double C(sp³)-H bond activation processes located in the external or internal imidazolic substituents, depending on the rigidity of the linker that connects the coordinable groups.

The reactions of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ with these bidentate NHCs in 1:3 mol ratio give rise mononuclear Ru(0) tricarbonyl complexes.

In the case of the bis (carbene) Melm(CH₂)₃ImMe, where NHCs groups are separated by a propylene fragment, quelating coordination mode is favored and only the mononuclear derivated $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ is obtained. This compound presents an unusual reactivity with electrophilic reagents, such as MeI and MeOTf, giving the corresponding tricarbonylic methyl complex, *via* a nucleophilic substitution of I⁻ or OTf⁻ by the metal center. This compound evolves to an acetyl-iododerivative when the solution contains iodide. Surprisingly, $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ reacts with $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ to give the salt $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_3\text{-(MelmCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe)})(\text{CO})_3][\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$. This reactivity is unprecedented in the chemical literature.

The reaction of $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ with a NHC functionalized with a pyridine group, HpyCH₂ImMe, leads, at room temperature, to a trinuclear derivative that contains a bridging ligand that arises from the orthometalation of the piridyl group. When the NHC is functionalized with a piridyl group that contains a methyl group in the 6-position, MepyCH₂ImMe, or with a quinoline group, monosubstituted trinuclear clusters are obtained. The transmetalation of MepyCH₂ImMe from a Ag(I) precursor produces a trinuclear cluster which contains a new ligand that arises from a double C(sp³)-H bond activation of the



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Vicerrectorado de Ordenación Académica
y Nuevas Titulaciones



CENTRO INTERNACIONAL
DE POSTGRADO
CAMPUS DE EXCELENCIA
INTERNACIONAL

methyl group attached to the piridyl fragment. Gentle warming of the monosubstituted QuinCH₂ImMe derivative leads to a trinuclear cluster with a new ligand, QuinCImMe, that arises from the activation of C–H bonds of the methylene fragment.

All functionalized NHCs exhibited the same reactivity with [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] leading to the tetranuclear clusters [Ru₄(μ-H)₄(κ²-L)(CO)₁₀]. with only one exception, QuinCH₂ImMe generates the tetranuclear monosubstituted derivative [Ru₄(μ-H)₄(QuinCH₂ImMe)(CO)₁₀].

**SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA /
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN
SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA**

ABREVIATURAS

a	ancha/o
Ad	adamantilo
cm	centímetro
CNH	carbeno N-heretocíclico
Cy	ciclohexilo
d	débil (IR), doblete (RMN)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
DippH	2,6-diisopropilfenilo
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano)
DRX	difracción de rayos X
Et	etilo
f	fuerte
FAB	bombardeo de átomos rápidos
g	gramo
¹ Pr	<i>iso</i> -propilo
h	hora, hombro (IR)
{ ¹ H}	desacoplado de protón
Hz	hertzio
Im	imidazol-2-ilideno
IR	infrarrojo
J	constante de acoplamiento
m	media (IR), multiplete (RMN)
md	muy débil
Me	metilo
Mes	mesitilo
MS	espectro de masas
OTf	triflato
Ph	fenilo
ppm	parte por millón
py	piridina
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singlete
t	triplete
THF	tetrahidrofurano
Ox	oxazol-2-ilideno
^t Bu	<i>tert</i> -butilo
δ	desplazamiento químico

1. Introducción	1
1.1 Precedentes bibliográficos	3
1.1.1 Carbenos N-heterocíclicos: Propiedades generales	3
1.1.2 Síntesis de compuestos de metales de transición con CNHs	5
1.1.2.1 Desprotonación de sales de imidazolio	5
1.1.2.2 Reacción de sales de imidazolio con un precursor metálico que contiene un fragmento básico	8
1.1.2.3 Transmetalación de CNHs a partir de precursores de plata	8
1.1.2.4 Método de Lapper	10
1.1.3 Aplicaciones catalíticas	10
1.2 Reactividad de clústeres carbonílicos de rutenio con CNHs	12
1.2.1 Reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con CNHs de cinco miembros	13
1.2.2 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$: Reacciones de activación de enlaces C–H y C–N	17
1.2.3 Reactividad de clústeres que contienen ligandos CNHs	20
1.2.4 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con CNHs de cinco miembros funcionalizados	22
1.2.5 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con CNHs de cinco miembros	26
1.2.6 Termólisis de compuestos del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$	27
1.3 Objetivos	29
2. Discusión y Resultados	33
2.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH–fosfina	35
2.1.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$	36
2.1.2 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C},\text{P-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$	44
2.1.3 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$	50
2.1.4 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C},\text{P-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$	54

2.1.5 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$	61
2.2 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos del tipo CNH-piridina	64
2.2.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HpyCH}_2\text{ImMe}$	65
2.2.2 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{MepyCH}_2\text{ImMe}$	67
2.2.3 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$	72
2.2.4 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{-C-QuinCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$	73
2.3 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH-CNH	81
2.3.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$	81
2.3.2 Reactividad de $[\text{Ru}(\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ con MeOTf y MeI	88
2.3.3 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{MelmCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$	96
2.3.4 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{-MelmCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$	99
2.4 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con CNHs funcionalizados con otros grupos coordinables	103
2.4.1 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH-fosfina	103
2.4.2 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH-piridina	107
2.4.3 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH-CNH	109
3.Conclusiones	113
4.Parte Experimental	117
4.1 Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	119
4.1.1 Espectroscopía de infrarrojo	119
4.1.2 Espectrometría de resonancia magnética nuclear	119
4.1.3 Análisis Elemental	119
4.1.4 Difracción de rayos X	120
4.1.5 Espectrometría de masas	120
4.1.6 Cálculos DFT	121

4.2 Condiciones generales de reacción	121
4.3 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en esta memoria	122
4.3.1 Síntesis de $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$	122
4.3.2 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C}, P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (1)	122
4.3.3 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}, P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (2)	124
4.3.4 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\kappa P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe})_3(\text{CO})_9][\text{BF}_4]_3$ (3 $[\text{BF}_4]_3$)	124
4.3.5 Reacción de desprotonación de 3 $[\text{BF}_4]_3$	125
4.3.6 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImCH})(\text{CO})_8]$ (4)	126
4.3.7 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2 P, C\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (5)	127
4.3.8 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^2 P, C\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (6)	128
4.3.9 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, P\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{ClImMe})(\text{CO})_8]$ (7)	129
4.3.10 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C}, P\text{-Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (8)	130
4.3.11 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, P\text{-Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{ClImMe})(\text{CO})_8]$ (9)	130
4.3.12 Síntesis de $[\text{MepyCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$	131
4.3.13 Síntesis de $[\text{Ag}(\text{MepyCH}_2\text{ImMe})_2][\text{AgBr}_2]$	132
4.3.14 Síntesis de $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$	132
4.3.15 Síntesis de $[\text{MepyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$	133
4.3.16 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^3\text{C}_2, N\text{-pyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_9]$ (10)	133
4.3.17 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-MepyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$ (11)	135
4.3.18 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, N\text{-HCpyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_8]$ (12)	136
4.3.19 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-QuinCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$ (13)	136
4.3.20 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, N\text{-QuinClImMe})(\text{CO})_8]$ (14)	138
4.3.21 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (15)	138
4.3.22 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_3\text{-MelmCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ (16 $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$)	139
4.3.23 Síntesis de $[\text{RuMe}(\kappa^2\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3][\text{OTf}]$ (17 $[\text{OTf}]$)	140

4.3.24 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{COMe})(\kappa^2\text{C}_2\text{-MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_2]$ (18)	141
4.3.25 Reacción del compuesto (17 [OTf]) con $[\text{Et}_4\text{N}]\text{I}$	142
4.3.26 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C}_2\text{-MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (19)	142
4.3.27 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}_2\text{-MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (20)	143
4.3.28 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^3\text{C}_3\text{-MeImCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_8]$ (21)	144
4.3.29 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C}, P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (22)	145
4.3.30 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C}, P\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (23)	146
4.3.31 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C}, N\text{-HpyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (24)	147
4.3.32 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C}, N\text{-MepyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (25)	148
4.3.33 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa\text{C-QuinCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$ (26)	149
4.3.34 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C}_2\text{-MeIm}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (27)	150
5. Referencias	153
6. Apéndices	167

1. Introducción

Durante estos últimos años, la cantidad de estudios realizados con complejos metálicos que contienen CNHs como ligandos ha sido considerable, no solo en lo que se refiere a su preparación (en la actualidad, se conocen complejos con casi todos los metales de transición), sino que también se ha investigado en profundidad la reactividad de muchos de estos complejos. Las páginas siguientes recogen los aspectos más relevantes de la síntesis y química de coordinación de CNHs conocidos hasta el momento, ahondando especialmente en lo que se refiere a complejos tri- y polinucleares con enlaces metal-metal, que son los más relacionados con los estudiados en esta tesis doctoral.

1.1 Precedentes bibliográficos

1.1.1 Carbenos N-heterocíclicos: Propiedades generales

En los últimos años, el estudio de la síntesis y reactividad de complejos que contienen CNHs como ligandos ha crecido sustancialmente. Sin duda, los más ampliamente estudiados son los CNHs que están constituidos por anillos de cinco miembros derivados del imidazol. Algunos ejemplos se presentan en la Figura 1.1

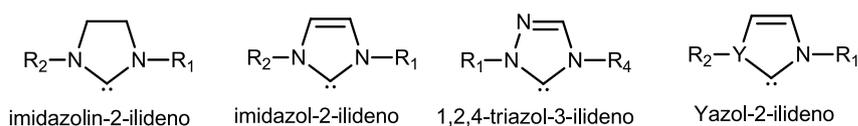


Figura 1.1. Ejemplos de CNHs

Las características más relevantes de los CNHs como ligandos se derivan de de su estructura electrónica^{1,2} y de sus propiedades estéricas.³ Los CNHs son

ligandos neutros, excelentes σ -dadores⁴ (incluso mejores que las fosfinas), que en algunos casos pueden también actuar como π -dadores o como π -aceptores.^{5,6} Formalmente, el enlace M–CNH tiene tres contribuciones: enlace σ , donación π CNH→M y retrodonación π^* M→CNH. Las dos últimas son considerables solo cuando el metal es deficiente o rico en electrones, respectivamente.⁷ Debido a la interacción de los electrones π de los átomos de nitrógeno con el orbital p_π centrado en el C², los CNHs no suelen ser buenos π -aceptores. De manera excepcional, la contribución de la π acepción al enlace total puede llegar al 25% en algunos compuestos del tipo [Ni(CNH)(CO)₂].⁵ El enlace M–CNH tiene una energía de disociación alta, mayor que la encontrada para otros ligandos σ -dadores.⁸ Una buena medida de la basicidad del ligando es la frecuencia de estiramiento C–O en complejos carbonílicos. Cuanto mayor es la σ -donación por parte del CNH más crece la retrodonación M→CO. La densidad electrónica en orbitales antienlazantes del CO produce una disminución del orden de enlace y, por lo tanto, una disminución de la frecuencia de vibración ν_{CO} .⁴

Históricamente, los CNHs se han comparado con las fosfinas terciarias debido a las similitudes que presentan en su reactividad con metales de transición. Sin embargo, un aspecto importante que diferencia a los CNHs de las fosfinas es su factor estérico. Los sustituyentes de las fosfinas terciarias se disponen en forma de cono alrededor del átomo de P, mientras que los CNHs se disponen en forma de abanico. Por ello, los parámetros utilizados para cuantificar el impedimento estérico en ligandos PR₃ (ángulo cónico) no son aplicables a los CNHs.⁹ En este caso se utiliza el porcentaje de superficie esférica cubierta por los átomos del ligando en una esfera de 3 Å de radio centrada en el átomo metálico (%Vbur).³

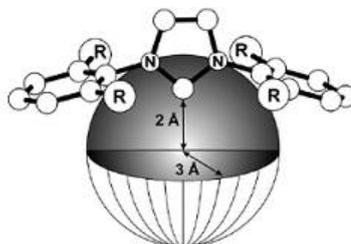


Figura 1.2. Representación gráfica del método que permite evaluar el factor estérico de los CNHs.
Figura reproducida de la referencia 3

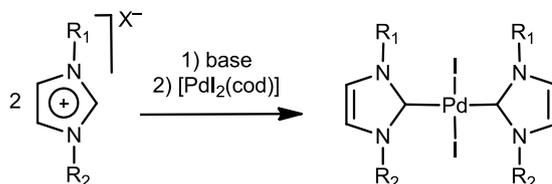
1.1.2 Síntesis de compuestos de metales de transición con CNHs como ligandos

Al día de hoy, hay numerosos procedimientos para la síntesis de compuestos de coordinación con CNHs. Los más utilizados, entre los que involucran carbenos derivados de imidazoles son:

- Reacción de un precursor metálico con el CNH libre (o generado *in situ*).
- Reacción de la sal de imidazolio con un complejo metálico que posea un grupo capaz de desprotonar el catión imidazolio.
- Transmetalación del CNH a partir de un precursor de plata.
- Método de Lappert.

1.1.2.1 Desprotonación de sales de imidazolio

La desprotonación de sales de imidazolio con una base fuerte es la forma más utilizada para generar CNHs. Normalmente, el CNH se utiliza *in situ*. Este método es utilizable con precursores de casi todos los metales de transición, pero está limitado por la tolerancia de los grupos funcionales del CNH a las bases fuertes (Esquema 1.1).

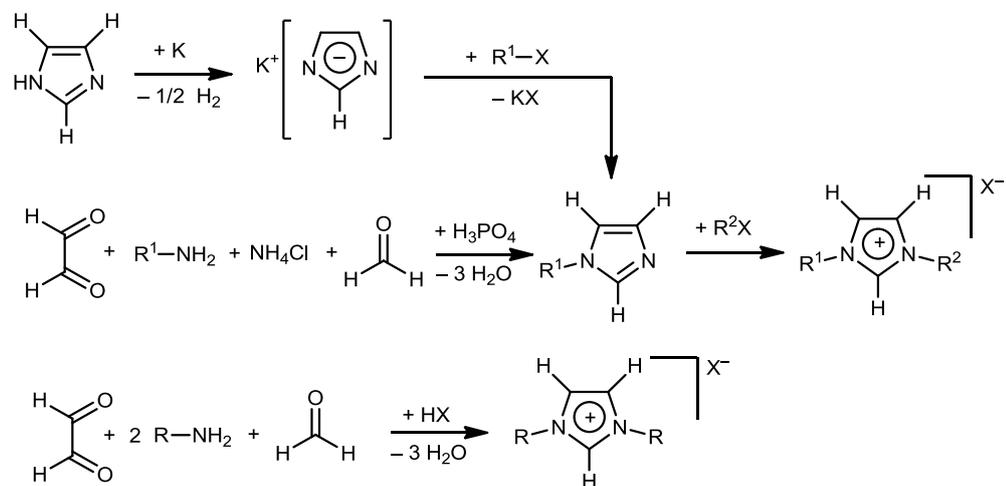


Esquema 1.1

La mayor parte de las sales de imidazolio no son comerciales, son difíciles de almacenar debido a su alta higroscopicidad o son caras.¹⁰ Hay muchas rutas sintéticas que conducen a sales de imidazolio.^{11,12} Haremos aquí una breve reseña de las más utilizadas.

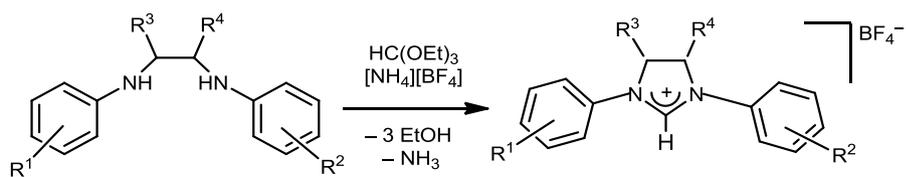
i) N-alkilación o N-arilación de imidazoles: La reacción entre el anión imidazolato de potasio y un halogenuro de alquilo produce el 1-alkilimidazol. El segundo sustituyente, que puede ser distinto o no, se introduce por reacción del alkilimidazol con el halogenuro correspondiente (Esquema 1.2). Este método permite introducir sustituyentes distintos en el anillo, pero está limitado a halogenuros de alquilo primarios ya que los secundarios y terciarios pueden experimentar reacciones de eliminación.^{11,12}

ii) Síntesis del anillo de imidazol: El anillo se sintetiza a partir de glioxal, formaldehído y la amina primaria correspondiente en presencia de ácido. Con este método es posible sintetizar sales de imidazolio que no contienen halogenuro como contraión. Además, es posible introducir sustituyentes distintos variando ligeramente el procedimiento (Esquema 1.2).^{11,12}



Esquema 1.2

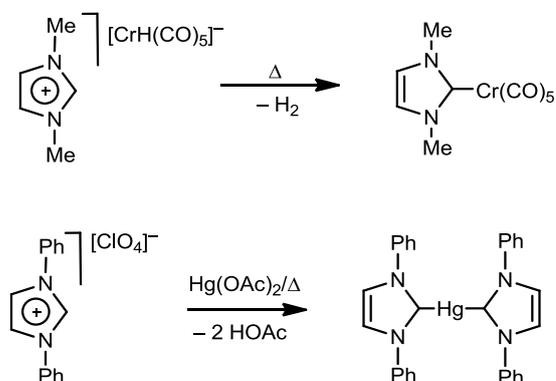
iii) Ciclación del anillo: Otra ruta sintética importante para la síntesis de CNHs es la ciclación del anillo con ortoformiato (Esquema 1.3).¹⁰⁻¹² Este método permite sintetizar CNHs con patrones de sustitución complicados, CNHs saturados (imidazolin-2-ilidenos) y carbenos con ciclos de más de cinco miembros.



Esquema 1.3

1.1.2.2 Reacción de sales de imidazolio con un precursor metálico que contiene un fragmento básico

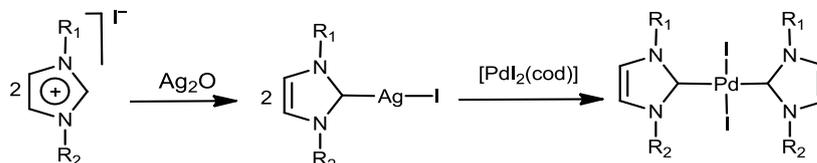
En 1968, Öfele¹³ y Wanzlick¹⁴ publicaron, de forma independiente, la síntesis de los primeros compuestos de coordinación que contienen un CNH como ligando. En ambos casos, la sal de imidazolio se calienta en presencia de un precursor metálico que contiene un fragmento básico capaz de desprotonar el C² del anillo imidazólico (Esquema 1.4). Este método suele utilizarse empleando complejos de partida que contienen acetatos, acetiactonatos y alcóxidos como ligandos.



Esquema 1.4

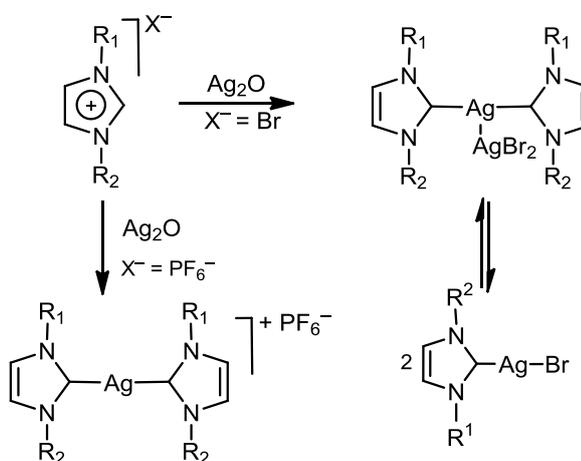
1.1.2.3 Transmetalación de CNHs a partir de precursores de plata

Muchos complejos de plata con CNHs como ligandos han demostrado ser excelentes precursores para la transferencia de CNHs a otro centro metálico.¹¹ Un ejemplo de este tipo de reacciones se muestra en el Esquema 1.5.



Esquema 1.5

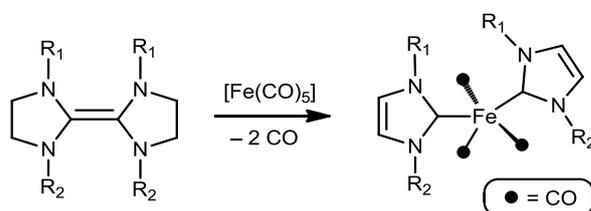
En cuanto a la preparación de estos compuestos de plata, ésta se suele llevar a cabo por reacción de la sal de imidazolio con Ag₂O. Estas reacciones conducen, dependiendo del contraión presente y de los N-sustituyentes, a compuestos del tipo [Ag(CNH)₂][AgX₂], [AgX(CNH)] o [Ag₂(μ-X)₂(CNH)₂]. La síntesis de estos compuestos de plata puede llevarse a cabo al aire y los reactivos no necesitan ninguna purificación especial (Esquema 1.6).^{15,16}



Esquema 1.6

1.1.2.4 Método de Lappert

El metal se inserta en el enlace C=C de un tetraaminoetileno (Esquema 1.7).^{10,17,18,19} Mediante esta ruta sintética, tal como se detalla más adelante, se sintetizó el primer clúster carbonílico de rutenio con un CNH como ligando. Este método es particularmente útil cuando el CNH libre es inestable y la transmetalación a partir de complejos metálicos no ofrece resultados satisfactorios.



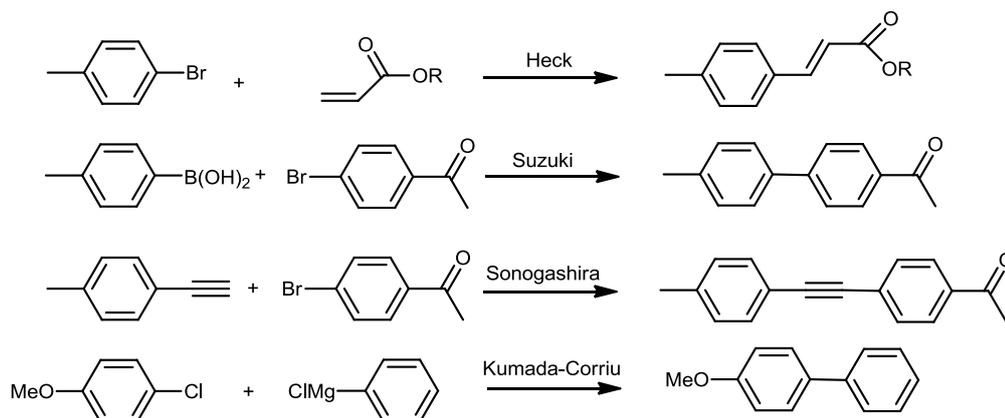
Esquema 1.7

1.1.3 Aplicaciones catalíticas

Poco después de aislarse el primer CNH estable,²⁰ muchas áreas científicas empezaron a utilizar CNHs en sus investigaciones. Por ejemplo, se han estudiado las propiedades antibióticas de compuestos de plata con CNHs²¹ y las propiedades anticancerígenas de compuestos de paladio y oro.^{22,23} Pero, sin duda, la aplicación más estudiada es la catálisis homogénea. Dada la similitud, en cuanto a propiedades electrónicas, que existe entre CNHs y fosfinas, los primeros estudios realizados versaron sobre las propiedades catalíticas de compuestos del tipo [PdX₂(CNH)₂] como catalizadores en la reacción de Heck.²⁴ Dados los buenos resultados obtenidos, las fosfinas de numerosos complejos se reemplazaron por CNHs^{4,25} y posteriormente se desarrollaron ligandos bi-, tri- y polidentados y se exploraron sus propiedades catalíticas.^{11,26} La mayoría de los catalizadores con CNHs funcionalizados involucran bis(carbenos), piridino-carbenos y CNHs funcionalizados con aminas.^{2,12}

Dada la estabilidad del enlace metal–CNH, se asume que el carbeno permanece unido al metal durante todo el ciclo catalítico. Por ello, a diferencia de los catalizadores basados en fosfinas, no es necesario un exceso de ligando para completar las reacciones cuando se utilizan catalizadores basados en CNHs.^{25e}

Las propiedades catalíticas de los compuestos de metales de transición con CNHs se han estudiado exhaustivamente, siendo las reacciones de acoplamiento C–C las más investigadas. Las reacciones más relevantes se detallan en el Esquema 1.8. Los compuestos de paladio y níquel son los más utilizados en este tipo de aplicaciones catalíticas.^{27,28} Las reacciones deben ser llevadas a cabo a alta temperatura, aún en presencia de catalizador. Los compuestos de metales de transición con CNHs tienen una alta estabilidad térmica por lo que son una excelente alternativa a los que contienen fosfinas.



Esquema 1.8

La metátesis de olefinas, desarrollada por Grubbs, Chauvin y Schrock, hizo que estos investigadores fueran galardonados con el Premio Nobel en 2005.^{29,30,31} Para catalizar estas reacciones es necesaria la presencia de un ligando alquilideno en

la esfera de coordinación del centro catalítico, que puede ser de molibdeno, wolframio, rutenio o tantalio.³² Sin embargo, el rutenio es el metal más utilizado en aplicaciones catalíticas de este tipo. Existe un buen número de catalizadores de rutenio que llevan a cabo reacciones de metátesis de olefinas que no contienen CNHs y que se denominan catalizadores de Grubbs de primera generación (Figura 1.3). Sin embargo, los catalizadores de segunda y tercera generaciones, y posteriores, en los que un grupo fosfina ha sido reemplazado por un CNH, poseen mayor actividad catalítica y son más estables frente a su degradación térmica que los de primera generación.²⁹

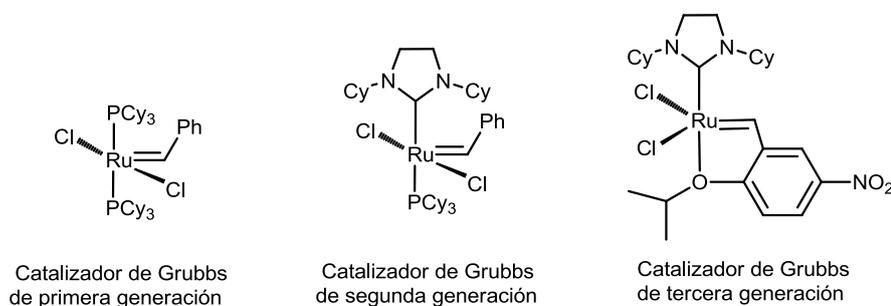


Figura 1.3. Catalizadores de Grubbs.

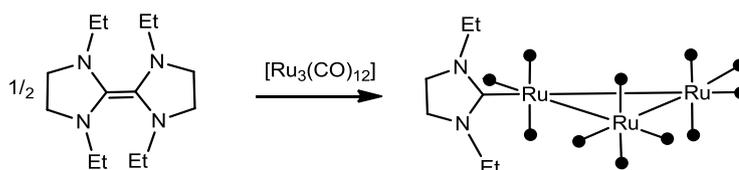
1.2 Reactividad de clústeres carbonílicos de rutenio con CNHs

La presente tesis doctoral estudia la síntesis y reactividad clústeres carbonílicos de rutenio con CNHs funcionalizados. Por ello, en las siguientes páginas, haremos una revisión exhaustiva de los antecedentes bibliográficos de sistemas formados por clústeres carbonílicos de rutenio con CNHs derivados del imidazol. La revisión abarca tanto sistemas que contienen ligandos sencillos, como los pocos

ejemplos conocidos de clústeres que contienen ligandos bi- y polidentados con al menos un grupo CNH.

1.2.1 Reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con CNHs de cinco miembros

En 1977, Lappert y Pye¹⁷ aislaron y caracterizaron el primer clúster carbonílico metálico con un CNH como ligando. El compuesto $[\text{Ru}_3(\text{Et}_2\text{ImH}_2)(\text{CO})_{11}]$ fue sintetizado, siguiendo el método descrito en el apartado 1.1.2.4, por reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el correspondiente tetraaminoalqueno a 60 °C, según se muestra en el Esquema 1.9.

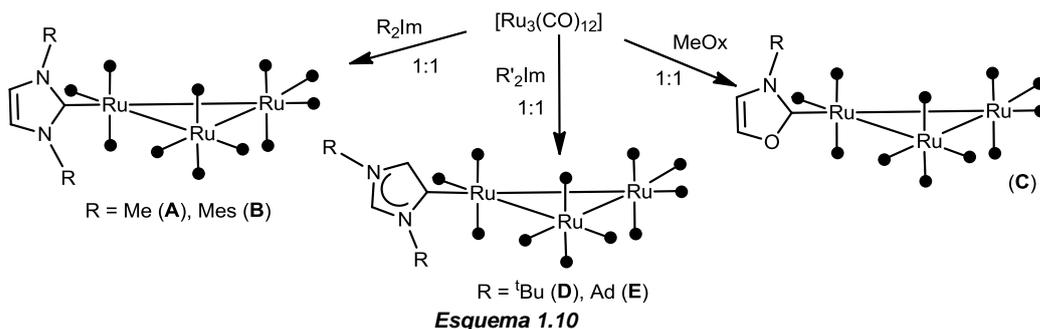


Esquema 1.9

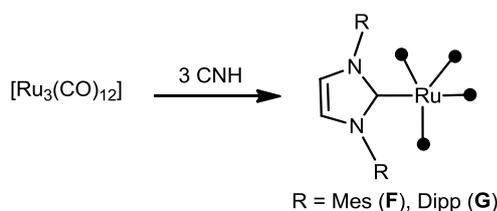
Desde entonces, el estudio de la reactividad de clústeres metálicos con CNHs permaneció latente hasta 2005, cuando nuestro grupo de investigación comunicó la síntesis de $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$, un análogo al compuesto de Lappert y Pye. Este compuesto es el único producto de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con Me_2Im en relación 1:1. El Me_2Im se genera *in situ* por desprotonación con una base fuerte de la sal de imidazolio correspondiente (Esquema 1.10, **A**).³³ Estos dos hitos en la química de CNHs con clústeres metálicos fueron los gérmenes del subsiguiente estudio de la reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con CNHs derivados de imidazol.

Como extensión al trabajo publicado en 2005, Cabeza *et al.*³⁴ publicaron en 2008 un estudio sobre la influencia del volumen de los sustituyentes del ligando CNH sobre la reactividad con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Cuando el volumen del N-sustituyente es pequeño, tal es el caso del Me_2Im , el producto formado es del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$. Cuando el N-sustituyente es un grupo voluminoso, como el Mes_2Im , el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ también reacciona para dar un clúster trinuclear monosustituido, pero lo hace mucho más lentamente que en el caso anterior (Esquema 1.10, **B**). En el caso del Diph_2Im , aún más voluminoso, no se pudieron preparar compuestos análogos a los anteriores. Estos CNHs poseen propiedades electrónicas similares, por lo que su reactividad frente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ está modulada por sus diferentes requerimientos estéricos. En los compuestos **A** y **B**, el CNH ocupa una posición ecuatorial en la esfera de coordinación del clúster. Los estudios de difracción de RX muestran una estructura similar a la de clústeres monosustituidos con fosfinas.³⁵ El plano definido por los átomos de Ru forma un ángulo cercano a los 42° con el plano definido por el CNH, minimizando así las repulsiones entre grupos CO cercanos y los sustituyentes del anillo.

El $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ reacciona también con MeOx, un CNH derivado del oxazol. Este ligando es menos básico que el Me_2Im , pero también es menos voluminoso. El producto de reacción se muestra en el Esquema 1.10 (compuesto **C**).

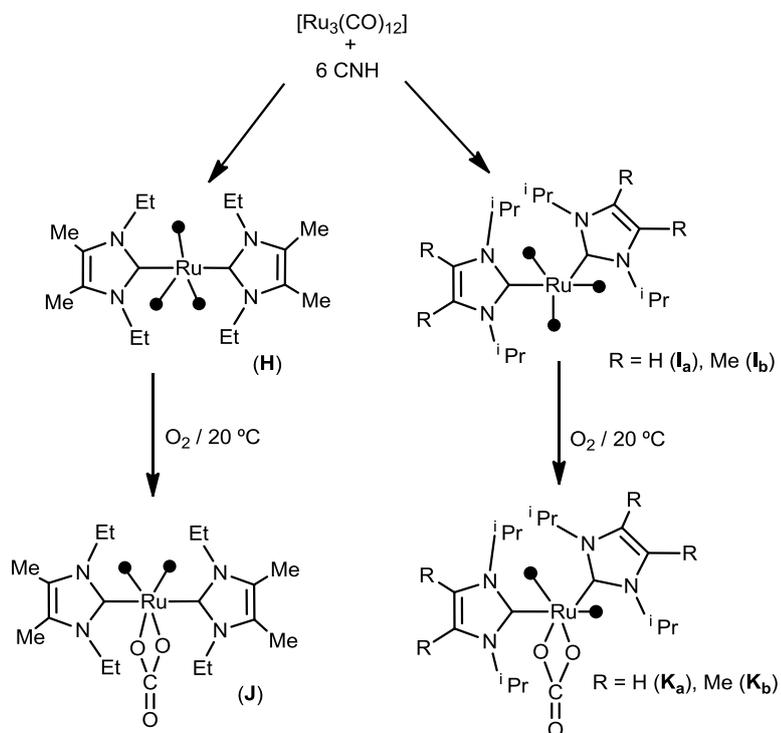


Cuando el ligando es más voluminoso y a la vez más básico, como en el caso del $t\text{Bu}_2\text{Im}$ y del Ad_2Im , se obtienen clústeres monosustituídos donde el CNH está coordinado de forma "anormal", es decir a través del átomo de C^4 (Esquema 1.10, compuestos **D** y **E**).^{36,37} La explicación más razonable para este tipo de coordinación es que los N-sustituyentes voluminosos impiden la aproximación del C^2 del CNH al centro metálico. Además, ambas formas de coordinación poseen diferente capacidad σ -dadora. Analizando las frecuencias de estiramiento en la zona de vibración de los COs puede apreciarse que los carbenos coordinados de forma anormal poseen mayor carácter σ -dador que sus análogos coordinados a través de C^2 .^{38,39}



Esquema 1.11

En los ejemplos hasta ahora señalados, la estequiometría de las reacciones entre el clúster y el CNH es 1:1. Sin embargo, cuando se hace reaccionar 1 equivalente de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 3 equivalentes de Mes_2Im y Dipp_2Im se obtienen como productos compuestos mononucleares del tipo $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{Im})(\text{CO})_4]$.⁴⁰ La ruptura homolítica de los enlaces Ru–Ru para dar cuantitativamente **F** y **G** (Esquema 1.11) ocurre en condiciones suaves de reacción y sin pérdida de CO. La estructura molecular de **F** y **G** puede ser descrita como una bipirámide trigonal distorsionada con el CNH ocupando una posición apical.



Esquema 1.12

Cuando se hace reaccionar a temperatura ambiente $i\text{Pr}_2\text{Im}$, 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno (Et_2ImMe_2), ó 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno ($i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2$) con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, en relación molar 6:1, se obtienen compuestos mononucleares del tipo $[\text{Ru}(\text{CNH})_2(\text{CO})_3]$ (**H**, **I_a**, **I_b**, Esquema 1.12).⁴¹ Estos compuestos son, al igual que en el caso anterior, productos de la ruptura homolítica de los enlaces Ru—Ru del precursor. La estructura en estado sólido de **H** muestra que este compuesto contiene los grupos CNHs en disposición *trans*. Contrariamente a lo esperado, **I_a** e **I_b**, cuyos N-sustituyentes son más voluminosos, poseen los CNHs en disposición *cis*. Los compuestos **H**, **I_a** e **I_b** reaccionan con O_2 , oxidándose a los

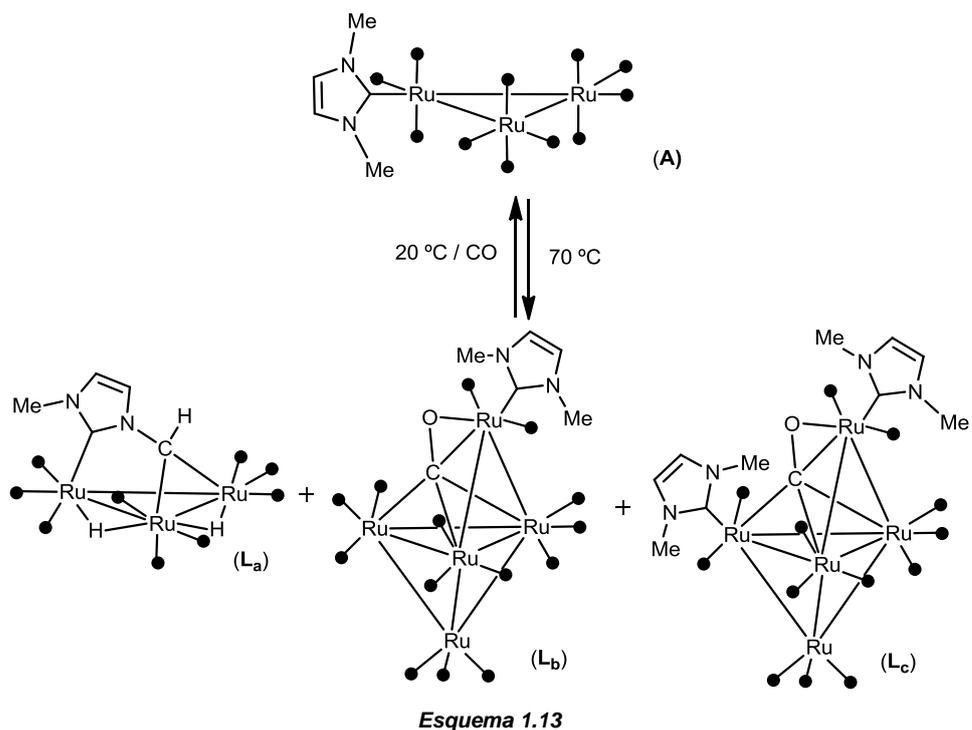
derivados dicarbonil carbonatos de Ru(II) **J**, **K_a** y **K_b**. Estos compuestos mantienen la configuración *cis* o *trans* del precursor.⁴¹

1.2.2 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$: Reacciones de activación de enlaces C–H y C–N

Cuando el compuesto **A** se calienta en THF a la temperatura de reflujo se obtiene el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MelmCH})(\text{CO})_9]$ como producto mayoritario (compuesto **L_a**, Esquema 1.13).³³ **L_a** posee un ligando MelmCH unido a los tres átomos de Ru. El fragmento CH actúa como puente sobre una arista del triángulo de átomos metálicos, mientras que el átomo de C carbénico está unido al átomo de rutenio restante. Como productos minoritarios de reacción se aislaron los compuestos pentanucleares $[\text{Ru}_5(\text{Me}_2\text{Im})(\mu_4\text{-}\kappa^2\text{-CO})(\text{CO})_{14}]$ (**L_b**) y $[\text{Ru}_5(\text{Me}_2\text{Im})_2(\mu_4\text{-}\kappa^2\text{-CO})(\text{CO})_{13}]$ (**L_c**).⁴² Ambos compuestos tienen el mismo esqueleto de átomos metálicos, con la diferencia que en el compuesto **L_c** se ha sustituido un segundo CO por un ligando Me₂Im. Sin duda, la particularidad de estos compuestos es que poseen un ligando carbonilo actuando inusualmente como puente entre 4 átomos metálicos.^{43,44,45} En particular, estos ligandos se han asociado a las primeras etapas de la activación de ligandos COs sobre clústeres.⁴⁵

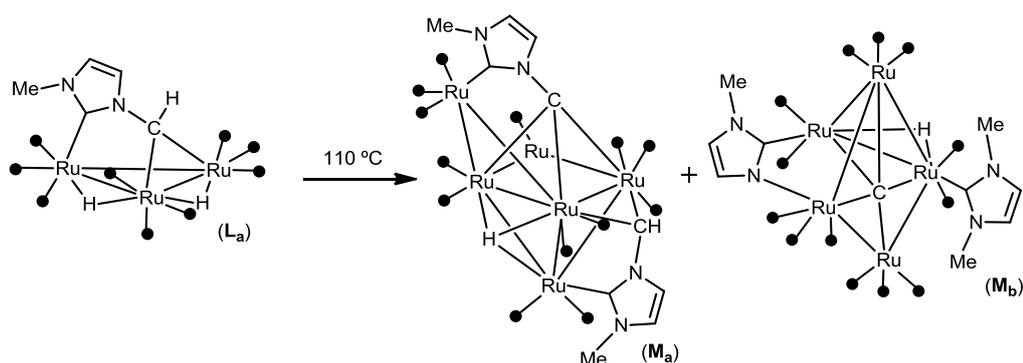
La presencia de **L_b** y **L_c** indica, además, que en la reacción de termólisis de **A** no solo se produce la eliminación de CO y la activación de los enlaces C–H, sino que también ocurren procesos de fragmentación del clúster y agregación que conducen a los derivados pentanucleares. Cuando se expone **L_a** a una atmósfera de CO a temperatura ambiente se regenera nuevamente el compuesto **A**. Esto indica que el proceso de activación de los dos enlaces C–H del grupo N–Me tiene barreras de activación pequeñas. El mecanismo de la reacción que transforma a **A** en **L_a** se ha estudiado mediante cálculos DFT.⁴⁶ El primer paso del mecanismo involucra el cambio en la posición de coordinación del ligando Me₂Im, de ecuatorial a axial,

seguido de dosactivaciones de enlaces C–H. Estas adiciones oxidantes son precedidas por una pérdida de CO.



El tratamiento térmico de L_a a la temperatura de reflujo del tolueno da lugar a la formación de $[Ru_6(\mu_3-H)_2(\mu_5-MeImC)(\mu_3-MeImCH)(\mu-CO)_2(CO)_{13}]$ (M_a) y $[Ru_5(\mu_5-C)_2(\mu-MeIm)(Me_2Im)(CO)_{13}]$ (M_b) en relación 1:1 (Esquema 1.14).⁴⁷ M_a contiene un grupo carbino que proviene de la activación completa de los enlaces C–H del grupo metilo. Más aún, M_a proviene de la condensación, mediada térmicamente, de dos moléculas de L_a . La estructura de M_b puede ser descrita como una bipirámide trigonal

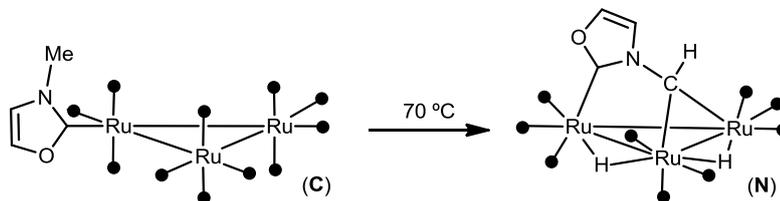
de átomos metálicos, los cuales rodean a un carburo intersticial. La presencia de un enlace N–Ru sugiere que el carburo proviene de la activación del enlace N–C del ligando y no de un CO.



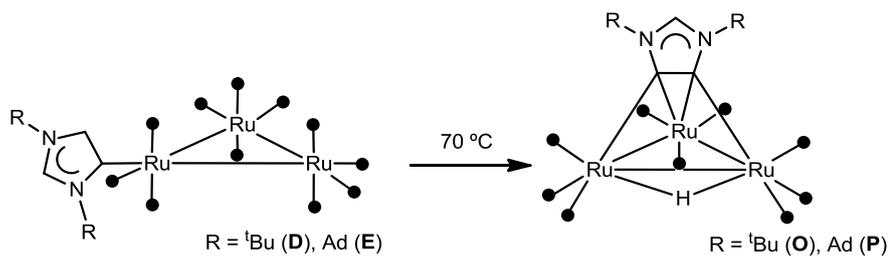
Esquema 1.14

La termólisis de **C** en THF a la temperatura de reflujo durante 3 h permite aislar el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-OxCH})(\text{CO})_9]$ (compuesto **N**, Esquema 1.15).⁴² La estructura del compuesto **N** fue calculada por métodos DFT. Si bien hay una enorme similitud entre la estructura del compuesto **N** y la del compuesto **L_a**, la ausencia del grupo metilo en el OxCH permite un mayor acercamiento del ligando al metal (menor repulsión con los carbonilos ecuatoriales unidos al metal).

El tratamiento térmico de **D** y **E** en THF produce la doble descarbonilación y posterior activación del enlace C⁵–H para dar los compuestos **O** y **P** respectivamente (Esquema 1.16).³⁷ En ambos productos el anillo heterocíclico interactúa con los 3 átomos metálicos.^{37, 38}



Esquema 1.15

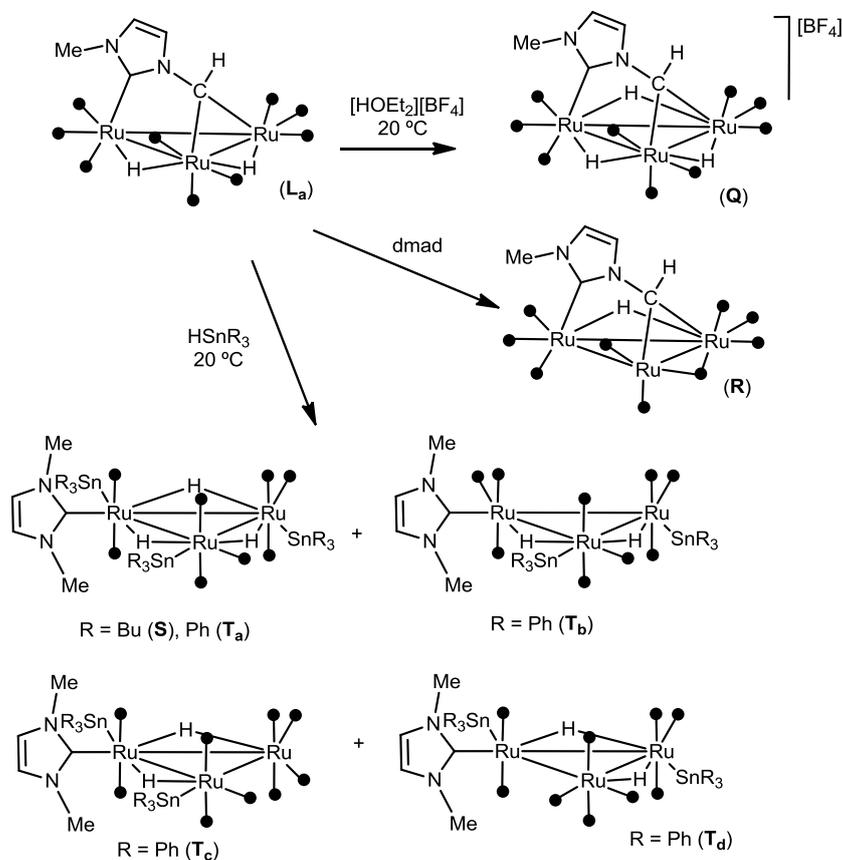


Esquema 1.16

1.2.3 Reactividad de clústeres que contienen ligandos CNHs

En 2009, nuestro grupo de investigación publicó la reactividad de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{MeImCH})(\text{CO})_9]$ (\mathbf{L}_a) con ácidos y estannanos terciarios (Esquema 1.17).⁴⁸ El compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-MeImCH})(\text{CO})_9][\text{BF}_4]$ (\mathbf{Q}) es el primer ejemplo de un clúster de rutenio trihidruro catiónico. Las condiciones de reacción en las que se obtiene dicho producto son suaves, lo que indica que los átomos de rutenio en el precursor son extremadamente básicos, como consecuencia de la gran basicidad del CNH.

Las reacciones de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{MeImCH})(\text{CO})_9]$ con alquinos conducen a mezclas de productos en todos los casos. El producto mayoritario de la reacción de \mathbf{L}_a con dimetilacetilendicarboxilato (dmad) es $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-MeImCH})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9]$ (compuesto \mathbf{R} , Esquema 1.17). \mathbf{L}_a es deshidrogenado por el alquino y la especie insaturada resultante reacciona con una molécula de CO presente en la disolución. En las reacciones de \mathbf{L}_a con estannanos terciarios se produce la adición oxidante de dos o tres moléculas del estannano (con la consecuente pérdida de ligandos COs).



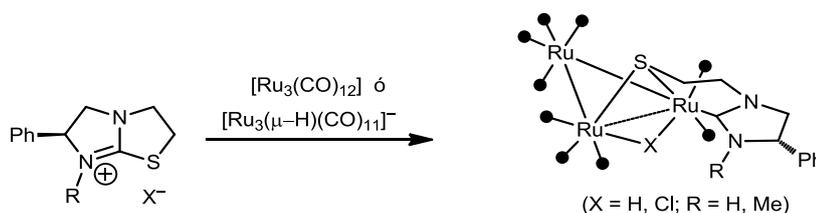
Esquema 1.17

Además, el $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{MelmCH})(\text{CO})_9]$ reacciona con estannanos terciarios,⁴⁸ aunque no lo hace de manera selectiva y los productos dependen de las condiciones de reacción (Esquema 1.17). La adición oxidante de una o más moléculas de HSnR_3 al compuesto **L_a** se produce junto con un acoplamiento reductivo de los dos hidruros de **L_a** al fragmento CH del ligando MeImCH. Dado que el grupo SnBu_3 es más pequeño y más básico que el SnPh_3 , los intermediarios de reacción que poseen uno o dos fragmentos de SnBu_3 son más reactivos que los análogos con grupo fenilo; por ello, las barreras de activación implicadas en la segunda y tercera adición oxidante

son menores que para la primera. Esto determina que **S** sea el único producto cuando se hace reaccionar **L_a** con HSnBu₃. Cuando se utiliza HSnPh₃ se obtienen **T_a** y **T_b**. Además, dependiendo de la relación molar entre los reactivos, se obtienen **T_c** y **T_d** en distinta proporción.

1.2.4 Reactividad de [Ru₃(CO)₁₂] con CNHs de cinco miembros funcionalizados

La química de coordinación de ligandos bi-, tri- o polidentados que contienen al menos un fragmento CNH ha sido ampliamente estudiada.^{4,25a,39,49} Sin embargo, en el momento de comenzar el desarrollo experimental de esta tesis, sólo dos trabajos hacían referencia a la reactividad de clústeres de rutenio con CNHs de 5 miembros funcionalizados.^{50,51} Más tarde, en el año 2011, Wang *et al.* publican un tercer trabajo que involucra carbenos derivados de imidazol funcionalizados y [Ru₃(CO)₁₂].⁵²



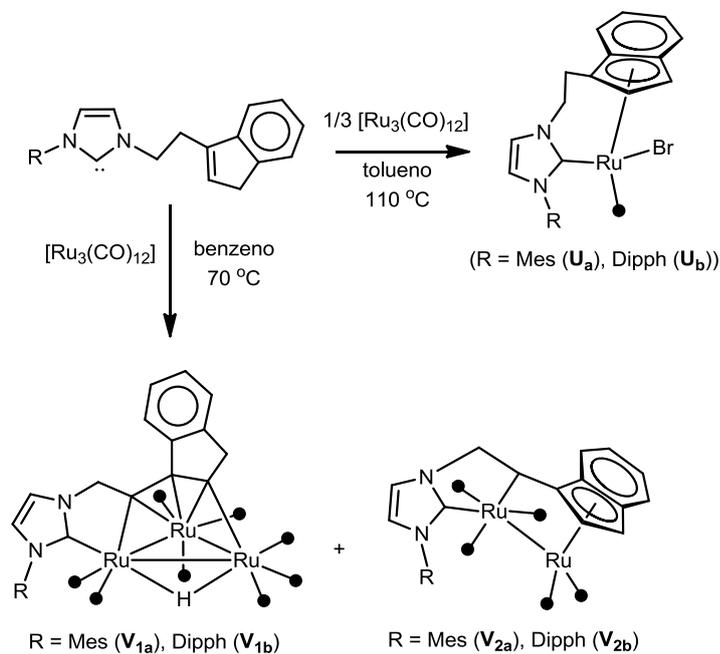
Esquema 1.18

Cuando se hace reaccionar clorhidrato de levamisol (2,3,5,6-tetrahydro-6-(S)-fenilimidazo[2,1-b]tiazol) y [Ru₃(CO)₁₂] en THF a la temperatura de reflujo se obtiene una mezcla de clústeres trinucleares diastereoisómeros, de fórmula general [Ru₃(μ-Cl)(μ-S~CH)(CO)₉] (S~CH = 1-etilentiolato-3-H-4-(S)-fenilimidazolin-2-ilideno (Esquema 1.18)).⁵⁰ La reacción comienza con un ataque del anión cloruro, que produce el clúster aniónico trinuclear [Ru₃(μ-Cl)(CO)₁₀]. Este anión es el que reacciona posteriormente con el catión levamisol produciendo la mezcla de diastereoisómeros, ya que el reactivo de partida es enantioméricamente puro. Los

derivados trinucleares obtenidos contienen un ligando bidentado del tipo CNH–tiolato quirál. El ligando CNH funcionalizado se genera a través de una reacción que implica la ruptura de un enlace C(sp²)–S. En ausencia del anión cloruro, el catión levamisolio no reacciona con clústeres neutros. Sin embargo, sí lo hace con clústeres aniónicos, tal como se muestra en el Esquema 1.18.

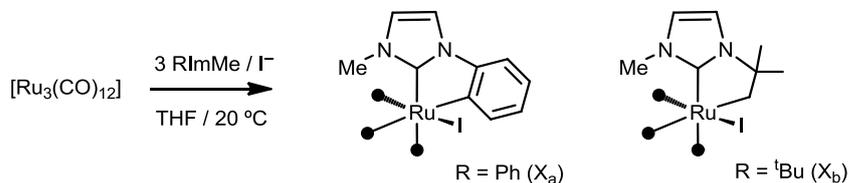
En 2009, Wang y colaboradores publican la reactividad de [Ru₃(CO)₁₂] con un CNH derivado de imidazol funcionalizado con un grupo indenilo.⁵¹ Los compuestos mononucleares [RuBr(κ⁶-C₆-C₉H₆CH₂CH₂ImR)(CO)] (compuestos **U_a** (R = Mes) y **U_b** (R = Dipph), Esquema 1.19) se obtienen como productos minoritarios de la reacción de tres equivalentes del bromuro de imidazol correspondiente con un equivalente [Ru₃(CO)₁₂] a reflujo en tolueno. El producto mayoritario de esta reacción no pudo ser aislado.

La reacción entre el CNH funcionalizado con el grupo indenilo y [Ru₃(CO)₁₂] en benceno a la temperatura de reflujo produce una mezcla de derivados tri- y binucleares, [Ru₃(μ-H)(μ₃-κ⁴-C₄-C₉H₆CCH₂ImR)(CO)₈] (R = Mes (**V_{1a}**), Dipph (**V_{1b}**) y [Ru₂(μ-κ⁷-C₇-C₉H₆CHCH₂ImR)(CO)₅] (R = Mes (**V_{2a}**), Diiph (**V_{2b}**)). Estudios estructurales revelaron que el fragmento indenilo de los derivados trinucleares está coordinado a un Ru por dos átomos de carbono, mientras que la coordinación es κ⁵ en los derivados binucleares. La formación de estos compuestos involucra adiciones oxidantes (simples o dobles, dependiendo de la nuclearidad del producto) en las que se ve involucrado el grupo CH₂ del espaciador.⁵¹



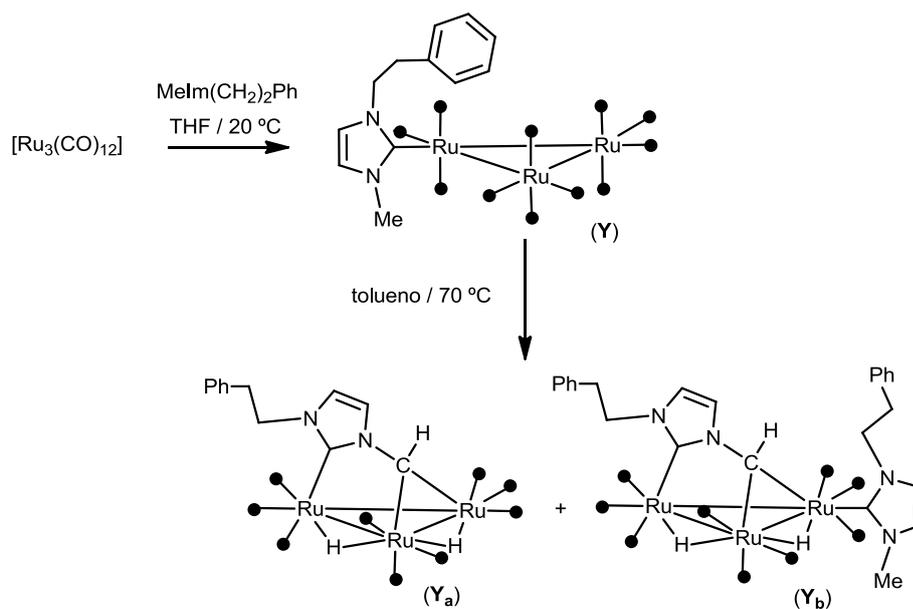
Esquema 1.19

En 2011, el mismo grupo de investigación extiende el estudio anterior a ligandos funcionalizados con grupos fenilo, *tert*-butilo y alqueno.⁵² Cuando se hacen reaccionar tres equivalentes de 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno ó 1-*tert*-butil-3-metilimidazol-2-ilideno (RImMe. R = Ph, ^tBu) con un equivalente de [Ru₃(CO)₁₂] (en presencia de NaI) se obtienen los derivados mononucleares **X_a** y **X_b** (Esquema 1.20). En el compuesto **X_a** ha tenido lugar la activación en un enlace C(sp²)-H, mientras que en el segundo se involucra un enlace C(sp³)-H.⁵²



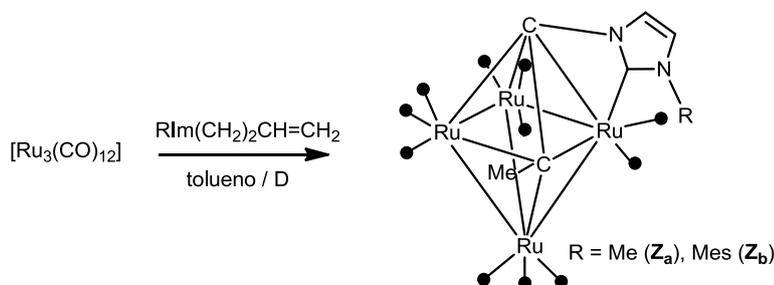
Esquema 1.20

La reacción de 1-feniletil-3-metilimidazol-2-ilideno ($\text{MeIm}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$) con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ genera el clúster trinuclear monosustituido Y (Esquema 1.21).⁵² El tratamiento térmico de Y conduce a los compuestos Y_a e Y_b . Contrariamente a lo esperado, solo se observan activaciones de enlaces $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$.^{50,51}



Esquema 1.21

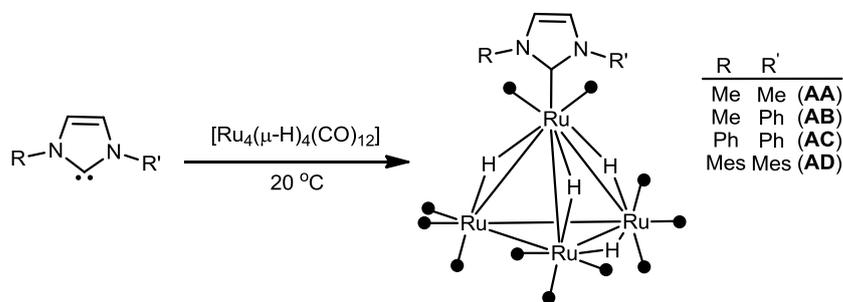
Cuando se hace reaccionar 1-(but-3-en-1-yl)-3-mesitilimidazol-2-ilideno y 1-(but-3-en-1-yl)-3-metilimidazol-2-ilideno ($\text{RIm}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$) con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ se obtienen los clústeres tetranucleares \mathbf{Z}_a y \mathbf{Z}_b (Esquema 1.22).⁵² Estos clústeres abiertos, con esqueleto tipo mariposa, se asemejan al $[\text{Ru}_4(\mu\text{-PhC}_2\text{Ph})(\text{CO})_{12}]$, producto de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con difenilacetileno.⁵³ La formación de \mathbf{Z}_a y \mathbf{Z}_b parece estar mediada por una migración del doble enlace terminal para formar un doble enlace interno. Posteriormente, se produce una activación del enlace $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$, generando un triple enlace C-C .



Esquema 1.22

1.2.5 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con CNHs de cinco miembros

El clúster $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ reacciona con CNHs para dar los derivados monosustituídos de fórmula general $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{RR}'\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (compuestos **AA-AD**, Esquema 1.23).^{54,55} Estos compuestos son fluxionales en la escala de tiempo de la RMN y todos presentan el mismo patrón de absorción de los ligandos CO en el IR. En estado sólido, todos tienen un núcleo Ru_4H_4 con simetría C_s . El CNH está enlazado al átomo metálico que está unido a tres hidruros puente.



Esquema 1.23

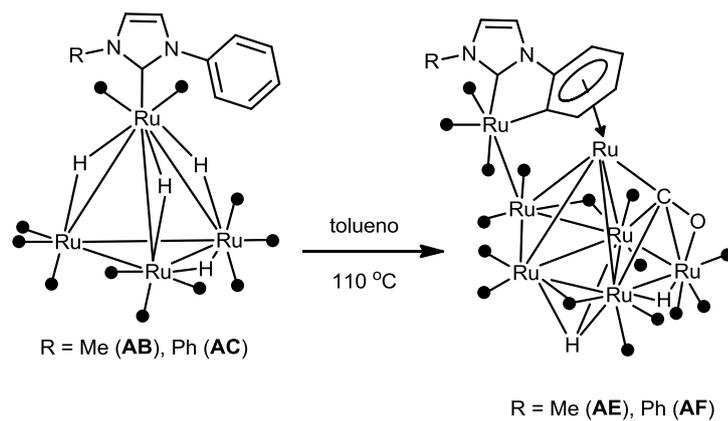
Compuestos del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ (L = ligando P-donor, $n = 1\text{-}4$) pueden tener fragmentos Ru_4H_4 con simetría local C_s o D_{2d} , siendo esta última la más común.⁵⁶ La optimización de las estructuras de los compuestos **AA-AD**, mediante cálculos DFT, indica que su estructura es más estable cuando la simetría local del fragmento Ru_4H_4 es C_s (frente a D_{2d}).⁵⁵

1.2.6 Termólisis de compuestos del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$

La estabilidad térmica de los compuestos del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$ es altamente dependiente de la naturaleza de los sustituyentes del anillo imidazólico.^{54,55} El derivado **AA** es estable incluso cuando se somete a reflujo en tolueno durante 3 h, mientras que el derivado **AD** se descompone a temperatura ambiente dando productos que no han podido ser caracterizados. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que el gran volumen de los grupos mesitilo hace que estos interactúen con los carbonilos vecinos, reduciendo su estabilidad.⁵⁴

Cuando se lleva a cabo la termólisis de los compuestos **AB** y **AC** en tolueno a la temperatura de reflujo se obtienen los derivados heptanucleares $[\text{Ru}_7(\mu_3\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^7(\eta^1\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4)\text{RIm}\}\{\mu_4\text{-CO}\}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**AE**), Ph (**AF**), Esquema 1.24).⁵⁵

La termólisis produce la agregación de clústeres y la ortometalación del grupo fenilo del CNH que se coordina como η^6 -areno. Además, posee un ligando carbonilo puente entre cuatro átomos metálicos, hecho ya observado en los compuestos **L_b** y **L_c**.

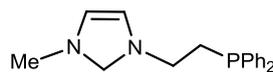


Esquema 1.24

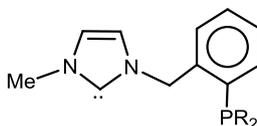
1.3 Objetivos

Teniendo en cuenta el análisis bibliográfico hecho en las páginas precedentes, nos propusimos estudiar la reactividad de clústeres carbonílicos de rutenio con carbenos funcionalizados que contengan al menos un CNH.

La primera familia de ligandos que elegimos contiene, además de un CNH, un grupo fosfina. Centramos nuestro estudio en los dos ligandos que se muestran en la Figura 1.4, que difieren en la longitud y la rigidez del espaciador que conecta los fragmentos coordinantes. Además, para estudiar la influencia de la basicidad y del volumen del grupo fosfina, utilizamos fosfinas con sustituyentes alquílicos y arílicos.



1-[2-(difenilfosfino)etil]-3-metilimidazol-2-ilideno ($\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$)



R = Ph: 1-[[2-(difenilfosfino)fenil]metil]-3-metilimidazol-2-ilideno ($\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$)

R = Cy: 1-[[2-(diclohexilfosfino)fenil]metil]-3-metilimidazol-2-ilideno ($\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$)

Figura 1.4. Ligandos de tipo CNH-fosfina utilizados en este trabajo

La segunda familia de ligandos estudiados posee un grupo nitrogenado aromático además del CNH (Figura 1.5). Utilizamos MeIm y un fragmento piridina separados por un grupo metileno. Dado que la posición adyacente al nitrógeno piridínico es la que mayor influencia estérica tiene, incluimos en nuestro estudio un

fragmento piridina con un grupo metilo en esa posición. Con el objeto de variar la longitud y la rigidez del espaciador, así como las propiedades electrónicas del grupo nitrogenado, extendimos el estudio a un ligando análogo a los dos primeros con un fragmento quinolina.

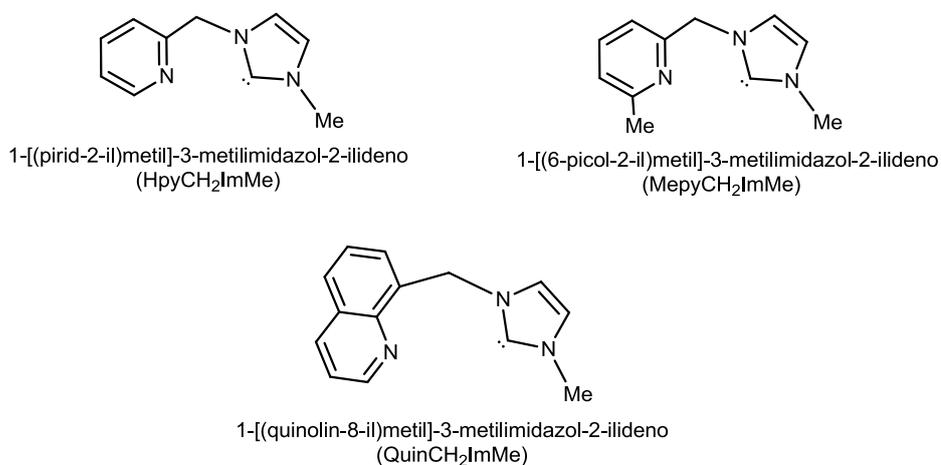


Figura 1.5. Ligandos de tipo CNH-piridina utilizados en este trabajo

Por último, nos propusimos abordar el estudio de ligandos con dos CNHs. Al igual que en el caso de las fosfinas, utilizamos espaciadores de distinta longitud y rigidez (Figura 1.6).

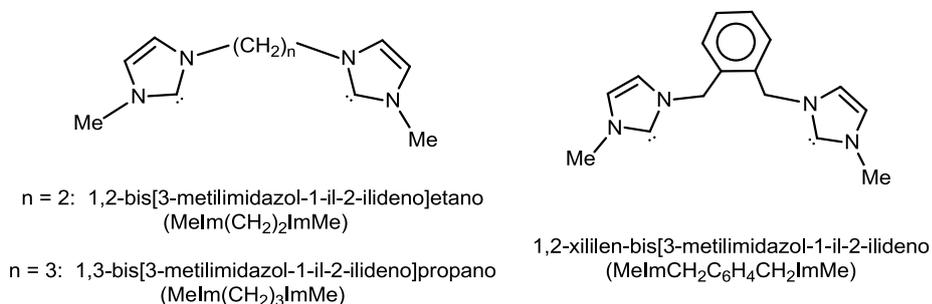


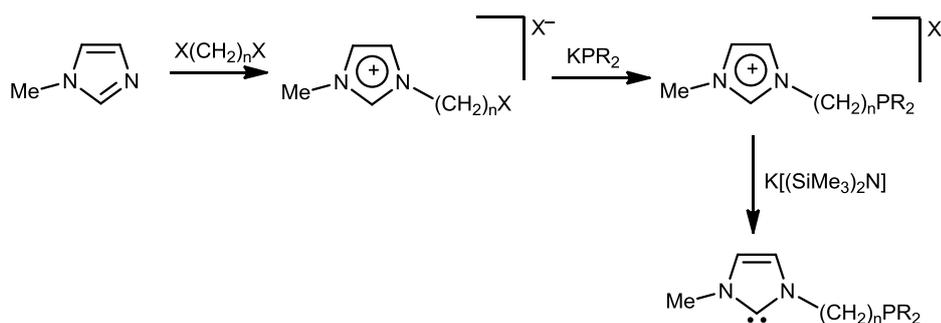
Figura 1.6. Ligandos de tipo CNH-CNH utilizados en este trabajo

En las páginas que siguen se describe la reactividad de estos ligandos, potencialmente bidentados, frente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$, variando, no solo las proporciones entre los reactivos, sino también las condiciones de reacción (tiempo, temperatura, etc.). Los resultados obtenidos se han racionalizado en muchos casos mediante cálculos teóricos que no solo avalan las estructuras propuestas para muchos productos, sino que también dan luz sobre muchos mecanismos de reacción.

Resultados y Discusión

2.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH-fosfina

Como primera aproximación, se abordó el estudio de sistemas en los que el grupo CNH está separado del grupo fosfina por una cadena alquílica, $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$. Si bien los detalles experimentales se encuentran recogidos en el capítulo 4, la síntesis de las sales de imidazolio precursoras se resume en el Esquema 2.1. La desprotonación de estas sales de imidazolio con bases fuertes conduce a los correspondientes CNHs.¹¹



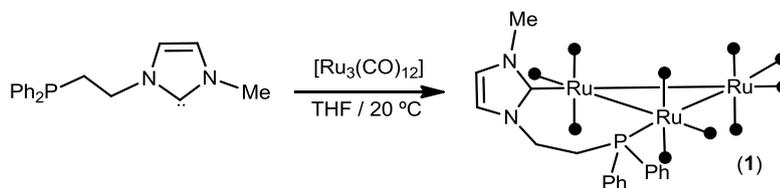
Esquema 2.1

Estos ligandos poseen los dos grupos coordinantes separados por un espaciador, $-(\text{CH}_2)_n-$, relativamente flexible, cuya longitud puede modificarse fácilmente, variando el tamaño de la cadena alquílica del halogenuro de alquilo catiónico, $[\text{MeHIm}(\text{CH}_2)_n\text{X}]^+$. Cuando $n = 0$, el carbeno resultante es muy poco estable⁵⁷ por lo que descartamos estudiar su reactividad. Además, cuando $n \geq 3$, la reacción entre $[\text{MeHIm}(\text{CH}_2)_n\text{X}]^+$ y el anión fosfuro no conduce al producto de

sustitución, sino que se produce una α -eliminación en la cadena alquílica, generando el alqueno terminal. Por todo lo anterior, seleccionamos el $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ para iniciar el estudio de la reactividad con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos CNH–fosfina.

2.1.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$

La reacción de un equivalente de $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ (generado *in situ* por desprotonación de $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a temperatura ambiente produce el clúster trinuclear disustituido $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C},\text{P}\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (**1**) (Esquema 2.2).



Esquema 2.2

La estructura en estado sólido fue determinada por DRX (Figura 2.1, Tabla 2.1). El compuesto puede racionalizarse como el resultado de la sustitución de dos COs ecuatoriales del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por el ligando $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$. El ligando se dispone en forma de puente sobre una arista del triángulo de átomos de Ru, coordinado por el átomo de carbono carbénico y por el átomo de fósforo. La distancia $\text{Ru}_1\text{–Ru}_2$ no cambia significativamente respecto de las distancias en $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (2.8515–2.8595 Å).⁵⁸ La distancia $\text{Ru}_2\text{–C}_1$ es ligeramente más corta que las encontradas en compuestos de tipo $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$, 2.115(4) Å.³⁴ La distancia $\text{P}_1\text{–Ru}_1$ es ligeramente menor que la encontrada en $[\text{Ru}_3(\text{PPh}_3)(\text{CO})_{11}]$, 2.379(4) Å,³⁵ pero mayor que las de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})(\text{CO})_{10}]$, 2.330(1) y 2.283(2) Å.⁵⁹

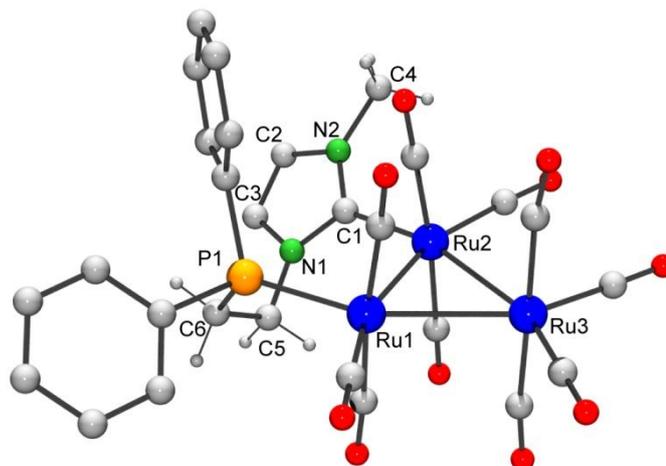


Figura 2.1. Estructura molecular del compuesto 1

Tabla 2.1. Selección de distancias interatómicas (Å) de **1**.

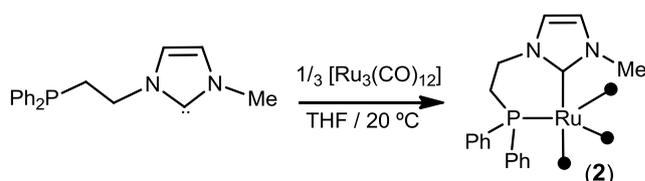
Ru1–Ru2	2.8855(4)	C3–N1	1.384(5)
Ru1–Ru3	2.8863(4)	C5–N1	1.451(5)
Ru2–Ru3	2.8694(4)	C5–C6	1.528(5)
C1–Ru2	2.100(4)	C6–P1	1.843(4)
C1–N1	1.365(5)	C4–N2	1.450(6)
C1–N2	1.354(4)	P1–Ru1	2.3419(9)
C2–C3	1.342(7)	C–O (promedio)	1.136(7)
C2–N2	1.395(6)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.92(2)
Ru1–Ru2	2.8855(4)		

Los resultados de la espectroscopía IR y de la RMN en disolución están en concordancia con la estructura en estado sólido. En la región del espectro IR correspondiente a la absorción de los COs solo se observan señales compatibles con COs terminales. Los espectros RMN de ^{13}C y ^{31}P de **1** muestran resonancias a 172.8

y 42.3 ppm, correspondientes a los átomos de carbono carbénico y fósforo, respectivamente.

La sustitución de ligandos COs de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por PR_3 suele conducir a compuestos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PR}_3)_n]$. Sin embargo, estas reacciones requieren alta temperatura y en todos los casos se obtiene, preferentemente, el derivado trisustituido.⁶⁰ En este caso, la reacción de sustitución ocurre a temperatura ambiente y en un período corto de tiempo. Sin duda, la gran diferencia de reactividad está determinada por la gran basicidad del grupo CNH. Es razonable asumir, dado que la sustitución de CO de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por un CNH ocurre a temperatura ambiente,³⁴ que primero ocurre la sustitución de CO por el grupo CNH, estando esta seguida por la sustitución del segundo ligando CO por el grupo fosfina, que ocurre también a temperatura ambiente.

Teniendo en mente los resultados obtenidos por Cole⁴⁰ y Whittlesey,⁴¹ decidimos estudiar la reacción de $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en exceso de ligando. Cuando la relación molar entre $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ es 3:1 se obtiene, como único producto de reacción, el derivado mononuclear de rutenio(0) $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}, P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (Esquema 2.3, compuesto **2**).



Esquema 2.3

No fue posible obtener cristales aptos para un estudio de DRX. Sin embargo, la composición del compuesto **2** se estableció por técnicas analíticas y

espectroscópicas. Su espectro IR muestra una banda muy intensa centrada en 1883 cm^{-1} , junto con otras dos intensas en $1988\text{ y }1909\text{ cm}^{-1}$ (Figura 2.2). La frecuencia de estas absorciones es compatible con la presencia de un ligando fuertemente básico en la esfera de coordinación del metal. Además, el patrón de bandas es coherente con la coordinación axial-ecuatorial del ligando (simetría C_3). El espectro IR se asemeja al que presentan compuestos del tipo $[M_3(\kappa^2P_2\text{-PP})(CO)_3]^{61}$ ($M = \text{Fe, Ru, Os}$, PP = difosfina quelato). Sin embargo, el patrón de bandas del IR no permite determinar la posición absoluta de cada uno de los fragmentos del ligando. Los espectros de RMN de ^{13}C y ^{31}P del compuesto **2** a temperatura ambiente muestran señales a 176.3 y 30.0 ppm, respectivamente, concordantes con la presencia del ligando en el complejo. En el espectro de RMN de ^{13}C se observa solo una señal para los ligandos COs en 214.2 ppm (d, $J_{P-C} = 9\text{ Hz}$), confirmando la fluxionalidad del compuesto. El compuesto **2** es fluxional incluso a $-80\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que no fue posible determinar inequívocamente su estructura mediante estas dos técnicas espectroscópicas.

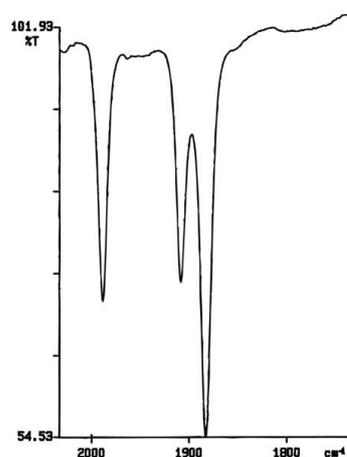


Figura 2.2. Zona de estiramiento de COs del espectro IR del compuesto 2

Se realizó una optimización de geometría por cálculos DFT, introduciendo modelos con geometrías de bipirámide trigonal (bpt) y de pirámide de base cuadrada (pbc). En todos los casos la geometría de bpt resultó ser más estable que la pbc. Hay dos posibles estructuras con geometría bpt (Figura 2.2) que se corresponden con la presencia de tres ligandos COs y el ligando quelato CNH–fosfina. En una de ellas el CNH se ubica en posición axial (Figura 2.3, **2ax**), mientras que en la otra se ubica en posición ecuatorial (Figura 2.3, **2ec**), los cálculos indicaron que **2ax** es más estable que la estructura **2ec** ($\Delta E = 7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G = 7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H = 6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

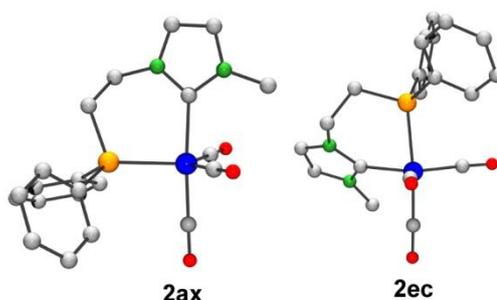


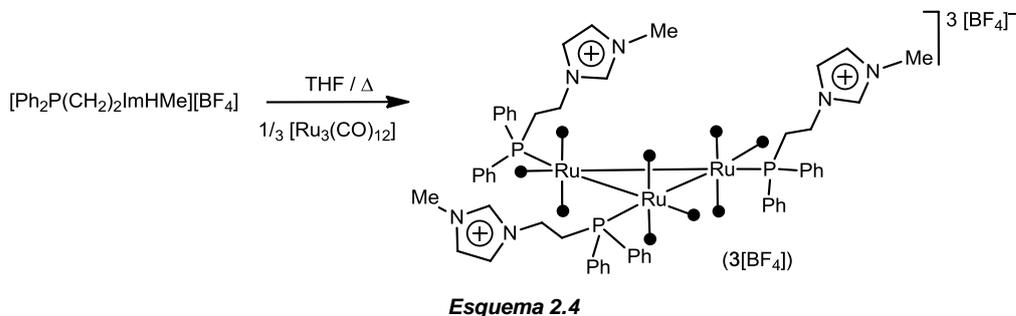
Figura 2.3. Posibles estructuras del compuesto 2, optimizadas por DFT

Los compuestos de fórmulas generales $[\text{Ru}(\text{CNH})_2(\text{CO})_3]$ (CNH = Et_2ImMe_2 ,⁴¹ Mes_2Im ,⁶² Cy_2Im ⁶²) y $[\text{Ru}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_3]$ ⁶³ presentan geometrías de bpt con los dos ligandos CNH o fosfina ocupando posiciones axiales. Los únicos ejemplos en la literatura que contienen dos ligandos CNH en disposición axial–ecuatorial son $[\text{Ru}(\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_3]$ y $[\text{Ru}(\text{Pr}_2\text{ImMe}_2)_2(\text{CO})_3]$.⁴¹ Cuando el ligando es bidentado, como es el caso de $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$, la disposición axial–axial de los ligandos no carbonílicos no es factible.

La formación de compuestos mononucleares tricarbónicos disustituidos a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ implica la ruptura homolítica de tres enlaces Ru–Ru. La entalpía del enlace Ru–Ru en $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ha sido estimada en 78 kJ mol^{-1} , mientras que la entalpía del enlace Ru–CO ronda los 182 kJ mol^{-1} .⁶⁴ Para que se produzca la fragmentación del clúster y la sustitución de tres ligandos COs deben romperse tres enlaces Ru–Ru y tres enlaces Ru–CO. Esto es energéticamente menos costoso que mantener la trinuclearidad del clúster a costa de la ruptura de seis enlaces Ru–CO.

Las reacciones que experimentamos con el compuesto **2**, tratándolo con H_2 , halógenos, agentes electrófilos (como MeI y MeOTf) y alquinos no presentaron ninguna selectividad. En todos los casos se obtuvieron mezclas de productos que no pudieron separarse.

La sal de imidazolio precursora, $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$, contiene un grupo fosfina capaz de coordinarse a átomos metálicos. La reacción entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$, en condiciones térmicas moderadas, produce el derivado catiónico trisustituido $[\text{Ru}_3(\kappa\text{-P-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe})_3(\text{CO})_9][\text{BF}_4]_3$ (Esquema 2.4, **3** $[\text{BF}_4]_3$). Por lo tanto, la reactividad del catión $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}]^+$ con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ es similar a la de las fosfinas terciarias, que generan, por activación térmica, derivados trinucleares cuando reaccionan con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.⁶⁵ En estos casos, las energías de activación involucradas en la primera y segunda sustitución de COs son mayores que la barrera energética de la tercera, haciendo que las reacciones progresen completamente hacia los derivados trisustituidos en las condiciones experimentales utilizadas.



La estructura en estado sólido de $3[\text{BF}_4]_3$ se determinó por DRX (Figura 2.4, Tabla 2.2). La determinación estructural es de baja calidad pero permite asignar inequívocamente la conectividad entre los átomos. El catión tiene simetría C_3 y consta de tres unidades $[\text{Ru}(\kappa\text{-P-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe})(\text{CO})_3]^+$ relacionadas por simetría e interconectadas a través de enlaces Ru–Ru. Los ligandos $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}]^+$ ocupan posiciones ecuatoriales y están coordinados por el átomo de P.

Tabla 2.2. Selección de distancias interatómicas (Å) del catión de $3[\text{BF}_4]$.

Ru–Ru	2.858(2)	C4–C5	1.50(2)
C1–N1	1.32(2)	C5–P1	1.85(1)
C1–N2	1.34(2)	C6–N2	1.46(2)
C2–C3	1.31(2)	P1–Ru1	2.351(4)
C2–N2	1.39(2)	C–O (promedio)	1.17(3)
C3–N1	1.38(2)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.89(3)
C4–N1	1.46(2)		

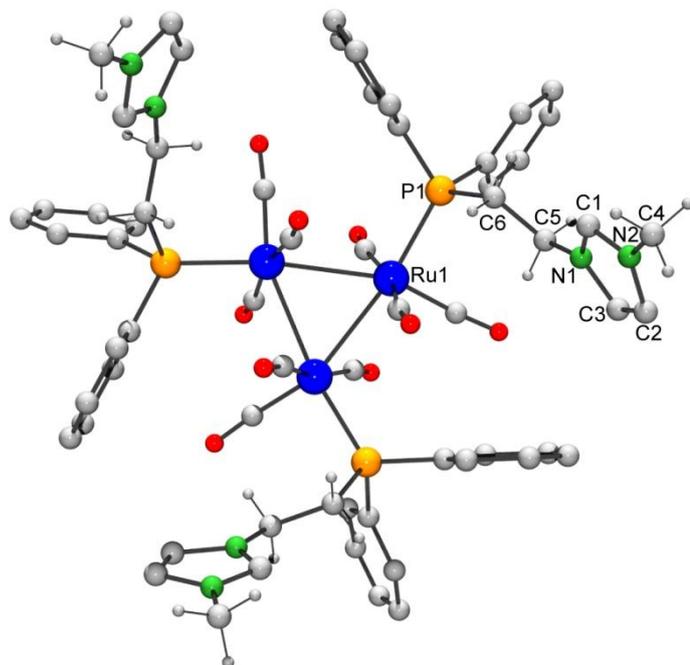
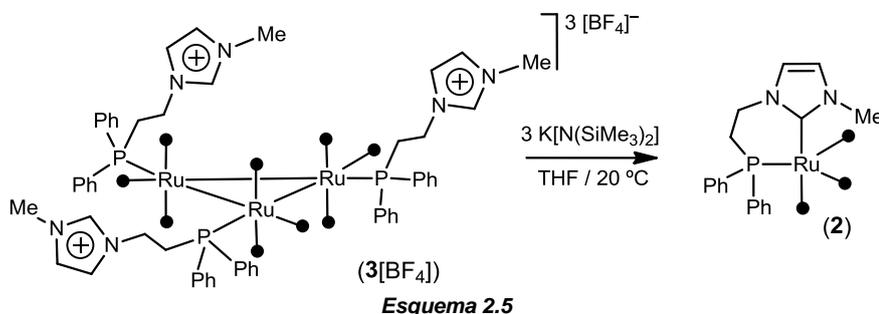


Figura 2.4. Estructura del catión de $3[\text{BF}_4]^-$.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C corroboran que esta estructura se mantiene en solución. En el IR, las absorciones de los grupos carbonilos aparecen a números de onda bajos ($2045\text{--}1968\text{ cm}^{-1}$), indicando que la carga positiva del fragmento imidazolio no afecta significativamente la basicidad del fragmento fosfina. Las estructuras de algunos compuestos neutros del tipo $[\text{Ru}_3(\kappa\text{-P-PR}_3)_3(\text{CO})_9]$ han sido determinadas cristalográficamente y todas ellas poseen simetría local C_3 ,⁶⁶ lo que está en concordancia con la estructura de $3[\text{BF}_4]^-$.



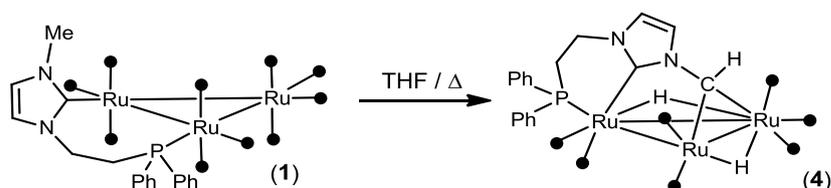
Los tres fragmentos imidazolios del catión 3^+ pueden ser, a priori, desprotonados por adición de una base fuerte y, posteriormente, coordinarse al centro metálico. La adición de tres equivalentes de base al compuesto $3[BF_4]$ genera, cuantitativamente, el compuesto mononuclear **2** (Esquema 2.5). En este caso, al igual que cuando se lleva a cabo la reacción entre el ligando CNH–fosfina y $[Ru_3(CO)_{12}]$, se produce la ruptura homolítica de los tres enlaces metal–metal junto con la coordinación del grupo CNH.

Si la relación molar entre el compuesto $3[BF_4]$ y la base es menor que tres se obtiene una mezcla de productos que no es posible separar por métodos convencionales. Probablemente, se forman compuestos mono- y binucleares que son inestables en los soportes cromatográficos habituales. Lo mismo ocurre cuando se hace reaccionar $Ph_2P(CH_2)_2ImMe$ con $[Ru_3(CO)_{12}]$ en proporciones entre uno y tres.

2.1.2 Termólisis de $[Ru_3(\mu-\kappa^2C,P-Ph_2P(CH_2)_2ImMe)(CO)_{10}]$

Los clústeres trinucleares que contienen CNHs como ligandos son susceptibles de sufrir activaciones de enlaces C–H y N–H. Estas reacciones de adición oxidante están favorecidas por la gran capacidad σ -dadora de los CNHs.^{33,34,42,44}

Cuando se calienta el compuesto **1** a 66 °C se produce, cuantitativamente, el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImCH})(\text{CO})_8]$ (**4**) (Esquema 2.6).



Esquema 2.6

La estructura en estado sólido de **4** se determinó por difracción de RX (Figura 2.5, Tabla 2.3). Este clúster contiene un nuevo ligando tridentado, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImCH}$, resultante de la adición oxidante de dos de los enlaces C–H del grupo N–Me del ligando $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ del compuesto **1**. Esto genera un fragmento CH que actúa de puente sobre una de las aristas del triángulo de átomos de rutenio. Como resultado de las adiciones oxidantes, el clúster contiene, además, dos hidruros. A diferencia de lo que se observó en el compuesto **1**, los átomos de P y $\text{C}_{\text{carbénico}}$ se coordinan al mismo átomo de rutenio. La distancia Ru1–Ru2, 2.8253(3) Å, es intermedia a las de las aristas que contienen a los hidruros puentes, Ru1–Ru3 y Ru2–Ru3. La estructura del clúster se completa con ocho ligandos carbonilos.

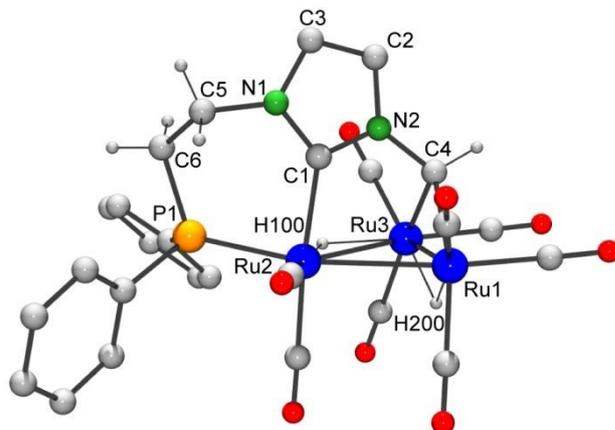


Figura 2.5. Estructura del compuesto 4

Tabla 2.3. Selección de distancias interatómicas (Å) de **4**

Ru1–Ru2	2.8253(3)	C5–N1	1.457(3)
Ru1–Ru3	2.7931(3)	C5–C6	1.529(3)
Ru2–Ru3	3.0530(3)	C6–P1	1.856(2)
C1–Ru2	2.063(2)	C4–N2	1.453(3)
C1–N1	1.349(3)	C4–Ru1	2.116(3)
C1–N2	1.342(3)	C4–Ru3	2.139(3)
C2–C3	1.348(4)	P1–Ru2	2.3331(6)
C2–N2	1.385(3)	C–O (promedio)	1.138(7)
C3–N1	1.34(3)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.92(3)

Los espectros de IR y de RMN en solución de **4** son compatibles con su estructura en estado sólido. El espectro IR solo muestra señales correspondientes a COs terminales. Las señales de RMN de los átomos carbono carbénico y fósforo aparecen a 173.9 (d, $J_{C-P} = 13$ Hz) y 28.6 ppm, respectivamente. El espectro de RMN de 1H muestra, además de las señales esperadas para el fragmento $Ph_2P(CH_2)_2Im$,

dos señales correspondientes a hidruros, a -12.19 y -16.76 ppm, y una señal correspondiente al fragmento CH, a 6.74 ppm.

El mecanismo de la transformación de **1** en **4** se estudió por cálculos DFT. En las Figuras 2.6a y 2.6b se muestra el perfil energético del mismo. Las energías que allí se muestran se refieren a la energía del compuesto **1** e incluyen la energía cada especie más la energía correspondiente a ninguna molécula de CO (**1** a **et5**), una molécula de CO (**i5** a **et7**) o dos moléculas de CO (**i7** a **4**).

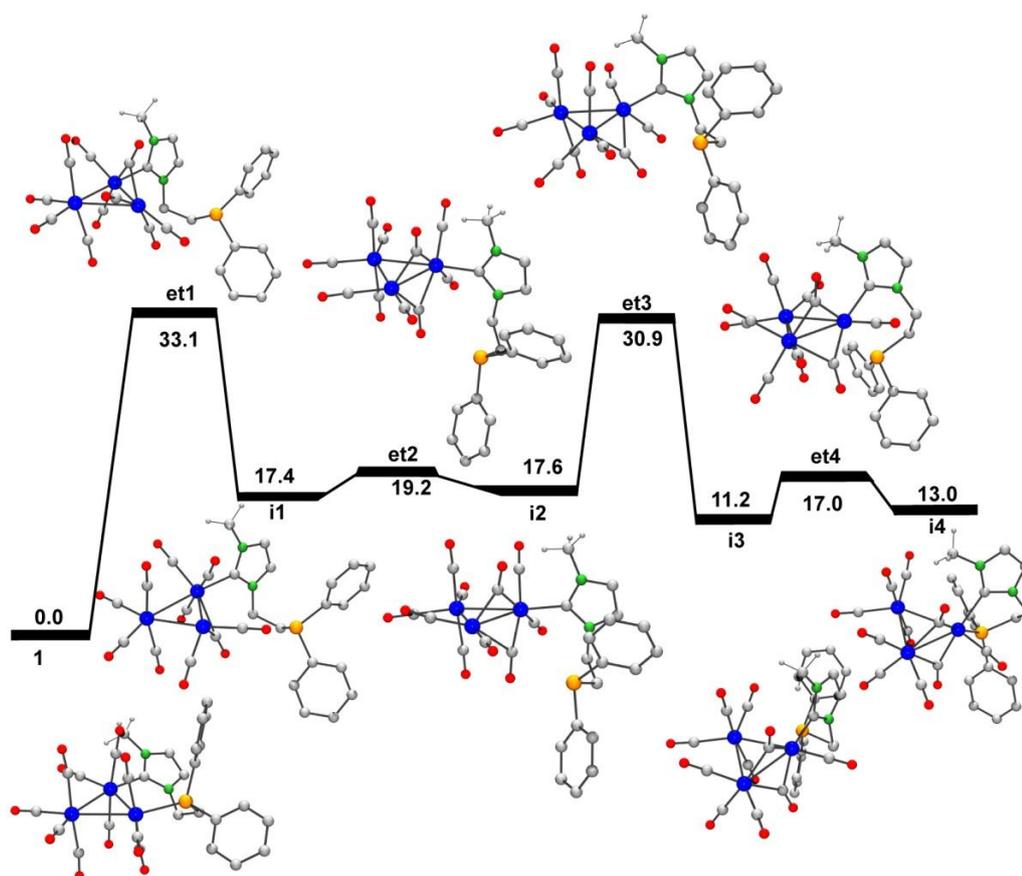


Figura 2.6a. Perfil de energía (kcal mol^{-1}) de la transformación de **1** en **4**

La reacción comienza con la ruptura del enlace Ru–P (Figura 2.6a). Este es el paso determinante de la velocidad de reacción (**1** → **i1**). La energía de activación calculada ($33.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) está en concordancia con las condiciones experimentales que se requieren para que la reacción progrese. La ruptura del enlace Ru–P y la reorganización de los ligandos COs generan un intermedio trinuclear insaturado de 46 electrones en el que el CNH mantiene la posición de coordinación ecuatorial (**i2**). El fragmento CNH, inicialmente coordinado en posición ecuatorial (**i2**), se mueve hasta ubicarse por encima del plano definido por los átomos metálicos, permitiendo así la coordinación del átomo de fósforo al mismo átomo metálico. La reorganización del ligando de puente a quelato (**i1** a **i4**, Figura 2.6a) ocurre sin pérdida de CO.

Una vez generado el intermedio de reacción **i4**, se produce la descarbonilación (**i5**, Figura 2.6b). La interacción del grupo Me con uno de los átomos de rutenio en **i5** favorece la activación de uno de los enlaces C–H (**i6**). Esto genera un fragmento CH_2 que se coordina a un vértice del triángulo de rutenio y un ligando hidruro, que se dispone puente sobre una arista (**i6**). El intermedio **i7**, coordinativamente insaturado, se genera tras la segunda pérdida de CO. Posteriormente, se produce una segunda adición oxidante que genera el intermedio **i8**, en el que el nuevo grupo CH se encuentra coordinado puente sobre una arista del triángulo de rutenios. La reorganización de los ligandos COs y del ligando hidruro conduce al compuesto **4**.

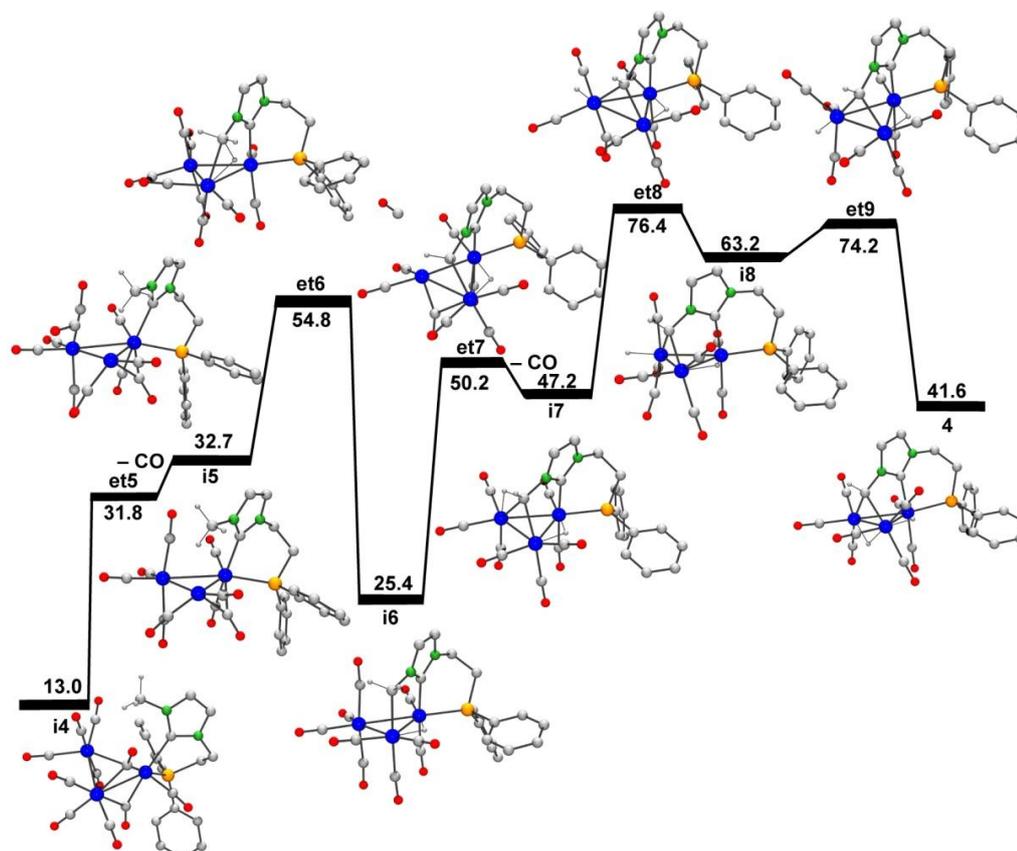


Figura 2.6b. Perfil de energía (kcal mol^{-1}) de la transformación de 1 en 4

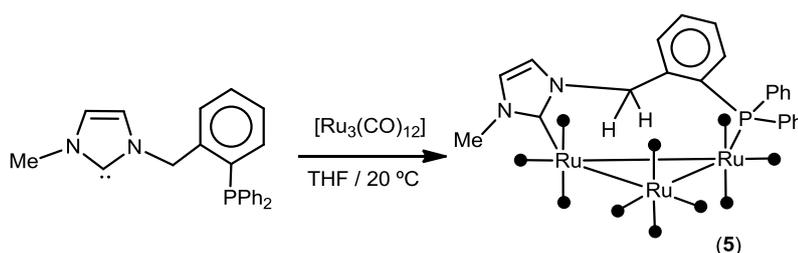
El mecanismo de la transformación de $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ en $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}_2\text{-MelmCH})(\text{CO})_9]$ (Esquema 1.13) también ha sido estudiado por métodos DFT.^{42,46} En este caso, el paso elemental que determina la velocidad global es la descarbonilación del compuesto de partida. Sin embargo, en el sistema estudiado en este trabajo, donde el ligando es bidentado, el paso que determina la velocidad global es el implicado en la ruptura del enlace P–Ru. En ambos casos, el CNH se reorganiza, cambiando su posición de coordinación de ecuatorial a axial.

Durante el proceso global ocurren dos adiciones oxidantes de los enlaces C–H del grupo N–Me presente en el compuesto **1**, precedidas por descarbonilaciones. La pérdida de CO genera intermedios insaturados, susceptibles de sufrir adiciones oxidantes.

2.1.3 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$

Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar cómo afecta la rigidez y la longitud del fragmento que separa los grupos coordinables en el ligando bidentado a la reactividad del mismo. Si se introduce un anillo aromático entre el CNH y la fosfina aumenta la rigidez del ligando. Por ello, seleccionamos el ligando bidentado $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$. Este ligando posee propiedades electrónicas similares a las de $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$, pero el anillo bencénico le confiere mayor rigidez. Además, el espaciador, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$, separa el anillo imidazólico del átomo de fósforo con tres átomos de carbono.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con un equivalente de $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ (generado *in situ* por desprotonación de $[\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) conduce al clúster trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu-\kappa^2\text{P,C-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (**5**) (Esquema 2.7).



Esquema 2.7

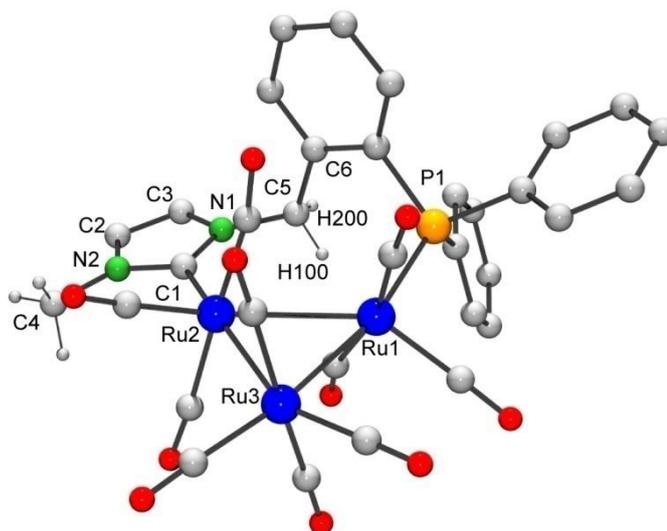


Figura 2.7. Estructura del compuesto 5

La estructura en estado sólido se determinó por DRX (Figura 2.7, Tabla 2.4). Igual que en el caso del compuesto **1**, el ligando sustituye dos COs ecuatoriales, coordinándose puente a dos átomos de rutenio. Aunque las distancias Ru–Ru, Ru–P y Ru–C_{carbénico} son similares en **1** y en **5**, al comparar ambas estructuras emerge una diferencia estructural importante. En el compuesto **1**, los átomos C_{carbénico} y P1 se ubican en el mismo plano que los tres átomos metálicos, sin embargo, en el compuesto **5** hay una marcada desviación de la coplanaridad. A modo comparativo, en la Tabla 2.5 se recogen las distancias de los átomos C_{carbénico} y P1 al plano Ru1–Ru2–Ru3 en ambos compuestos.

Tabla 2.4. Selección de distancias interatómicas (Å) de **5**.

Ru1–Ru2	2.9028(3)	C2–N2	1.382(5)
Ru1–Ru3	2.8344(3)	C4–N2	1.456(5)
Ru2–Ru3	2.8499(3)	C5–N1	1.459(4)
C1–Ru2	2.112(3)	C5–C6	1.512(4)
C1–N1	1.362(4)	P1–Ru1	2.3376(8)
C1–N2	1.368(4)	C–O (promedio)	1.14(1)
C2–C3	1.338(5)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.93(3)
C2–N2	1.382(5)		
C3–N1	1.383(4)		

En **5**, la desviación de la coplanaridad del átomo de fósforo produce una desviación de la disposición ideal axial o ecuatorial (según corresponda) de los ligandos COs adyacentes. Sin duda, la diferencia entre ambos compuestos se debe a la mayor rigidez del espaciador en Ph₂PC₆H₄CH₂ImMe.

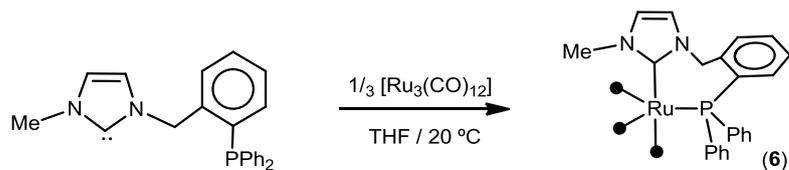
Tabla 2.5. Distancias (Å) entre C_{carbénico} y P1 al plano Ru1–Ru2–Ru3 en **1** y **5**.

	1	5
P1	–0.0705(9)	0.4582(8)
C _{carbénico}	0.236(4)	–0.387(3)

El espectro IR de **5** en THF muestra en la región de estiramiento de los COs solo señales compatibles con COs terminales. Además, las señales de RMN del átomo de carbono carbénico y del átomo de fósforo aparecen a 173.9 y 39.1 ppm, respectivamente, valores que son similares a los encontrados para el compuesto **1**.

La reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con tres equivalentes de Ph₂PC₆H₄CH₂ImMe (generado *in situ* por desprotonación de [Ph₂P(CH₂)₂ImHMe][BF₄] con K[N(SiMe₃)₂])

produce el compuesto mononuclear $[\text{Ru}(\kappa^2\text{P,C-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (**6**) (Esquema 2.8).



Su espectro IR (Figura 2.8) muestra un patrón de bandas similar al del compuesto **2**, tres absorciones en el rango de $1996\text{--}1885\text{ cm}^{-1}$, compatibles con una geometría de bipirámide trigonal de los ligandos alrededor del átomo metálico. Por analogía con el compuesto **2**, la coordinación debe ser axial-ecuatorial para los fragmentos CNH y fosfina.

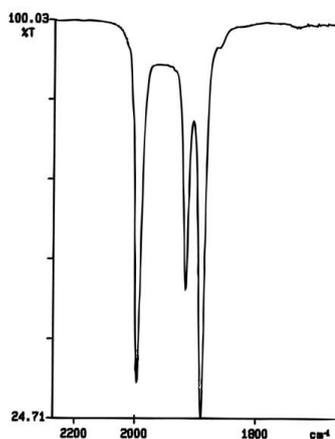


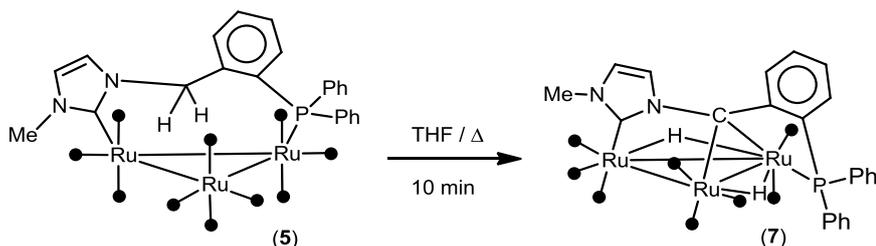
Figura 2.8. Zona de estiramiento de COs en el espectro IR del compuesto **6**

Las señales correspondientes al carbono carbénico y al átomo de fósforo aparecen a 179.6 y 25.8 ppm en los espectros de RMN correspondientes.

Es evidente que los ligandos $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ y $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ no presentan diferencias significativas en su reactividad con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Teniendo en cuenta las similitudes estructurales entre **1** y **5** y entre **2** y **6**, podemos afirmar que las propiedades electrónicas de los ligandos son las que determinan su reactividad, con poca influencia de otros factores como la rigidez de los mismos.

2.1.4 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C},\text{P-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$

Cuando el compuesto **5** se calienta a reflujo en THF se forma, cuantitativamente, el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2,\text{P-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{ClImMe})(\text{CO})_8]$ (**7**) (Esquema 2.9).



Esquema 2.9

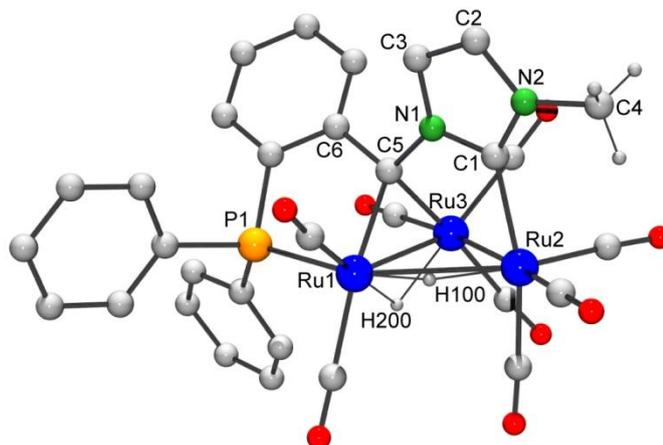


Figura 2.9. Estructura del compuesto 7

Tabla 2.6. Selección de distancias interatómicas (Å) en 7.

Ru2–Ru1	3.0320(5)	C4–N2	1.441(6)
Ru1–Ru3	2.8171(5)	C5–N1	1.473(5)
Ru2–Ru3	2.7962(5)	C5–C6	1.499(6)
C1–Ru2	2.103(4)	C5–Ru3	2.153(4)
C1–N1	1.339(6)	C5–Ru1	2.116(4)
C1–N2	1.360(5)	P1–Ru1	2.301(1)
C2–C3	1.347(7)	C–O (promedio)	1.138(7)
C3–N1	1.393(5)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.92(2)
C2–N2	1.377(7)		

La estructura en estado sólido de **7** se determinó por DRX (Figura 2.9, Tabla 2.6). La molécula contiene un ligando Ph₂PC₆H₄ClmMe, producto de la adición oxidante de los dos enlaces C–H del grupo metileno presente en el espaciador compuesto **5**. Esta doble metalación está favorecida por la rigidez del ligando Ph₂PC₆H₄CH₂ImMe. En el compuesto **5**, los hidrógenos del grupo metileno están en las cercanías de dos átomos metálicos, mientras que el grupo N–Me se ubica lejos de

los átomos de rutenio. Esto es lo que determina que el N-sustituyente interno sea el que se involucre en las adiciones oxidantes en vez del N-Me, como en el compuesto **4**. El ligando se coordina a los tres átomos de rutenio por el átomo de carbono carbénico, el átomo de carbono que une los fragmentos CNH y Ph₂PC₆H₄, y por el átomo de fósforo. Dos de las aristas del triángulo de rutenio contienen hidruros puentes. La arista formada por los átomos Ru2–Ru3, 2.7962(5) Å, es más corta que la arista Ru1–Ru2, 3.0320(5) Å. La estructura del clúster se completa con ocho ligandos carbonilos terminales.

Los datos espectroscópicos en disolución están en completo acuerdo con la estructura en estado sólido. Su espectro IR muestra señales compatibles con carbonilos terminales y la RMN de ¹H muestra, además de las resonancias del ligando Ph₂PC₆H₄ClmMe, dos resonancias de hidruros puentes a –12.54 y –16.76 ppm, con constantes de acoplamiento con ³¹P de 9.9 y 27.1 Hz, respectivamente. Estos valores de *J* indican que ambos hidruros comparten un átomo de Ru con el átomo de fósforo. Más aún, la constante de acoplamiento de 9.9 Hz indica disposición *cis* del hidruro respecto del átomo de fósforo y la constante de 27.1 Hz indica una disposición *trans* del segundo ligando hidruro. Las señales de RMN atribuidas al átomo de carbono carbénico y al átomo de fosforo aparecen en 170.2 y 60.3 ppm en los respectivos espectros. En la Figura 2.10 se muestran los espectros de ¹³C–DEPT de los compuestos **5** y **7**. En el espectro del compuesto **7** no se observan señales compatibles con grupos CH₂ ni CH en el espaciador. Esto está en acuerdo con la doble activación de enlaces C–H determinada por DRX.

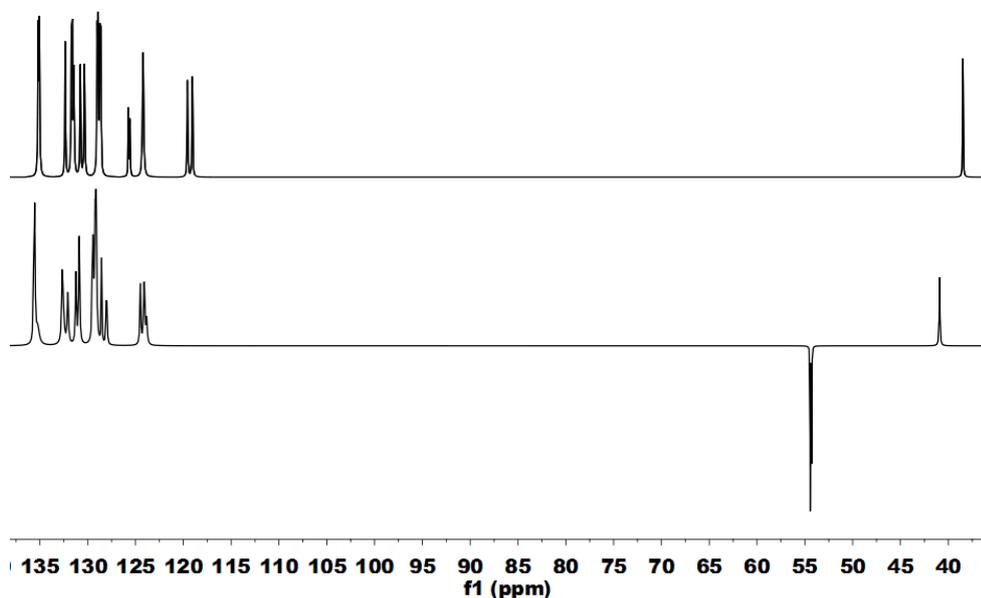


Figura 2.10. Espectros ^{13}C -DEPT de los compuestos **5** (abajo) y **7** (arriba)

Sin duda, las diferencias con respecto al compuesto **4** se deben a la rigidez del espaciador de los ligandos utilizados. En el compuesto **5**, los hidrógenos del grupo metileno se encuentran en las cercanías de los átomos metálicos. Por el contrario, los hidrógenos del grupo etileno del compuesto **1** se disponen en el exterior del anillo de seis miembros formado por los dos átomos de rutenio y el ligando.

El mecanismo de la transformación de **5** en **7** se estudió por cálculos DFT. En las Figuras 2.11a, 2.11b y 2.11c se muestra el perfil energético del mismo. Las energías que allí se muestran se refieren a la energía del compuesto **5** e incluyen la energía del correspondiente clúster más la energía correspondiente a ninguna molécula de CO (compuesto **1** y **et1**), una molécula de CO (**i1** a **et8**) y dos moléculas de CO (**i8** a compuesto **7**).

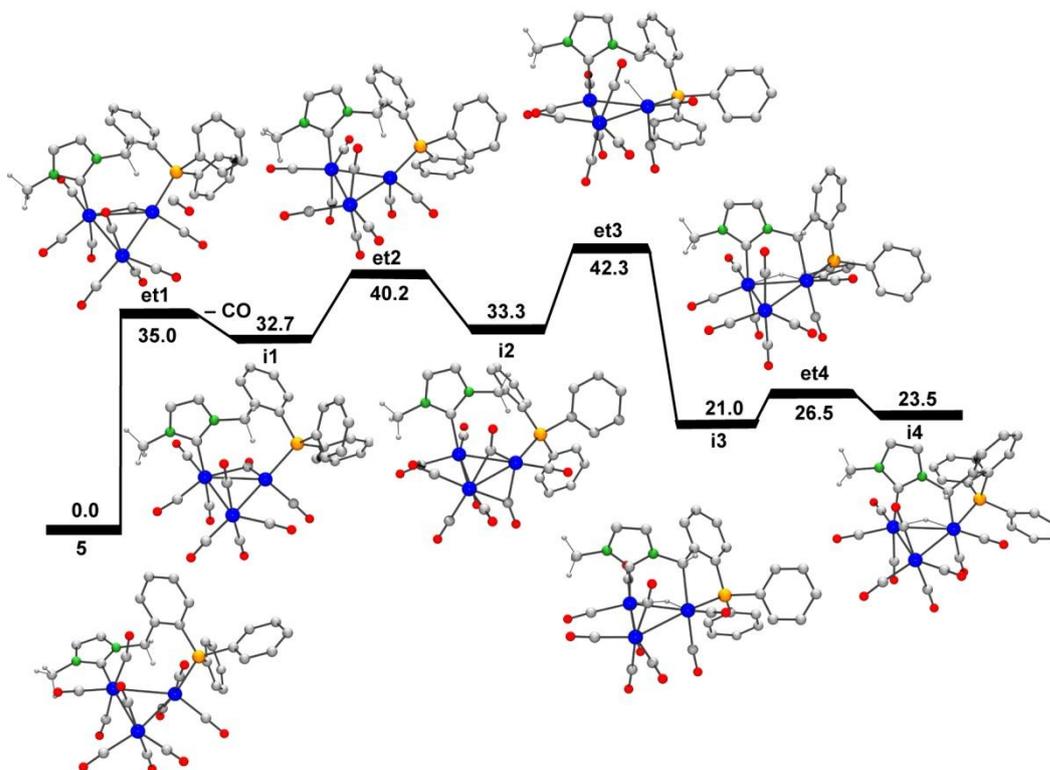


Figura 2.11a. Perfil de energía (kcal mol^{-1}) de la transformación de 5 en 7

La primera etapa del mecanismo es la descarbonilación del compuesto **5**, que genera el intermedio insaturado **i1** (Figura 2.11a). La pérdida de CO ocurre concertadamente con el movimiento del CNH de posición ecuatorial a axial. Seguidamente, se produce la adición oxidante de uno de los enlaces C–H del grupo metileno. La adición oxidante y la reorganización de los ligandos generan el intermedio **i3** (Figura 2.11a). En el compuesto de partida, los hidrógenos del grupo CH₂ del espaciador se encuentran cerca de los átomos metálicos. Esto hace que las energías de las etapas de reorganización necesarias para que la metalación ocurra sobre el metileno sean pequeñas.

A partir del intermedio **i4** (Figura 2.11b), el ligando rota de tal manera que el hidrógeno del grupo C–H que separa los grupos CNH y C₆H₄PPh₂ se acerca a los átomos de rutenio. La etapa que determina la velocidad de la reacción es la formación del intermedio **i6** (Figura 2.11b) con $E_{\text{act}} = 36.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. El átomo de fósforo que se encuentra *cis* al hidruro puente en **i5** se dispone *trans* a este hidruro en **i6**. Esto implica una reorganización del grupo fosfina y de los carbonilos unidos al mismo átomo de rutenio.

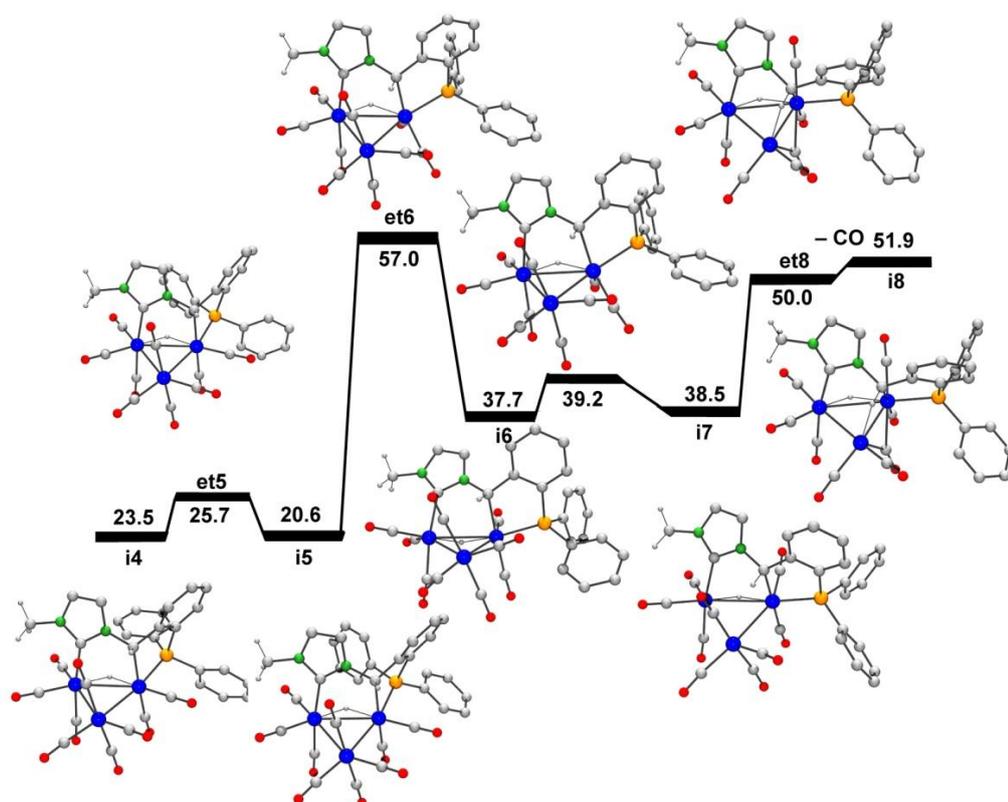


Figura 2.11b. Perfil de energía (kcal mol^{-1}) de la transformación de 5 en 7

La segunda descarbonilación genera el intermedio insaturado **i8** (Figura 2.11b). Posteriormente, los ligandos se reubican, dando lugar al intermedio **i9** (Figura

2.12c), en el que la distancia entre el átomo de hidrógeno del grupo CH y un átomo metálico es pequeña, lo que favorece la segunda adición oxidante (**i10**, Figura 2.11c), en el que el átomo de carbono que separa los fragmentos CNH y C₆H₄PPh₂ está coordinado a dos átomos metálicos. La reorganización posterior de los ligandos conduce al producto final **7**.

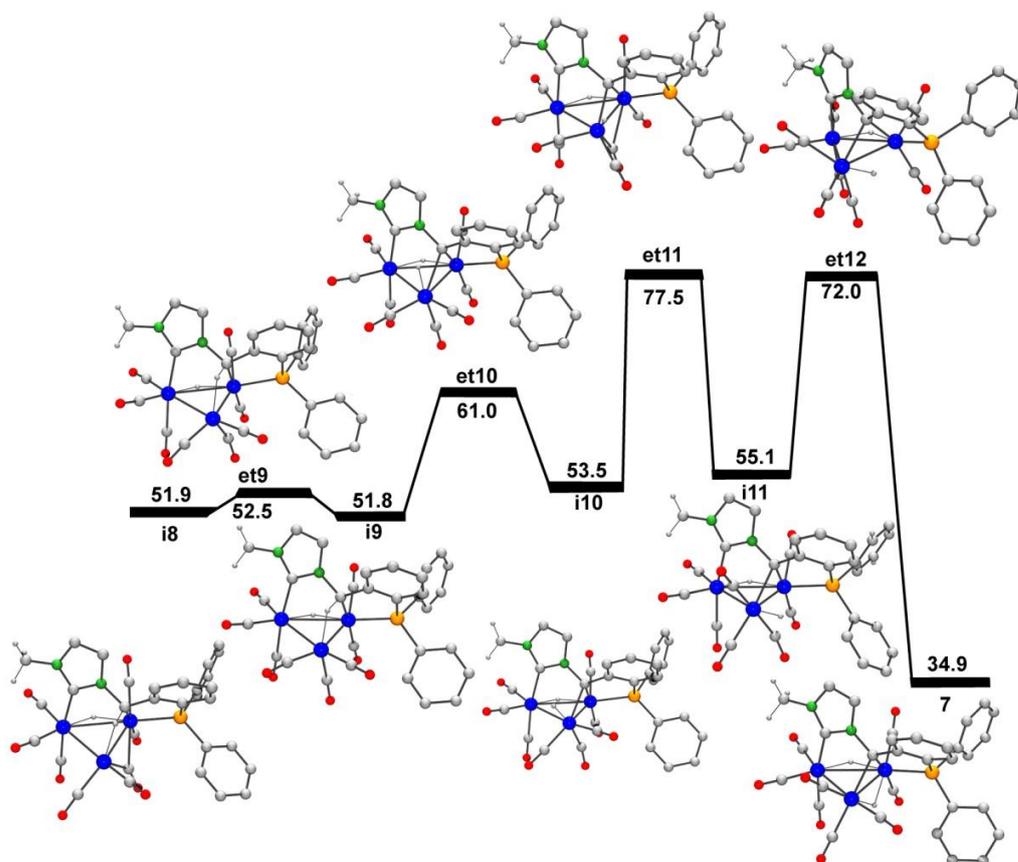


Figura 2.11c. Perfil de energía (kcal mol⁻¹) de la transformación de **5** en **7**

Al igual que lo que ocurre para la transformación del compuesto **1** en **4**, la velocidad de reacción está determinada por una etapa relacionada con la

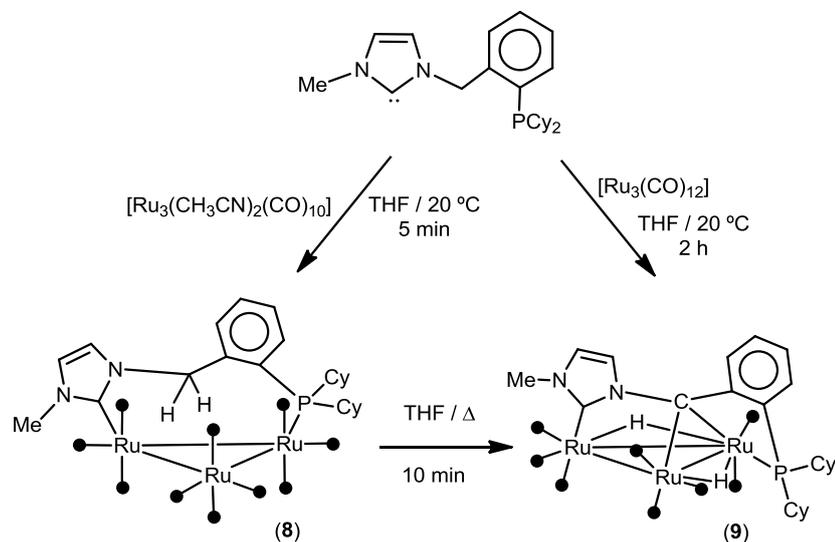
reorganización de los ligandos y no por la descarbonilación, como ocurre en compuestos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$.^{42,46}

Mecanísticamente, la conversión de **5** en **7** es similar a la conversión de **1** en **4**. Dos activaciones de enlaces C–H, precedidas por descarbonilaciones que generan intermedios insaturados, son las protagonistas de los dos procesos. Sin embargo, la rigidez del ligando $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ promueve la participación del grupo metileno del espaciador $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ en las adiciones oxidantes. La reorganización del ligando $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$, que permite la interacción del grupo N–Me con los átomos metálicos en el compuesto **1**, es energéticamente menos costosa que en **5** debido a la mayor flexibilidad del ligando en **1**. En el compuesto **5**, los átomos de hidrógeno del grupo CH_2 se encuentran cerca de los átomos metálicos, mientras que los del grupo N–Me se encuentran situados lejos de los metales.

2.1.5 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$

En los apartados anteriores estudiamos la variación de reactividad de ligandos de tipo CNH-fosfina cuando cambia el fragmento que separa ambos grupos coordinables. El siguiente objetivo que nos planteamos es estudiar qué efecto tienen las propiedades electrónicas y estéricas del grupo fosfina en la reactividad de este tipo de ligandos con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Elegimos para ello el ligando $\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$, que contiene un grupo fosfina más básico y más voluminoso que la difenilfosfina.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con un equivalente de $\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ (generado *in situ* por desprotonación de $[\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}]$ con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) conduce lentamente al clúster $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{P,C-Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (**8**) (Esquema 2.10).



Esquema 2.10

Sin embargo, el compuesto **8** evoluciona, a una velocidad parecida a la de su formación, hacia derivado $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{P,C}_2\text{-Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{ImMe})(\text{CO})_8]$ (**9**) (Esquema 2.11). Por ello, no es posible obtener el clúster **8** como un compuesto puro mediante este método sintético. Cuando se utiliza el clúster activado $[\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_{10}]$ como precursor metálico, el tiempo de reacción disminuye a unos pocos minutos, permitiendo aislar **8** puro sin necesidad de utilizar métodos cromatográficos. El tratamiento térmico del compuesto **8** en THF a la temperatura de reflujo permite obtener el compuesto **9** de forma cuantitativa (Esquema 2.10).

La información extraída de los espectros IR y RMN confirma que los compuestos **8** y **9** son isoestructurales a **5** y **7**, respectivamente. La única diferencia relevante es que las absorciones IR de los ciclohexil derivados están desplazadas hacia números de onda menores que las de los fenil derivados, reflejando así la

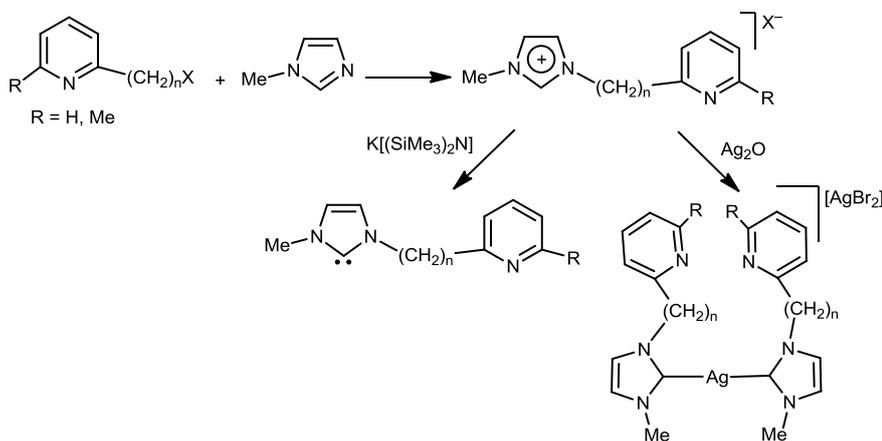
mayor basicidad del fragmento Cy_2P . La gran basicidad del ligando $\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ también se pone de manifiesto en la baja estabilidad térmica del compuesto **8**, que presenta mayor tendencia a sufrir procesos de adición oxidante intramolecular que **5**, debido a la gran capacidad σ -dadora del fragmento Cy_2P . Por lo tanto, las diferencias de reactividad entre el ciclohexil derivado y fenil derivado parecen estar dictadas por la diferente basicidad de los fragmentos fosfinas. Sin embargo, a la vista de las similitudes estructurales, el volumen de los ligandos no parece tener una influencia determinante en su reactividad frente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ en relación molar 1:3 produce una mezcla de compuestos que no es posible separar debido a la inestabilidad de los mismos.

2.2 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos del tipo CNH–piridina

La química de coordinación y las propiedades catalíticas de ligandos CNH funcionalizados con piridina^{4,49} y piridinas funcionalizadas^{4,67} han sido estudiadas en detalle en sistemas mononucleares. Sin embargo, no hay estudios de reactividad de clústeres trinucleares con ligandos CNHs funcionalizados con un grupo nitrogenado donador. Por ello, decidimos iniciar el estudio de este tipo de sistemas con ligandos de fórmula general $\text{Rpy}(\text{CH}_2)_n\text{ImMe}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).

Los compuestos trinucleares que se presentan en este capítulo se prepararon por reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el CNH libre, generado por desprotonación de la sal de imidazolio correspondiente,^{11,68} o bien por transmetalación del CNH a partir de los precursores de $\text{Ag}(\text{I})$.⁶⁹ En el Esquema 2.11 se muestran las dos rutas sintéticas utilizadas para la generación de los CNHs. Como veremos más adelante, la desprotonación de las sales de imidazolio funcionalizadas con piridina y piridina sustituidas es lenta, dando lugar a reacciones secundarias del precursor metálico con la base empleada.

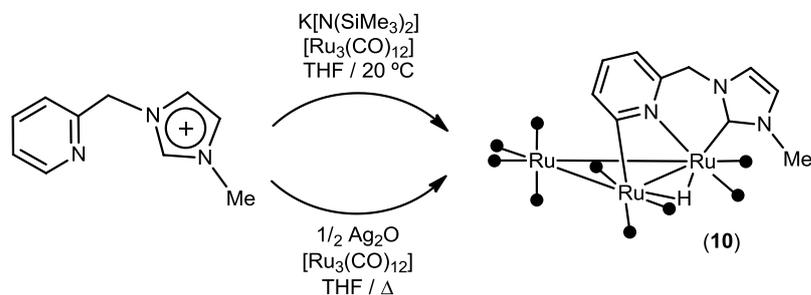


Esquema 2.11

Cuando $n = 0$ ó 2 , las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{RpyCH}_2\text{ImMe}$, directas o mediadas por precursores de Ag(I) , produjeron mezclas que no pudieron ser separadas. Sin embargo, los ligandos en los que el grupo CNH y el grupo piridina están separados por un fragmento metileno condujeron a los interesantes resultados que se detallan a continuación.

2.2.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HpyCH}_2\text{ImMe}$

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con un equivalente de $\text{HpyCH}_2\text{ImMe}$ (generado *in situ* por desprotonación de $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ a temperatura ambiente produce el clúster trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^3\text{C}_2, \text{N-pyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_9]$ (**10**) con un rendimiento del 10% (Esquema 2.12). Este bajo rendimiento de la reacción se debe a que la desprotonación de la sal de imidazolio es lenta, tal como se explicó anteriormente.



Esquema 2.12

A la vista del bajo rendimiento obtenido, se probó, como ruta sintética alternativa, la transmetalación del CNH desde una sal de Ag(I) a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. La reacción no progresa a temperatura ambiente, pero cuando la mezcla se lleva a la

temperatura de reflujo del THF se obtiene **10** con un 52% de rendimiento (Esquema 2.12).

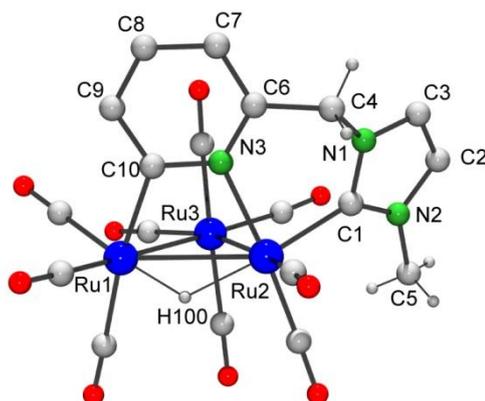


Figura 2.12. Estructura de **10**

Tabla 2.7. Selección de distancias interatómicas (Å) de **10**.

Ru1–Ru2	2.9062(3)	C4–N1	1.459(4)
Ru2–Ru3	2.8919(3)	C4–C6	1.492(4)
Ru1–Ru3	2.8698(3)	C5–N2	1.458(5)
C1–Ru2	2.059(3)	C10–Ru1	2.098(3)
C1–N2	1.350(4)	C10–N3	1.343(4)
C1–N1	1.354(4)	N3–Ru2	2.120(2)
C2–C3	1.311(5)	C–O (promedio)	1.134(6)
C2–N2	1.381(5)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.91(3)
C3–N1	1.382(4)		

La estructura molecular de **10** se determinó por DRX (Figura 2.12, Tabla 2.7). El clúster trinuclear contiene un nuevo ligando, pyCH₂ImMe, producto de la

ortometalación del grupo piridina del ligando HpyCH₂ImMe. El fragmento ortometalado actúa de puente sobre la arista Ru1–Ru3, al igual que el ligando hidruro. El átomo de carbono carbénico ocupa una posición de coordinación ecuatorial, *trans* al hidruro, coordinado al mismo átomo de rutenio que el nitrógeno piridínico. La estructura se completa con nueve COs puentes.

Los estudios analíticos y espectroscópicos habituales revelan que la estructura de **10** en disolución está en concordancia con la estructura en estado sólido. Su espectro IR solo muestra señales correspondientes a COs terminales y los espectros de RMN de ¹H y ¹³C muestran las señales esperadas para el ligando pyCH₂ImMe, así como una señal a –15.59 ppm compatible con la presencia de un ligando hidruro puente.

La ortometalación de piridina y piridinas sustituidas en clústeres ha sido observada previamente. Sin embargo, en todos los casos se requiere alta temperatura para que la reacción ocurra.^{70,71} En nuestro caso, la basicidad del fragmento CNH es la responsable de que la reacción ocurra en condiciones más suaves que las encontradas en la bibliografía. Además, la coordinación de pyCH₂ImMe de forma quelato deja un enlace C(sp²)–H del fragmento piridilo en las cercanías de un átomo metálico, favoreciendo así la adición oxidante del mismo.

2.2.2 Reactividad de [Ru₃(CO)₁₂] con MepyCH₂ImMe

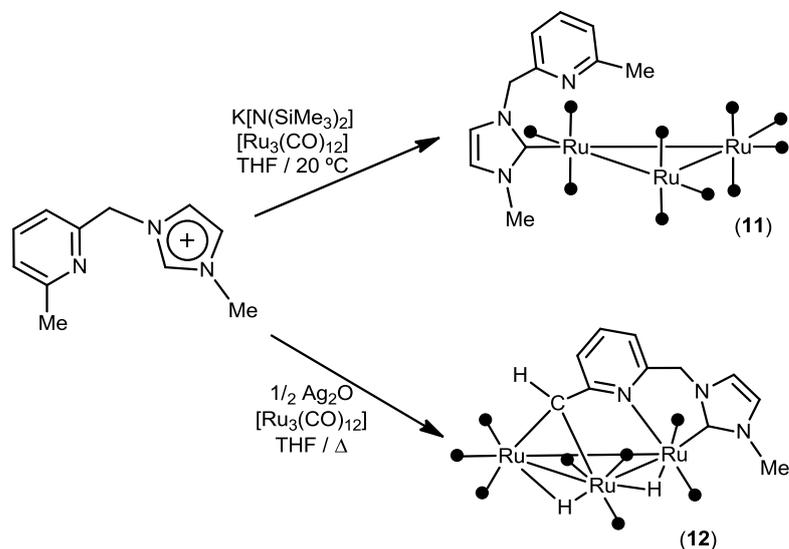
A la vista de los resultados descritos en el apartado anterior, decidimos extender el estudio a un ligando CNH funcionalizado con una piridina sustituida en posición 6, MepyCH₂ImMe, ya que no puede sufrir reacciones de ortometalación.

La reacción de un equivalente de MepyCH₂ImMe (generado *in situ* por desprotonación de [MepyCH₂ImHMe][BF₄] con K[N(SiMe₃)₂]) con [Ru₃(CO)₁₂] a

temperatura ambiente produce el clúster trinuclear monosustituido $[\text{Ru}_3(\kappa\text{-MepyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$ (**11**) con un rendimiento del 17% (Esquema 2.13).

La estructura del compuesto **11** no pudo ser determinada por DRX, pero pudo deducirse de sus datos espectroscópicos y analíticos. Los picos de mayor masa de su espectro (+)FAB se corresponden con el ión molecular del compuesto propuesto. Además, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C contienen todas las señales correspondientes al ligando MepyCH₂ImMe y el espectro IR tiene el mismo patrón de bandas que el encontrado en compuestos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$.³⁴

Con fines comparativos, se trató $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el complejo de Ag(I) $[\text{Ag}(\text{MepyCH}_2\text{ImMe})_2][\text{AgBr}_2]$. El derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, N\text{-HCpyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_8]$ (**12**) (Esquema 2.13) se produce tras 1.5 h a la temperatura de reflujo del THF.



Esquema 2.13

La estructura del compuesto **12** se terminó por DRX (Figura 2.13, Tabla 2.8). La molécula contiene un ligando HCpyCH₂ImMe, producto de la ruptura de dos enlaces C(sp³)-H del metilo en posición 6 del grupo piridina del ligando MepyCH₂ImMe. El ligando actúa de puente sobre una cara del triángulo de rutenios, coordinándose por el grupo piridina, el grupo CNH y el átomo de carbono del fragmento CH. Los grupos piridina y CNH se coordinan al mismo átomo de rutenio, mientras que el fragmento CH actúa como puente a los dos átomos de rutenio de la arista opuesta. Además, se observan dos hidruros puente, provenientes de la doble activación de los enlaces C-H del N-Me del ligando original. La distancia Ru1-Ru2, 2.9819(7) Å, es significativamente mayor que las distancias Ru1-Ru3, 2.8052(7) Å y Ru2-Ru3, 2.7696(8) Å, La estructura del clúster se completa con ocho carbonilos terminales.

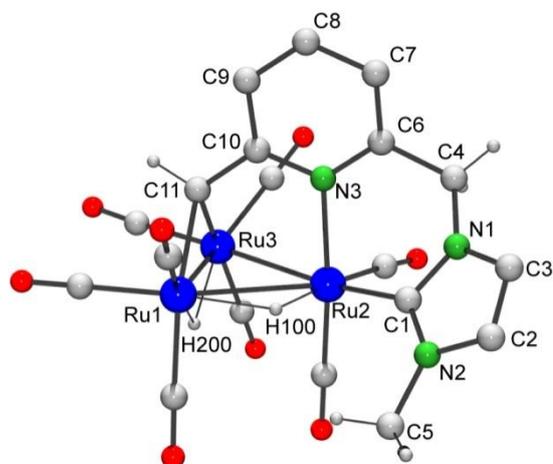


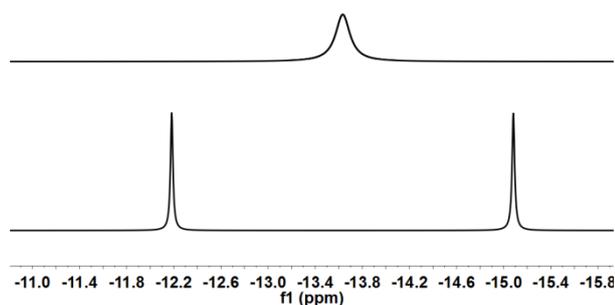
Figura 2:13. Estructura del compuesto 12

Tabla 2.8. Selección de distancias interatómicas (Å) de **12**.

Ru1–Ru2	2.9819(7)	C6–C7	1.38(1)
Ru1–Ru3	2.8052(7)	C7–C8	1.40(1)
Ru2–Ru3	2.7696(8)	C8–C9	1.38(1)
C1–Ru2	2.092(7)	C9–C10	1.423(9)
C1–N2	1.33(1)	C10–C11	1.470(9)
C1–N1	1.358(8)	C10–N3	1.36(1)
C2–C3	1.34(1)	C11–Ru3	2.139(6)
C2–N2	1.39(1)	C11–Ru1	2.167(7)
C3–N1	1.39(1)	N3–Ru2	2.150(5)
C4–N1	1.45(1)	C–O (promedio)	1.14(1)
C4–C6	1.52(1)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.91(3)

Los hidruros del compuesto **12** son fluxionales a temperatura ambiente, por lo que en el espectro de RMN se observa una sola señal ancha a -13.57 ppm. Cuando se mide el espectro a 203 K, la señal se desdobra en dos singletes a -12.14 y -15.04

ppm (Figura 2.14). Además, el espectro contiene todas las señales esperadas para el ligando HCpyCH₂ImMe. La resonancia del átomo de carbono carbénico se observa a 176.2 ppm en el espectro de ¹³C.



**Figura 2.14. Zona de hidruros de los espectros de ¹H-RMN del compuesto 12
203 K (abajo) y 293 K (arriba)**

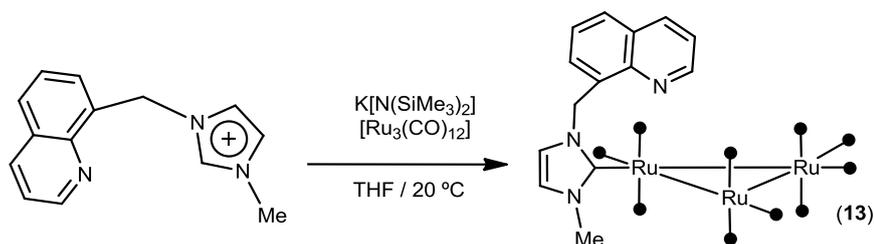
La estructura de **12** recuerda la del clúster [Ru₃(μ-H)₂(μ₃-κ³C₂,N-HCbipyMe)(CO)₈], el cual se prepara por reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con 6,6'-dimetilbipiridina (MebipyMe) a alta temperatura.⁷² En ese caso, el ligando MebipyMe se coordina quelato a un átomo de Ru del clúster dejando el grupo Me en las proximidades de otro átomo de Ru, favoreciendo su metalación.

La termólisis de **11** en THF produce una mezcla de compuestos que se descomponen en los soportes cromatográficos habituales. El espectro de ¹H-RMN del crudo de la reacción de la que se obtuvo **12** no contiene señales del compuesto **11**. Esto probablemente indica que, durante la formación de **12**, primero ocurre la coordinación del fragmento piridilo y luego la transmetalación del carbeno.

2.2.3 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$

Como extensión al trabajo realizado con CNHs funcionalizados con piridinas, decidimos estudiar la reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$. Este ligando posee propiedades electrónicas similares a los derivados con piridinas pero presenta mayor rigidez, impuesta por el anillo aromático que separa el anillo nitrogenado de seis miembros y el fragmento CH_2ImMe . La sal de imidazolio $[\text{QuinCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ se prepara de manera similar a las derivadas de piridina y su desprotonación con bases fuertes es rápida, generando el ligando $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con un equivalente de $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$ (generado *in situ* por desprotonación de $[\text{QuinCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) conduce al derivado trinuclear monosustituido $[\text{Ru}_3(\kappa\text{-C-QuinCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$ (**13**) (Esquema 2.14).



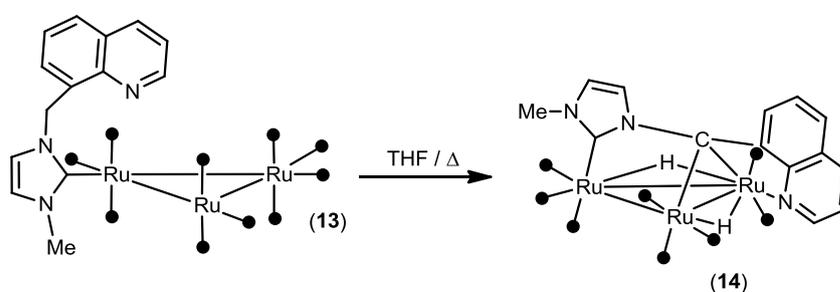
Esquema 2.14

Aunque no fue posible obtener cristales aptos para DRX, la caracterización de **13** se llevó a cabo por métodos analíticos y espectroscópicos. Los picos de mayor masa en el espectro (+)FAB se corresponden con el ión molecular del compuesto propuesto. Además, los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran todas las señales correspondientes al fragmento $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$. El espectro IR tiene el mismo patrón de bandas ν_{CO} que el del compuesto **11** y otros compuestos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$.³⁴ La coordinación del grupo quinolina por sustitución de CO en

$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ suele estar acompañada de metalación del anillo aromático y requiere alta temperatura o un precursor metálico activado,^{73,74} por ello y tal como ocurre en el compuesto **11**, se obtiene exclusivamente el producto monosustituido.

2.2.4 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-QuinCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$

Cuando el compuesto **13** se calienta a reflujo en THF se forma cuantitativamente el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2, N\text{-QuinCImMe})(\text{CO})_8]$ (**14**) (Esquema 2.15).



Esquema 2.15

La estructura en estado sólido de **14** se determinó por DRX (Figura 2.15, Tabla 2.9). La molécula contiene un ligando QuinCImMe y dos hidruros puentes, consecuencia de la ruptura de los dos enlaces C–H del fragmento metileno que separa el grupo quinolina del grupo ImMe en QuinCH₂ImMe. El grupo quinolina se coordina a un átomo de rutenio ocupando una posición *trans* a un hidruro. La arista formada por los átomos Ru1–Ru2, 2.9970(4) Å, es considerablemente más larga que las aristas Ru1–Ru3, 2.8142(4) Å, y Ru2–Ru3, 2.8004(5) Å. La estructura del clúster se completa con ocho carbonilos terminales.

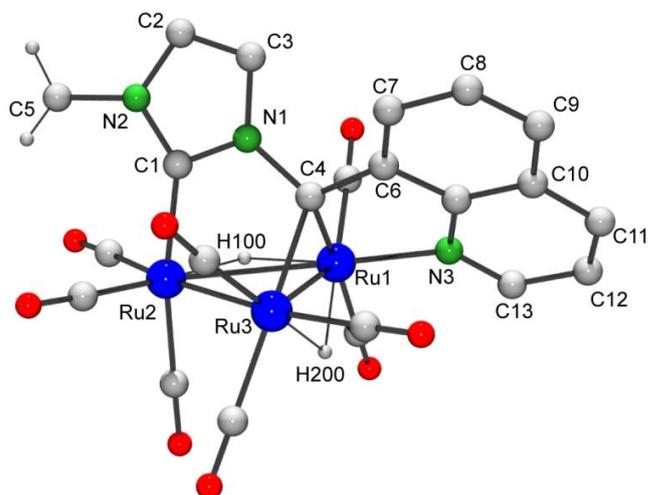


Figura 2.15. Estructura del compuesto 14

Tabla 2.9. Selección de distancias interatómicas (Å) de 14.

Ru1–Ru2	2.9970(4)	C4–N1	1.467(5)
Ru1–Ru3	2.8142(4)	C4–C6	1.477(6)
Ru2–Ru3	2.8004(5)	C10–N3	2.111(4)
C1–Ru2	2.083(4)	C4–Ru1	2.088(4)
C1–N2	1.372(5)	C4–Ru3	2.170(4)
C1–N1	1.353(6)	N3–Ru1	2.111(4)
C2–C3	1.349(7)	C–O (promedio)	1.140(6)
(C2–N2)	1.369(6)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.92(2)
C3–N1	1.390(6)		

Los datos espectroscópicos de **14** en disolución están en completo acuerdo con la estructura en estado sólido. El espectro IR es compatible con la presencia de carbonilos terminales y la RMN de ^1H muestra, además de las resonancias del fragmento QuinCImMe, dos resonancias de hidruros puentes a -11.03 y -21.33 ppm. La señal de RMN atribuida al átomo de carbono carbénico aparece en 175.9 ppm en el espectro de ^{13}C . En la Figura 2.16 se muestran los espectros de ^{13}C -DEPT de los

compuestos **13** y **14**. La señal correspondiente al fragmento metileno, presente en el ligando QuinCH₂ImMe en **13**, no está presente en el espectro de **14**. Más aún, no hay ninguna señal compatible con un fragmento alifático N–CH, lo que confirma que la doble activación de enlaces C–H se produce en el fragmento CH₂ interno.

En este caso no hay ortometalación del anillo ni activación de enlaces del grupo N–Me, sino que la activación de los enlaces C–H se produce en el grupo CH₂ interno. La diferente reactividad de este ligando frente a HpyCH₂ImMe es evidente. Sin duda, la longitud y la poca flexibilidad del fragmento que separa al grupo CNH del anillo piridínico favorecen la activación de los enlaces del grupo CH₂ interno, frente a la ortometalación del anillo quinolínico en el ligando QuinCH₂ImMe. En este caso, a diferencia de lo observado para los compuestos **10** y **12**, los grupos CNH y quinolina se coordinan a átomos de rutenio distintos, ya que la coordinación quelato está desfavorecida frente a la puente.

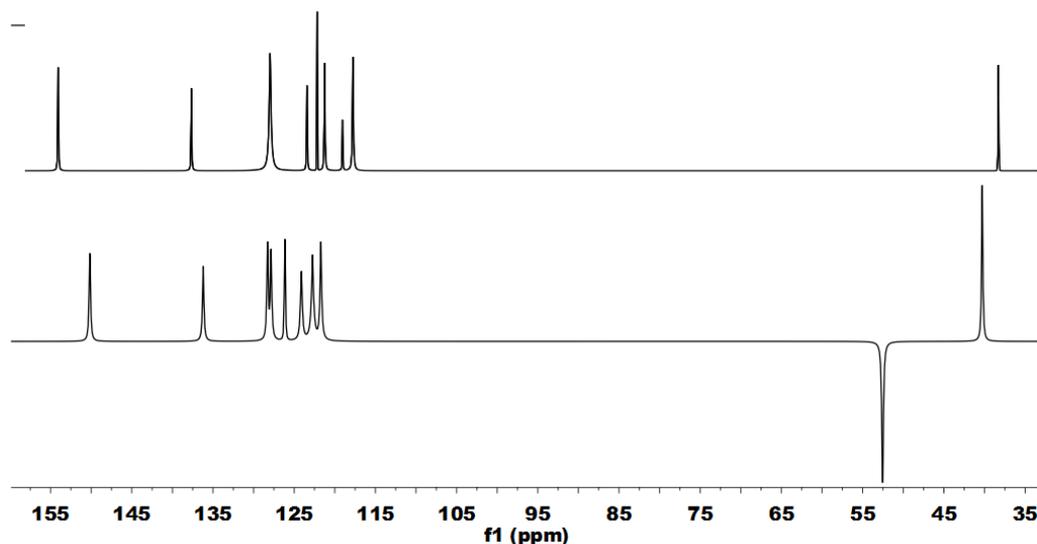


Figura 2.16. Espectros ¹³C–DEPT de los compuestos **13** (abajo) y **14** (arriba)

El mecanismo de conversión de **13** en **14** se estudió por cálculos DFT. En las Figuras 2.17a, 2.17b y 2.17c se muestra el perfil energético correspondiente. Las energías que allí se muestran se refieren a la energía del compuesto **13** e incluyen la energía de cada especie más la energía correspondiente a ninguna molécula de CO (compuesto **13** y **et1**), una molécula de CO (**i1** a **et4**), dos moléculas de CO (**i4** a **et9**) o tres moléculas de CO (**i10** a **14**).

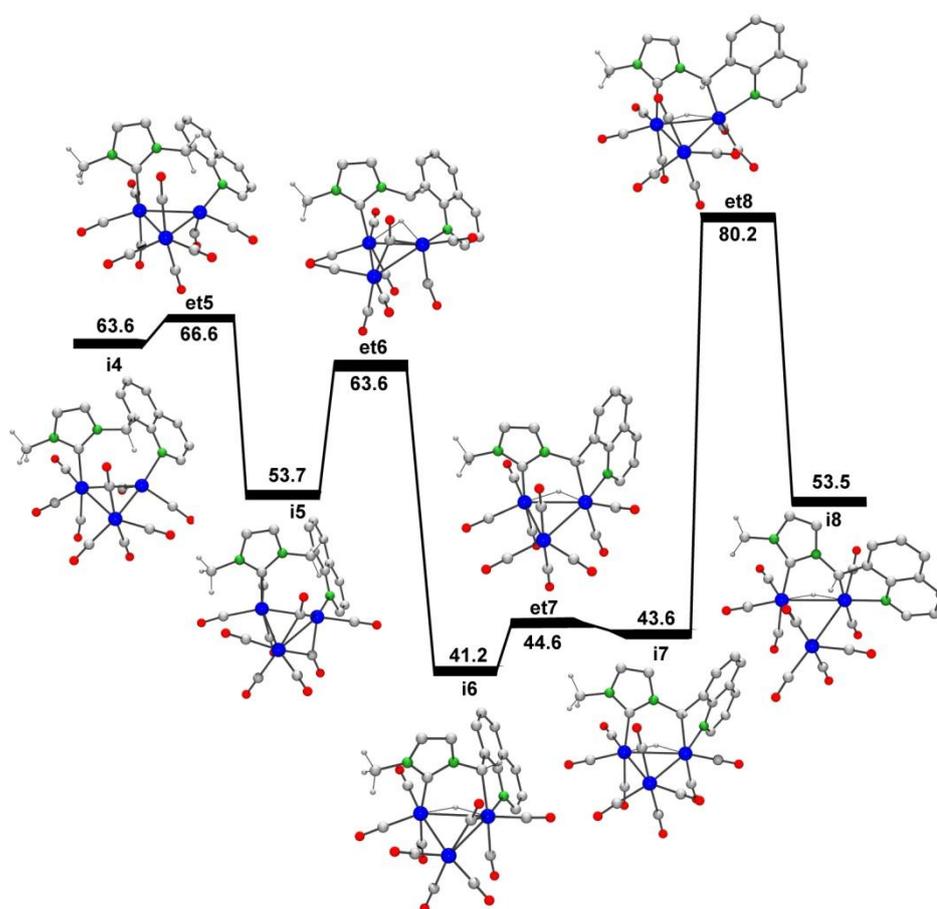


Figura 2.17a. Perfil energético (kcal mol^{-1}) de la transformación de **13** en **14**

La reacción comienza con una descarbonilación que genera un intermedio insaturado de 46 electrones, **i1** (Figura 2.17a). El grupo quinolina se reubica en el espacio, acercándose a uno de los átomos metálicos (**i3**). En el paso siguiente ocurren tres procesos concertadamente: pérdida de un ligando CO, el grupo CNH cambia de posición ecuatorial a axial y el grupo quinolina se coordina en posición ecuatorial en el átomo de rutenio que sufrió la pérdida de CO (**i4**). El número de electrones de los clústeres **i1** a **i4** se mantiene constante, siendo todos ellos insaturados (46 electrones).

Después de la segunda descarbonilación y de la formación de un intermedio agóstico (**i5**) (Figura 2.17b), ocurre una adición oxidante del enlace C–H del metileno que se encuentra más próximo a los átomos metálicos, generando el intermedio de 48 electrones **i6**. El paso determinante de la velocidad global es la formación del intermedio **i8**, en el que el grupo quinolina que se encuentra *cis* al hidruro puente en **i7** se dispone *trans* a este hidruro en **i8**. Esto implica una reorganización del grupo quinolina y de los carbonilos unidos al mismo átomo de rutenio. La barrera energética de este paso es 36.6 kcal mol⁻¹, compatible con las condiciones experimentales utilizadas.

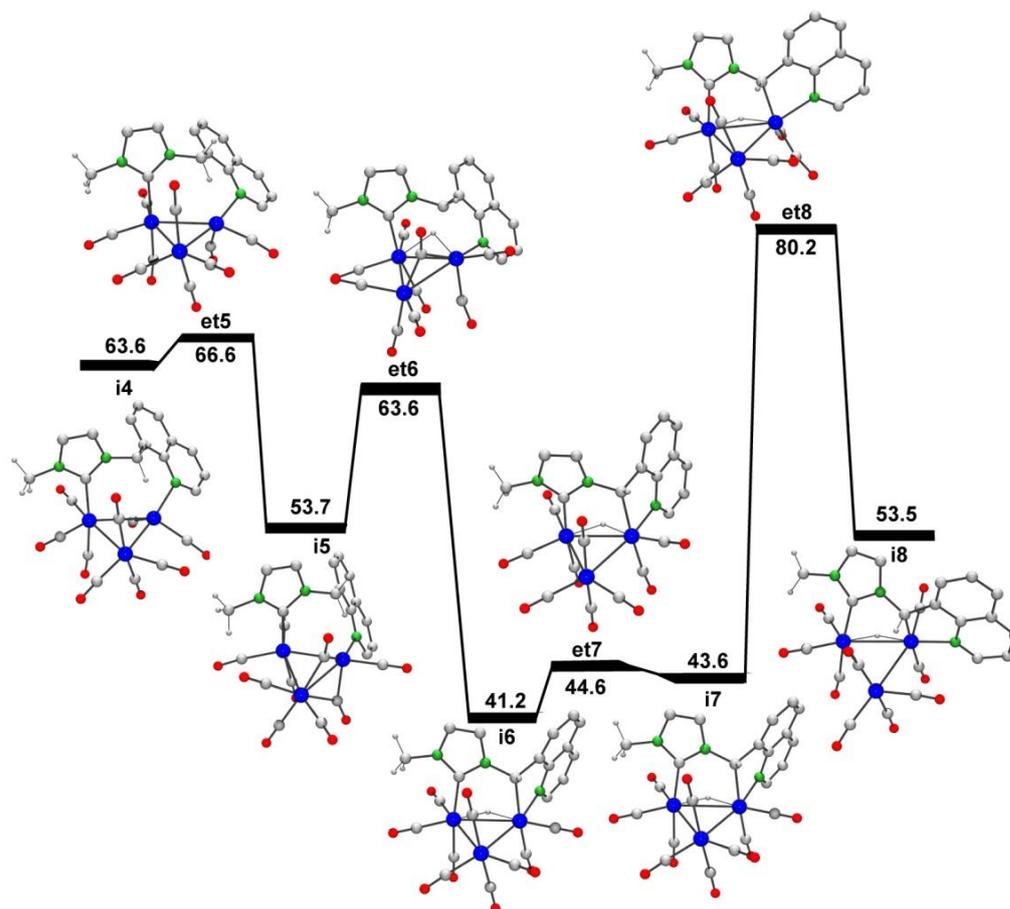


Figura 2.17b. Perfil energético (kcal mol⁻¹) de la transformación de 13 en 14

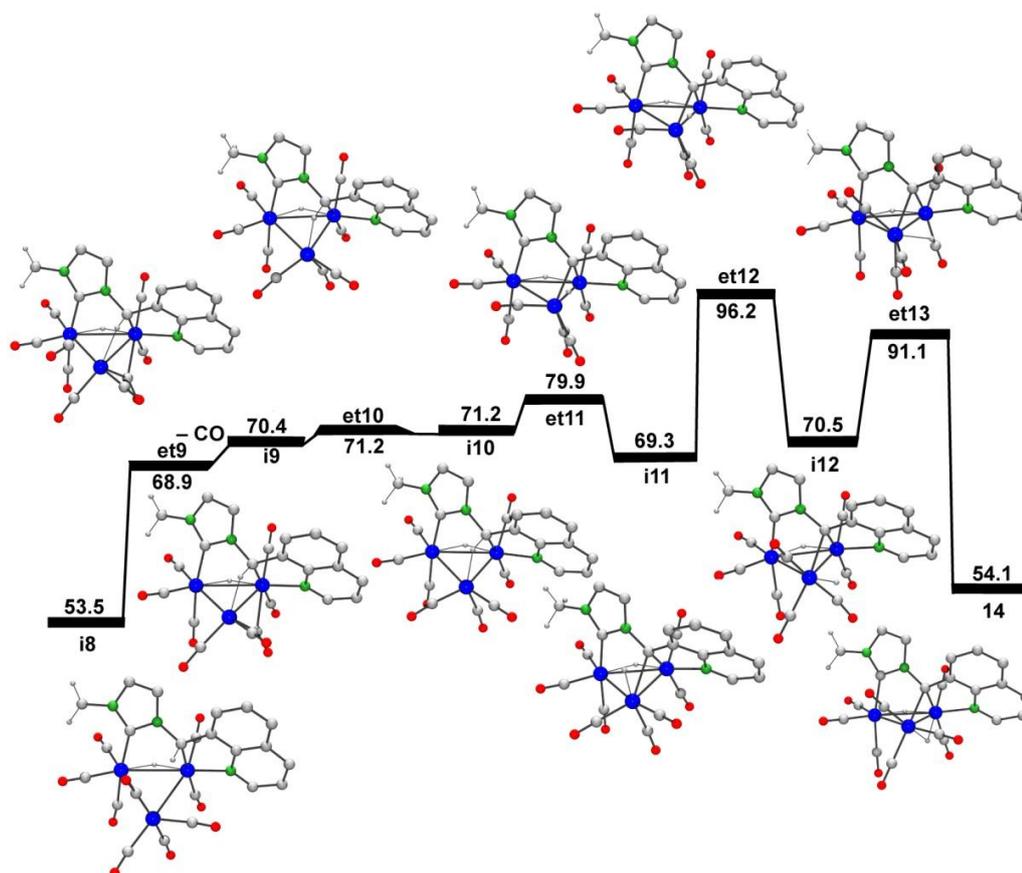


Figura 2.17c. Perfil energético (kcal mol^{-1}) de la transformación de 13 en 14

En **i8**, el enlace C–H presente en el espaciador interactúa con un átomo metálico, favoreciendo una tercera descarbonilación, con la consecuente formación de un intermedio insaturado de 46 electrones (**i9**). El intermedio saturado **i11** es el producto de la adición oxidante del enlace C–H del ligando QuiCHImMe del

intermedio **i9** (Figura 2.17c). El compuesto **14** se forma tras tres etapas de reorganización de ligandos.

Al igual que en caso de la conversión de **5** en **7**, el paso determinante de la velocidad está relacionado con el carácter bidentado del ligando y no con una pérdida de CO. La disposición espacial del ligando QuiCH₂ImMe en **15** favorece la interacción de los hidrógenos del fragmento metileno, siendo estos los involucrados en los procesos de adición oxidante.

2.3 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH–CNH

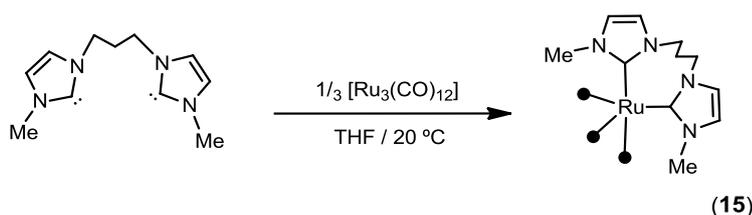
Después de estudiar sistemas en los que el CNH está funcionalizado con grupos fosfina y con grupos derivados de la piridina, nos resultó atractiva la idea de estudiar sistemas bidentados con dos grupos CNHs. La química de coordinación y las propiedades catalíticas de compuestos mononucleares que contienen ligandos poli-CNH han sido ampliamente estudiadas;^{4,25a,25f} sin embargo, no existen precedentes bibliográficos en lo que respecta a la reactividad de clústeres de rutenio con este tipo de ligandos. Tampoco existen en la bibliografía ejemplos de clústeres del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CNH})_2(\text{CO})_{10}]$. En todos los casos, las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con más de un equivalente de CNH conducen a compuestos mononucleares.⁴¹

2.3.1 Reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$

Inicialmente decidimos emprender el estudio de ligandos bis(CNH) que poseen ambos grupos CNHs separados por una cadena alquílica, $\text{Melm}(\text{CH}_2)_n\text{ImMe}$, y comenzamos este estudio con un ligando que posee un fragmento etileno entre los dos CNHs. Sin embargo, las reacciones entre $\text{Melm}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, en diferentes proporciones y tiempos de reacción, produjeron mezclas de compuestos que no pudieron ser separados ni identificados. La transmetalación del ligando a partir de un precursor de Ag(I) tampoco ofreció resultados favorables.

A la vista de estos resultados, decidimos aumentar la longitud del espaciador entre los fragmentos CNHs, utilizando una cadena de tres átomos de carbono. El ligando $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$ se preparó, en todos los casos por desprotonación *in situ* de la sal de imidazolio correspondiente con una base fuerte.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con tres equivalentes de $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$ conduce al compuesto mononuclear $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (**15**) como único producto de reacción (Esquema 2.16).



Esquema 2.16

La estructura del compuesto **15** se determinó por DRX (Figura 18, Tabla 2.10). La molécula tiene geometría de btp y contiene un ligando $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$, con un grupo CNH en posición axial y el otro en posición ecuatorial. Las distancias $\text{C}_{\text{eq}}\text{-Ru}$ y $\text{C}_{\text{ax}}\text{-Ru}$ son comparables a las encontradas en los compuestos análogos $[\text{Ru}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_3]$, 2.177(2) y 2.153(2) Å, y $[\text{Ru}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2)_2(\text{CO})_3]$, 2.202(2) y 2.178(2) Å.⁴¹ Sin embargo, el ángulo definido por los dos átomos de carbono carbénicos y el centro metálico es significativamente mayor en el compuesto **15**, 97.5(4)°, que los medidos en los compuestos $[\text{Ru}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Im})_2(\text{CO})_3]$ y $[\text{Ru}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{ImMe}_2)_2(\text{CO})_3]$, 88.52(7)° y 87.55(8)°, respectivamente. La cadena alquílica que une ambos CNHs en **15** fuerza a que ambos grupos estén más separados que cuando los ligandos son monodentados, aumentando el ángulo entre ellos.

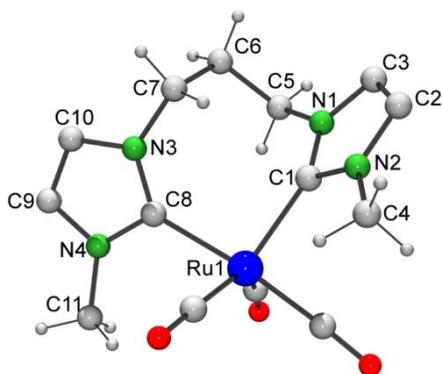


Figura 2.18. Estructura del compuesto **15**

Tabla 2.10. Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (°) de **15**.

C1–Ru1	2.19(1)	C8–N3	1.38(1)
C8–Ru1	2.16(1)	C11–N4	1.34(2)
C1–N2	1.40(1)	C–O (promedio)	1.16(1)
C1–N1	1.34(1)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.90(2)
C6–C7	1.53(2)	C1–Ru1–C8	97.5 (4)
C8–N4	1.37(1)		

La información obtenida de los espectros de IR y RMN en disolución está en concordancia con la estructura en estado sólido. En la Figura 2.19 se muestra la zona de estiramiento de los COs del espectro IR de **15**. Este se corresponde con una especie tricarbónica con geometría de bpt.

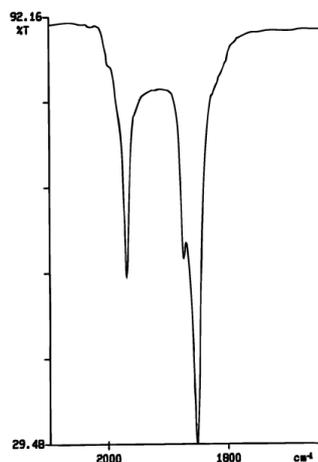


Figura 2.19. Zona de estiramiento de COs en el espectro IR del compuesto **15**

En el espectro de ^{13}C -RMN, la señal correspondiente a los átomos de carbono carbénicos, magnéticamente equivalentes, aparece a 188.5 ppm. La resonancia está a campo más bajo que las observadas en el caso de compuestos mononucleares derivados de CNH–fosfina, lo que es congruente con el carácter más básico del ligando bis(CNH). Como mostramos anteriormente, la estructura de este compuesto es similar a la de compuestos de fórmula general $[\text{Ru}(\text{CNH})_2(\text{CO})_3]$.⁴¹ Sin embargo, cuando los CNHs son unidades independientes, estos se ubican *cis* o *trans*, dependiendo de los sustituyentes en el anillo imidazólico. El compuesto **15** es estructuralmente análogo a los compuestos **2** y **6**.

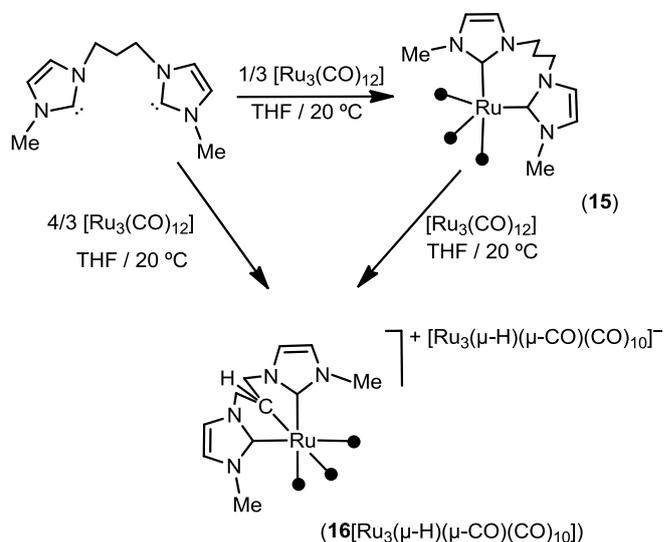
La estructura en estado sólido de **15** confirma la estructura propuesta para **6** y aporta evidencia experimental acerca de la estructura calculada para el compuesto **2**. En el caso del compuesto **15**, y de todos los compuestos mononucleares presentados en este trabajo, los ligandos no carbonílicos se disponen en *cis*. La posición relativa

entre ambos, está determinada, en todos los casos, por la naturaleza bidentada del ligando.

No se han podido aislar compuestos de mayor nuclearidad, aún cuando se utilizaron diferentes proporciones de ligando y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. En $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$, el espaciador que separa ambos fragmentos CNHs es sumamente flexible y favorece la coordinación quelato frente a la puente. Sumado a esto, la gran capacidad σ -dadora de los CNHs induce la formación de compuestos mononucleares por ruptura de los enlaces Ru–Ru presentes en el clúster precursor.

El compuesto **15** presenta una alta estabilidad térmica ya que no se observa degradación del mismo cuando se calienta a 70 °C por periodos largos de tiempo. Cuando se calienta a la temperatura de reflujo del tolueno se produce una mezcla de compuestos que no fue posible resolver. Al igual que ocurre en el caso del compuesto **2**, las reacciones de **15** con ácidos, alquinos, halógenos e hidrógeno producen mezclas que no pueden ser resueltas, bien por la inestabilidad de los productos, o porque se forman mezclas de isómeros que no fue posible separar.

Sin embargo, y en contra de lo esperado, el compuesto **15** reacciona a temperatura ambiente con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, generando la sal $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_3\text{-(MeImCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe)(CO)}_3)[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ (**16** $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$) (Esquema 2.17). Más aun, cuando se hace reaccionar $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$ con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en relación molar menor de tres, se obtiene **16** $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$. En este último caso, la formación del compuesto mononuclear **15** ocurre instantáneamente y, una vez formado, este reacciona con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ generando el catión **16**⁺ y el correspondiente anión trinuclear.



Esquema 2.17

La estructura de RX de $16[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$ se muestra en la Figura 2.20. El catión $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_3\text{-}(\text{MelmCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3)]^+$ está desordenado en dos posiciones, con ocupaciones respectivas del 52 y 48 %. Este desorden no permite una determinación precisa de sus parámetros geométricos pero permite asignar la conectividad entre los átomos. El compuesto consta de un anión $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]^-$ y un catión de rutenio(II) tricarbónico hexacoordinado que contiene un ligando $\text{MelmCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe}$. Este nuevo ligando resulta formalmente de la pérdida de un hidruro por parte del ligando $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$ del compuesto **15**. El ligando $\text{MelmCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe}$ se coordina al átomo de rutenio por los dos fragmentos CNHs y por el átomo de carbono del fragmento CH, resultando en una coordinación de tipo *fac*.

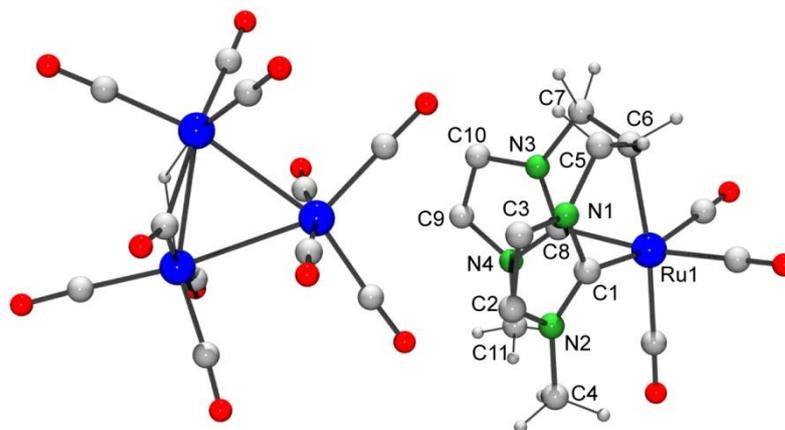


Figura 2.20. Estructura de $16[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]$.

Solo se muestra una de las dos ocupaciones encontradas en el cristal.

La información espectroscópica en solución está de acuerdo con la estructura determinada en estado sólido. El espectro IR contiene las bandas esperadas para $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}]^-$ ^{75,76} y las tres bandas correspondientes a una especie mononuclear *fac*-tricarbónica de Ru(II). La espectroscopía de masas (+)FAB muestra el ion molecular correspondiente al catión **16**⁺ y las señales correspondientes a las pérdidas de tres ligandos COs. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C muestran todas las señales esperadas para el ligando MeImCH₂CHCH₂ImMe, además de la señal del ligando hidruro del anión a -12.65 ppm.⁷⁵ En la Figura 2.21 se muestran los espectros ¹³C-DEPT de los compuestos **15** y **16**[$\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}$]. Comparando ambos espectros, resulta evidente que mientras en el compuesto **15** se encuentra el fragmento propilo del ligando intacto, en el espectro del compuesto **16**[$\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{10}$] se observa una señal correspondiente al fragmento CH del CH₂CHCH₂ y la señal correspondiente a los grupos N-CH₂ del espaciador.

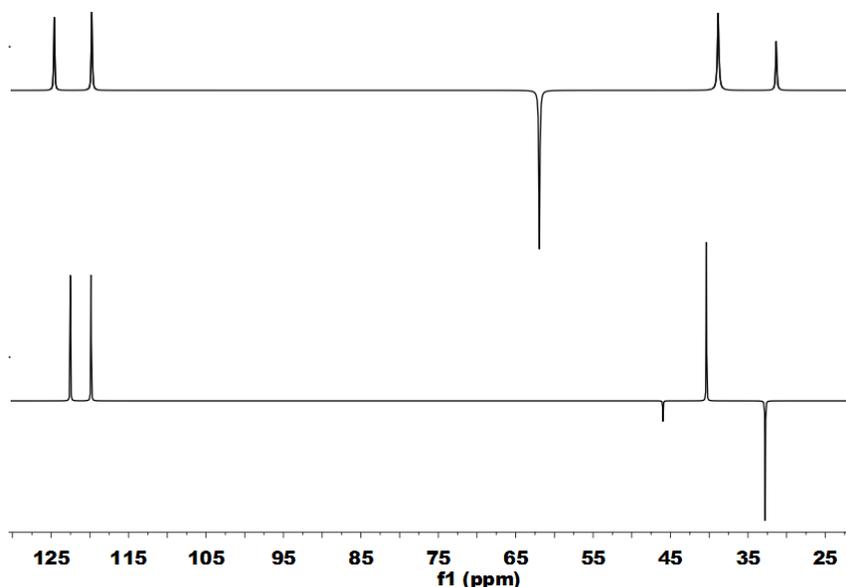


Figura 2.21. Espectros ^{13}C -DEPT de los compuestos **15** (abajo) y **16** (arriba)

También se estudió la reacción del compuesto **15** con otro abstractor de hidruros, el $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$. El seguimiento por espectroscopía IR de la reacción de $[\text{Ru}(\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ con un equivalente de $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ revela la formación del catión $[\text{Ru}(\kappa^3\text{C}_3\text{-MelmCH}_2\text{CHCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]^+$ pero no fue posible aislar **16**⁺ como sal de hexafluorofosfato en forma pura.

2.3.2 Reactividad de $[\text{Ru}(\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ con MeOTf y Mel

Como se expuso anteriormente, el compuesto **15** no presenta ninguna selectividad al reaccionar con ácidos, alquinos, halógenos e hidrógeno. Sin embargo, las reacciones con los electrófilos Mel o MeOTf son selectivas, siendo los productos obtenidos dependientes del anión empleado.

La reacción de **15** con un equivalente de MeOTf produce, instantáneamente, la sal $[\text{RuMe}(\kappa^2\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3][\text{OTf}]$ (**17[OTf]**) (Esquema 2.18).

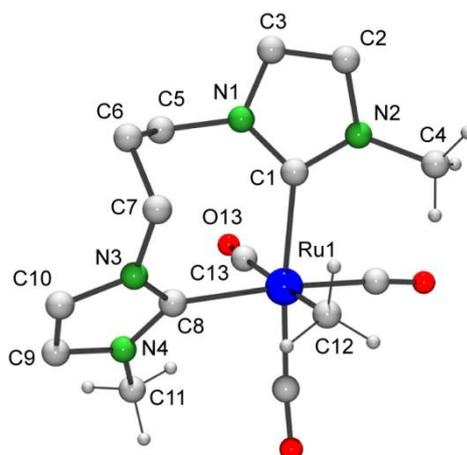
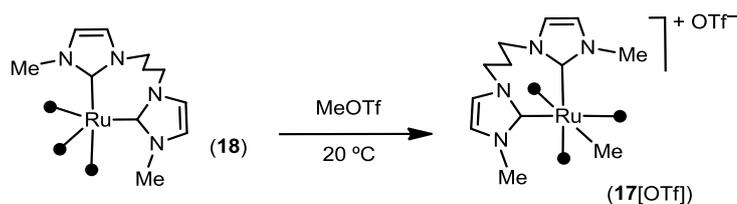


Figura 2.22. Estructura del catión de 17[OTf]

La estructura de **17[OTf]** se determinó por DRX de monocristal (Figura 2.22, Tabla 2.11). El centro metálico posee un entorno de coordinación octaédrico en el que los tres COs se encuentran en disposición *fac*. Los espectros de IR y RMN en

disolución están de acuerdo con la estructura en estado sólido. El espectro IR de **17**[OTf] presenta tres bandas en la zona comprendida entre 2093 y 1984 cm^{-1} , compatible con la presencia de una especie *fac* tricarbonílica. Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C contienen todas las señales del ligando $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$, además de las señales esperadas para un grupo metilo unido al átomo metálico, 0.06 y -15.4 ppm, respectivamente.

Tabla 2.11. Selección de distancias interatómicas (Å) del catión de **17**[OTf]

C1–Ru1	2.143(3)	C6–C7	1.511(5)0
C8–Ru1	2.160(3)	C8–N4	1.352(4)
C1–N2	1.365(4)	C8–N3	1.357(4)
C1–N1	1.361(4)	C9–C10	1.342(5)
C2–C3	1.331(5)	C9–N4	1.382(4)
C2–N2	1.382(5)	C10–N3	1.383(4)
C3–N1	1.390(4)	C11–N4	1.469(4)
C4–N2	1.382(5)	C12–Ru1	2.14(2)
C5–N1	1.463(4)	C13–Ru1	2.00(4)
C5–C6	1.517(5)	C13–O13	1.09(3)

El mecanismo del proceso que conduce a **17**[OTf] se estudió por cálculos DFT (Figura 2.23). La reacción progresa *vía* sustitución nucleofílica de orden dos. El centro metálico, rico en electrones debido a la gran capacidad σ -dadora de los grupos CNHs, ataca nucleofílicamente al carbono del grupo del metilo del MeOTf. La ruptura del enlace C–O del MeOTf ocurre concertadamente con la formación del metilcomplejo, con una barrera de activación de 19.5 kcal mol^{-1} , la cual es fácilmente alcanzada a temperatura ambiente, lo que es compatible con las condiciones experimentales utilizadas.

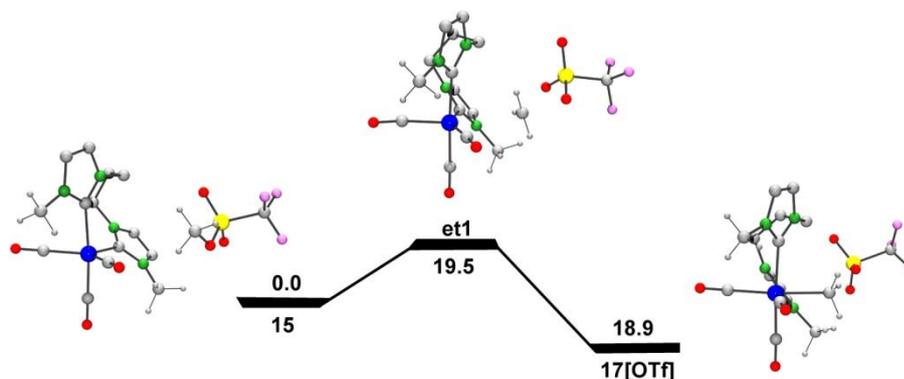
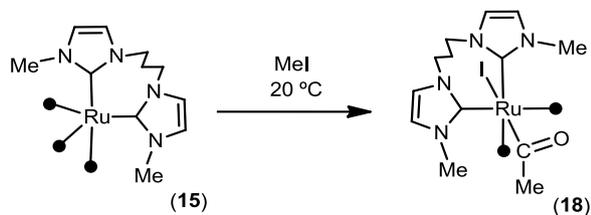


Figura 2.23. Perfil energético (kcal mol^{-1}) para la transformación de **15** en **17[OTf]**

Para continuar con el estudio de la reactividad de **15** con electrófilos elegimos el MeI, el cual es capaz de aportar al medio de reacción un anión coordinante. La reacción del compuesto **15** con un equivalente de MeI genera el compuesto neutro $[\text{Ru}(\text{COMe})(\kappa^2\text{C}_2\text{-MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_2]$ (**18**) (Esquema 2.19).



Esquema 2.19

La estructura en estado sólido de **18** se determinó por DRX (Figura 2.24, Tabla 2.12). El compuesto tiene coordinación octaédrica con un ligando acetilo y un

ioduro en disposición relativa *trans*, mientras que los dos grupos CNHs y los dos ligandos carbonilos ocupan posiciones relativas *cis*. Como puede observarse en la Figura 2.24, el grupo acetilo se dispone de tal manera que minimiza las repulsiones con los otros sustituyentes N–Me del ligando bis(CNH). Su espectro IR muestra dos bandas intensas a 2017 y 1952 cm^{-1} y la señal característica del grupo acetilo a 1624 cm^{-1} . En los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se observan todas las señales correspondientes al ligando $\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$, además de las correspondientes al grupo acetilo.

Tabla 2.12. Selección de distancias interatómicas (Å) de **18**.

C1–Ru1	2.160(4)	C8–N3	1.361(6)
C8–Ru1	2.176(4)	C9–C10	1.342(7)
C1–N2	1.373(6)	C9–N4	1.374(6)
C1–N1	1.357(6)	C10–N3	1.378(6)
C2–C3	1.346(7)	C11–N4	1.470(6)
C2–N2	1.372(6)	C13–Ru1	2.059(4)
C3–N1	1.382(6)	C12–C13	1.522(7)
C4–N2	1.463(6)	C13–O13	1.200(7)
C5–N1	1.471(6)	I1–Ru1	2.8957(4)
C5–C6	1.510(7)	C–O (promedio)	1.143(1)
C6–C7	1.533(7)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.901(2)
C8–N4	1.358(6)		

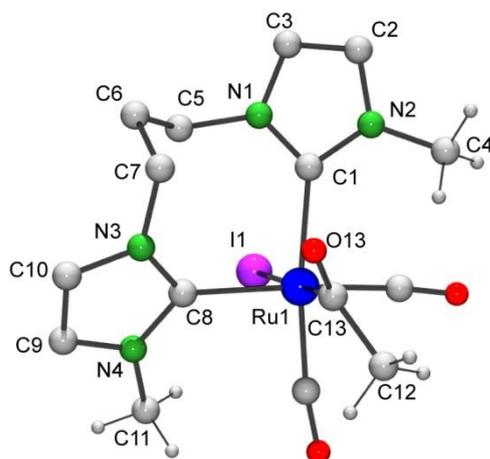
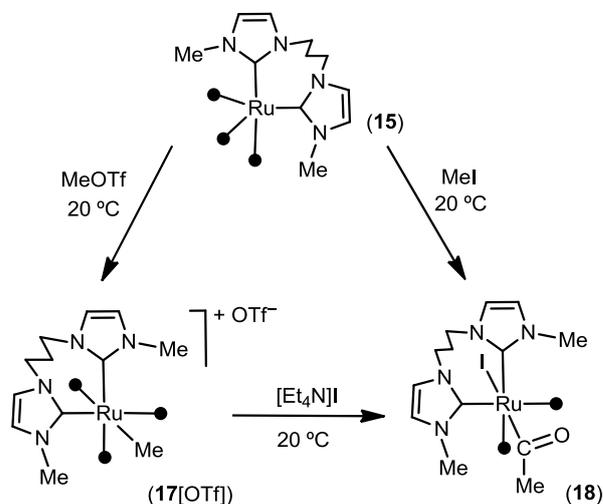


Figura 2.24. Estructura de 18

Con el fin de elucidar el mecanismo por el cual se forma **18**, llevamos a cabo la reacción del compuesto **17**[OTf] con un equivalente de [Et₄N]I, la cual produce, instantáneamente, el compuesto **18** (Esquema 2.20). La formación cuantitativa del compuesto **18** en estas condiciones apoya de idea de que la síntesis de este compuesto por reacción de **15** con MeI involucra a **17**⁺ como intermedio y este genera el ligando acetilo por inserción migratoria de CO sobre el grupo metilo coordinado al centro metálico, estando esta inserción favorecida por la entrada a la esfera de coordinación del ion yoduro .



Con el fin de obtener información mecanística más completa se calculó el mecanismo de formación de **18** a partir de **15** y MeI. El perfil energético se muestra en la Figura 2.25.

La reacción comienza con el ataque nucleofílico del centro metálico al átomo de carbono del MeI. Concertadamente, se produce la ruptura del enlace Me-I, generando el intermedio **i1** (Figura 2.25). Este intermedio de reacción tiene el grupo metilo unido al metal. Estructuralmente es similar al catión **17⁺**. Este es el paso determinante de la velocidad del proceso global, con una energía de activación muy baja, 11.9 kcal mol⁻¹. Hasta el momento, no fue posible calcular la energía del estado de transición involucrado en la conversión de **i1** a **i2**, que son pares iónicos que solo se diferencian en la posición del anión yoduro respecto al catión. Además, este paso elemental solo tiene sentido en fase gaseosa donde las especies involucradas son los pares iónicos que se muestran. En disolución, los iones están solvatados e **i1** e **i2** han

de ser la misma especie. Una vez formado el metilcomplejo, se produce la inserción migratoria del CO al grupo Me, *trans* a uno de los grupos CNHs, generando el intermedio **i3** (Figura 2.25), que tiene una vacante de coordinación generada durante la inserción migratoria. Finalmente se produce la coordinación del yoduro, en la posición *trans* al grupo acetilo, dando lugar a **18**.

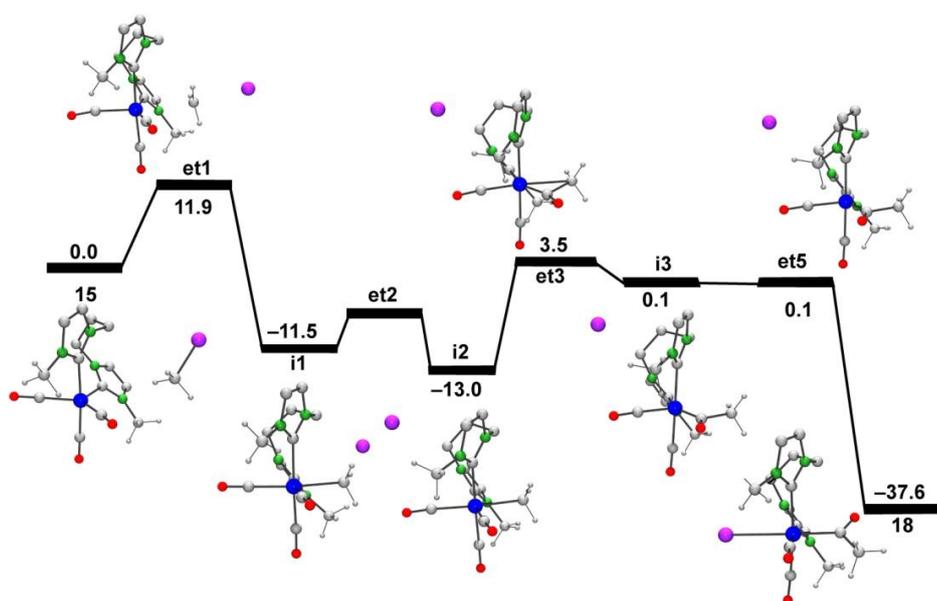


Figura 2.25. Perfil de energía (kcal mol⁻¹) de la transformación de **15** en **18**

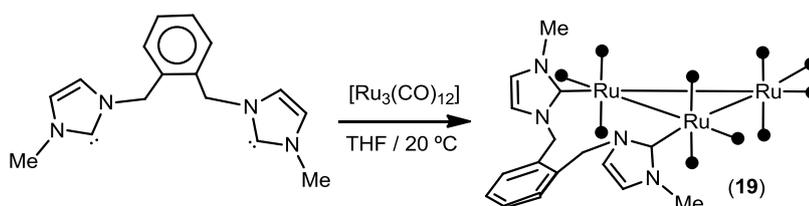
Mecanísticamente, las reacciones de formación de **17**[OTf] y **18** a partir del compuesto **15** y el respectivo electrófilo son similares. Ambas proceden a través de un mecanismo S_N2 que genera el metilcomplejo. Cuando hay yoduro en el medio de reacción se favorece la inserción migratoria de un CO en el enlace Ru–Me, generando el acetilo. Este tipo de reactividad es poco común en compuestos de

Ru(0),⁷⁷ y no tiene precedentes cuando hay CNHs en la esfera de coordinación del metal.

2.3.3 Reactividad de $[Ru_3(CO)_{12}]$ con $MeImCH_2C_6H_4CH_2ImMe$

Tal como se explicó en el apartado anterior, cuando los CNHs están separados por un grupo propilo la flexibilidad del ligando favorece la coordinación quelato frente a la puente y no es posible aislar compuestos de nuclearidad superior a uno. Por ello, nos planteamos aumentar la rigidez del ligando bis(CNH) sin modificar sus propiedades electrónicas. Seleccionamos el $MeImCH_2C_6H_4CH_2ImMe$, que posee los dos grupos CNHs separados por un fragmento $CH_2C_6H_4CH_2$, es decir los dos anillos imidazólicos están separados por una cadena de cuatro átomos de carbono, con mayor rigidez que la de una cadena alquílica, debido a la presencia del anillo bencénico.

La reacción de $[Ru_3(CO)_{12}]$ con un equivalente $MeImCH_2C_6H_4CH_2ImMe$ (generado *in situ* por desprotonación de $[MeImCH_2C_6H_4CH_2ImHMe]Br_2$ con $K[N(SiMe_3)_2]$) produce el clúster trinuclear $[Ru_3(\mu-\kappa^2-C_2-MeImCH_2C_6H_4CH_2ImMe)(CO)_{10}]$ (**19**) (Esquema 2.21).



Esquema 2.21

La estructura del clúster **19** se determinó por DRX de monocristal. La unidad asimétrica está formada por dos moléculas independientes, una de las cuales una

está desordenada. Este desorden en la unidad asimétrica no permite asignar parámetros geométricos con precisión. Sin embargo, la conectividad atómica del compuesto pudo determinarse inequívocamente (Figura 2.26). El ligando ocupa dos posiciones ecuatoriales, actuando de puente entre dos átomos de rutenio. Los anillos imidazólicos presentan un ángulo cercano a 45° respecto del plano definido por los tres átomos metálicos, minimizando así las repulsiones con los carbonilos adyacentes. La molécula contiene un eje de simetría C_2 , haciendo que ambos fragmentos del ligando sean equivalentes.

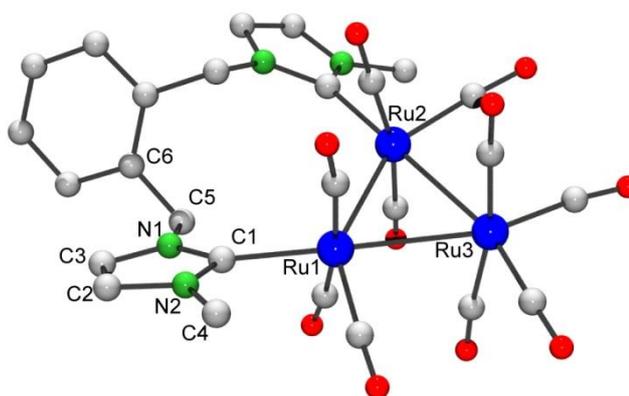
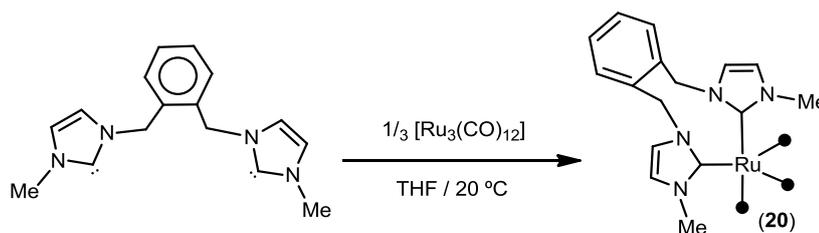


Figura 2.26. Estructura del compuesto 19

La información obtenida de los espectros IR y RMN está en concordancia con la estructura en estado sólido. La zona de tensión de carbonilos en el espectro IR contiene solamente señales que corresponden a carbonilos terminales. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran todas las señales esperadas para el ligando $\text{MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$. La señales de los dos átomos de carbono carbénicos aparecen a 174.5 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C , similares a las observadas en los espectros de los compuestos **1** y **5**.

El compuesto **19** es el primer ejemplo de un clúster trinuclear con un ligando bis(CNH). La presencia de dos grupos CNHs, fuertemente σ -dadores, podría provocar la ruptura del enlace Ru–Ru, al igual que lo que ocurre con el ligando $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$. Sin embargo, la rigidez del ligando permite que se mantenga la trinuclearidad en el producto en las condiciones experimentales utilizadas.

La reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con tres equivalentes de $\text{MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ (generado *in situ* por desprotonación de $[\text{MeHImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}_2$ con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) produce el compuesto mononuclear $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}_2\text{-MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (**20**) (Esquema 2.22).



Esquema 2.22

En la Figura 2.27 se muestra la zona de estiramiento de CO del espectro IR de **20**. El patrón de bandas es similar al de los compuestos **2**, **6** y **15**, lo que avala la geometría de bpt propuesta.

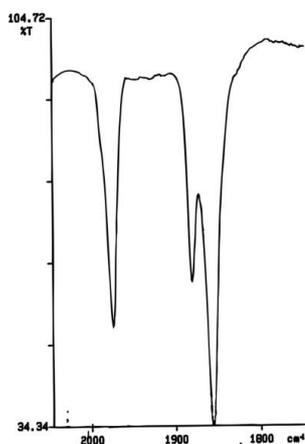


Figura 2.27 Zona de estiramiento de COs en el espectro IR del compuesto **20**

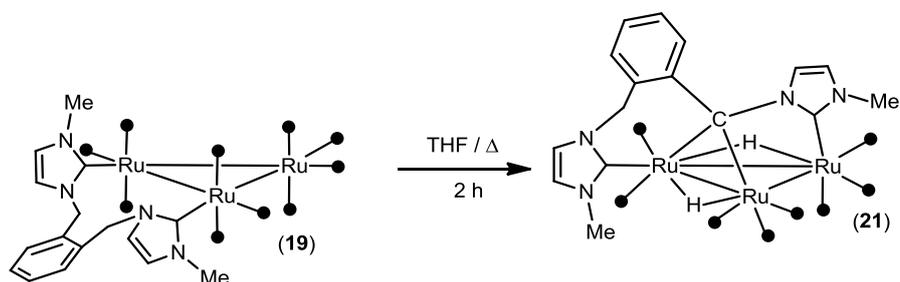
Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de **20** muestran todas las señales esperadas para el ligando $\text{MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$. Las señales de los carbonos carbénicos aparecen a 188.3 ppm en el espectro de ^{13}C -RMN, similar a lo observado en el compuesto **15**, donde también existen dos grupos CNHs en la esfera de coordinación. La basicidad del ligando $\text{MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ es comparable a la de $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$, sin embargo, la rigidez del fragmento $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ permite la obtención de compuestos trinucleares en las condiciones experimentales adecuadas. Sin embargo, cuando la relación molar entre los reactivos es mayor que uno, se forman compuestos mononucleares.

2.3.4 Termólisis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C}_2\text{-MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$

Los resultados expuestos anteriormente muestran que los clústeres que contienen ligandos CNHs funcionalizados con fosfinas y piridinas presentan distintas estabilidades térmicas. Además, pueden sufrir activación de enlaces C–H tanto sobre

el sustituyente interno como sobre el externo del CNH o en el anillo piridínico, dependiendo de la naturaleza del ligando. Con fines comparativos, estudiamos el comportamiento del compuesto **19** cuando es sometido a calentamiento en condiciones térmicas moderadas.

El calentamiento de una disolución **19** a reflujo en THF conduce al derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^3\text{C}_3\text{-MelmCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_8]$ (**21**) (Esquema 2.23).



Esquema 2.23

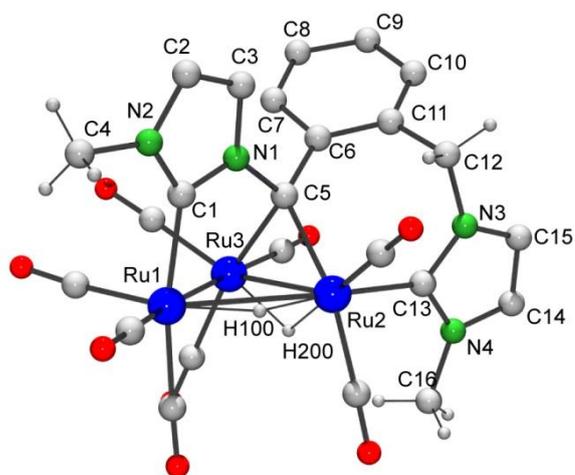


Figura 2.28. Estructura molecular del compuesto **21**

Tabla 2.13. Selección de distancias interatómicas (Å) en **21**.

Ru1–Ru2	3.034(7)	C4–N2	1.464(5)
Ru1–Ru3	2.824(1)	C5–C6	1.523(5)
Ru2–Ru3	2.792(1)	C5–N1	1.485(5)
C1–Ru1	2.063(4)	C5–Ru2	2.176(4)
C1–N2	1.363(5)	C5–Ru3	2.181(4)
C1–N1	1.354(5)	C13–Ru2	2.063(4)
C2–C3	1.347(6)	C–O (promedio)	1.14(2)
C2–N2	1.386(6)	C _(CO) –Ru (promedio)	1.92(2)

La estructura en estado sólido de **21** se determinó por DRX (Figura 2.28, Tabla 2.13). El ligando MeImCC₆H₄CH₂ImMe se coordina a los tres átomos de rutenio por los grupos CNHs y por el átomo de C que une los fragmentos CNH y C₆H₄CH₂CNH. Dos de las aristas del triángulo de rutenio contienen hidruros puentes, consecuencia de la activación de los enlaces C–H del fragmento metileno del ligando MeImCH₂C₆H₄CH₂ImMe. Las distancias Ru–Ru y Ru–C_{carbénico} son comparables a las encontradas en **7**. Uno de los CNHs se ubica en posición axial, mientras que el otro lo hace en posición ecuatorial. La estructura del clúster se completa con ocho carbonilos terminales.

El espectro IR de **21** es compatible con la presencia de carbonilos terminales y el espectro de RMN de ¹H muestra, además de las señales del fragmento MeImCC₆H₄CH₂ImMe, dos señales de hidruros puentes a –11.73 y –16.94 ppm. Las señales de los carbonos carbénicos aparecen a 170.8 y 169.1 ppm en el espectro de RMN de ¹³C. En la Figura 2.29 se muestran los espectros de ¹³C–DEPT de los compuestos **19** y **21**. Como puede observarse, después del tratamiento térmico de **19** hay pérdida de simetría lo que está de acuerdo con la estructura en estado sólido.

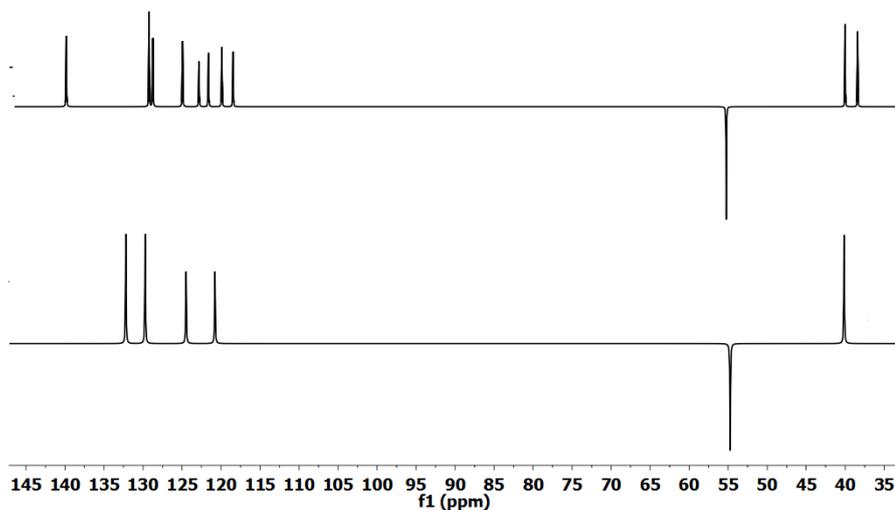


Figura 2.29. Espectros ^{13}C -DEPT de los compuestos **19** (abajo) y **21** (arriba)

El clúster contiene un ligando $\text{MeImCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$, producto de la adición oxidante de los dos enlaces C–H de un grupo metileno que separa un anillo imidazólico del fragmento $\text{C}_6\text{H}_4\text{ICH}_2\text{mMe}$ en el compuesto **19**. Estructuralmente, este compuesto es análogo al compuesto **7** ya que la doble metalación ocurre en uno de los grupos metileno de **19** y no sobre un grupo N–Me. Uno de los CNH cambia de posición de coordinación de ecuatorial a axial, dejando los hidrógenos metilénicos cerca de los átomos metálicos.

2.4 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con CNHs funcionalizados con otros grupos coordinables

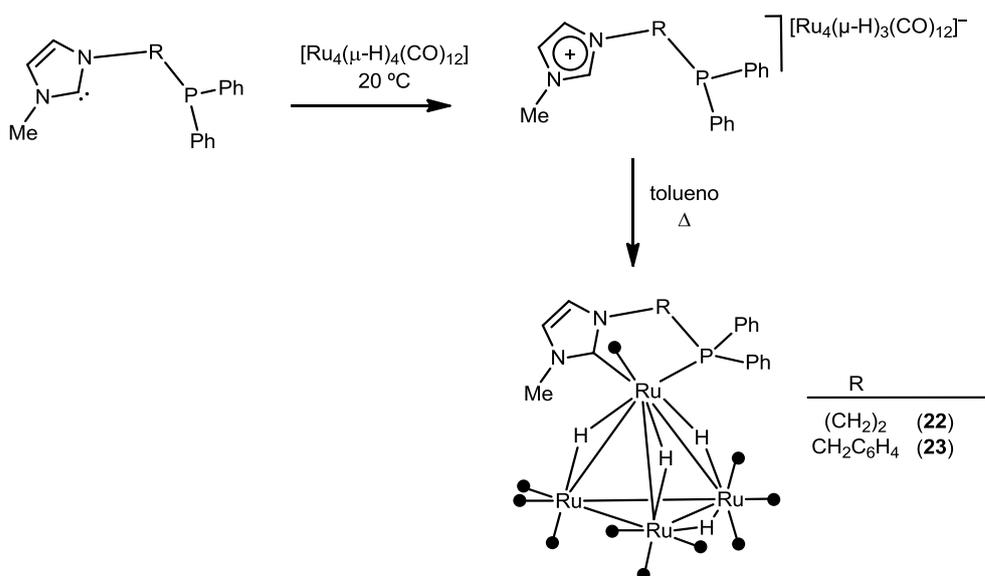
En los capítulos anteriores hemos descrito la reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos CNHs funcionalizados con grupos coordinables de distinta naturaleza química y todos ellos han mostrado diferente reactividad, dando lugar a interesantes resultados. Por ello, decidimos extender el estudio a sistemas en los cuales el clúster precursor es tetranuclear.

Cuando comenzamos el trabajo experimental que dio lugar a esta tesis, no había en la bibliografía ningún estudio sobre reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con CNHs funcionalizados. Los únicos trabajos realizados hasta ese momento correspondían a compuestos con fórmula general $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12-n}\text{L}_n]$ (L = CNH monodentado) fosfina).^{54,55}

2.4.1 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH-fosfina

Con el fin de estudiar la reactividad de ligandos CNH-fosfina utilizamos los ligandos $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ y $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$. En ambos casos, el CNH se genera por desprotonación con una base fuerte. La primera aproximación sintética fue la reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con un equivalente del ligando a temperatura ambiente. Sin embargo, en ambos casos, el producto obtenido fue la sal del imidazolio correspondiente acompañada por el anión tetranuclear $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$ (Esquema 2.24). Por lo tanto, los carbenos libres se comportan como bases, capaces de desprotonar el cluster $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$, en lugar de producir la sustitución de CO. La reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con bases no coordinables fue estudiada previamente y está en acuerdo con nuestras observaciones experimentales.^{78,79} Cuando las sales de imidazolio formadas se calientan a la temperatura de reflujo del

tolueno se producen los respectivos clústeres tetranucleares disustituidos, $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{-Ph}_2\text{PRImMe})(\text{CO})_{10}]$ ($\text{R} = (\text{CH}_2)_2$ (**22**), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**23**) (Esquema 2.24).



Esquema 2.24

Las estructuras de los compuestos **22** y **23** fueron determinadas por DRX (Figuras 2.30 y 2.31, Tabla 2.14). Ambos compuestos son isoestructurales y tienen un núcleo $\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4$ con simetría local C_s . El ligando quelato está unido al átomo de rutenio unido a tres hidruros. El fragmento fosfina se ubica sobre la cara de átomos de Ru que contiene tres ligandos hidruro, ($\text{Ru}1, \text{Ru}2, \text{Ru}3$), disponiéndose *trans* al hidruro restante. Los espectros IR presentan el mismo patrón de bandas. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran todas las señales esperadas para los ligandos bidentados utilizados. Ambas estructuras recuerdan a la del clúster $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{-P}_2\text{-dppe})(\text{CO})_{10}]$ ⁸⁰ y a otros compuestos que contienen ligandos similares.⁸¹

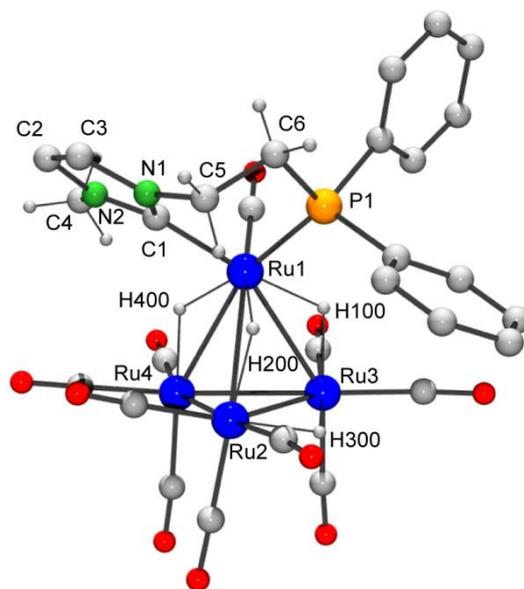


Figura 2.30. Estructura del compuesto 22

Tabla 2.14. Selección de distancias interatómicas (Å) de 22 y 23

	22	23
Ru1–Ru2	3.0099(5)	3.0432(4)
Ru1–Ru3	2.9734(5)	2.9834(4)
Ru1–Ru4	2.9911(5)	3.0102(4)
Ru2–Ru3	2.9627(5)	2.9429(4)
Ru2–Ru4	2.7979(6)	2.7845(4)
Ru3–Ru4	2.7796(6)	2.7877(4)
Ru1–C1	2.079(5)	2.079(3)
Ru1–P1	2.305(1)	2.3570(9)

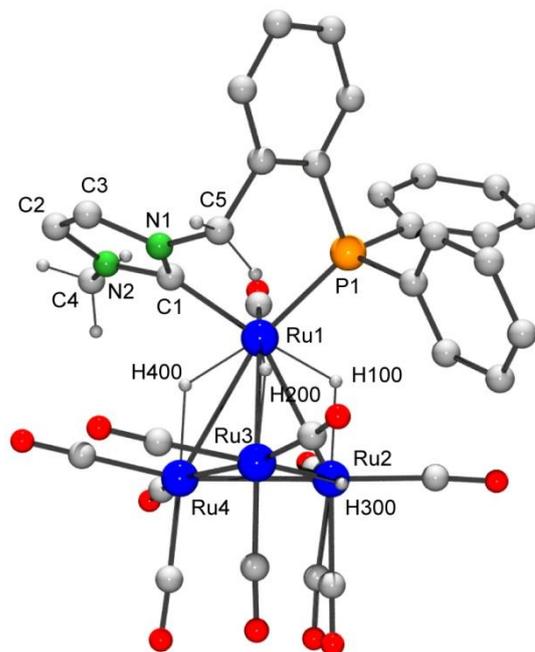


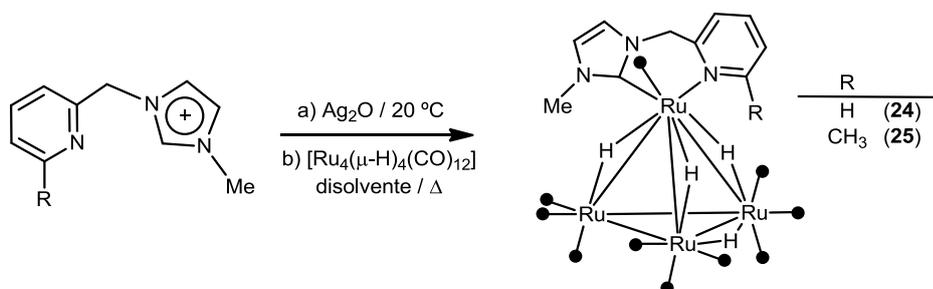
Figura 2.31 Estructura del compuesto 23

El carácter quelato del ligando en este tipo de compuestos es inusual, teniendo en cuenta la reactividad de los mismos con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y que la mayoría de los ligandos difosfina en compuestos del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{P-P})(\text{CO})_{10}]$, estudiados con anterioridad, se disponen puentes sobre una arista del tetraedro de rutenios.⁸²

Cálculos DFT para clústeres del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$ muestran que la estructura más estable es aquella en la cual el CNH sustituye un CO sobre el átomo de Ru que contiene mayor número de hidruros coordinados.⁵⁵ Esto, podría explicar la coordinación quelato de este tipo de ligandos en los derivados tetranucleares.

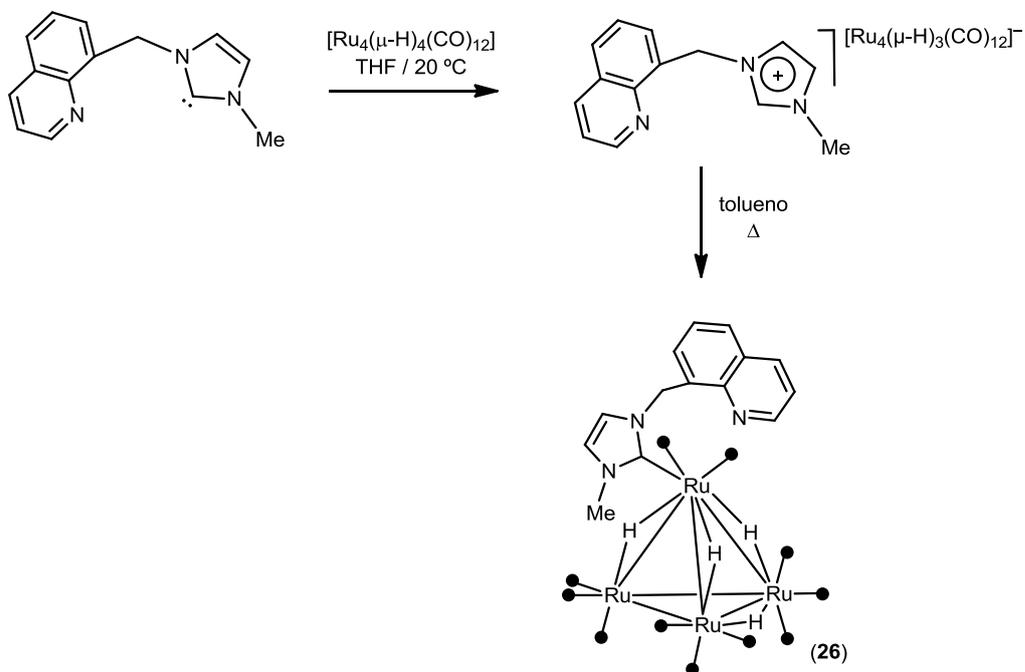
2.4.2 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH-piridina

Como se explicó anteriormente, las reacciones con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con este tipo de ligandos tienen bajos rendimientos debido a que la desprotonación con base fuerte es lenta y da lugar a reacciones secundarias. La transmetalación de estos ligandos a partir de complejos de Ag(I) ofrece buenos resultados y, por ello, se estudió la reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con los aductos $[\text{Ag}(\text{RpyCH}_2\text{ImMe})_2][\text{AgBr}_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$), preparados *in situ* a partir de las correspondientes sales de imidazolio y Ag_2O . Después de calentar en THF o tolueno, según el caso, se observa la formación de los derivados tetranucleares $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{-RpyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{12}]$ ($\text{R} = \text{H}$ (**22**), $\text{R} = \text{CH}_3$ (**23**); Esquema 2.25. La estructura de estos compuestos no pudo ser determinada por DRX, pero la información espectroscópica en solución y la extraída de la espectrometría de masas confirma que son isoestructurales con los derivados tetranucleares que contienen ligandos CNH-fosfina. En este caso, los ligandos también se disponen en forma quelato, coordinados al átomo de rutenio con mayor número de hidruros en su esfera de coordinación.



Esquema 2.25

La reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con $\text{QuinCH}_2\text{ImMe}$ (generado *in situ* a partir por desprotonación de $[\text{QuinCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) produce, al igual que en el caso de los ligandos CNH-fosfina, la sal de imidazolio del anión tetranuclear $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$. Sin embargo, tras calentarla en tolueno, no se obtiene el derivado disustituido, sino que se obtiene el compuesto monosustituido $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa\text{-C-QuinCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$ (**26**) (Esquema 2.26).



Esquema 2.26

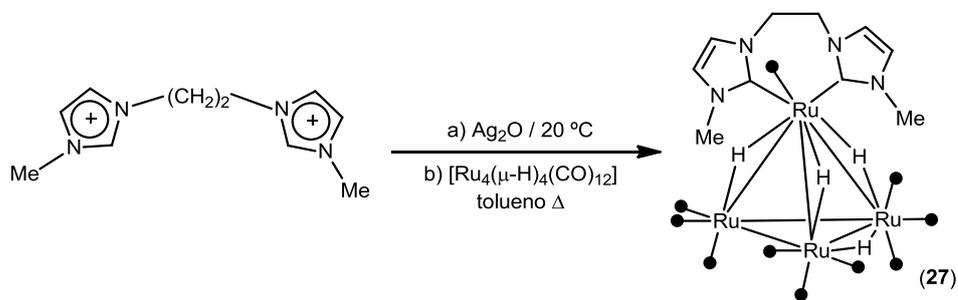
No se obtuvieron cristales de **26** aptos para una determinación estructural en estado sólido, pero la información extraída de las técnicas espectroscópicas y

analíticas está de acuerdo con la estructura propuesta. El espectro de masas (+)FAB muestra el pico correspondiente al ion molecular del compuesto y los correspondientes a 11 pérdidas de CO. El espectro IR está en concordancia con el observado en compuestos del tipo $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$.⁵⁵

Sin duda, la rigidez y la longitud del espaciador son responsables de que el ligando no se coordine quelato al átomo metálico. La obtención de este derivado monosustituido sugiere que la descarbonilación (mediada térmicamente), la transferencia de protón del catión imidazolio hacia el clúster aniónico y la coordinación del fragmento CNH ocurren independientemente de la coordinación del otro grupo coordinable presente en los ligandos bidentados utilizados en este trabajo.

2.4.3 Reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con ligandos de tipo CNH–CNH

Con fines comparativos, extendimos el estudio de reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ a ligandos bis(CNH). Para ello, seleccionamos los ligandos $\text{Melm}(\text{CH}_2)_n\text{ImMe}$ ($n = 2, 3$) y $\text{MelmCH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$. En todos los casos se probó la desprotonación de las sales de imidazolio con base fuerte y su posterior reacción con el clúster precursor, no obteniéndose resultados favorables. Sin embargo, la reacción entre $[\text{Ag}(\text{Melm}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})_2][\text{AgBr}]$ (generado *in situ* a partir de $[\text{MeHIm}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}]\text{Br}_2$ y Ag_2O) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ a la temperatura de reflujo del THF conduce al clúster tetranuclear disustituido $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (**27**) (Esquema 2.27).



Esquema 2.27

La estructura en estado sólido se determinó por DRX (Figura 2.32, Tabla 2.15). El clúster posee un ligando $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe}$ coordinado quelato al átomo de rutenio Ru1. Las distancias de enlace son similares a las encontradas en los compuestos **22** y **23**. La información extraída de técnicas espectroscópicas en solución está en completo acuerdo con la estructura en estado sólido.

Las reacciones de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con los ligandos $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$ y $\text{MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}$ producen mezclas de productos, las cuales no pudieron ser resueltas por métodos convencionales. Probablemente, la formación de compuestos en los cuales el ligando $\text{CNH}\text{-}\text{CNH}$ se coordina como quelato no está favorecida cuando el espaciador entre ambos fragmentos CNH es mayor de dos átomos de carbono.

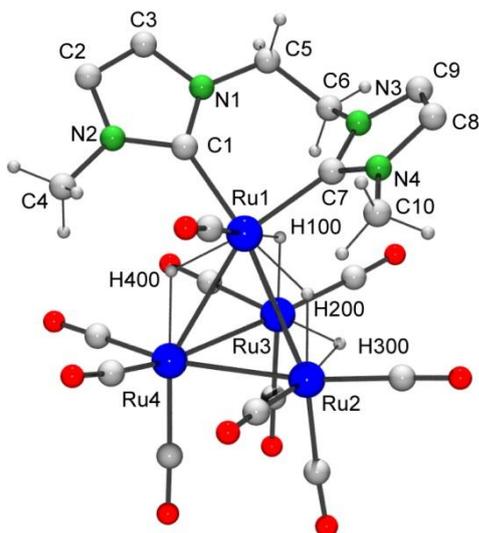


Figura 2.32 Estructura del compuesto 27

Tabla 2.15. Selección de distancias interatómicas (Å) de 27.

Ru1–Ru2	3.0116(7)	Ru2–Ru4	2.7944(8)
Ru1–Ru3	3.0631(8)	Ru3–Ru4	2.7882(8)
Ru1–Ru4	2.9748(8)	Ru1–C1	2.087(8)
Ru2–Ru3	2.9216(8)	Ru1–C7	2.050(8)

La reactividad de todos los ligandos estudiados con $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ difiere significativamente de su reactividad con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. A excepción del ligando CNH funcionalizado con un grupo quinolina, todos los ligandos estudiados producen clústeres tetranucleares disustituídos. Sin embargo, en ningún caso se observaron productos C-metalados, aun cuando las reacciones se llevan a cabo a alta temperatura. Las activaciones de enlaces C–H que ocurren en clústeres disustituídos derivados de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ tienen lugar cuando alguna parte del ligando bidentado

interactúa con los carbonilos vecinos dispuestos en posiciones axiales. Esta interacción favorece la descarbonilación del clúster y las posteriores adiciones oxidantes. En los clústeres tetranucleares derivados de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ los ligandos bidentados se ubican lejos de los carbonilos vecinos, por lo que la interacción entre estos y los COs vecinos es mínima.

3. Conclusiones

En este trabajo hemos sintetizado los primeros clústeres tri- y tetranucleares que contienen un ligando CNH funcionalizado con otro grupo coordinable. Además, hemos estudiado la estabilidad térmica de los clústeres obtenidos y la reactividad de algunos productos mononucleares frente a agentes de diversa naturaleza química. Haremos aquí una breve reseña de las conclusiones que se derivan.

- La alta basicidad de los CNHs favorece la descarbonilación y la consecuente coordinación del otro grupo coordinable del ligando bidentado. Los ligandos de tipo CNH-fosfina producen clústeres trinucleares disustituídos sin necesidad de calentamiento. Más aun, cuando se hace reaccionar $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con un CNH funcionalizado con un grupo piridina, la coordinación y la ortometalación del fragmento piridilo ocurren a temperatura ambiente. Los fragmentos CNHs hacen que la coordinación del otro grupo del ligando bidentado requiera condiciones mucho más suaves que las encontradas en la bibliografía.
- En condiciones experimentales adecuadas (exceso de ligando) se produce la ruptura homolítica de los enlaces Ru–Ru de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ cuando se utilizan ligandos CNHs funcionalizados con otro grupo CNH o con un grupo fosfina.
- En este trabajo se describe la síntesis del primer clúster trinuclear con un ligando bis(CNH), $\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{-C}_2\text{-MeImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}$. La disposición en el espacio del ligando, como consecuencia de su rigidez, hace que se mantenga la trinuclearidad, a pesar de la alta basicidad de los fragmentos CNHs. Por el contrario, cuando el ligando es sumamente flexible, como es el caso de $\text{MeIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe}$, solo se obtienen productos mononucleares. Es decir, el fragmento que une ambos grupos coordinables en el ligando determina la nuclearidad del producto.
- Los clústeres trinucleares mono- y disustituídos que se presentan en este trabajo tienen una fuerte tendencia a sufrir adiciones oxidantes intramoleculares debido a

la presencia de los CNHs. Como consecuencia de esto, hemos conseguido la activación de enlaces C(sp²)-H y C(sp³)-H en condiciones suaves o moderadas.

- El fragmento del ligando que sufre la ruptura de estos enlaces está determinado en gran medida por la rigidez de los ligandos utilizados. Cuando el ligando es flexible la metalación ocurre en los sustituyentes externos del anillo imidazólico. Por el contrario, cuando la rigidez del fragmento que separa ambos grupos coordinables es grande la metalación ocurre en el sustituyente interno.
- El compuesto mononuclear [Ru(κ²-C₂-MeIm(CH₂)₃ImMe)(CO)₃] (**15**) posee un comportamiento inusual. La gran densidad electrónica sobre el centro metálico hace que actúe como nucleófilo en reacciones de sustitución nucleofílica de segundo orden con MeI y el MeOTf.
- La reactividad de [Ru(κ²-C₂-MeIm(CH₂)₃ImMe)(CO)₃] con abstractores de hidruros es sin duda sorprendente. Al término de la escritura de este trabajo el mecanismo de las reacciones se encuentra todavía en estudio pero sin duda abrirá nuevas perspectivas a este tipo de compuestos.
- Todos los ligandos utilizados en esta memoria presentan diferencias en su reactividad con [Ru₃(CO)₁₂]. Sin embargo, no hay diferencias significativas cuando se los hace reaccionar con [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂]. A excepción del ligando QuinCH₂ImMe, todos producen clústeres tetranucleares disustituidos aún cuando son calentados a alta temperatura.
- En este trabajo hemos contribuido a ampliar el conocimiento sobre la síntesis y reactividad de clústeres carbonílicos de rutenio con CNHs como ligandos.

4. Parte Experimental

4.1 Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos

4.1.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT PARAGON 1000, utilizando celdas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Se barrió la zona comprendida entre 2200 y 1600 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la vibración de tensión del enlace CO. El error en la determinación de la posición de las absorciones es de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.2 Espectrometría de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se registraron a 293 K en espectrómetros BRUKER DPX-300, BRUKER AV-300, BRUKER AV-400 y BRUKER NAV-400. Se emplearon tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno. Como referencias, se emplearon: (a) para RMN de ^1H , la señal residual prótica del disolvente utilizado,⁸³ (b) para RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la propia del disolvente y (c) para RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la señal externa de H_3PO_4 85%. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm). Las constantes de acoplamiento entre los diferentes núcleos aparecen indicadas como *J* y sus valores vienen dados en hertzios.

4.1.3 Análisis elemental

Los análisis de C, H y N (%) se llevaron a cabo con un microanalizador PERKIN ELMER 2400.

4.1.4 Difracción de rayos X

La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos **1**, **3**[BF₄], **4**, **5**, **6**·0.5(C₆H₆), **7**·0.5(C₆H₁₄), **10**, **12**·0.5(C₇H₈), **14**, **15**·0.5(C₆H₆), **16**, **17**[OTf], **18**, **19**, **21**, **22**, **23** y **27** se realizó en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova, usando radiación de Cu(K_α) en todos los casos. En la mayoría de los casos, los datos fueron sometidos a una corrección de absorción utilizando XABS2.⁸⁴ Las estructuras se resolvieron utilizando el programa DIRDIF-96.⁸⁵ Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con el programa SHELXL-97.⁸⁶

Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente (con alguna excepción). Los hidrógenos no unidos a metales se fijaron sobre los átomos correspondientes. Las posiciones de los hidruros se obtuvieron de mapas de diferencia de densidad electrónica o se calcularon utilizando el programa XHYDEX.⁸⁷ Todos los hidrógenos se refinaron isotrópicamente.

Las estructuras fueron dibujadas mediante el paquete de programas PLATON.⁸⁸ El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento.⁸⁹

4.1.5 Espectrometría de masas

Los espectros de masas fueron realizados con un espectrómetro MAT95XP mediante la técnica de ionización por bombardeo de átomos rápidos (FAB), usando cesio como fuente y alcohol *meta*-nitrobencílico como matriz. Los datos mostrados se refieren al isotópomo más abundante del ión de mayor masa (generalmente, el ión molecular).

4.1.6 Cálculos DFT

Las geometrías optimizadas fueron calculadas utilizando cálculos DFT híbridos con el programa GAUSSIAN-03,⁹⁰ usando el funcional B3LYP.^{91,92} Para los átomos de rutenio, se utilizó la base LanL2DZ.⁹³ Para el resto de los átomos se utilizó la base 6-31G con polarización (d,p). Todas las energías son energías potenciales calculadas en fase gaseosa. Los intermedios y estados de transición de los cálculos mecanísticos se confirmaron por análisis de frecuencias. Las conexiones de los estados de transición con los intermedios correspondientes se verificaron mediante IRC.

4.2. Condiciones generales de reacción

Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno seco, empleando técnicas de Schlenk y líneas de vacío convencionales, y fueron monitorizadas por espectroscopia IR en disolución (zona de vibración de tensión de los ligandos carbonilo) y por cromatografía de capa fina cualitativa (gel de sílice). Los disolventes fueron secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno antes de ser utilizados, empleando sodio (THF, Et₂O, hexano, tolueno) o hidruro de calcio (CH₂Cl₂) como agentes deshidratantes.⁹⁴ El término hexano corresponde a una mezcla de hidrocarburos saturados de punto de ebullición comprendido entre 50 y 65 °C. Las sales [Ph₂P(CH₂)₂ImHMe]Br,⁹⁵ [R₂PC₆H₄CH₂ImHMe] (R = Ph, Cy),⁹⁶ [HpyCH₂ImHMe]Br,⁶⁸ [Ag(HpyCH₂ImHMe)][AgBr₂],⁶⁹ [QuinCH₂ImHMe]Br,⁹⁷ [MeHIm(CH₂)_nImHMe]Br₂ (n = 2,3),^{98,99} y [MeHImCH₂C₆H₄CH₂ImHMe]Br₂¹⁰⁰ fueron preparadas según métodos descritos en la bibliografía. Todos los demás reactivos se adquirieron comercialmente y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

4.3 Preparación y caracterización de los compuestos recogidos en esta memoria

4.3.1 Síntesis de $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$

Sobre una disolución de $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ (5.9 g, 0.16 mol) en metanol (25 mL) se goteó una disolución acuosa saturada de $\text{Na}[\text{BF}_4]$ hasta que cesó la precipitación de sólido. La mezcla de disolventes se evaporó a presión reducida y el residuo se extrajo con diclorometano (3 x 30 mL). El extracto se secó con MgSO_4 anhidro, se eliminó el sólido por filtración y la disolución resultante se llevó a sequedad. Se obtuvo un sólido blanco que se lavó con éter etílico (2 x 20 mL) y se secó en línea de vacío (5.5 g, 91 %).

Análisis elemental, ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}$) (382.15):

Calculado: C 56.57H 5.28 N 7.33

Encontrado: C 56.62H 5.38 N 7.27

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 8.68 (s, 1 H), 7.49 (m, 4 H), 7.32 (m, 6 H), 7.32 (s, a, 1 H), 7.25 (s, a, 1 H), 4.33 (m, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 2.73 (m, 2 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): -21.7 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 136.9 (d, $J = 12$ Hz, C), 136.5 (s, CH), 133.1 (d, $J = 20$ Hz, CH), 129.8 (s, CH), 129.3 (d, $J = 7$ Hz, CH), 124.1 (s, CH), 122.7 (s, CH), 48.1 (d, $J = 24$ Hz, CH_2), 36.5 (s, CH_3), 28.9 (d, $J = 16$ Hz, CH_2) ppm.

4.3.2 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C},P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (1)

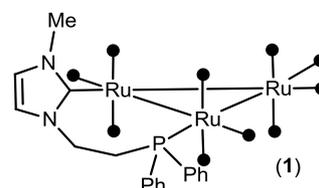
Sobre una suspensión de $[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ (87 mg, 0.227 mmol) en 30 mL de THF se añadió $\text{K}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$ (500 μL , 0.5 M en tolueno, 0.250 mmol). La

mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 30 min. Se añadieron 140 mg (0.219 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. El color cambió de naranja a rojo. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 h. El crudo de reacción se llevó a sequedad. La purificación se realizó por cromatografía en columna de alúmina neutra (ALOX) (actividad IV, 2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo-naranja correspondiente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. La fracción que contiene el compuesto de interés se eluyó con hexano–diclorometano (3:2), obteniéndose el compuesto **1** como un sólido de color naranja oscuro (94 mg, 47%).

Análisis elemental, ($\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PRu}_3$) (877.65):

Calculado: C 38.32 H 2.18 N 3.19

Encontrado: C 38.37 H 2.25 N 3.05



IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2093 (d), 2073 (m), 2038 (d), 2029 (f), 1998 (mf), 1989 (mf), 1966 (d), 1942 (m).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.63–7.44 (m, 5 H), 7.38–7.24 (m, 3 H), 7.11 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.06 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 6.77 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 6.75 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 4.36 (m, 1 H), 4.13 (m, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 2.40 (m, 1 H), 2.12 (m, 1 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 42.3 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): □ 212.4 (s,a, CO), 172.8 (s, C), 132.0–127.2 (m), 124.3 (s, CH), 120.8 (s, CH), 49.2 (d, $J = 6$ Hz, CH_2), 39.6 (s, CH_3), 2.6 (d, $J = 24$ Hz, CH_2) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 879 $[\text{M}]^+$.

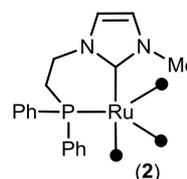
4.3.3 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C},\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (**2**)

672 mg (2.000 mmol) de $[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ se suspendieron en 30 mL de THF y se añadió $\text{K}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$ (4 mL, 0.5 M en tolueno, 2.000 mmol). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 30 min. Se añadieron 376 mg (0.588 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. El color cambió de naranja a amarillo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se lavó con hexano (3 x 20 mL) obteniéndose **2** como un sólido amarillo (695 mg, 82%).

Análisis elemental, $(\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{PRu})$ (479.44):

Calculado: C 52.61 H 3.99 N 5.84

Encontrado: C 52.68 H 4.03 N 5.79



IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 1988 (f), 1909 (f), 1883 (mf).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.68 (m, 4 H), 7.52–7.40 (m, 6 H), 7.02 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 6.93 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 4.07 (m, 1 H), 4.00 (m, 1 H), 3.97 (s, 3 H), 2.52 (m, 2 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 30.0 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 193 K): 214.2 (d, $J = 9$ Hz, CO), 176.3 (d, $J = 16$ Hz, C), 139.4 (d, $J = 32$ Hz, C), 132.4 (d, $J = 14$ Hz, CH), 129.3 (s, CH), 128.3 (d, $J = 10$ Hz, CH), 122.6 (s, CH), 121.7 (s, CH), 47.9 (d, $J = 10$ Hz, CH_2), 39.6 (s, CH_3), 28.8 (d, $J = 20$ Hz, CH_2) ppm.

4.3.4 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe})_3(\text{CO})_9][\text{BF}_4]_3$ (**3** $[\text{BF}_4]_3$)

Una mezcla de $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ (130 mg, 0.340 mmol) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (72 mg, 0.113 mmol) en THF (30 mL) se calentó a la temperatura de reflujo durante 1

h. El residuo sólido se separó por filtración y se lavó con hexano (2 x 20 mL). **3**[BF₄]₃ se obtuvo como un sólido violeta oscuro (77 mg, 40%).

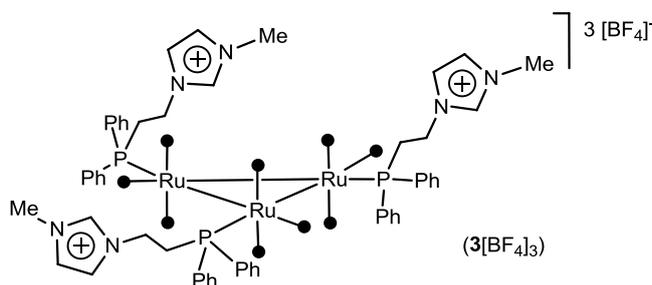
Análisis elemental, (C₆₃H₆₀B₃F₁₂N₆O₉P₃Ru₃) (1701.75):

Calculado: C 44.47 H 3.55 N 4.94

Encontrado: C 44.53 H 3.63 N 4.88

IR, ν(CO) (CH₂Cl₂): 2045 (d), 2023 (d), 1981 (mf), 1968 (mf).

¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 8.67 (s, a, 1 H), 7.56–7.45 (m, 10 H), 7.17 (m, 1 H), 7.06 (m, 1 H), 4.09 (m, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 3.14 (m, 2 H) ppm.



³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 21.9 (s) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 136.9 (s, CH), 134.8 (d, *J* = 43 Hz, C), 132.4 (d, *J* = 11 Hz, CH), 131.0 (CH), 129.3 (d, *J* = 10 Hz, CH), 123.9 (CH), 122.4 (CH), 46.1 (d, *J* = 5 Hz, CH₂), 36.7 (CH₃), 34.0 (d, *J* = 20 Hz, CH₂) ppm.

4.3.5 Reacción de desprotonación de 3[BF₄]₃

A una suspensión de 3[BF₄]₃ (616 mg, 0.362 mmol) en 30 mL de THF se le añadió K[N(SiMe₃)₂] (2.3 mL, 0.5 M en tolueno, 1.150 mmol). El sólido violeta se disolvió y la disolución se tornó amarilla. Mediante espectroscopía IR se comprobó la transformación completa de 3[BF₄]₃ en el compuesto 2.

4.3.6 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2\text{,P-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImCH})(\text{CO})_8]$ (**4**)

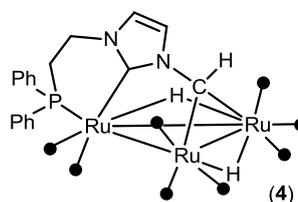
Una disolución de **1** (24 mg, 0.029) en THF (30 mL) se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 20 min. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo sólido se lavó con hexano (2 x 15 mL). **4** se obtuvo como un sólido naranja (19 mg, 85%).

Análisis elemental, (C₂₆H₁₉N₂O₈PRu₃) (821.63):

Calculado: C 38.01 H 2.33 N 3.41

Encontrado: C 38.32 H 2.47 N 3.09

IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2079 (m), 2065 (d), 2038 (mf), 2009 (f), 2000 (f), 1972 (m), 1954 (d).



¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 7.74–7.64 (m, 3 H),

7.58–7.50 (m, 3 H), 7.48–7.39 (m, 4 H), 7.05 (s, a, 1 H), 6.92 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 6.51 (s, 1 H), 4.22 (ddt, $J = 32.1, 14.3, 3.6$ Hz, 1 H), 3.98 (m, 1 H), 3.06 (m, 1 H), 1.96 (m, 1 H), –12.19 (sa, 1 H, $\mu\text{-H}$), –16.76 (s, a, 1 H, $\mu\text{-H}$) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 28.6 (s).

¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 206.5 (d, $J = 4$ Hz, CO); 205.3 (d, $J = 7$ Hz, CO); 202.4 (s, CO), 202.1 (s, CO); 193.7 (s, CO); 193.6 (s, CO); 188.4 (d, $J = 8$ Hz, CO); 186.0 (s, CO), 173.9 (d, $J = 13$ Hz, C); 131.6 (d, $J = 12$ Hz, CH); 130.0 (d, $J = 24$ Hz, C); 128.8 (d, $J = 9$ Hz, CH), 128.5 (d, $J = 10$ Hz, CH), 118.6 (s, CH), 118.10 (s, CH), 107.2 (s, CH), 47.0 (s, CH₂), 29.4 (d, $J = 27$ Hz, CH₂).

(+)-FAB MS: m/z 822 [$M - \text{H}$]⁺

4.3.7 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{P,C-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (5)

A una suspensión de $[\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe}][\text{BF}_4]$ (92 mg, 0.207 mmol) en THF (30 mL) se añadió $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (425 μL , 0.5 M en tolueno, 0.212 mmol). La suspensión se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min y se añadieron 133 mg de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.207 mmol). El color cambió de naranja a rojo inmediatamente. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 1 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. La purificación se realizó por columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una pequeña cantidad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (identificado por espectroscopía IR). Con hexano-diclorometano (35:15) se eluyó una banda que resultó ser una mezcla de compuestos. Con hexano-diclorometano (15:35) se eluyó **5**, aislado como un sólido rojo (74 mg, 38%).

Análisis elemental, ($\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PRu}_3$) (939.72):

Calculado: C 42.18 H 2.25 N 2.98

Encontrado: C 42.54 H 2.36 N 2.74

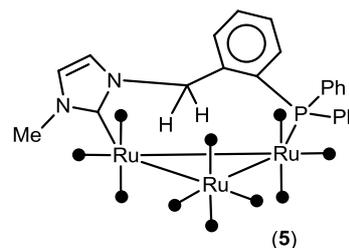
IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2070 (m), 2008 (d), 1991 (mf).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.87–7.77 (m, 2 H),

7.76–7.56 (m, 3 H), 7.56–7.49 (m, 6 H), 7.40 (m, 1 H), 7.28 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.16 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.07 (dd, $J = 7.7, 4.3$ Hz, 1 H), 6.96 (dd, $J = 11.0, 7.8$ Hz, 1 H), 5.24 (dd, $J = 16.0, 3.2$ Hz, 1 H), 4.15 (dd, $J = 16.0, 1.4$ Hz, 1 H), 3.92 (s, 3 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 39.1 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 212.1 (s, a, C), 210.7 (d, $J = 25$ Hz, C), 173.9 (s, C), 139.3 (d, $J = 12$ Hz, C), 135.6 (d, $J = 12$ Hz, CH), 134.4 (d, $J = 16$ Hz, C), 134.0 (s, $J = 2$ Hz, C), 132.7 (s, CH), 132.6 (s, CH), 132.1 (d, $J = 7$ Hz, CH), 131.3 (d, $J = 10$ Hz, CH), 130.9 (s, CH), 129.5 (d, $J = 10$ Hz, CH), 129.2 (d, $J = 10$ Hz, CH), 128.5 (s,



CH), 128.0 (d, $J = 10$ Hz, CH), 125.8 (d, $J = 13$ Hz, C), 124.5 (s, CH), 124.1 (s, CH), 54.5 (d, $J = 15$ Hz, CH₂), 40.9 (s, CH₃) ppm.

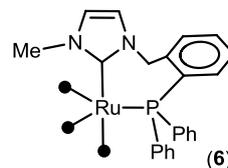
(+)-FAB MS: m/z 941 [M]⁺.

4.3.8 Síntesis de [Ru(κ^2 P,C-Ph₂PC₆H₄CH₂ImMe)(CO)₃] (6)

A una suspensión de [Ph₂PC₆H₄CH₂ImHMe][BF₄] (277 mg, 0.624 mmol) en 25 mL de THF se añadieron 1.4 mL de K[(Me₃Si)₂N] 0.5 M en tolueno (0.700 mmol). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min. Se añadieron 133 mg (0.210 mmol) de [Ru₃(CO)₁₂]. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo sólido se lavó con hexano frío (5 mL) y se secó a presión reducida, obteniéndose **6** como un sólido rojo amarronado (297 mg, 88%).

Análisis elemental, (C₂₆H₂₁N₂O₃PRu) (541.55):

Calculado:	C 57.51	H 3.91	N 5.17
Encontrado:	C 58.01	H 4.06	N 5.09



IR, ν (CO) (tolueno): 1996 (f), 1913 (f), 1885 (mf).

¹H RMN (tolueno-*d*₈, 293 K): 7.14–6.94 (m, 14 H), 6.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.77 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 6.68 (ddd, $J = 7.6, 4.4, 1.1$ Hz, 1 H), 6.14 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 5.95 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 5.63 (m, 1 H), 3.52 (s, 3 H) ppm.

³¹P{¹H} RMN (tolueno-*d*₈, 293 K): 25.8 (s) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (tolueno-*d*₈, 293 K): 213.9 (d, $J = 11$ Hz, C), 179.6 (d, $J = 12$ Hz, C), 139.7 (d, $J = 16$ Hz, C), 138.5 (d, $J = 21$ Hz, C), 137.8 (s, C), 134.8 (d, $J = 18$ Hz, CH), 133.6 (d, $J = 11$ Hz, CH), 132.0 (s, CH), 129.9 (d, $J = 6$.Hz, CH), 129.6 (s, CH), 129.3 (s, CH), 129.1 (d, $J = 4$ Hz, CH), 128.5 (s, CH), 128.3 (d, $J = 7$ Hz, CH),

125.6 (s, CH), 122.5 (s, CH), 120.41 (s, CH), 53.5 (d, $J = 18$ Hz, CH₂), 39.7 (s, CH₃) ppm.

4.3.9 Síntesis de [Ru₃(μ-H)₂(μ₃-κ³C₂,P-Ph₂PC₆H₄ClmMe)(CO)₈] (7)

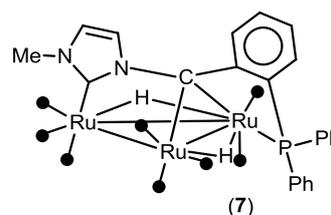
Una disolución del compuesto **5** (43 mg, 0.045 mmol) en THF (30 mL) se mantuvo en agitación a la temperatura de reflujo durante 10 min. El color cambió de rojo a amarillo. El disolvente se evaporó en línea de vacío y el residuo sólido se lavó con hexano (2 x 10 mL), obteniéndose el compuesto **7** como un sólido amarillo (32 mg, 81%).

Análisis elemental, (C₃₁H₂₁N₂O₈PRu₃) (883.70):

Calculado: C 42.13 H 2.40 N 3.17

Encontrado: C 42.26 H 2.53 N 3.09

IR, ν(CO) (THF): 2064 (f), 2028 (mf), 2019 (f), 1991 (f), 1980 (d), 1966 (d)



¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 7.92–7.80 (m, 2 H),

7.58–7.30 (m, 12 H), 7.20 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 6.60 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 3.65 (s, 3 H), –12.54 (dd, $J = 9.9, 1.7$ Hz, μ-H), –16.76 (dd, $J = 27.1, 1.7$ Hz, μ-H) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 60.3 (s) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 202.1 (s, C); 200.2 (s, C), 192.9 (s, C), 187.0 (s, C); 170.2 (s, C), 138.2 (s, C); 135.1 (d, $J = 11$ Hz, CH), 132.7 (d, $J = 20$ Hz, C), 132.4 (s, CH), 131.6 (d, $J = 11$ Hz, CH), 131.5 (s, CH), 130.8 (s, CH), 130.4 (s, CH), 129.1 (d, $J = 10$ Hz, C), 129.0 (d, $J = 10$ Hz, CH), 128.7 (d, $J = 12$ Hz, CH), 125.7 (d, $J = 15$ Hz, CH), 124.2 (s, CH), 119.6 (s, CH), 119.1 (s, CH), 38.5 (s, CH₃) ppm.

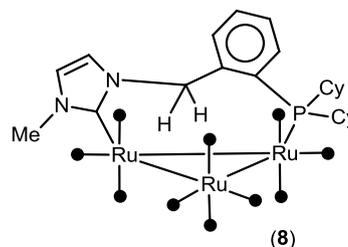
(+)-FAB MS: m/z 885 [M]⁺

4.3.10 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^2\text{C},\text{P-Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (**8**)

A una suspensión de $[\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImHMe}]$ (87 mg, 0.227 mmol) en THF (30 mL) se le añadieron 330 μL de una disolución 0.5 M en tolueno de $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (0.165 mmol). Después de 30 min a temperatura ambiente, la suspensión resultante se transfirió sobre una disolución en acetonitrilo (10 mL) de $[\text{Ru}_3(\text{MeCN})_2(\text{CO})_{10}]$ (preparado a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y Me_3NO en acetonitrilo¹⁰¹). El color de la mezcla cambió de naranja a rojo. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 15 min. El disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo sólido se lavó con hexano (2 x 5 mL), obteniéndose **8** como un sólido rojo amarronado (96 mg, 65%).

Análisis elemental, $(\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PRu}_3)$ (951.8):

Calculado:	C 41.68	H 3.50	N 2.94
Encontrado:	C 41.85	H 3.39	N 2.87



IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2034 (m), 2016 (m), 1991 (mf).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.64–7.44 (m, 2 H),

7.43–7.24 (m, 2 H), 6.96 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 6.84 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 4.07–3.80 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 1.87–1.16 (m, 14 H), 1.07–0.74 (m, 8 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 17.7 (s) ppm.

4.3.11 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2,\text{P-Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{ClImMe})(\text{CO})_8]$ (**9**)

A una suspensión de $[\text{Cy}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImHMe}]$ (50 mg, 0.101 mmol) en THF (30 mL) se le añadió una disolución de $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ en tolueno (210 μL , 0.5 M, 0.105 mmol). Tras 20 min a temperatura ambiente, se añadió $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (65 mg, 0.102 mmol) a la mezcla y se agitó a temperatura ambiente durante 21 h. Posteriormente, se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 10 min. El disolvente se evaporó a

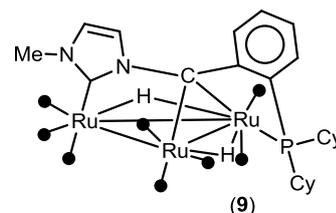
presión reducida y la separación se realizó por cromatografía en columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano eluyó el compuesto **9** (sólido amarillo, 73mg, 80%).

Análisis elemental, (C₃₁H₃₃N₂O₈PRu₃) (895.8):

Calculado: C 41.57 H 3.71 N 3.13

Encontrado: C 41.62 H 3.76 N 3.05

IR, ν(CO) (THF): 2063 (m), 2048 (d), 2023 (d), 2009 (f), 1992 (mf), 1955 (m).



¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 7.50 (dd, *J* = 7.8, 2.8 Hz, 1H), 7.31 (m, 2 H), 7.14 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 6.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.62 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 3.70 (s, 3 H), -12.99 (dd, *J* = 10.3, 1.4 Hz, 1 H), -15.72 (dd, *J* = 25.3, 1.4 Hz, 1 H) ppm.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 76.8 (s) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 202.2 (s, C), 201.8 (s, C), 200.1 (s, C), 192.5 (s, C), 188.3 (s, C), 178.4 (s, C), 153.6 (d, *J* = 3 Hz, C), 131.2 (s, CH), 129.7 (s, CH), 125.2 (s, CH), 122.8 (d, *J* = 6 Hz, CH), 119.1 (s, CH), 118.4 (s, CH), 41.0 (d, *J* = 24 Hz, CH), 38.0 (s, CH₃), 31.2–25.7 (m, CH₂) ppm.

4.3.12 Síntesis de [MepyCH₂ImHMe]Br

Una disolución de 2-(bromometil)-6-metilpiridina (0.997 g, 5.40 mmol) y 1-metilimidazol (0.45 mL, 5.90 mmol) en etanol (40 mL) se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 48 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el sólido rosado se lavó con THF (2 x 20 mL), éter etílico (2 x 20 mL) y se secó a presión reducida (1.30 g, 90%).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 10.43 (s, 1 H), 7.85 (d, $J = 1$ Hz, 1 H), 7.84 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.50 (d, $J = 1.0$ Hz, 1 H), 7.25 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 5.81 (s, 2 H), 4.07 (s, 3 H), 2.59 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 159.0 (C), 151.5 (CH), 137.8 (CH), 137.3 (CH), 123.7 (CH), 123.3 (CH), 122.7 (CH), 120.8 (CH), 54.1 (CH_2), 36.8 (CH_3), 24.3 (CH_3) ppm.

4.3.13 Síntesis de $[\text{Ag}(\text{MepyCH}_2\text{ImMe})_2][\text{AgBr}_2]$

Una suspensión de $[\text{MepyCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ (120 mg, 0.44 mmol) y Ag_2O (0.052 g, 0.22 mmol) en diclorometano (20 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente, protegida de la luz, durante 48 h. El crudo de reacción se filtró. El filtrado se llevó a sequedad. El sólido blanco obtenido se lavó con éter dietílico (2 x 20 mL) y se secó en línea de vacío (0.126 g, 78%).

^1H RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 293 K): 7.67 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 7.19 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.04 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 5.35 (s, 2 H), 3.78 (s, 3 H), 2.44 (s, 3 H) ppm.

4.3.14 Síntesis de $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$

Una disolución acuosa saturada de $\text{Na}[\text{BF}_4]$ se goteó sobre una disolución de $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ (0.540 g, 2.12 mmol) en metanol (10 mL). Cuando cesó la precipitación de sólido, la mezcla de disolventes se eliminó a presión reducida. El aceite obtenido se extrajo con diclorometano (3 x 30 mL). El extracto se secó con MgSO_4 (anhidro). Se filtró el desecante y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se lavó con éter etílico (2 x 20 mL) y se secó en línea de vacío, obteniéndose $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ como un sólido blanco (0.480 g, 87%).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 8.98 (t, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 8.60 (ddd, $J = 5.0, 1.8, 1.0$ Hz, 1 H), 7.81 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1 H), 7.55 (dt, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1 H), 7.54 (dd, $J = 3.0, 1.5$ Hz, 1 H), 7.36 (ddd, $J = 7.7, 5.0, 1.0$ Hz, 1 H), 7.30 (dd, $J = 3.0, 1.5$ Hz, 1 H), 5.48 (s, 2 H), 3.97 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y DEPT (CD_2Cl_2 , 293 K): 154.2 (C), 152.0 (CH), 139.6 (CH), 138.8 (CH), 126.0 (CH), 125.2 (CH), 125.2 (CH), 125.0 (CH), 56.2 (CH_2), 38.3 (CH_3) ppm.

4.3.15 Síntesis de $[\text{MepyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$

Este compuesto se preparó a partir de $[\text{MepyCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ (1.170 g, 4.40 mmol) siguiendo el procedimiento descrito para $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$. Se aisló como un sólido blanco (0.970 g, 81%).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 10.53 (s, 1 H), 7.73–7.57 (m, 2 H), 7.52 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.40 (s, a, 1 H), 7.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 5.69 (s, 2 H), 4.06 (s, 3 H), 2.53 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y DEPT (CD_2Cl_2 , 293 K): 159.5 (C), 152.3 (C), 138.2 (CH), 138.0 (CH), 123.9 (CH), 123.2 (CH), 123.1 (CH), 121.0 (CH), 54.4 (CH_2), 37.0 (CH_3), 24.5 (CH_3) ppm.

4.3.16 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^3\text{C}_2\text{N-pyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_9]$ (10)

Método A: A una mezcla de $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ (82 mg, 0.314 mmol) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (200 mg, 0.313 mmol) en THF (30 mL) se le añadió $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (650 μL , 0.5 M en tolueno, 0.325 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo sólido se extrajo con diclorometano (2 x 15 mL). La purificación se realizó por cromatografía en columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una pequeña cantidad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

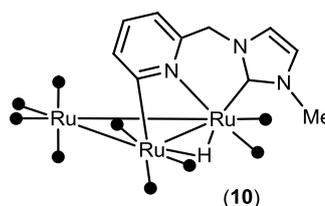
(identificado por espectroscopía IR). Con diclorometano se eluyó la fracción correspondiente al compuesto **10**, aislado como un sólido amarillo (32 mg, 14%).

Método B: Una mezcla de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (42 mg, 0.066 mmol) y $[\text{Ag}(\text{HpyCH}_2\text{ImMe})_2][\text{AgBr}_2]$ (22 mg, 0.031 mmol) en THF (20 mL) se mantuvo en agitación a la temperatura de reflujo durante 1 h. La mezcla se filtró y la disolución se llevó a sequedad. La separación se llevó a cabo por cromatografía en columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una pequeña cantidad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (identificado por espectroscopía IR). Con diclorometano se eluyó la banda que contenía el compuesto de interés, **10**, que se aisló como sólido amarillo (12 mg, 53%).

Análisis elemental, ($\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_9\text{Ru}_3$) (728.52):

Calculado: C 31.32 H 1.52 N 5.77

Encontrado: C 31.27 H 1.47 N 5.72



IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2070 (m), 2059 (d), 2027 (mf),

2002 (mf), 1984 (d), 1968 (md), 1952 (md).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.28 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.14 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.02 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 6.89 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 5.02 (d, $J = 15.3$ Hz, 1 H), 4.87 (d, $J = 15.3$ Hz, 1 H), 3.53 (s, 3 H), -15.59 (s, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 212.0 (CO), 209.0 (CO), 202.1 (CO), 199.2 (s, a, CO), 191.2 (CO), 190.7 (CO), 180.4 (C), 174.4 (C), 148.5 (C), 136.6 (CH), 133.1 (CH), 122.1 (CH), 121.8 (CH), 118.6 (CH), 54.8 (CH_2), 39.8 (CH_3) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 730 $[\text{M}]^+$.

4.3.17 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-MepyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{11}]$ (**11**)

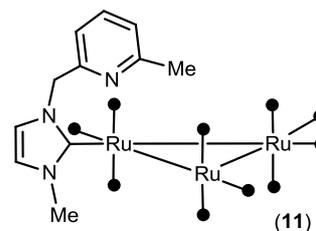
A una suspensión de $[\text{MepyCH}_2\text{ImHMe}][\text{BF}_4]$ (85 mg, 0.310 mmol) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (198 mg, 0.310 mmol) en THF (30 mL) se le añadió $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (650 μL , 0.5 M en tolueno, 0.325 mmol). La mezcla se mantuvo en agitación durante 2 h. Transcurrido ese tiempo, el disolvente se eliminó a vacío y el residuo sólido resultante se extrajo con éter etílico (2 x 15 mL). Los volátiles del extracto se eliminaron a presión reducida. La separación se llevó a cabo por cromatografía en columna de alúmina neutra (actividad IV, 2 x 15 cm). Con hexano se eluyó $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (identificado por espectroscopía IR). Con diclorometano-hexano (1:1) se eluyó el compuesto **11**, aislado como un sólido rojo (42 mg, 17%).

Análisis elemental, $(\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Ru}_3)$ (798.57):

Calculado: C 33.9 H 1.64 N 5.26

Encontrado: C 33.28 H 1.86 N 5.11

IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2092 (d), 2060 (d), 2036 (mf), 2020 (f), 2005 (mf), 1983 (m, h), 1974 (d, h)



^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.60 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.14 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.12 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.07 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 6.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 5.44 (s, 2 H), 3.88 (s, 3 H), 2.55 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 204.7 (s, a, CO), 199.4 (C), 154.5 (C), 150.0 (C), 137.1 (CH), 124.3 (CH), 122.7 (CH), 122.5 (CH), 118.6 (CH), 57.6 (CH_2), 40.3 (CH_3), 24.1 (CH_3) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 800 $[\text{M}]^+$

4.3.18 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2\text{,N-HCpyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_8]$ (**12**)

Una suspensión de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (233 mg, 0.360 mmol) y $[\text{Ag}(\text{MepyCH}_2\text{ImMe})_2][\text{AgBr}_2]$ (131 mg, 0.180 mmol) en THF (30 mL) se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 1.5 h. Se filtró y el filtrado se llevó a sequedad. La purificación se llevó a cabo por cromatografía en columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con diclorometano-hexano (1:1) se eluyó una banda amarilla pálida que fue descartada. Con diclorometano se eluyó el compuesto **12**, aislado como un sólido amarillo (57 mg, 22%).

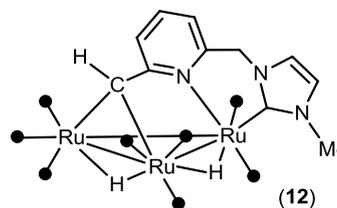
Análisis elemental, $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8\text{Ru}_3)$ (714.54):

Calculado: C 31.94 H 1.83 N 5.88

Encontrado: C 32.06 H 2.01 N 5.69

IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2080 (d), 2033 (mf), 2009 (m),

1983 (m), 1961(m), 1947 (d), 1930 (d).



^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.26 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.15 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.01 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 6.87 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 6.71 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 5.41 (s, 1 H), 4.95 (d, $J = 14.9$ Hz, 1 H), 4.85 (d, $J = 14.9$ Hz, 1 H), 3.74 (s, 3 H), -13.57 (s, 2 $\mu\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 204.1 (s, a, CO), 199.3 (s, a, CO), 194.3 (C), 176.2 (C), 167.8 (C), 135.5 (CH), 121.8 (CH), 120.9 (CH), 118.6 (CH), 116.6 (CH), 82.7 (CH), 56.7 (CH₂), 38.3 (CH₃) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 716 $[M]^+$.

4.3.19 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\kappa\text{C-QuinCH}_2\text{ImHMe})(\text{CO})_{11}]$ (**13**)

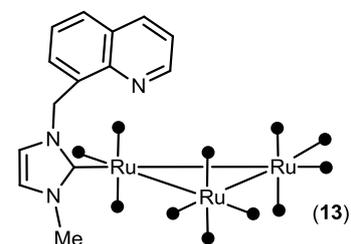
A una suspensión de $[\text{QuinCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ (93 mg, 0.308 mmol) en 20 mL de THF se añadió $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (616 μL , 0.5 M en tolueno, 0.308 mmol). La suspensión

se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min. Se añadieron 197 mg (0.308 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. La mezcla se dejó a temperatura ambiente 30 min. Se evaporó el disolvente en línea de vacío, el residuo se extrajo en 20 mL de CH_2Cl_2 y se filtró. La purificación se realizó por columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano eluyó una primera fracción correspondiente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. La fracción correspondiente al compuesto de interés se eluyó con hexano-diclorometano (2:3). El disolvente se eliminó a vacío, obteniéndose **13** como un sólido de color rojo (162 mg, 63%).

Análisis elemental, $(\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Ru}_3)$ (834.60):

Calculado: C 35.98 H 1.57 N 5.04

Encontrado: C 36.03 H 1.58 N 5.01



IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2090 (d), 2037 (f), 2018 (mf),

2004 (mf), 1975 (d), 1925 (d).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 8.95 (dd, $J = 4.2, 1.8$ Hz, 1 H), 8.22 (dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, 1 H), 7.85 (m, 1 H), 7.60–7.43 (m, 2 H), 7.18 (m, 1 H), 7.06 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 6.86 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 6.03 (s, 2H), 3.86 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 205.1 (s, C), 170.9 (s, C), 150.6 (s, CH), 146.3 (s, C), 136.6 (s, CH), 134.9 (s, C), 128.7 (s, CH), 128.6 (s, C), 128.3 (s, CH), 126.6 (s, CH), 124.5 (s, CH), 124.5 (s, CH), 12.1 (s, CH), 122.1 (s, CH), 53.0 (s, CH_2), 40.1 (s, CH_3) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 835 $[\text{M}]^+$.

4.3.20 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{C}_2\text{,N-QuinClmMe})(\text{CO})_8]$ (**14**)

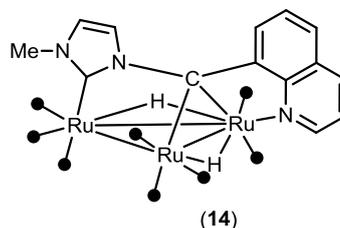
Una disolución de **13** (80 mg, 0.096 mmol) en 20 mL de THF se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 2.5 h. El color de la mezcla cambió de rojo a amarillo. Se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se lavó con hexano (2x5 mL). El compuesto **14** se aisló como sólido amarillo (60 mg, 85%).

Análisis elemental, $(\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8\text{Ru}_3)$ (750.6):

Calculado: C 35.21 H 1.75 N 5.60

Encontrado: C 35.30 H 1.82 N 5.56

IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2066 (f), 2021 (mf), 2010 (f), 1993 (f), 1977 (d), 1956 (m).



^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 9.07 (dd, $J = 5.0, 1.5$ Hz, 1 H), 8.24 (dd, $J = 8.3, 1.5$ Hz, 1 H), 8.00 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1 H), 7.71 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.58 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.45 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1 H), 7.35 (dd, $J = 8.3, 5.0$ Hz, 1 H), 6.73 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 3.71 (s, 3H), -11.03 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), -21.33 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 200.3 (s, C), 188.2 (s, C), 175.9 (s, C), 154.3 (s, CH), 150.6 (s, C), 137.9 (s, CH), 131.1 (s, C), 130.0 (s, C), 128.3 (s, CH), 126.7 (s, C), 123.7 (s, CH), 122.5 (s, CH), 121.5 (s, CH), 119.5 (s, CH), 118.1 (s, CH), 38.3 (s, CH_3) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 751 $[M]^+$.

4.3.21 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (**15**)

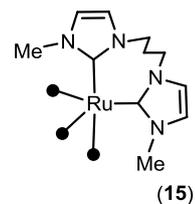
Una suspensión de $[\text{MeHIm}(\text{CH}_2)_3\text{ImHMe}]\text{Br}_2$ (275 mg, 0.706 mmol) en 30 mL de THF se trató con $\text{K}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$ (3 mL, 0.5 M en tolueno, 1.500 mmol) y se mantuvo en agitación durante 20 min. Se añadió $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (150 mg, 0.235 mmol). La mezcla

se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. El color cambió de naranja a amarillo. El sólido se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se lavó con hexano frío (1 x 5 mL). Se aisló **15** como un sólido amarillo (233 mg, 85%).

Análisis elemental, (C₁₄H₁₆N₄O₃Ru) (389.37):

Calculado: C 43.19 H 4.14 N 14.39

Encontrado: C 43.35 H 4.23 N 14.03



IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 1968 (f), 1974 (f), 1852 (mf).

¹H RMN (C₆D₆, 293 K): 6.23 (d, $J = 1.0$ Hz, 2 H), 6.01 (d, $J = 1.0$ Hz, 2 H), 3.75 (s, 6 H), 3.54–2.75 (m, 4H), 1.00 (dt, $J = 11.0, 5.4$ Hz, 2H) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (C₆D₆, 293 K): 218.3 (s, C), 188.5 (s, C), 122.5 (s, CH), 119.9 (s, CH), 46.0 (s, CH₂), 40.3 (s, CH₃), 32.8 (s, CH₂) ppm.

4.3.22 Síntesis de [Ru(κ^3 -C₃-MeImCH₂CHCH₂ImMe)(CO)₃] [Ru₃(μ -H) (μ -CO)(CO)₁₀] (16[Ru₃(μ -H) (μ -CO)(CO)₁₀])

A una disolución de **15** (275 mg, 0.706 mmol) en THF (30 mL) se añadió [Ru₃(CO)₁₂] (450 mg, 0.704 mmol). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 45 minutos, se filtró y el filtrado se llevó a sequedad. La purificación se realizó por recristalización en CH₂Cl₂/hexano. El sólido rojo obtenido se secó en línea de vacío (635 mg, 90%).

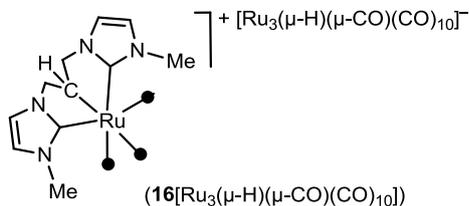
Análisis elemental, (C₂₅H₁₆N₄O₁₄Ru₄) (1000.70):

Calculado: C 30.01 H 1.61 N 5.60

Encontrado: C 30.12 H 1.67 N 5.49

IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2097 (m), 2072 (d), 2035 (m), 2014 (mf), 1986 (mf), 1950 (f), 1730 (d).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.18 (d, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 6.99 (d, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 4.43 (dd, $J = 13.3, 7.7$ Hz, 2 H), 4.21–4.12 (m, 2 H), 3.84 (s, 6 H), 3.59 (m, 1 H), –12.65 (s, 1H) ppm.



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 202.5 (s, C), 192.1 (s, C), 172.8 (s, C), 125.04 (s, CH), 120.2 (s, CH), 61.9 (s, CH_2), 38.8 (s, CH_3), 31.4 (s, CH) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 389.0 $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3\text{Ru}]^+$.

4.3.23 Síntesis de $[\text{RuMe}(\kappa^2\text{C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_3][\text{OTf}]$ (17[OTf])

A una disolución del compuesto **15** (94 mg, 0.240 mmol) en 25 mL de tolueno se añadieron 26 μL (0.24 mmol) de MeOTf. La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos. Inmediatamente después de mezclar los reactivos aparece un precipitado. Se filtró y el residuo se lavó con hexano (3 x 20 mL). Se obtuvo el compuesto **17** como un sólido amarillo (117 mg, 92%).

Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{SRu}$ (553.5):

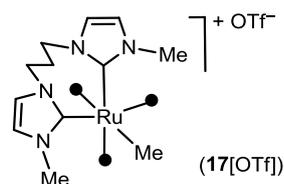
Calculado: C 34.72 H 3.46 N 10.12

Encontrado: C 34.83 H 3.49 N 10.07

IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2093 (f), 2025 (mf), 1984 (m).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.32 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H),

7.31 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H), 7.24 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 7.23 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 4.20–3.94



(m, 2 H), 4.07 (s, 3 H), 4.00 (s, 3H), 3.61–3.40 (m, 2 H), 1.92–1.83 (m, 2 H), 0.06 (s, 3 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 195.1 (s, C), 194.2 (s, C), 187.2 (s, C), 170.8 (s, C), 170.5 (s, C), 126.9 (s, CH), 126.2 (s, CH), 124.1 (s, CH), 123.1 (s, CH), 46.9 (s, CH_2), 45.9 (s, CH_2), 40.9 (s, CH_3), 40.3 (s, CH_3), 34.2 (s, CH_2), -15.4 (s, CH_3) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 404.8 [$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{Ru}$] $^+$.

4.3.24 Síntesis de $[\text{Ru}(\text{COMe})(\kappa^2\text{C}_2(\text{Melm}(\text{CH}_2)_3\text{ImMe})(\text{CO})_2]$ (**18**)

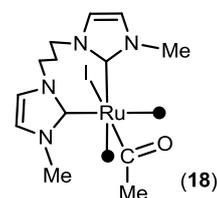
A una disolución del compuesto **15** (94 mg, 0.240 mmol) en 25 mL de THF se añadieron 15 μL (0.24 mmol) de Mel. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 15 minutos. El solvente se eliminó a presión reducida y el residuo se lavó con hexano (3 x 20 mL). Se aisló **18** como un sólido amarillo (117 mg, 92%).

Análisis elemental, ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{Ru}$) (531.3):

Calculado: C 33.91 H 3.60 N 10.55

Encontrado: C 33.96 H 3.64 N 10.45

IR, $\nu(\text{CO})$ (THF): 2017 (mf), 1952 (mf), 1624 (m).



^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.05 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H),

7.01 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H), 6.89 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 6.88 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H), 4.63–4.44 (m, 2 H), 4.26 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H), 3.79–3.69 (m, 2 H), 2.40 (s, 3 H), 1.78–1.68 (m, 2 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 199.6 (s, C), 198.8 (s, C), 179.2 (s, C), 177.3 (s, C), 124.5 (s, CH), 124.2 (s, CH), 121.5 (s, CH), 120.8 (s, CH), 50.7 (s, CH_3), 47.7 (s, CH_2), 45.4 (s, CH_2), 42.3 (s, CH_3), 39.7 (s, CH_3), 34.4 (s, CH_2) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 531.8 $[M]^+$.

4.3.25 Reacción del compuesto (17[OTf]) con [Et₄N]I

A una solución del compuesto **17[OTf]** (40 mg, 0.763 mmol) en CH₂Cl₂ se añadieron 20 mg (0.780 mmol) de [Et₄N]I. Tras 5 min de reacción, se comprobó la transformación cuantitativa del catión **17** en el compuesto **18** (espectroscopía IR).

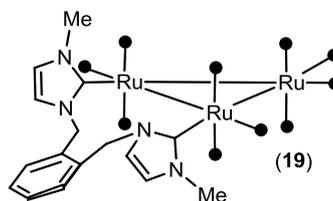
4.3.26 Síntesis de [Ru₃(μ-κ²C₂-MelmCH₂C₆H₄CH₂ImMe)(CO)₁₀] (19)

A una suspensión de [MeHImCH₂C₆H₄CH₂ImHMe]Br₂ (70 mg, 0.163 mmol) en THF (30 mL) se agregó K[N(SiMe₃)₂] (680 μL, 0.5 M en tolueno, 0.340 mmol). La suspensión se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min. Se añadió [Ru₃(CO)₁₂] (104 mg, 0.163 mmol) y mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 23 h. El sólido se filtró y la disolución obtenida se llevo a sequedad. El residuo se extrajo con 20 mL de diclorometano y la purificación se realizó por columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con diclorometano se eluyó **19**, aislado como un sólido naranja (55 mg, 40%).

Análisis elemental, (C₂₆H₁₈N₄O₁₀Ru₃) (849.66):

Calculado: C 36.75 H 2.14 N 6.59

Encontrado: C 36.86 H 2.16 N 6.52



IR, ν(CO) (CH₂Cl₂): 2066 (m), 2001 (m), 1985 (mf).

¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 7.78 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 7.53–7.44 (m, 2 H), 6.92 (d, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 6.63 (d, $J = 1.8$ Hz, 2 H), 4.70 (s, a, 4 H), 3.99 (s, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 214.0 (s, C), 174.5 (s, C), 132.8 (s, C), 132.2 (s, CH), 129.7 (s, CH), 124.5 (s, CH), 120.8 (s, CH), 54.7 (s, CH_2), 40.1 (s, CH_3) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 850.7 [M] $^+$.

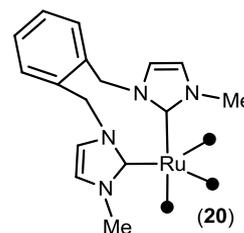
4.3.27 Síntesis de $[\text{Ru}(\kappa^2\text{C}_2\text{-MelmCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_3]$ (**20**)

Una suspensión de $[\text{MeHImCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}_2$ (240 mg, 0.560 mmol) en 30 mL de THF se trató con $\text{K}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$ (2.3 mL, 0.5 M en tolueno, 1.150 mmol) y se mantuvo en agitación durante 30 min. Se añadió $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (108 mg, 0.169 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 40 min. El color cambió de naranja a amarillo. El sólido se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad. El residuo se extrajo en tolueno (2 x 20 mL). El disolvente se eliminó a presión reducida, obteniéndose **20** como un sólido amarillo (240 mg, 94%).

Análisis elemental, ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{Ru}$) (451.45):

Calculado:	C 50.55	H 4.02	N 12.41
Encontrado:	C 50.61	H 4.04	N 12.37

IR, $\nu(\text{CO})$ (tolueno): 1974 (f), 1880 (f), 1856 (mf).



^1H RMN (Acetona- d_6 , 293 K): 7.53 (dd, $J = 5.5, 3.4$ Hz, 2 H), 7.39 (dd, $J = 5.5, 3.4$ Hz, 2 H), 7.34 (d, $J = 2.0$ Hz, 2 H), 7.06 (d, $J = 2.0$ Hz, 2 H), 5.63 (d, $J = 14.5$ Hz, 2 H), 4.60 (d, $J = 14.5$ Hz, 2 H), 4.02 (s, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (Acetona- d_6 , 293 K): 219.1 (s, CO), 188.3 (s, C), 138.0 (s, C), 132.6 (s, CH), 129.8 (s, CH), 124.7 (s, CH), 121.7 (s, CH), 54.0 (s, CH_2), 40.8 (s, CH_3) ppm.

4.3.28 Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-}\kappa^3\text{C}_3\text{MelmCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_8]$ (**21**)

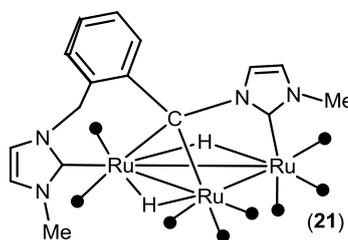
Una disolución de **19** (115 mg, 0.135 mmol) en 30 mL de THF se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 2 h. El color de la disolución cambió de rojo a amarillo. Se evaporó el disolvente en línea de vacío. El residuo se lavó con hexano (2x10 mL) y se secó en línea de vacío, obteniéndose **21** como un sólido amarillo (98 mg, 92%).

Análisis elemental, ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_3$) (793.6):

Calculado: C 36.32 H 2.29 N 7.06

Encontrado: C 36.35 H 2.33 N 7.02

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2063 (f), 2024 (mf), 2004 (mf), 1975 (m), 1945 (m).



^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.64 (m, 1 H), 7.19 (m, 1 H), 7.10 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1 H), 6.95 (m, 1 H), 6.95 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 6.37 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 6.16 (d, $J = 14.0$ Hz, 1 H), 5.99 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 4.53 (d, $J = 14.0$ Hz, 1 H), 3.76 (s, 3 H), 3.58 (s, 3 H), -11.73 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), -16.94 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 204.6 (s, C), 204.1 (s, C), 202.6 (s, C), 200.9 (s, C), 200.6 (s, C), 199.7 (s, C), 193.0 (s, C), 187.8 (s, C), 170.8 (s, C), 169.1 (s, C), 157.5 (s, C), 139.8 (s, CH), 132.5 (s, C), 129.2 (s, CH), 128.7 (s, C), 125.6 (s, C), 124.9 (s, CH), 122.8 (s, CH), 121.6 (s, CH), 119.9 (s, CH), 118.5 (s, CH), 55.2 (s, CH_2), 40.0 (s, CH_3), 38.4 (s, CH_3) ppm

(+)-FAB MS: m/z 794.7 $[M]^+$.

4.3.29 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C},P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})](\text{CO})_{10}$ (**22**)

A una suspensión de $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ (64 mg, 0.171 mmol) en THF (25 mL) se le añadió $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (350 μL , 0.5 M en tolueno, 0.175 mmol). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min y se añadió $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (126 mg, 0.170 mmol). El espectro infrarrojo del crudo de reacción mostró la presencia del anión $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{12}]^-$. El disolvente se eliminó a presión reducida, se añadieron 25 mL de tolueno y la mezcla se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 1 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se separó por cromatografía de capa fina en sílica gel. Con hexano-diclorometano (1:2) eluyó una banda mayoritaria naranja y algunas bandas poco intensas. El compuesto **22** se extrajo con diclorometano de la banda mayoritaria (110 mg, 66%).

Análisis elemental, ($\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PRu}_4$) (982.75):

Calculado: C 34.22 H 2.36 N 2.85

Encontrado: C 34.35 H 2.43 N 2.79

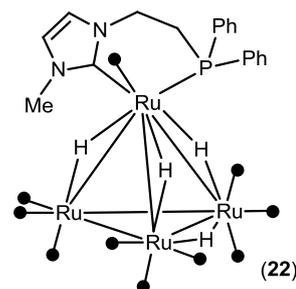
IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2071 (f), 2039 (mf), 2015 (mf), 1995 (m), 1974 (d).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 7.61 (dtd, $J = 9.7, 4.8, 2.3$ Hz, 2

H), 7.49–7.38 (m, 6 H), 7.41–7.26 (m, 2 H), 6.99 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 6.98 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 4.51–4.24 (m, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 2.70 (m, 1 H), 2.25 (m, 1 H), –16.51 (s, $\mu\text{-H}$, 1 H), –16.84 (s, $\mu\text{-H}$, 1 H), –17.91 (d, $J = 14.2$ Hz, $\mu\text{-H}$, 1 H), –18.06 (d, $J = 13.7$ Hz, $\mu\text{-H}$, 1 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 34.7 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 195.1 (d, a, $J = 11$ Hz, CO), 172.8 (d, $J = 13$ Hz, C), 137.3 (d, $J = 6$ Hz, C), 136.7 (s, C), 133.6 (d, $J = 11$ Hz, CH), 131.7 (d, $J = 10$



Hz, CH), 130.7 (d, $J = 2$ Hz, CH), 130.6 (d, $J = 2$ Hz, CH), 129.4 (s, C), 129.1 (d, $J = 10$ Hz, CH), 128.9 (d, $J = 10$ Hz, CH), 128.6 (s, C), 125.6 (s, C), 122.7 (s, CH), 122.0 (s, CH), 49.1 (d, $J = 3$ Hz, CH₂), 40.2 (s, CH₃), 28.0 (d, $J = 32$ Hz, CH₂) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 983.6 [M]⁺.

4.3.30 Síntesis de [Ru₄(μ-H)₄(κ²C,P-Ph₂PC₆H₄CH₂ImMe)(CO)₁₀] (23)

A una suspensión de [Ph₂PC₆H₄CH₂ImMe]Br (54 mg, 0.121 mmol) en THF (30 mL) se le añadió una disolución de K[N(SiMe₃)₂] (250 μL, 0.5 M en tolueno, 0.125 mmol). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 20 min y se añadió [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] (126 mg, 0.170 mmol). El espectro infrarrojo del crudo de reacción mostró la presencia del anión [Ru₄(μ-H)₃(CO)₁₂]⁻. El disolvente se eliminó a presión reducida, se añadieron 25 mL de tolueno y la mezcla se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 1 h. Se eliminó el solvente a presión reducida y el residuo se separó por cromatografía de capa fina en sílica gel con hexano-diclorometano-éter (40:20:5) como eluyente. Se separaron 5 bandas minoritarias y una mayoritaria (naranja). El compuesto **23** se extrajo de la banda mayoritaria, aislándose como un sólido naranja (92 mg, 73%).

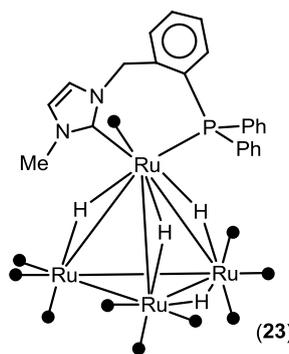
Análisis elemental, (C₃₃H₂₅N₂O₁₀PRu₄) (1044.81):

Calculado: C 37.94 H 2.41 N 2.68

Encontrado: C 38.05 H 2.53 N 2.54

IR, ν(CO) (CH₂Cl₂): 2072 (f), 2041 (mf), 2017 (mf), 1997 (m), 1979 (d).

¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 7.65–7.55 (m, 2 H), 7.50–7.22 (m, 12 H), 7.06 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 6.94 (d, $J = 1.9$ Hz, 1



H), 6.20 (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H), 4.54 (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H), 3.93 (s, 3 H), -16.90 (s, a, μ -H, 2 H), -17.23 (d, $J = 12.5$, μ -H, 1 H), -18.2 (d, $J = 17.3$, μ -H, 1 H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 23.8 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT RMN (CD_2Cl_2 , 293 K): 200.1 (s, a, CO), 199.9 (s, a, CO), 195.2 (s, a, CO), 195.1 (s, a, CO), 194.3 (s, a, CO), 172.6 (d, $J = 13$ Hz, C), 141.9 (d, $J = 12$ Hz, C), 137.2 (s, C), 136.6 (s, C), 135.4 (d, $J = 11$ Hz, CH), 134.5 (s, C), 133.9 (s, CH), 132.6 (d, $J = 10$ Hz, CH), 131.3 (d, $J = 2$ Hz, CH), 130.6 (s, CH), 130.2 (d, $J = 7$ Hz, CH), 129.8 (d, $J = 2$ Hz, CH), 129.1 (d, $J = 6$ Hz, CH), 128.3 (d, $J = 7$ Hz, CH), 128.2 (d, $J = 7$ Hz, CH), 123.7 (s, CH), 119.9 (s, CH), 54.8 (d, $J = 11$ Hz, CH_2), 40.2 (s, CH_3) ppm.

4.3.31 Síntesis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\kappa^2\text{C},\text{N-HpyCH}_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}]$ (**24**)

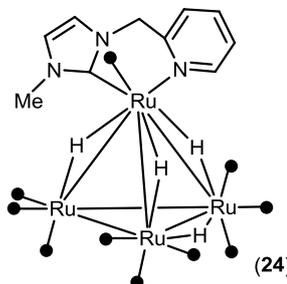
Una mezcla de $[\text{HpyCH}_2\text{ImHMe}]\text{Br}$ (111 mg, 0.436 mmol) y Ag_2O (60 mg, 0.222 mmol) en diclorometano (30 mL) se dejó en agitación durante toda la noche protegida de la luz. La suspensión resultante se filtró y el filtrado se llevó a sequedad. El residuo se mezcló con $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (320 mg, 0.430 mmol) y tolueno (25 mL). La suspensión resultante se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 3 h. Se evaporó el tolueno y el sólido se extrajo con diclorometano (25 mL). La separación se llevó a cabo por cromatografía de capa fina en sílica gel. Con hexano-diclorometano (1:3) eluyeron 6 bandas, 5 de ellas minoritarias. El compuesto **24** se aisló a partir de la banda mayoritaria (amarilla anaranjada) (197 mg, 53%).

Análisis elemental, (C₂₀H₁₅N₃O₁₀Ru₄) (861.6):

Calculado: C 27.88H 1.76 N 4.88

Encontrado: C 27.93H 1.79 N 4.76

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2071 (m), 2038 (f), 2015 (mf), 1994 (f), 1972 (m), 1942 (d).



¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 9.08 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H),

7.80 (td, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1 H), 7.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.19 (ddd, $J = 7.2, 5.8, 1.2$ Hz, 1 H), 7.12 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.00 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 5.18 (d, $J = 15.2$ Hz, 1 H), 5.06 (d, $J = 15.2$ Hz, 1 H), 3.81 (s, 3 H), -16.33 (s, a, $\mu\text{-H}$, 3 H), -23.07 (s, a, $\mu\text{-H}$, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 194.5 (s, a, CO), 178.6 (s, C), 160.3 (s, CH), 154.4 (s, C), 138.8 (s, CH), 125.8 (s, CH), 124.3 (s, CH), 122.4 (s, CH), 121.1 (s, CH), 57.2 (s, CH₂), 39.1 (s, CH₃) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 862.7 [M]⁺.

4.3.32 Síntesis de [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\kappa^2\text{C,N-MepyCH}_2\text{ImMe}$))(CO)₁₀] (25)

Una mezcla de [MepyCH₂ImHMe]Br (102 mg, 0.380 mmol) y Ag₂O (44 mg, 0.192 mmol) en diclorometano (25 mL) se dejó en agitación durante toda la noche protegida de la luz. La suspensión resultante se filtró y el filtrado se llevó a sequedad. El residuo se mezcló con [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(CO)₁₂] (283 mg, 0.380 mmol) y tolueno (25 mL). La suspensión resultante se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 4 h. El tolueno se evaporó y el residuo sólido se extrajo con diclorometano (25 mL). La separación se llevó a cabo por cromatografía de capa fina en sílica gel. Con hexano-diclorometano (2:3) eluyó una banda naranja que contenía el compuesto **25** (214 mg, 64%).

Análisis elemental, (C₂₁H₁₇N₃O₁₀Ru₄) (875.7):

Calculado: C 28.81 H 1.96 N 4.80

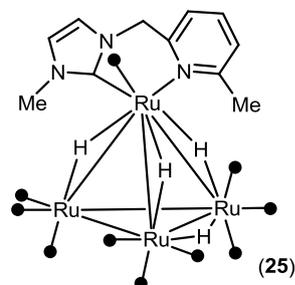
Encontrado: C 28.90 H 2.01 N 4.72

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2071 (m), 2039 (f), 2015 (mf), 1994 (f), 1978 (m), 1948 (d).

¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 7.68 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.38–7.32 (m, 2 H), 7.13 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.00 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H), 5.48 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H), 5.10 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H), 3.84 (s, 3H), 3.01 (s, 3 H), –16.73 (s, a, $\mu\text{-H}$, 3 H), –22.91 (s, a, $\mu\text{-H}$, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 195.8 (s, a, CO), 178.6 (s, C), 165.7 (s, C), 155.3 (s, C), 138.0 (s, CH), 126.3 (s, CH), 123.1 (s, CH), 122.8 (s, CH), 121.0 (s, CH), 59.3 (s, CH₂), 38.8 (s, CH₃), 32.1 (s, CH₃) ppm.

(+)-FAB MS: m/z 876.7 [M]⁺.

**4.3.33 Síntesis de [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\kappa\text{C-QuinCH}_2\text{ImMe}$)(CO)₁₁] (26)**

A una suspensión de [QuinCH₂ImHMe]Br (35 mg, 0.115 mmol) en THF (30 mL) se le añadió K[N(SiMe₃)₂] (300 μL , 0.5 M en tolueno de, 0.150 mmol). La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 10 min. y se añadió [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(CO)₁₂] (86 mg, 0.116 mmol). El espectro infrarrojo del crudo de reacción mostró la presencia del anión [Ru₄($\mu\text{-H}$)₃(CO)₁₂][–]. El disolvente se eliminó a presión reducida, se añadieron 30 mL de tolueno y la mezcla se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 1 h. El solvente se eliminó a presión reducida y el residuo se separó por cromatografía de capa fina en sílica gel. Con diclorometano como eluyente se resolvieron 2 bandas. El compuesto **26** se aisló como un sólido naranja a partir de la banda naranja mayoritaria (62 mg, 57%).

Análisis elemental, (C₂₅H₁₇N₃O₁₁Ru₄) (939.70):

Calculado: C 31.95 H 1.82 N 4.47

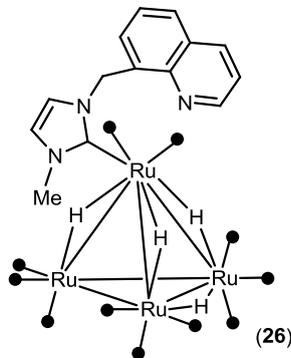
Encontrado: C 32.04 H 1.91 N 4.36

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2083 (d), 2050(mf), 2025 (mf), 2000 (m), 1982 (d).

¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 8.95 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1 H), 8.22 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 1 H), 7.85 (m, 1 H), 7.56–7.46 (m, 2 H), 7.14 (m, 1 H), 7.06 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 6.92 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 6.09 (s, 2 H), 3.91 (s, 3 H), –17.8 (s, $\mu\text{-H}$, 1 H) ppm.

¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K): 189.7(s, C), 167.7 (s, C), 150.7 (s, CH), 146.2 (s, C), 136.5 (s, CH), 134.6 (s, C), 128.8 (s, CH), 128.6 (s, C), 127.7 (s, CH), 126.5 (s, CH), 123.8 (s, CH), 123.0 (s, CH), 122.3 (s, CH), 53.6 (s, CH₂), 41.2 (s, CH₃) ppm.

(+)-FAB MS: *m/z* 940.4 [*M*]⁺.

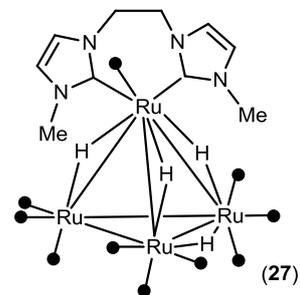
**4.3.34 Síntesis de [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\kappa^2\text{-C}_2\text{-Melm}(\text{CH}_2)_2\text{ImMe})(\text{CO})_{10}$] (27)**

Una mezcla de [MeHIm(CH₂)₂ImHMe]Br₂ (50 mg, 0.142 mmol) y Ag₂O (33 mg, 0.141 mmol) en diclorometano/metanol (10 mL, 1:1) se dejó en agitación durante toda la noche protegida de la luz. La suspensión resultante se filtró y el filtrado se llevó a sequedad. El residuo sólido se mezcló con [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(CO)₁₂] (105 mg, 0.141 mmol) y THF (25 mL). La suspensión resultante se mantuvo a la temperatura de reflujo durante 4 h. Se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad. La separación se llevó a cabo por cromatografía de capa fina en sílica gel. Con hexano-diclorometano (2:3) eluyeron varias bandas. El compuesto **27** se aisló de la banda mayoritaria (amarilla) como un sólido amarillo (52 mg, 41%).

Análisis elemental, (C₂₀H₁₈N₄O₁₀Ru₄) (878.66):

Calculado: C 27.34 H 2.07 N 6.38

Encontrado: C 27.48 H 2.22 N 6.23

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2068 (m), 2035 (f), 2011 (mf), 1991 (f), 1968 (m), 1940 (d).**¹H RMN (CD₂Cl₂, 293 K):** 6.95 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 6.87(d, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 4.22–4.05 (m, 4 H), 3.86 (s, 6 H), –16.72 (s, a, $\mu\text{-H}$, 1 H), –18.20 (s, a, $\mu\text{-H}$, 3 H) ppm.**¹³C{¹H} y DEPT RMN (CD₂Cl₂, 293 K):** 198.0 (s, C), 160.0 (s, C), 156.9.0 (s, C), 131.3 (s, CH), 129.1 (s, CH), 123.2 (s, CH), 122.2 (s, CH), 50.5 (s, CH₂), 39.2 (s, CH₃) ppm.**(+)-FAB MS:** *m/z* 880.5 [*M*]⁺.

5. Referencias

-
- [1] de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862.
- [2] Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [3] Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874.
- [4] Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239.
- [5] Jacobsen, H.; Correa, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350.
- [6] Radius, U.; Bickelhaupt, F. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 3410.
- [7] Cavallo, L.; Correa, A.; Costabile, C.; Jacobsen, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.
- [8] Huang, J.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 2370.
- [9] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [10] Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12.
- [11] Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [12] Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S. P.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
- [13] Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [14] Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1968**, *7*, 141.
- [15] Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.
- [16] Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
- [17] Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2172.

- [18] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 826.
- [19] Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.
- [20] Arduengo, A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913.
- [21] Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. *J. Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 884.
- [22] Horvath, U. E. I.; Bentivoglio, G.; Hummel, M.; Schottenberger, H.; Wurst, K.; Nell, M. J.; van Rensburg, C. E. J.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G. *New J. Chem.* **2008**, 32, 533.
- [23] Ray, S.; Mohan, R.; Singh, J. K.; Samantaray, M. K.; Shaikh, M. M.; Panda, D.; Ghosh, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15042.
- [24] Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2371.
- [25] Revisiones sobre propiedades catalíticas de CNHs: (a) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3677. (b) Clavier, H.; Grela, K.; Kirschning, A.; Mauduit, M.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6786. (c) Nolan, S. P. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2006**. (d) Kaufhold, O.; Hahn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4057. (e) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612. (f) Mata, J. A.; Poyatos, M.; Peris, E. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 841.
- [26] Revisiones sobre CNHs funcionalizados: (a) Köhl, O. *Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complexes*, 1st edition, John Wiley & sons, Ltd: New York, **2010**. (b) Glorius, F. A. *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 1. (c) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2247.

-
- [27] Herrmann, W. A.; Reisinger, C.-P.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93.
- [28] Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Grosche, M.; Reisinger, C.-P.; Weskamp, T. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 616.
- [29] Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.
- [30] Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.
- [31] Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740.
- [32] Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.
- [33] Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Sanchez-Vega, M. G. *Chem. Comm.* **2005**, 3956.
- [34] Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Pérez-Carreño, E.; Sánchez-Vega, M. G. *Organometallics* **2008**, *27*, 211.
- [35] Forbes, E. J.; Goodhand, N.; Jones, D. L.; Hamor, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 143.
- [36] Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Saker, O.; Whittlesey, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6343.
- [37] Crittall, M. R.; Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Saker, O.; Whittlesey, M. K. *Dalton Trans.* **2008**, 4209.
- [38] Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596.
- [39] Albrecht, M. *Chem. Comm.* **2008**, 3601.
- [40] Bruce, M. I.; Cole, M. L.; Fung, R. S. C.; Forsyth, C. M.; Hilder, M.; Junk, P. C.; Konstas, K. *Dalton Trans.* **2008**, 4118.
- [41] Ellul, C. E.; Saker, O.; Mahon, M. F.; Apperley, D. C.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2008**, *27*, 100.

- [42] Cabeza, J. A.; Del Río, I.; Miguel, D.; Pérez-Carreño, E.; Sánchez-Vega, M. G. *Dalton Trans.* **2008**, 1937.
- [43] (a) Adams, R. D.; Babin, J. E.; Tasi, M. *Polyhedron* **1988**, *7*, 2263. (b) Adams, R. D.; Captain, B.; Pellechia, P. J.; Smith, J. L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2695. (c) Adams, R. D.; Babin, J. E.; Tasi, M. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2618.
- [44] (a) Chi, Y.; Wu, F.-J.; Liu, B.-J.; Wang, C.-C.; Wang, S.-L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 873. (b) Chi, Y.; Su, C.-J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11114. (c) Chi, Y.; Su, C.-J.; Farrugia, L. J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1994**, *13*, 4167. (d) Chi, Y.; Chuang, S. H.; Liu, L. K.; Wen, Y. S. *Organometallics* **1991**, *10*, 2485.
- [45] Bailey, P. J.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *227*, 197.
- [46] Cabeza, J. A.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **2008**, *27*, 4697.
- [47] Cabeza, J. A.; del Río, I.; Miguel, D.; Sánchez-Vega, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1920.
- [48] Cabeza, J. A.; del Río, I.; Fernández-Colinas, J. M.; Sánchez-Vega, M. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1243.
- [49] (a) Corberán, R.; Mas-Marzá, E.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1700. (b) Kühn, O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 592. (c) Liddle, S. T.; Edworthy, I. S.; Arnold, P. L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1732. (d) Normand, A. T.; Cavell, K. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781. (e) Lee, H. M.; Lee, C.-C.; Cheng, P.-Y. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1491. (f) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610. (j) César, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619. (h) Gade, L. H.; Bellemin-Lapponnaz, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 718.

- [50] Cabeza, J. A.; del Río, I.; Garcia-Granda, S.; Riera, V.; Sanchez-Vega, M. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2561.
- [51] Zhang, C.; Luo, F.; Cheng, B.; Li, B.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *Dalton Trans.* **2009**, 7230.
- [52] Zhang, C.; Li, B.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *Organometallics* **2011**, 30, 3029.
- [53] Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Reichert, B. E.; Schorpp, K. T.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1417.
- [54] Cooke, C. E.; Jennings, M. C.; Katz, M. J.; Pomeroy, R. K.; Clyburne, J. A. C. *Organometallics* **2008**, 27, 5777.
- [55] Cabeza, J. A.; del Río, I.; Fernández-Colinas, J. M.; Pérez-Carreño, E.; Sánchez-Vega, M. G.; Vázquez-García, D. *Organometallics* **2009**, 28, 1832.
- [56] R. K. Pomeroy y B. K. Leong, en *Comprehensive Organometallic Chemistry, III*, ed. R. H. Crabtree y D. M. P. Mingos, Elsevier: New York, **2007**, vol. 6.
- [57] Marchenko, A. P.; Koidan, H. N.; Huryeva, A. N.; Zarudnitskii, E. V.; Yurchenko, A. A.; Kostyuk, A. N. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7141.
- [58] Churchill, M. R.; Hollander, F. J.; Hutchinson, J. P. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2655.
- [59] a) Bruce, M. I.; Hambley, T. W.; Nicholson, B. K.; Snow, M. R. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 235, 83. b) Gallucci, J. C.; Gilbert, K. B.; Hsu, W.-L.; Shore, S. G. *Cryst. Struct. Comm.*, **1982**, 11, 1385.
- [60] (a) Bennett, M. A.; Bruce, M. I.; Matheson, T. W. en Abel, E. W.; Stone, F. G. A. y Wilkinson G. (Eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, **1982**, cap. 32.3, p872. (b) Tripathi, S. C.; Srivastava, S. C.; Mani, R. P.; Shrimal, A. K. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 15, 249.

- [61] (a) Manuel, T. A. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 854. (b) Akhtar, M.; Ellis, P. D.; MacDiarmid, A. G.; Odom, J. D. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2917. (c) Battaglia, L. P.; Delledonne, D.; Nardelli, M.; Pelizzi, C.; Predieri, G.; Chiusoli, G. P. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 101. (d) Brookhart, M.; Chandler, W. A.; Pfister, A. C.; Santini, C. C.; White, P. S. *Organometallics* **1992**, *11*, 1263. (e) Whittlesey, M. K.; Perutz, R. N.; Virrels, I. G.; George, M. W. *Organometallics* **1997**, *16*, 268.
- [62] (a) Jazzar, R. F. R.; Bhatia, P. H.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2003**, *22*, 670. (b) Burling, S.; Kociok-Köhn, G.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 5868.
- [63](a) Collman, J. P.; Roper, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4008. (b) Bodensieck, U.; Vahrenkamp, H.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 85. (c) Espuelas, J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oro, L. A.; Valero, C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 223.
- [64] Housecroft, C. E.; O'Neill, M. E.; Wade, K.; Smith, B. C. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 35.
- [65] (a) Bruce, M. I.; Shaw, G.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2094. (b) Malik, S. K.; Poë, A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1484.
- [66] (a) Bruce, M. I.; Matisons, J. G.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2375. (b) Darensbourg, D. J.; Beckford, F. A.; Reibenspies, J. H. *J. Cluster Sci.* **2000**, *11*, 95. (c) Phillips, G.; Hermans, S.; Adams, J. R.; Johnson, B. F. G. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 110. (d) Bruce, M. I.; Liddell, M. J.; bin Shawkataly, O.; Hughes, C. A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 207. (e) Leadbeater, N. E.; Raithby, P. R. *J. Coord. Chem.* **2001**, *53*, 311. (f) Süss-Fink, G.; Godefroy, I.; Ferrand, V.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*

1998, 515. (g) Lucas, N. T.; Cifuentes, M. P.; Nguyen, L. T.; Humphrey, M. G. *J. Cluster Sci.* **2001**, *12*, 201. (h) Farrugia, L. J.; Rosenhahn, C.; Whitworth, S. *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 505.

[67] (a) Warsink, S.; van Aubel, C. M. S.; Weigand, J. J.; Liu, S.-T.; Elsevier, C. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5556. (b) Wang, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Chen, J.-T.; Liu, S.-T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3976. (c) Wang, C.-Y.; Fu, C.-F.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5779. (d) Wang, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4012.

[68] Magill, A. M.; McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; White, A. H.; Skelton, B. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 546.

[69] (a) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978. (b) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642. (c) Lin, J. C. I.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561. (d) McGuinness, D. S.; Cavell, K. S. *Organometallics* **2000**, *19*, 741.

[70] Foulds, G. A.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 123.

[71] (a) Eisenstadt, A.; Giandomenico, C. M.; Frederick, M. F.; Laine, R. M. *Organometallics* **1985**, *4*, 2033. (b) Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G. Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 201.

[72] (a) Cabeza, J. A.; da Silva, I.; del Río, I.; Martínez-Méndez, L.; Miguel, D.; Riera, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3464. (b) Cabeza, J. A.; del Río, I.; Martínez-Méndez, L.; Miguel, D. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1529.

[73] Fish, R. H.; Tae-Jeong, K.; Stewart, J. L.; Bushweller, J. H.; Rosen, R. K.; Dupon, W. J. *Organometallics* **1986**, *5*, 2193.

- [74] Kabir, S. E.; Siddiquee, T. A.; Rosenberg, E.; Smith, R.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Hardcastle, K. I.; Visi, M. *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 185.
- [75] Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Süß-Fink, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1356.
- [76] (a) Keister, J. B.; Shapley, J. R.; Strickland, D. A.; Hwang, L.-S.; Chi, Y. *Inorg. Synth.* **2007**, *27*, 196. (b) Süß-Fink, G.; Jones, N.; Kaesz, H. D.; Kolis, J. W. *Inorg. Synth.* **2007**, *24*, 168. (c) Bricker, J. C.; Nagel, C. C.; Shore, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1444.
- [77] (a) Bellachioma, G.; Cardaci, G.; Macchioni, A.; Madami, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 554. (b) Cardaci, G. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C10.
- [78] Koepke, J. W.; Johnson, J. R.; Knox, S. A. R.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3947.
- [79] (a) McPartlin, M.; Nelson, W. J. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1557. (b) Jones, P. G. *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1077.
- [80] Churchill, M. R.; Lashewycz, R. A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1950.
- [81] (a) Braga, D.; Matteoli, U.; Sabatino, P.; Scrivanti, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 419. (b) Homanen, P.; Persson, R.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Nordlander, E. *Organometallics* **2000**, *19*, 5568. (c) Moberg, V.; Homanen, P.; Selva, S.; Persson, R.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Monari, M.; Nordlander, E. *Dalton Trans.* **2006**, 279. (d) Nesterov, V. N.; Watson, W. H.; Kandala, S.; Richmond, M. G. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3602. (e) Puga, J.; Arce, A.; Braga, D.; Centritto, N.; Grepioni, F.; Castillo, R.; Ascanio, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 867. (f) Watson, W.; Kandala, S.; Richmond, M. *J. Chem. Cryst.* **2006**, *36*, 813.

-
- [82] (a) Tunik, S. P.; Pilyugina, T. S.; Koshevoy, I. O.; Selivanov, S. I.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 568. (b) Wong, W.-Y.; Ting, F.-L.; Lin, Z., *Organometallics* **2003**, *22*, 5100. (c) Churchill, M. R.; Lashewycz, R. A.; Shapley, J. R.; Richter, S. I. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1277. (d) Bruce, M. I.; Horn, E.; Shawkataly, O. B.; Snow, M. R.; Tiekink, E. R. T.; Williams, M. I. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 187.
- [83] Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [84] Parkin, S.; Moezzi, B.; Hope H. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53.
- [85] Beurskens, P. T.; Beurskens, G.; Bosman, W. P.; de Gelder, R.; García-Granda, S.; Gould, R. O.; Israël, R.; Smits, J. M. M. *The DIRDIF-96 Program System*, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen: Nijmegen, The Netherlands, **1996**.
- [86] Sheldrick, G. M. *SHELXL97, Version 97-2*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [87] Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [88] Spek, A. L. *PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool*, University of Utrecht: Utrecht, The Netherlands, **2003**.
- [89] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [90] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai,

H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, E. R.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.; Gonzalez, W. C.; Pople, J. A. *GAUSSIAN-03 (Revision C2)*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, **2004**.

[91] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

[92] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev., B* **1988**, *37*, 785.

[93] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

[94] Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press: Oxford, **1988**.

[95] Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4241.

[96] Ho, C.-C.; Chatterjee, S.; Wu, T.-L.; Chan, K.-T.; Chang, Y.-W.; Hsiao, T.-H.; Lee, H.-M. *Organometallics* **2009**, *28*, 2837.

[97] Peng, H. M.; Webster, R.; Li, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 4484.

[98] Paulose, T.A.P.; Olson, J.A.; Wilson, Quail J.; Foley, S. R. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3405.

[99] Nachtigall, F. M.; Corilo, Y. E.; Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Morgon, N. H.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 151.

- [100] Magill, A. M.; McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; White, A. H.; Skelton, B. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 546.
- [101] Grenouillet, P.; de Bellefon, C. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 155.

6. Apéndices

Datos Cristalográficos

6.1.1 Datos cristalográficos del compuesto 1

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido a partir de una disolución del complejo **1** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 1	
Fórmula	C ₂₈ H ₁₉ N ₂ O ₁₀ PRu ₃
Peso molecular	877.63
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	11.5695(1), 15.2004(1), 17.93730(1)
α, β, γ [°]	90, 105.220(1), 90
V [Å ³]	3043.8(4)
Z	4
<i>F</i> (000)	1712
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.915
μ, mm ⁻¹	12.917
Tamaño cristal (mm)	0.075 x 0.204 x 0.274
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.87, 73.95
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–12/14, –18/18, –21/20
Reflexiones medidas	11147
Reflexiones únicas	5914
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5406
Parámetros/restricciones	397/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.055
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0394
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.1112
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–1.381/0.785

6.1.2 Datos cristalográficos d el compuesto 3[BF₄]

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color morado, obtenido por evaporación del disolvente de una disolución del complejo 3[BF₄] en CH₂Cl₂ a 20 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 3[BF₄]

Fórmula	C ₆₃ H ₆₀ B ₃ F ₁₂ N ₆ O ₉ P ₃ Ru ₃
Peso molecular	1701.75
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	<i>P</i> 3C ₁
a, b, c [Å]	14.8330(7), 14.8330(7), 41.129(3)
α, β, γ [°]	90, 90, 120
V [Å ³]	7836.8(8)
Z	6
<i>F</i> (000)	5112
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.163
μ, mm ⁻¹	8.860
Tamaño cristal (mm)	0.018 x 0.045 x 0.092
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.44, 73.79
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17/15, -13/18, -49/44
Reflexiones medidas	17569
Reflexiones únicas	5105
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3762
Parámetros/restricciones	282/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.142
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1459
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.4008
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-2.234/3.152

6.1.3 Datos cristalográficos del compuesto 4

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo 4 en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 4	
Fórmula	C ₂₆ H ₁₉ N ₂ O ₈ PRu ₃
Peso molecular	821.61
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
a, b, c [Å]	14.0159(1), 17.3425(2), 23.5717(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	5729.59(9)
Z	8
F(000)	3200
D _{calcd} (g/cm ³)	1.905
μ, mm ⁻¹	13.615
Tamaño cristal (mm)	0.04 x 0.04 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.87, 74.04
Min/max h, k, l	–17/17, –21/21, –29/27
Reflexiones medidas	61252
Reflexiones únicas	5796
Reflexiones con I > 2σ(I)	5699
Parámetros/restricciones	369/0
GOF sobre F ²	1.097
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.0242
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.0635
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–0.715/0.640

6.1.4 Datos cristalográficos del compuesto 5

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido a partir de una disolución del complejo **5** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 5

Fórmula	C ₂₆ H ₁₉ N ₂ O ₈ PRu ₃
Peso molecular	821.61
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
a, b, c [Å]	14.0159(1), 17.3425(2), 23.5717(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	5729.59(9)
Z	8
F(000)	3200
D _{calcd} (g/cm ³)	1.905
μ, mm ⁻¹	13.615
Tamaño cristal (mm)	0.04 x 0.04 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.87, 74.04
Min/max h, k, l	–17/17, –21/21, –29/27
Reflexiones medidas	61252
Reflexiones únicas	5796
Reflexiones con I > 2σ(I)	5699
Parámetros/restricciones	369/0
GOF sobre F ²	1.097
R ₁ (en F, I > 2σ(I))	0.0242
wR ₂ (en F ² , todos los datos)	0.0635
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–0.715/0.640

6.1.5 Datos cristalográficos del compuesto 7

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo **7** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 7	
Fórmula	C ₃₁ H ₂₁ N ₂ O ₈ PRu ₃ ·0.5C ₆ H ₁₄
Peso molecular	926.76
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.3896(4), 11.3196(4), 17.2165(7)
α, β, γ [°]	92.367(3), 94.861(3), 110.272(4)
V [Å ³]	1705.5(1)
Z	2
<i>F</i> (000)	914
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.805
μ, mm ⁻¹	11.520
Tamaño cristal (mm)	0.14 x 0.06 x 0.06
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	4.18 to 74.59
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–7/11, –14/12, –20/21
Reflexiones medidas	10693
Reflexiones únicas	6646
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5873
Parámetros/restricciones	453/38
GOF sobre <i>F</i> ²	1.044
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.037
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.104
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–1.058/1.063

6.1.6 Datos cristalográficos del compuesto 10

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido por evaporación del disolvente de una disolución del complejo **10** en CH₂Cl₂ a 20 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 10

Fórmula	C ₁₉ H ₁₁ N ₃ O ₉ Ru ₃
Peso molecular	728.52
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	8.8048(1), 15.4284(1), 17.3768(1)
α, β, γ [°]	90, 102.304(1), 90
V [Å ³]	2306.31(4)
Z	4
<i>F</i> (000)	1400
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.098
μ, mm ⁻¹	16.211
Tamaño cristal (mm)	0.18 x 0.09 x 0.05
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.87 to 74.64
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10/10, -18/19, -21/21
Reflexiones medidas	15115
Reflexiones únicas	4496
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3854
Parámetros/restricciones	351/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.079
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0195
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0554
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.438/0.357

6.1.7 Datos cristalográficos del compuesto 12

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo del complejo **12** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 12

Fórmula	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₈ Ru ₃ ·0.5C ₇ H ₈
Peso molecular	760.60
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	8.1791(4), 9.3974(5), 16.4527(8)
α, β, γ [°]	88.078(4), 82.035(4), 86.473(4)
V [Å ³]	1249.6(1)
Z	2
<i>F</i> (000)	738
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.021
μ, mm ⁻¹	14.962
Tamaño cristal (mm)	0.05 x 0.03 x 0.02
Temperatura (K)	100(2)
Límites θ (°)	4.72 a 67.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–9/9, –11/11, 0/19
Reflexiones medidas	4384
Reflexiones únicas	4384
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3790
Parámetros/restricciones	334/24
GOF sobre <i>F</i> ²	1.035
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0574
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.1477
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–2.167/1.457

6.1.8 Datos cristalográficos del compuesto 14

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo **14** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 14

Fórmula	C ₂₂ H ₁₃ N ₃ O ₈ Ru ₃
Peso molecular	750.56
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	10.3260(2), 14.5123(2), 15.9712(2)
α, β, γ [°]	90, 97.268(1), 90
V [Å ³]	2374,12(6)
Z	4
<i>F</i> (000)	1448
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.100
μ, mm ⁻¹	15.74
Tamaño cristal (mm)	0.0804 x 0.0514 x 0.0187
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	4.10 a 70.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–12/8, –17/16, –19/14
Reflexiones medidas	8984
Reflexiones únicas	4450
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3792
Parámetros/restricciones	334/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.02
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.028
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.070
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–0.70/0.68

6.1.11 Datos cristalográficos del compuesto 15

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color morado, obtenido por evaporación de disolvente de una disolución del complejo **15** en CH₂Cl₂ a 20 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 15

Fórmula	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₃ Ru 0.5C ₆ H ₆
Peso molecular	428.43
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	20.5311(8), 8.6613(3), 20.6671(7)
α, β, γ [°]	90, 104.761(4), 90
V [Å ³]	3553.9(2)
Z	8
<i>F</i> (000)	1736
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.601
μ, mm ⁻¹	7.35
Tamaño cristal (mm)	0.1852 x 0.1090 x 0.0463
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	3.5 a 65.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-24/23, 0/10, 0/24
Reflexiones medidas	6022
Reflexiones únicas	6022
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5299
Parámetros/restricciones	445/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.23
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.072
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.192
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-2.28/2.29

6.1.12 Datos cristalográficos del compuesto 16[Ru₃(μ-H) (μ-CO)(CO)₁₀]

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color marrón, obtenido por evaporación del disolvente de una disolución de la sal 16[Ru₃(μ-H) (μ-CO)(CO)₁₀] en CH₂Cl₂ a 20 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 16[Ru₃(μ-H) (μ-CO)(CO)₁₀]

Fórmula	C ₂₅ H ₁₆ N ₄ O ₁₄ Ru ₄
Peso molecular	1000.70
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	13.3007(5), 15.6862(5), 15.2570(5)
α, β, γ [°]	90, 92.473(3), 90
V [Å ³]	3180.2(2)
Z	4
<i>F</i> (000)	1928
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.090
μ, mm ⁻¹	15.75
Tamaño cristal (mm)	0.0634 x 0.0530 x 0.0284
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	4.0 a 60.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-14/14, 0/17, 0/17
Reflexiones medidas	4666
Reflexiones únicas	4666
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3203
Parámetros/restricciones	575/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.20
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.074
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.229
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.30/1.38

6.1.13 Datos cristalográficos del compuesto 17[OTf]

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación del disolvente de una disolución del complejo 17[OTf] en CH₂Cl₂ a 20 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 17[OTf]

Fórmula	2 C ₁₆ H ₁₉ F ₃ N ₄ O ₆ SRu
Peso molecular	1103.96
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	24.4685(8), 6.6425(2), 25.8504(8)
α, β, γ [°]	90, 93.070(3), 90
V [Å ³]	4132.3(2)
Z	4
<i>F</i> (000)	2224
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.779
μ, mm ⁻¹	7.73
Tamaño cristal (mm)	0.0803 x 0.0688 x 0.0647
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	3.40 a 70.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-22/29, -7/6, -28/31
Reflexiones medidas	7668
Reflexiones únicas	3856
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3586
Parámetros/restricciones	312/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.07
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.033
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.090
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-1.00/0.55

6.1.14 Datos cristalográficos del compuesto 18

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación del disolvente de una disolución del complejo **18** en CH₂Cl₂ a 20 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 18

Fórmula	C ₁₅ H ₁₉ IN ₄ O ₃ Ru CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	616.24
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
a, b, c [Å]	10.6317(2), 8.7517(2), 22.9820(3)
α, β, γ [°]	90, 96.620(2), 90
V [Å ³]	2124.11(7)
Z	4
<i>F</i> (000)	1200
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.927
μ, mm ⁻¹	19.91
Tamaño cristal (mm)	0.0670 x 0.0396 x 0.0215
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	3.90 a 70.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9/12, -10/10, -24/27
Reflexiones medidas	7370
Reflexiones únicas	3968
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3465
Parámetros/restricciones	257/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.03
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.032
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.085
Mín/máx residuos (e/Å ³)	-0.78/1.09

6.1.9 Datos cristalográficos del compuesto 19

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido a partir de una disolución del complejo **19** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 19

Fórmula	2 C ₂₆ H ₁₈ N ₄ O ₁₀ Ru ₃
Peso molecular	1699.31
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
a, b, c [Å]	18.1595(2), 16.0778(1), 21.4623(2)
α, β, γ [°]	90, 108.734(1), 90
V [Å ³]	5934.25(9)
Z	4
<i>F</i> (000)	3312
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.902
μ, mm ⁻¹	12.75
Tamaño cristal (mm)	0.0729 x 0.0510 x 0.0284
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	2.80 a 65.00
Min/max <i>h, k, l</i>	–21/20, 0/18, 0/25
Reflexiones medidas	10037
Reflexiones únicas	10037
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8031
Parámetros/restricciones	334/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.09
<i>R</i> ₁ (en <i>F, I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.125
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.275
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–4.35/4.86

6.1.10 Datos cristalográficos del compuesto 21

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo **21** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 21

Fórmula	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₈ Ru ₃
Peso molecular	793.63
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	13.784(5), 8.350(5), 22.656(5)
α, β, γ [°]	90.000(5), 97.720(5), 90.000(5)
V [Å ³]	2584.0
Z	4
<i>F</i> (000)	1544
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.040
μ, mm ⁻¹	14.52
Tamaño cristal (mm)	0.1036 x 0.0216 x 0.0174
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.20 a 70.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16/13, –10/9, –27/20
Reflexiones medidas	9129
Reflexiones únicas	4837
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4127
Parámetros/restricciones	362/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.00
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.028
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.074
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–0.78/0.50

6.1.15 Datos cristalográficos del compuesto 22

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo del complejo **22** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 22

Fórmula	C ₂₈ H ₂₃ N ₂ O ₁₀ PRu ₄ ·CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	1067.66
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pn</i>
a, b, c [Å]	12.4334(2), 9.9057(1), 13.7424(1)
α, β, γ [°]	90, 102.023(1), 90
V [Å ³]	1788.6(3)
Z	2
<i>F</i> (000)	1036
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.982
μ, mm ⁻¹	15.696
Tamaño cristal (mm)	0.07 x 0.06 x 0.05
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	4.19 to 72.48
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16/14, –12/12, –16/16
Reflexiones medidas	13895
Reflexiones únicas	5999
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5935
Parámetros/restricciones	450/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.094
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.025
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.070
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–0.988/0.508

6.1.16 Datos cristalográficos del compuesto 23

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo del complejo **23** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 23

Fórmula	C ₃₃ H ₂₅ N ₂ O ₁₀ PRu ₄ ·1.5(C ₄ H ₈ O)
Peso molecular	1152.96
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> –1
a, b, c [Å]	10.4109(3), 12.0400(4), 18.0517(5)
α, β, γ [°]	70.981(3), 82.287(2), 79.723(3)
V [Å ³]	2097.8(1)
Z	2
<i>F</i> (000)	1136
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.825
μ, mm ⁻¹	12.322
Tamaño cristal (mm)	0.05 x 0.04 x 0.02
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	3.92 to 74.66
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–13/12, –14/14, –22/18
Reflexiones medidas	19264
Reflexiones únicas	8248
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7263
Parámetros/restricciones	540/47
GOF sobre <i>F</i> ²	1.027
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.031
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.082
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–0.878/1.845

6.1.17 Datos cristalográficos del compuesto 27

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido a partir de una disolución del complejo del complejo **27** en CH₂Cl₂ sobre la cual se difundió lentamente hexano a –18 °C.

Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 27

Fórmula	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₁₀ Ru ₄
Peso molecular	878.66
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, b, c [Å]	11.7350(1), 14.1556(1), 16.0371(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	2664.0(4)
Z	4
<i>F</i> (000)	1688
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.191
μ, mm ⁻¹	18.550
Tamaño cristal (mm)	0.11 x 0.07 x 0.03
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	4.17 to 72.46
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–14/14, –17/15, –19/13
Reflexiones medidas	10781
Reflexiones únicas	4920
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4816
Parámetros/restricciones	358/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.148
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.031
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.097
Mín/máx residuos (e/Å ³)	–1.610/0.962

Índice Estructural de Compuestos

