

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“Estudio de las reacciones de cúmulos carbonílicos de hierro, cobalto, rutenio y osmio ante ligantes que contienen elementos de los grupos 15 y 16”

Tesis que presenta

I.Q.I. Aldo Salvador Estrada Montaña

Para obtener el Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

En la especialidad de

CIENCIAS QUÍMICAS

Director de Tesis: Dra. María de Jesús Rosales Hoz

México, Distrito Federal

Octubre del 2014

Esta tesis doctoral se realizó en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. bajo la dirección de la Dra. María de Jesús Rosales Hoz con una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Artículos y participación en congresos

Artículo

“The reaction of $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ with $\text{HC}\equiv\text{CSiR}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Ph) and reactivity of $[\text{HFe}_3\text{CO}]_9(\text{CCSiMe}_3)$ with amines. Theoretical studies on NMR ^1H and ^{13}C chemical shifts and some advances in the theoretical determinations of pK_a in cluster compounds”. Aldo S. Estrada-Montaña, Marco A. Leyva, Rafael Grande-Aztatzi, Alberto Vela, María J. Rosales-Hoz, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 420-429.

Congresos, encuentros y talleres

“Estudio de la reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ con aminas y fosfinas. Las primeras señales de su comportamiento” Aldo Salvador Estrada Montaña, María J. Rosales-Hoz. **Impacto de la Química de coordinación en 100 años**, UNAM Facultad de Química, 03 y 04 diciembre **2014**.

“Aprovechando la versatilidad de coordinación del ligante $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ en cúmulos metálicos carbonílicos del grupo 8” Aldo Salvador Estrada Montaña y María de Jesús Rosales-Hoz. **CINVESTAV Abril 26, 2013**.

“Reactivity of $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ $\text{M}=\text{Fe}$, Ru and $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ with $(\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_2)\text{K}$ ” Aldo Estrada, Ottmar Reyes, María de Jesús Rosales Hoz, María de los Ángeles Paz Sandoval. **EUCOMC CONGRES 2011**, 03-07 Julio.

“Reactividad de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{HC}\equiv\text{CSiR}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, Ph)” A. S. Estrada y M. J. Rosales. **Encuentro de Química Inorgánica-EQI2009**, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México, Agosto 19-21.

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. María de Jesús Rosales Hoz por su apoyo, paciencia y dedicación a la dirección de este proyecto.

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones, observaciones e infinita paciencia al presente trabajo:

Dra. María del Carmen V. Ortega Alfaro

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval

Dr. Jorge Tiburcio Báez

Dr. Felipe J. González Bravo

Dra. María de Jesús Rosales Hoz

A los doctores Alberto Vela Amieva, Felipe González Bravo y Karl Kichner por sus valiosos aportes en el desarrollo de este trabajo.

A la química Ana Lilia Carrasco y José Luis Mote Rubio por su amistad y sus conocimientos en el manejo de equipos y material de laboratorio.

A las auxiliares Iris del Pilar Ramos García y Aurora Vásquez Badillo por su ayuda y apoyo en los equipos de espectroscopía infrarroja y análisis elemental.

A los auxiliares: Víctor Manuel González Díaz, María Luisa Rodríguez y Teresa Cortés Picasso, por su disposición, ayuda y apoyo en la adquisición de los experimentos de resonancia magnética nuclear. A Geiser Cuellar por los espectros de masas, y finalmente por su invaluable ayuda y amistad a Marco Antonio Leyva Ramírez en la resolución de las estructuras por difracción de rayos X.

Al personal de la biblioteca de química por su infinita ayuda.

Dedicatorias

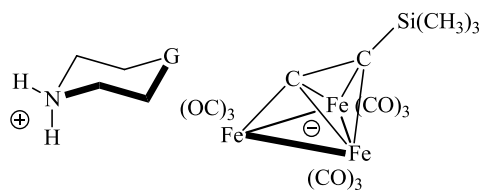
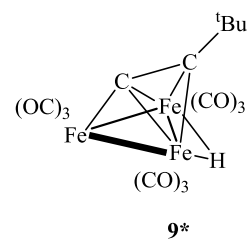
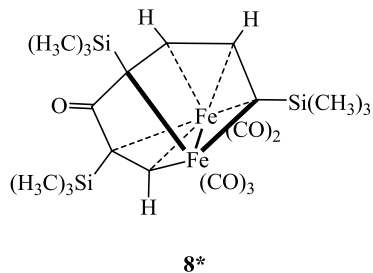
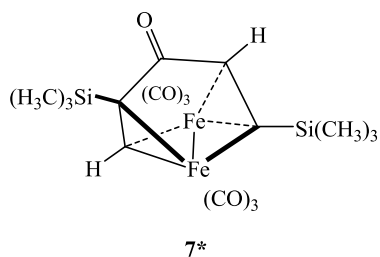
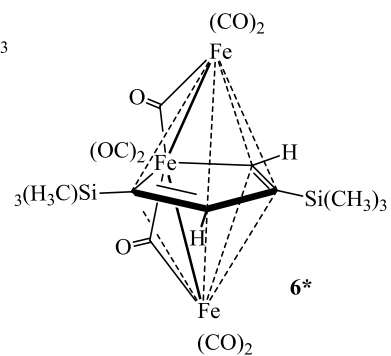
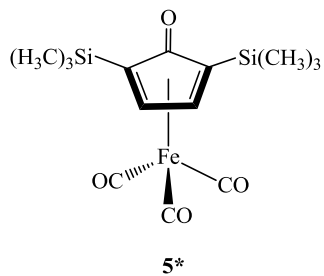
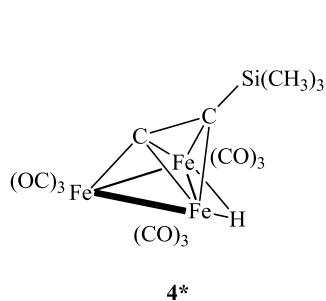
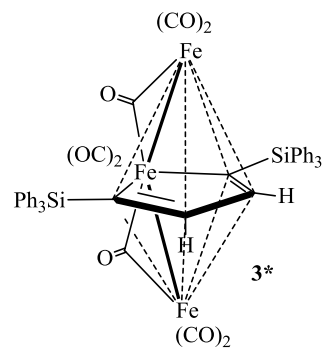
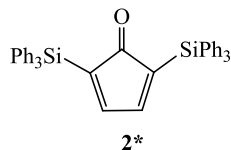
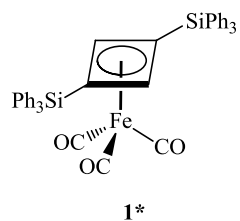
Dedico esta tesis a mi familia: Mis padres Ernesto González Estrada, Carmen Montaña Martínez y mis hermanas: Miriam, Yazmin y a la pequeña Génesis.

A la Dra. Emilbus Azelleb Uribe Guerrero por su apoyo, cariño y amor; un pilar fundamental en mi vida.

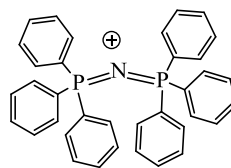
A la Dra. María de Jesús Rosales Hoz, no sólo por su apoyo, paciencia y dedicación sino también por ser mucho más que mi asesora.

A mis compañeros del laboratorio: Eugenia, Indira, Ottmar, Benito, Vianney, Emmanuel y Osbeli por su amistad y paciencia durante su doctorado..... y el mío.

Índice de compuestos

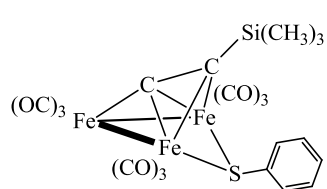


G: CH₂, **10***
O, **11***

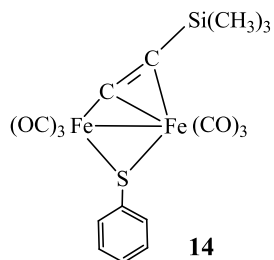


* Compuestos descritos en la literatura

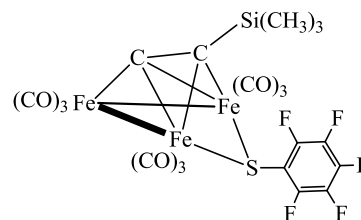
Índice de compuestos



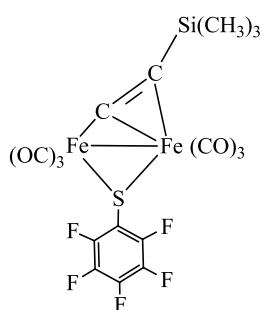
13



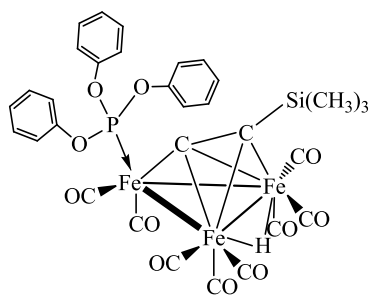
14



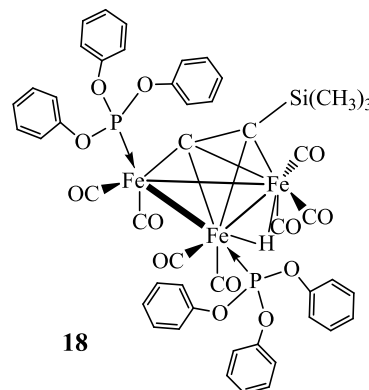
15



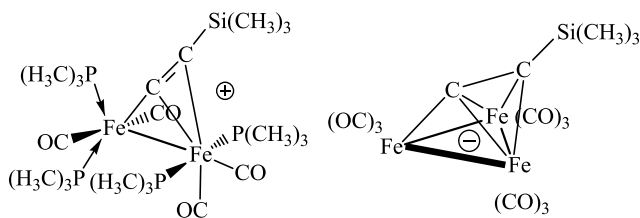
16



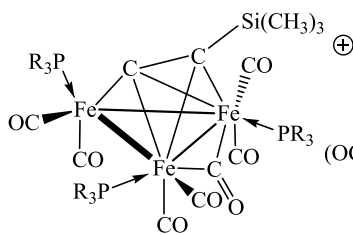
17



18

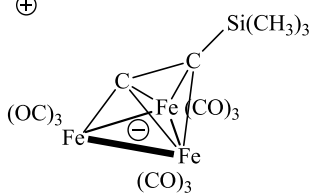


19



20

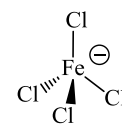
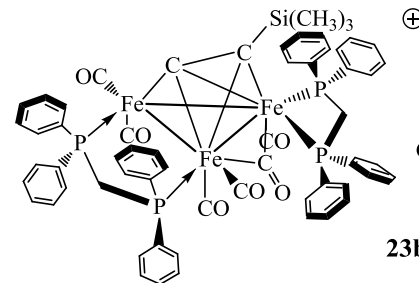
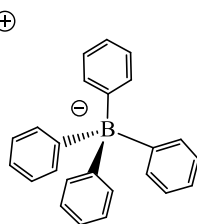
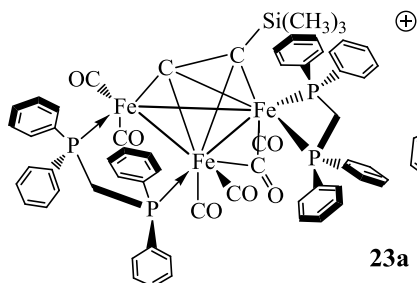
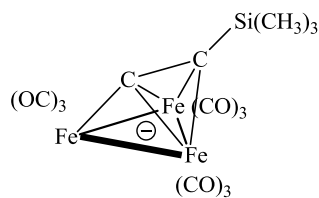
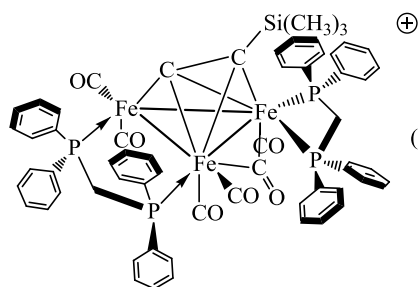
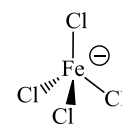
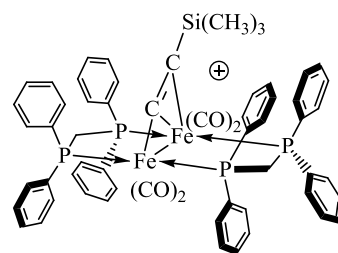
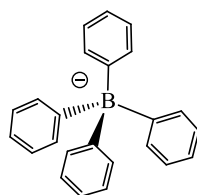
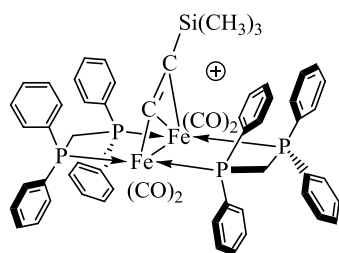
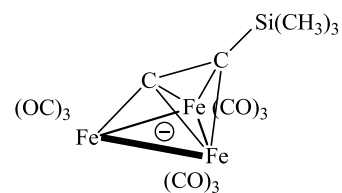
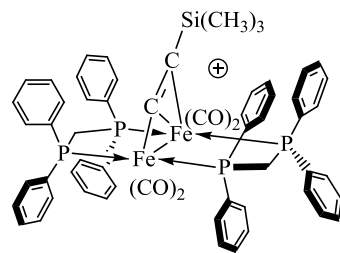
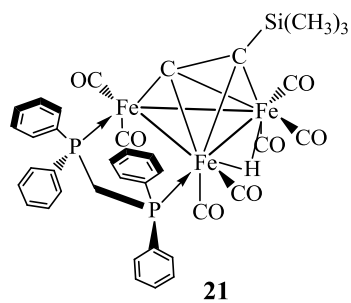
R:OCH₂CH₃



20a

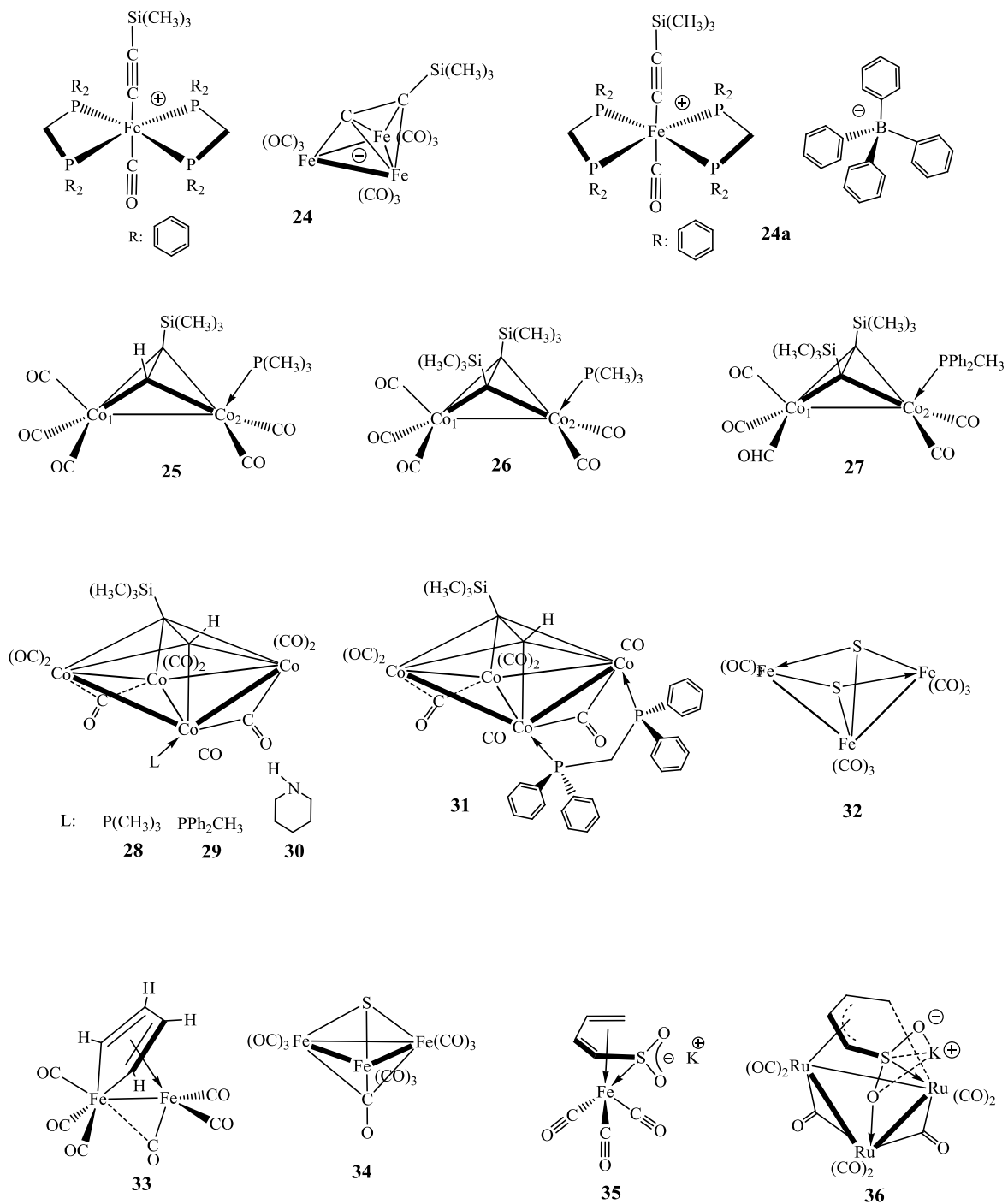
* Compuestos descritos en la literatura

Índice de compuestos



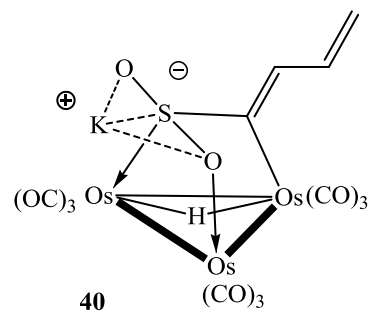
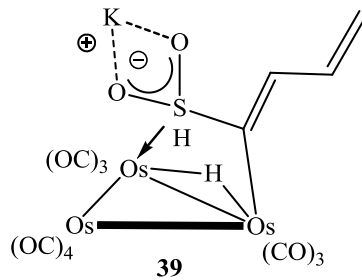
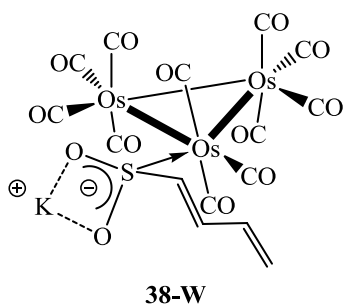
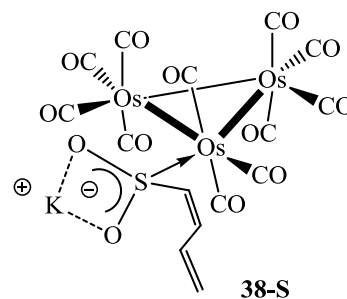
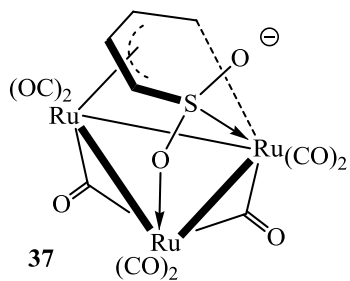
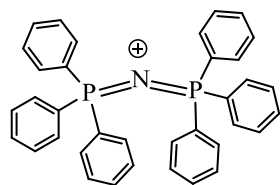
* Compuestos descritos en la literatura

Índice de compuestos



* Compuestos descritos en la literatura

Índice de compuestos



Abreviaturas y símbolos

APT Siglas en inglés de Attach Proton Test

θ Ángulo de cono

^tBu Grupo *ter*-butilo

n-Bu Grupo *n*-butilo

ⁱPr Grupo isopropilo

Me Grupo metilo

Et Grupo etilo

Pip Piperidina

Ph Grupo fenilo

Cm Carbono *meta*

Co Carbono *orto*

Cp Carbono *para*

Ci Carbono *ipso*

Cy Grupo ciclohexilo

COSY En resonancia magnética nuclear, correlación homonuclear

CCF Cromatografía de capa fina

CC Cromatografía en columna

dppm Ph₂PCH₂PPh₂

dppe Ph₂PCH₂CH₂PPh₂

dppae Ph₂PCH₂CH₂AsPh₂

dpam Ph₂AsCH₂AsPh₂

dppa Ph₂PNHPPPh₂

dppaSi (Ph₂P)₂N(CH₂)₃Si(OEt)₃

E. M. Espectrometría de masas

HRMS ESI. Siglas en inglés de High Resolution Mass Spectrometry-Electro Spray Ionization. Espectrometría de masas de alta resolución- ionización por *electrospray*

m/z En espectrometría de masas, relación *masa/carga*.

Hz Hertzios

HETCOR En resonancia magnética nuclear, correlación heteronuclear

HMBC En resonancia magnética nuclear, siglas en inglés de Heteronuclear Multiple Bond Correlation, correlación heteronuclear a enlaces múltiples.

IR Espectrofotometría infrarroja.

J En resonancia magnética nuclear, constante de acoplamiento.

M Metal

RACB Radical anión cetilo benzofenona

R.F. “Relativo al frente”, desplazamiento de un compuesto en cromatografía de capa fina como resultado de la elución.

RMN Resonancia magnética nuclear

RX Difracción de rayos X

[PPN]⁺ Cation Bis(trifenilfosforaniliden)amonio

p.f. Punto de fusión

ppm partes por millón

T.A. Temperatura ambiente

uma unidad de masa atómica

η^x Hapticidad. x indica el número de átomos de un ligante enlazado a un centro metálico.

μ_x Usado para indicar la presencia de ligante puente. x indica el número de metales enlazados por el ligante.

Para la descripción de las intensidades de las señales en la espectrofotometría infrarroja:

(v) frecuencias en cm^{-1} en espectros infrarrojos

(f) Fuerte.

(m) Media

(d) Débil

(h) Hombro

(s) Simétrica

(a) Asimétrica

Para la descripción de multiplicidad en las señales de la espectroscopía por resonancia magnética nuclear:

(s) Simple

(d) Doble

(dd) Doble de dobles

(dt) Doble de triples

(m) Múltiple

(q) Quinteto

δ Desplazamiento químico en ppm en RMN

Para la descripción de los experimentos electroquímicos:

mM Milimolar

SCE Electrodo de referencia de calomel saturado

E Potencial eléctrico

E_p Potencial pico

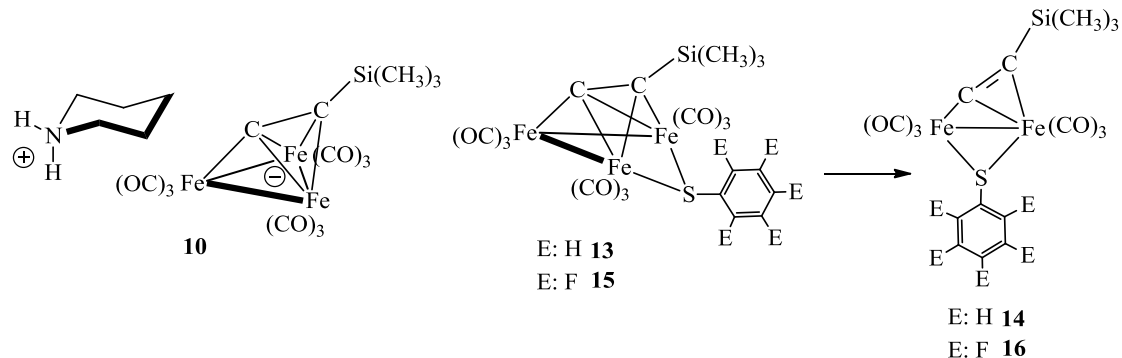
I Intensidad de corriente eléctrica

V Volt

s segundo

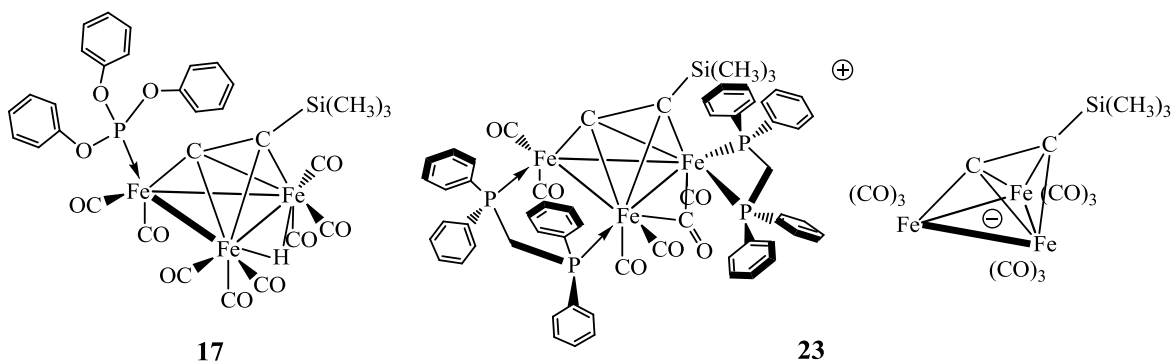
Resumen

Esta tesis está dividida en tres capítulos. En el primer capítulo se preparó el derivado $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) y se estudió su reactividad con fosfinas, aminas y tioles. Durante la preparación de **4** se aislaron productos derivados del acoplamiento del alquino, cola-cola y cabeza-cola, con o sin inserción de grupos CO. En las reacciones de **4** con aminas se encontró el producto de desprotonación del cúmulo para formar la sal de amonio y se realizaron estudios basados en DFT para estimar el pKa del hidruro, compuesto **10**. Con los tioles $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ y $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$, la reacción condujo a la sustitución del hidruro de la materia prima (compuestos **13** y **15**), que tienden a transformarse a complejos dinucleares (**14** y **16**).



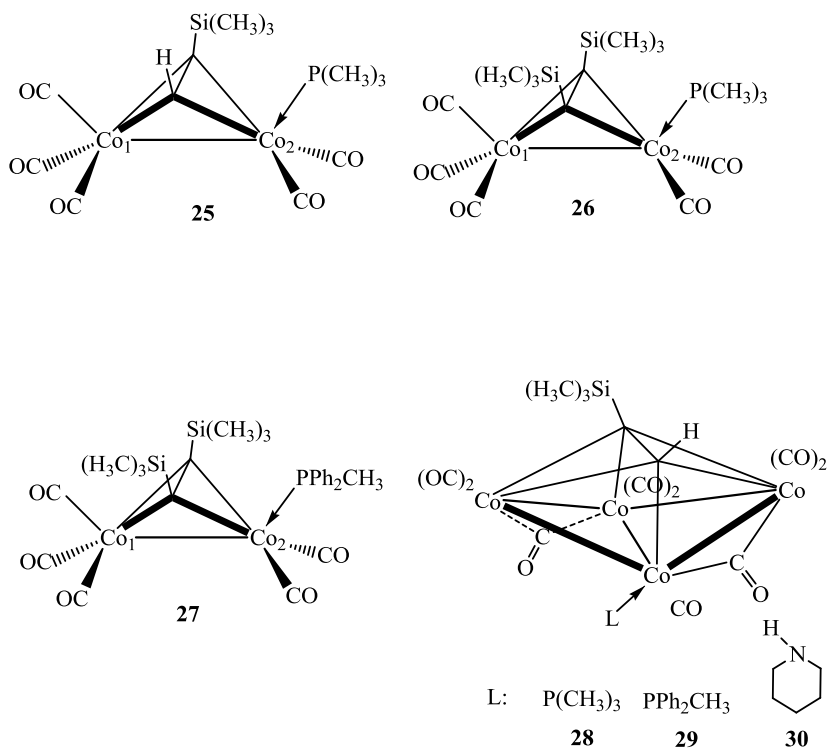
Esquema I.1: Algunos productos de la reacción de **4** con aminas y tioles.

Cuando **4** se hace reaccionar con fosfinas y fosfitos, se encontró que la naturaleza del producto puede cambiar drásticamente dependiendo de las características electrónicas y estéricas de este ligante; por ejemplo productos de sustitución de CO (**17**) y reacciones de pérdida de hidruro (**23**). Asimismo, se observó que la mayoría de los productos de las reacciones de **4** ante aminas, fosfinas, fosfitos y tioles presentan comportamientos dinámicos, los cuales fueron estudiados por RMN multinuclear.



Esquema I.2: Algunos productos de la reacción de **4** con P(OPh)_3 y dppm .

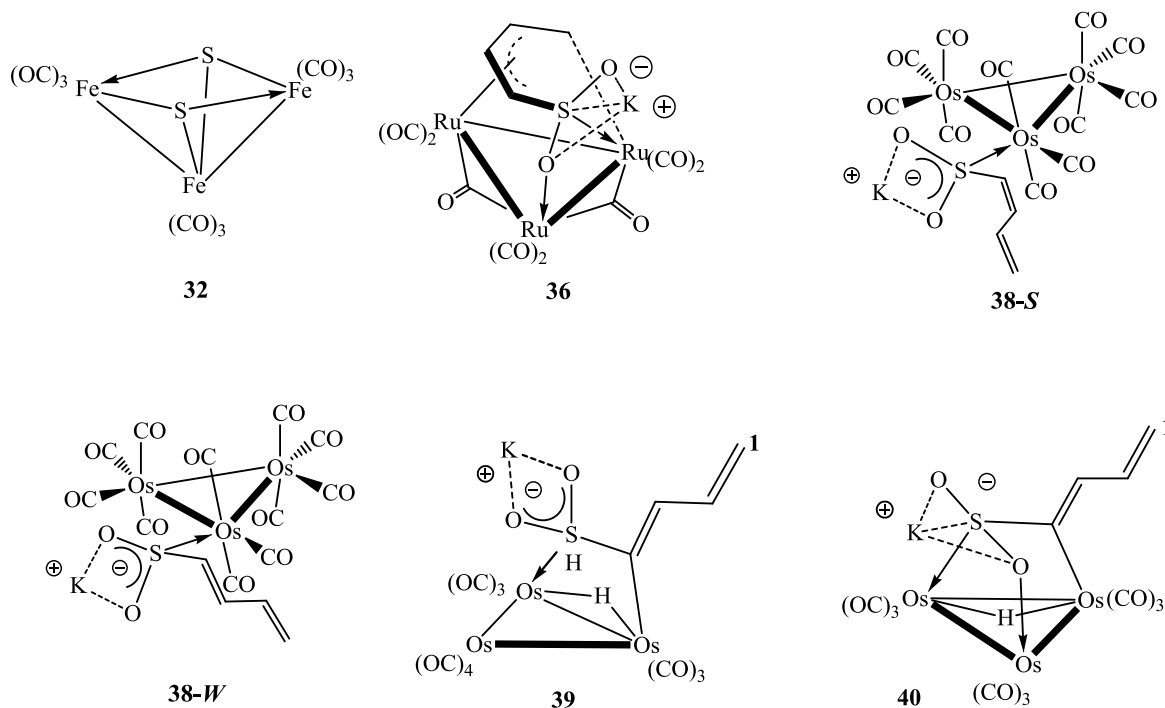
Por otro lado, en el segundo capítulo se estudiaron las reacciones de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ [$\text{R} = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$] con fosfinas, y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1 \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas y una amina, donde sólo se observaron los productos de sustitución de grupos carbonilo. En algunos de estos compuestos se observaron procesos dinámicos de los carbonilos.



Esquema I.3: Productos de la reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1 \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ fosfinas y piperidina.

Finalmente, en el tercer capítulo se estudió la reactividad de la sal $K[SO_2CH=CH-CH=CH_2]$ ante cúmulos carbonílicos del grupo 8, y se observó que la naturaleza del producto depende de las condiciones de reacción y de la naturaleza del cúmulo. Con $[Fe_3(CO)_{12}]$ se pueden aislar derivados mono, di y trinucleares, con o sin fragmentación del ligante, por ejemplo **32**. De la reacción de la sal con $[Ru_3(CO)_{12}]$ se observa que el ligante se coordina al cúmulo a través de los dobles enlaces, del átomo de azufre y de uno de los átomos de oxígeno, compuesto **36**.

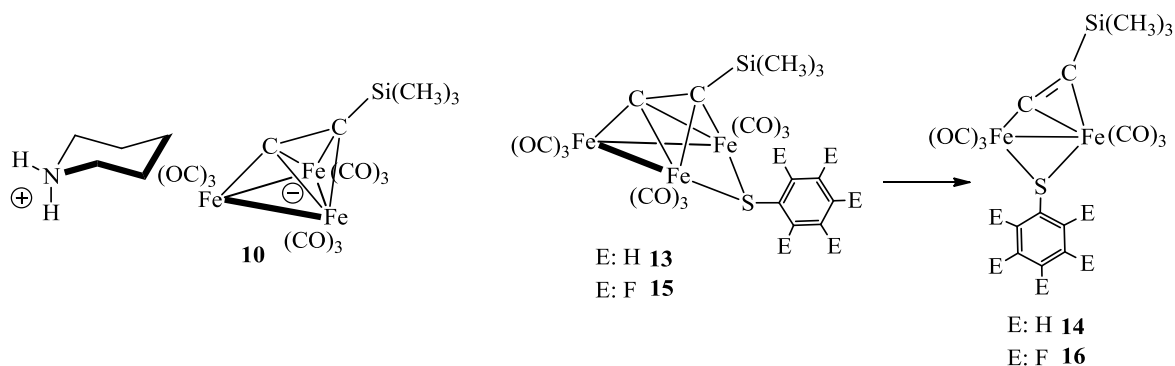
Si el precursor es $[Os_3(CO)_{11}(CH_3CN)]$, entonces la reacción conduce al derivado de sustitución del acetonitrilo por butadiensulfoniluro que se coordina a través del átomo de azufre y genera la mezcla de isómeros **38 S** y **38 W**. Si estos últimos compuestos se someten a termólisis se observa la activación del enlace C-H vecino al átomo de azufre, para generar un ligante hidruro y la coordinación del C4 al cúmulo formando un metalaciclo $\overline{Os-Os-C-S}$, compuestos **39** y **40**.



Esquema I.4: Productos de la reacción de cúmulos del grupo 8 con la sal $K[SO_2CH=CH-CH=CH_2]$.

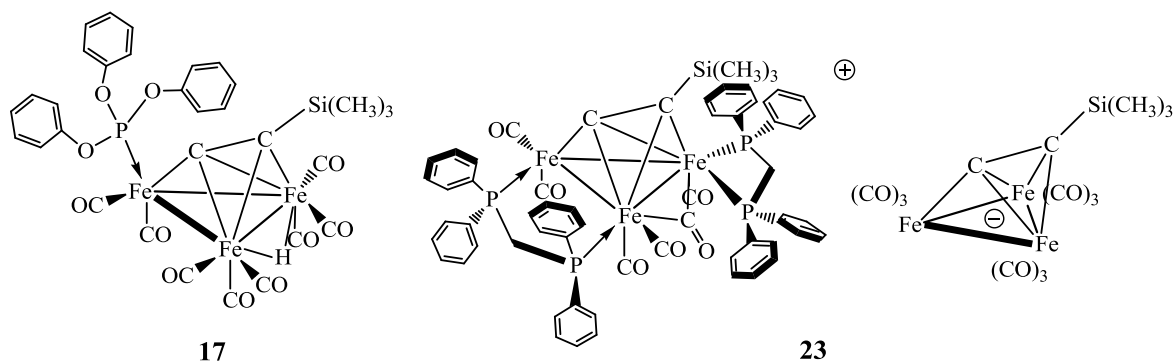
Abstract

This thesis is divided in three chapters. In the first one, complex $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\text{CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) was prepared and its reactivity with phosphines, amines and some sulfur ligands has been explored. During the preparation of **4** products derivatives from coupling of alkyne molecules tail-tail and head-tail, with or without insertion of CO groups, were isolated. Reactions with piperidine and morpholine showed the easy loss of the hydride group, as a proton, to form anionic derivatives (with piperidine compound **10**). Therefore, a theoretical study was undertaken to try to determine the pKa in this complex. The reaction between **4** and $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ or $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ led to the hydride substitution of **4** (compounds **13** and **15**), which tend to transform to dinuclear complexes (**14** and **16**).



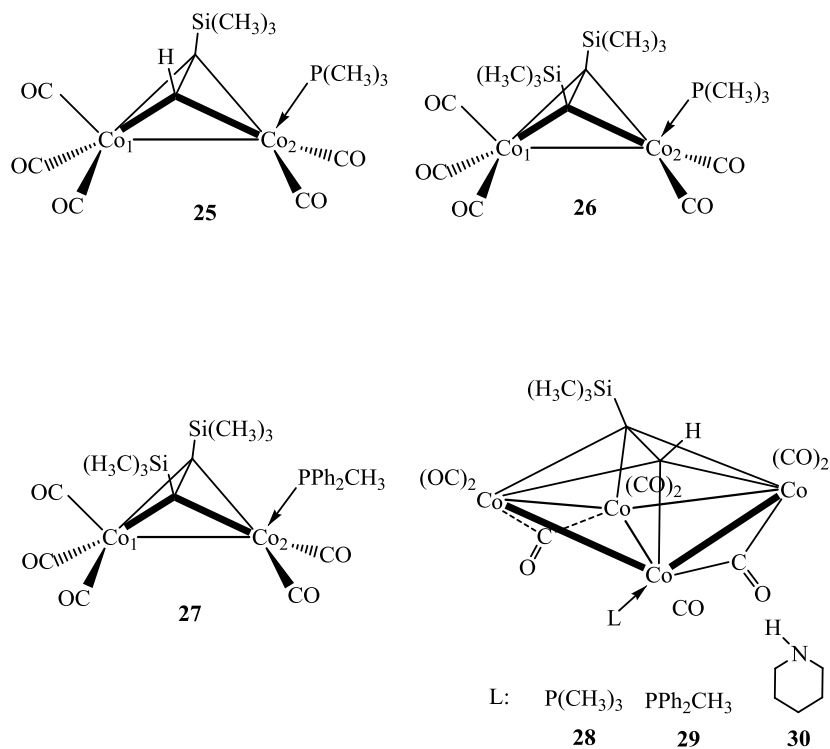
Scheme I.1.1: Some products of the reaction from **4** with amines and thiols.

The chemistry of phosphorus ligands with **4** led to products whose nature depends on the electronic and steric properties of the ligand, for example, the reaction can lead to the formation of carbonyl substitution products (**17** and **18**) or reactions of loss of hydride (**23**). In addition, most of the products obtained from the reactions with **4** showed a dynamic behavior.



Scheme I.2.1: Some products of the reaction from **4** with $\text{P}(\text{OPh})_3$ and dppm.

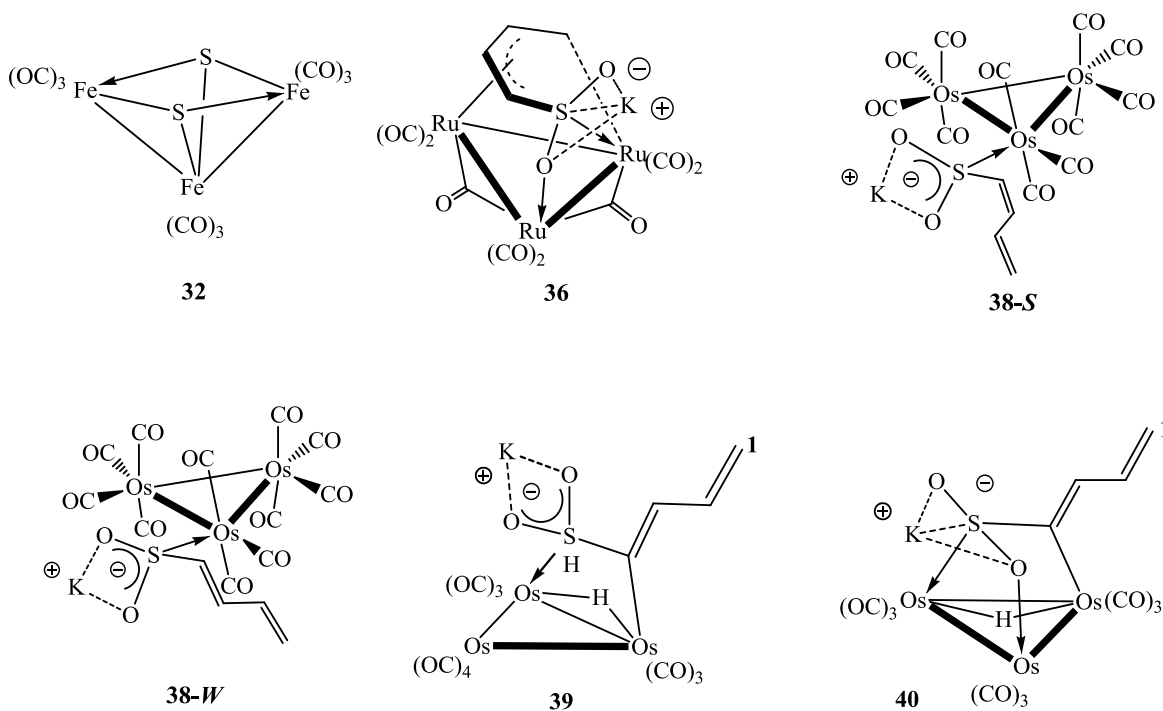
On the other hand, in the second chapter, the reactions of $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\text{RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ [$\text{R} = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$] with phosphines were also studied; and $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\text{HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ with phosphines and an amine; only carbonyl substitution products were observed. In some of these compounds, dynamic processes of the carbonyl groups were observed.



Scheme I.3.1: Some products of the reaction from $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\text{RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ [$\text{R} = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$] and $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\text{HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ with phosphines and an amine.

Finally, in the third chapter, the reactivity of the salt $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2]$ with carbonyl clusters of group 8 was studied, and it was observed that the nature of the product depends on the reaction conditions and the nature of the cluster. With $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ mono, di and trinuclear derivatives can be isolated, with or without fragmentation of the ligand, for example **32**. The reaction of this salt with $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ shows that the ligand coordinates to the cluster through the double bonds, the sulfur atom and of one of the oxygen atoms, compound **36**.

If the starting material is $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$, the reaction led to the acetonitrile substitution product by the sulfur ligand; which coordinates through the sulfur atom generating the mixture of isomers **38-S** and **38-W**. If this mixture is submitted to heat, the activation of a CH bond is observed to generate a hydride ligand and the coordination of C4 to form a metallacycle $\overline{\text{Os-Os-C-S}}$, compounds **39** y **40**.



Scheme I.4.1: Some products of the reaction from metal carbonyl clusters of group 8 with $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2]$.

Contenido

Abreviaturas y símbolos

Resumen

Introducción

Objetivos

Capítulo 1: Reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HC}\equiv\text{CSiR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ y Ph), y reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR})]$ (\perp), ante ligandos con nitrógeno, azufre y fósforo

1.1 Antecedentes de la síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR})]$ (\perp), $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ y Os	5
1.2 Antecedentes de la reacción de sustitución de grupos carbonilo en los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR})]$ (\perp) ($\text{R} = \text{tBu}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{SiPh}_3$)	7
1.3 Antecedentes de la adición de nucleófilos al fragmento $\text{C}\equiv\text{C}$ en los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\text{CCR})]$ ($\text{M} = \text{Ru}$ y Os) (\perp)	13
1.4 Resultados y discusión de la reacción de $\text{HC}\equiv\text{CSiR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ y Ph) con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	19
1.4.1 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos 1-3 y 5-8	22
1.4.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 1-3 y 6-8	25
1.4.3 Caracterización espectroscópica de los compuestos 1-3 y 6-8	28
1.4.3.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 1 y 2	28
1.4.3.2 Caracterización espectroscópica de los compuestos 3 y 6	29
1.4.3.3 Caracterización espectroscópica del compuesto 5	31
1.4.3.4 Caracterización espectroscópica de los compuestos 7 y 8	32
1.4.4 Síntesis de los derivados $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCE}(\text{CH}_3)_3\}]$ [$\text{E} = \text{Si}$ (4), $\text{E} = \text{C}$ (9)]	36
1.4.5 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos 4 y 9	37
1.4.6 Caracterización por RMN ^1H , ^{29}Si y ^{13}C de los compuestos 4 y 9	38
1.4.7 Caracterización y análisis de los compuestos 4 y 9 por difracción de rayos X	42
1.5 Estudio de la reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (piperidina) y $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}$ (morfolina)	43
1.5.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 10 y 11	43

1.5.2 Caracterización espectroscópica del compuesto 12	49
1.5.3 Caracterización de los compuestos 11 y 12 por difracción de rayos X	52
1.6 Estudio de la reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con los tioles $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ y $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$. Síntesis y caracterización de los derivados $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (13), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (14), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ (15) y $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ (16)	54
1.6.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 13 y 15	55
1.6.2 Caracterización por difracción de rayos X de 13 y 15	60
1.6.3 Caracterización espectroscópica de los compuestos 14 y 16	64
1.6.4 Caracterización por difracción de rayos X de 14 y 16	67
1.6.5 Mecanismo de reacción propuesto para la formación los compuestos 13 , 14 , 15 y 16	69
1.7 Estudio de la reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con ligantes de fósforo. Síntesis y caracterización de los derivados $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{OPh})_3]$ (17) y $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ (18)	72
1.7.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 17 y 18	73
1.7.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 17 y 18	76
1.7.3 Síntesis y caracterización de los derivados $[\text{Fe}_2\text{CO}]_4\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4$ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (19), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_3]$ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (20) y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_3][\text{BPh}_4]$ (20a)	77
1.7.4 Caracterización espectroscópica del compuesto 20a	79
1.7.5 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto 20a	83
1.7.6 Reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con difenilfosfinometano (dppm). Síntesis y caracterización de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{dppm}]$ (21), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\text{dppm})_2][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (22) y $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\text{dppm})_2][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (23)	84
1.7.7 Caracterización espectroscópica del compuesto 21	85
1.7.8 Análisis estructural del compuesto 21	86

1.7.9 Estudios de los procesos dinámicos de los derivados 21, 17 y 18	87
1.7.9.1 Descripción del proceso dinámico del derivado 21	87
1.7.9.2 Descripción del proceso dinámico del derivado 17	91
1.7.9.3 Descripción del proceso dinámico del derivado 18	93
1.7.10 Caracterización espectroscópica del compuesto 22	98
1.7.11 Análisis estructural del compuesto 22a	101
1.7.12 Caracterización espectroscópica del compuesto 22a	103
1.7.13 Caracterización espectroscópica del compuesto 23a	105
1.7.14 Análisis estructural del compuesto 23a	110
1.7.15 Reacción de termólisis de 22 y 23	111
1.7.16 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 22b, 23b y 24a	112
1.7.17 Caracterización espectroscópica de los compuestos 22b y 23b	115
1.7.18 Estudio electroquímico de los compuestos 4, 17 y 18	116
1.7.19 Mecanismo propuesto de la formación de los derivados catiónicos 20, 22 y 23	119
1.7.19.1 Mecanismo propuesto del compuesto 22 y 23	122
Conclusiones del capítulo 1	125
 Capítulo 2: Reactividad de cúmulos di y tetranucleares de cobalto con alquinos coordinados con fosfinas y aminas	
2.1 Reactividad de derivados $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCR})]$ y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCR})]$ $[\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ante fosfinas y aminas	130
2.1.1 Antecedentes de sustitución de carbonilos en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$	131
2.1.2 Antecedentes de reacciones en el alquino coordinado en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})\text{L}_n]$	137
2.1.3 Antecedentes de síntesis de derivados $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$	139
2.1.4 Antecedentes de reacciones de sustitución de carbonilos de derivados $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$	141

2.2 Reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (25) y $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{PR}_3]$ [$\text{PR}_3 = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ (26), PPh_2CH_3 (27)]	145
2.2.1 Caracterización espectroscópica de los derivados 25 , 26 y 27	146
2.2.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 26 y 27	148
2.3 Síntesis y caracterización de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$	151
2.4 Reacción del derivado $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, PPh_2CH_3 , piperidina y dppm. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (28), $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{PPh}_2\text{CH}_3]$ (29), $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{pip}]$ (30) y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{dppm}]$ (31)	152
2.4.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 28 , 29 , 30 y 31	153
2.4.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 28 , 29 , 30 y 31	156
2.5 Análisis del cambio de carga y polarización de enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ en complejos carbonílicos di, tri y tetranucleares	159
Conclusiones del capítulo 2	163
Capítulo 3: Reactividad de cúmulos carbonílicos del grupo 8 con la sal $\text{K}[\text{SO}_2\text{-CH=CH-CH-CH}_2]$	
3.1 Antecedentes de la reactividad de la sal $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$ butadiensulfonato de potasio	165
3.2 Estudio de la reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$. Síntesis de los derivados $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2]$ (32), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1\text{-}4\text{-}\eta), (1, 4\text{-}\eta)\text{-CH=CH-CH=CH}\}]$ (33) y $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})]$ (34)	172
3.2.1 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 32 , 33 y 34	172
3.2.2 Caracterización espectroscópica del derivado de los derivados 32 y 33	174
3.2.3 Reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$. Síntesis y caracterización de $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1, 2, 5\text{-}\eta\text{-}(\text{SO}_2\text{K})\text{CH=CH-CH=CH}_2)]$ (35)	177
3.2.4 Caracterización espectroscópica del compuesto 35	177
3.2.5 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto 35	180

3.3 Estudio de la reactividad del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ y $[\text{PPN}][\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(2\text{-}4\text{-}\eta), (1, 5\text{-}\eta), \mu\text{-O}\text{-}(\text{OSOK})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (36) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(2\text{-}4\text{-}\eta), (1, 5\text{-}\eta), \text{O}\text{-}\mu\text{-}(\text{OSO}[\text{PPN}])\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (37)	182
3.3.1 Caracterización espectroscópica del compuesto 36	183
3.3.2 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto 36	185
3.3.3 Caracterización espectroscópica del compuesto 37	189
3.4 Estudio de la reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(5\text{-}\eta\text{-}(\text{SO}_2\text{K})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (38-S y 38-W)	191
3.4.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 38-S y 38-W	191
3.4.2 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto 38	194
3.4.3 Estudio de la reactividad del compuesto 38 . Síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}4,5\text{-}\eta\text{-}(\text{SO}_2\text{K})\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (39) y $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}4,5\text{-}\eta, \mu\text{-O}\text{-}(\text{OSOK})\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (40)	196
3.4.4 Caracterización espectroscópica de los compuestos 39 y 40	196
Conclusiones del capítulo 3	204
Conclusiones generales	205
Contribuciones y perspectivas	206
Parte experimental	207
Técnicas generales	207
Síntesis de los compuestos $(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-}\overline{\text{CH-CR-CH-CR}})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (1), $\overline{\text{CH-CR-CR-CH-C=O}}$ (2) y $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-}(1\text{-}4\text{-}\eta), (1\text{-}4\text{-}\eta), (1,4\text{-}\eta)\text{-CR}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CR}\}]$ ($\text{R}=\text{SiPh}_3$) (3)	208
Síntesis de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (4), $[(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-}\overline{\text{CH}=\text{CR-CO-CR}=\text{CH}})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (5), $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-}(1\text{-}4\text{-}\eta), (1\text{-}4\text{-}\eta), (1,4\text{-}\eta)\text{-CR}=\text{CH-CR}=\text{CH}\}]$ (6), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}(1, 2, 5\text{-}\eta), (1, 4, 5\text{-}\eta)\text{CH}=\text{CR-C(O)-CH}=\text{CR}\}]$ (7) y $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}(1\text{-}3, 6, 7\text{-}\eta), (1, 4, 7\text{-}\eta)\text{-CRCHCHCR}(\text{O})\text{CRCH}\}]$ (8) $[\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$	209
Síntesis del derivado $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC'Bu})]$ (9)	211

Síntesis de [(piperidinio)][Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }] (10)	212
Síntesis de [morfolinio][Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }] (11)	212
Síntesis de [PPN][Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }] (12)	213
Síntesis de los derivados [Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(μ-SC ₆ H ₅)] (13), [Fe ₂ (CO) ₆ {μ-η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(μ-SC ₆ H ₅)] (14), [Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(μ-SC ₆ F ₅)] (15) y [Fe ₂ (CO) ₆ {μ-η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(μ-SC ₆ F ₅)] (16)	213
Síntesis de [(μ-H)Fe ₃ (CO) ₈ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }P(OPh) ₃] (17) y [(μ-H)Fe ₃ (CO) ₇ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }{P(OPh) ₃ } ₂] (18)	215
Síntesis del derivado [Fe ₂ (CO) ₄ {μ-η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }{P(CH ₃) ₃ } ₄][Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }] (19)	216
Síntesis de [Fe ₃ (CO) ₆ (μ-CO){μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }{P(OCH ₂ CH ₃) ₃ } ₃][Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }] (20) y [Fe ₃ (CO) ₆ (μ-CO){μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }{P(OCH ₂ CH ₃) ₃ } ₃][BPh ₄] (20a)	217
Síntesis de los compuestos [(μ-H)Fe ₃ (CO) ₇ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }dppm] (21), [Fe ₂ (CO) ₄ {μ-η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(dppm) ₂][Fe ₃ (CO) ₉ {CCSi(CH ₃) ₃ }] (22) y [Fe ₃ (CO) ₆ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(dppm) ₂][Fe ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }] (23)	218
Síntesis de los derivados [Fe ₂ (CO) ₄ {μ-η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(dppm) ₂][BPh ₄] (22a) y [Fe ₃ (CO) ₅ (μ-CO){μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(dppm) ₂][BPh ₄] (23a)	219
Síntesis de los derivados [Fe ₂ (CO) ₄ {μ-η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(dppm) ₂][FeCl ₄] (22b) y [Fe ₃ (CO) ₅ (μ-CO){μ ₃ -η ² , η ² , η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(dppm) ₂][FeCl ₄] (23b)	220
Síntesis del derivado [Fe(CO){η ¹ -CCSi(CH ₃) ₃ }(dppm) ₂][BPh ₄] (24a)	221
Síntesis de los compuestos [Co ₂ (CO) ₆ {μ-η ² , η ² -HCCSi(CH ₃) ₃ }] y [Co ₂ (CO) ₆ {μ-η ² , η ² -(CH ₃) ₃ SiCCSi(CH ₃) ₃ }]	221
Síntesis de los derivados [Co ₂ (CO) ₅ {μ-η ² , η ² -HCCSi(CH ₃) ₃ }P(CH ₃) ₃] (25) [Co ₂ (CO) ₅ {μ-η ² , η ² -(CH ₃) ₃ SiCCSi(CH ₃) ₃ }P(CH ₃) ₃] (26), y [Co ₂ (CO) ₅ {μ-η ² , η ² -(CH ₃) ₃ SiCCSi(CH ₃) ₃ }P(CH ₃)Ph ₂] (27)	223
Síntesis de los derivados [Co ₄ (μ-CO) ₂ (CO) ₇ {μ ₄ -η ² , η ² , η ¹ , η ¹ -HCCSi(CH ₃) ₃ }P(CH ₃) ₃] (28) [Co ₄ (μ-CO) ₂ (CO) ₇ {μ ₄ -η ² , η ² , η ¹ , η ¹ -HCCSi(CH ₃) ₃ }PPh ₂ CH ₃] (29), [Co ₄ (μ-CO) ₂ (CO) ₇ {μ ₄ -η ² , η ² , η ¹ , η ¹ -HCCSi(CH ₃) ₃ }Pip] (30) y [Co ₄ (μ-CO) ₂ (CO) ₆ {μ ₄ -η ² , η ² , η ¹ , η ¹ -HCCSi(CH ₃) ₃ }dppm] (31)	224
Síntesis de los derivados [Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S) ₂] (32), [Fe ₂ (CO) ₆ {μ-(1-4-η), (1,4-η)-CH=CH-CH=CH}] (33) y [Fe ₃ (μ ₃ -CO)(CO) ₉ (μ ₃ -S)] (34)	226

Síntesis del derivado $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1, 2, 5\text{-}\eta\text{-(SO}_2\text{K)CH=CH-CH=CH}_2)]$ (35)	226
Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$. Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-(2-4-}\eta\text{)}, (1, 5\text{-}\eta\text{)}, \mu\text{-O-(OSOK)CH=CH-CH=CH}_2\}]$ (36) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-(2-4-}\eta\text{)}, (1, 5\text{-}\eta\text{)}, \mu\text{-O-(OSO[PPN])CH=CH-CH=CH}_2\}]$ (37)	227
Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$. Síntesis de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{5\text{-}\eta\text{-(SO}_2\text{K)CH=CH-CH=CH}_2\}]$ 38-S y 38-W	228
Reacción de termólisis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{5\text{-}\eta\text{-(SO}_2\text{K)CH=CH-CH=CH}_2\}]$ (38). Síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-4,5-}\eta\text{-(SO}_2\text{K)C=CH-CH=CH}_2\}]$ (39) y $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-(4,5-}\eta\text{)}, \mu\text{-O-(OSOK)C=CH-CH=CH}_2\}]$ (40)	229
Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$. Síntesis del compuesto 39	230
Determinación del coeficiente de solubilidad (CS) de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ a temperatura de reflujo de hexano	230
Mediciones electroquímicas	230
Metodología para los cálculos teóricos de desplazamientos químicos de RMN y pKa	231
Anexo	232
Bibliografía	269

Introducción

El estudio de los cúmulos metálicos, es un área de interés actual de la química organometálica. Los cúmulos son definidos como compuestos con un grupo finito de átomos metálicos que se encuentran unidos entre ellos por enlaces metal-metal.¹

Con el descubrimiento de estos compuestos surgió una gran expectativa de sus aplicaciones, ya que podrían exhibir diferentes propiedades con respecto a compuestos mononucleares. Probablemente el primer interés en los cúmulos fue su uso como modelo de catalizadores heterogéneos,^{2,3} pero actualmente su campo de estudio se ha expandido a la nanotecnología,⁴ biorganometálica,^{5,6} química supramolecular⁷ y catálisis.⁸⁻¹¹

De entre los cúmulos metálicos que más se han estudiado se encuentran los cúmulos metálicos carbonílicos, que son cúmulos que contienen como ligante principal a grupos carbonilo, y entre estos estudios se encuentran las reacciones ante moléculas insaturadas como alquinos, diinos, alquenos y arenos.

Las reacciones de alquinos han sido ampliamente estudiadas con cúmulos trinucleares del grupo 8. Con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ se ha observado que son menos selectivas que aquellas reacciones de sus análogos de rutenio y osmio. Esto ha dificultado el estudio de la reactividad de cúmulos trinucleares de hierro con alquinos coordinados, y de hecho existe sólo un estudio de este tipo con una fosfina.

En este trabajo estudiamos la reactividad de cúmulos de hierro y cobalto que contienen alquinos con los sustituyentes SiR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$). Antes de este trabajo se había logrado sintetizar el cúmulo de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con un rendimiento del 3.7%, sin embargo nosotros encontramos una nueva ruta de síntesis para este compuesto con un rendimiento del 17%. En esta tesis también mostramos y caracterizamos los productos de las reacciones de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas, aminas y ligantes con azufre que nunca antes se habían podido estudiar por el bajo rendimiento que se obtenía de este compuesto. Asimismo, y no menos importante, se describen las reacciones de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas y aminas.

Por otro lado, contrario a los numerosos estudios de reactividad entre cúmulos metálicos y ligantes insaturados como los alquinos, alquenos, eninos y diinos, el estudio de reactividad de cúmulos carbonílicos con ligantes que contienen insaturaciones conjugadas y un heteroátomo (ligantes heteropentadienilo) se ha emprendido recientemente. Por el momento sólo se conoce un estudio de este tipo con la reacción $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ y la sal $\text{Li}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$, y se observó que el ligante se coordina al cúmulo mediante el átomo de azufre y los dos átomos de oxígeno. Este modo de coordinación no había sido observado con complejos mononucleares de Rh, Ir y Ru. Si bien se inició el estudio de reacciones de cúmulos osmio con ligantes heteropentadienilo, es interesante ampliar el estudio a otros cúmulos del grupo 8 con el fin de enriquecer el conocimiento de la capacidad de enlace de este ligante en presencia de varios centros metálicos.

Objetivos

Desarrollar un método de síntesis óptimo para la obtención de los derivados $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSiR}_3)]$ (R= Ph, CH₃) y poder así explorar su reactividad ante fosfinas, aminas y ligantes azufrados.

Comparar la reactividad del derivado $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con sus análogos de rutenio y osmio.

Estudiar la posible formación de existen productos de la activación del enlace C-Si de derivados dinucleares y tetranucleares de Co como se ha observado en los derivados trinucleares $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (M= Ru, Os).

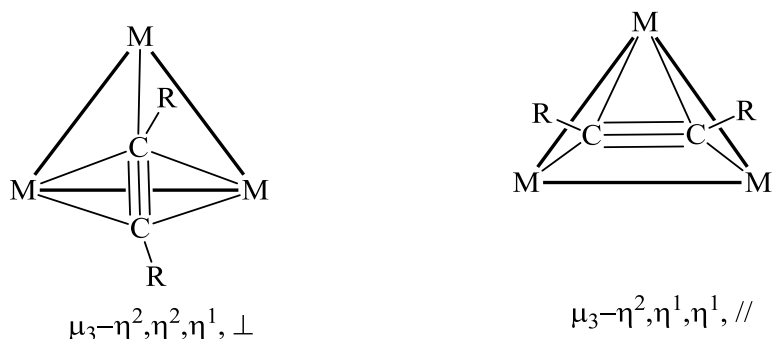
Estudiar la reactividad de la sal $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ ante cúmulos carbonílicos del grupo 8 y compararla con la del cúmulo $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ y con complejos mononucleares de Ru, Rh e Ir.

Capítulo 1: Reacción de $[Fe_3(CO)_{12}]$ con $HC\equiv CSiR_3$ ($R= CH_3$ y Ph), y reactividad de $[(\mu-H)Fe_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCR)] (\perp)$, ante ligantes con nitrógeno, azufre y fósforo



1.1 Antecedentes de la síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR})] (\perp)$, M= Fe, Ru y Os

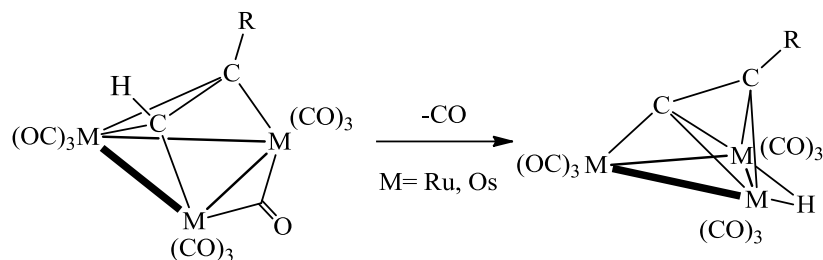
En los cúmulos trinucleares del grupo 8 con alquinos coordinados, los modos de coordinación más comunes que adopta el alquino es el perpendicular ($\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \perp$) y el paralelo ($\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1, //$) a un enlace M-M, ver esquema 1.1.



Esquema 1.1: Modos de coordinación de alquinos disustituídos en cúmulos trinucleares del grupo 8.

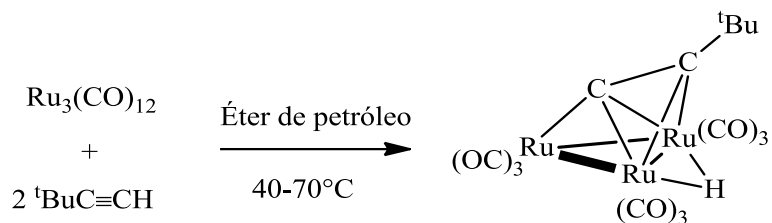
Se ha comprobado que el tipo de estructura depende del número de electrones de valencia de cada compuesto. El cúmulo con el alquino coordinado de forma perpendicular contiene 46 electrones y es favorecido en cúmulos de hierro mientras que el paralelo, con 48 electrones, se ve favorecido en cúmulos de rutenio y osmio.¹²

Generalmente, los alquinos terminales generan compuestos acetiluro $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR})] (\perp)$ (M= Ru, Os), y existen dos rutas principales para la síntesis de estos compuestos. Una de ellas es la descrita por Johnson y colaboradores en 1989, donde observaron que los derivados de osmio con el acetiluro pueden ser sintetizados a partir del cúmulo con el alquino coordinado de forma paralela a través del rompimiento del enlace C-H del ligante insaturado,¹³ esquema 1.2. La transformación del derivado paralelo ocurre rápidamente en el caso de rutenio¹⁴ y más lento en el caso de osmio,¹² incluso los compuestos paralelos de osmio deben someterse a calentamiento para llevar a cabo la ruptura del enlace C-H.¹⁵



Esquema 1.2: Síntesis de los derivados $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR})]$ (\perp) a partir de los derivados paralelos $[\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCR})]$ ($//$) ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$), $\text{R} = \text{H}, \text{tBu}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{SiPh}_3$.

Sappa y colaboradores en 1972 describieron una ruta de síntesis directa de los derivados acetiluro de rutenio con $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{tBu}$, y Ph) usando un método de activación térmico y obtuvieron el derivado de tBu en rendimiento cuantitativo¹⁶ (esquema 1.3). Ocho años más tarde, se sintetizaban los derivados de alquino funcionalizados con grupos hidroxilo mediante esta ruta¹⁷ y en 1990 Yanovski y colaboradores sintetizaron el derivado con $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.¹⁸



Esquema 1.3: Síntesis directa del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCtBu})]$.

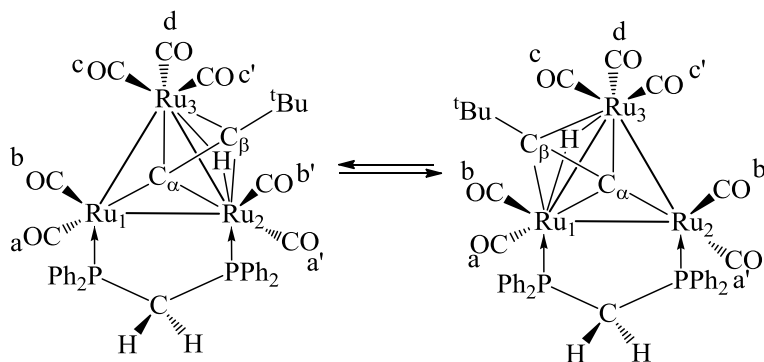
A diferencia de los derivados de rutenio, la síntesis directa no fue exitosa para los compuestos análogos de hierro y no hay reportes acerca de otros métodos de activación. De hecho, sólo se han podido aislar los cúmulos trinucleares de Fe con acetiluros, neutros y aniónicos, como productos de otras reacciones.¹⁹⁻²⁴

Una de estas reacciones es la descrita por Schneider y colaboradores (esquema 1.4) donde inesperadamente aislaron el compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ en la reacción de condensación de vapor de níquel con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ a -120°C en una solución de metilciclohexano.²⁵



pueden interconvertirse a través de un mecanismo de intercambio por una rotación de torniquete e intercambio por pares de los ligantes CO y de la fosfina en el Ru1.

También se han realizado estudios con ligantes bidentados de fósforo y mixtos con fósforo y arsénico, en donde se muestran modos de coordinación diferentes que dependen de la naturaleza del ligante y de las condiciones de reacción. El primer estudio de un derivado acetiluro con una difosfina fue hecho en 1988 por Predieri y colaboradores que estudiaron la reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$ con dppm en reflujo de hexano y en presencia de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.²⁸ El producto de esta reacción fue el derivado de sustitución de dos carbonilos de la materia prima donde la difosfina se coordina de forma puente entre dos metales. Mediante experimentos a diferentes temperaturas de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C se propuso que el fragmento $\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ y el hidruro puente presentan el comportamiento dinámico sobre el triángulo metálico mostrado en el esquema 1.6. Estos resultados muestran que estos sistemas tienden a presentar procesos dinámicos de los carbonilos o incluso del fragmento orgánico.



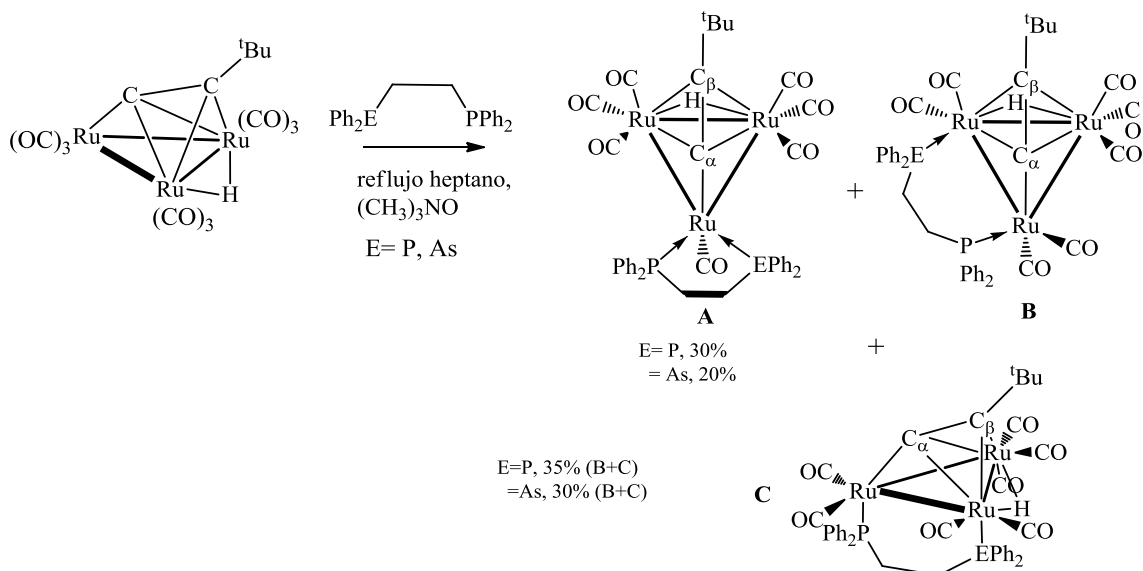
Esquema 1.6: Proceso dinámico en el compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})\text{dppm}]$.

Sappa y colaboradores también mostraron que la longitud y la forma de la cadena en los ligantes bidentados influyen en la forma como se coordinan en el cúmulo.²⁹ Los ligantes dppe y dppae en reflujo de heptano y en presencia de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ condujeron a los productos quelato (A, esquema 1.7) y puente. En este último caso, observaron que se pueden formar dos isómeros: el producto puente donde se han sustituido dos carbonilos ecuatoriales (isómero B) y el producto puente con sustitución de los carbonilos axiales (isómero C) de los metales Ru1 y Ru2, respectivamente. A diferencia del derivado con



dppm, con los compuestos con dppe y dppae no se encontró evidencia de comportamiento dinámico del grupo $C\equiv C^tBu$.

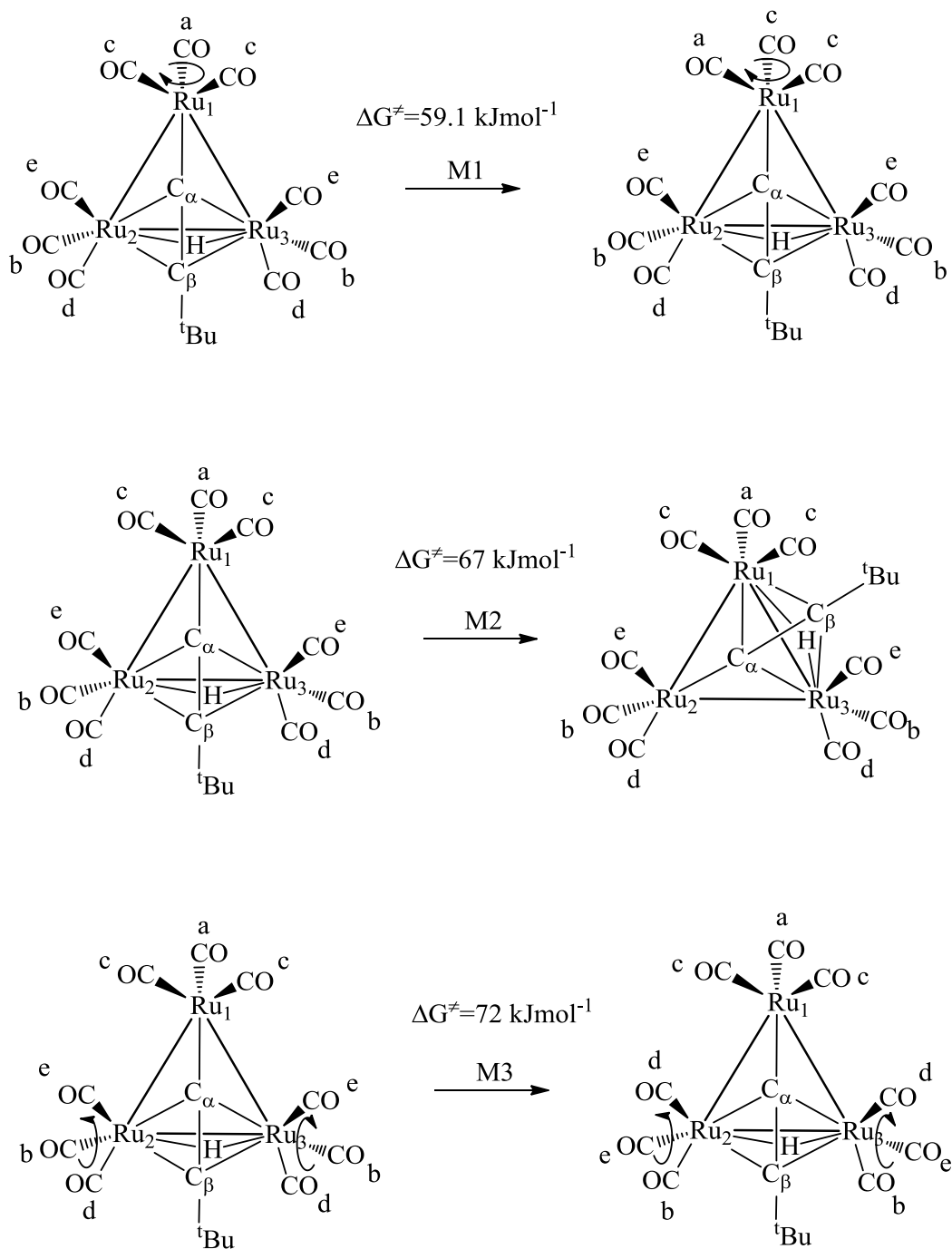
También observaron que ligantes bidentados pueden sustituir uno o dos carbonilos dependiendo de la orientación relativa en que se encuentren los átomos de fósforo; de esta manera, el ligante *cis*-dppe formó selectivamente el compuesto quelato mientras el ligante *trans*-dppe se comportó como un ligante monodentado.



Esquema 1.7: Isómeros quelato y puente del compuesto $[(\mu-H)Ru_3(CO)_7(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CC^tBu)Ph_2PCH_2CH_2EPh_2]$ (E: P dppe, E: As dppae). A: quelato, B: puente ecuatorial, C: puente axial.

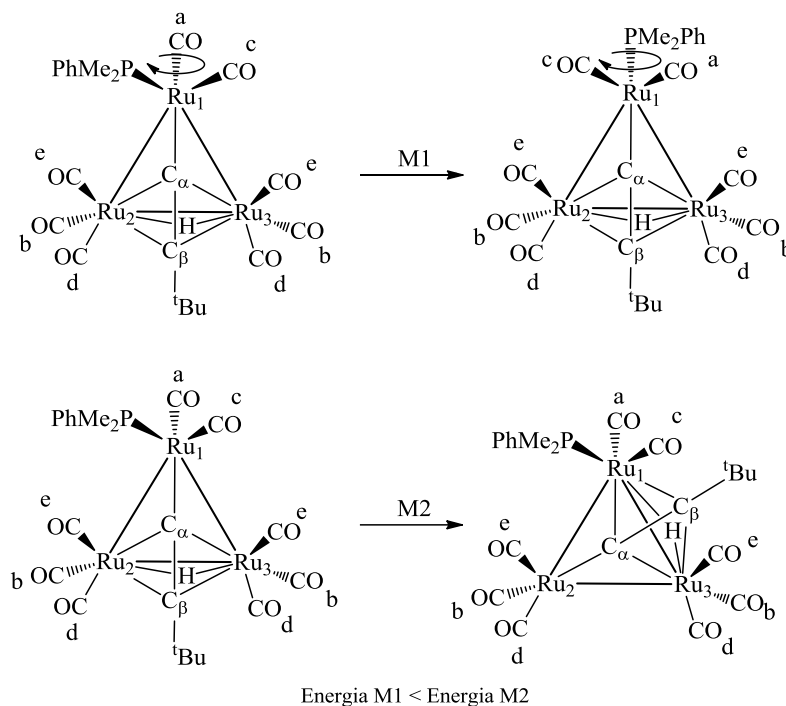
Por otro lado, Farrugia en 1992, retoma el estudio de Jangala²⁶ y Rosenberg²⁷ relacionado con las energías de los procesos dinámicos de los carbonilos del cúmulo $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CC^tBu)]$ y de un derivado de sustitución con fosfina, debido a que la interpretación de cómo se afectan las señales en función de la temperatura y la estimación de la energía en los trabajos previos eran incorrectos.³⁰

Estos autores, encontraron que el proceso de menor energía corresponde a la rotación de torniquete de los carbonilos que se encuentran en el Ru1. Los otros dos procesos de mayor energía, son la rotación del fragmento $C\equiv C^tBu$ en el triángulo metálico que, a su vez, está acompañado de la migración del hidruro; estos procesos se representan en el esquema 1.8. Finalmente la rotación de torniquete de los carbonilos enlazados a los metales que tienen el enlace puente del hidruro poseen la mayor energía de activación, $\Delta G^\ddagger = 72.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Esquema 1.8: Procesos dinámicos en el compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC'Bu})]$.

También, estudiaron el derivado de sustitución $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC'Bu})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$, encontrando que los grupos CO y $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ del Ru_1 y $\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ presentan comportamiento dinámico; siendo el proceso de rotación de los grupos CO y $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ de menor energía que la migración del grupo $\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu}$.



Esquema 1.9: Procesos dinámicos en el compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$.

Por otro lado, el sustituyente del acetiluro también ha mostrado influencia sobre la reactividad del cúmulo. Torres-Sandoval describió un estudio donde hace reaccionar los derivados $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSiR}_3)]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$) ante fosfinas y aminas.³¹ Los productos de la reacción del derivado $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas monodentadas, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$, PCH_3Ph_2 , PPh_3 , son los productos de mono y disustitución de grupos CO. Mediante las estructuras de rayos X de estos productos se observa que en el producto de monosustitución, las fosfinas sustituyen de una manera regioespecífica a un carbonilo del Ru1 y en el derivado disustituido se sustituye un carbonilo del Ru1 y un carbonilo en el metal enlazado η^2 al acetiluro químicamente equivalentes (Ru2 o Ru3). Las mismas reacciones con el derivado de SiPh_3 conducen selectivamente al producto monosustituido. Este comportamiento se atribuye al efecto estérico causado por los grupos fenilo del sustituyente de silicio. La figura 1.1 muestra en color verde los carbonilos que pueden ser sustituidos en los cúmulos $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{PPh}(\text{CH}_3)_2]$ y $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSiPh}_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ por una segunda fosfina. La diferencia en efecto estérico que ejercen los CH_3 *versus* Ph en el átomo de Si es notoria.

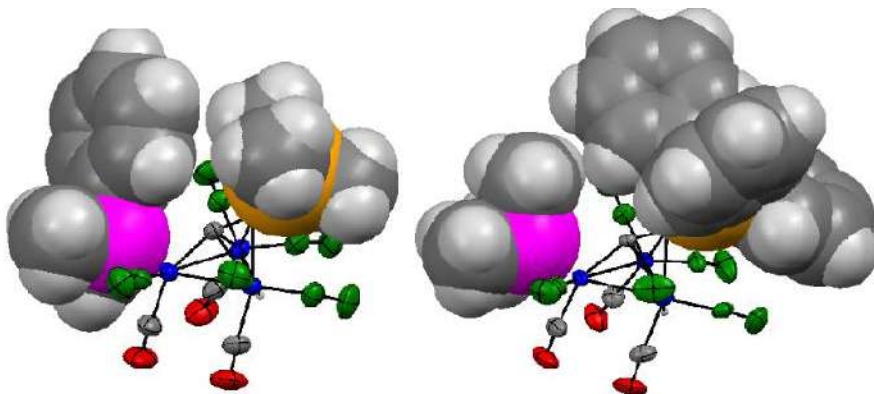
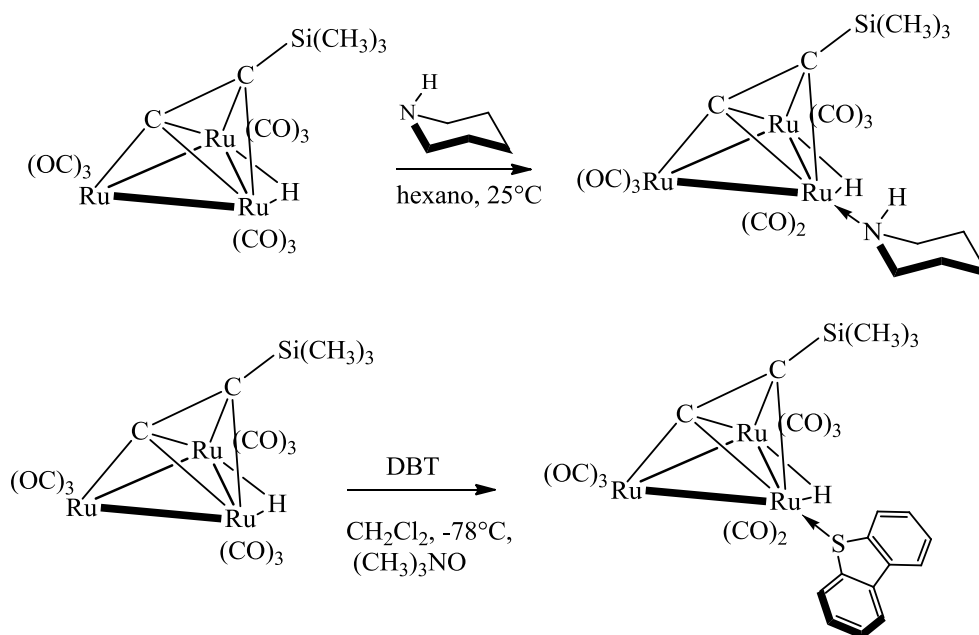


Figura 1.1: Diagrama de espacio de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{PPh}(\text{CH}_3)_2]$ y $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSiPh}_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ donde se señala en color verde los carbonilos que pueden ser sustituidos por una segunda fosfina. Imagen tomada de la referencia 31.

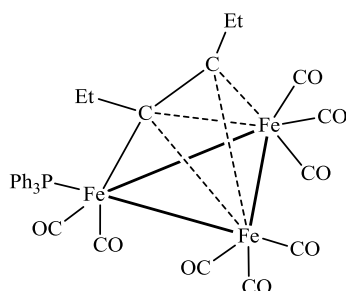
El sitio de coordinación de las fosfinas en derivados monosustituidos es en el metal enlazado η^1 al grupo $\text{C}\equiv\text{CR}$; lo que contrasta totalmente con lo observado en las reacciones con piperidina³¹ y dibenzotiofeno (DBT).³² La caracterización por difracción de rayos X de uno de los productos de la amina ó el ligante de azufre, muestra que estos se coordinan a uno de los metales enlazados η^2 al alquino, ver esquema 1.10.



Esquema 1.10: Reacción de sustitución de un CO por piperidina y DBT en $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$.



Por otro lado, los estudios de reactividad de cúmulos trinucleares de hierro con alquinos coordinados son escasos. Sappa ha reportado la única reacción de este tipo al hacer reaccionar $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-EtCCEt})]$ con PPh_3 en reflujo de hexano. El producto proviene de la sustitución de un grupo CO del cúmulo inicial y la estructura propuesta para este se presenta en el esquema 1.11.³³



Esquema 1.11: Estructura propuesta de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-EtCCEt})\text{PPh}_3]$.

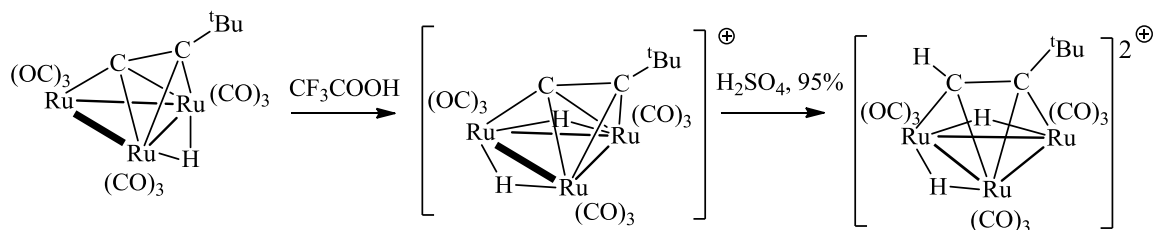
1.3 Antecedentes de la adición de nucleófilos al fragmento $\text{C}\equiv\text{C}$ en los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\text{CCR})]$ ($\text{M}=\text{Ru}$ y Os) (4)

El primer estudio de la reacción de adición de grupos en los carbonos $\text{C}\equiv\text{C}$, lo llevaron a cabo Aime y colaboradores en 1976 al hacer reaccionar al cúmulo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$ ante H_2SO_4 ó HSO_3Cl . Por RMN de ^1H observaron dos nuevas señales, una en la región de hidruros y otra señal que fue asignada a la unión de un grupo H^+ al fragmento orgánico. En este estudio proponen la formación del compuesto $[(\mu\text{-H})_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-HCC}'\text{Bu})]^{2+}$ donde el primer hidrógeno del ácido se adiciona al triángulo metálico y el segundo sobre el $\text{C}\alpha$.³⁴

En 1980 realizan la reacción de protonación de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$ en forma secuencial.³⁵ En el primer paso hacen reaccionar al cúmulo con CF_3COOH y observan que el nuevo compuesto, monocatiónico, genera una señal en la región de hidruros con una intensidad relativa de 2:9 con respecto a los hidrógenos del grupo tBu . El nuevo compuesto fue protonado una vez mas con H_2SO_4 al 95% y se observa en el espectro de RMN de ^1H del compuesto dicatiónico dos señales en la región de hidruros y una señal en 9.2 ppm asignada a un hidrógeno de un carbono enlazado σ, π a dos átomos

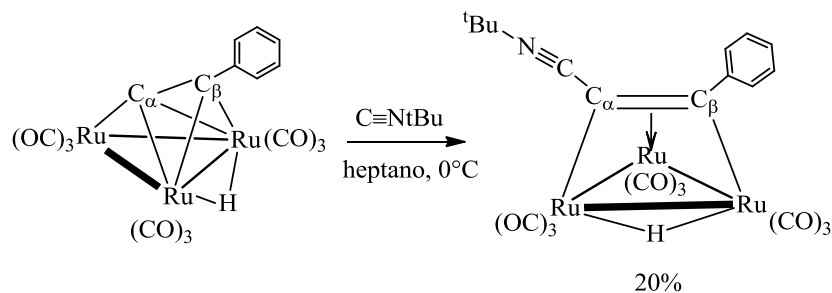


metálicos. Con esta reacción demuestran que el primer hidrógeno del ácido se adiciona en el esqueleto metálico, esquema 1.12.



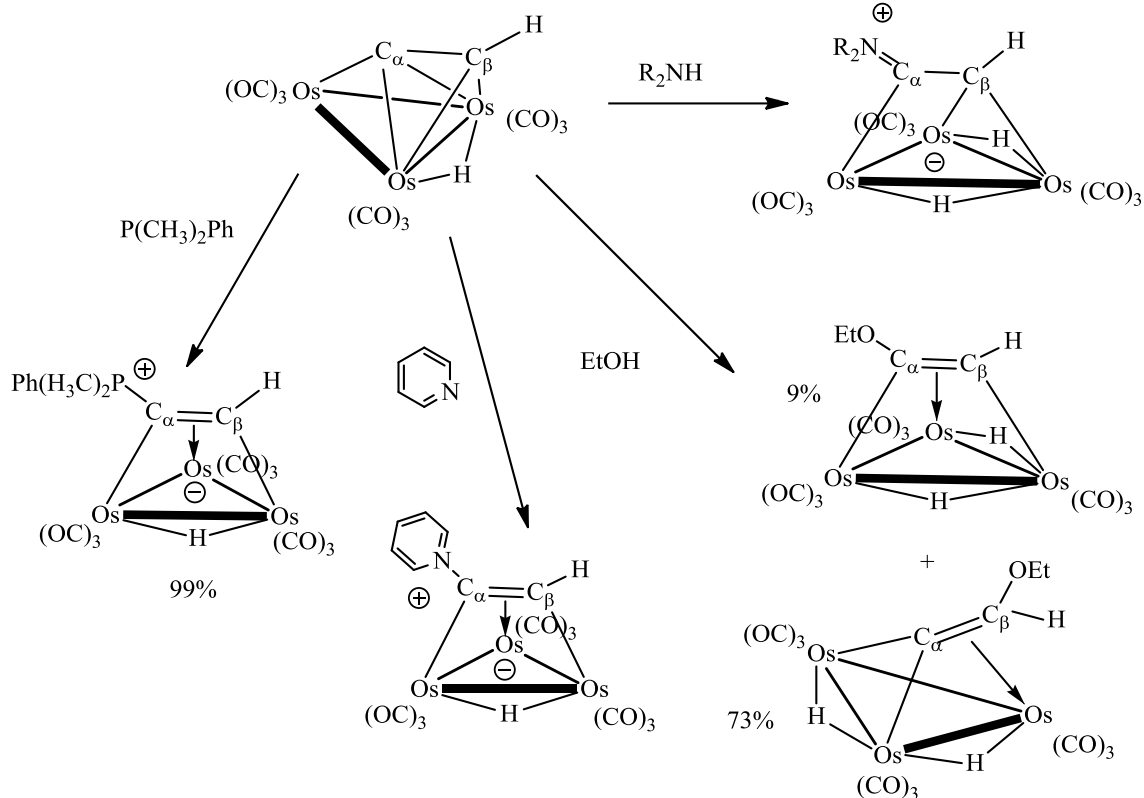
Esquema 1.12: Reacción de protonación secuencial de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})]$ con CF_3COOH y H_2SO_4 .

Por otro lado, se ha observado que el $^t\text{BuN}\equiv\text{C}$ se adiciona al fragmento $\text{C}\equiv\text{C}$ del cúmulo $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCPh})]$.³⁶ La estructura por difracción de rayos X de este compuesto reveló que el isonitrilo se adiciona selectivamente al C_α del acetiluro junto con un cambio en el modo de coordinación del ligante de perpendicular a paralelo a un enlace Ru-Ru.



Esquema 1.13: Reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCPh})]$ ante $^t\text{BuN}\equiv\text{C}$.

Los derivados de osmio $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCH})]$ con ligantes de P, N y O^{37, 38} han mostrado una reactividad interesante (esquema 1.14). Los diferentes estudios que se han realizado con estos sistemas muestran que el cúmulo presenta una reacción de adición en el carbono en el fragmento $\text{C}\equiv\text{C}$. Se observó que el C_α es atacado selectivamente por $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$, Et_2NH , EtNH_2 , NH_3 y piridina, mientras que el EtOH ataca a los dos átomos de carbono, siendo el ataque en el C_α más favorecido.



Esquema 1.14: Productos de la reacción de aminas, fosfinas y etanol ante $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCH})]$.

Las adiciones de estos distintos nucleófilos conllevan a cambios estructurales (observados al analizar sus estructuras obtenidas) en el estado sólido. Estas estructuras muestran que el fragmento $\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$ cambia su modo de coordinación debido a que hay una menor contribución en el número de electrones al cúmulo por la formación de un nuevo enlace σ del C_α ó C_β con el átomo entrante (P, N, O). El nuevo modo de coordinación del fragmento depende de la naturaleza del ligante; cuando la $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ o piridina se adicionan al cúmulo inducen un cambio en el modo de coordinación de este fragmento de perpendicular a paralela y si un ligante posee un átomo de hidrógeno enlazado al grupo donador, se presenta la ruptura de este enlace y el átomo de hidrógeno migra hacia el triángulo metálico. En estos casos, el modo de coordinación que adopta el fragmento orgánico es una geometría intermedia entre perpendicular y paralela a un enlace M-M.

Asimismo, cuando el grupo entrante es un ligante con P ó N, el cúmulo queda con un átomo de P ó N tetravalente cargado positivamente y una carga negativa deslocalizada en

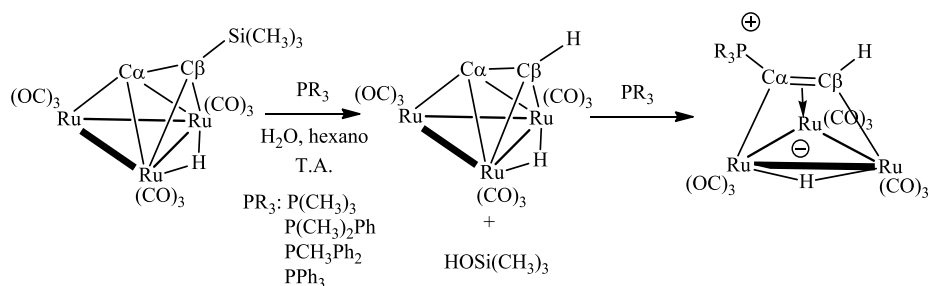


el triángulo metálico formando especies zwitteriónicas. La carga negativa proviene de la ruptura de un enlace entre el $C\alpha$ y uno de los metales enlazados η^2 al fragmento $C\equiv CH$. Los espectros IR de los productos del esquema 1.14 mostraron que las bandas de absorción de los carbonilos se desplazan alrededor de 30 cm^{-1} a frecuencias más bajas con respecto al cúmulo de partida, sugiriendo que hay un aumento de la densidad electrónica en los centros metálicos lo que se puede explicar con especies zwitteriónicas.

Por otra parte, en la reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$, PCH_3Ph_2 , PPh_3 se ha observado una reacción paralela a la formación de los productos de sustitución de carbonilos. En esta reacción el enlace C-Si se rompe y se forma un nuevo enlace C-P generando especies zwitteriónicas $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCC})\text{PR}_3]$.³¹

Aunque el mecanismo para este proceso no está bien establecido, Torres-Sandoval sugiere la presencia de un intermediario de reacción $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCH})]$, y la formación de éste es favorecida por hidrólisis (esquema 1.15). Mediante experimentos de RMN ^1H a diferentes tiempos de reacción del cúmulo, fosfina y agua, observó una señal en 5.45 ppm que asignó al hidrógeno del $C\beta$ ($C\alpha\equiv C\beta\text{-H}$) de este intermediario.

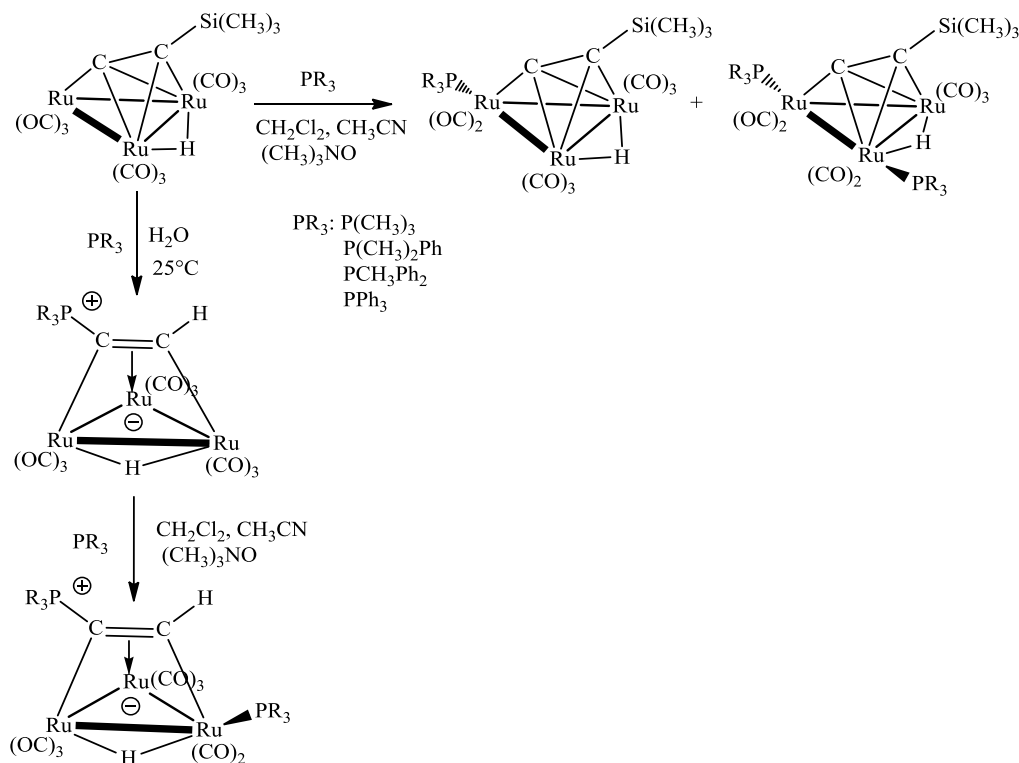
Con base en este intermediario, Torres-Sandoval propone que el rol del agua es formar un par ácido-base con la fosfina $\text{R}_3\text{P-H-OH}$ y posteriormente la especie OH ataca el enlace $C\beta\text{-Si}$ del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ para formar $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_3$ y después el átomo de hidrógeno proveniente del agua se enlaza al $C\beta$ para formar $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCH})]$. En una última etapa, el $C\alpha$ de este compuesto es atacado por la fosfina.



Esquema 1.15: Activación del enlace C-Si de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ en presencia de agua en el medio de reacción.

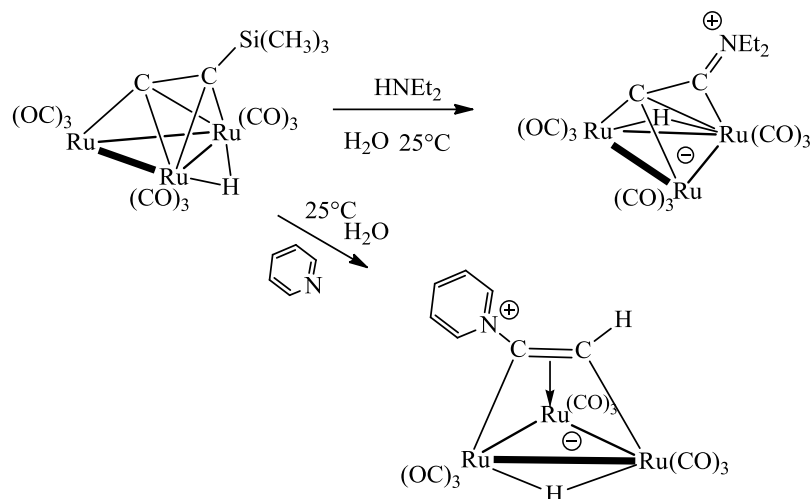


Cuando en la reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con las fosfinas del esquema 1.16 se usa un agente de activación $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ se presentan dos reacciones paralelas. Por un lado, la mayor parte del óxido de amina promueve la sustitución de grupos carbonilo de la materia prima, y por otro lado, se forma el compuesto zwitteriónico y un remanente de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ activa un grupo carbonilo de este derivado y conduce al derivado zwitteriónico sustituido con un grupo fosfina.



Esquema 1.16: Reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ ante fosfinas usando $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$.

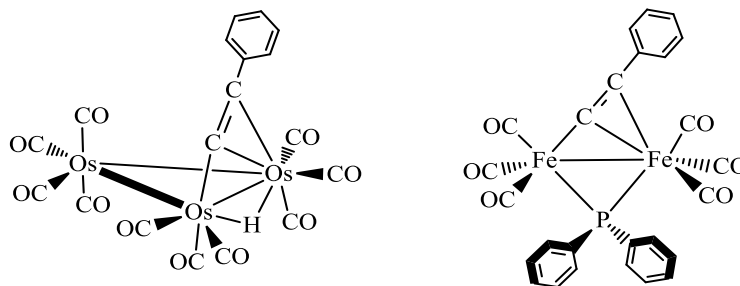
En las reacciones de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con ligantes amina se observa que este ligante puede atacar tanto al $\text{C}\alpha$ como al $\text{C}\beta$. Si se usa la Et_2NH o diisopropilamina la adición del nucleófilo se da selectivamente en el $\text{C}\beta$ y si se usan la piridina o la piperidina, se realiza en el $\text{C}\alpha$. Cuando las aminas atacan al $\text{C}\beta$ se observa que la amina se transforma a un grupo iminio y la adición de este ligante modifica el modo de enlace del fragmento orgánico de $\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1$ a $\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1$ (esquema 1.17).



Esquema 1.17: Productos de la reacción de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con dietilamina y piridina.

Por otra parte, un resultado interesante es que en las reacciones del derivado $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas conducen selectivamente a la formación de los derivados zwitteriónicos. Esto ha permitido visualizar un campo en la funcionalización de cúmulos de rutenio y osmio con diversos ligantes para su potencial uso en catálisis. Por ejemplo, la adición de fosfinas quirales condujo a la síntesis del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCPR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]$ con potencial uso en catálisis asimétrica.³²

Un hecho que atrae la atención es que la activación del enlace C-Si no se presentó en los compuestos $[\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCR})]$ ($//$) $[\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{SiPh}_3]$, ($\text{M} = \text{Ru}$ u Os).³² Sin embargo, en los derivados trinucleares $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1, \text{-CCPh})]$ ³⁷ y dinucleares, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$ ³⁹⁻⁴¹ con el acetiluro coordinado, como se muestra en el esquema 1.18, se presenta el ataque nucleofílico de fosfinas y aminas sobre el C_α o C_β , conduciendo a los derivados zwitteriónicos; lo que muestra que el modo de coordinación del alquino en el cúmulo es un factor que puede influir en la formación de un nuevo enlace C-E.



Esquema 1.18: Modos de coordinación del grupo $C\equiv CPh$ en un cúmulo trinuclear de osmio y un cúmulo dinuclear de hierro.

Con el fin de ampliar el estudio de la reactividad de cúmulos trinucleares del grupo 8 que contienen alquinos coordinados, en este capítulo de la tesis se describe la síntesis del compuesto $[(\mu-H)Fe_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]$ (**4**) y su reactividad con fosfinas, aminas y tioles con diferentes propiedades estéricas y electrónicas. También, se discuten las estructuras y los procesos dinámicos que fueron encontrados en los productos.

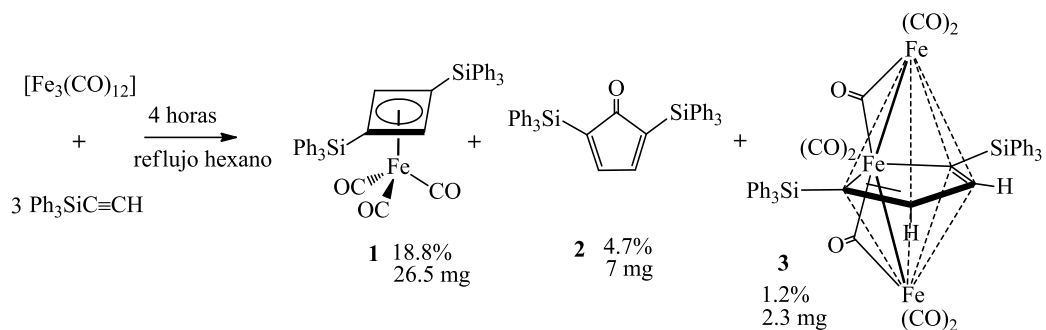
1.4 Resultados y discusión de la reacción de $HC\equiv CSiR_3$ ($R=CH_3$ y Ph) con $[Fe_3(CO)_{12}]$

En la síntesis de los derivados $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCR)]$ [$R=Si(CH_3)_3, SiPh_3, tBu$] se han observado rendimientos de 76 a 100% utilizando relaciones molares que van desde dos hasta seis equivalentes de alquino.^{12, 16} Esto presumiblemente indica que un exceso del alquino favorece el rendimiento del compuesto $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCR)]$; sin embargo, una relación de seis equivalentes de alquino en la reacción de $[Fe_3(CO)_{12}]$ con $HC\equiv CSiPh_3$ y $HC\equiv CSi(CH_3)_3$ favorecería a los compuestos de oligomerización de alquino como se ha visto previamente.^{42, 43} Teniendo en cuenta el balance rendimiento-selectividad, se decidió utilizar en la reacción de $[Fe_3(CO)_{12}]$ con $HC\equiv CSiPh_3$ una relación molar 1:3 (cúmulo:alquino) y en la reacción de $[Fe_3(CO)_{12}]$ con $HC\equiv CSi(CH_3)_3$ una relación molar de 1:2. Una cantidad menor de equivalentes de alquino en ambas reacciones se observa una conversión baja de $[Fe_3(CO)_{12}]$.

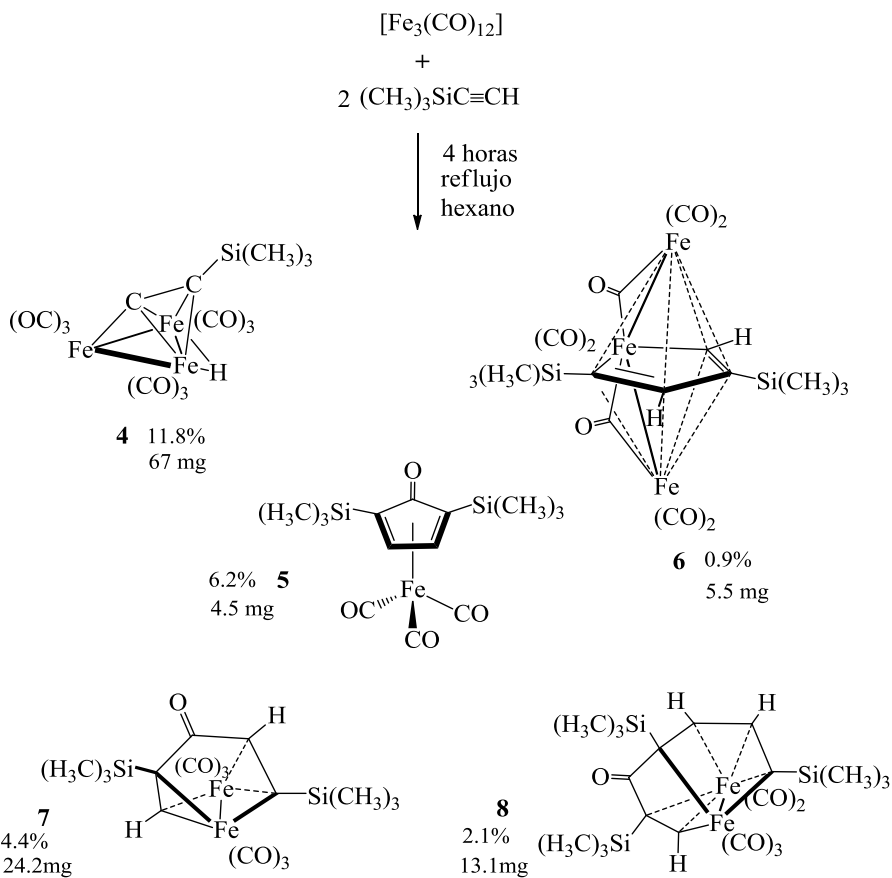
Durante la separación por CCF se observó en cada una de las reacciones la presencia de más de diez productos, de los cuales se aislaron los compuestos que se observaron en mayor abundancia relativa. De la reacción con $HC\equiv CSiPh_3$ se aislaron los compuestos **1-3** y de la reacción con $HC\equiv CSi(CH_3)_3$ se aislaron los compuestos **4-8**. El compuesto **8** fue aislado de una segunda purificación de una mezcla de **7** y **8**. Las condiciones de reacción



de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$ y $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ se muestran en los esquemas 1.19 y 1.20, respectivamente.



Esquema 1.19: Productos aislados de la reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$ en reflujo de hexano.



Esquema 1.20: Productos aislados de la reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ en reflujo de hexano.

Existen numerosos estudios de reacciones de carbonilos de hierro con alquinos y en algunos de estos se han propuesto mecanismos para entender la formación de estos productos. Dado que en estas condiciones no fue posible determinar si se formaba algún compuesto en el que una sola molécula de alquino se encontrara coordinada al cúmulo y

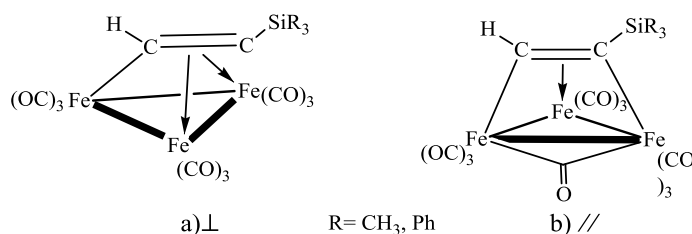


que éste se transformara a **4**, se llevó a cabo la reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ mediante la activación con $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ para tratar de detectar y aislar un intermediario.

El seguimiento de la reacción por CCF usando hexano como eluyente muestra la formación de dos compuestos mayoritarios. El primero de ellos posee un color y RF igual al de **4** y el segundo queda en la línea base. El compuesto de la línea base se logró aislar pero descompone en solución y en estado sólido.

De forma paralela se realizó el seguimiento por RMN de ^1H en CDCl_3 a 20°C . A los diez minutos de reacción mostró dos señales en la región de hidruros con una intensidad relativa de 1:1 en -10 y -27.1 ppm, siendo esta última la señal del hidruro de **4**. En la región de entre 0 y 15 ppm se observa la presencia de varios productos, lo que dificultó el análisis de esta reacción. Sin embargo, se espera que la señal del hidrógeno terminal del alquino, ya sea perpendicular o paralelo, aparezca a altas frecuencias, como en aquellos casos donde el carbono un alquino terminal esta enlazado de forma σ y π a los centros metálicos del cúmulo,^{13, 44, 45} por lo que se continuo el estudio y a los veinte minutos de reacción se observa que la señal de -10 ppm disminuye su intensidad pero la de -27.1 ppm se mantiene. Asimismo, ninguna de la señales en la zona de 0 a 10 ppm muestra cambio en su intensidad, lo que indica que ninguna de las especies cuyas señales se encuentran en -10 ppm o de la zona alifática, son precursoras de **4** y que en la reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ mediante la activación con $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ están presentes dos reacciones en competencia.

Aunque no se puede establecer la estructura del intermediario para formar **4**, es posible proponer dos estructuras de tal especie con el alquino: el modo de coordinación perpendicular y el paralelo, mostrados en el esquema 1.21.



Esquema 1.21: Representación de las estructuras de los cúmulos trinucleares de hierro con los alquinos coordinados en forma (a) perpendicular y (b) paralela.



El primer modo de coordinación ha sido observado con alquinos disustituidos pero no para alquinos terminales. Sin embargo, se ha demostrado que esta especie es uno de los precursores en la síntesis de los compuestos análogos de **3** y **6**, e indican, de forma indirecta, que en la reacción $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ante $\text{HC}\equiv\text{CSiR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$) se forma el compuesto con el alquino coordinado en forma perpendicular.^{46, 47} En contraste al modo de coordinación perpendicular, el modo de coordinación paralelo con alquinos terminales se ha propuesto sólo en un compuesto con base en su espectroscopía.⁴⁸

Entonces, con base en estos estudios, no hay certeza de cual sea la naturaleza del intermediario de **4** pero indica una mayor probabilidad de que el derivado perpendicular sea formado como intermediario de los compuestos **3** y **6**.

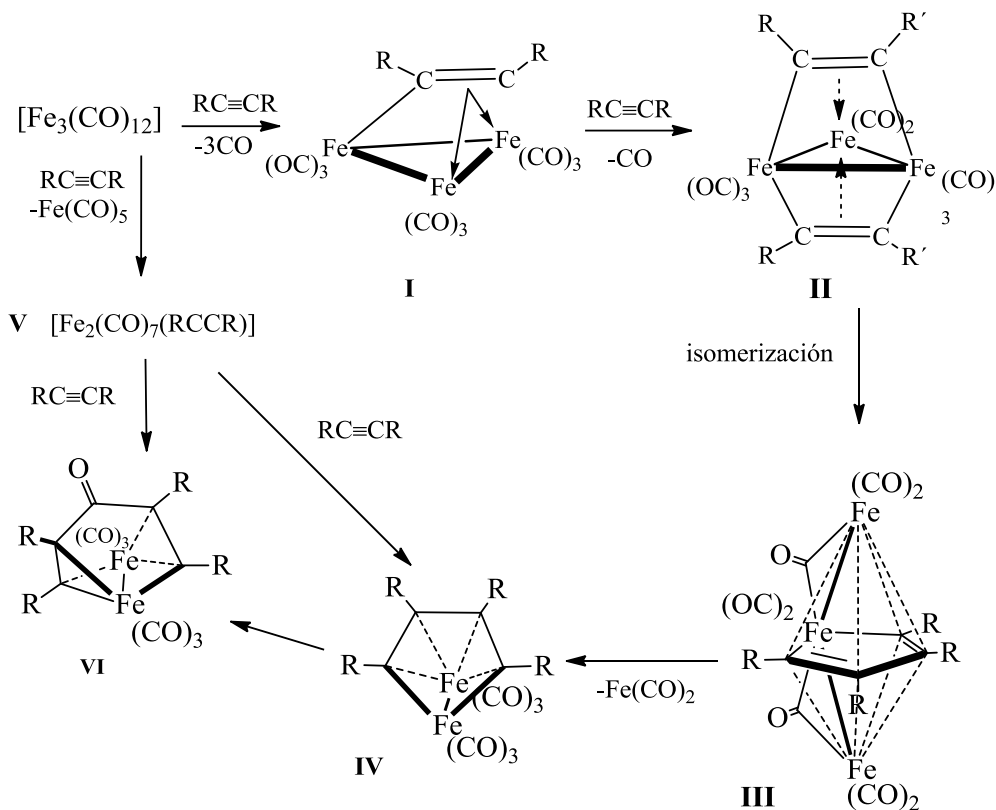
1.4.1 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos 1-3 y 5-8

La reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con un grupo $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ puede seguir dos rutas paralelas y ambas pueden dar origen a los productos mono y dinucleares que se aislaron en estas reacciones pero sólo una puede conducir a los derivados **3** y **6**.

Como se mencionó en la sección anterior, la formación de los compuestos **3** y **6** indica que en la reacción se forma el derivado **I** (esquema 1.22). Este compuesto es formado por la sustitución de tres carbonilos de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, es considerado electrónicamente insaturado con 46 electrones, y el alquino se coordina en forma perpendicular a un enlace Fe-Fe. Si este último compuesto reacciona con otro grupo $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ se sustituye un carbonilo para dar el derivado $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})_2]$ **II**. En este último compuesto cada alquino dona cuatro electrones al cúmulo, lo que justifica la sustitución de cuatro carbonilos del $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. En compuestos análogos a **II** se ha observado que los grupos alquinos están coordinados de manera independiente en las caras opuestas al triángulo conformado por los metales y los enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$ adoptan un modo de coordinación paralelo a un enlace Fe-Fe, y posteriormente, la isomerización de **II** conduce a la formación del complejo **III** (análogo a **3** y **6**).^{46, 49} La degradación térmica (reflujo de hexano 62°C) de estos compuestos trinucleares conduce a $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1\text{-}4\text{-}\eta), (1,4\text{-}\eta)\text{-CR=CR-CR=CR}\}]$ (**IV**) que es el precursor de una serie de compuestos de sustitución con o sin inserción del grupo carbonilo.⁵⁰

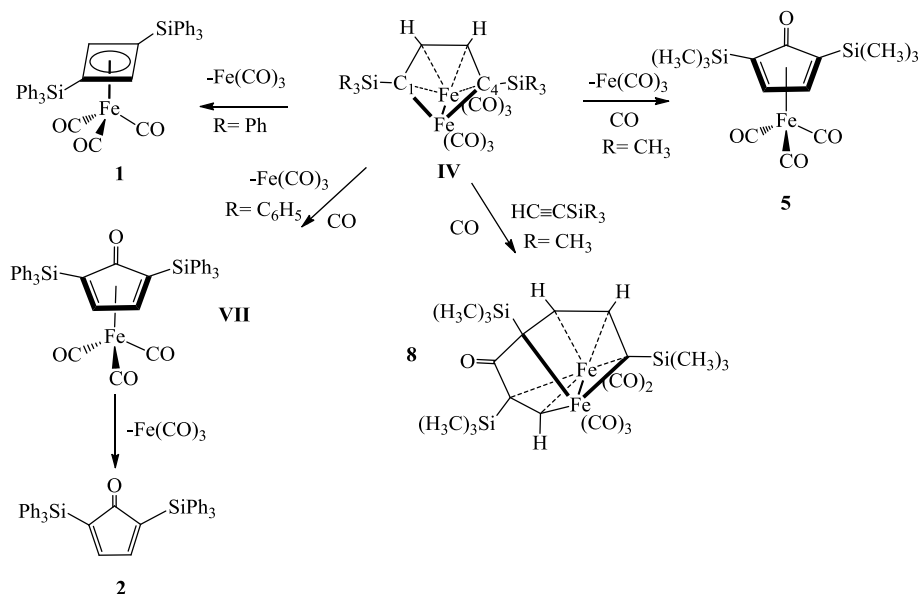


Por otro lado, existen estudios donde se ha observado que los derivados dinucleares **IV** también pueden ser originados por la fragmentación $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y acoplamiento de dos grupos alquino. En el primer paso de esta síntesis se ha mostrado que ocurre mediante intermediarios análogos a **V**.



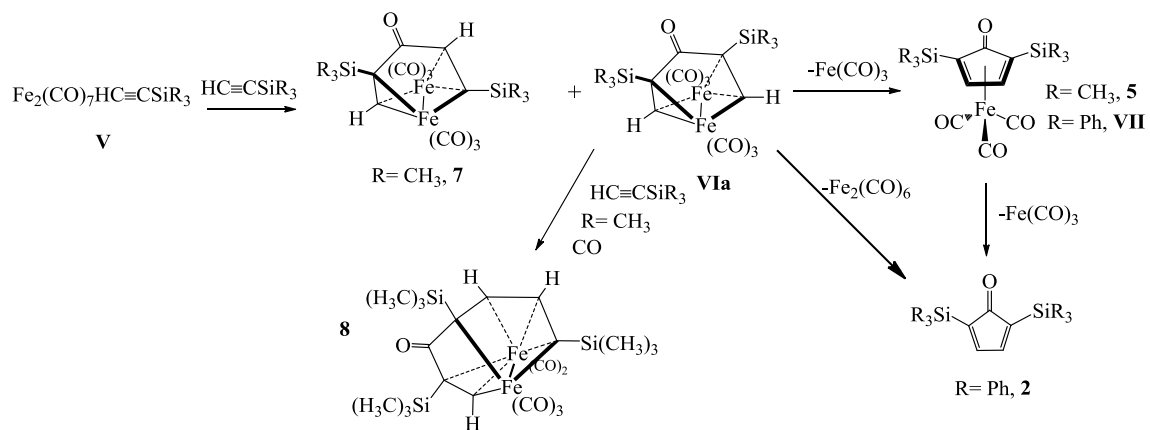
Esquema 1.22: Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos **3** y **6**, y de los intermediarios **IV**, **V** y **VI**.

En los esquemas 1.23 y 1.24 se muestran los mecanismos de reacción propuestos para explicar la formación de los compuestos **1**, **2**, **5** y **8** a partir de **IV** y **VI**, respectivamente. En el esquema 1.23 cuando **IV** pierde la entidad $\text{Fe}(\text{CO})_3$ enlazada σ a los carbonos C_1 y C_4 , estos átomos pueden acoplarse entre sí ó con un grupo CO. En el primer caso (si los alquinos están acoplados cabeza-cola) la reacción conduce al compuesto **1** y cuando se presenta el acoplamiento con un grupo CO se forma el complejo ciclopentadienona **5**. El compuesto **2** es formado a través de la pérdida del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ de un complejo ciclopentadienona **VII**. Finalmente, el compuesto **8** puede ser formado mediante la inserción de un grupo CO en **IV** y el acoplamiento de otro grupo alquino.



Esquema 1.23: Mecanismo de formación de los compuestos **1**, **2**, **5** y **8** a partir del intermediario **IV**. El compuesto **1** es formado del compuesto **IV** con los alquinos acoplados cabeza-cola.

Por otro lado, se ha propuesto que compuestos análogos a **8** son intermediarios en la síntesis de troponas.^{50, 51} En estos estudios se ha observado que compuestos similares a **8** son generados por la reacción de los compuestos isoestructurales a **7** con otro grupo alquino, ver esquema 1.24. Sin embargo, la orientación relativa de los sustituyentes en **7** sugiere que **8** no es formado a partir de este precursor sino de un isómero (**VIa**) que no fue observado en la reacción. Asimismo, se ha encontrado que tal isómero puede generar los compuestos equivalentes a **2** y **5** por la pérdida de fragmentos Fe₂(CO)₆ y Fe(CO)₃ respectivamente.



Esquema 1.24: Mecanismo de formación de los compuestos **2**, **5** y **8** a partir del compuesto **VIa**.



1.4.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 1-3 y 6-8

Las estructuras los compuestos **1-8** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. La estructura del compuesto **4** sugiere que la formación de este derivado a partir de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ocurre con la pérdida de tres carbonilos y la migración del hidrógeno del alquino al triángulo metálico, mientras que en los compuestos **1-3** y **5-8** se presenta el acoplamiento de moléculas de alquino con o sin la inserción de grupos CO. En estos compuestos los alquinos se pueden acoplar cabeza-cola o cabeza-cabeza.

El compuesto **1** cristalizó como dos diferentes solvatos **1** y **1'**. El compuesto **1** contiene una molécula de hexano en la unidad asimétrica mientras que el compuesto **1'** contiene 1.5 moléculas de hexano. No hay diferencias significativas en los parámetros de enlace entre los dos compuestos. El compuesto **3** también cristalizó en dos diferentes solvatos **3** (benceno) y **3'** (cloroformo). Los parámetros de enlace entre estos dos compuestos también son muy similares.

La figura 1.2 muestra las estructuras de los compuestos **1** y **2**. El compuesto **1** consiste de un fragmento ciclobutadieno enlazado η^4 al hierro del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$. El fragmento orgánico fue formado por el acoplamiento de dos grupos $\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$ acoplados cabeza-cola. Las distancias Fe-C2 y Fe-C4 [2.070(3) Å] son iguales mientras que las distancias Fe-C1 y Fe-C3 son más cortas [2.021(3) y 2.041(3) Å]. La distancia promedio Fe-C 2.0505 Å es ligeramente más larga que la observada en el complejo análogo ciclobutadieno $(1-4-\eta-\overline{\text{CH-CH-CH-CH}})\text{Fe}(\text{CO})_3$ [promedio 2.036(3) Å] y las distancias C-C son más largas en **1** que en $(1-4-\eta-\overline{\text{CH-CH-CH-CH}})\text{Fe}(\text{CO})_3$ [promedio 1.425(3) Å].⁵²

El compuesto **2** es una ciclopentadienona producto del acoplamiento cola-cola de dos grupos alquino y la inserción de un grupo carbonilo en los carbonos sustituidos con SiPh_3 . Las distancias C1-C2, C1-C5 y C3-C4 son más largas que C2-C3 y C4-C5 y reflejan el carácter de enlace sencillo y doble entre estos grupos respectivamente.

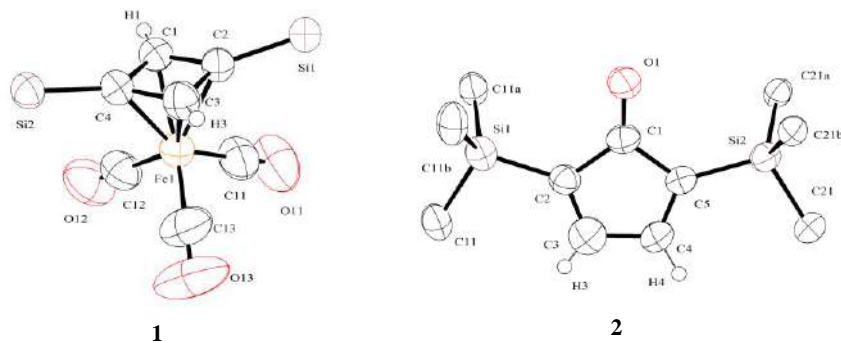


Figura 1.2: Estructuras por difracción de rayos X de los compuestos **1** y **2**. Distancias de enlace (Å). y ángulos seleccionados (grados) (**1**) Los grupos fenilo sobre el Si son omitidos para mayor claridad: Fe-C(1) 2.021(3), Fe-C(2) 2.070(3), Fe-C(3) 2.041(3), Fe-C(4) 2.070(3), C(1)-C(2) 1.451(4), C(2)-C(3) 1.452(4), C(3)-C(4) 1.463(4), C(1)-C(4) 1.458(4). (**2**) Los carbonos *orto*, *meta* y *para* son omitidos: C(1)-O(1) 1.207(5), C(1)-C(2) 1.519(6), C(2)-C(3) 1.314(6), C(3)-C(4) 1.487(6), C(4)-C(5) 1.331(6), C(1)-C(5) 1.519(6).

Los derivados **3** y **6** son compuestos trinucleares donde un anillo ferrociclopentadieno esta enlazado a dos fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_2$ (figura 1.3). El metalaciclo es formado por el acoplamiento de dos ligantes alquino conectados de forma σ al átomo de hierro y el acoplamiento de los alquinos es cola-cola en el caso de **3** y cabeza-cola en **6**. Los enlaces σ Fe-C son equivalentes cuando ambos carbonos llevan el sustituyente de silicio (**3**) y la distancia es más corta cuando el átomo de carbono tiene un hidrógeno como sustituyente (**6**). Esta misma tendencia es observada con los enlaces π Fe-C del anillo con los fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_2$.

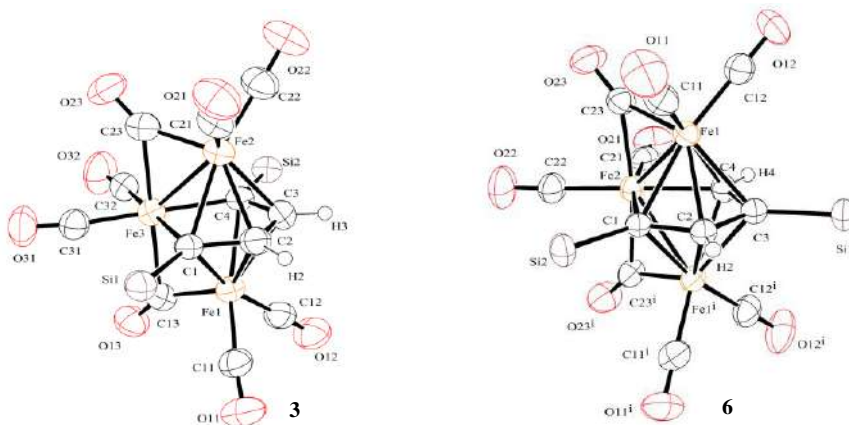


Figura 1.3: Estructuras por difracción de rayos X de los compuestos **3** y **6**. Los sustituyentes en los átomos de silicio son omitidos. Ángulos (grados) y distancia de enlace seleccionados (Å): (**3**) Fe(1)-Fe(3) 2.4867(10), Fe(2)-Fe(3) 2.4554(10), Fe(3)-C(1) 2.071(5), Fe(3)-C(4) 2.069(3), Fe(1)-C(1) 2.128(5), Fe(1)-C(2) 2.108(5), Fe(1)-C(3) 2.108(2), Fe(1)-C(4) 2.129(5), Fe(2)-C(1) 2.171(5), Fe(2)-C(2) 2.116(5), Fe(2)-C(3) 2.122(5), Fe(2)-C(4) 2.169(2), Fe(2)-Fe(3)-Fe(1) 85.22(3). (**6**) Fe(1)-Fe(2) 2.4484(7), Fe(2)-C(1)



2.065(4), Fe(2)-C(4) 2.010(4), Fe(1)-C(1) 2.141(3), Fe(1)-C(2) 2.134(3), Fe(1)-C(3) 2.169(3), Fe(1)-C(4) 2.096(3), Fe(1)-Fe(2)-Fe(1A) 86.39(3).

Las estructuras obtenidas por difracción de rayos X de **7** y **8** se muestran en la figura 1.4. El compuesto **7** pertenece a una clase de compuestos cuyas estructuras han sido conocidas previamente como “flyover”.^{53, 54} El derivado **7** consiste de una pentadienona coordinada con dos enlaces π y dos enlaces σ a un fragmento $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ y sus parámetros de enlace muestran que es menos simétrica que el derivado análogo de difenil acetileno y el 1,4-bis(trimetilsilil)buta-1,3-diino. La asimetría de las longitudes de enlace puede deberse a la forma de acoplamiento de los alquinos con el grupo CO cetónico ya que un alquino se acopla con este grupo con el carbono sustituido con $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mientras que el otro alquino se acopla al carbonilo mediante el carbono sustituido con hidrógeno. Los enlaces π a los átomos de hierro son asimétricos, con uno de los enlaces Fe-C más largo que el otro [Fe(1)-C(1) 2.049(3)Å, Fe(1)-C(2) 2.237(3)Å] y [Fe(2)-C(5) 2.090(3)Å, Fe(2)-C(4) 2.144(3)Å]. Las distancias Fe-C σ difieren por 0.030Å.

Por otro lado, estructuras análogas al compuesto **8** han sido observadas con ^tBu ⁵⁵ y combinada [EtC \equiv CEt]₂HC \equiv CPh.⁵¹ Estos compuestos son formados por el acoplamiento de tres moléculas de alquino con la inserción de un grupo CO. En **8**, dos moléculas de alquino se acoplan cola-cola y el CO se acopla a uno de los carbonos sustituidos con $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. El tercer alquino se acopla al carbono cetónico, también, mediante el carbono sustituido $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. El enlace sigma Fe(1)-C con el carbono sustituido con H es ligeramente más corto que cuando el carbono lleva al sustituyente $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, [Fe(1)-C(7) 2.041(4) vs Fe(1)-C(1) 2.087(4) Å]

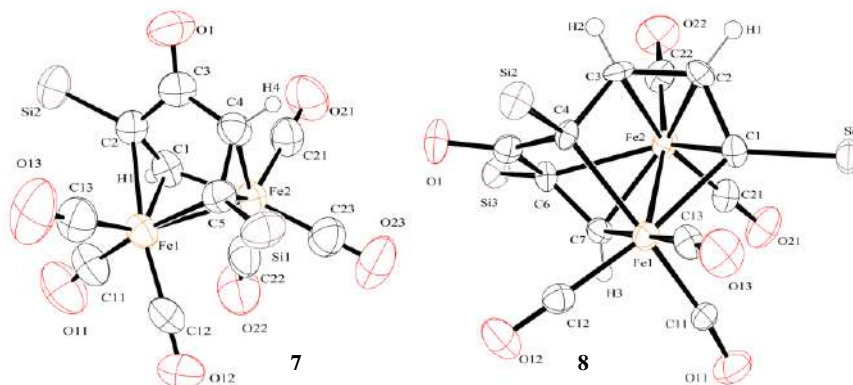


Figura 1.4: Estructuras por difracción de rayos X de los compuestos **7** y **8**. Ángulos (grados) y distancia de enlace seleccionados (Å). (**7**): Fe(1)-Fe(2) 2.5186(5), Fe(1)-C(1) 2.049(3), Fe(1)-C(2) 2.237(3), Fe(1)-C(5)



1.998(3), Fe(2)-C(1) 1.968(3), Fe(2)-C(4) 2.144(3), Fe(2)-C(5) 2.090(3) C(3)-O(1) 1.218(3), C(1)-C(2) 1.396(4), C(2)-C(3) 1.488(4), C(3)-C(4) 1.476(4), C(4)-C(5) 1.401(4), C(1)-C(2)-C(3) 109.0(2), C(2)-C(3)-C(4) 113.6(2), C(3)-C(4)-C(5) 116.6(3). (8) Fe(1)-Fe(2) 2.5043(9), Fe(2)-C(1) 1.998(4), Fe(2)-C(2) 2.076(5), Fe(2)-C(3) 2.151(5), Fe(2)-C(6) 2.228(4), Fe(2)-C(7) 1.949(4), Fe(1)-C(1) 2.087(4) Fe(1)-C(7) 2.041(4), Fe(2)-C(4) 2.142(4), Fe(2)-C(7) 2.041(4), C(5)-O(1) 1.223(4), C(1)-C(2) 1.431(6), C(2)-C(3) 1.374(6), C(3)-C(4) 1.499(6), C(4)-C(5) 1.506(6), C(5)-C(6) 1.508(6), C(6)-C(7) 1.397(6), C(1)-C(2)-C(3) 115.8(4), C(2)-C(3)-C(4) 121.9(4), C(3)-C(4)-C(5) 103.2(3), C(4)-C(5)-C(6) 112.3(3), C(5)-C(6)-C(7) 110.7(4).

1.4.3 Caracterización espectroscópica de los compuestos 1-3 y 5-8

1.4.3.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 1 y 2

Los datos de los espectros infrarrojos y de RMN de los compuesto **1** y **2** se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Datos de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{29}Si , e IR en la zona carbonílica de los compuestos **1** y **2**.

Compuesto	IR v CO, cm^{-1}	RMN (ppm, CDCl_3)
1	Hexano: 2054(m), 2032(f), 2001(f)	^1H : 7.89-7.24 (H, 30H, Ph), 4.36(s, 2H, CH) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 213.6 CO, 135.7 Co, 133.3 Ci, 130.0 Cp 128.0 Cm, 75.3 (CH), 74.4 (CSi) ^{29}Si -19.3
2	CH_2Cl_2 : 1606(m)	^1H : 7.53-7.32 (H, 30H, Ph), 7.34 (s, 2H, CH, traslapada con los H de los grupos Ph) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 160.8 (CH), 136.2 Co, 133.3 Ci, 129.5 Cp, 128.0 Cm ^{29}Si : -19.2

En el espectro IR de **1** se observan tres bandas en la región de carbonilos terminales y no dos, de acuerdo la simetría local del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_{3v}). Debido a que el espectro fue obtenido de cristales de **1** disueltos en hexano, se propone que en solución el compuesto **1** se transforma a otro compuesto que contiene carbonilos terminales.

El espectro de masas de **1** en modo positivo muestra un valor m/z de 737.1268 uma. Error 0.9056 ppm con un patrón isotópico correspondiente a la fórmula $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Fe}$. Este dato corresponde a la masa molar de **1** más 29 unidades (un grupo CO y un átomo de hidrógeno).



En el espectro de RMN de ^{13}C de **1** se observan una señal para los grupos CO, las señales para los carbonos de los grupos fenilo y las señales para los carbonos del anillo cuatro miembros. En el espectro de RMN APT la señal en 75.3 ppm tiene la misma fase que las señales de los carbonos de los grupos fenilo y la señal 74.4 ppm una fase opuesta a estos dos grupos. Con base estas observaciones, se asignó la señal del CH del ciclo en 75.3 ppm y la señal de 74.4 al carbono cuaternario.

En el espectro de RMN de ^{13}C de **2** se observan cinco señales y no siete como es de esperarse para esta molécula, y dada la naturaleza de este compuesto, no es posible que presente un equilibrio dinámico que haga equivalentes a algunos carbonos. Esto sugiere que el experimento requiere mayor tiempo de acumulación. En el espectro de protón la señal de los grupos CH del ciclo de cinco miembros aparece en la misma zona que las señales de los hidrógenos de los fenilos. Las correlaciones observadas en el experimento COSY de los hidrógenos de los fenilos traslapan con la señal de este CH lo que complica su asignación. Mediante el experimento HETCOR se asignó el δ de carbono y protón del grupo CH. En este espectro de dos dimensiones se observa que una señal en 7.34 ppm en el espectro de protón correlaciona con la señal de 160.8 ppm en el espectro de carbono.

1.432 Caracterización espectroscópica de los compuestos 3 y 6

Los espectros infrarrojos de estos compuestos muestran dos bandas en la zona de carbonilos puente a dos metales y también bandas en la zona de carbonilos coordinados de forma terminal. En ambos espectros se observan números de onda similares, esto indica que los alquinos ya acoplados presentan características electrónicas similares.

El espectro RMN de ^1H de **3** presenta una señal sencilla para el átomo de hidrógeno de los alquinos en 3.02 ppm debido a que existe un sólo tipo de hidrógeno en los grupos CH del metalaciclo en este compuesto. También, se observan las señales para los hidrógenos de los grupos fenilo del sustituyente en el átomo de silicio entre 7.89 y 7.24 ppm. En el espectro de silicio solamente se aprecia una señal, ya que la molécula presenta un plano de simetría que vuelve a los dos sustituyentes $-\text{SiPh}_3$ equivalentes.

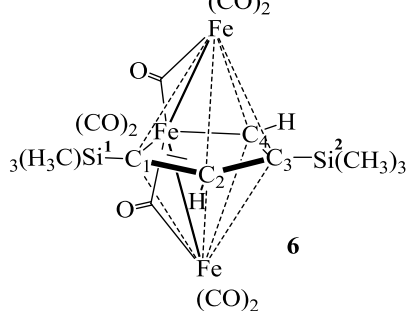
En la tabla 1.2 se muestran los datos de la espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si de **6**. Se puede apreciar que se observan dos señales para los hidrógenos del grupo CH del anillo



ferrociclopentadieno, dos para los grupos CH_3 y también hay dos señales en el espectro de ^{29}Si . Esto es congruente con la estructura observada por difracción de rayos X. Los hidrógenos de los grupos CH se acoplan con una constante de $^4J_{\text{H-H}}$ de 1.8 Hz.

El espectro de RMN de ^{13}C sólo fue obtenido para el compuesto **6** y se observan las señales para los carbonos del metalaciclo $\overline{\text{Fe-CR}=\text{CH-CR-CH}}[\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, y entre 203 y 207 ppm las señales para grupos CO. La asignación de las señales en el espectro de RMN de ^1H y ^{13}C de **6** se realizó usando el δ del hidrógeno sobre el C2 como referencia y con los experimentos HETCOR y HMBC. Esta referencia se eligió debido a que hay una señal en el espectro de **6** que tiene un δ parecido a la señal de **3** asignada a los grupos CH. Con base en este razonamiento, el δ del hidrógeno del C2, se asignó a la señal de 3.04 ppm y la señal de 7.24 ppm al hidrógeno del C4. Además, se ha observado que los átomos de hidrógeno de un carbono enlazado σ y π a un metal se desplazan a más alta frecuencia que los coordinados de forma π ,⁴⁴ apoyando la asignación del δ del hidrógeno en el C2 y C4.

Tabla 1.2: Datos de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del compuesto **6** en CDCl_3 . Jeol 500 MHz.

Compuesto	RMN (ppm, CDCl_3)
	^1H : 7.24 (d, $^4J_{\text{H-H}}$: 1.8 Hz, 1H, H4), 3.04 (d, $^4J_{\text{H-H}}$: 1.8 Hz, 1H, H2), 0.71 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si}^1$), -0.14 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si}^2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 207.0, 205.8, 205.1, 203.3 CO, 114.6 C2, 109.9 C3, 104.6 C1, 104.5 C4, 0.70 ($\text{CH}_3\text{,CSi}^1$) 0.6 ($\text{CH}_3\text{,CSi}^2$)

El espectro HMBC (figura 1.5) muestra correlaciones de los carbonos cuaternarios con los hidrógenos CH y CH_3 y no permite realizar la asignación de los desplazamientos químicos de los carbonos del metalaciclo.

Por otro lado, el H4 presenta correlación con los otros tres átomos de carbono pertenecientes al metalaciclo. La correlación que presenta el H2 es confusa debido a que no se puede determinar si el H2 correlaciona con un carbono cuaternario (C1 ó C3) o con el C4 ya que estos presentan un δ casi idéntico.



Para proponer una asignación de los desplazamientos químicos de los carbonos del metalaciclo se tomaron como base los δ 's de los carbonos C4 y C2. Se observó que el δ del C4 se encuentra a menor frecuencia que el C2; entonces, el δ de C1 y C3 posiblemente siga este mismo comportamiento. Con este razonamiento se asignó las señales del C1 y el C3 en 104.6 y 109.9 ppm respectivamente.

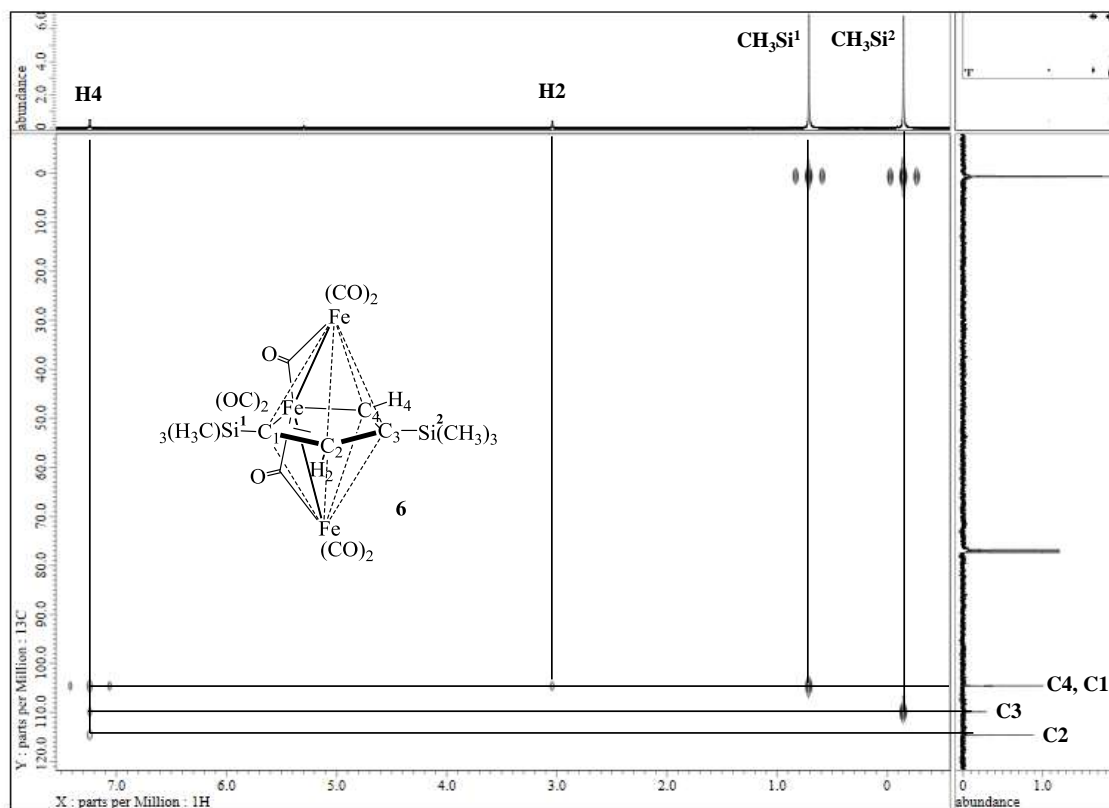
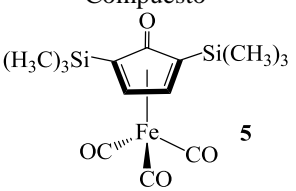


Figura 1.5: Espectro HMBC del compuesto **6** en CDCl_3 , Jeol 500 MHz.

1.4.3.3 Caracterización espectroscópica del compuesto **5**

El compuesto **5** fue sintetizado previamente por Knölker y colaboradores mediante la reacción de $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a través de una cicloadición [2+2+1].⁵⁶ Este método de síntesis es más eficiente que la reacción de $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. Los datos espectroscópicos son los mismos que los reportados por Knölker y se muestran en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3:** Datos de la RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si del compuesto **5** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.

Compuesto	RMN (ppm, CDCl_3)
	^1H : 5.50 (s, 1H), 0.23 (s, 9H, CH_3)
	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 208.5 Fe-CO, 182.0 C=O, 90.6 CH, 76.6 CSi, -1.1 CH_3 ,
	^{29}Si : -3.8

1.4.3.4 Caracterización espectroscópica de los compuestos **7** y **8**

El espectro infrarrojo de **7** mostró bandas en la región de carbonilos terminales y una banda de un carbonilo cetónico. El espectro de masas muestra una relación m/z de 504.9525 uma y un patrón isotópico que corresponde a la masa molar de un compuesto con siete carbonilos, dos alquinos $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y dos átomos de Fe. Esta fórmula es consistente con la estructura determinada por difracción de rayos X.

En el espectro de RMN de ^{29}Si se observan dos señales en 1.0, 10.8 ppm, indicando que existen dos tipos de átomos de silicio diferentes en esta molécula. En el espectro RMN de ^1H se observan cuatro señales en 0.15 y 0.34 ppm para los metilos, y en 4.52 y 9.35 ppm para los átomos de hidrógeno de los CH. Aunque existen otros compuestos de esta naturaleza, no fue posible realizar una comparación de los δ 's de RMN de ^1H debido a que presentan otros sustituyentes en esas posiciones.⁵⁷

El espectro infrarrojo de **8** en la zona carbonílica muestra más bandas que su análogo de ^tBu y esto puede ser explicado por la presencia de una mezcla. Algunas de las bandas son idénticas a las del derivado con ^tBu y fueron usadas para la asignación de la bandas de **8**.

El espectro de RMN de ^1H de **8** se muestra en la figura 1.6. En este espectro se espera observar seis señales, sin embargo se observan trece. En la región de -1.0 a 0.5 ppm se observan seis señales para los metilos, tres señales son de menor intensidad y guardan una intensidad relativa aproximada de 2:1 con las tres señales restantes.

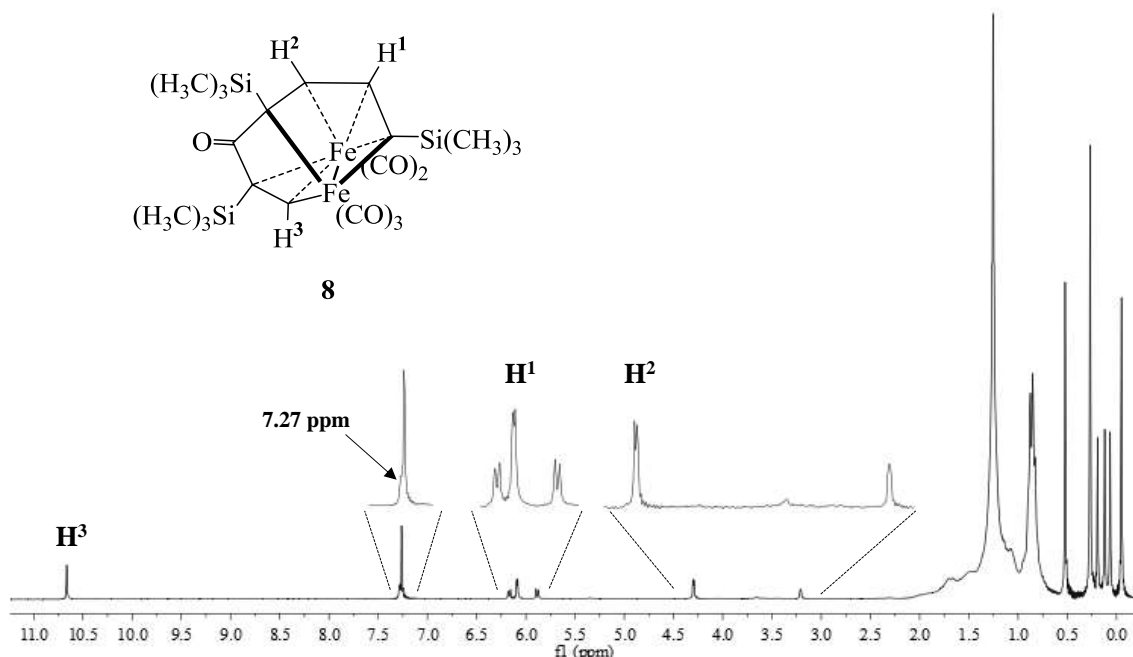


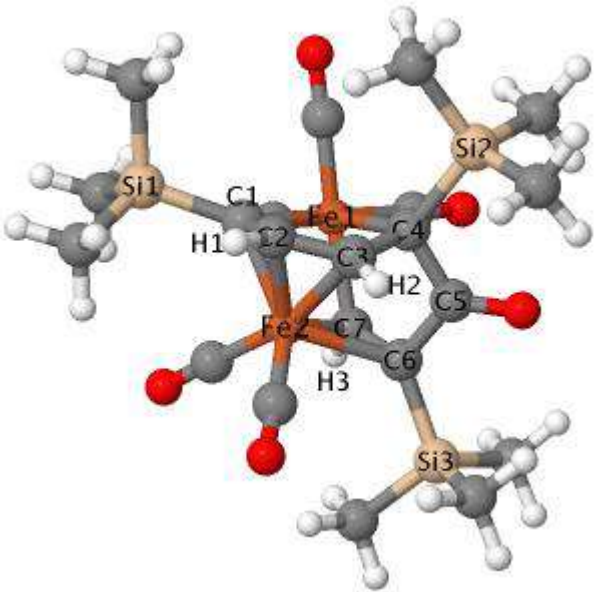
Figura 1.6. Espectro de RMN de ^1H del derivado **8** en CDCl_3 , Jeol 270 MHz.

En la región de 3.0 a 7.5 ppm se observan seis señales y el experimento COSY mostró que existe correlación de la señal de 3.20 ppm con la señal de 7.27 ppm, la señal de 5.97 ppm con la señal de 6.11 ppm y la señal de 4.29 ppm con las señal en 6.08 ppm. Cada par de estas señales no presentan correlación con el resto de las señales del espectro. Esto sugiere que existe una mezcla de varios compuestos. En este espectro también se observa una señal en alta frecuencia que tentativamente se asignaría al H3, puesto que este no presentaría acoplamiento con los otros dos hidrógenos de los CH de la molécula ya que se encuentra a cuatro o más enlaces de H2 y H3. El compuesto isoestructural a **8** pero con grupos *ter*-butilo también muestra una señal en esta zona en δ 9.9 ppm.⁴³

La asignación de los desplazamientos químicos de los otros protones de los CH es complicada debido a que están en un ambiente similar y la presencia de otras señales complica aún más esta asignación. Por lo tanto se apoyó en los cálculos de desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C usando la teoría de funcionales de la densidad en colaboración con los doctores Grande-Aztatzi y A. Vela, los datos de estos cálculos se muestran en la tabla 1.4.⁵⁸



Tabla 1.4: Desplazamientos químicos de la estructura optimizada del compuesto **8** calculado con el funcional PBE. Imagen tomada de la referencia 58.

	δ (ppm)	
	^{13}C	^1H
CO en Fe1	212.78, 222.30, 219.50	H1 5.48
CO en Fe2	227.16 y 221.29	H2 4.01
C1	229.2	H3 10.01
C2	102.6	CH ₃ en Si1
C3	81.2	0.52, 0.65, 0.54
C4	72.4	promedio: 0.57
C5	215.1	CH ₃ en Si2
C6	115.7	0.27, 0.12, -0.10
C7	200.3	promedio: 0.1
CH ₃ en Si1	3.9	CH ₃ en Si3
CH ₃ en Si2	0.1	0.37, 0.59, -0.06
CH ₃ en Si2	-0.7	promedio: 0.3

Los átomos de hidrógeno H2, H1, H3 tienen un desplazamiento químico calculado de 4.01, 5.48 y 10.01 ppm con buena aproximación a los valores experimentales de 4.28, 6.08 y 10.65 ppm. Los cálculos no muestran otros datos que puedan explicar otras señales observadas en el espectro, por lo que este espectro es producto de una mezcla de **8** con otros compuestos. Los valores promedio de los desplazamientos químicos para los tres hidrógenos en los metilos son 0.57 ppm para los grupos CH₃ unidos a Si1, 0.10 ppm para los grupos CH₃ unidos a Si2, y 0.30 ppm para aquellos unidos a Si3. Estos datos de protón se asemejan a los valores experimentales de 0.51, -0.06 y 0.26 ppm.

En el caso de los desplazamientos químicos de ^{13}C , los valores promedio obtenidos de los grupos CO son 218 y 224 ppm, los cuales se encuentran más cercanos a los valores experimentales de 209 y 210 ppm (ver figura 1.7). El grupo cetónico aparece en 215 ppm, y experimentalmente hay una señal en 201 ppm que puede ser asignada a este grupo. Del mismo modo, los desplazamientos químicos de los carbonos C3, C2 y C7 son 81.2, 102.6



y 200.3 ppm respectivamente, y se pueden asignar a las señales experimentales en 73.6, 103.7 y 192.1 ppm. Teóricamente, los desplazamientos químicos de los átomos de carbono C4, C6, y C1 son 72.4, 115.7 y 229.2 ppm, respectivamente. El espectro de RMN ^{13}C experimental tiene señales a 76.5 y 129.1 ppm, que se puede asignar a los átomos de C4 y C6. La señal de C1 no es observada experimentalmente y puede ser un pico sin resolver en la región carbonílica. Algo que llama la atención es que el desplazamiento calculado para C1, el más grande entre los átomos de carbono de **8**.

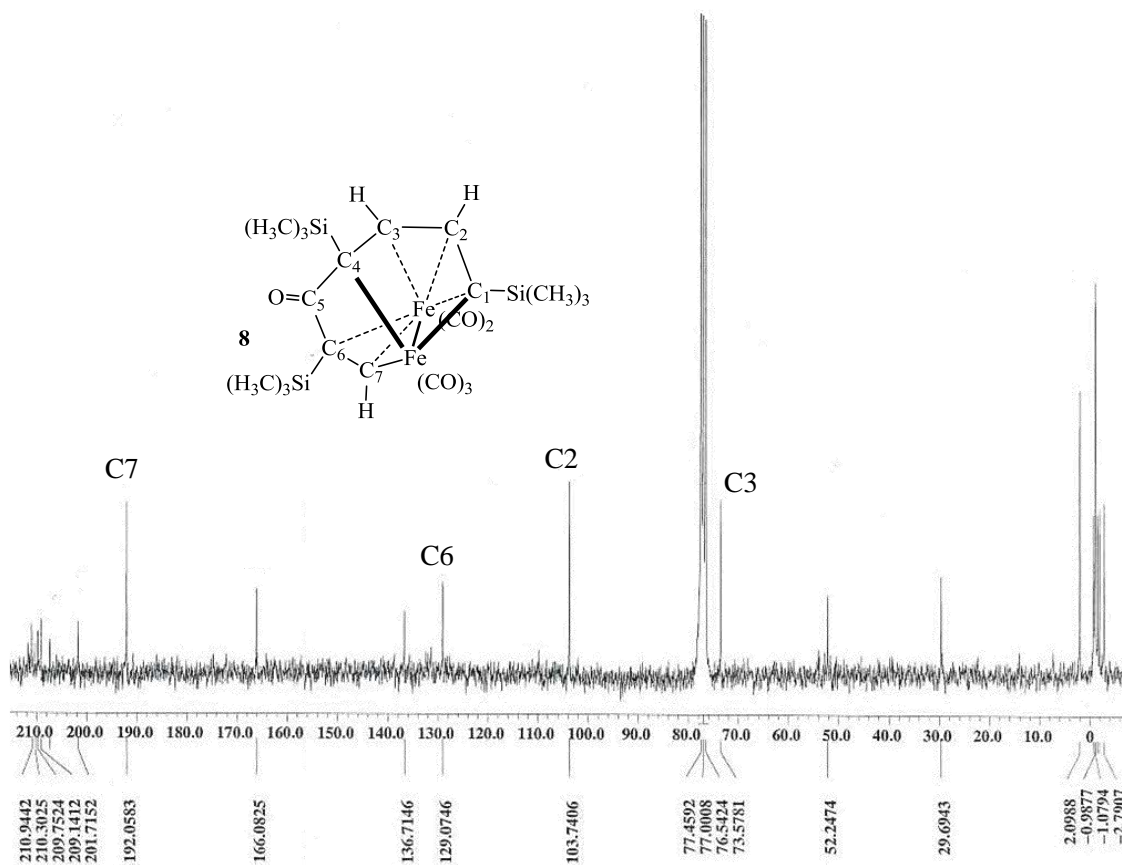


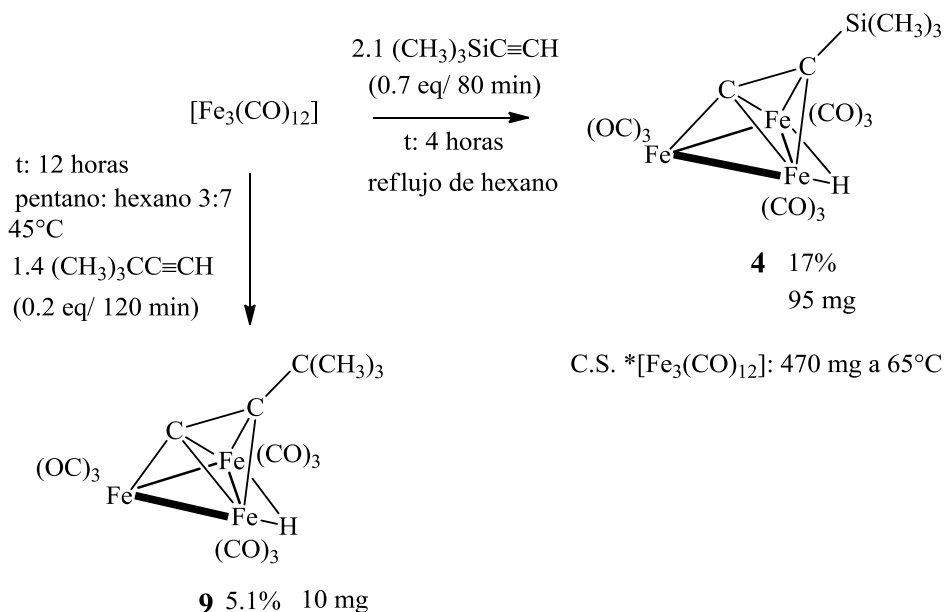
Figura 1.7: Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **8** en CDCl_3 . Jeol 270 MHz.

Los desplazamientos químicos de los grupos CH_3 aparecen en los intervalos esperados y se dan en la Tabla 1.4. El valor promedio en ^{13}C es 3.9 ppm para los grupos CH_3 enlazados al Si1, 0.1 ppm para lo enlazados al Si2 y -0.7 ppm para aquellos enlazados al Si3. Estos desplazamientos químicos son similares a los experimentalmente observados en 2.1, -0.98 y -1.08 ppm, respectivamente.



1.4.4 Síntesis de los derivados $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCE}(\text{CH}_3)_3\}]$ [E= Si (**4**), E=C (**9**)]

Al conocer la naturaleza de la mayoría de los compuestos que se generan en la reacción de **4** con $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (**4-8**) se establecieron otros parámetros para aumentar el rendimiento del compuesto **4** y disminuir el de los compuestos de dimerización y trimerización del alquino. En primer lugar, los compuestos **5-8** deben ser favorecidos por una mayor cantidad de equivalentes de alquino con respecto al cúmulo. Tomando en cuenta este factor, la adición del $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ fue gradual para procurar que la cantidad de cúmulo en el medio de reacción fuera mayor a la del alquino y de esta manera inhibir la reacción de dimerización. Asimismo, se estudió la dependencia del rendimiento de estos compuestos con la adición de dos equivalentes del alquino desde el inicio de la reacción, como se muestra en el esquema esquema 1.20, y de forma gradual como se muestra en el esquema 1.25 También, en este último esquema se muestran las condiciones de reacción para la síntesis del compuesto **9**.



Esquema 1.25: Condiciones de reacción en la síntesis de los compuestos **4** y **9**.

De estos dos experimentos con $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ se observó que cuando se agregan 2.1 equivalentes del alquino de forma gradual, el rendimiento del compuesto **4** es mayor que cuando dos equivalentes del alquino se agregan desde el inicio de la reacción. Asimismo, se observó un comportamiento inverso con los compuestos **5-8**; el rendimiento de los



compuestos **5-8** disminuye con la adición gradual del alquino mientras que aumenta con la adición de los dos equivalentes desde el inicio de la reacción. Los rendimientos de los compuestos **4-8** bajo estas dos condiciones de reacción se encuentran en la sección experimental, tabla P.E.1 página 210.

En segundo lugar, se tomó en cuenta la solubilidad del cúmulo a la temperatura de reflujo del disolvente. Dado que en una mezcla sobresaturada de cúmulo aún con una relación equimolar del alquino, se tendrá una desproporción de equivalentes cúmulo disuelto: alquino, favoreciendo al alquino, debido a que este ligante está totalmente en el medio de reacción; por lo tanto, se favorecerán los productos de dimerización sobre el compuesto **4**. La cantidad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ que se agregó a cada reacción fue siempre menor al coeficiente de solubilidad (C.S.)* del cúmulo para estimar que se encuentre disuelto totalmente en el medio de reacción. C.S. $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ es 470 mg/100 mL, (62°C en hexano), ver sección experimental página 230.

El compuesto **4** fue aislado en 17 % de rendimiento y caracterizado por espectroscopía infrarroja, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si y en estado sólido por difracción de rayos X. El compuesto **9** se aisló en 5.1 % y se caracterizó por RMN de ^1H , espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X.

1.4.5 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos **4** y **9**

Los espectros infrarrojos de **4** y **9** en la zona carbonílica presentan bandas que corresponden a carbonilos enlazados de forma terminal. En la tabla 1.5 se muestran los datos de frecuencia de las bandas de estiramiento $\text{C}\equiv\text{O}$ y la intensidad.

Tabla 1.5: Datos de los espectros IR en la zona carbonílica de los compuestos **4** y **9** en hexano.

Compuesto	$\nu \text{CO}, \text{cm}^{-1}$
4	2091 (d), 2054 (f), 2039 (f), 2017 (f), 2010(m), 1985 (d)
9	2090 (d), 2052 (f), 2039 (f), 2017 (ancha, f), 1985 (d)

De los datos de la tabla 1.5 se puede analizar la forma y la frecuencia de vibración de las bandas de los espectros de los compuestos **4** y **9**. La forma e intensidad de las bandas en estos espectros son similares, pero el compuesto **4** presenta seis bandas y el compuesto **9**



cinco. Se debe notar que la banda de 2017 cm^{-1} en **9** es ancha lo que puede indicar el traslape de otra banda en esta zona (figura A.1). Con base en los espectros IR se espera que **4** y **9** sean isoestructurales. También, los números de onda de las bandas son similares en ambos compuestos, lo que indica que los fragmentos orgánicos $\text{C}\equiv\text{CE}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{E}=\text{Si}$: **4**, C : **9**) poseen propiedades electrónicas similares.

1.4.6 Caracterización por RMN ^1H , ^{29}Si y ^{13}C de los compuestos **4** y **9**

Los datos de los espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de **4** y **9** junto con sus análogos de rutenio y osmio se muestran en la tabla 1.6, y la de los compuestos **9** y $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})]$ en la tabla 1.7

Tabla 1.6: Datos de los espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de los compuestos **4**, $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu^3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$.¹² a) Bruker 300 MHz.

Compuesto	δ ppm RMN ^1H CDCl_3
4	-27.1 (s, 1H, M-H-M), 0.46 (s, 9H, CH_3) ^a
$[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$	-21.16 (s, 1H, M-H-M), 0.36 (s, 9H, CH_3)
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$	-23.7. (s, 1H, M-H-M), 0.39 (s, 9H, CH_3)

Tabla 1.7: Datos de δ RMN ^1H de los compuestos **9** y $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})]$.¹²

Compuesto	δ ppm RMN ^1H CDCl_3
9	-26.73 (s, 1H, M-H-M), 1.52 (s, 9H, CH_3)
$[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})]$	-21.06 (s, 1H, M-H-M), 1.40 (s, 9H, CH_3)

En la tabla 1.6 se puede apreciar que la señal del hidruro del compuesto **4** se encuentra a un δ menor que los derivados de rutenio y osmio; en contraste, la señal de hidrógeno del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ se encuentra a un δ mayor. Cuando el sustituyente en el ligante alquino es ^tBu no hay un cambio importante en el δ del hidruro entre **4** y **9** (ver tabla 1.7).

Los datos de la tabla 1.6 muestran un comportamiento interesante de los δ del hidruro de los compuestos de Fe, Ru y Os. Estos datos muestran que existe un fenómeno de apantallamiento mayor de los átomos de Fe sobre el hidruro que la que ejercen el rutenio u osmio; y en el caso del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ el fenómeno de desapantallamiento es mayor



para **4**. Si se ordenan los compuestos de acuerdo a los desplazamientos químicos de su hidruro y del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, se observa los siguientes comportamientos: para el hidruro $\delta_{\text{Fe}} < \delta_{\text{Os}} < \delta_{\text{Ru}}$ y para los hidrógenos del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta_{\text{Fe}} > \delta_{\text{Os}} > \delta_{\text{Ru}}$.

Hrobarik y colaboradores mostraron que la contribución de los efectos relativistas al desplazamiento químico de los hidruros de metales de transición es importante en los metales *5d*.⁵⁹ De acuerdo a este estudio, la principal contribución al δ del hidruro de **4** debe ser por protección paramagnética, mientras que la protección paramagnética y fenómenos relativistas afectan al hidruro del cúmulo de rutenio; en el cúmulo de osmio los efectos relativistas tienen una contribución importante, lo que puede dar una explicación acerca de la tendencia observada en la serie de compuestos $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9]\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ y Os) de la tabla 1.6.

El espectro de RMN de ^{13}C del derivado **4** se muestra en la figura 1.8. En esta figura se observan las señales: 213.3, 210.6, 206.0 y 204.3 ppm para los carbonilos metálicos, las señales para los carbonos C_α y C_β del acetiluro en 202.8 y 88.9 ppm, respectivamente y una señal en 1.0 ppm que corresponde a las carbonos de los grupos CH_3 .

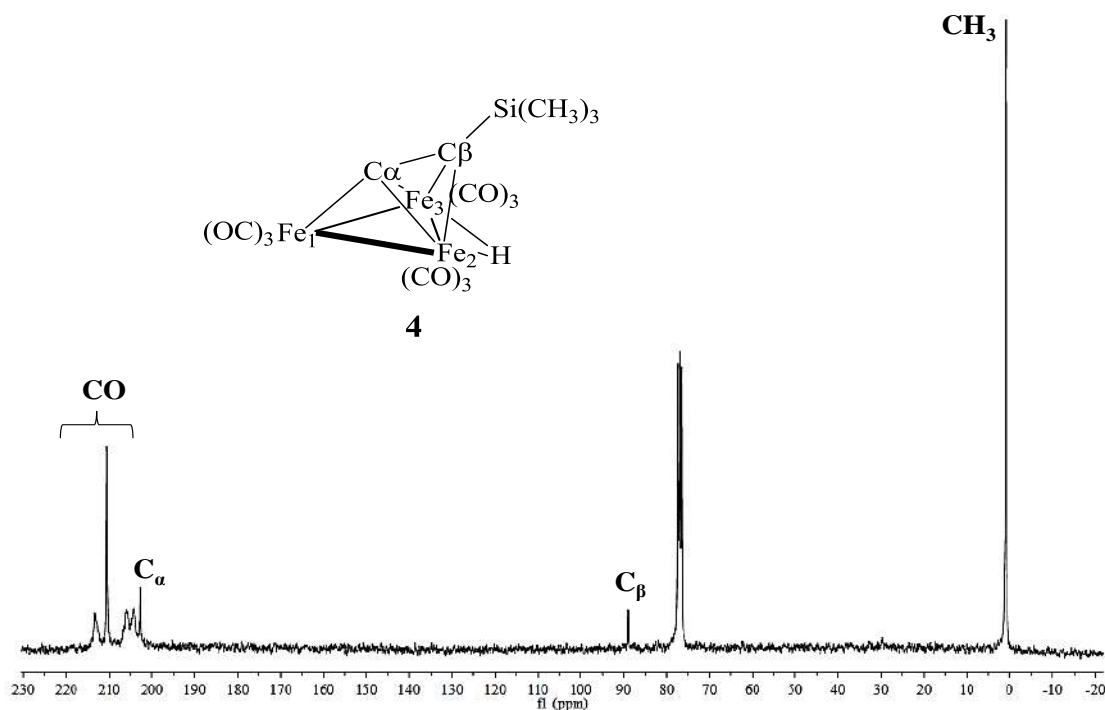


Figura 1.8: Espectro de RMN ^{13}C del derivado **4** a 25°C en CDCl_3 , Bruker 300 MHz.



Se puede observar que tres de las señales para los grupos CO son anchas y una es fina. Las señales anchas guardan entre si una intensidad relativa de 1:1:1 que probablemente pertenezcan a las señales de los grupos CO de los metales Fe2 y Fe3. Si esta propuesta es correcta la señal fina en 210.6 ppm, que posee una intensidad mayor, debe corresponder a los tres grupos CO del Fe1. Bajo este análisis, se infiere que los carbonilos de **4** presentan un comportamiento dinámico intercambiándose de posición ecuatorial-axial como en el derivado $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$.³⁰

Para estudiar el proceso dinámico de **4** y asignar cada una de las señales de los grupos CO, se realizó el experimento de RMN ¹³C a diferentes temperaturas en la zona carbonílica de 230 a 170 ppm. Los espectros a diferentes temperaturas se muestran en la figura 1.9

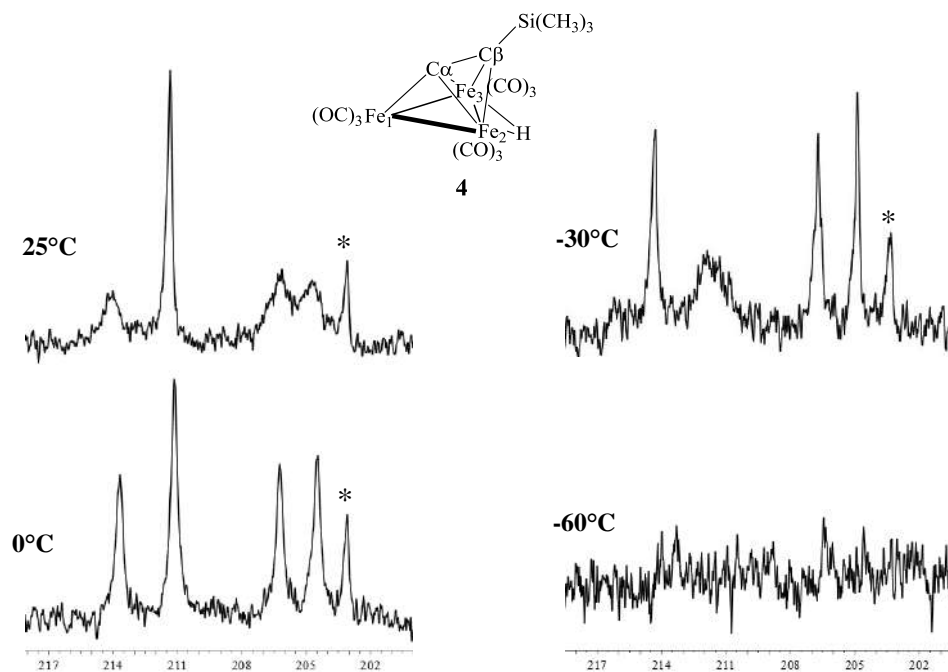


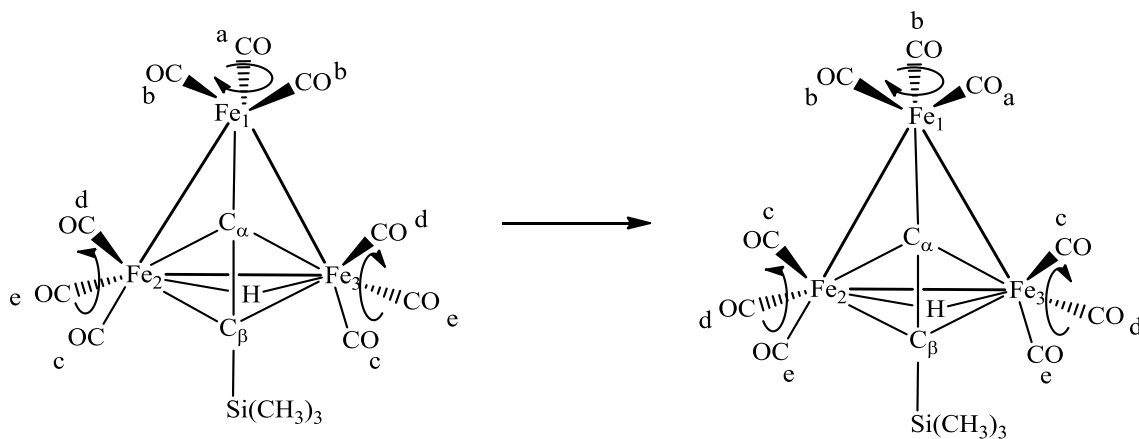
Figura 1.9: Espectros de RMN ¹³C del compuesto **4** en CD₂Cl₂ de 25 a -60°C en la región de 220 a 200 ppm. La señal marcada con un asterisco pertenece al C α . Jeol 400 MHz.

En estos espectros se observa que el espectro a 0°C no muestra un cambio evidente con respecto al espectro a temperatura ambiente. A -30°C el movimiento de los grupos CO del Fe1 se ralentiza y se observa un ensanchamiento pronunciado de la señal de 210.6 ppm mientras las demás se afinan. Desafortunadamente, los espectros a temperaturas menores a -60°C no se realizaron debido a que el compuesto es menos soluble y precipita de la solución.



Farrugia y Rae realizaron el mismo estudio al compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$ que es isoestructural con **4**.³⁰ Estos autores observaron a 20°C cinco señales, tres finas y dos anchas, y conforme se disminuye la temperatura las señales anchas se afinan; a -20°C observaron cinco señales para los nueve carbonilos con una intensidad relativa de 1:2:2:2:2 consistente con la simetría C_s de la molécula. Estos autores concluyeron que uno de los procesos dinámicos que está presente en este compuesto, es el intercambio axial-ecuatorial de los carbonilos, ver esquema 1.8.

En algunos de los espectros a diferentes temperaturas del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$ es posible observar un patrón de señales similar al observado en los espectros de la figura 1.9, por lo que se esperaría que **4** presente un comportamiento dinámico similar. Asimismo, se infiere que el proceso dinámico de **4** es de una energía de activación menor que en el derivado de rutenio debido a que se requieren temperaturas menores para observar señales más finas, y para alcanzar la temperatura de coalescencia de la señal asignada a los carbonilos enlazados η^1 al fragmento $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. La diferencia de energía de ambos procesos posiblemente se deba a que la energía de enlace Fe-CO es menor que la de Ru-CO. El proceso dinámico de los carbonilos del derivado **4** se representa en el esquema 1.26.



Esquema 1.26: Procesos dinámicos debido a la rotación de los grupos CO en los fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ de **4**.



1.4.7 Caracterización y análisis de los compuestos **4** y **9** por difracción de rayos X

En la figura 1.10 se muestran las estructuras de **4** y **9** en estado sólido, determinadas por difracción de rayos X de monocristal. Estos compuestos son isoestructurales y consisten de un triángulo metálico que poseen dos distancias largas y una corta respectivamente, las distancias largas son equivalentes entre sí. Cada uno de los metales está enlazado a tres grupos carbonilos terminales.

En una de las caras del triángulo metálico el enlace $C\equiv C$ del alquino se coordina de forma perpendicular al enlace Fe_2-Fe_3 y se enlaza al cúmulo de forma $\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1$. Entre estos dos metales se encuentra un hidruro enlazado de forma puente, en el caso de **4** fue localizado por diferencias de Fourier y en **9** por diferencia de energía potencial.⁶⁰ No hay diferencias significativas en las longitudes y ángulos de enlace entre las estructuras de los compuestos **9** y **4**.

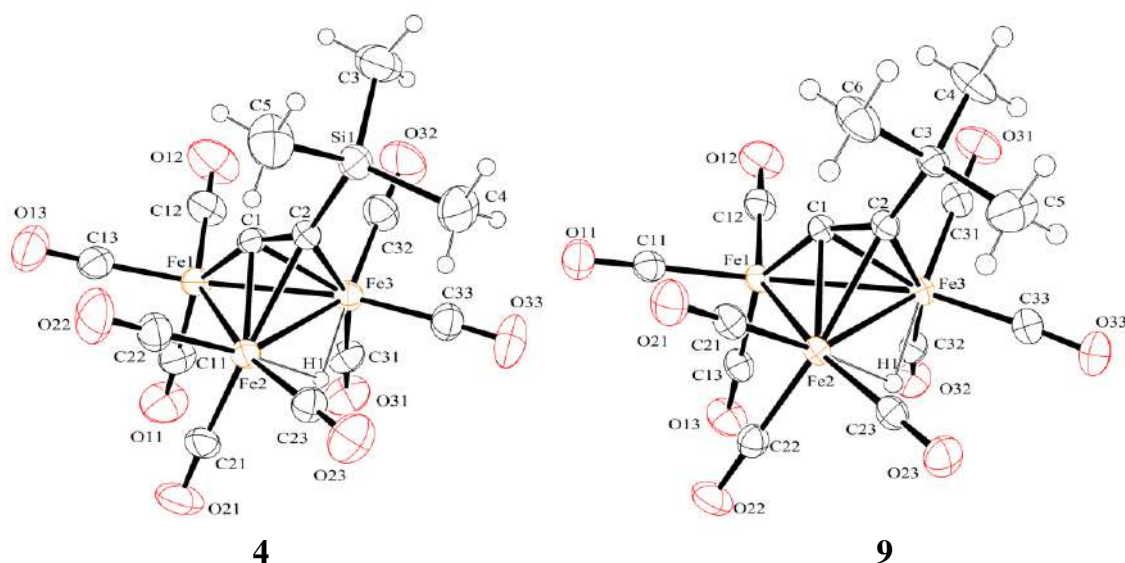
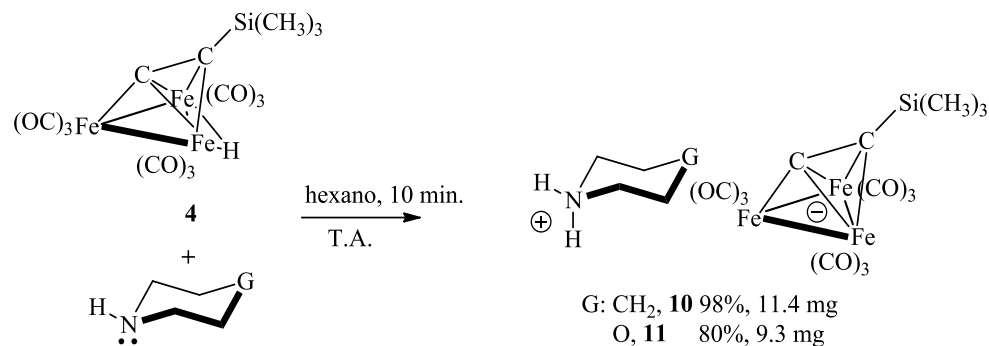


Figura 1.10: Estructuras de los compuestos **4** y **9** determinadas por difracción de rayos X. Distancias (Å) y ángulo de enlace seleccionados (grados). Compuesto **4**: Fe(2)-Fe(3) 2.5600(9), Fe(2)-Fe(1) 2.6568(8), Fe(3)-Fe(1) 2.6539(9), Fe(1)-C(1) 1.813(4), Fe(2)-C(1) 2.029(4), Fe(3)-C(1) 2.033(4), Fe(3)-C(2) 2.150(5), Fe(2)-C(2) 2.148(4), Fe(2)-H(1) 1.67(4), Fe(3)-H(1) 1.61(4), C(1)-C(2) 1.292(6), C(1)-C(2)-Si(1) 144.9(4). Compuesto **9**: Fe(2)-Fe(3) 2.5703(6), Fe(2)-Fe(1) 2.6309(6), Fe(3)-Fe(1) 2.6340(6), Fe(1)-C(1) 1.815(3), Fe(2)-C(1) 2.043(3), Fe(3)-C(1) 2.042(3), Fe(3)-C(2) 2.122(3), Fe(2)-C(2) 2.119(3), Fe(2)-H(1) 1.68(3), Fe(3)-H(1) 1.65(3), C(1)-C(2) 1.308(4), C(1)-C(2)-C(3) 142.8(3).



1.5 Estudio de la reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (piperidina) y $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}$ (morfolina)

La reacción de **4** con piperidina o morfolina en hexano genera el producto **10** con rendimiento de 98 %, y p.f. 71°C y **11** con 80% de rendimiento y no posee punto de fusión debajo de 260°C, ver esquema 1.27. Estos compuestos son de color café-rojizo y solubles en CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CH_3CN .



Esquema 1.27: Reacción de **4** con piperidina y morfolina.

1.5.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos **10** y **11**

Los datos de la espectroscopía infrarroja en la zona carbonílica de los compuestos **10** y **11** se muestran en la tabla 1.8. La forma e intensidad de las bandas en el infrarrojo en estos compuestos son diferentes a **4** pero similares entre sí, mostrando que la reacción de **4** con estas aminas conduce a un mismo tipo de producto.

Tabla 1.8: Datos de los espectros de IR en la zona carbonílica de los compuestos **4**, **10** y **11**.

Compuesto	$\nu \text{ CO, cm}^{-1}$, CH_2Cl_2	$\nu \text{ CO, cm}^{-1}$, CH_3CN
4	2091 (d), 2054 (f), 2038 (f), 2014 (f), 1979 (m)	
10	2043(m), 1985(f), 1955(f), 1940(f)	2044(m), 1987(f), 1982(f), 1959(f), 1933(m)
11	2040(m), 1984(f), 1979(f), 1954 (f), 1933(m)	2043(m), 1978(f), 1958(f), 1933(m)



Los datos de las bandas de IR de **4**, **10** y **11** se encuentran en la zona de carbonilos terminales por lo que se espera que los grupos CO de estos compuestos sean de este tipo. Asimismo, se desplazan alrededor de 30 cm^{-1} a menor frecuencia con respecto al cúmulo de partida, lo que sugiere que existe un aumento de densidad electrónica en el cúmulo y se manifiesta con una mayor retrodonación de densidad electrónica del metal a los ligantes CO. Esto podría ser explicado con la sustitución de un grupo CO por la amina, la formación de un zwitterión con la localización de la carga negativa en el triángulo metálico o por la formación de un anión.

La simetría de las bandas IR del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ y zwitterión $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCP})(\text{CH}_3)_3]$ son diferentes a la de **10** (ver figura 1.11) y permite inferir que la reacción de **4** con piperidina o morfolina conduce a un producto diferente al de sustitución de grupos CO ó del zwitterión.³¹

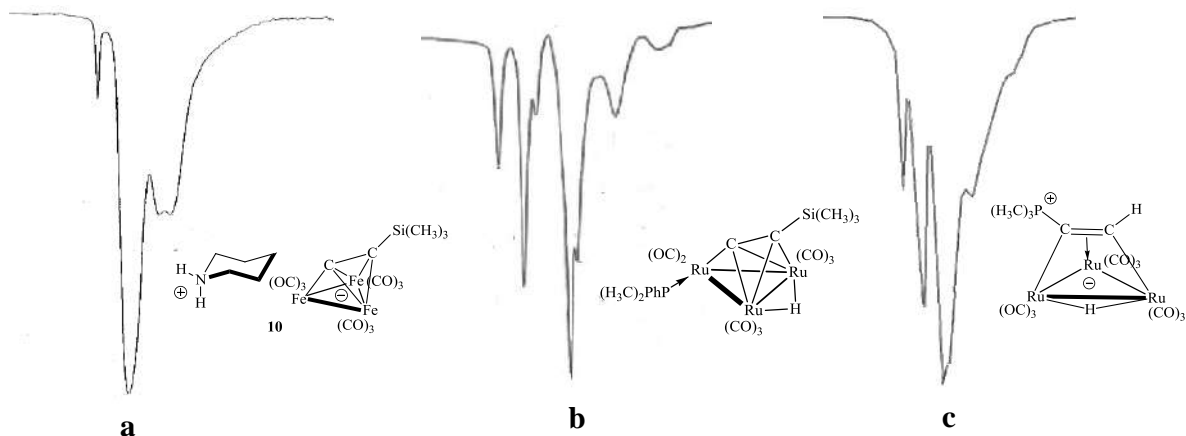


Figura 1.11: Espectros de IR en la zona carbonílica de a) **10**, b) $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ y c) $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCP})(\text{CH}_3)_3]$.³¹

En los espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de los derivados **10** y **11** no se observaron señales en el intervalo de 0 a -40 ppm, lo que indica la ausencia de hidruros (figura 1.12). Entre las zonas de 10 a -1 ppm se observan señales de los grupos CH_2 de las aminas coordinadas y la señal para los hidrógenos del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Las señales de los hidrógenos del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ se desplazan a más baja frecuencia que en el compuesto **4**, mostrando que existe un grado de protección sobre estos hidrógenos, y las señales de los grupos CH_2 de la piperidina y morfolina coordinadas se encuentran a frecuencias más altas con respecto del



ligante libre. No se observa la señal de algún átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno en los compuestos **10** y **11**, ver tabla 1.9

Tabla 1.9. Datos de RMN ^1H de los grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y CH_2 de los compuestos **4**, **10** y **11** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.

Compuesto	RMN ^1H de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, ppm	RMN CH_2 , ppm
4	0.46	
10	0.39	3.12, 1.74
11	0.32	3.65, 2.91
piperidina		2.58, 1.29
morfolina		3.62, 2.84

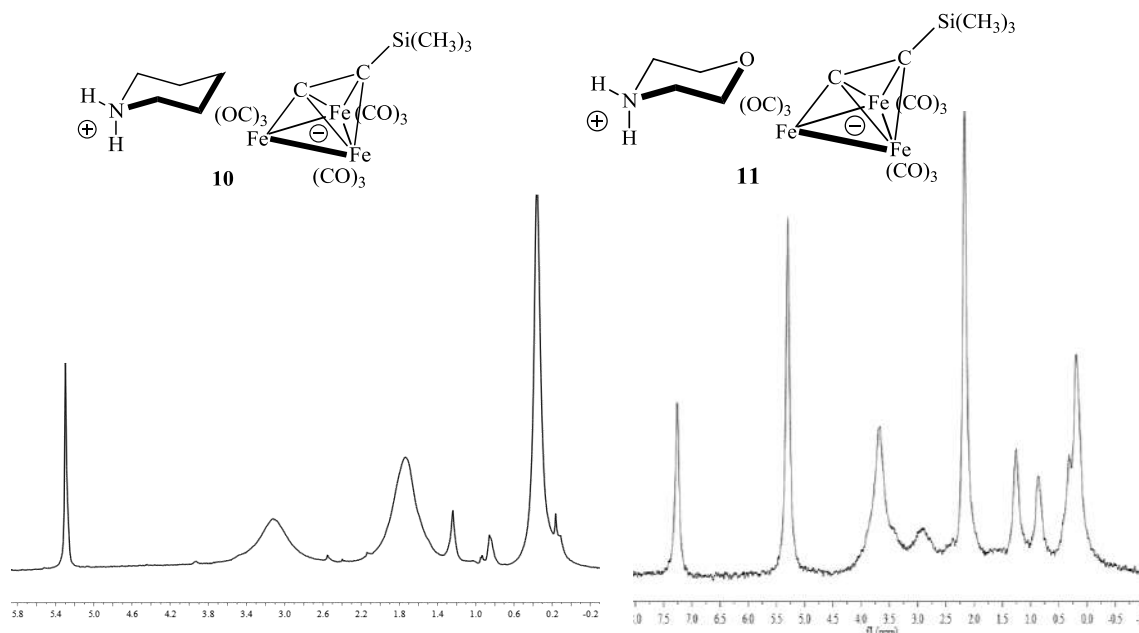


Figura 1.12: Espectros de RMN de ^1H de los compuestos **10** y **11**. Compuesto **10** en CD_2Cl_2 Jeol 400 MHz y **11** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** se adquirió a -60°C para verificar si un equilibrio conformacional en el heterociclo origina que las señales sean anchas. Asimismo, a una menor temperatura se podría detectar en el espectro alguna señal de protón en el grupo amonio o del hidruro. En el espectro de **10** RMN ^1H a -60°C se observaron señales aún más anchas que en el espectro a temperatura ambiente, descartando que un equilibrio conformacional da origen a este comportamiento, y



tampoco se observó alguna señal de una especie amonio o del hidruro que aportara información sobre la reacción. Desafortunadamente, el estudio a temperaturas menores a -60°C no fue posible debido a que las señales en el espectro son aún más anchas y se pierde el anclaje de la muestra en el equipo de resonancia.

Los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{13}C sólo se obtuvieron para el compuesto **10**. El espectro de carbono contiene señales anchas y bastante ruido, mientras que el de silicio muestra una señal en -0.6 ppm. Durante la adquisición de estos experimentos se observa un compuesto que se precipita en el tubo de RMN, el espectro IR del precipitado no mostró bandas en la zona de carbonilos terminales y puente.

Por otro lado, la espectrometría de masas TOF-ESI en modo negativo de estos compuestos muestra un pico con relación m/z de 516.8059 uma. El pico del ión molecular y su patrón isotópico corresponden a un compuesto trinuclear de hierro con nueve carbonilos metálicos y la coordinación del $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. Esto apoya que en la reacción de **4** con morfolina y piperidina el cúmulo pierde el hidruro puente.

Con base en el análisis de las espectroscopías de IR, RMN ^1H y la espectrometría de masas, se sugiere que la reacción de **4** con piperidina y morfolina es una reacción ácido-base, ver esquema 1.27.

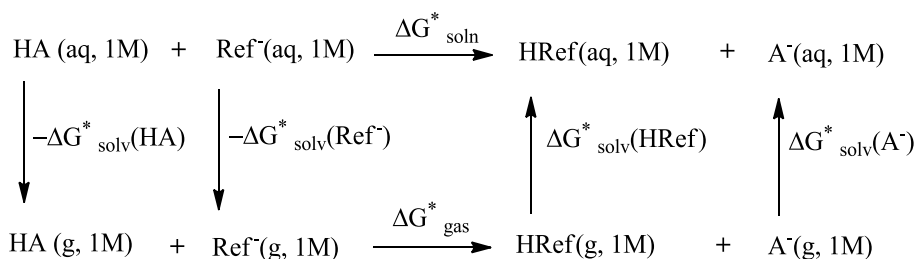
La reacción de **4** con piperidina y morfolina que conduce a la sal de amonio, indica que el hidruro de **4** es ácido, y de hecho este hidruro se intercambia por deuterio en una solución de **4** en CD_2Cl_2 con D_2O . En este caso la formación de la base conjugada se favorece ya que la densidad electrónica de la carga negativa en el cúmulo se puede estabilizar al aumentar la retrodonación hacia los carbonilos, esto se ve reflejado en el corrimiento de las bandas en su espectro infrarrojo.

La naturaleza del enlace M-H se ha estudiado teórica y experimentalmente.⁶¹⁻⁶⁴ Se ha encontrado que puede haber ruptura homolítica ó heterolítica de este enlace, y en este último caso, el hidruro puede comportarse como protón (H^+) ó como hidruro (H^-). La energía libre de la reacción de compuestos M-H como donadores de protones ($\text{M-H}\rightarrow\text{M}^- + \text{H}^+$) puede ser calculada por mediciones de pKa.⁶⁵



Una dificultad de la determinación del pKa de cúmulos con hidruros es la pobre ó nula solubilidad de estos compuestos en agua, por lo que se ha optado por determinarlo en diferentes disolventes como CH₃OH⁶⁶, THF y CH₃CN;⁶⁷ sin embargo, estos disolventes reaccionan con **4** y **9** lo que dificulta la determinación de sus pKa's. Por esta razón, se emprendió el estudio teórico del pKa de **4** y **9** usando la teoría de funcionales de la densidad en colaboración con los doctores Grande-Aztatzi y A. Vela.⁵⁸

Comúnmente el cálculo de pKa se calcula mediante un ciclo termodinámico que involucra la energía libre en fase gas de los productos, reactivos y sus energías libres de solvatación.^{68, 69} Para el cálculo de pKa de **4** y **9** se usó el esquema de intercambio de protones mostrado en el esquema 1.28 debido a que no involucra el valor experimental $\Delta G^*_{\text{solv}}(\text{H}^+)$. Este parámetro es una fuente potencial de error porque su valor depende del modelo usado para el cálculo de su energía libre de solvatación.⁶⁹



Esquema 1.28: Cálculo de pKa mediante el esquema de intercambio de protones. HRef es el ácido de referencia.

Usando este esquema, el pKa se obtiene con la expresión

$$pK_a = \frac{\Delta G^*_{\text{soln}}}{RT \ln(10)} + pK_a(\text{HRef})$$

Donde el valor experimental del ácido de referencia (HRef) es usado y ΔG^*_{soln} es:

$$\Delta G^*_{\text{soln}} = \Delta G^*_{\text{gas}} + \sum_{i=1}^{N \text{ productos}} n_i \Delta G^*_{\text{solv},i} - \sum_{j=1}^{N \text{ reactivos}} n_j \Delta G^*_{\text{solv},j}$$

Como ya se mencionó, la predicción de los datos de pKa de compuestos orgánicos normalmente se lleva a cabo en solución acuosa; sin embargo, en este caso, nuestros sistemas son compuestos organometálicos en solución de acetonitrilo, por lo cual la



exactitud del método usado es desconocida y para validar esta aproximación el método fue aplicado a dos sistemas cuyos pKa's fueron determinados experimentalmente en acetonitrilo.

Los datos experimentales y teóricos de pKa determinados por este método se encuentran en la tabla 1.10. En el caso del complejo $[\text{Fe}_2[(\text{SCHMe})_2\text{NH}_2](\text{CO})_6]^+$ ⁷⁰ el valor calculado tiene una diferencia de 0.27 unidades de pKa con respecto del valor experimental, pero hay que observar que la protonación se presenta en el grupo amino del ligante. En el caso del complejo $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ ⁷¹ se obtuvo una diferencia de 1.75 unidades de pKa de su valor experimental con la pérdida del hidruro como en **4** y **9**. Con estos resultados, se considera que los datos calculados son aceptables y están dentro del intervalo de error para la estimación de pKa.^{68, 69} Por lo tanto, los cálculos predicen que los cúmulos de hierro **4** y **9** tienen valores similares de pKa y pueden estar sobre-estimados a los valores experimentales.

También los valores de pKa muestran que el hidruro de los derivados **4** y **9** poseen mayor carácter ácido que el hidruro del derivado de Mn y de hecho se ha observado que el compuesto $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ protona al compuesto $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]$.⁷² Estas observaciones apoyan la idea que **4** protona la amina para formar los compuestos **10** y **11**.

Tabla 1.10: Datos calculados de pKa de los compuestos **4** y **9**. a) Datos tomados de la referencia 70 y HRef= ácido p-toluensulfónico, b) Datos tomados de la referencia 71 y HRef= morfolina, c) HRef= piperidina.⁷³

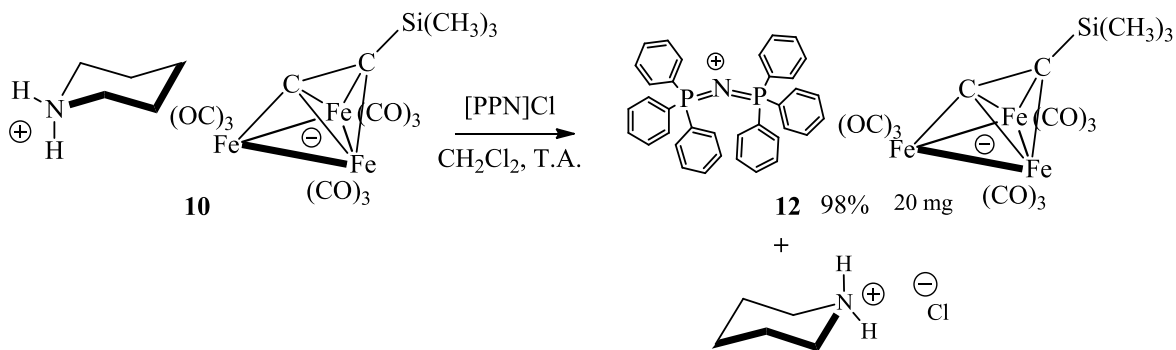
Compuesto	pK _a ^{Exp}	pK _a ^{Calc}	pK _a (HRef)
$[\text{Fe}_2[(\text{SCHCH}_3)_2\text{NH}_2](\text{CO})_6]^+$	7.89 ^a	8.16	8.7 ^a
$[\text{HMn}(\text{CO})_5]$	15.1 ^b	16.85	16.6 ^b
4		12.94	18.92 ^c
9		12.90	18.92 ^c

Por otro lado, cuando se tiene una solución de **11** se observa la formación de un precipitado que es visible a las dos horas, pero si **11** esta con dos o más equivalentes de morfolina en solución, el tiempo para que se forme este precipitado es mayor; de hecho, esto permitió cristalizar al compuesto **11**. Esto hace pensar que las moléculas de morfolina libre se asocian con el grupo amonio, impidiendo que este último interactúe de nuevo con el



cúmulo aniónico. Esta última especulación lleva a un equilibrio ácido-base entre las especies generadas en solución; sin embargo, no se pudo observar por medio de RMN de ^1H alguna señal del grupo amonio o de un hidruro en el intervalo de temperaturas de 20 a -60°C que aportara información de este equilibrio. Esto lleva a pensar que si un hidrógeno del grupo amonio interactúa con el cúmulo aniónico, en un equilibrio ácido-base u otro proceso, y esto forma el precipitado, entonces eliminar el grupo amonio del sistema debe abatir la transformación de **10** u **11** al producto insoluble.

El intercambio del catión piperidinio de **10** por $[\text{PPN}]^+$ condujo a un par iónico que no forma un precipitado cuando está en solución, y se infiere que el ensanchamiento de las señales en el espectro de RMN de ^1H de **10** y **11** se debe a que el grupo amonio reacciona con el cúmulo aniónico conduciendo a un precipitado. Asimismo, los nuevos pares iónicos $[\text{PPN}]^+[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]^-$ (**12**) y $[\text{piperidinio}]^+\text{Cl}^-$ cristalizan de una solución concentrada de CH_2Cl_2 , y sus cristales se distinguen a simple vista, por lo que es posible seleccionarlos y separarlos de forma manual.



Esquema 1.29: Reacción de intercambio iónico de **10** y $[\text{PPN}]\text{Cl}$.

1.5.2 Caracterización espectroscópica del compuesto **12**

El espectro RMN ^1H de **12** mostrado en la figura 1.13 confirma la ausencia de hidruros en el cúmulo. En 0.36 ppm el espectro presenta una señal que corresponde a los hidrógenos del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y en la región de 7.7-7.40 ppm las señales de los hidrógenos de los fenilos del catión $[\text{PPN}]^+$. Por otra parte, en el espectro de RMN ^{29}Si sólo se observó una señal en -1.3 ppm.

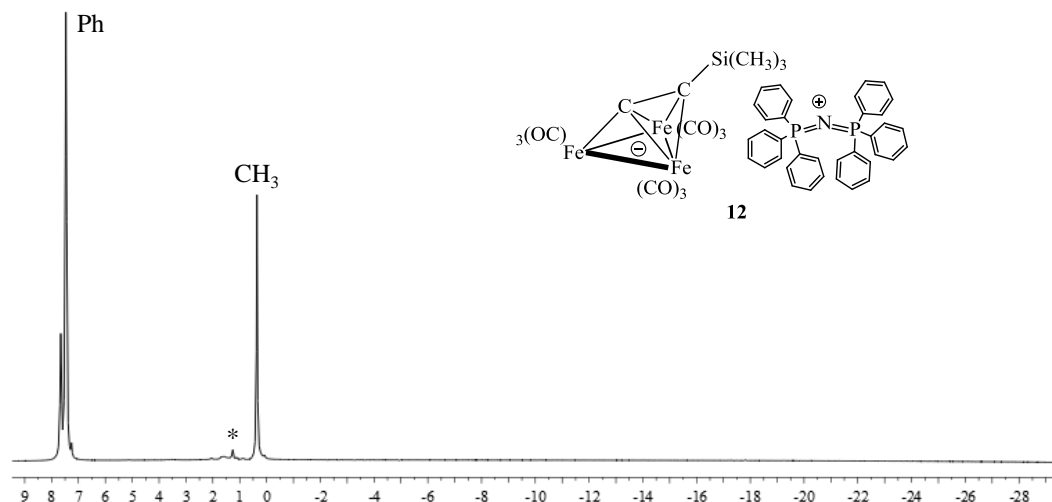


Figura 1.13: Espectro de RMN ^1H del compuesto **12** en CDCl_3 . Jeol 400 MHz. * Disolvente residual

En el espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 del derivado **12** se pueden apreciar señales en 217.4 y 216.6 ppm con una intensidad relativa 2:1 para los carbonilos metálicos, y las señales que corresponden a los carbonos C_α (212.1), C_β (85.2) y CH_3 (1.5 ppm). La señales de los grupos CO se desplazan a frecuencias más altas con respecto a **4** debido a una desprotección paramagnética por una mayor retrodonación $d-\pi$ *⁷⁴⁻⁷⁷ (figura 1.14).

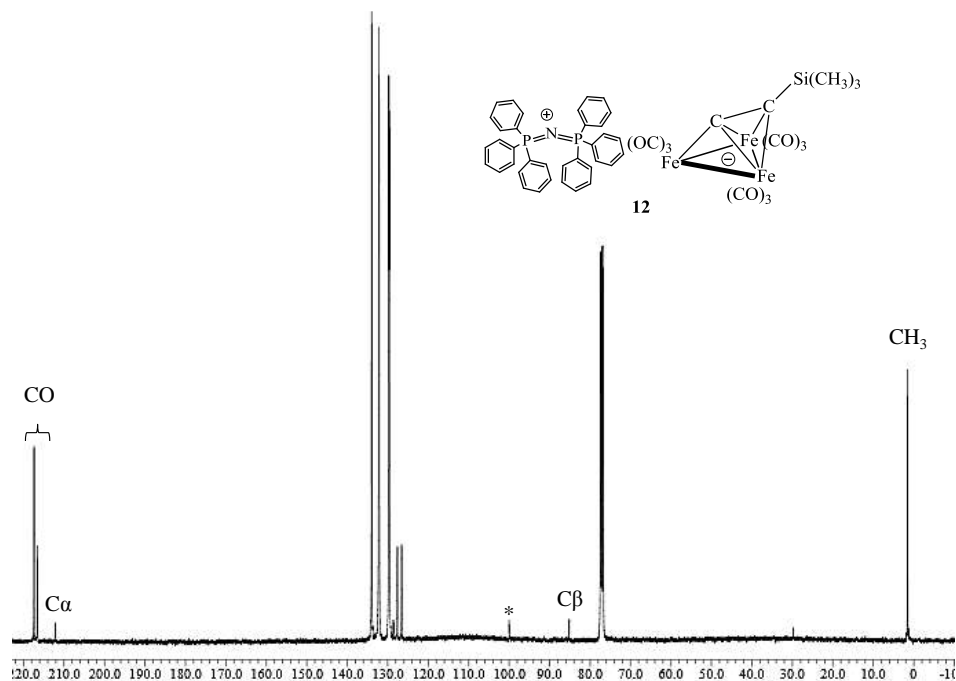


Figura 1.14: Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **12** en CDCl_3 . Jeol 400 MHz. * Artefacto causado por el pulso centrado en 10.05 KHz (100 ppm).



Asimismo, al observar sólo dos señales para los grupos CO de **12** indica que a temperatura ambiente sólo se detectan dos tipos de CO en la molécula y la intensidad relativa de 2:1 indica que la señal en 217.4 ppm pertenece a los carbonilos en los metales Fe2 y Fe3, y la señal en 216.6 ppm pertenece a los carbonilos del Fe1; además la presencia únicamente de dos señales para los carbonilos sugiere la existencia de un proceso dinámico. Los espectros de RMN de ^{13}C a -30 , -60 , -90°C se muestran en la figura 1.15.

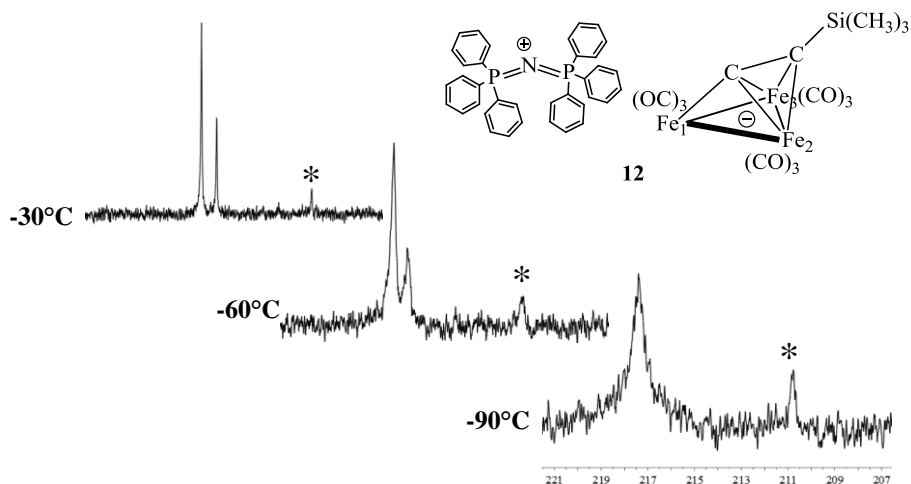


Figura 1.15: Espectros de RMN ^{13}C del compuesto **12** en la zona carbonílica en CD_2Cl_2 . Jeol 400 MHz. La señal marcada con * pertenece al C α .

En los espectros de RMN de ^{13}C en un intervalo de temperaturas de 25 a -30°C se observa que las señales no presentan un cambio apreciable, en el espectro a -60°C se ensanchan un poco, pero en el espectro de -90°C se observa una señal muy ancha. Este comportamiento, más que un fenómeno de coalescencia de las señales, es atribuido a que la señal de los carbonilos en el Fe2 y Fe3 se ensancha a un grado tal que se traslapa con la señal de los carbonilos en el Fe1. La aseveración previa está basada en que los nueve carbonilos de **12** no pueden ser equivalentes a -90°C mientras que a 20°C hay dos tipos de ellos; además, no hay un elemento de simetría en la molécula que interconvierta a los nueve carbonilos. Desafortunadamente, dado que no se cuenta con un disolvente deuterado con un punto de fusión menor de -90°C no fue posible obtener más información sobre los procesos dinámicos en el compuesto. Únicamente se puede establecer que los procesos dinámicos en esta molécula son de una energía menor que los observados en el compuesto **4**.



El espectro infrarrojo de **12** (tabla 1.11) muestra bandas con una forma y valores de frecuencias de vibración sin diferencias importantes con los espectros de **10** y **11**.

Tabla 1.11: Datos de IR en la zona carbonílica de los derivados **4** y **12**.

Compuesto	ν CO, cm^{-1} , CH_2Cl_2	ν CO, cm^{-1} , CH_3CN
4	2091 (h), 2054 (f), 2038 (f), 2014 (f), 1979	
12	2042(m), 1984(f), 1977(f), 1956(f), 1930(m)	2044(m), 1987(f), 1980(f), 1959(f), 1933(m)

1.5.3 Caracterización de los compuestos **11** y **12** por difracción de rayos X

Los cristales del derivado **10** no fueron apropiados para el estudio por difracción de rayos X y su derivatización al compuesto **12** produjo cristales adecuados para esta técnica de caracterización. El compuesto **12** cristalizó en el sistema monoclinico $P2_1/n$ y confirmó el intercambio del catión piperidinio por el catión $[\text{PPN}]^+$, la estructura de esta sal se muestra en la figura 1.16.

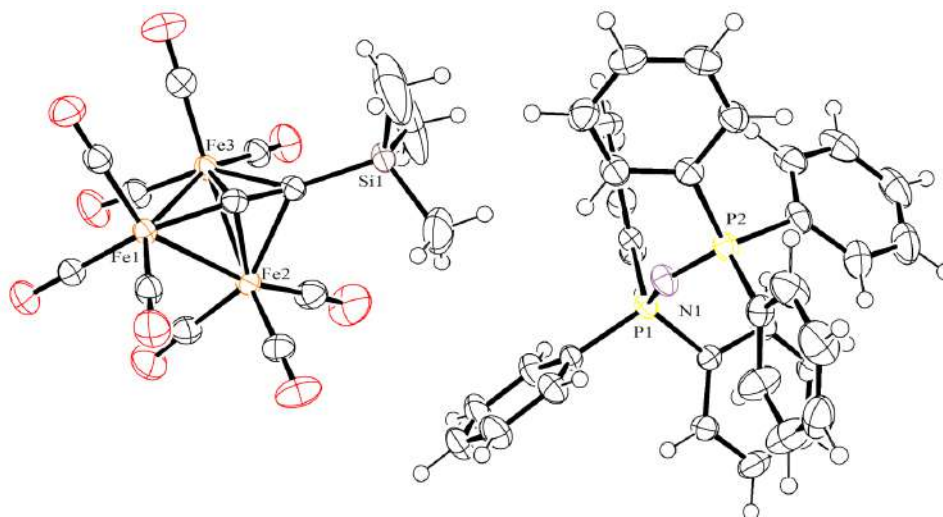


Figura 1.16: Estructura del compuesto **12** por difracción de rayos X.

Los datos de las distancias y ángulos de enlace del anión de **12**, así como su estructura se muestra en la figura 1.17. La comparación de las estructuras de **12** y **4** muestra que el enlace Fe-Fe originalmente tenía el hidruro puente se acorta en mayor grado que los otros dos enlaces Fe-Fe cuando se pierde el hidruro $[\text{Fe}(2)\text{-Fe}(3)]$, $[2.5600(9)$ vs $2.5015(3)\text{Å}]$.



La estructura del anión $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CCH})]^-$ ha sido determinada previamente²³ y comparando los parámetros de enlace con **12**, el C β forma enlaces más largos con los metales cuando el sustituyente es $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, probablemente debido a un efecto estérico.

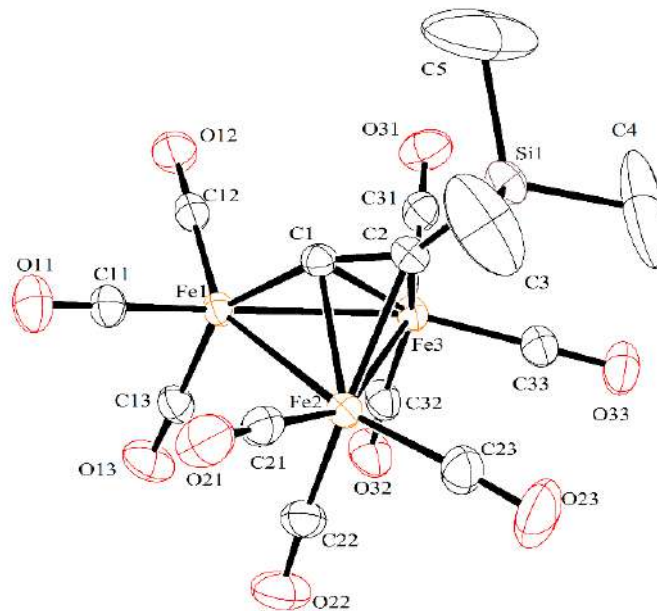


Figura 1.17: Estructura en estado sólido del anión de **12** por difracción de rayos X. Los hidrógenos de los grupos CH_3 son omitidos por claridad. Distancias y ángulos de enlace seleccionados: Fe(1)-Fe(2) 2.6365(3), Fe(1)-Fe(3) 2.6452(3), Fe(2)-Fe(3) 2.5015(3), Fe(1)-C(1) 1.8148(17), Fe(2)-C(1) 2.0296(17), Fe(3)-C(1) 2.0295(16), Fe(2)-C(2) 2.1493(17), Fe(3)-C(2) 2.1478(17), C(1)-C(2) 1.300(3), C(1)-C(2)-Si(1) 148.69(15), C(2)-C(1)-Fe(1) 158.99(14).

El compuesto **11** forma cristales de la evaporación lenta de una solución de CH_2Cl_2 a -10°C . La estructura cristalina de este compuesto se muestra en la figura 1.18. Este compuesto cristalizó con una molécula de morfolina neutra en la unidad asimétrica y presenta una interacción con el catión morfolinio por medio de enlaces de hidrógeno pero no es posible precisar con que átomo, O ó N, se forma este enlace debido a que la molécula de morfolina presenta desorden posicional (50:50). Los hidrógenos del catión morfolinio se localizaron por diferencias de Fourier y la estructura del anión es la misma que la observada en **12**.

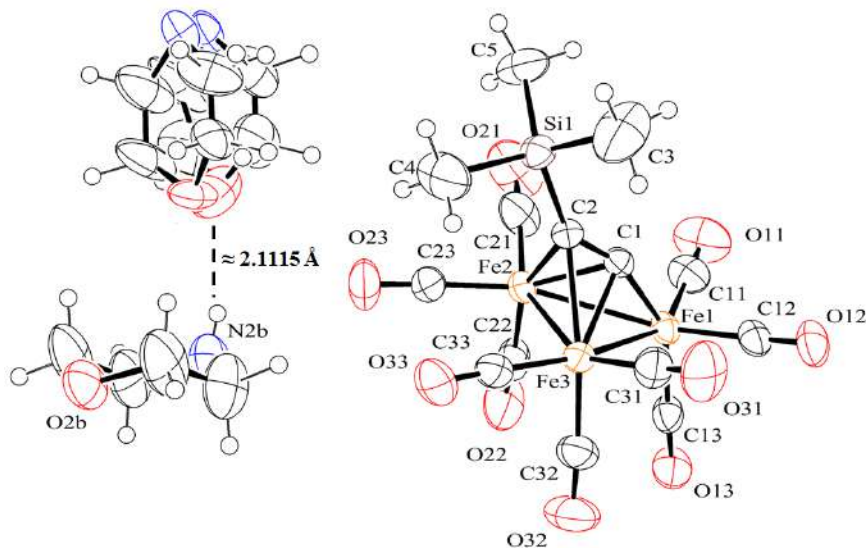


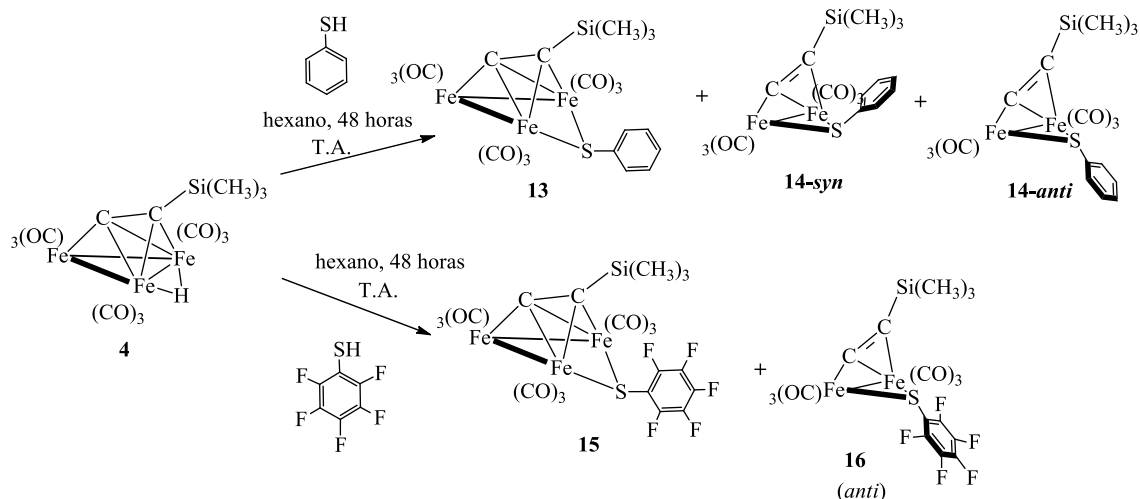
Figura 1.18: Estructura en estado sólido de **11** por difracción de rayos X.

1.6 Estudio de la reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con los tioles $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ y $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$. Síntesis y caracterización de los derivados $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (13**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (**14**), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ (**15**) y $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ (**16**)**

La reacción de **4** con $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ o $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ da lugar a complejos trinucleares **13** y **15** y dinucleares **14** y **16** con el ligante tiolato puente entre dos metales. El compuesto **14** se obtuvo como dos isómeros pudiendo ser aislados como **14-syn** y **14-anti** mientras que el compuesto **16** se aisló como el isómero *anti*. Tanto los compuesto trinucleares como dinucleares son de color rojo, sensibles al oxígeno, solubles en hexano y disolventes clorados. Los puntos de fusión y rendimientos de estos compuestos se muestran en la tabla 1.12.

Tabla 1.12: Datos de punto de fusión y rendimientos de los compuestos **13**, **14**, **15** y **16**. a) No determinado.

Compuesto	Punto de fusión °C	Rendimiento, %
13	56	36
14 (<i>syn</i> , <i>anti</i>)	n. d. ^a	9
15	72	25.7
16 (<i>anti</i>)	76	17.7



Esquema 1.30: Productos de la reacción de **4** ante $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ y $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$.

1.6.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos **13** y **15**

Los espectros infrarrojos de **13** y **15** en la zona carbonílica se muestran en la figura 1.19 y sus datos en la tabla 1.13. Los espectros presentan un número de bandas con forma e intensidad diferentes a las de **4**, lo que indica un cambio estructural. Asimismo, las bandas de ambos compuestos son similares entre sí, lo que indica que son isoestructurales. El efecto electrodonador del tiolato se ve reflejado en los números de onda de las bandas de **13** y **15**. En el compuesto **13** el tiolato $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ es un mejor electrodonador que $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^-$; por lo tanto, en **13** se observan bandas a menor número de onda que en **15**.

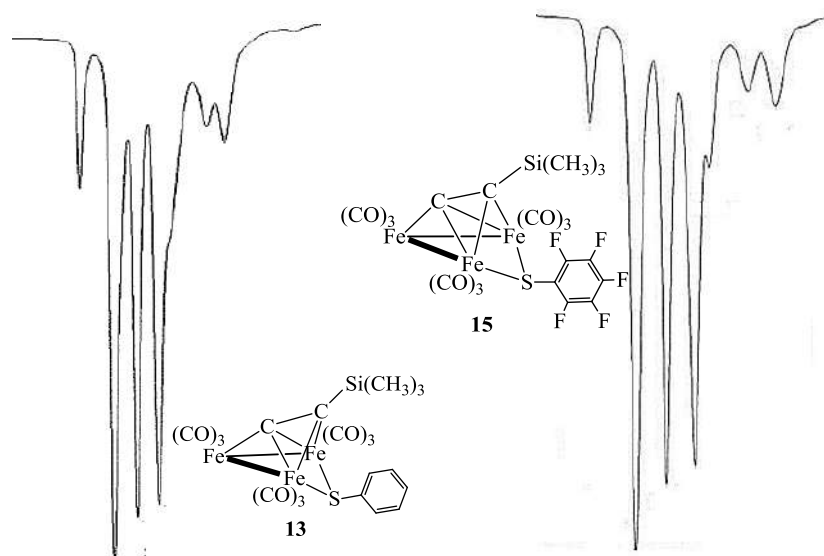


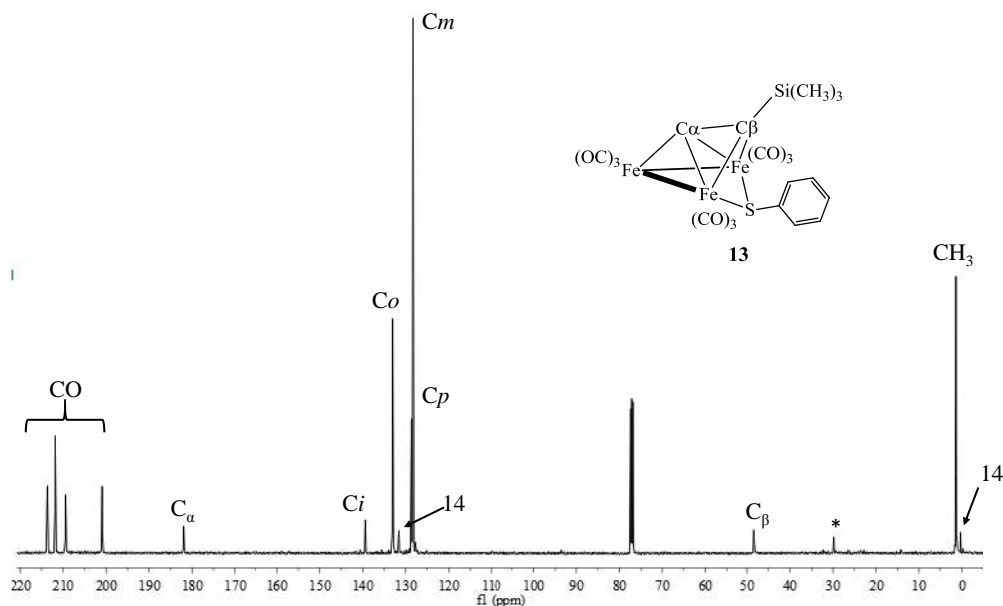
Figura 1.19: Espectros infrarrojos en la zona carbonílica de **13** y **15** en hexano.

**Tabla 1.13:** Datos de IR en la zona carbonílica de **4**, **13** y **15**.

Compuesto	ν CO, cm^{-1} , en hexano
4	2091 (h), 2053 (f), 2039 (f), 2017 (f), 2009 (m), 1999(d) 1985 (m)
13	2082(m), 2051(f), 2030(f), 2011(f), 2001(f), 1984(m), 1976(m)
15	2087(m), 2056(f) , 2034(f), 2016(f), 2006(f), 1990(m), 1980(m)

En el espectro de RMN de ^1H de **13** y **15** no se aprecian señales en la zona de hidruros, ni en la zona de los desplazamientos químicos de los hidrógenos S-H de los tioles, lo que apoya que estos dos tipos de hidrógenos están ausentes. En ambos compuestos se confirma la coordinación del tiolato al cúmulo ya que en el espectro de **13** se observa la presencia de las señales de los hidrógenos del fenilo y en el espectro de RMN de ^{19}F de **15** se observan las señales de los átomos de fluor de los anillos aromáticos.

Los espectros de RMN de ^{13}C de **13** y **15** se muestran en las figuras 1.20 y 1.21 respectivamente. Los efectos electrónicos de los tiolatos se ven reflejados en la forma de las señales de los carbonilos. En **13** las señales en 213.7 y 209.4 ppm son más finas y tienen una intensidad similar a la señal de 200.9 ppm pero en **15**, donde el tiolato $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^-$ es un donador mas pobre que el $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ las señales para los carbonilos en 212.9 y 208.9 ppm son más anchas.

**Figura 1.20:** Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **13** en CDCl_3 . Jeol 500 MHz.

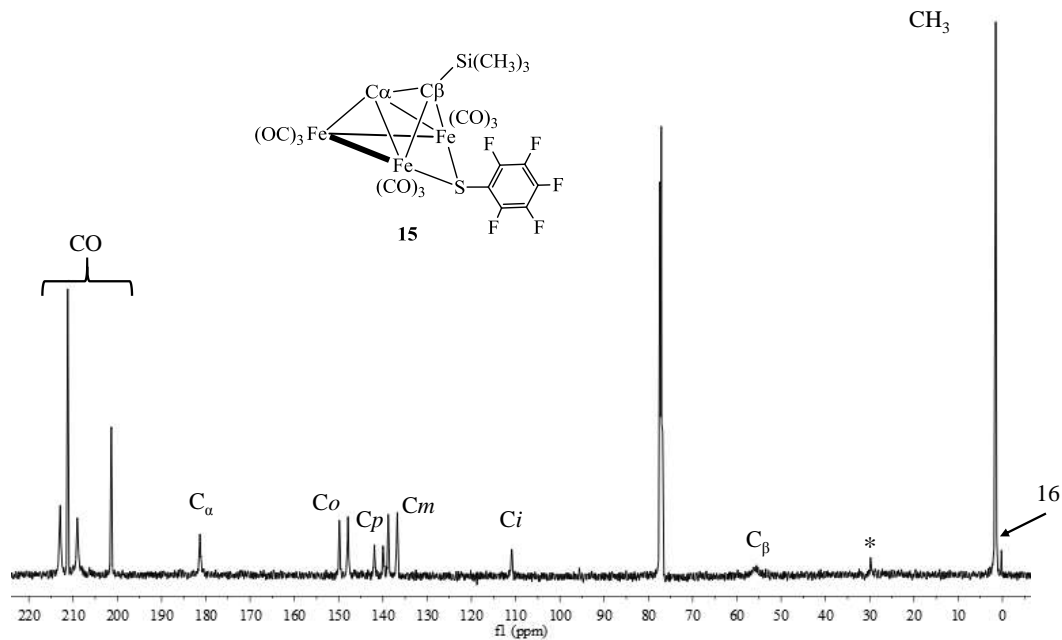


Figura 1.21: Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **15** en CDCl_3 , Jeol 500 MHz.

En ambos espectros llaman la atención las señales de los carbonos acetilénicos y de los carbonilos. Los desplazamientos químicos de los carbonos alquínicos se afectan por la coordinación del tiolato. Ambos átomos de carbono se desplazan a menor frecuencia que en **4** pero el C_β es el más afectado. De hecho, el desplazamiento químico del C_β fue asignado por un experimento HMBC (figura A.2) debido a que aparece en una zona atípica de acuerdo a los desplazamientos químicos observados en compuestos dinucleares de Fe y Ru con grupos PR_2 ^{78, 79} y SR .⁸⁰ Sin embargo, hay que resaltar que en los compuestos dinucleares, el tiolato está coordinado puente entre a los metales que están enlazados η^1 y η^2 al grupo $\text{C}\equiv\text{CR}$, mientras que en **13** y **15** el tiolato se encuentra puente entre los metales enlazados η^2 al grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$.

En la zona carbonílica se aprecian cuatro señales, pero si el tiolato está enlazado forma puente entre los metales enlazados η^2 al grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, y si los carbonilos no presentan un comportamiento dinámico, se deberían observar cinco señales con una intensidad 1:2:2:2:2 ya que ambas moléculas tendrían un plano de simetría que generaría cinco tipos de carbonilos en la molécula. Esto es interesante puesto que presumiblemente, en solución, los carbonilos de estos cúmulos podrían presentar comportamiento dinámico similar al de **4** lo que puede generar las cuatro señales observadas a temperatura ambiente.



El análisis del comportamiento dinámico de los grupos CO se llevó a cabo para ambos compuestos mediante espectros de RMN de ^{13}C a diferentes temperaturas, pero se analiza con más detalle para **15** (figura 1.22) ya que el cambio que presentan las señales fue más evidente que el de **13**.

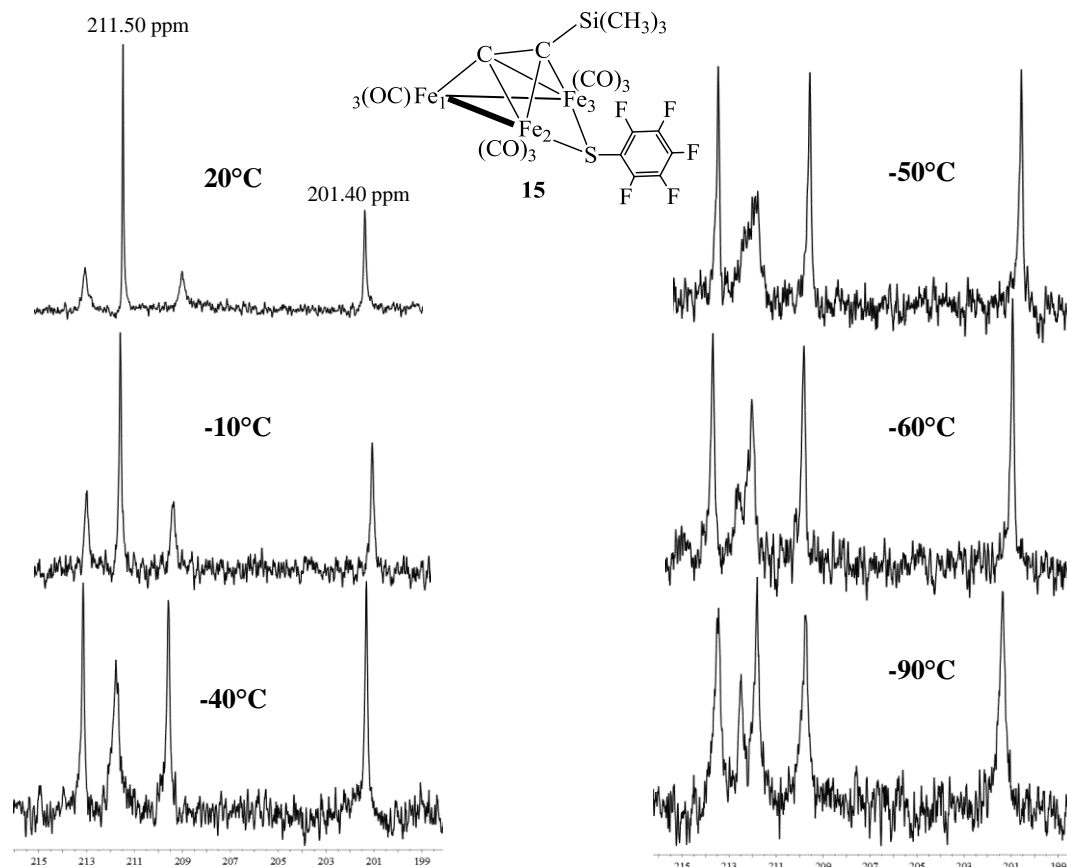


Figura 1.22: Espectros de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica del compuesto **15** de 20 a -90°C en CD_2Cl_2 . Jeol 400 MHz.

En los espectros de RMN de ^{13}C de 20 a -40°C de **15** se observó que las señales de 212.9 y 208.9 ppm se afinan y alcanzan una intensidad similar a la señal de 201.4 ppm, mientras que la señal en 211.5 ppm disminuye su intensidad. A la temperatura de -50°C la señal de 211.5 ppm se ensancha y un decremento de la temperatura muestra la generación de dos nuevas señales a partir de esta última señal, ver figura 1.22. En el límite inferior de las temperaturas examinadas se pueden observar cinco señales con una intensidad relativa de 2:1:2:2:2, lo que sugiere que el tiolato se encuentra coordinado de forma puente entre los metales enlazados η^2 al grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$.



De los distintos espectros de RMN de ^{13}C se puede deducir que: 1) La señal de 211.5 ppm pertenece a los tres grupos CO del Fe1, 2) Las señales en 212.9, 208.9 y 201.4 pertenecen a los carbonilos en los metales Fe2 y Fe3, 3) El equilibrio dinámico de los carbonilos en el Fe1 es de menor energía que el equilibrio de los carbonilos en Fe2 y Fe3, y 4) Los carbonilos en los metales Fe2 y Fe3 se intercambian por una rotación tipo torniquete con una rapidez distinta entre ellos; ya que las señales de los grupos CO en 212.9 y 208.9 ppm se afectan de forma distinta que la señal en 201.4 ppm.

La energía libre de intercambio de los carbonilos en el Fe1 se calculó usando la ecuación de Eyring modificada por Shanan-Aitidi y Bar-Eli para especies con poblaciones desiguales.⁸¹

$$\Delta G_A^\ddagger = 4.57Tc \left[10.62 + \log \frac{X}{2\pi(1 - \Delta P)} + \log \frac{Tc}{\Delta\nu} \right]$$
$$\Delta G_B^\ddagger = 4.57Tc \left[10.62 + \log \frac{X}{2\pi(1 + \Delta P)} + \log \frac{Tc}{\Delta\nu} \right] \text{ donde } \Delta P = P_A - P_B, \text{ y } X$$
$$= 2\pi\tau\Delta\nu$$

P_A y P_B representan las poblaciones de los carbonilos en el Fe1 ($P_A + P_B = 1$) y τ es el tiempo de vida media. Tc y $\Delta\nu$ son la temperatura de coalescencia y la diferencia en hertzios de las señales de los carbonilos a y b, respectivamente. X es obtenido de la ecuación:

$$\Delta P = P_A - P_B = \left(\frac{X^2 - 2}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{X}$$
$$P = \left(\frac{0.98 - 0.52}{1.5} \right) = 0.306 = \left(\frac{X^2 - 2}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{X}$$

Resolver la ecuación genera un valor de $X = 2.05$

$$\Delta G_A^\ddagger = 4.57(223) \left[10.62 + \log \frac{2.05}{2\pi(1 - 0.306)} + \log \frac{223}{76.85} \right] = 1.09 \times 10^4 \text{ cal/mol}$$

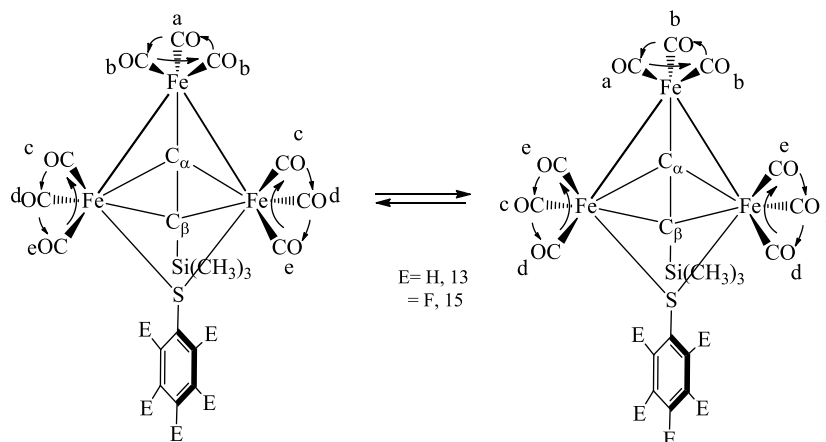
$$\Delta G_B^\ddagger = 4.57(223) \left[10.62 + \log \frac{2.05}{2\pi(1 + 0.306)} + \log \frac{223}{76.85} \right] = 1.06 \times 10^4 \text{ cal/mol}$$



De la ecuación de Eyring modificada para poblaciones desiguales, se obtienen dos valores de energía de activación, ΔG_A^\ddagger y ΔG_B^\ddagger . La primera representa la energía necesaria para que el carbonilo CO_a migre hacia la posición del carbonilo CO_b, y la segunda, representa la energía necesaria para que un carbonilo CO_b migre hacia la posición del carbonilo CO_a. Este proceso dinámico se presenta en el esquema 1.31.

La energía de activación del proceso de intercambio de los dos tipos de carbonilos del Fe1 son esencialmente las mismas ($\Delta G_A^\ddagger \approx \Delta G_B^\ddagger$), indicando que los tres carbonilos se intercambian simultáneamente mediante un proceso de rotación C₃ o de torniquete.

Por otro lado, el compuesto **13** presenta el mismo comportamiento que **15**. La energía de activación del equilibrio dinámico de los carbonilos en el Fe1 en ambos compuestos es aproximadamente la misma, lo cual se puede inferir al observar la temperatura de coalescencia en sus respectivas señales (-45°C para **13**, ver en anexo, figura A.3); esto no es extraño debido a que este metal debe ser el menos susceptible a un efecto de la coordinación del tiolato. Los procesos dinámicos de los carbonilos en **13** y **15** se representan en el esquema 1.31.



Esquema 1.31: Representación de los procesos dinámicos de los carbonilos de **13** (E=H) y **15** (E=F).

1.6.2 Caracterización por difracción de rayos X de **13** y **15**

El compuesto **13** cristalizó de la evaporación lenta de una solución de hexano a -10°C en un sistema ortorrómbico $P2_12_12_1$ y el compuesto **15** cristalizó en un sistema monoclinico $P2_1/c$, con tres moléculas en la unidad asimétrica (**15a**) si el disolvente de la solución de hexano se elimina por arrastre con nitrógeno gas, o una molécula (**15b**) si el disolvente se



evapora lentamente a -10°C . Las estructuras de los compuestos **13**, **15a** y **15b** son mostradas en las figuras 1.23, 1.24 y 1.25, respectivamente.

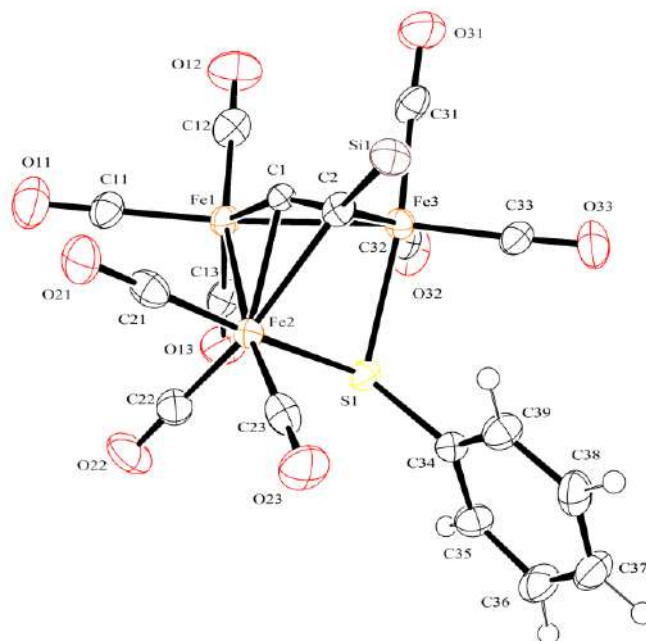


Figura 1.23: Estructura por difracción de rayos X de **13**. Los grupos CH_3 son omitidos para mayor claridad. Distancias (\AA) y ángulos de enlace seleccionados (grados): Fe(3)-Fe(1) 2.6729(14), Fe(2)-Fe(1) 2.6678(14), Fe(2)-C(2) 2.233(7), Fe(2)-C(1) 2.072(7), Fe(3)-C(1) 2.097(7), Fe(3)-C(2) 2.259(6), Fe(2)-S(1) 2.323(2), Fe(3)-S(1) 2.320(2), Fe(1)-C(1), 1.8167(19), C(1)-C(2) 1.289(3), C(1)-C(2)-Si(1) 145.45(17).

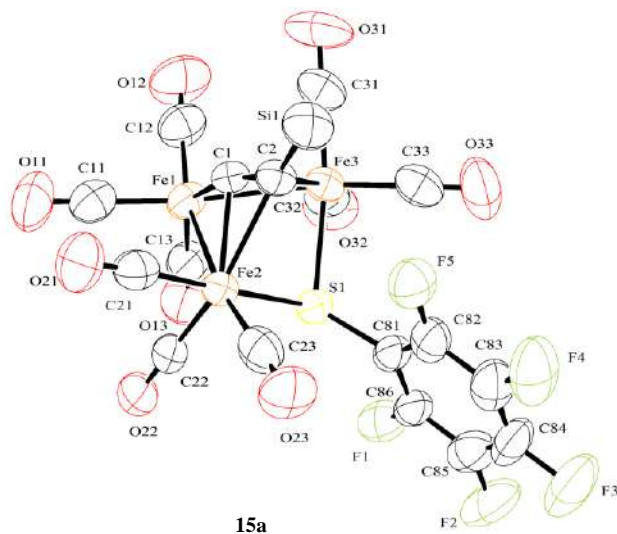


Figura 1.24: Estructura por difracción de rayos X de **15a**. Los grupos CH_3 son omitidos para mayor claridad. Distancias y ángulos de enlace seleccionados: Fe(1)-Fe(2) 2.6892(11), Fe(3)-Fe(1) 2.6759(12), C(1)-Fe(1) 1.823(6), C(1)-Fe(2) 2.091(5), C(1)-Fe(3) 2.095(6), C(2)-Fe(2) 2.282(5), C(2)-Fe(3) 2.284(6), Fe(3)-S(1) 2.3056(15), Fe(2)-S(1) 2.3158(17), C(1)-C(2) 1.270(7), C(1)-C(2)-Si(1) 144.5(5).

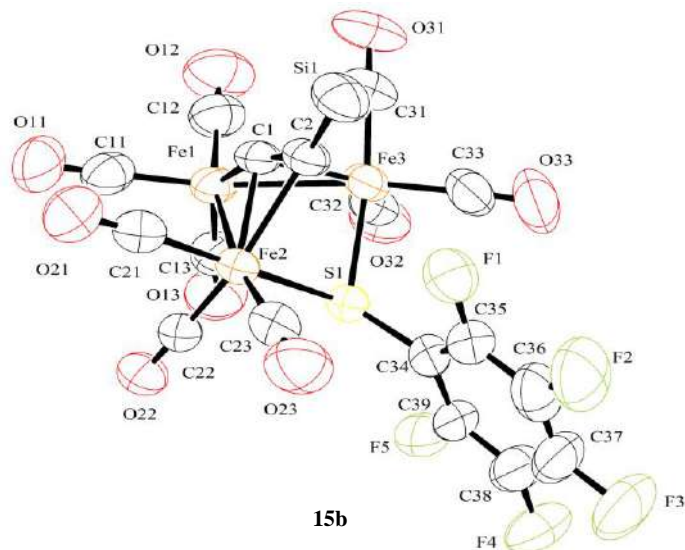


Figura 1.25: Estructura por difracción de rayos X de **15b**. Los grupos CH₃ son omitidos para mayor claridad. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados): Fe(2)-Fe(1) 2.8250(7), Fe(3)-Fe(1) 2.6517(7), C(1)-Fe(1) 1.768(3), C(1)-Fe(2) 2.034(3), C(1)-Fe(3) 2.269(3), C(2)-Fe(2) 2.083(3), C(2)-Fe(3) 2.504(4), Fe(2)-S(1) 2.5063(10), Fe(3)-S(1) 2.1740(9), C(1)-C(2) 1.264(4), C(1)-C(2)-Si(1) 144.2(3).

En la estructura cristalina de **13** y **15a, b** se puede observar que consisten de una molécula con tres átomos de Fe y cada metal se encuentra enlazado a tres grupos CO terminales. El tiol C₆H₅SH ó C₆F₅SH se desprotona a un tiolato coordinado de forma puente a los metales coordinados de forma η^2 al alquino, actuando como un ligante donador de tres electrones al cúmulo. El grupo C \equiv CSi(CH₃)₃ y el anillo aromático se encuentran en una conformación *syn*. El grupo C \equiv CSi(CH₃)₃ mantiene su modo de coordinación $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1$ al esqueleto metálico.

Los metales Fe2 y Fe3 de **13** y **15a,b** no presentan enlace entre ellos debido a que la distancia es mayor que la suma de sus radios covalentes pero las distancias de los metales Fe(2) y Fe(3) con C(2) en **13** y **15a** aumentan con respecto a **4** por la ruptura del enlace metal-metal mientras que las distancias Fe(2) y Fe(3) con C(1) se afectan ligeramente por la coordinación del ligante tiolato puente. El grupo tiolato en **13** y **15a** se enlaza de forma simétrica puesto que sus distancias Fe(2)-S(1) y Fe(3)-S(1) son equivalentes, indicando que el tiolato distribuye de forma homogénea la densidad electrónica entre los metales. Las distancias de enlace son similares a las encontradas en los derivados [Fe₃(CO)₉($\mu_3\text{-}\eta^2$, η^2 , $\eta^1\text{-CC}^t\text{Bu}$)($\mu\text{-S}^t\text{Bu}$)]⁸² y [Fe₃(CO)₉{ $\mu_3\text{-}\eta^2$, η^2 , $\eta^1\text{-CCSi(CH}_3)_3$ }($\mu\text{-SC}\equiv\text{CSi}^i\text{Pr}_3$)]⁸³.



En **15b**, el grupo tiolato se encuentra enlazado de forma asimétrica [Fe(2)-S(1) 2.5063(10) Å vs Fe(3)-S(1) 2.1740(9) Å]. Este último modo de enlace del tiolato en **15b** hace que toda la estructura se modifique ya que la distancia Fe(1)-Fe(2) se alarga, y la distancia Fe(2) y Fe(3) con los carbonos C(1) y C(2) son distintas [C(1)-Fe(2) 2.034(3) Å, C(1)-Fe(3) 2.269(3) Å y C(2)-Fe(2) 2.083(3) Å, C(2)-Fe(3) 2.504(4) Å]. La figura 1.26 ilustra el modo de enlace simétrico y asimétrico de los tiolatos $C_6H_5S^-$ y $C_6F_5S^-$ en los compuestos **13**, **15a** (modo simétrico) y **15b** (modo asimétrico).

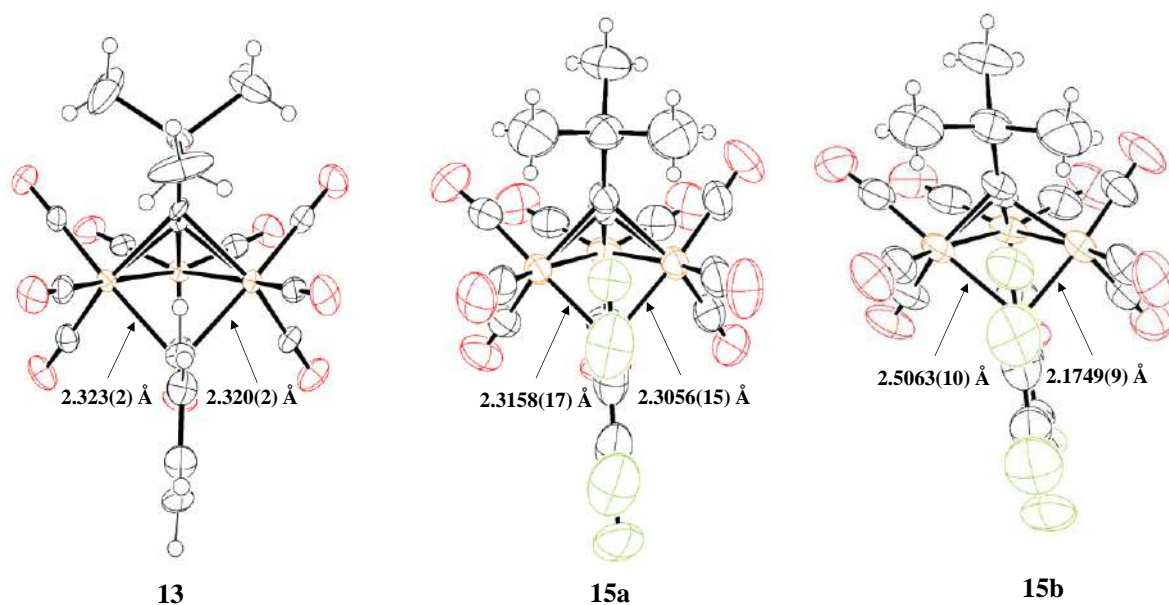


Figura 1.26: Comparación de las distancias Fe-S en las estructuras por difracción de rayos X de los compuestos **13**, **15a** y **15b**.

Es interesante que aunque **15a** y **15b** son el mismo compuesto, presentan parámetros de enlace distintos. La única diferencia entre el cristal de uno y otro fue la forma de cristalización. El compuesto **15a** fue cristalizado al eliminar el disolvente por arrastre de nitrógeno gas mientras que **15b** cristalizó por evaporación lenta del disolvente a $-10^{\circ}C$.

La causa de los diferentes parámetros de enlace del compuesto **15** es atribuido a su tendencia a convertirse al compuesto **16** (ver página 72). Al parecer mientras que el disolvente de una solución de **15** se evapora a $-10^{\circ}C$, la estructura se va modificando para transformarse al compuesto **16**. En este caso **15b** podría verse como un intermediario entre el compuesto **15a** y el compuesto **16**, siendo más parecido a **15a**.



1.6.3 Caracterización espectroscópica de los compuestos **14** y **16**

El compuesto **14** puede aislarse como dos isómeros **14-syn** y **14-anti**. En el espectro de RMN de ^1H de **14-syn** se observa una señal en -0.15 ppm que es asignada a los hidrógenos del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. Este desplazamiento químico denota que existe una protección sobre los hidrógenos y es debido a la cercanía de la densidad electrónica de los enlaces π del fenilo con los hidrógenos de los metilos. En contraste en el compuesto **14-anti**, donde la orientación espacial entre estos grupos es en direcciones opuestas, no existe este apantallamiento, el δ de estos hidrógenos es 0.30 ppm.

El seguimiento por RMN de ^1H del isómero **14-syn** mostró la aparición de la señal del isómero **14-anti** y esta última fue incrementando en intensidad hasta alcanzar una relación $1:2$ **14-syn**:**14-anti**, lo que indica que el isómero **14-syn** se encuentra en equilibrio con el derivado **14-anti**, asimismo, en una muestra del derivado **14-anti** se observó el mismo comportamiento de **14-syn** y confirma el equilibrio (ver figura 1.27) entre estos dos isómeros representado en el esquema 1.32. Asimismo, una vez alcanzado el equilibrio entre los isómeros *syn* y *anti*, estos pueden ser separados por CCF.

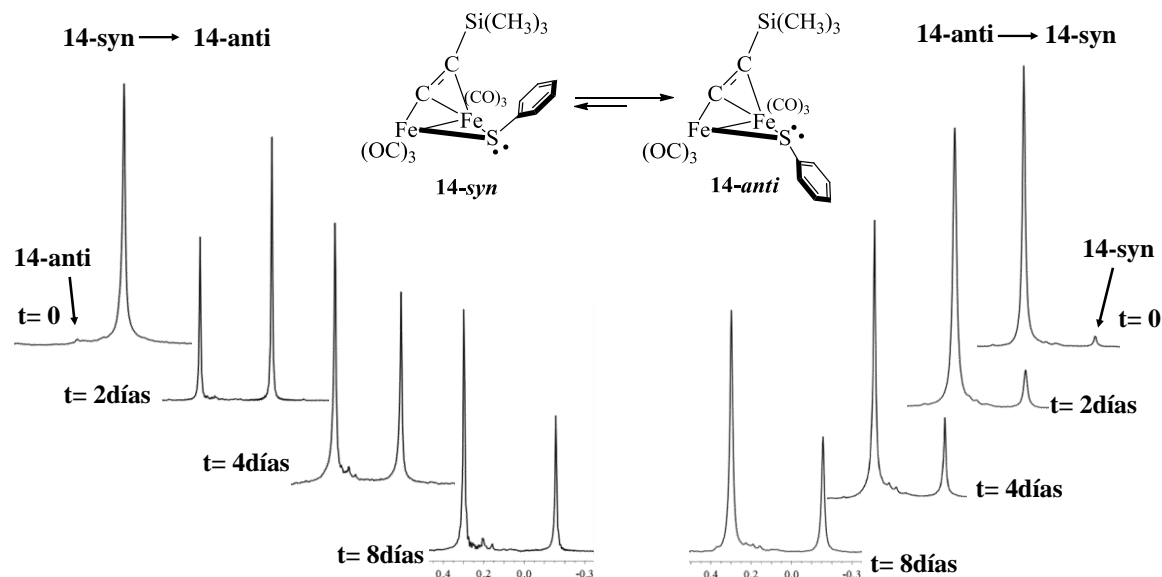
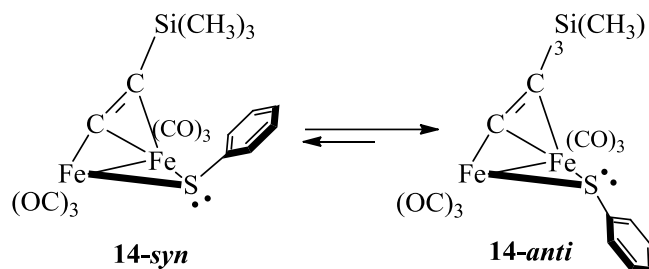


Figura 1.27: Seguimiento por RMN ^1H de la transformación de **14-syn** a **14-anti** y viceversa, hasta llegar al equilibrio.



Esquema 1.32: Representación del proceso dinámico *syn-anti* del tiolato de **14**.

Los espectros de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica de **14** y **16** se muestran en la figura 1.28. El espectro de **14** se obtuvo como una mezcla de los isómeros **14-syn** y **14-anti**, y muestra dos señales en la zona carbonílica, una señal para los grupos CO del isómero **14-syn** y una señal para el isómero **14-anti**, e indica que los carbonilos de cada isómero son equivalentes a temperatura ambiente. Una de estas señales se observa más ancha que la otra, indicando que el proceso dinámico que afecta a los carbonilos de la señal ancha es de mayor energía que el proceso que afecta a la señal más fina. Asimismo, la intensidad relativa de las señales de los isómeros observada en el espectro de protón fue útil para asignar algunas señales en el espectro de carbono de los isómeros de **14**.

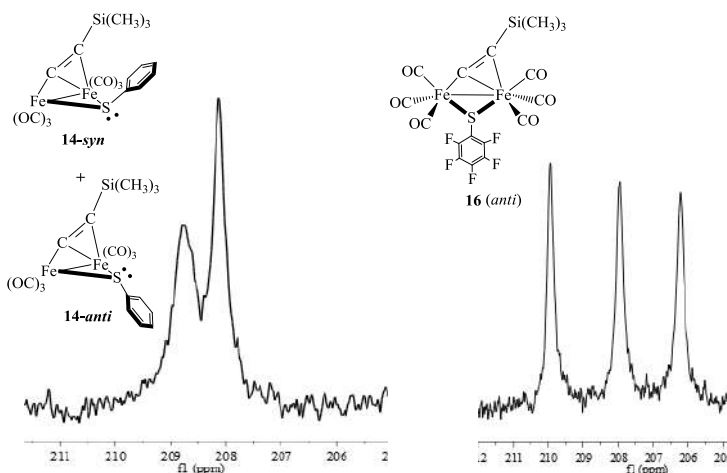
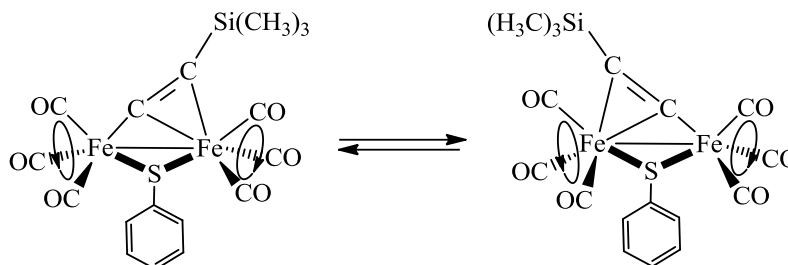


Figura 1.28: Espectros de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica de los compuestos **14** y **16**.

Se ha observado que el grupo $\text{C}\equiv\text{CR}$ y los carbonilos en el derivado $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-S}'\text{Bu})]$ están en un proceso dinámico haciendo todos los carbonilos equivalentes,⁸⁰ y en el caso de **14-anti** y **14-syn** se sugiere el mismo comportamiento. La equivalencia de los carbonilos se logra mediante dos mecanismos simultáneos mostrados en el esquema 1.33. El primero de ellos es la rotación local de los tres grupos CO en cada

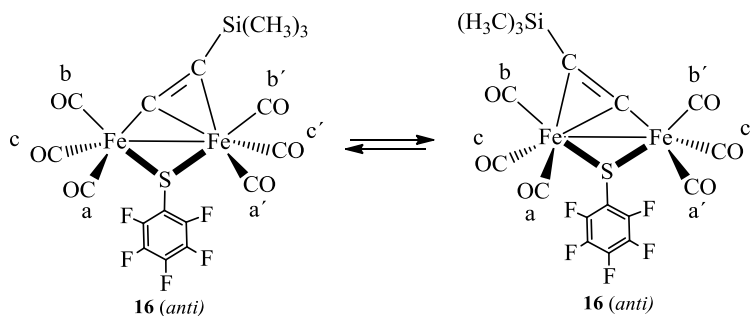


metal, proceso que los hace equivalentes, y el segundo proceso es el cambio en el modo de coordinación del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ que interconvierte a los fragmentos $Fe(CO)_3$.



Esquema 1.33: Representación de los procesos dinámicos de los carbonilos y de $C\equiv CSi(CH_3)_3$ en **14**.

Por otro lado, el espectro de RMN de 1H de **16** mostró una señal para los hidrógenos del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ que indica la presencia de un sólo isómero de **16**, y el espectro de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica mostró tres señales e indica la presencia de tres tipos de grupos CO en la molécula (figura 1.28). El número de señales para los CO sugiere un comportamiento dinámico del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ mostrado en el esquema 1.34. Este proceso hace equivalentes a los carbonilos a con a', b con b' y c con c'.



Esquema 1.34: Representación del proceso dinámico del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ de **16**.

Las señales de los carbonos acetilénicos de **14** y **16** se encuentran en un desplazamiento químico similar a las señales de $[Fe_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}(\mu-S^tBu)]^{80}$ pero la asignación del δ de los carbonos de este último compuesto fue realizado por medio de un análisis comparativo con una serie de derivados $[Fe_2(CO)_6(\mu-\eta^2, \eta^1-CCR)(\mu-PPh_2)]^{78}$ ($R = ^tBu, Ph, iPr$) y genera incertidumbre en la asignación. El experimento HMBC de **16** mostró que existe correlación de los protones del $C\equiv CSi(CH_3)_3$ y una señal de carbono en 95.6 ppm. Esto sugiere que el $C\beta$ es la señal de 95.6 ppm y la señal en 141.2 ppm pertenece al $C\alpha$.



1.6.4 Caracterización por difracción de rayos X de **14** y **16**

Los compuestos **14** y **16** son compuestos con dos fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ con el grupo tiolato enlazado de forma puente y el fragmento acetilénico se coordina a los metales de forma $\mu\text{-}\eta^2,\eta^1$, como se ha visto previamente en otros compuestos análogos.⁸³ Las estructuras por difracción de rayos X de **14-syn** y **14-anti** se muestran en la figura 1.29 y la estructura de **16** en la figura 1.30.

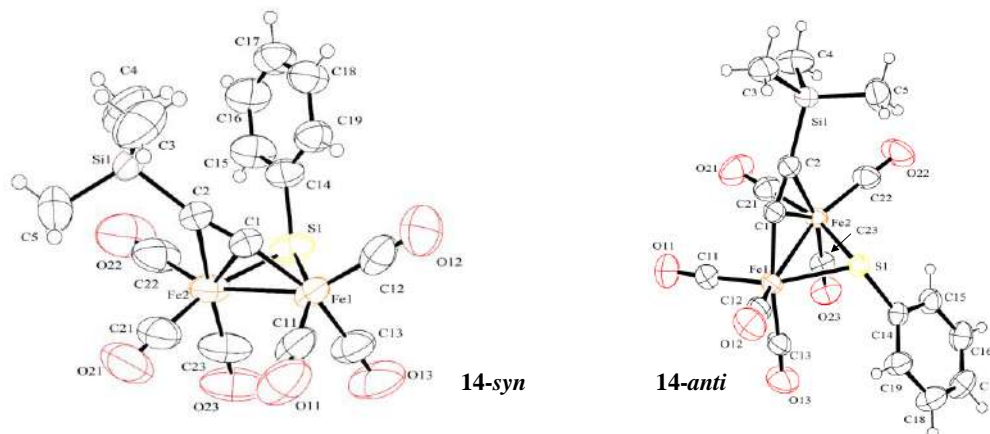


Figura 1.29: Estructura por difracción de rayos X de **14-syn** y **14-anti**. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados) **14-syn**: Fe(2)-Fe(1) 2.5230(5), Fe(1)-C(1) 1.888(2), Fe(2)-C(1) 2.101(2), Fe(2)-C(2) 2.325(2), Fe(1)-S(1) 2.2703(7), Fe(2)-S(1) 2.2898(9), C(2)-C(1) 1.228(3), C(1)-C(2)-Si(1) 164.7(2). **14-anti**: Fe(1)-Fe(2) 2.5328(6) Fe(1)-C(1) 1.885(3) Fe(2)-C(1) 2.108(3), Fe(2)-C(2) 2.309(3) Fe(1)-S(1) 2.2866(9) Fe(2)-S(1) 2.2768(10), C(2)-C(1) 1.227(5), C(1)-C(2)-Si(1) 166.1(3).

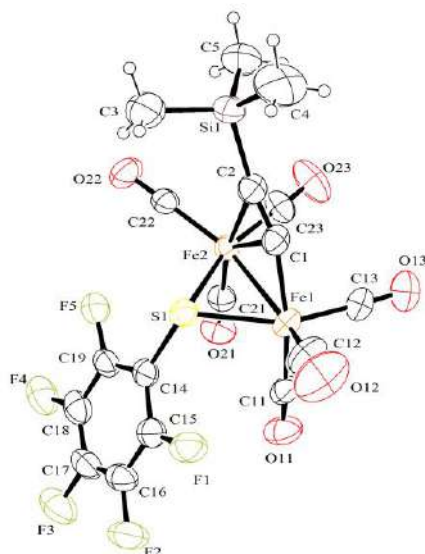


Figura 1.30: Estructura por difracción de rayos X de **16**. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados): Fe(2)-Fe(1) 2.5225(8), C(1)-Fe(1) 1.902(4), C(1)-Fe(2) 2.110(4), C(2)-Fe(2) 2.318(4), Fe(2)-S(1) 2.2886(11), Fe(1)-S(1) 2.2877(11), C(1)-C(2) 1.225(5), C(1)-C(2)-Si(1) 162.4(4).



En estos derivados la relación posición relativa del anillo con respecto al grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ en **16** es *anti* mientras que para el compuesto **14** se aislaron los isómeros *syn* y *anti*.

El efecto del cambio del número de metales, de tres a dos, con los que interacciona el grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ afecta la longitud del enlace C(1)-C(2) (promedio 1.226 Å vs 1.277 Å) y el ángulo C(1)-C(2)-Si(1) (promedio 164.4° vs 144.7°). Estos datos muestran que el fragmento acetilénico de los derivados dinucleares posee un mayor carácter de triple enlace que en los compuestos **13** y **15**. El enlace entre el azufre y los metales en **16** es simétrico pero en los isómeros *syn* y *anti* de **14** es ligeramente asimétrico. La distancia Fe(2)-C(2) en los tres compuestos es diferente, siendo la distancia más corta para **16** [2.2866 (9) Å] y la más larga para **14-syn** [2.325 (2) Å]. Finalmente, la distancia Fe(1)-Fe(2) de **14** y **16** se encuentra dentro los valores observados con otros compuestos dinucleares con tiolatos puente.⁸³

Los grupos carbonilos CO(11)-CO(21) y CO(13)-CO(23) en los tres compuestos tienden a estar esencialmente en una conformación eclipsada mientras que los carbonilos CO(12)-C(22) se desvían de esta conformación, presumiblemente, por efecto estérico del tiolato y del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ (tabla 1.14).

Tabla 1.14: Ángulos de torsión seleccionados de los compuestos **14-syn**, **14-anti** y **16**.

Compuesto	CO(11)-Fe1-Fe2-CO(21)	CO(12)-Fe1-Fe2-CO(12)	CO(13)-Fe1-Fe2-CO(13)
14-syn	5°	31.8°	7
14-anti	4.5	35.6	8.5
16 (anti)	7.7	29.5	2.6

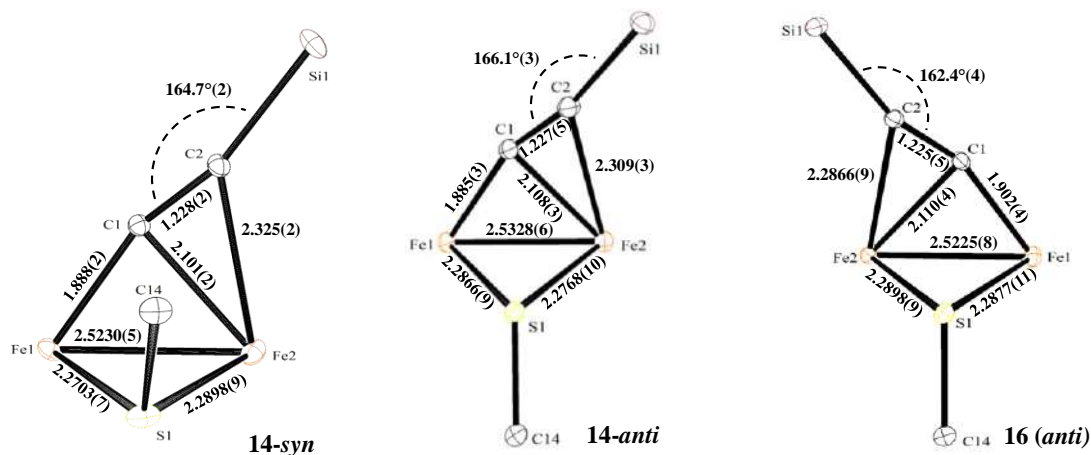


Figura 1.31: Comparación de los parámetros de distancias de enlace y ángulos seleccionados de las estructuras por difracción de rayos X de **14 syn**, **14 anti** y **16**.

1.6.5 Mecanismo de reacción propuesto para la formación los compuestos **13**, **14**, **15** y **16**

El seguimiento de la reacciones por CCF con los tioles no deja claro qué compuesto se forma primero. En el caso de C_6H_5SH , los compuestos **13** y **14-anti** tienen un R.F. similar y este mismo comportamiento lo presenta el compuesto **14-syn** y **4**. En el caso de la reacción con el ligante fluorado, **16** coeluye con **4** lo que dificulta discriminar si **16** es formado a partir de **15** o la generación de estos compuestos sigue rutas paralelas.

La reacción de **4** ante C_6F_5SH fue seguida durante ocho días por RMN de 1H y no dos como en las condiciones del esquema 1.30 debido a que a los dos días se percibe con dificultad un cambio en el espectro; los espectros del seguimiento se muestran en la figura 1.32. En este seguimiento se muestra que el compuesto **13** se forma antes que **14** ya que su señal es perceptible a las 24 horas de reacción. En el espectro a tres días existe una señal en la zona de hidruros en -12 ppm y una señal en 2.77 ppm que empiezan a ser perceptibles y van incrementando su intensidad simultáneamente. Al terminar el seguimiento de reacción se observan las señales de los grupos metilo de los compuestos **13** y **14**, al igual que las señales en -12 ppm y 2.77 ppm. También se puede apreciar que el tiol es consumido completamente pero no la materia prima, lo que sugiere que se presenta otro proceso además de la formación de **13** y **14**, y por lo tanto tiene que ver con otra reacción donde participa el tiol.

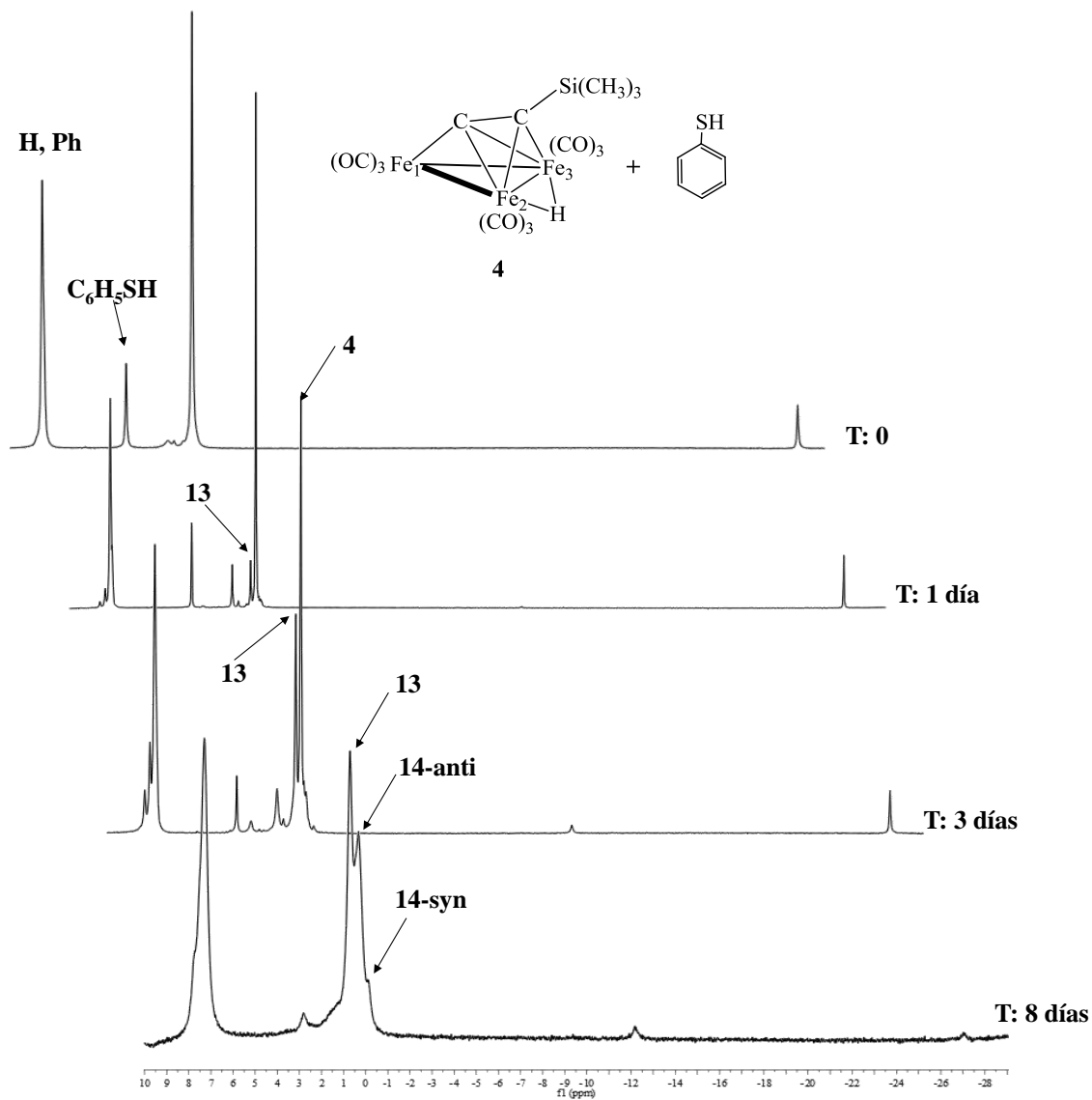


Figura 1.31: Seguimiento de reacción de **4** con C_6H_5SH por RMN 1H en $CDCl_3$. Bruker 300 MHz.

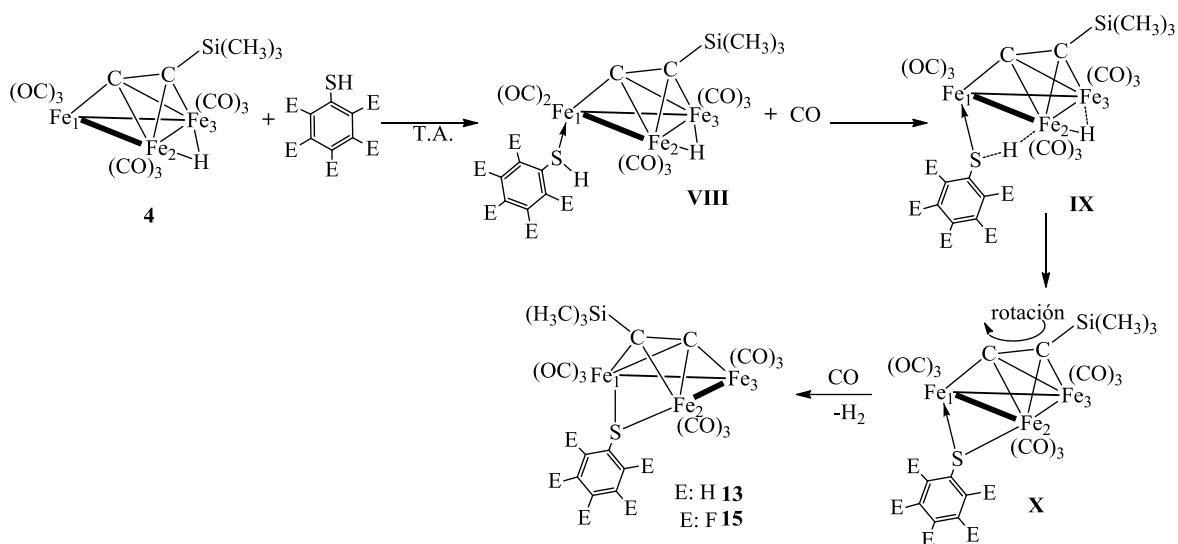
Por otro lado, se ha observado que cuando tioles o ditiolos se coordinan a un complejo, se presentan reacciones de adición oxidativa para formar un ligante tiolato y un hidruro respectivamente.^{84, 85} El seguimiento de la figura 1.32 sugiere que el primer compuesto formado es el derivado **13**, y su intermediario es un compuesto trinuclear donde tanto el enlace S-H como el Fe-H-Fe se han activado, siendo el hidruro el más afectado.

En el mecanismo de los compuestos **13** y **15** se propone que los átomos de hidrógeno que provienen del tiol y el del hidruro se acoplan para liberar hidrógeno gas pero en los seguimientos no observamos la señal para el hidrógeno absorbido en la solución ($\delta=4.62$ ppm, $CDCl_3$).



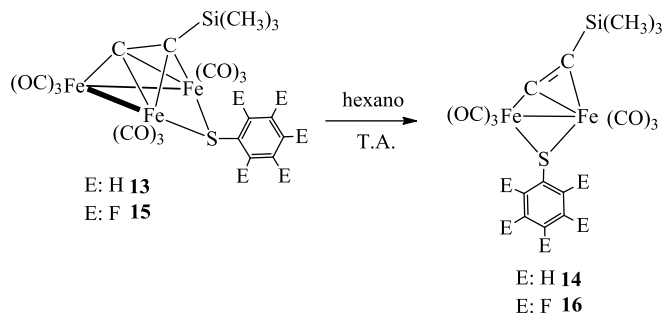
En el mecanismo del esquema 1.35 se propone que el primer paso de la reacción es la coordinación del tiol en el Fe1 (compuesto **VIII**). La coordinación del ligante de azufre en este metal es propuesto en analogía con derivados de rutenio donde se ha observado que ligantes monodentados de fósforo comúnmente se coordinan en este metal.

Posteriormente, en el compuesto **IX** se presenta la activación del enlace S-H y del enlace Fe-H lo cual puede dar origen a las señales en -12.0 y 2.77 ppm observadas en el seguimiento de reacción de la figura 1.32. En una tercera etapa, los átomos de hidrógeno provenientes del tiol y el hidruro se acoplan formando H₂ como subproducto, y una molécula de CO completa la esfera de coordinación del Fe1 (compuesto **X**). La etapa final implica que el tiolato o el fragmento C≡CSi(CH₃)₃ se reorganizan en la estructura para llegar al compuesto **13** ó **15**.



Esquema 1.35: Mecanismo de formación de los derivados **13** y **15** a partir del derivado **4**.

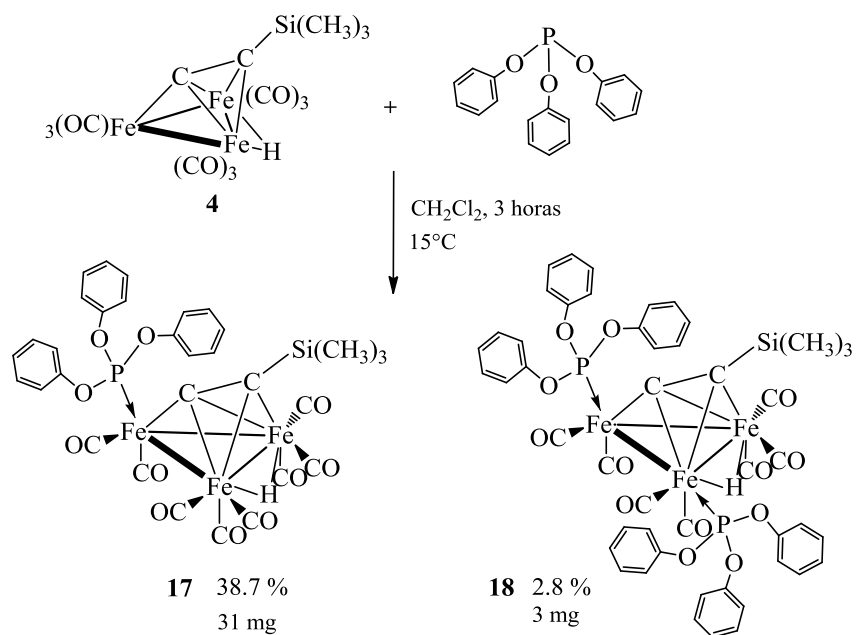
Por otro lado, los seguimientos de reacción de los compuestos **13** y **15** por RMN de ¹H mostraron que estos compuestos trinucleares se transforman a los derivados **14** y **16**. En este proceso las propiedades electrónicas de los tiolatos influyen en el tiempo de transformación, puesto que el compuesto **16** es formado con completa conversión a partir de **15** durante ocho días, mientras que sólo el 50% de **13** se transforma a **14** durante treinta días. Asimismo, durante el seguimiento, se observa la presencia de un precipitado de color café que posiblemente es formado por fragmentos Fe(CO)₃, los cuales son generados por la transformación de los derivados trinucleares a los dinucleares, ver esquema 1.36.



Esquema 1.36: Transformación de los compuestos 13 y 15 a 14 y 16 respectivamente.

1.7 Estudio de la reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con ligantes de fósforo. Síntesis y caracterización de los derivados $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{OPh})_3]$ (17) y $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2]$ (18)

La reacción de **4** con $\text{P}(\text{OPh})_3$ en una relación molar 1:1 da lugar a los derivados de sustitución de carbonilo **17** y **18**. Estos productos son de color rojo, solubles en hexano y disolventes polares, y poseen puntos de fusión de 107°C y 146°C , respectivamente (esquema 1.37).



Esquema 1.37: Productos de la reacción de **4** con $\text{P}(\text{OPh})_3$.

1.7.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos **17** y **18**

Los espectros infrarrojos en la zona carbinilica de estos compuestos se muestran en la figura 1.33, y se observan bandas de vibración en la zona donde aparecen los carbonilos terminales por lo que se infiere que todos los carbonilos metálicos son de este tipo.

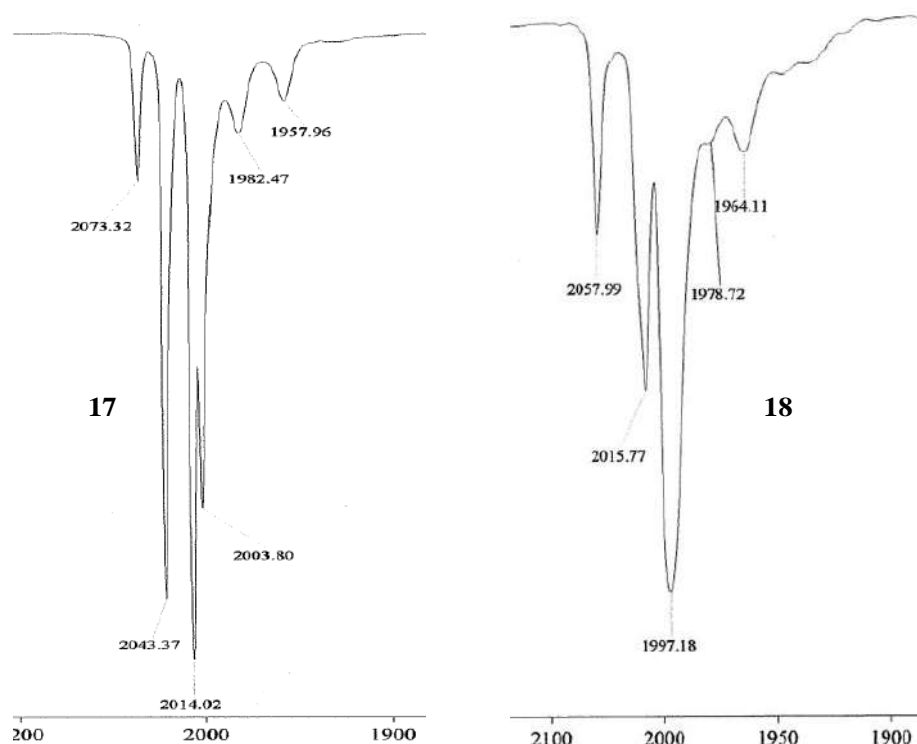


Figura 1.33: Espectros IR de los compuestos **17** y **18** en heptano en la zona carbonílica.

La forma de las bandas de ambos compuestos es distinta a las de **4** y se desplazan a valores menores de número de onda por un aumento en la densidad electrónica en los metales. En el derivado **18** se observan bandas a menor frecuencia que en **17** debido la presencia de dos ligantes fosfito.

Un análisis entre los espectros de estos compuestos de sustitución, muestra que **17** presenta seis bandas y el compuesto **18** cinco, pero en el espectro de este último, se observa que la banda de 1997 cm^{-1} es ancha. Esta banda, puede estar compuesta de dos bandas traslapadas y de ser cierta esta propuesta, los dos compuestos presentarían el mismo número de bandas con una forma similar, lo que sugeriría que ambos compuestos tienen estructuras similares.



Los espectros de masas muestran un pico, con un patrón isotópico para las especies de mono y disustitución de carbonilos de **4**, $C_{31}H_{26}O_{11}PSiFe_3$ (**17**) y $C_{48}H_{41}O_{13}P_2SiFe_3$ (**18**). Los datos de RMN 1H , ^{31}P y ^{29}Si se muestran en la tabla 1.15. Los espectros de protón de estos compuestos son muy similares en la zona aromática y alifática. La señal de protón para el grupo $Si(CH_3)_3$ de **17** y **18** se desplazan 0.16 ppm a frecuencias bajas con respecto a **4**. En la zona de hidruros hay una señal singulete para el compuesto **17** y una señal que parece doble para **18**; sin embargo, se reporta como dos señales sencillas (una explicación más detallada es dada en la sección 1.7.9.3).

Tabla 1.15: Datos de RMN 1H , ^{31}P y ^{29}Si de los compuestos **17** y **18**. a) n. d. no determinado

Compuesto	1H ppm	^{29}Si ppm	^{31}P ppm
17	7.29-7.39 (H, Ph), 0.30 (s, 9H, CH_3), M-H-M)	-27.33 (s, 1H, 1.7(s)	172.3
18	7.35-7.16 (H,Ph), 0.30 (s, 9H, CH_3), M-H-M), -27.11 (s, M-H-M)	-27.0 (s, n.d. ^a	171.9, 164.1 (ancha)

En algunos compuestos de este tipo, como en los análogos de rutenio, el análisis de las señales de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica da información valiosa acerca del comportamiento dinámico de los carbonilos en la molécula, por lo que se hace hincapié sobre estas señales que en el resto. La caracterización por RMN de ^{13}C sólo se llevó a cabo para el compuesto **17** debido a que es el producto con mayor rendimiento, su espectro en la zona carbonílica es mostrado en la figura 1.34.

En este espectro de RMN de ^{13}C , se observa una señal doble en 199.6 ppm ($^2J_{C-P}$: 15.44 Hz) y fue asignada al $C\alpha$. La zona carbonílica muestra tres señales en 206.5 ppm (ancha), 212.2 y 212.4 ppm; para este compuesto se deben observar ochos señales para los carbonilos, por lo que se deduce que existe un comportamiento dinámico de los carbonilos y el fosfito en la molécula. El estudio de este proceso dinámico será abordado en la sección 1.7.9.2.

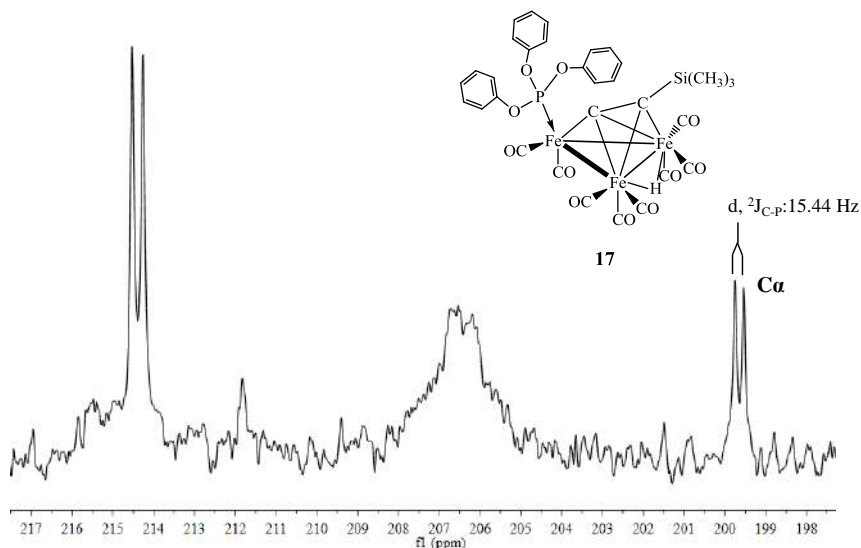


Figura 1.34: Espectro de RMN de ^{13}C de **17** en CDCl_3 en la región de 197 a 218 ppm. Bruker 300 MHz.

Por otro lado, el espectro de ^{31}P del compuesto **17** presenta una señal, mientras que el compuesto **18**, dos. El espectro de este último es mostrado en la figura 1.35. Una de las señales de **18** tiene un desplazamiento casi idéntico a la señal de **17** y fue asignada al fosfito coordinado al Fe1 y la señal ancha se asignó al fosfito coordinado en uno de los metales Fe2 o Fe3. La señal ancha también sugiere que existe un comportamiento dinámico en **18** y será abordado en la sección 1.7.9.3.

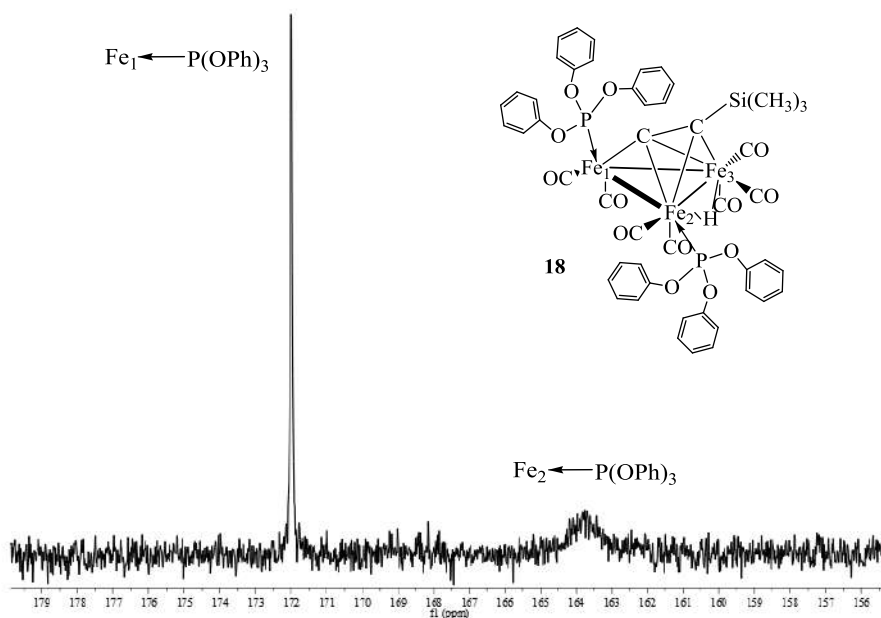


Figura 1.35: Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **18** en CD_2Cl_2 . Jeol 500 MHz.



1.7.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos 17 y 18

Los compuestos **17** y **18** forman cristales cuando una solución hexano:CH₂Cl₂ 4:1 se evapora lentamente a -10°C. El compuesto **17** cristalizó en el sistema triclínico *P*-1 y su estructura se muestra en la figura 1.36. El compuesto **18** cristalizó en el sistema monoclínico *P*2₁ con dos moléculas en la unidad asimétrica, siendo una molécula la imagen especular de la otra (racemato, figura A.20). Las distancias y ángulos de enlace de las dos moléculas son similares, por lo que sólo se discuten los parámetros de enlace de una molécula, figura 1.37.

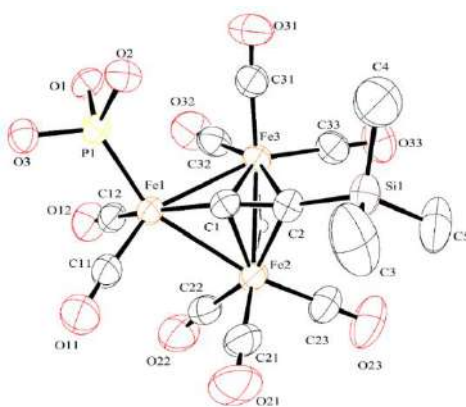


Figura 1.36: Estructura de **17** por difracción de rayos X. Los grupos fenilo y los hidrógenos de los metilos son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Fe(1)-Fe(2) 2.6319(5), Fe(1)-Fe(3) 2.6631(5), Fe(2)-Fe(3) 2.5725(5), Fe(1)-P(1) 2.1440(7), Fe(1)-C(1) 1.808(2), Fe(2)-C(1) 2.056(2), Fe(2)-C(2) 2.136(3), Fe(3)-C(1) 2.035(2), Fe(3)-C(2) 2.127(3), C(1)-C(2) 1.308(4), Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1) 0.2(3), C(1)-C(2)-Si(1), 147.6(2).

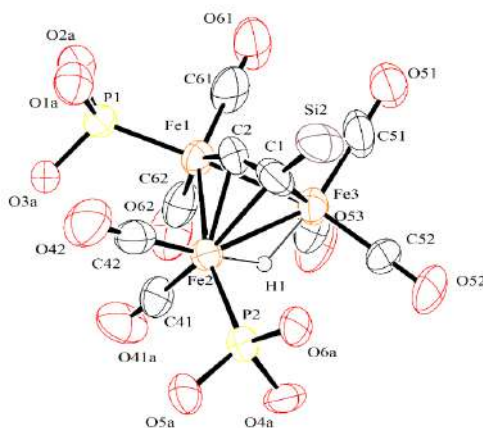


Figura 1.37: Estructura del compuesto **18** por difracción de rayos X. Sólo se muestra una molécula de la celda unitaria. Los anillos de los fosfitos y los grupos metilo son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Fe(2)-Fe(1) 2.675(2), Fe(3)-Fe(1) 2.621(2), Fe(2)-Fe(3)



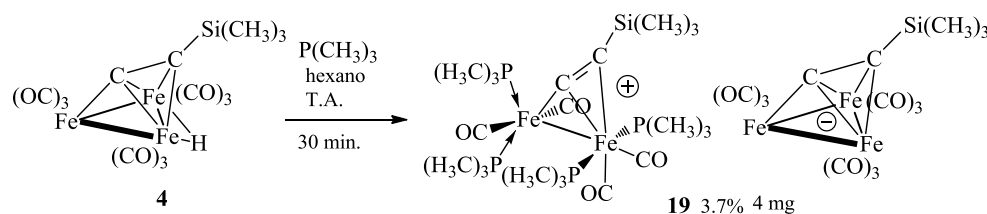
2.570(2), P(1)-Fe(1) 2.124(3), P(2)-Fe(2) 2.165(4), C(1)-Fe(1) 1.763(13), C(1)-Fe(2), 2.016(13), C(1)-Fe(3) 2.065(13), C(2)-Fe(3) 2.134(12), C(2)-Fe(2) 2.144(11), C(1)-C(2) 1.368(16), C(2)-C(1)-Si(1) 141.1(11), Fe(1)-C(2)-C(1)-Si(1) 161.0(17).

Las estructuras de difracción de rayos X de estos compuestos confirmaron que son derivados de la sustitución de uno y dos grupos carbonilo de **4**, respectivamente. En **17**, el fosfito sustituye a un grupo CO del Fe que esta enlazado η^1 al fragmento orgánico [Fe(1)] y en **18** la sustitución ocurre en el Fe1 y en uno de los metales coordinados η^2 al grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$.

En ambos compuestos las distancias Fe-Fe son distintas a las de **4**. El enlace que contiene al hidruro puente [Fe(2)-Fe(3)] se alarga 0.012 Å con respecto a **4**. Las distancias Fe(1)-Fe(2) y Fe(1)-Fe(3) se modifican de forma diferente. El enlace Fe-Fe que se encuentra *transoide* al enlace Fe(1)-P se acorta 0.0249 Å en **17** y 0.0329 Å en **18**. Por otra parte, en enlace Fe-Fe que se encuentra *cisoide* al enlace Fe(1)-P se alarga 0.009 Å en **17** y 0.019 Å en **18**. El ángulo de torsión Fe(1)-C(2)-C(1)-Si(2) de **18** se desvía 17.6° del ángulo original en **4**, presumiblemente debido a un efecto estérico entre el grupo $Si(CH_3)_3$ con los sustituyentes del fosfito coordinado en el Fe2. Asimismo, el enlace Fe2-P2 es más largo que el enlace Fe(1)-P(1). Por último las distancias Fe(2)-C(1) y Fe(3)-C(1) son más largas que las distancias Fe(2)-C(2) y Fe(3)-C(2) en **4**.

1.7.3 Síntesis y caracterización de los derivados $[Fe_2CO]_4\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}P(CH_3)_3$ (19), $[Fe_3(CO)_6(\mu-CO)\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]$ (20) y $[Fe_3(CO)_6(\mu-CO)\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}P(OCH_2CH_3)_3]$ (20a) y $[Fe_3(CO)_6(\mu-CO)\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}P(CH_3)_3][BPh_4]$ (20a)

En la reacción de **4** con trimetilfosfina se obtuvieron tres compuestos que no son estables en solución. Del compuesto mayoritario se pudo obtener la espectroscopía de RMN 1H ; sin embargo, muestra un espectro complejo en el que no fue posible asignar las señales, ver esquema 1.38.



Esquema 1.38: Uno de los productos de la reacción de **4** con $P(CH_3)_3$.



De la mezcla de reacción se obtuvieron algunos cristales y la estructura cristalina del compuesto **19** se muestran en la figura 1.38. La estructura reveló que este compuesto está constituido de un par iónico donde el anión es el complejo $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]^-$ y el catión $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]^+$. En la estructura del catión se observa que cada hierro está enlazado a dos grupos CO y dos $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, y el fragmento $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ está coordinado a los metales en un modo $\mu\text{-}\eta^2:\eta^1$. Este modo de coordinación ha sido previamente observado en los compuestos con grupos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$,⁸⁶ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})(\mu\text{-PPh}_2)]$ ⁸⁷ y $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCPh})(\mu\text{-SC}\equiv\text{CPh})]$.⁸³ Aunque la calidad de la estructura no es buena, se puede observar que la distancia Fe-Fe es más larga que en los derivados dinucleares con los grupos $\mu\text{-PPh}_2$ (promedio 2.5964 Å) o $\mu\text{-SC}\equiv\text{CPh}$ [2.519 (8)]. Las distancias Fe-P del hierro enlazado η^1 al fragmento $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ [Fe(5)] son más cortas que las distancia Fe-P de hierro enlazado η^2 al acetiluro [Fe(4)].

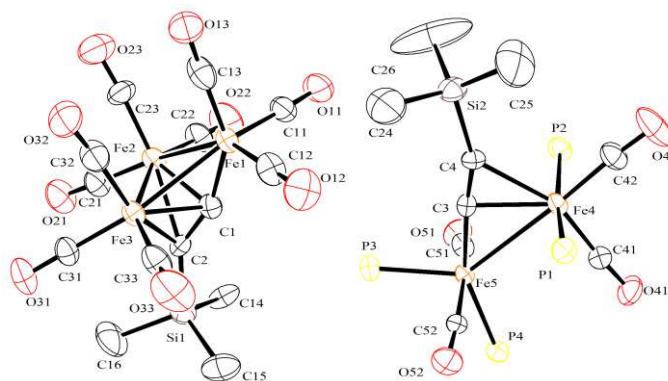
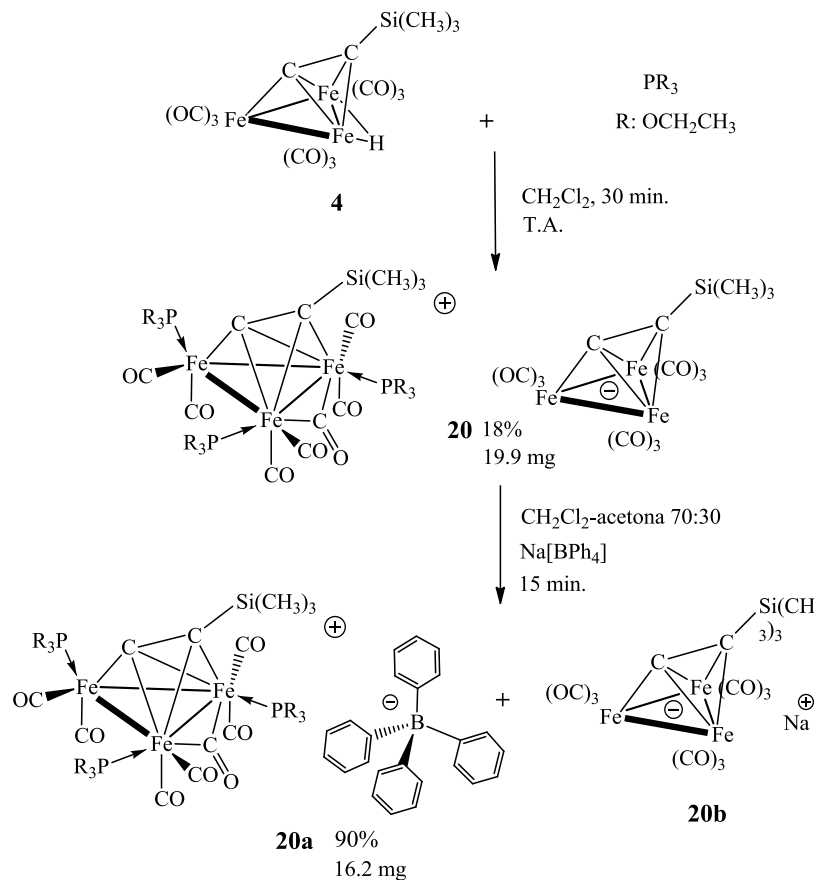


Figura 1.38: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **19**. Los grupos CH_3 de las $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ y los átomos de hidrógeno del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ son omitidos para mayor claridad. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados). Fe(4)-Fe(5) 2.8726, (13), Fe(5)-P(4) 2.293 (2), Fe(5)-P(3) 2.217 (2), Fe(4)-P(1) 2.3027 (19), Fe(4)-P(2) 2.3143 (19), C(4)-C(3) 1.238 (8), Fe(4)-C(41) 1.747 (9), Fe(4)-C(42) 1.766 (6), Fe(5)-C(51) 1.788 (6), Fe(5)-C(52) 1.801 (6), C(3)-C(2)-Si(2) 158.3 (6).

Por otro lado, la reacción de **4** con trietilfosfito, un ligante no tan buen donador σ y mejor aceptor π que la trimetilfosfina, fue más selectiva para dar la formación de un compuesto de color café, insoluble en hexano, pero soluble en disolventes polares. Dado que de la reacción de **4** con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ se obtuvo un par iónico, ambos con grupos CO, al derivado de $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ una vez aislado se le agregó $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ y esto permitió aislar dos nuevos compuestos, **20a** verde y **20b** rojo constituidos por iones organometálicos como se muestra en el esquema 1.39.

Esquema 1.39: Reacción de **4** ante $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$.

1.7.4 Caracterización espectroscópica del compuesto **20a**

La espectrometría de masas en modo positivo presentó un pico con una relación m/z de 959.0436 uma. Este dato junto con el patrón isotópico es consistente con un complejo constituido de tres átomos de hierro, siete ligandos carbonilo, tres ligandos $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ y el fragmento $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$.

En el espectro infrarrojo se observan bandas que aparecen en la zona de carbonilos terminales en 2054 , 2031 , 2013 , 1988, 1963 cm^{-1} y una en la zona de carbonilos metálicos enlazados de forma puente a dos centros metálicos en 1884 cm^{-1} . Estas bandas presentan un ligero corrimiento a valores menores que **4** a pesar de que se coordinan tres fosfitos al cúmulo. Presumiblemente este comportamiento se debe a que son ligandos donadores σ moderados además de que la carga positiva contrarresta este incremento de densidad electrónica, ver figura 1.39.

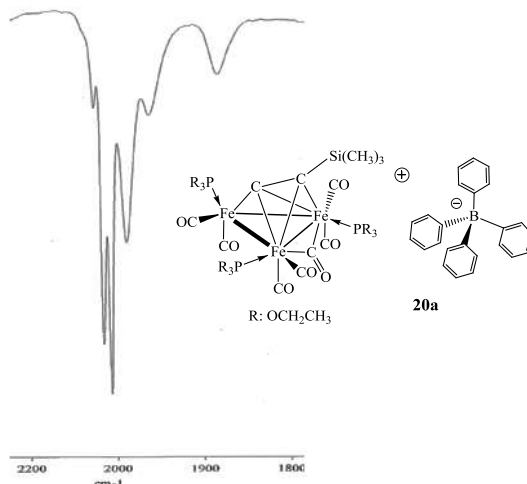


Figura 1.39: Espectro infrarrojo en la zona carbonílica del compuesto **20a** en CHCl_3 .

En el espectro de RMN ^1H mostrado en la figura 1.40 se observa que este compuesto no presenta señales en la región de hidruros pero en la zona alifática presenta señales en 0.48 ppm para los hidrógenos del grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; también, aparecen las señales para los grupos CH_2 y CH_3 del fosfito en 4.12 y 1.33 ppm, respectivamente. Estas señales se desplazan 0.28 y 0.08 ppm, respectivamente a frecuencias altas con respecto al fosfito libre debido a un efecto de desprotección en estos grupos por la coordinación del fosfito, siendo de mayor magnitud en los grupos CH_2 por estar más cercanos al átomo de fósforo.

La zona de 6.8 a 7.5 ppm se observan las señales de los hidrógenos de los grupos fenilo del anión $[\text{BPh}_4]^-$ que confirma el intercambio del anión $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu-\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]^-$.

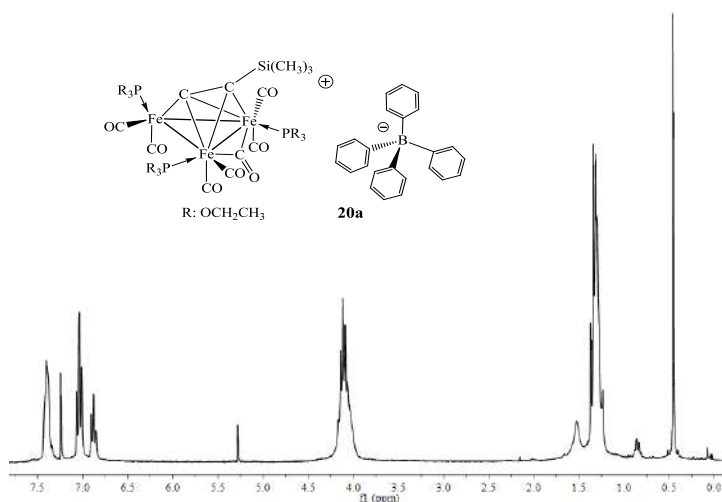


Figura 1.40: Espectro de RMN ^1H del compuesto **20a** en CDCl_3 , Jeol 400 MHz.



El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **20a** se muestra en la figura 1.41 y se observan tres señales en 168.4, 142.0, 139.0 ppm por lo que se infiere que existen tres ligante fosfito diferentes en el cúmulo.

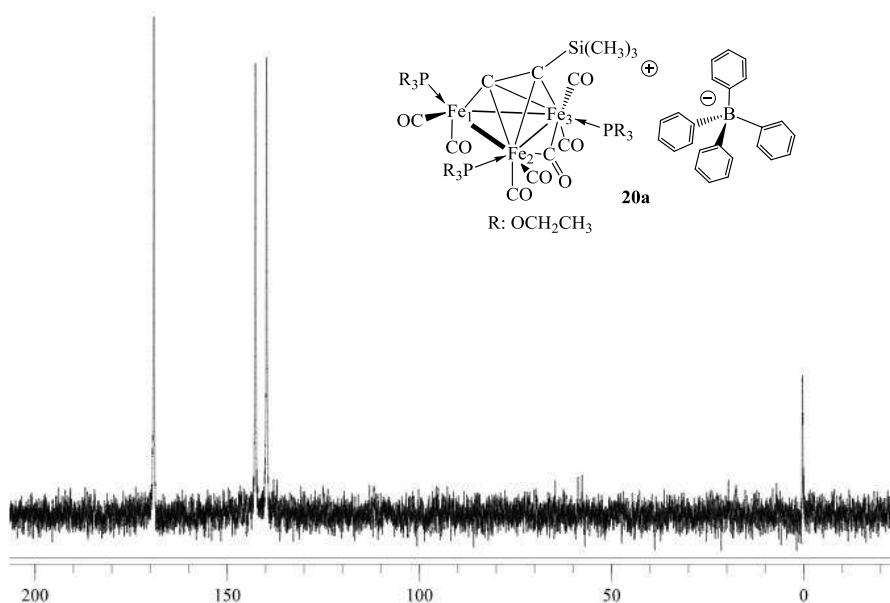


Figura 1.41: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **20a** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.

La señal a más baja frecuencia aparece muy cercana al δ del fosfito libre por lo que le fueron realizados múltiples procesos de purificación por CCF para descartar que se trata del ligante residual; sin embargo, estos procesos no tuvieron efecto en eliminar o disminuir la intensidad de esta señal en el espectro.

Por otro lado, se ha observado en derivados análogos a **17** y **18** con rutenio que la fosfina coordinada al metal que está enlazado η^1 al grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ siempre presenta δ a mayor frecuencia que si coordina en uno de los metales enlazados η^2 al alquino. Teniendo en cuenta estas observaciones, la señal de 168.4 ppm se asignó al ligante coordinado en el Fe1 y las dos señales restantes a los coordinados en los metales Fe2 y Fe3.

El espectro de RMN de ^{13}C es consistente con los grupos que constituyen **20a** (ver figura 1.42). En la zona de 230-200 ppm se observan ocho señales, siete para los grupos CO y una señal para el $\text{C}\alpha$.

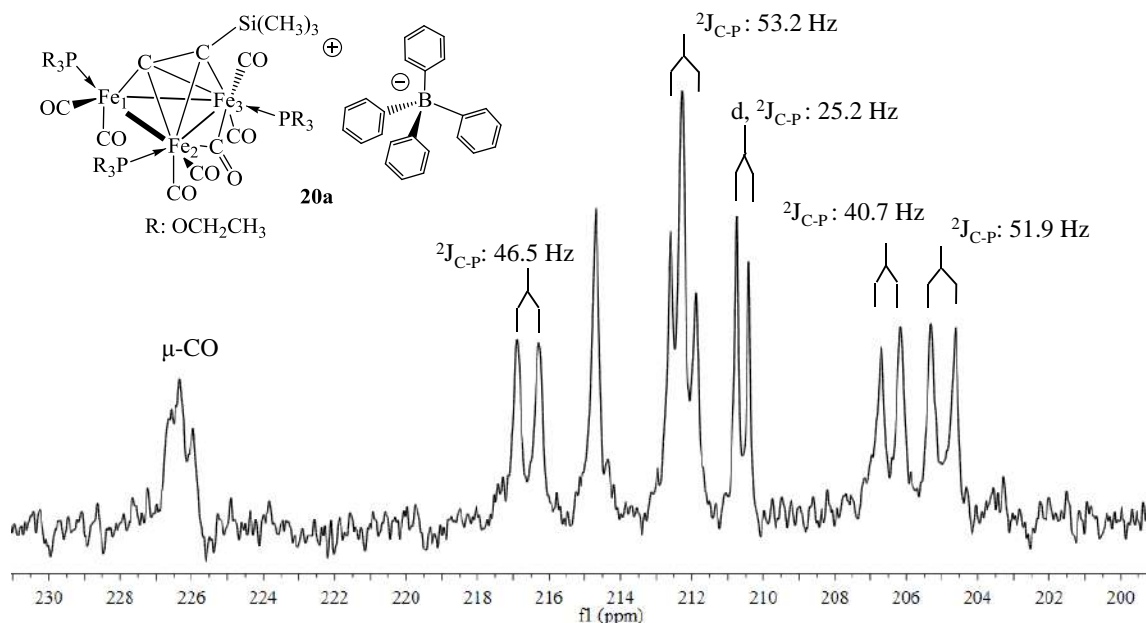


Figura 1.42: Espectro de RMN de ^{13}C de **20a** en el intervalo de 200 a 230 ppm en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.

La señal 226.3 ppm se asignó al carbonilo puente. Idealmente la señal para este grupo se debe observar como doble de dobles por su acoplamiento con los átomos de fósforo P2 y P3. Esta multiplicidad no se alcanza a resolver, pero no se observa ninguna otra señal con esta multiplicidad en el espectro. El conjunto de señales en 212.6, 212.3 y 211.9 ppm se asemejan a una señal triple pero el $\Delta\nu$ no es regular de señal a señal; por lo tanto, este grupo consta de dos señales, una señal doble y un singulete, que se traslapan.

La señal del $\text{C}\alpha$ no fue asignada debido a que aparece con desplazamientos químicos similares a los carbonilos metálicos. Aunque se observó que en los compuestos **17** y **21**, la magnitud del acoplamiento $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ con el $\text{C}\alpha$ es de 15.44 y 17.52 Hz (sección 1.7.7) respectivamente, no hay una señal con una magnitud similar de J para la asignación de este carbono en **20a** (intervalo 25.2-53.2 Hz). Además, en el compuesto **21** y en cúmulos trinucleares de hierro con ligantes de fósforo^{88, 89} se han observado $\text{J}_{\text{C-P}}$ (CO) con una magnitud entre 7 y 30 Hz lo que complica la asignación del $\text{C}\alpha$ al tratar de asignar primero las señales de los carbonilos. También, existe la posibilidad de que las señales sencillas en 214.7 y 212.3 ppm pertenezcan al $\text{C}\alpha$ puesto que se ha observado en los derivados de rutenio $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{9-n}\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi(CH}_3)_3\}(\text{PR}_3)_{n(1-2)}]$ ($\text{PR}_3 = \text{P(CH}_3)_3, \text{P(CH}_3)_2\text{Ph, PCH}_3\text{Ph}_2, \text{PPh}_3$) una señal sencilla para este carbono.³¹

**1.75 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto 20a**

La estructura cristalina del catión del compuesto **20a** se muestra en la figura 1.43. En cada metal se encuentran coordinados dos CO terminales y un ligante $P(OCH_2CH_3)_3$ en la posición ecuatorial; también, se observa la sustitución del hidruro puente por un grupo μ -CO. Asimismo, se mantiene el grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ coordinado de forma perpendicular al enlace Fe2-Fe3.

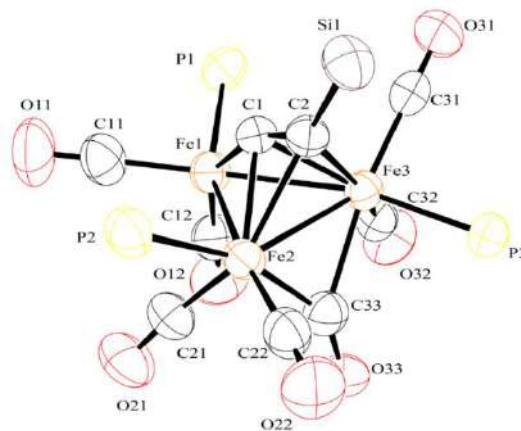


Figura 1.43: Estructura del catión del compuesto **20a**. Los grupos OCH_2CH_3 del ligante fosfito y los grupos CH_3 en el átomo de Si son omitidos para mayor claridad. Distancias (Å) y ángulos seleccionados (grados): Fe(1)-Fe(2) 2.6378(9), Fe(3)-Fe(1) 2.6631(9), Fe(3)-Fe(2) 2.5412(9), P(1)-Fe(1) 2.1544(15), P(2)-Fe(2) 2.2187(15), P(3)-Fe(3) 2.2174(13), C(33)-Fe(2) 1.949(5), C(33)-Fe(3) 2.064(5) C(1)-Fe(1) 1.804(5), C(1)-Fe(2) 2.038(4), C(1)-Fe(3) 2.036(4) C(2)-Fe(3) 2.129(4), C(2)-Fe(2) 2.143(5), C(1)-C(2) 1.319(6), C(1)-C(2(3))-Si(1) 142.5(4), Fe(3)-C(33)-O(33) 137.5(4), Fe(2)-C(33)-O(33) 143.9(9), P(3)-Fe(3)-Fe(1)-P(1) -176.0(2), P(1)-Fe(1)-Fe(2)-P(2) 94.56(12), P(2)-Fe(2)-Fe(3)-P(3):110.4(1), Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1) 178.8(3).

Los enlaces Fe-Fe *cisoides* y *transoides* al P1 presentan un comportamiento similar a los de **17** y **18**. La distancia Fe-Fe *transoide* [Fe(1)-Fe(2)] se acorta 0.019 Å mientras que la *cisoides* [Fe(1)-Fe(3)] se alarga ligeramente (0.009 Å). Por su parte, el enlace Fe-Fe que originalmente tenía un hidruro puente se acorta 0.018 Å en vez de alargarse como en **17** y **18**. Probablemente, la presencia del carbonilo puente entre estos dos metales es factor para este acortamiento. El modo de enlace de este carbonilo es asimétrico [C(33)-Fe(2) 1.949(5) vs C(33)-Fe(3) 2.064(5) Å]. La distancia Fe-P sigue siendo más corta en el metal enlazado η^1 al fragmento $C\equiv CSi(CH_3)_3$ que la distancia Fe-P en los metales enlazados η^2 al fragmento orgánico. Estas distancias se encuentran dentro del intervalo observado en

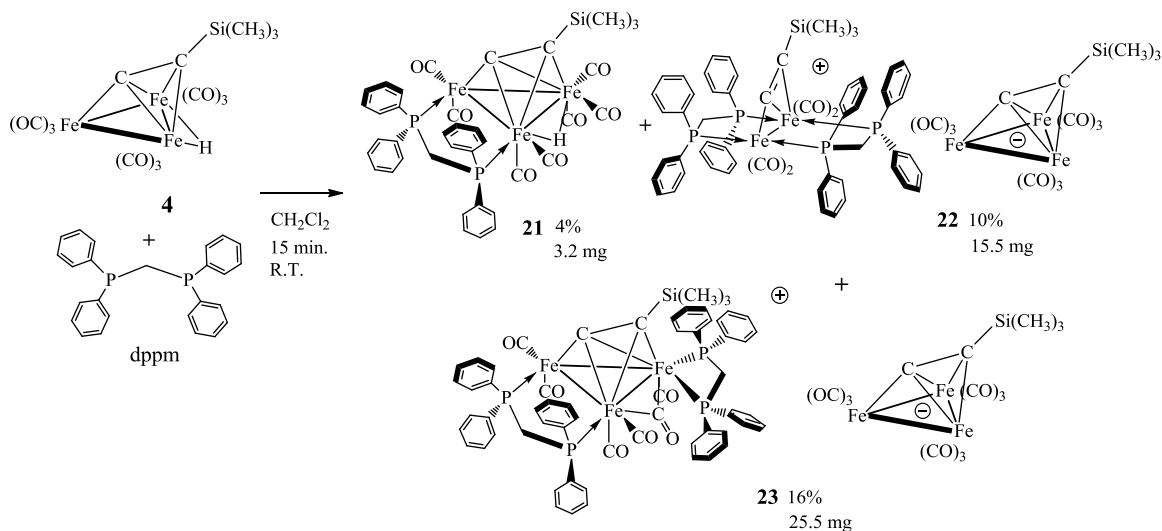


enlaces Fe-P(OCH₃)₃.⁸⁹ Finalmente los enlaces Fe-C del fragmento C≡CSi(CH₃)₃ son similares a las de **17** y **18**.

Al observar el comportamiento de las reacciones de **4** con P(CH₃)₃, P(OCH₂CH₃)₃ y P(OPh)₃ se puede decir que las propiedades estéricas y electrónicas de estos ligantes pueden cambiar drásticamente el curso de la reacción y por ende la naturaleza del producto. Se hizo reaccionar **4** ante una difosfina, puesto que la coordinación de la difosfina en forma puente a dos metales puede minimizar la fragmentación del cúmulo y a la vez se tiene el efecto estérico ejercido por sus grupos fenilo que protegería al cúmulo de un ataque nucleofílico. A continuación se presenta la química de **4** con la difosfina dppm.

1.7.6 Reacción de [(μ-H)Fe₃(CO)₉{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}] con difenilfosfinometano (dppm). Síntesis y caracterización de los compuestos [(μ-H)Fe₃(CO)₇{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}dppm] (**21**), [Fe₂(CO)₄{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][Fe₃(CO)₉{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}] (**22**) y [Fe₃(μ-CO)(CO)₅{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][Fe₃(CO)₉{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}] (**23**)

En la reacción de **4** con dppm se aislaron los compuestos **21** con un rendimiento de 4%, **22** en 10% y finalmente **23** en 16% de rendimiento. Las condiciones de reacción se muestran en el esquema 1.40.



Esquema 1.40: Productos aislados de la reacción de **4** ante dppm.



1.7.7 Caracterización espectroscópica del compuesto 21

La espectrometría de masas de **21** es consistente con el compuesto derivado de la sustitución de dos grupos CO de **4** por una dppm y la espectroscopía infrarroja en la zona carbonílica indica la presencia únicamente de carbonilos terminales. Los datos de los espectros de protón, fósforo e infrarrojo se muestran en la tabla 1.16.

Tabla 1.16: Datos espectroscópicos de RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e infrarrojo de **21**.

Compuesto	^1H ppm	^{31}P ppm	IR (heptano, ν CO, cm^{-1})
21	8.14-6.58 (H,Ph), 3.87 (m, 1H, CH ₂) 2.92 (m, 1H, CH ₂) -0.02 (s, 9H, CH ₃), -26.35 (s, 1H, M-H-M)	71.7, 64.6 (anchas)	2048 (f), 1994 (f), 1987(f), 1962(h), 1941(d)

Particularmente la señal de los protones de los grupos CH₃ denotan que se ejerce un efecto de protección sobre estos hidrógenos al desplazarse a frecuencias más bajas que las observadas en el compuesto **4**; posiblemente esta protección se debe a que estos hidrógenos están a una distancia de 2.667 Å del centroide de un grupo fenilo del ligante dppm (sección 1.7.8). Entre 2.8 y 4 ppm se observan dos señales para los hidrógenos del grupo CH₂ lo que indica que estos hidrógenos son diastereotópicos; sin embargo, se esperaría que la señal de cada hidrógeno metilénico sea doble de triples (acoplamiento geminal $^2J_{\text{H-H}}$ y $^2J_{\text{H-P}}$) pero esta multiplicidad no se resuelve en el espectro. En lugar de esto, las señales parecen cuádruples pero las intensidades relativas 1:3:3:1 no corresponden para esta multiplicidad y la constante de acoplamiento no muestra una magnitud regular de un pico a otro, ver figura A.6.

El hidruro no presenta acoplamiento con el átomo fósforo y se observa como señal simple. Esta señal al observarse como simple puede explicarse si el ligante dppm se encuentra coordinado como quelato al Fe1 y si el acoplamiento $^3J_{\text{H-P}}$ es muy pequeño y no se alcanza a observar.

En la figura 1.43 se muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de este derivado y se observan dos señales anchas y denota que existe un proceso dinámico en la molécula, este proceso se estudiará en la sección 1.7.9.1. La presencia de dos señales indica que existen dos



átomos de fósforo diferentes y tienden a observarse como dobles probablemente por un acoplamiento $^2J_{P-P}$ que apoyaría esta propuesta.

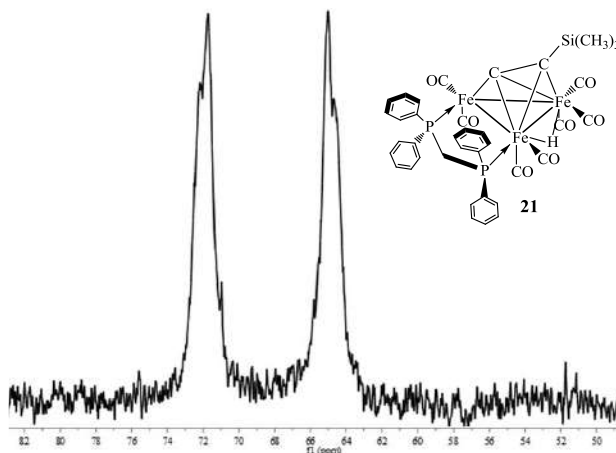


Figura 1.43: Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **21** en $CDCl_3$. Bruker 300 MHz.

1.7.8 Análisis estructural del compuesto **21**

Este compuesto forma cristales cuando el disolvente de una solución hexano:benceno 8:1 se evapora lentamente a $-10^\circ C$. El compuesto cristalizó en el sistema monoclinico $P2_1/c$ con dos moléculas de **21** y una de benceno en la unidad asimétrica. Los parámetros de enlace son esencialmente idénticos en ambas moléculas y sólo se discutirá una en detalle mostrada en la figura 1.44

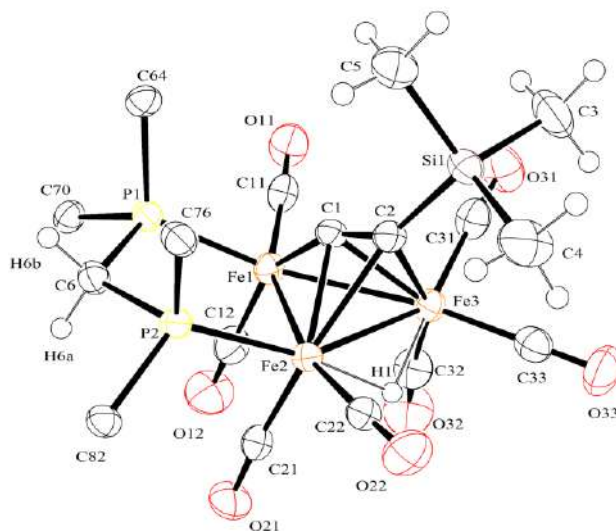


Figura 1.44: Estructura de rayos X del compuesto **21**. Sólo se muestra una molécula de la celda unitaria. La molécula de benceno y los carbonos *orto*, *meta* y *para* del dppm son omitidos para mayor claridad.



Distancia de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados): Fe(2)-Fe(1) 2.6429(7), Fe(1)-Fe(3) 2.6503(7), Fe(2)-Fe(3) 2.5678(7), Fe(1)-P(1) 2.1671(10), Fe(2)-P(2) 2.2137(10), Fe(1)-C(1) 1.816(4), Fe(2)-C(1) 2.028(3), Fe(2)-C(2) 2.159(3), Fe(3)-C(1) 2.047(3), Fe(3)-C(2) 2.164(3), C(2)-C(1) 1.296(5), C(1)-C(2)-Si(1), 145.7(3), Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1) 161.1(5), Fe(1)-P(1)-P(2)-Fe(2) 2.65(4).

En la estructura de la figura 1.44 se observa que el ligante dppm se coordina como puente entre dos metales sustituyendo a dos carbonilos metálicos ecuatoriales, y el efecto estérico de los grupos fenilo sobre los CH₃ del grupo C≡CSi(CH₃)₃ es reflejado en la desviación del ángulo de torsión Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1) de 161.1(5)° (**21**) vs 178.22° (**4**). El triángulo metálico presenta acortamiento de 0.0138 Å del enlace Fe-Fe puentado por la dppm, las otras dos distancias M-M son esencialmente las mismas que las observadas en **4** [2.6540 (**6**) y 2.5600 (**9**) Å]. La conformación que adoptan los átomos de fósforo del ligante dppm es esencialmente eclipsada [Fe(1)-P(1)-P(2)-Fe(2) 2.65(4)°] y las distancias de enlace Fe(1)-P(1) 2.1671(10) y Fe(2)-P(2) 2.2137(10) Å son más largas que las observadas en el derivado **18** [Fe(1)-P(1) 2.124(3), Fe(2)-P(2) 2.165(4)]. Probablemente, el elongamiento de las distancias Fe-P de **21** se deba a un efecto estérico entre los grupos fenilo de la dppm con el grupo C≡CSi(CH₃)₃. La distancia del centroide de un anillo aromático a los protones del grupo trimetilsililo es de 2.667 Å y posiblemente esto ejerce el fenómeno de apantallamiento sobre estos hidrógenos reflejado en su δ de protón.

1.79 Estudios de los procesos dinámicos de los derivados **21**, **17** y **18**

En esta sección se discuten los procesos dinámicos de los derivados de sustitución con fosfinas en el siguiente orden **21**, **17** y **18**. El inicio de la discusión con el derivado **21** es útil para describir el proceso observado en el compuesto **18**.

1.79.1 Descripción del proceso dinámico del derivado **21**

El espectro de fósforo del compuesto **21** a 20°C (figura 1.43) presenta dos señales anchas que pueden ser consecuencia de un comportamiento dinámico y tienden a observarse como dobles probablemente por un acoplamiento ²J_{P-P}. Por otro lado, el estudio de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P de [(μ-H)Ru₃(CO)₇(μ₃-η², η², η¹-CC'Bu)dppm] a diferentes temperaturas mostró que el grupo C≡C'Bu y el hidruro presentan comportamiento dinámico sobre el triángulo metálico²⁸ por lo que se llevó a cabo un seguimiento a diferentes temperaturas



al derivado **21** para determinar si presenta el mismo comportamiento, estos espectros se muestran en la figura 1.45.

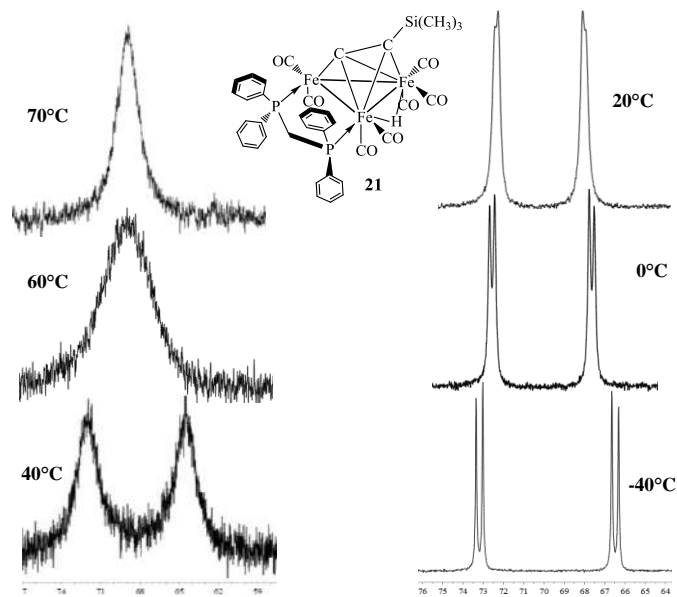


Figura 1.45: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **21** de 70 a -40°C en tolueno d_8 Jeol 500 MHz.

En los espectros de la figura 1.45 se observa que las señales se afinan al disminuir la temperatura 20 a -40°C . Temperaturas menores no tienen efecto en la forma ni en la intensidad de estas señales, por lo que se deduce que el equilibrio dinámico de la molécula se detiene a -40°C . A esta temperatura se observan dos señales finas con un patrón AB con $^2J_{\text{P-P}}$: 64.5 Hz y $\Delta\nu$ de 1290 Hz. En el espectro a 40°C las señales se observan más anchas que a 20°C , y a 70°C se vuelven equivalentes observándose una sola señal. La equivalencia de los átomos de fósforo a 70°C indica que el grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ rota sobre el triángulo metálico como se muestra en el esquema 1.42. En este intervalo de temperaturas se observó que las señales coalescen a 60°C .

En el espectro de RMN de ^{13}C a 20°C se observaron señales anchas para los carbonilos y para algunos carbonos de los grupos fenilo, lo que indica la presencia de un proceso que dinámico que afecta a estos grupos. El espectro en la zona carbonílica a -40°C muestra siete señales, una señal para cada grupo CO (figura 1.46), por lo que se infiere que la molécula se encuentra en un régimen de intercambio lento. De estas siete señales, cuatro se observan como dobles por el acoplamiento $^2J_{\text{C-P}}$, lo que indica que estas señales corresponden a los carbonilos de los metales Fe1 y Fe2 que están enlazados a la dppm. La



señal del C α se muestra como un doble de dobles por el acoplamiento con los átomos de fósforo.

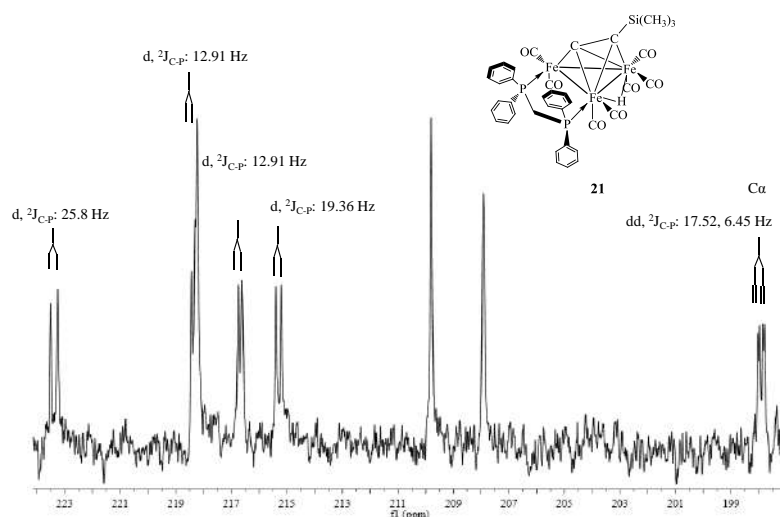


Figura 1.46: Espectro de RMN ^{13}C de **21** a -40°C en el intervalo de 195 a 225 ppm en tolueno d_8 . Jeol 400 MHz.

Los espectros de RMN de ^{13}C a diferentes temperaturas se muestran en la figura 1.46. En esta figura se observa que un aumento gradual de la temperatura a partir de -40°C ensancha progresivamente las señales de los carbonilos y colapsan en una señal ancha en 35°C . Durante este proceso se observa que las señales sencillas se afectan más que las señales dobles, indicando que poseen constantes de rapidez diferentes.

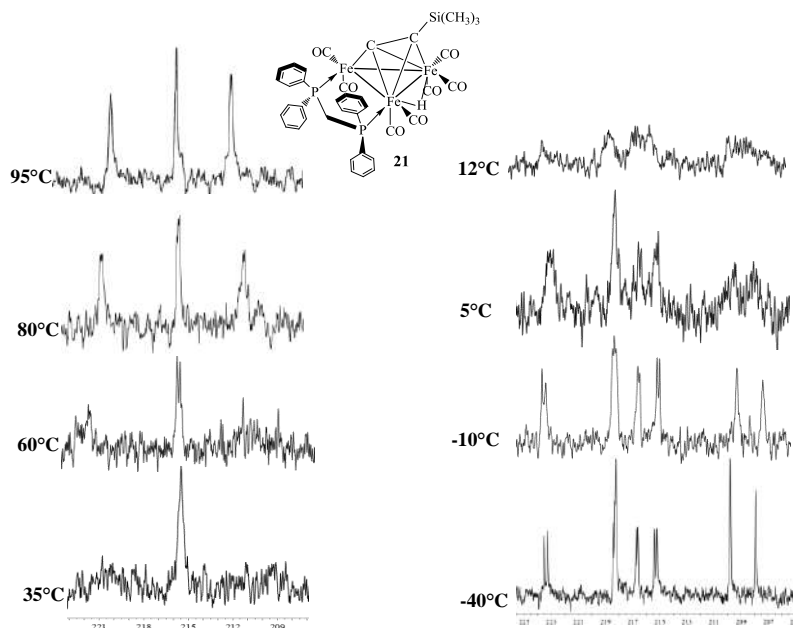
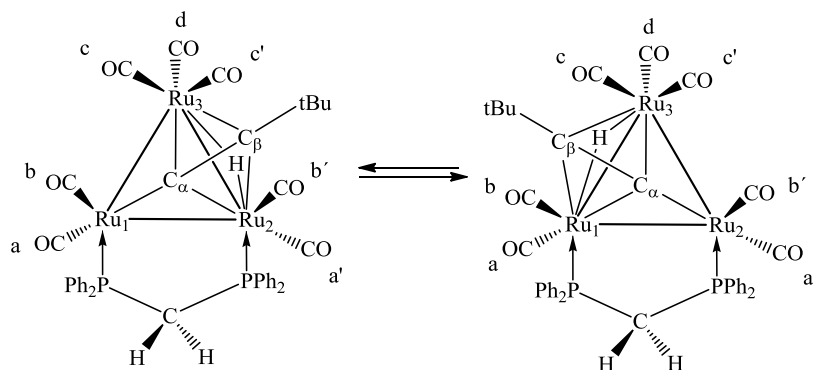


Figura 1.46: Espectros de RMN ^{13}C en la zona carbonílica de **21** -40°C a 95°C en tolueno d_8 . Jeol 400 MHz.

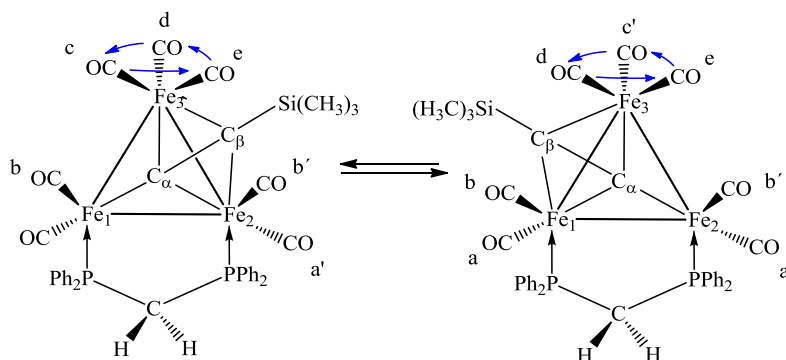


En 60°C se observa que emergen dos señales anchas y estas se afinan a 95°C con una relación de intensidades aproximada de 2/3/2. Se debe notar que aunque el experimento fue colectado a una temperatura donde los átomos de fósforo del dppm son equivalentes, en el espectro de carbono no se observó el patrón de señales 2:2:2:1 que se requiere para que el proceso dinámico de **21** sea análogo al del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})\text{dppm}]$,²⁸ donde la migración del hidruro y del grupo $\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ hace equivalentes a los carbonilos a con a', b con b', c y c'; este proceso se muestra en el esquema 1.41.



Esquema 1.41: Rotación del hidruro y $\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ en $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})\text{dppm}]$ que hace equivalentes a los carbonilos a con a', b con b', c y c'.

Con base en los experimentos de carbono y fósforo de **21**, se propone que este derivado presenta dos procesos dinámicos, los cuales se representan en el esquema 1.42. El primer proceso es la rotación de los grupos CO en el Fe3 y el segundo es la migración del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ en el triángulo metálico. Por un lado, la rotación del acetiluro hace equivalentes a los carbonilos a con a' y b con b', y por otro lado, la rotación de los CO en el Fe3 hace equivalentes a los carbonilos c, d y e.



Esquema 1.42: Procesos dinámicos propuestos en **21**. Migración del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y rotación de los carbonilos en el Fe3.



La constante de rapidez y la energía de activación del comportamiento dinámico del grupo $C\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ obtenidos de la temperatura de coalescencia (60°C , 343K) de ^{31}P son:

$$k_c = \frac{\pi(\Delta\nu^2 + 6J^2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}} = \frac{\pi(1290^2 + 6(65.39)^2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}} = 919 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 4.57Tc \left(9.97 + \log \frac{Tc}{\Delta\nu} \right)$$

$$\Delta G^\ddagger = 4.576(343) \left(9.97 + \log \frac{343}{1290} \right) = 1.47 \times 10^4 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}}$$

$\Delta G^\ddagger = 14.7 \text{ kcal/mol}$.

La energía de este proceso es 0.9 kcal/mol mayor que en el derivado de $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})\text{dppm}]$ (13.8 kcal/mol)²⁸ probablemente por una mayor interacción estérica del grupo $C\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ con los grupos fenilo de la difosfina ya que el triángulo metálico del **21** es más pequeño que en el derivado de rutenio.

Finalmente, el efecto de la temperatura en el espectro de protón también fue examinado, y se observó que la señal del hidruro se mantiene como singulete en el intervalo de temperaturas examinadas (figura A.7), lo que indica que el ángulo entre los grupos P-Fe-H en **21** no permite una interacción entre los espines nucleares de fósforo y el hidruro. Este comportamiento contrasta con los derivados de disustitución de carbonilos con análogos de rutenio donde si se ha observado el acoplamiento $J_{\text{H-P}}$.^{28, 29, 31}

1.7.9.2 Descripción del proceso dinámico del derivado 17

Como era previsible del espectro de RMN de ^{13}C a 20°C , el compuesto **17** presenta un comportamiento dinámico que fue estudiado por una serie de espectros de ^{13}C a diferentes temperaturas mostrados en la figura 1.47.

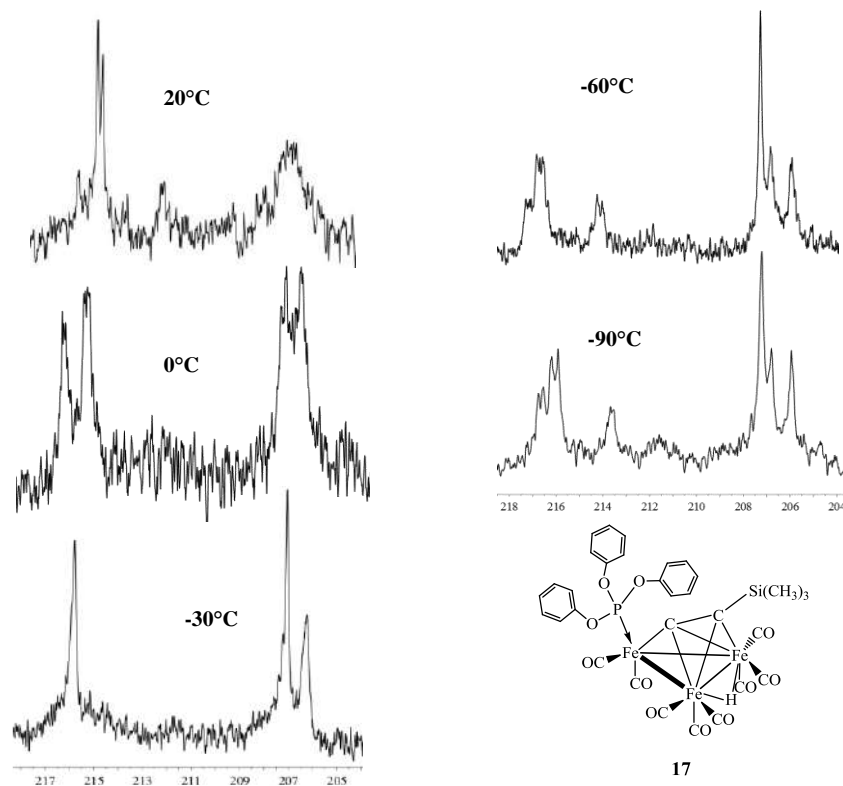
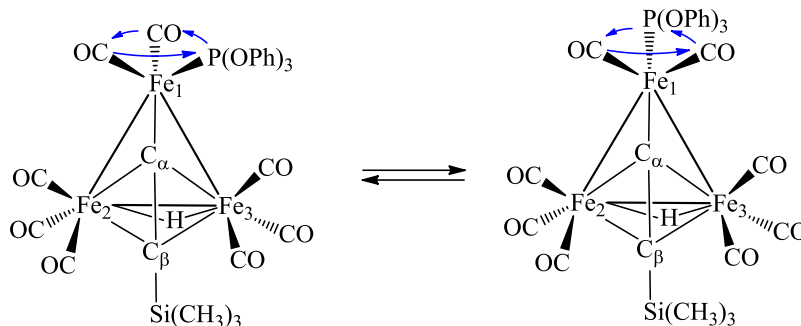


Figura 1.47: Espectros de RMN ^{13}C de **17** en CD_2Cl_2 de 20 a -90°C . Jeol 400 MHz.

En los espectros a diferentes temperaturas de **17** se observa la decoalescencia de varias señales conforme disminuye la temperatura. La señal ancha en 206.5 ppm a 20°C incrementa su intensidad y se divide en tres señales a -90°C . Por otra parte, la señal en 215.6 ppm incrementa su intensidad a 0°C y a -30°C se fusiona con la señal en 214.4 ppm. Si se disminuye la temperatura hasta -90°C , la señal simple se divide en dos señales dobles. En el espectro a -90°C se pueden distinguir seis señales y no ocho de acuerdo a la a su estructura cristalina y a su espectroscopía; además, algunas señales aún son anchas, lo que indica que es necesario ir a menor temperatura para alcanzar el régimen de intercambio lento del equilibrio dinámico y realizar un análisis de las señales. Asimismo, algunos de los espectros de **17** a temperatura variable se asemejan con algunos de los estudios de procesos dinámicos realizados para análogos de rutenio^{26, 27, 30} lo que apoya que existe un proceso dinámico similar de los carbonilos y el ligante de fósforo en este derivado de Fe. En el proceso dinámico de **17** se propone que los carbonilos y el fosfito en el Fe1 intercambian de posición por medio de una rotación de tipo torniquete, este proceso se representa en el esquema 1.43.



Esquema 1.43: Proceso dinámico propuesto de los grupos CO y de la fosfina en el derivado **17**.

1.7.9.3 Descripción del proceso dinámico del derivado **18**

El proceso dinámico de **18** es un comportamiento interesante pero complicado y presumiblemente se debe a la naturaleza del ligante, ya que al ser monodentado puede presentar procesos dinámicos independientes en los metales a los que se encuentran coordinados. Para estudiar los procesos dinámicos de **18** se obtuvieron una serie de espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 95 a -70°C .

En los espectros a baja temperatura de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ son mostrados en la figura 1.48, se observa que la señal ancha a 20°C en el espectro de fósforo se vuelve más fina conforme la temperatura disminuye.

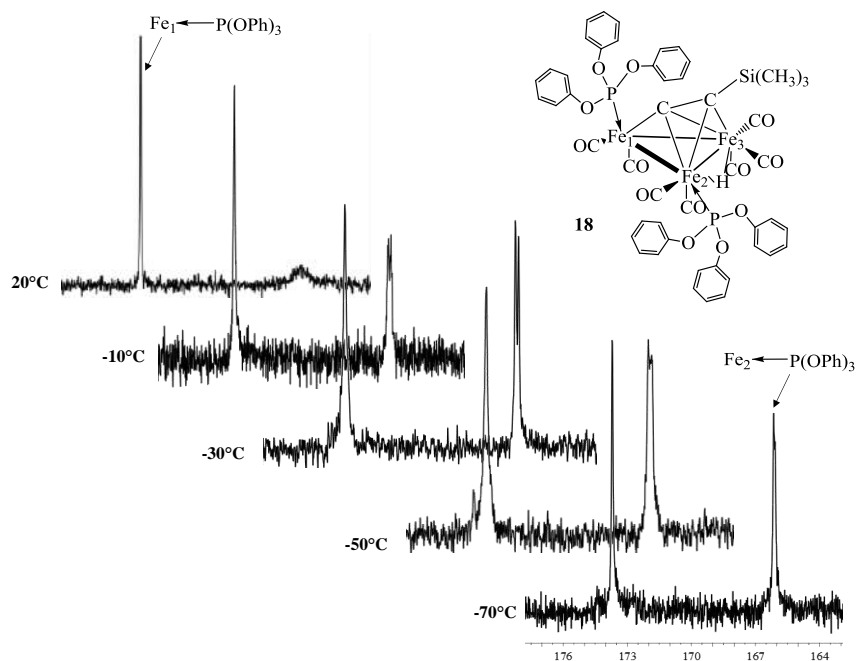


Figura 1.48: Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **18** en el intervalo de 20 a -70°C en CD_2Cl_2 . Jeol 500 MHz.



En el espectro a -30°C la señal que era ancha a temperatura ambiente, se observa como doble con una diferencia de desplazamiento químico de 0.15 ppm (29.7 Hz), mientras que la señal a más alta frecuencia no muestra ningún cambio y se mantiene como señal sencilla. Los espectros a temperaturas menores a -30°C muestran que la señal doble en fósforo se ensancha y disminuye su intensidad, y probablemente es necesario ir a temperaturas menores a este valor para observar otros cambios. Por otro lado, la señal del hidruro no mostró cambios en todo el intervalo de 20 a -70°C , ver figura A.4.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a -30°C se muestran en la figura 1.49. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa que la señal asignada al átomo de fósforo del Fe2 como doble pero el átomo de fósforo no puede estar acoplado al hidruro puente ni al átomo de fósforo del Fe1, lo que sugiere que existen dos átomos de fósforo con ambiente similar en el Fe2. Es posible que el origen de estas señales se deba a un intercambio del fosfito entre las posiciones axial y ecuatorial. Sin embargo, este último proceso, es difícil que se presente ya que en $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$ se encontró que la rotación de los grupos CO en el Ru2 ó Ru3 es el proceso de mayor energía.³⁰ Tomando en cuenta lo anterior la energía de los procesos dinámicos en **18** varía en el siguiente orden $\text{Fe1}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3 < \text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3 < \text{Fe2}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$.

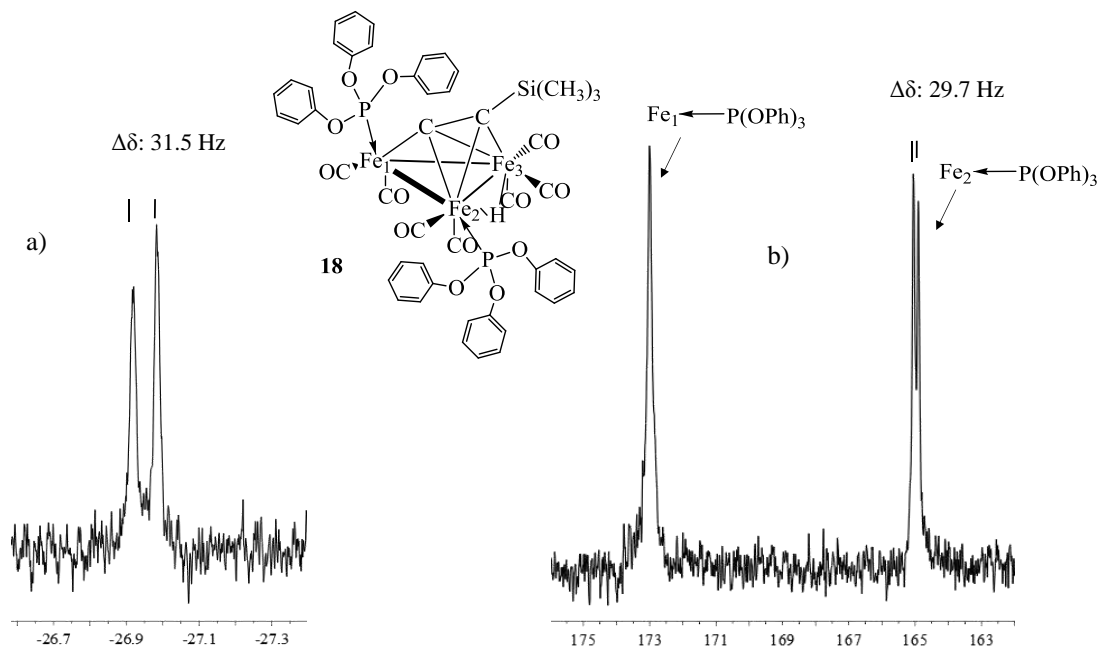
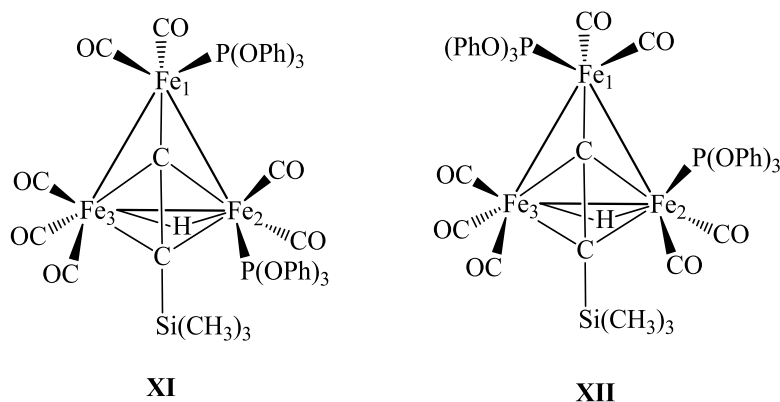


Figura 1.49: a) Espectro de RMN de ^1H en la zona de hidruros y b) espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **18** a -30°C en CD_2Cl_2 . Jeol 500 MHz.

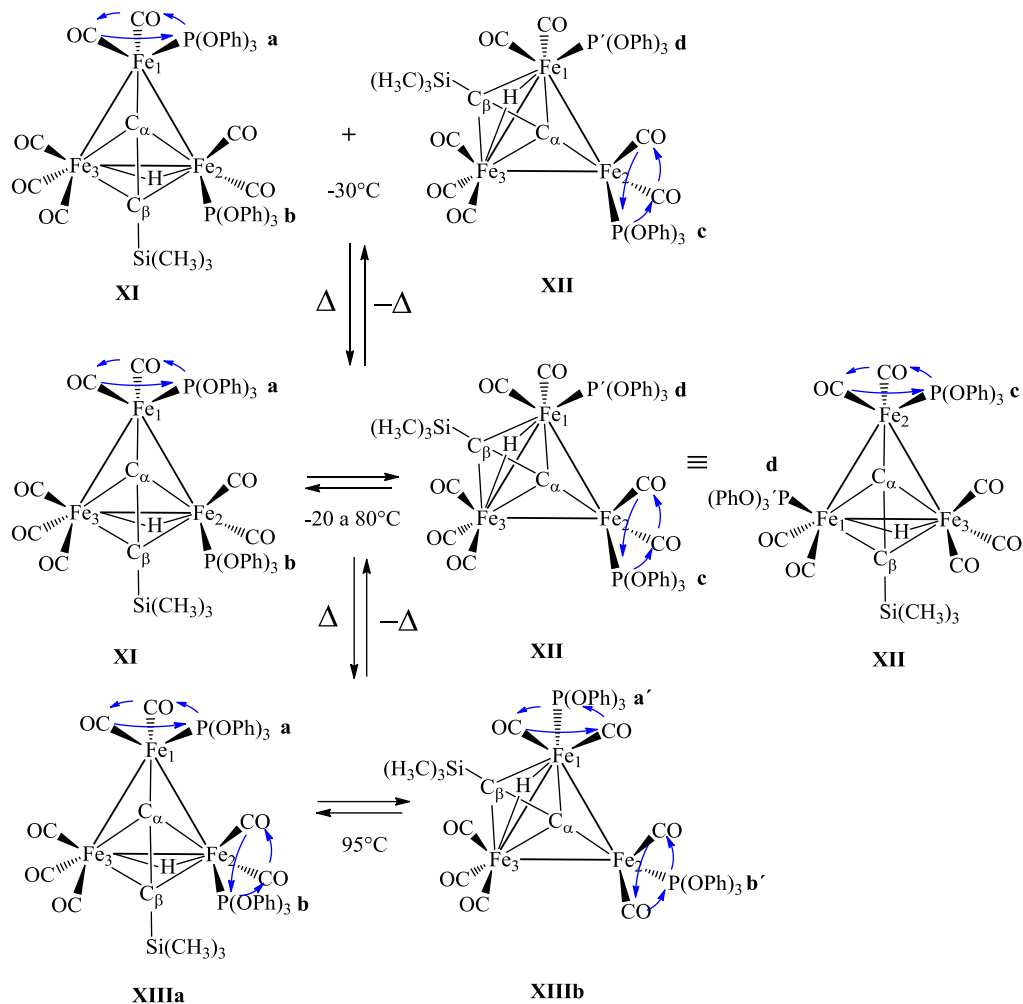


Las señales de **18** pueden consistir de dos isómeros donde el átomo de fósforo del Fe2 está coordinado en dos sitios diferentes del metal, como se muestra en la propuesta tentativa de los isómeros **XI** y **XII** en el esquema 1.44. La aseveración previa requiere que el hidruro no presente acoplamiento con átomo de fósforo en el Fe2; es decir, la señal aparentemente como doble del hidruro consistiría en realidad de dos señales independientes. Aunque este suceso es difícil que se presente, no es imposible ya que en **21**, el hidruro se mantiene como singulete y no se observó acoplamiento con el átomo de fósforo.



Esquema 1.44: Representación de dos posibles isómeros de **18** con el grupo $P(OPh)_3$ del Fe2 en ambiente químico distinto.

Los isómeros **XI** y **XII** pueden interconvertirse por migración del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ y del hidruro sobre el triángulo metálico y estrictamente se deberían observar cuatro señales de fósforo para esta mezcla cuando la migración del $C\equiv CSi(CH_3)_3$ entra al régimen de intercambio lento. En el esquema 1.45 se representan los procesos dinámicos del derivado **18** en función de la temperatura.



Esquema 1.45: Representación de las estructuras de los isómeros de **18** en solución. **XI** y **XII** isómeros mayoritarios de -30 a 80 °C. **XIIIa** y **XIIIb** isómeros a 95°C.

De acuerdo al esquema 1.45, cuando la migración del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ es detenida a $-30^\circ C$, se obtienen cuatro tipos de fosfito: **a**, **b**, **c** y **d**. En esta etapa se observan las tres señales de la figura 1.49. En esta figura, la señal en 171.9 ppm debe corresponder a los fosfitos de **a** y **c** que son magnéticamente equivalentes debido a que su proceso dinámico está activo, y porque es un proceso de menor energía que el de la migración del grupo del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$, mientras que las señales en 165.05 ppm y 164.9 ppm deben corresponder a los fosfitos **b** y **d** donde el proceso dinámico es de mayor energía que la migración del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ y de los fosfitos **a** y **c**, por lo tanto, no presentan un proceso dinámico y serán diferentes en el espectro de fósforo.



A temperatura ambiente están presentes dos procesos dinámicos: la migración del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ y la rotación de los grupos CO y del fosfito en el Fe1. Estos dos procesos hacen que los desplazamientos químicos de los fosfitos **a** con **c**, y **b** con **d** se promedien. En el caso de los grupos unidos al Fe1, el proceso es rápido y se observa la señal fina mientras que la rapidez de la migración del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ está cercano a la frecuencia de observación del experimento y se observa como una señal ancha.

Por otro lado, los espectros a temperaturas mayores a $20^\circ C$ muestran cambios en las señales de fósforo y protón a partir de $60^\circ C$. En el espectro de fósforo la señal que es fina a $20^\circ C$ se ensancha gradualmente y la señal ancha no presenta un cambio apreciable. A $80^\circ C$ las señales de fósforo son muy anchas pero no coalescen, mientras que la señal del hidruro se tiende a observar como una señal doble de dobles. Esto indica que el proceso dinámico está cercano al límite de la frecuencia de observación del experimento y presumiblemente se modifica el ángulo de torsión P-Fe-H, pues se observa un desdoblamiento de la señal. La multiplicidad de la señal doble de dobles es observada debido a que los átomos de fósforo son diferentes por tener una diferente orientación relativa entre sí, ver figura 1.50.

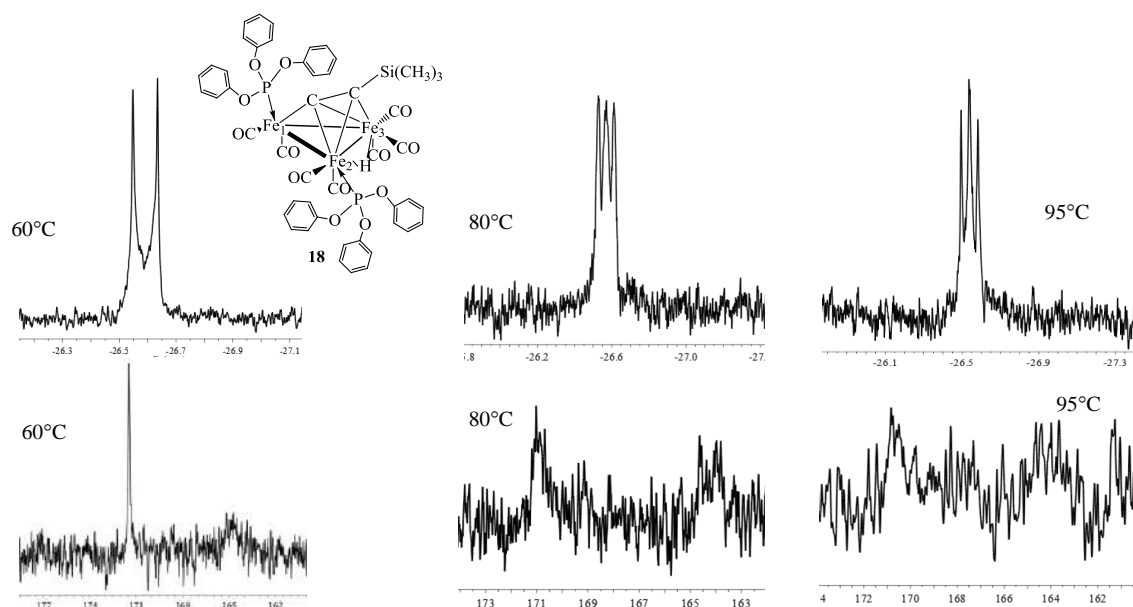


Figura 1.50: Espectros RMN de 1H en la zona de hidruros (superior) y $^{31}P\{^1H\}$ (inferior) a $95^\circ C$ del compuesto **18** en tolueno d_8 . Jeol 400 MHz.



También en la figura 1.50 es difícil apreciar señales en el espectro de fósforo a 95 °C debido a que son muy anchas pero la señal del hidruro se tiende a observar como una señal triple. La señal triple del hidruro indica que los fosfitos son equivalentes, y para que los fosfitos sean equivalentes deben ocurrir tres procesos dinámicos de forma simultánea, 1) rotación de tipo torniquete en el Fe1, 2) migración del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ y 3) rotación de torniquete en el Fe2.

Estos procesos hacen que los fosfitos **a** y **b** en **XIIIa** ó **a'** y **b'** en **XIIIb** sean indistinguibles (esquema 1.45) y en el espectro de fósforo se observará una señal, mientras que el hidruro se mostraría como una señal triple. Desafortunadamente, no fue posible observar los espectros a temperaturas mayores a 95°C donde se esperaría que la señal del hidruro se observe como triplete y en el espectro de fósforo se observe una señal fina.

Finalmente, el análisis del efecto de la temperatura de los espectros de protón muestra que la señal no se afecta a temperaturas entre de 20°C y -70°C pero sí a temperaturas mayores a 60°C. Tomando en cuenta que es posible que no se observe el acoplamiento J_{H-P} , como en **21**, esto sugiere que a temperaturas menores a 20°C las señales del hidruro son de dos isómeros donde no se observa el acoplamiento J_{H-P} . En contraste, a temperaturas mayores de 60°C, la señal tiende a cambiar su forma conforme aumenta la temperatura; probablemente, el ángulo de torsión H-Fe-P se modifica de tal manera que permite observar un acoplamiento.

1.7.10 Caracterización espectroscópica del compuesto **22**

El espectro de masas TOF-ESI en modo positivo de **22** presenta un pico con m/z de 1089.1356 una con un patrón isotópico consistente con el derivado dinuclear caracterizado por rayos X. En modo negativo se identificó que el anión es $[Fe_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]^-$.

El espectro de RMN 1H se muestra en la figura 1.51. En la zona aromática se observan las señales de los hidrógenos de los fenilos, y entre 3 y 4 ppm se presentan dos señales para los hidrógenos de los grupos CH_2 lo que indica dos tipos de hidrógenos metilénicos en la molécula.

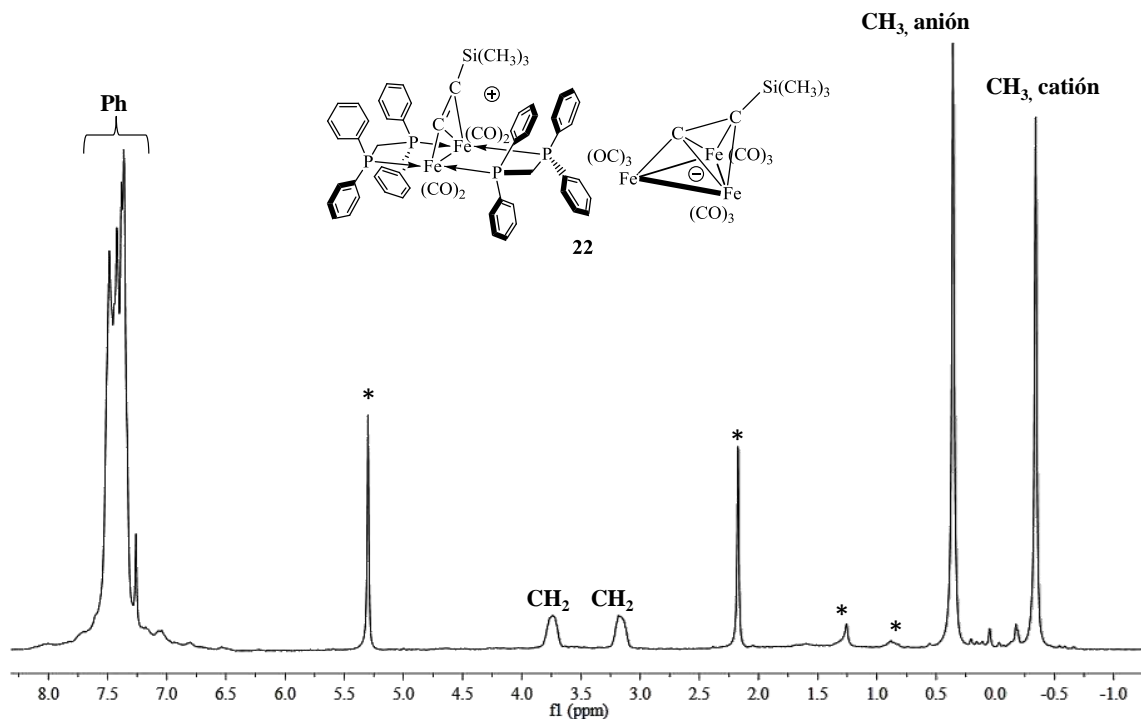


Figura 1.51: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **22** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.* señal de disolventes residuales.

También se muestran las señales para los hidrógenos de los grupos $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ del anión y el catión; pero la señal de los hidrógenos del catión aparecen a más baja frecuencia que la señal del anión (-0.34 vs 0.35 ppm). Esto indica que los hidrógenos de los metilos del catión presenta un fenómeno de apantallamiento aunque el compuesto contenga una carga formal positiva. En el experimento de RMN NOESY de la figura A.8 mostró que existe una correlación de los grupos CH_3 con los hidrógenos de los de los grupos fenilo y esto puede ser la causa del efecto de protección sobre los hidrógenos de los grupos metilo.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente presentó una señal fina. Para este compuesto se esperan dos señales en el espectro de fósforo debido a que los átomos de fósforo coordinados al Fe enlazado η^1 al $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ son diferentes a los fósforos coordinados al Fe enlazado η^2 al $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. En algunos compuestos dinucleares con ligantes fósforo y tiolatos puente se ha observado que el grupo $\text{C}\equiv\text{CR}$ cambia de modo coordinación $\mu\text{-}\eta^2, \eta^1$ entre los dos metales pasando por un modo de coordinación $\mu\text{-}\eta^1$.^{87, 88, 90} Este último comportamiento podría causar la equivalencia de los cuatro átomos de fósforo a temperatura ambiente y por lo tanto, que se observe una señal en el espectro del compuesto **22**.



Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas se muestran en la figura 1.52. En estos espectros se observa un ensanchamiento gradual de la señal conforme se disminuye la temperatura, y en -50°C el comportamiento dinámico entra al régimen de intercambio lento donde es posible observar dos señales. En el espectro a -80°C , la menor temperatura del experimento, se observan dos señales con un $\Delta\nu = 146.4$ Hz. La temperatura de coalescencia de las señales fue de -40°C , (233 K).

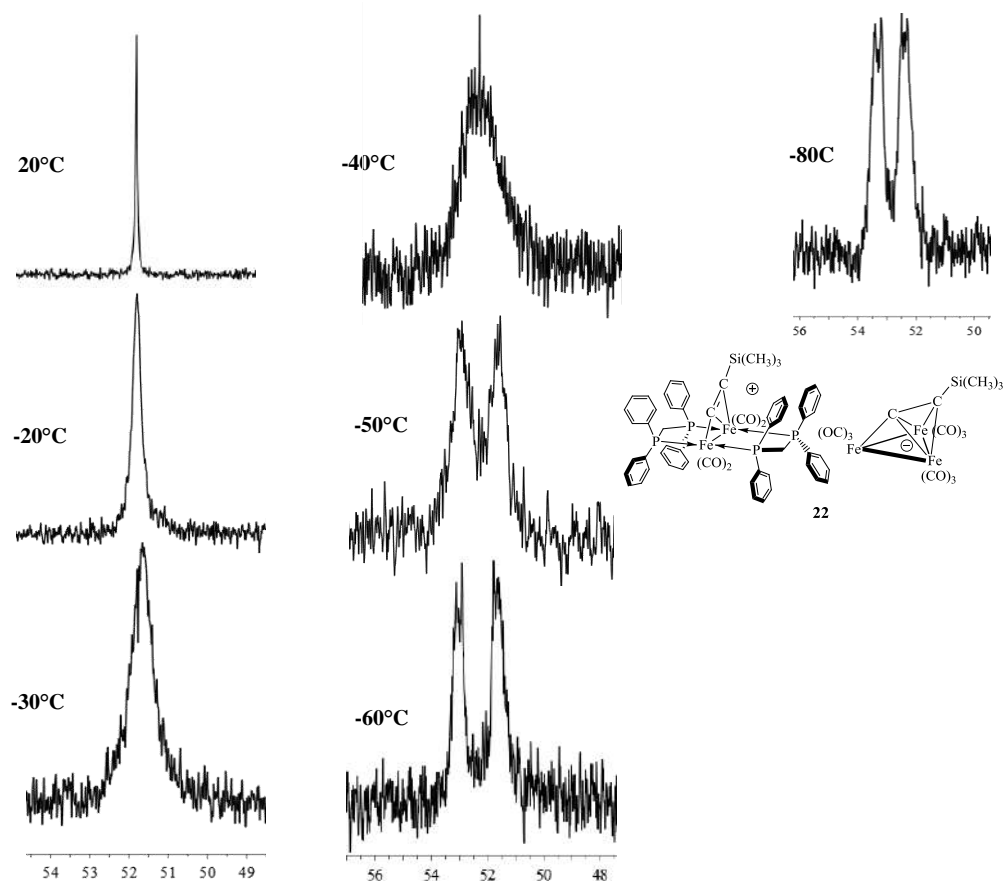


Figura 1.52: Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 25 a -80°C del compuesto **22** en CD_2Cl_2 . Jeol 400 MHz.

Con los datos de temperatura de coalescencia y $\Delta\nu$ se calculó la constante de rapidez de este fenómeno en 359.53 s^{-1} con una energía de activación⁹¹ $\Delta G^\ddagger = 10.83$ kcal/mol. Esta ΔG^\ddagger es del mismo orden observado para derivados $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCR})(\mu\text{-PPh}_2)]$ (R= Ph, *i*-Pr, *t*Bu).^{87 90} En la sección 1.7.12 se analizará y explicará el comportamiento dinámico del catión de **22**.

$$k_c = \frac{\pi(\Delta\nu^2 + 6J^2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}} = \frac{\pi(146.4^2 + 6(32.25)^2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}} = 370\text{ s}^{-1}$$



$$\Delta G^\ddagger = 4.57Tc \left(9.97 + \log \frac{Tc}{\Delta v} \right)$$

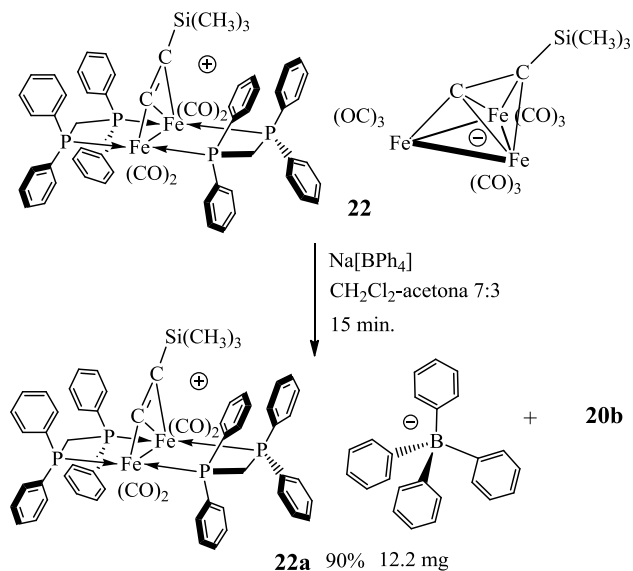
$$\Delta G^\ddagger = 4.576(233) \left(9.97 + \log \frac{233}{146.4} \right) = 1.08 \times 10^4 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^\ddagger = 10.8 \text{ kcal/mol}$$

Por otro lado, en el espectro de RMN ^{13}C de **22** se observan las señales para el anión y el catión, ver figura A.9. Las señales del anión fueron asignadas en base a las señales observadas del compuesto **12** y no muestran un cambio apreciable en su forma y desplazamiento. Las señales de los carbonilos y del C α tienden a observarse como multipletes pero son anchas. En este caso, en el régimen de intercambio rápido del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$, el C α se debe acoplar con cuatro átomos de fósforo generando una señal quintuple sin embargo no es clara la multiplicidad de esta señal.

1.7.11 Análisis estructural del compuesto 22a

Los cristales del compuesto **22** no fueron adecuados para el análisis por difracción de rayos X por lo que intercambió su anión por $[\text{BPh}_4]^-$ (esquema 1.46). El nuevo par iónico cristaliza (**22a**) de una solución de CHCl_3 pero sus cristales se degradan rápidamente a temperatura ambiente y se tuvieron que seleccionar y coleccionar a -100°C .



Esquema 1.46: Reacción de intercambio iónico de **22** con $\text{Na}[\text{BPh}_4]$.



El compuesto **22a** cristalizó en el sistema triclinico *P*-1 de una solución de CHCl₃. Un hecho que llama la atención es que aunque el compuesto es estable, el cristal no lo es, porque pierde moléculas de disolvente tan pronto el cristal es extraído de la solución. Este comportamiento es atribuido a que la unidad asimétrica contiene siete moléculas de CHCl₃ (figura 1.53).

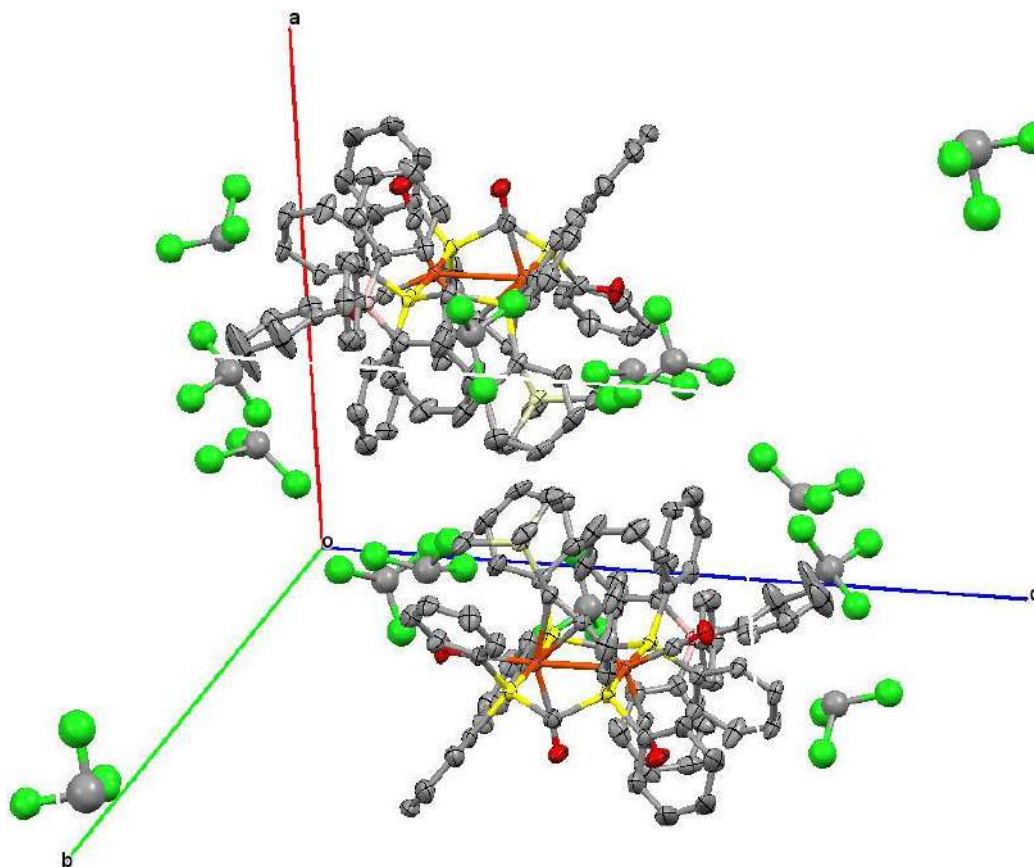


Figura 1.53: Celda unitaria del compuesto **22a** por difracción de rayos X.

La figura 1.54 muestra la estructura molecular del catión de este compuesto, y es la equivalente a la del compuesto **19**. Consiste de un derivado dinuclear de hierro con el grupo C≡CSi(CH₃)₃ enlazado a los metales de manera μ - η^2 , η^1 con dos carbonilos metálicos terminales enlazados a cada metal. Este modo de coordinación del acetiluro ha sido observado previamente en complejos dinucleares que contienen un ligante fosforo o tiolato puente entre los dos metales.^{86, 87, 89} Los átomos de fósforo de las difosfinas se enlazan de forma puente entre los metales en posición *trans* con respecto a la otra dppm. El compuesto **22** también puede aislarse como una sal de [FeCl₄]⁻ y su estructura será discutida en la sección 1.7.16.

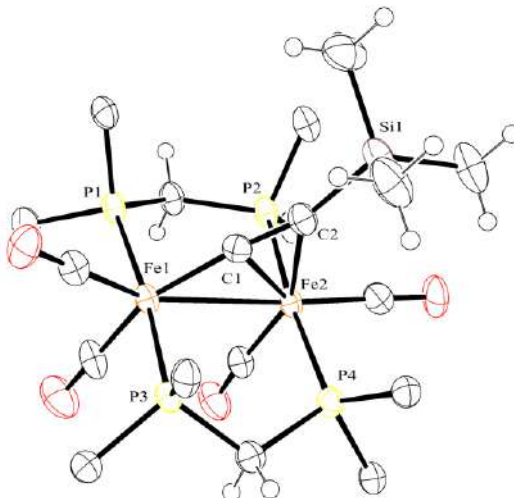


Figura 1.54: Estructura de **22a** por difracción de rayos X. Las moléculas de CHCl_3 , el anión $[\text{BPh}_4]$ y los carbonos *orto*, *meta* y *para* de la *dppm* son omitidos para mayor claridad.

1.7.12 Caracterización espectroscópica del compuesto **22a**

El espectro infrarrojo en solución de CHCl_3 del derivado **22a** se muestra en la figura 1.55. En este espectro se observan bandas en la zona de carbonilos terminales en 2053 (d) 2017(f), 1985(f), 1969 (f), 1960(s), 1931(h), 1913(h) cm^{-1} y en la zona de carbonilos coordinados de forma $\mu\text{-CO}$ en 1857(d) y 1835(d) cm^{-1} . Asimismo, el espectro de **22a** en KBr muestra bandas de carbonilos terminales y carbonilos puente figura A.10. Dado que en la estructura por difracción de rayos X sólo se observan ligantes CO enlazados de forma terminal, se infiere que los carbonilos de **22a** presentan un comportamiento dinámico terminal-puente tanto en solución como en estado sólido a temperatura ambiente.

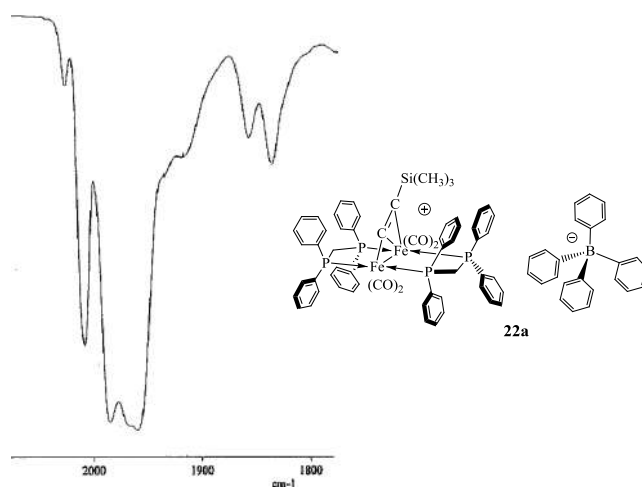
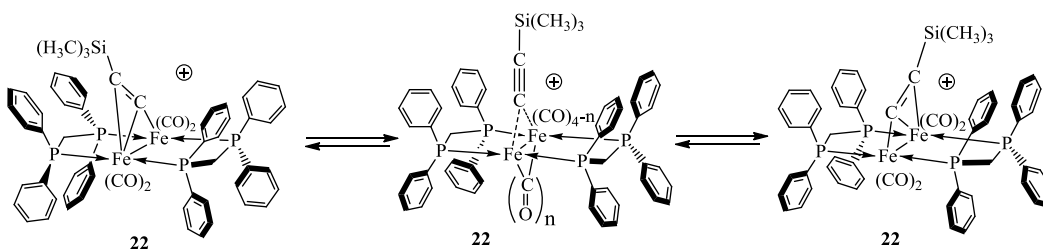


Figura 1.55: Espectro infrarrojo en la zona carbonílica de **22a** en CHCl_3 .



Con base en los espectros de fósforo e infrarrojo y la estructura de rayos X, se propone que el catión de **22** presenta dos procesos dinámicos de forma simultánea. Uno de ellos es el cambio de coordinación del acetiluro de $\mu\text{-}\eta^2, \eta^1 \rightarrow \mu\text{-}\eta^1 \rightarrow \mu\text{-}\eta^2, \eta^1$ y en el segundo “n” carbonilos metálicos cambian de posición de terminal a puente. El primer proceso ha sido observado en compuestos del tipo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCR})(\mu\text{-PR}_2)]$ (R= Ph)^{87, 90} pero **22** ó **22a** serían los primeros ejemplos en compuestos dinucleares de hierro donde los carbonilos están cambiando de modo de coordinación (terminal-puente) de forma simultánea con el grupo $\text{C}\equiv\text{CR}$ como se muestra en el esquema 1.47.



Esquema 1.47: Representación del proceso dinámico del modo de coordinación del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y de los carbonilos del catión de **22**.

Una sección del espectro de RMN ^{13}C de **22a** se muestra en la figura 1.56. Los carbonilos generan dos señales que indican que existen dos tipos de grupos CO en la molécula. La señal del $\text{C}\alpha$ se muestra como quintuplete ($^2J_{\text{C-P}}$: 14.6 Hz) por el acoplamiento de este carbono con los cuatro átomos de fósforo de las difosfinas que son equivalentes a 20°C debido al equilibrio dinámico del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ mostrado en el esquema 1.47.

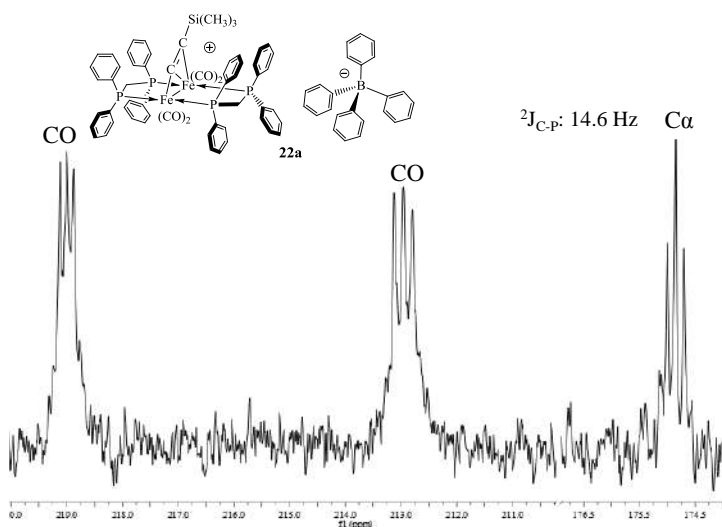


Figura 1.56: Señales de los grupos CO y $\text{C}\alpha$ del compuesto **22a** en RMN de ^{13}C en CDCl_3 . Jeol 400 MHz.



Un hecho que llama la atención es que la señal del C α en **22a** se desplaza 33.5 ppm a alta frecuencia que el observado para este carbono en el derivado [Fe₂(CO)₆{ μ - η^2 , η^1 -CCSi(CH₃)₃}(μ -S^tBu)] (141.35 ppm).⁸⁰ Tal efecto puede ser explicado por la naturaleza iónica del complejo y la ausencia del heteroátomo en el catión de **22a**.

1.7.13 Caracterización espectroscópica del compuesto **23a**

La espectrometría de masas de **23** en modo negativo muestra que el anión es [Fe₃(CO)₉{ μ_3 - η^2 , η^2 , η^1 -CCSi(CH₃)₃}]⁻. El espectro en modo positivo de **23** o **23a** muestra un pico con una relación *m/z* de 1201.0599 uma y un patrón isotópico calculado para la fórmula C₆₁H₅₃O₆P₄SiFe₃. Esta fórmula es consistente con un cúmulo trinuclear con seis carbonilos metálicos que contiene al fragmento C \equiv CSi(CH₃)₃ y dos difosfinas.

El análisis de RMN multinuclear y espectroscopía infrarroja se realizó para este cúmulo con el contraión [BPh₄]⁻ debido a que se observó en los espectros de **23** la presencia de impurezas que dificultan el análisis y la interpretación de resultados. Estas impurezas son eliminadas por CCF ya que tienen un R.F. diferente al de **23a** cuando se usa el contraión de boro.

El espectro infrarrojo de **23a** mostró bandas para carbonilos terminales en 2020(m), 1988(f), 1956 (m), 1940(h) y una banda en la zona de carbonilos coordinados de forma puente en 1850 (d). A diferencia de **20a**, es más notorio el corrimiento de las bandas a frecuencias más bajas posiblemente por la coordinación de cuatro grupos donadores en el cúmulo.

El espectro de RMN ¹H del derivado **23a** se muestra en la figura 1.57. Entre 3 y 5 ppm se observan cuatro señales, una señal para cada hidrógeno de los grupos CH₂, lo que indica que estos átomos de hidrógeno son diatereotópicos y se observan como señales dobles de triples con acoplamientos ²J_{H-H} y ²J_{H-P}. La señal para los metilos se desplaza 1 ppm a más baja frecuencia que **4**, y denota un grado de protección mayor de los enlaces π de los fenilos sobre los hidrógenos del grupo Si(CH₃)₃ que en los compuestos **21** y **22**.

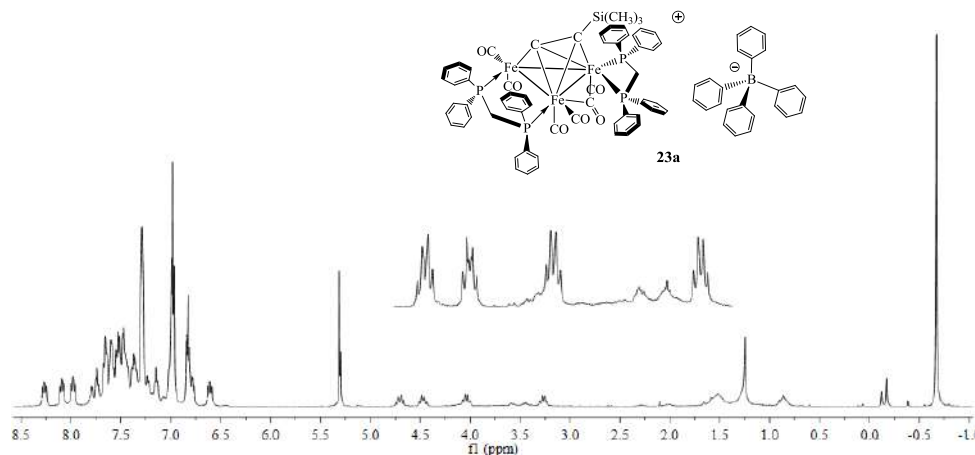


Figura 1.57: Espectro de RMN de ^1H de **23a** en CD_2Cl_2 . Jeol 500 MHz.

El espectro de ^{31}P desacoplado de **23a** muestra tres grupos de señales, figura 1.58. El primer grupo (de mayor a menor δ) se muestra como un doble, el segundo como un doble de dobles y el tercer grupo consta de dos señales singuletes y dos dobles con la misma J respectivamente.

La señal en 67.5 ppm se muestra como doble debido a su acoplamiento con la señal de 59.6 ppm y esta última señal se muestra como un doble de dobles por el acoplamiento con la señal de 67.5 ppm y con una de las señales en -2.94 ó -3.93 ppm. La constante de acoplamiento en ambas señales es de 14 Hz.

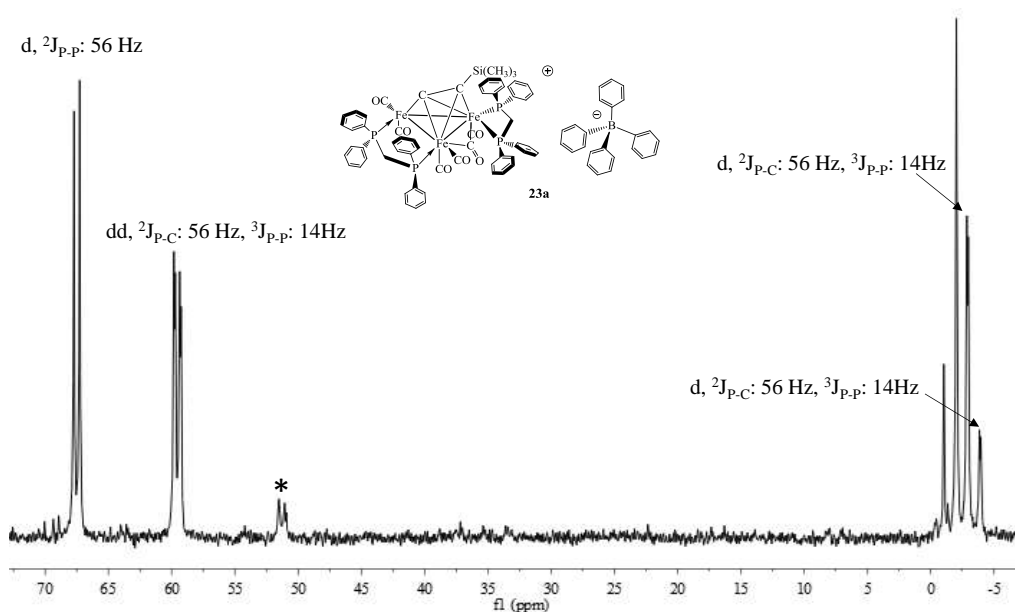


Figura 1.58: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **23a** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz. La señal marcada con * se debe a una impureza.



Debido a que no es posible asignar de forma inequívoca las señales -1 a -4 ppm del espectro de fósforo y las señales de los hidrógenos de los grupos metileno en el espectro de protón se llevaron a cabo desacoplamientos selectivos en el espectro de fósforo y el efecto que tienen sobre el espectro de protón, figura 1.59.

Las señales en 4.04 y 3.26 ppm se convierten de doble de triples a doble de dobles al irradiar cualquiera de las señales en 67.5 ó 59.6 ppm. Cuando se irradia cualquier señal en -2.94 ó -3.93 ppm las señales en 4.71 y 4.47 ppm en protón cambian de doble de triples a dobles debido a que la irradiación en -2.92 afecta también a la señal de -3.93 ppm y viceversa por lo que se dificulta conocer cuál de las dos señales se desacopla.

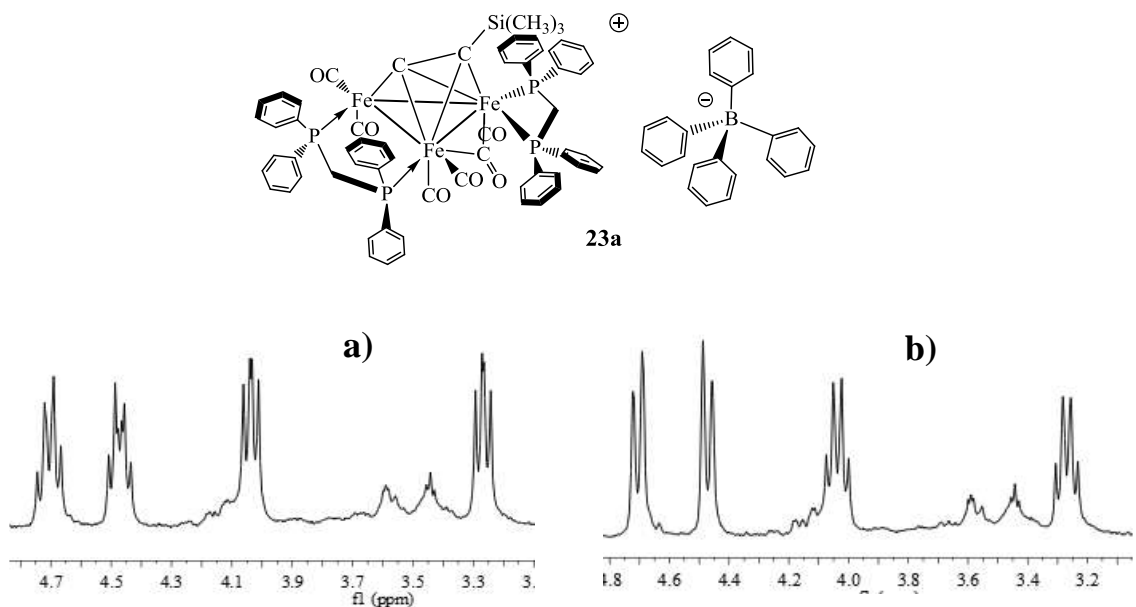


Figura 1.59: Espectros de RMN de ¹H de **23a** en la zona de los metilenos cuando se desacopla selectivamente el espectro de RMN de ³¹P{¹H} en: a) irradiación en 67.5 o 59.6 ppm, b) irradiación en -2.94 y/ó -3.93 ppm. Jeol 500 MHz.

Estos experimentos indican que las señales en 4.04 y 3.26 ppm en protón están acopladas con las señales de 67.5 y 59.6 ppm, y las señales en 4.71 y 4.47 ppm a las señales en -2.94 y/ó -3.93 ppm.

Las señales de fósforo del compuesto **23a** fueron comparadas con la señales a -40°C del compuesto **21** (a esta temperatura la molecula esta en un régimen de intercambio lento y las señales se muestran como dobletes). Esta comparación mostró que existen dos grupos de señales en el espectro de **23a** con $\Delta\delta$ similar a las de **21** (6.58 vs 7.9 ppm) y sugiere que



este par de señales de **23a** tienen un ambiente químico similar al de **21**, por lo tanto, estas señales de **23a** tentativamente pertenecen a una dppm coordinada puente.

Los átomos de fósforo de la otra dppm deben estar en un ambiente químico similar y tentativamente el grupo de señales entre -1 y -4 ppm podrían pertenecer a una dppm quelato. Si observamos este grupo de señales en la figura 1.60, la integral de cada una de ellas muestra que tienen relación entre sí. La señal **a** con **a'** tienen una relación 1:1 y de igual forma **b** con **b'**. Esto muestra la probabilidad de que existan dos difosfinas con un ambiente similar, por ejemplo, dos difosfinas quelato. Entonces el compuesto **23a** consiste de una difosfina puente y una difosfina quelato pero la difosfina quelato puede existir como dos isómeros independientes o en equilibrio.

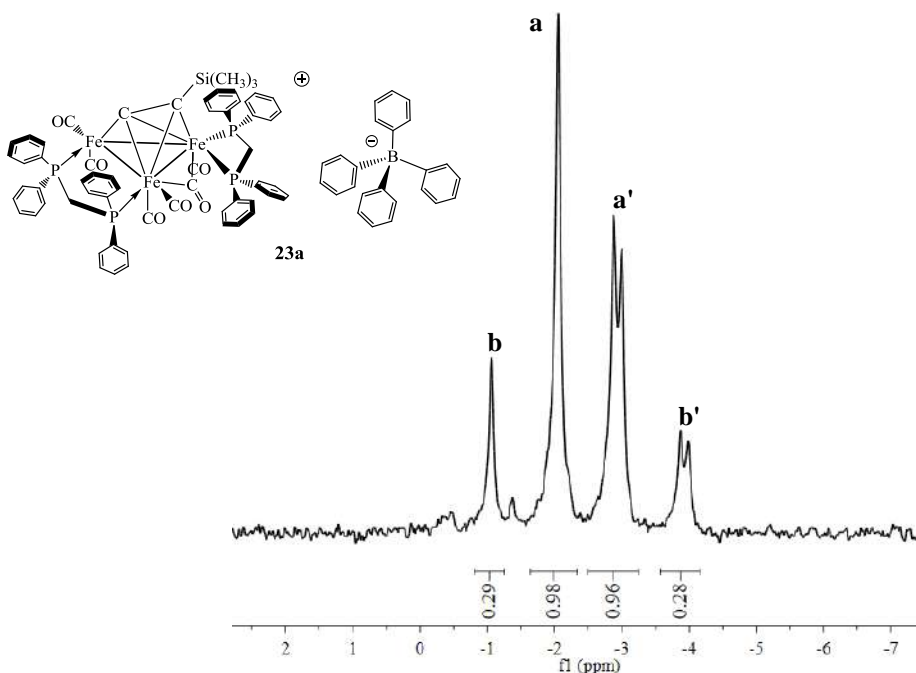


Figura 1.60: Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en la región de -7 a 3 ppm del compuesto **23a** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas menores a 20°C se muestran en la figura 1.61, y se observa efecto sólo en las señales de -1 a -4 ppm. Tal efecto consiste en un decremento de la intensidad de las señales **b** y **b'** mientras que las señales **a** y **a'** incrementan su intensidad hasta -60°C . Temperaturas menores no afectan más las intensidades de las señales lo que indica que el proceso dinámico de **23a** se detiene a -60°C .

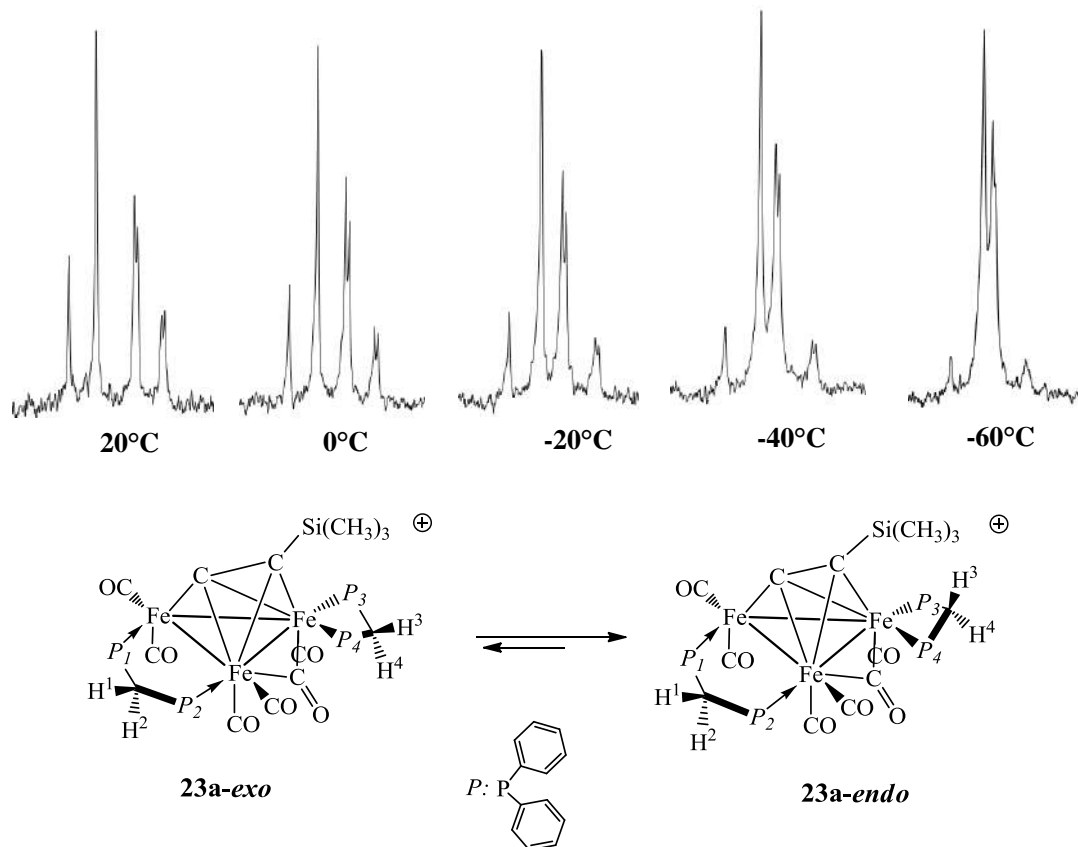


Figura 1.61: Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 0 a -6 ppm de 20 a -60°C en CD_2Cl_2 y equilibrio *endo-exo* de **23a**. Jeol 400 MHz.

El experimento a diferentes temperaturas mostró que **23a** existe en solución como dos especies cuyo grupo CH_2 de la difosfina quelato está en equilibrio en conformación *endo-exo* en una relación 7:3 a 20°C . En ambas, el ángulo de torsión $\text{P}_2\text{-Fe}_2\text{-Fe}_3\text{-P}(3 \text{ ó } 4)$ debe ser muy similar o igual para mostrar la misma constante de acoplamiento ($^3\text{J}_{\text{P-P}} = 14$ Hz). La presencia de dos modos de coordinación, quelato y puente, simultáneamente de dos difosfinas en cúmulo trinucleares no ha sido descrita.

Por otra parte, el espectro de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica de la figura 1.62 muestra siete señales, una para cada CO y una para el C_α . Entre 210 y 222 ppm se observan seis señales, una de estas señales debe pertenecer al C_α , y al igual que en **20a**, no puede ser asignada debido a que la magnitud de su acoplamiento con fósforo es del mismo orden que las constantes de acoplamiento $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ de los carbonilos. En 232.5 ppm se observa una señal con forma similar a una señal del derivado **20a** y tentativamente se asignó al carbonilo puente.

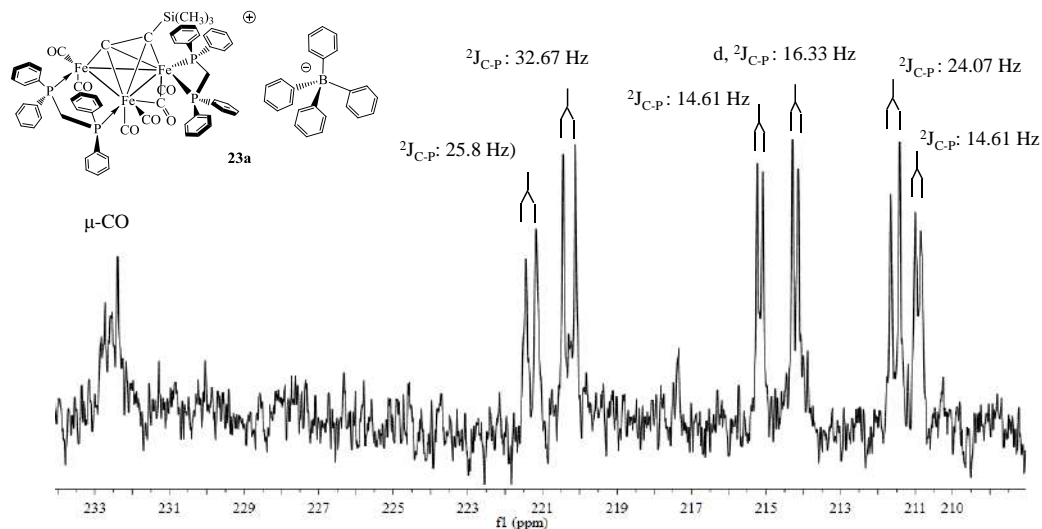


Figura 1.62: Espectro de RMN de ^{13}C de **23a** en CD_2Cl_2 en la región de 208 a 234 ppm. Jeol 400 MHz.

En la zona de los carbonos aromáticos, específicamente de 128 a 135.5 ppm, se observan los carbonos del catión de **23a**, figura A.11. Esta región integra para cuarenta y dos carbonos, lo que indica que este catión contiene ocho grupos fenilo, los cuales son de las dos dppm coordinadas. También, en esta región se observan veinte señales, y son menos de las que se esperan para un cúmulo con una dppm puente y una quelato (treinta y dos señales) ya que cada fenilo sería diferente, lo que sugiere que hay señales de algunos carbonos traslapadas. Los carbonos de los grupos CH_2 y CH_3 aparecen en la zona típica de estos grupos. La señal del $\text{C}\beta$ aparece dentro del intervalo donde se han observado la señal de los $\text{C}\beta'$ s en los compuestos **4**, **12**, **17**, **20** y **21**.

1.7.14 Análisis estructural del compuesto **23a**

El compuesto **23a** cristalizó de una solución de cloroformo:benceno 8:1 en el sistema triclinico con seis moléculas de CHCl_3 y una de benceno en la celda unitaria, ver figura 1.63. Al igual que los cristales de **22a**, sus cristales se degradan al sacarlos de la solución. El catión es derivado de la sustitución de tres carbonilos de **4** con la coordinación de dos moléculas de dppm coordinadas a un cúmulo trinuclear. Una de las moléculas de difosfina se coordina de forma puente sustituyendo dos grupos CO y la segunda se coordina a un solo átomo de Fe formando un quelato. En la sección 1.7.16 será discutido el compuesto **23** como una sal de $[\text{FeCl}_4]^-$ (**23b**).

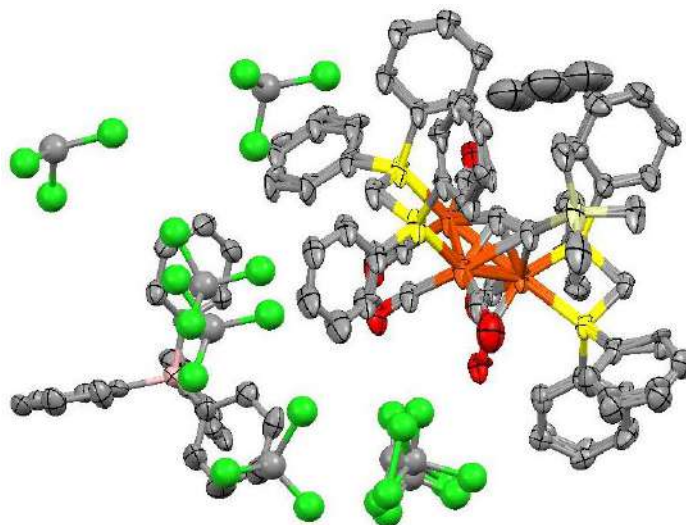
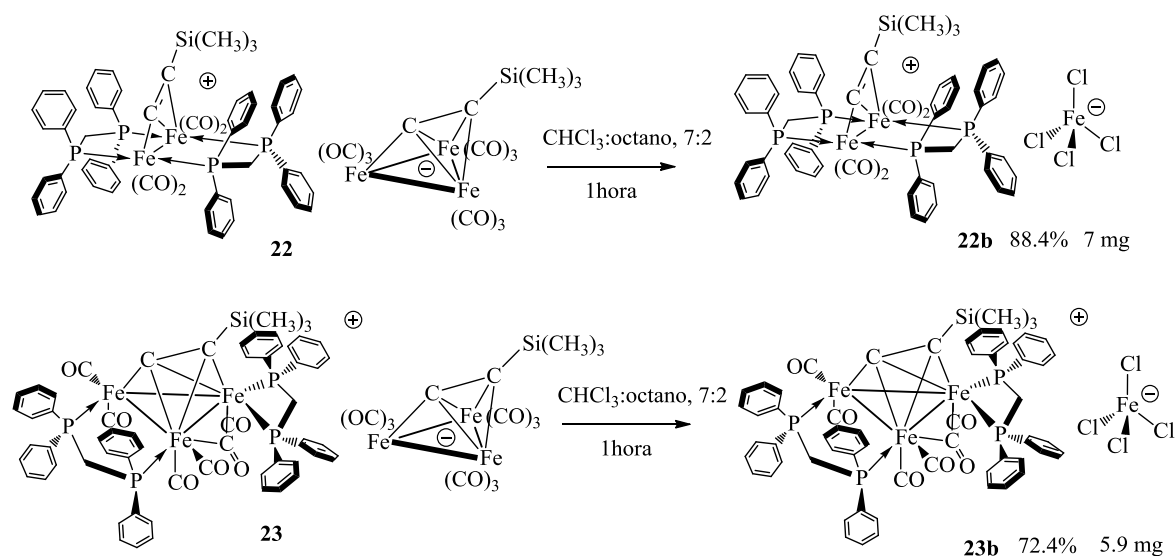


Figura 1.63: Unidad asimétrica del compuesto **23a** por difracción de rayos X. Las moléculas de CHCl_3 son mostradas en un modelo de barras y bolas.

1.7.15 Reacción de termólisis de **22** y **23**

Con el fin de explorar la estabilidad térmica de los compuestos **22** y **23**, estos compuestos se sometieron a termólisis en diferentes disolventes. Cuando **22** o **23** se llevan a reflujo de una mezcla CHCl_3 :octano 7:2, el anión $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]^-$ se fragmenta y los metales se halogenan para generar un nuevo anión $[\text{FeCl}_4]^-$. Este anión produjo una red cristalina más estable y fue posible obtener cristales de los nuevos compuestos: **22b** y **23b**, ver esquema 1.48.



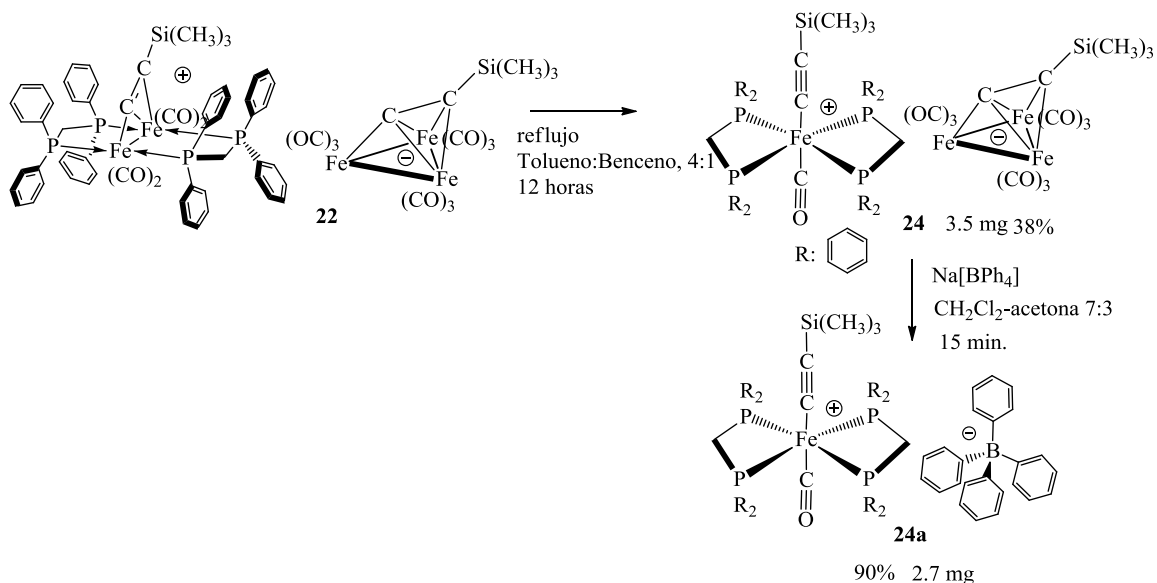
Esquema 1.48: Reacción de halogenación del anión de **22** y **23**.



En vista que el CHCl_3 reacciona con el cúmulo $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]^-$ bajo las condiciones mostradas en el esquema 1.48, se intentó llevar a cabo las reacciones de los compuestos **22** y **23** en reflujo de benceno. En este caso, sólo el compuesto **23** reacciona para dar una serie de productos solubles en hexano y el compuesto mayoritario es insoluble en disolventes polares, por lo que puede ser de naturaleza iónica, sin embargo, este descompone en solución por lo que no se caracterizó.

Cuando **22** se lleva a reflujo de una mezcla benceno:tolueno 1:4 durante doce horas se obtiene el compuesto **24** (esquema 1.49). Este compuesto es formado por la pérdida de un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2$, lo cual sugiere que es necesaria la temperatura de reflujo benceno:tolueno 1:4 para disociar dos enlaces Fe-P, posteriormente se da la salida del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_2$ y la reorganización de la molécula al compuesto mononuclear.

El derivado **24** no pudo cristalizar de forma adecuada para su caracterización por difracción de rayos X y se intercambió su anión por $[\text{BPh}_4]$ para derivar al compuesto **24a**.



Esquema 1.49: Reacción de termólisis del compuesto **22** e intercambio iónico con $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ del derivado **24**.

1.7.16 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos **22b**, **23b** y **24a**

En la figura 1.64 se muestra la estructura determinada por difracción de rayos X del catión de **22b**, y es el mismo que **22a**. Consiste de un derivado dinuclear con dos carbonilos terminales en cada metal, un ligante acetiluro que se coordina al fragmento dinuclear de



forma μ - η^2 , η^1 y dos ligandos dpmm que se coordinan de forma puente y en posición *trans* con respecto a la otra dpmm.

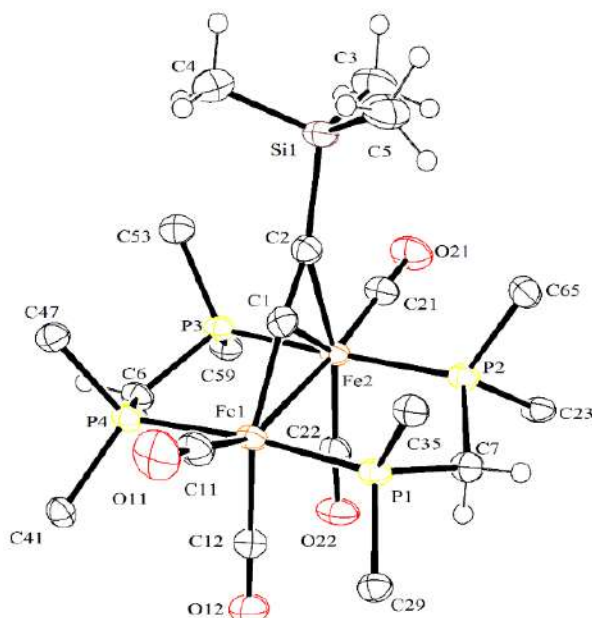


Figura 1.64: Estructura del catión de **22b**. Los carbonos *orto*, *meta* y *para* son omitidos para mayor claridad. Fe(1)-Fe(2) 2.7923(6), Fe(1)-P(1) 2.2368(11), Fe(1)-P(4) 2.2375(11), Fe(2)-P(2) 2.2744(11), Fe(2)-P(3) 2.2764(11), Fe(1)-C(1) 1.897(4), Fe(2)-C(1) 2.091(3), Fe(2)-C(2) 2.298(4), C(1)-C(2) 1.250(5), C(1)-C(2)-Si(1) 154.0(3).

El catión de **22b** contiene dos tipos de átomos de fósforo debido a que un plano de simetría vuelve equivalentes a los átomos de fósforo P(1) y P(4), y P(3) con P(2). Las distancias Fe(1)-P son más cortas que las distancias Fe(2)-P, este comportamiento sigue la tendencia de los compuestos **17**, **18** y **21** donde el enlace Fe-P es más largo cuando el metal está enlazado η^2 al acetiluro que cuando el metal está enlazado η^1 al fragmento orgánico. El enlace Fe-Fe es sustancialmente más largo que en derivados con fosfuro y tiolato puente y el ángulo C-C-Si es más pequeño que en complejos similares con otros sustituyentes en el fragmento acetiluro.^{87, 89}

La figura 1.65 muestra la estructura molecular del compuesto **23b** y confirma lo propuesto por la espectroscopía observada para **23a**; un cúmulo trinuclear con dos dpmm, donde una de las difosfinas está coordinada a un solo átomo de hierro formando un quelato, mientras que la otra está coordinada de forma puente a los átomos de hierro restantes; asimismo, el IR indicaba la presencia de un carbonilo puente.

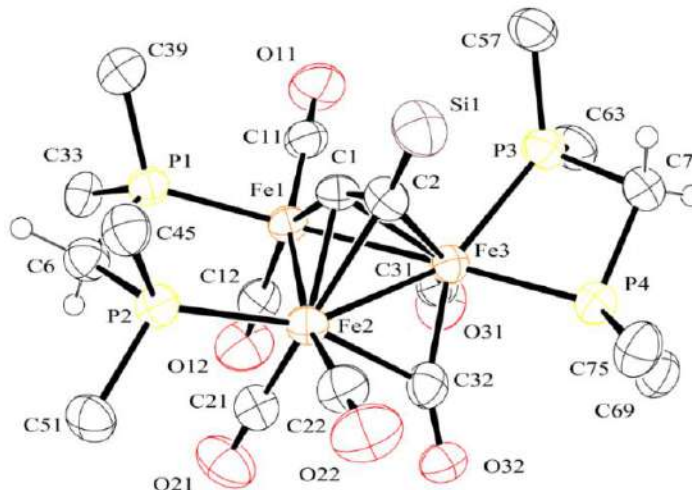


Figura 1.65: Estructura del catión de **23b** determinada por difracción de rayos X. Los grupos CH_3 y los carbonos *orto*, *meta* y *para* son omitidos para mayor claridad. Fe(1)-Fe(2) 2.6266(11), Fe(1)-Fe(3) 2.6577(10), Fe(1)-Fe(2) 2.5570(11), Fe(1)-P(1) 2.1935(16), Fe(2)-P(2) 2.2455(16), Fe(3)-P(3) 2.3157(16), Fe(3)-P(4) 2.2738(16), Fe(1)-C(1) 1.835(5), Fe(2)-C(1) 2.031(5), Fe(3)-C(1) 2.068(5), Fe(2)-C(2) 2.181(5), Fe(3)-C(2) 2.208(6), Fe(2)-C(32) 2.188, Fe(3)-(C32) 1.826 (6), C(1)-C(2) 1.292(7), C(1)-C(2)-Si(1) 142.3(5), P(3)-Fe(3)-P(4) 71.66(6), P(1)-C(6)-P(2) 115.1(3), P(3)-C(7)-P(4) 94.8(3).

En el catión de **23b** se observan parámetros de enlace Fe-P ya observados en la familia de derivados trinucleares con acetiluros **18**, **20a** y **21**. La distancia del metal enlazado η^1 al acetiluro es más corta que la distancia Fe-P de los metales enlazados η^2 al fragmento $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. La tensión causada por el modo de enlace quelato de la difosfina causa que el ángulo P-C-P sea más pequeño que el de la difosfina puente [94.8(3) vs 115.1(3) $^\circ$]. No se observan desviaciones significativas en los parámetros de enlace del acetiluro. Las distancias Fe-Fe siguen el mismo comportamiento que en **21**, el enlace Fe-Fe con la dppm puente es más corto que los otros dos. Al igual que el compuesto **20a**, se observa la presencia que el carbonilo puente asimétrico [Fe(2)-C(32) 2.188 (6) vs Fe(3)-(C32) 1.826 (6) Å].

La estructura del compuesto **24a** consiste de un complejo mononuclear con geometría octaédrica con dos difosfinas quelato ocupando las posiciones ecuatoriales, un grupo CO y un grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ enlazado al metal a través del C α en posición *trans* al carbonilo. Estos dos últimos ligandos ocupan las posiciones axiales, ver figura 1.66.

Las distancias Fe-C y C \equiv C del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y las distancias Fe-P son muy similares a los valores observados previamente.⁹²⁻⁹⁴

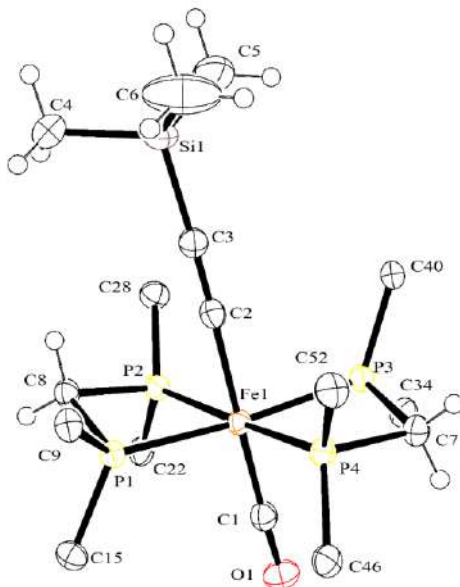


Figura 1.66: Estructura del catión de **24a** determinada por difracción de rayos X. Los grupos CH₃ y los carbonos *orto*, *meta* y *para* son omitidos para mayor claridad. Fe(1)-P(1) 2.2714(6), Fe(1)-P(2) 2.2616(6), Fe(1)-P(3) 2.2664(6), Fe(1)-P(4) 2.2541(6), Fe(1)-C(1) 1.778(2), Fe(1)-C(2) 1.936(2), C(2)-C(3) 1.217(3), C(1)-Fe(1)-C(2) 174.8910, P(1)-Fe(1)-P(2) 73.86(2), P(1)-Fe(1)-P(3) 172.91(2), P(1)-Fe(1)-P(4) 103.83(2), P(3)-Fe(1)-P(4) 74.23(2), C(2)-C(3)-Si(1) 177.2(2).

1.7.17 Caracterización espectroscópica de los compuestos **22b** y **23b**

Los espectros de masas HRMS-TOF en modo positivo muestran una relación m/z C₅₉H₅₃O₄P₄SiFe₂: 1089.1356 una para el compuesto **22b** y de 1201.0606 una para **23b**, consistente con el peso molecular de los cationes [Fe₂(CO)₄{μ-η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂}⁺ y [Fe₃(CO)₅(μ-CO){μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂}⁺ respectivamente; el espectro en modo negativo en ambos compuestos mostró la presencia del anión [FeCl₄]⁻. Los espectros IR de **22b** y **23b** en modo positivo son los mismos que **22a** y **23a**, respectivamente.

En los espectros de RMN de ¹H se observan señales anchas debido a la presencia del anión paramagnético. El espectro de RMN de ³¹P{¹H} de estos compuestos fue más informativo. El derivado **22b** presenta una señal esencialmente con el mismo desplazamiento químico que **22** ó **22a** y en el espectro de **23b** se observan las señales en un intervalo de desplazamientos químicos similar al observado en **23a**, pero son anchas debido al efecto paramagnético del anión [FeCl₄]⁻.

El espectro infrarrojo en la zona de 1900 a 2020 de **24a** se muestra en la figura 1.67. En este espectro se observa una banda en 1969 cm⁻¹ asignada al carbonilo metálico y en 2032 cm⁻¹



una banda para el triple enlace del grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. La espectrometría de masas en modo positivo muestra un pico con una relación m/z de 949.2157 una correspondiente para $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{OSiP}_4\text{Fe}$, el peso fórmula del catión de **24a**.

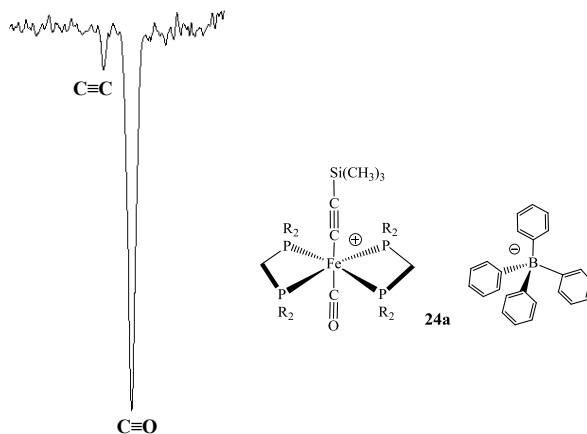


Figura 1.67: Espectro infrarrojo de **24a** en CHCl_3 .

El espectro de RMN de ^1H muestra señales de los hidrógenos de los fenilos entre 6.76-7.46 ppm y en 4.76 y 4.48 ppm se observan señales asignadas a los hidrógenos de los metilenos. Finalmente en -0.33 ppm se observa la señal para los hidrógenos de los metilos. El desplazamiento químico de esta señal denota que sigue habiendo el efecto de protección de los enlaces π de los grupos fenilo sobre los hidrógenos de los metilos como en **22** y **23**.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observó una señal simple. Las características del espectro de protón y fósforo son congruentes con una geometría octaédrica del catión donde las difosfinas se encuentran en la posición ecuatorial.

1.7.18 Estudio electroquímico de los compuestos **4**, **17** y **18**

La naturaleza de los productos de la reacción con aminas y fosfinas sugiere que el hidruro de **4** se puede comportar como protón ó hidruro. Debido a que es difícil hacer seguimientos de la reacción de **4** con fosfinas por espectroscopía, se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría ciclica de los compuestos **4**, **17** y **18** en colaboración con los Dres. B. Pelayo-Vázquez y F. González-Bravo. Estos experimentos consisten en evaluar si los procesos de reducción están influenciados por los ligantes hidruro y así tratar de formular un mecanismo por el cual se forman los compuestos **20** y **23**.



La voltamperometría cíclica de los compuestos **4**, **17** y **18** dio información interesante debido a que presentan analogías estructurales entre sí. La figura 1.68 muestra el comportamiento voltamétrico de los compuestos **4**, **17** y **18** en sentido de la reducción, en la cual es observado el efecto de uno y dos grupos trifenilfosfitos sobre la estructura de **4**, este último usado como referencia.

En el caso del voltamperograma de **4**, se observó un par de señales Ic-Ia con características cuasi-reversibles ($E_{pa}-E_{pc} = 92 \text{ mV}$ a 0.1 Vs^{-1}). Lo cual sugiere que se forma un radical anión relativamente estable ($4^{\bullet-}$). En potenciales más negativos, se lleva a cabo una segunda transferencia de electrón dando lugar, en principio, a un intermediario dianiónico (4^{2-}) al nivel de la onda Iic. Debido a la más alta reactividad de esta especie, esta debe sufrir una reacción química acoplada involucrando probablemente una reacción de ruptura de enlace que libere hidruro y un producto desconocido cuya señal de oxidación corresponde a la onda Iia. Esta segunda reacción de reducción acoplada con rompimiento podría explicar la naturaleza químicamente irreversible del pico Iic.

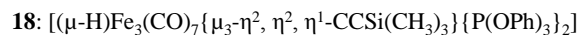
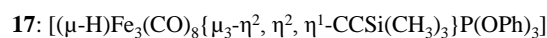
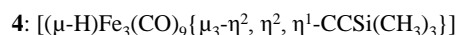
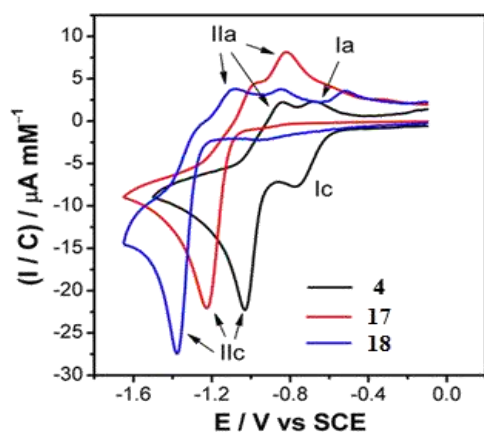


Figura 1.68: Voltametría cíclica de la reducción de **4** (1.93 mM), **17** (4.45 mM) y **18** (0.73 mM) sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm fi) en diclorometano + 0.2 M n-Bu₄NPF₆ a 0.1 Vs^{-1} .

Por otro lado, cuando se analizan los compuestos **17** y **18**, el pico Ic desaparece y sólo el pico Iic está presente en potenciales más negativos, siendo la magnitud del desplazamiento proporcional al número de sustituyentes fosfitos. Este efecto sobre el potencial de pico Iic puede ser racionalizado considerando que los ligantes trifenilfosfito poseen un efecto electro-donador sobre los átomos de hierro interconectados (cúmulo metálico). En este sentido, la ausencia del pico Ic en los voltamogramas de **17** y **18** pueden



ser explicados considerando que los respectivos anión-radicales $17^{\cdot-}$ y $18^{\cdot-}$ son formados en potenciales de reducción más altos con respecto a $4^{\cdot-}$. Debido a los efectos electrónicos mencionados se incrementan la reactividad de los aniones radicales $17^{\cdot-}$ y $18^{\cdot-}$, y, por analogía con la dinámica de la reacción propuesta para **4**, estos anión-radicales podrían descomponerse al perder iones hidruro en los radicales $17^{*\cdot}$ y $18^{*\cdot}$ que deben ser reducidos más fácilmente que los compuestos de partida **17** y **18**. Entonces, después de la segunda transferencia de electrón, otras reacciones de ruptura de enlace podrían ocurrir y se formarían productos finales desconocidos, los cuales son oxidados en los picos anódicos remanentes mostrados en la figura 1.68. Esta situación provoca ahora que el proceso de reducción global esté relacionado a las ondas químicamente irreversibles IIC de dos electrones.

Para evaluar si los procesos de reducción en el nivel del pico IIC están influenciados por los ligantes hidruro, el comportamiento electroquímico fue evaluado sobre electrodos de platino. Este experimento está basado en el hecho de que las moléculas que poseen sitios con alta densidad electrónica, tienden a ser adsorbidas en la superficie de platino, y esto provoca cambios en los potenciales de reducción y oxidación.⁹⁵ La tabla 1.17 muestra la comparación entre los potenciales pico para las señales IIC sobre electrodos de carbón vítreo (GC, abreviatura del inglés glassy carbon) y platino (Pt) para **4**, **17** y **18**.

Tabla 1.17: Potenciales del pico de reducción de **4** (1.93 mM), **17** (4.45 mM) y **18** (0.73 mM) sobre electrodos de carbón vítreo y platino en diclorometano + 0.2 M nBu₄PF₆ a 0.1 Vs⁻¹.

Compuesto	E _{pIIC} (GC)	E _{pIIC} (Pt)
4	-1.031	-1.092
17	-1.225	-1.371
18	-1.378	-1.515

Los procesos de reducción IIC sobre el electrodo de platino son llevados a cabo en potenciales más negativos con respecto a carbón vítreo, siendo la magnitud del desplazamiento proporcional al número de ligantes fosfitos (**18** > **17** > **4**). Este resultado indica un incremento de carácter de hidruro el cual también sigue el orden (**18** > **17** > **4**). Por otro lado, los hallazgos de que los potenciales de oxidación IIC sobre platino son más



altas que aquellos sobre carbón vítreo, sugieren que la especie hidruro es adsorbida y estabilizada sobre platino, provocando que sea necesaria una energía más grande para adicionar el primer electrón en la molécula.

Con respecto a la oxidación de los compuestos **4**, **17** y **18** sobre electrodos de carbón vítreo, se puede mencionar que el comportamiento voltamperométrico es más complejo que en el proceso de reducción; sin embargo, se observan picos simétricos que son típicos de un proceso de inhibición del electrodo, ver figura 1.69. Estos electrodos modificados no se pueden limpiar por enjuagues ultrasónicos en distintos disolventes, lo que indica que el cúmulo metálico unido sobre la superficie puede estar enlazado por un enlace químico fuerte. Aunque en la actualidad poco se sabe de la naturaleza de la unión de la capa inorgánica, este resultado es interesante y abre la posibilidad de preparar electrodos de carbón vítreo modificados con cúmulos que podrían tener propiedades catalíticas interesantes.

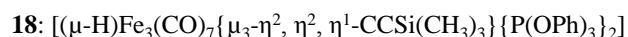
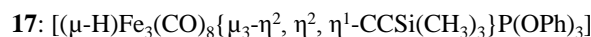
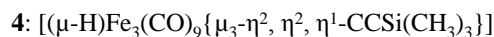
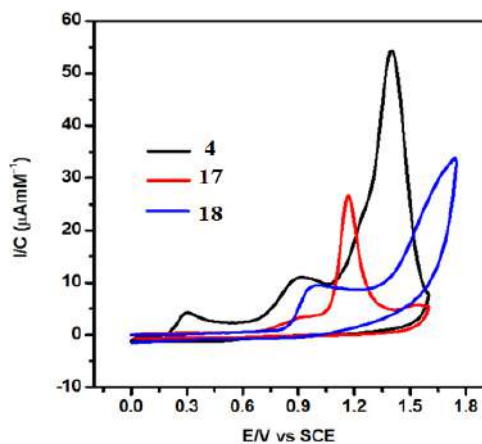


Figura 1.69: Voltametría cíclica de la oxidación de **4** (1.93 mM), **17** (4.45 mM) y **18** (0.73 mM) sobre electrodo de carbón vítreo (3 mm fi) en diclorometano + 0.2 M n-Bu₄NPF₆ a 0.1 V s⁻¹.

1.7.19 Mecanismo propuesto de la formación de los derivados catiónicos **20**, **22** y **23**

De entre los mecanismos de la formación de los derivados trinucleares catiónicos **20** y **23**, el de **20** representa el proceso más sencillo ya que los procesos de **22** y **23** requieren pasos más elaborados y serán abordados más adelante.

La naturaleza de los productos de la reacción de **4** ante fosfinas y fosfitos está influenciada por efectos estéricos y electrónicos de estos ligantes. En primera instancia la reacción



parece empezar con la sustitución de uno o dos carbonilos como es esperado. Con $P(OPh)_3$, la demanda estérica es relativamente grande (θ , $128^{\circ 96}$) y la reacción puede ser detenida en los productos de sustitución de uno y dos grupos CO (**17** y **18**). Sin embargo, si el ligante es $P(OCH_2CH_3)_3$, que es estéricamente menos demandante (θ , $109^{\circ 96}$) y mejor donador σ que el $P(OPh)_3$, la reacción continúa y un tercer fosfito se adiciona al cúmulo sin sustituir grupos CO; en lugar de esto, se forma un cúmulo catiónico sin el hidruro. La reacción de **4** con el ligante $P(CH_3)_3$, un ligante estéricamente intermedio que los dos anteriores (θ , $118^{\circ 96}$) pero mejor donador σ que $P(OCH_2CH_3)_3$, se presenta la sustitución de más de tres grupos CO con fragmentación del cúmulo (compuesto **19**).

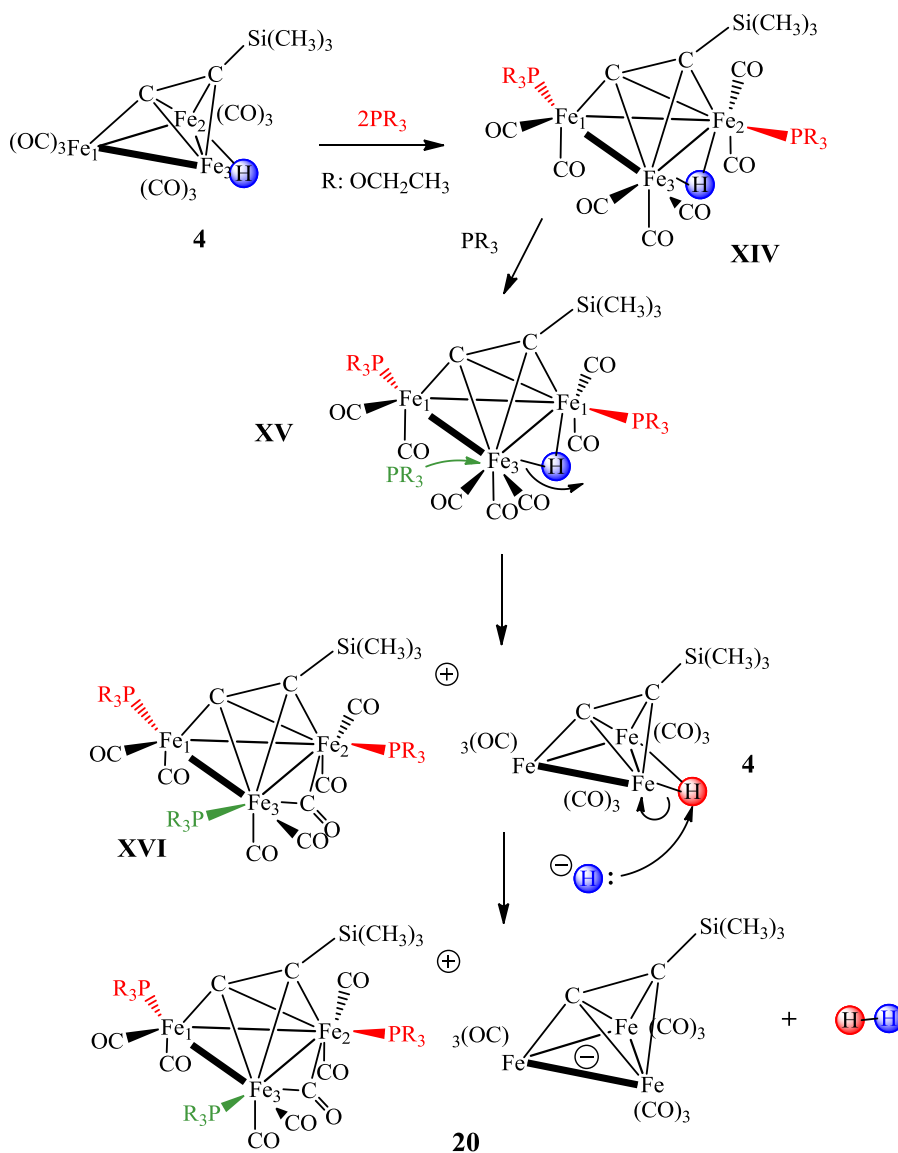
La naturaleza de **20a** sugiere que los tres fosfitos aumentan la densidad electrónica lo suficiente para que la ruptura del enlace Fe-H sea heterolítica dejando al cúmulo cargado positivamente y con densidad electrónica para mantener la retrodonación de los metales a los grupos CO. Analizando la estructura de **20a** se observa un fosfito coordinado en una posición *transoide* en relación al CO puente, esta posición puente estaba previamente ocupada por el hidruro, por lo tanto, se puede especular que el tercer ligante fosfito entrante estaba también en una posición *transoide* al hidruro, ayudando en la labilización del enlace Fe-H.

Por otro lado, los estudios de voltametría cíclica en el lado de la reducción indican que el hidruro “incrementa” su carácter de hidruro cuando dos o más grupos carbonilos son sustituidos por trifenilfosfito. Estas características nos hacen proponer el mecanismo de reacción del esquema 1.50.

En este mecanismo dos ligantes PR_3 sustituyen grupos CO del Fe1 y Fe2, respectivamente para formar el compuesto **XIV**. Posteriormente, un tercer ligante PR_3 se aproxima al cúmulo **XIV** hacia el Fe3, en una orientación que minimiza la interacción estérica con los fosfitos vecinos, una posición *transoide* al grupo hidruro. El proceso de coordinación del fosfito en esta posición posiblemente labiliza el enlace Fe-H y se presenta la ruptura heterolítica del enlace Fe-H donde el átomo de hidrógeno sale como ligante hidruro, compuesto **XV**.



La salida del hidrógeno de **XV** como hidruro y la reorganización de un carbonilo terminal a carbonilo puente conduce al cúmulo catiónico con 48 electrones **XVI**. El hidruro que originalmente estaba en **XV** abstrae al hidruro puente de otra molécula de **4** pero en este caso como protón. La pérdida del hidruro de **4** como protón genera el cúmulo aniónico con la carga deslocalizada en el cúmulo, este último es el contraíón de **XVI** y ambos iones forman el compuesto **20**. Asimismo, el mecanismo sugiere la formación de H_2 como co-producto de la reacción, sin embargo, las pruebas de RMN de 1H con muestras de hasta 30 mg de **4** en tubo cerrado no mostraron señal de H_2 absorbido en solución.

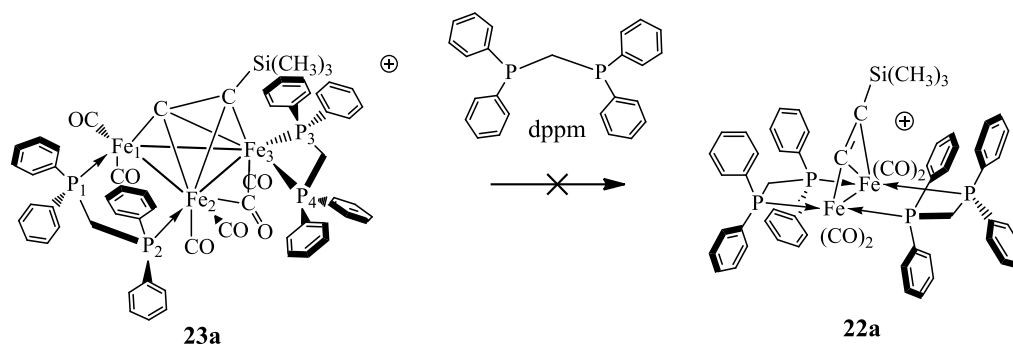


Esquema 1.50: Mecanismo propuesto para la formación del compuesto **20**.



1.7.19.1 Mecanismo propuesto del compuesto **22** y **23**

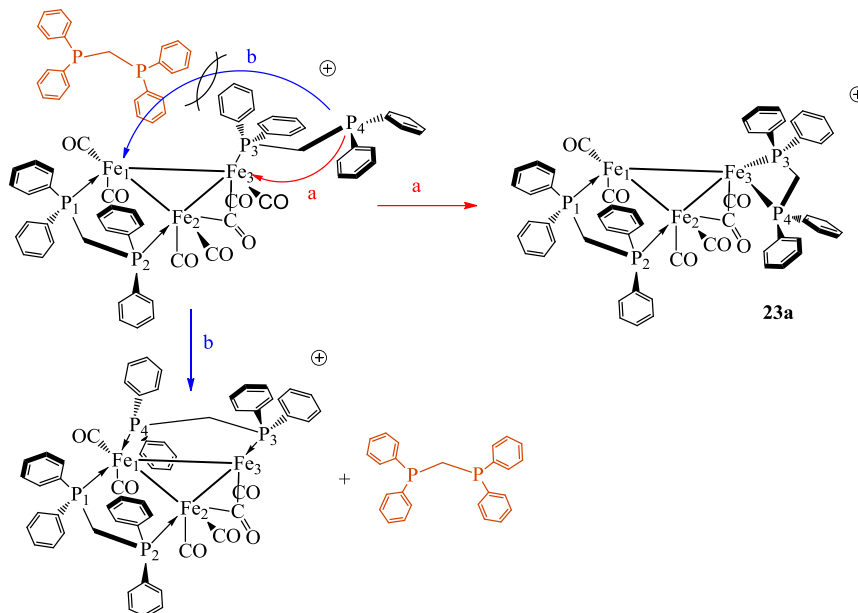
El compuesto **22** consiste de una sal donde el catión es un derivado dinuclear y el anión es el derivado desprotonado de **4**. La estructura del catión de **22** sugiere que **23** es el intermediario de este compuesto dinuclear; sin embargo, la reacción de **23a** ó **23** con dppm en exceso (relación cúmulo:dppm 1:3) a temperatura ambiente no mostró formación del compuesto **22a** ó **22** (esquema 1.51), lo que hace pensar que los grupos fenilo en P3 causan impedimento estérico para que una dppm libre se coordine al Fe1. Estas características indican que se sigue una ruta alterna para la formación de **22** a partir de **21**.



Esquema 1.51: Reacción de **23a** ante exceso de dppm.

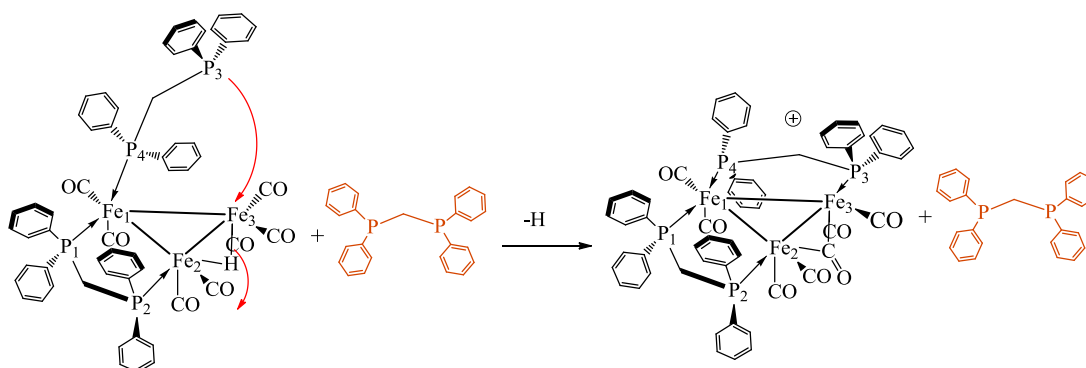
Analizando la estructura de **23a** un cuarto grupo -PPh_2 sustituye a un tercer carbonilo y presumiblemente, un quinto grupo -PPh_2 causaría la ruptura del enlace metal-metal del cúmulo trinuclear para generar al dinuclear. Bajo este esquema, es muy probable que **22** sea producido por un complejo con tres grupos -PPh_2 coordinados y este complejo reaccione con otra dppm del medio. En los esquemas 1.52, 1.53, y 1.54 se analizan y representan posibles rutas de reacción de **21** con dos moléculas de dppm.

En la primera ruta (esquema 1.52), un grupo -PPh_2 de una dppm se coordina en el Fe3 de **21** en la posición *transoide* al CO puente. En este sitio los grupos fenilo del P3 causan impedimento estérico para que un grupo -PPh_2 de una dppm libre se coordine en el Fe1 (ruta b). En este complejo, el P4 puede coordinarse al Fe1 formando un cúmulo con dos dppm puente ó al Fe3 para formar al compuesto **23** (ruta a).



Esquema 1.52: Representación de la coordinación de la difosfina dppm donde un grupo -PPh_2 se coordina al Fe3. El grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ se ha omitido para mayor claridad.

En el esquema 1.53 se muestra otra posible ruta de la reacción de **21** con dppm. En esta ruta uno de los grupos -PPh_2 se coordina al Fe1 mientras que el otro grupo (P3) se coordina al Fe3 labilizando el enlace Fe-H y conduciendo al compuesto catiónico con dos difosfinas puente. En este último complejo el sustituyente $\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ y los grupos -PPh_2 coordinados a los Fe2 y Fe3, deben ejercer un efecto estérico que evita la coordinación de una tercer difosfina en el cúmulo.

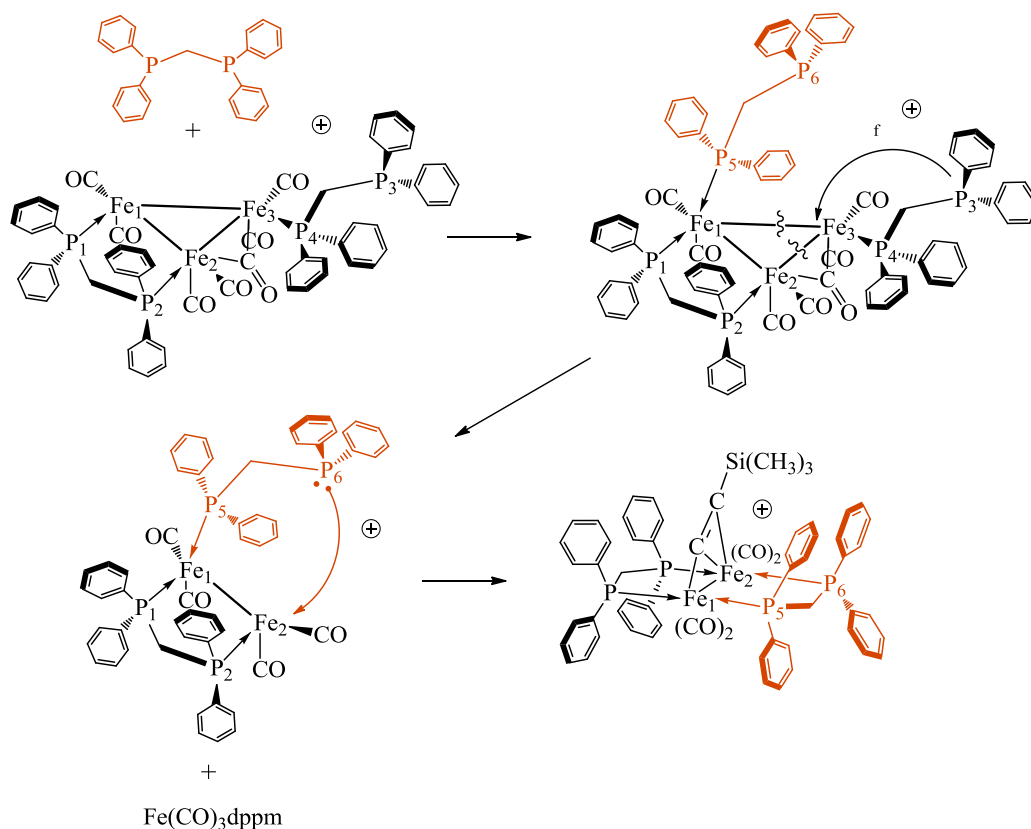


Esquema 1.53: Representación de la coordinación de la difosfina dppm a **21** donde el primer grupo -PPh_2 (P4) se coordina al Fe1. El grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ se ha omitido para mayor claridad.

El esquema 1.54 muestra una ruta de reacción similar a la del esquema 1.52. En esta última propuesta el átomo de fósforo P4 se coordina en el Fe3 es una posición *cisoid*e al CO



puede. En este paso de la reacción pueden ocurrir dos cosas: que el P3 se coordine al metal formando un quelato y la reacción termine en ese punto formando a **23a**, o que un grupo -PPh₂ de una dppm libre se coordine al Fe1. En este último caso se tiene un complejo con una difosfina puente y dos difosfinas coordinadas sólo por un átomo de fósforo. Para que el compuesto **22** se pueda derivar a partir de este último complejo se debe perder el fragmento Fe(CO)₃dppm, y la pérdida de este fragmento dejará un compuesto dinuclear con un sitio vacante para la coordinación de un grupo -PPh₂. La coordinación del P3 en el Fe3 formará un quelato pero podría romper en enlace π entre el Fe3 y el grupo C≡CSi(CH₃)₃ fomentando la ruptura de los enlaces metal-metal que no están puenteados por la difosfina. Finalmente la coordinación del átomo del átomo de fósforo P6 en el fragmento dinuclear completará la esfera de coordinación en el Fe2 formando al derivado **22**.



Esquema 1.54: Representación de un mecanismo de formación del catión de **22** o **22a**.



Conclusiones del capítulo 1

1.- Para sintetizar compuestos del tipo $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR})]$ se deben tener en cuenta los siguientes factores:

a) La energía del enlace Metal-Metal en el cúmulo $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

La reacción entre el $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y el $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ a temperaturas mayores de reflujo de hexano (62°C) conducen predominantemente a productos de fragmentación del cúmulo mientras que temperaturas menores a 62° no se alcanza la energía de activación. Asimismo, la activación del cúmulo con $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ conduce a $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) pero en rendimientos menores de 1%.

b) Las características estéricas y electrónicas de los ligantes $\text{HC}\equiv\text{CR}$.

- El efecto estérico del alquino se ve reflejado en la conversión del cúmulo $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, entre mayor sea el impedimento estérico del alquino menor cantidad del cúmulo reacciona. Con $\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$ es necesario agregar tres equivalentes de alquino por uno de cúmulo para lograr una buena conversión, sin embargo, la selectividad de la reacción no es buena y no se observó la formación del compuesto análogo a **4**.

- Los alquinos $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{HC}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ reaccionan con el cúmulo $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ para obtener $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) y $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}'\text{Bu})]$ (**9**) con rendimientos del 17% y 5.1%, respectivamente. Si tenemos en cuenta que el impedimento estérico en los alquinos $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{HC}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ es esencialmente el mismo, se podría pensar que el efecto electrónico es el dominante en la reacción. Sin embargo, no es claro como actúa este efecto del sustituyente sobre la reactividad del alquino con el cúmulo.

c) Las relaciones molares entre el cúmulo y el alquino.



2.- La reactividad de **4** está dominada por tres factores: el hidruro puente, la labilidad del enlace Fe-CO y la energía de enlace Fe-Fe.

- El compuesto **4** reacciona con aminas (morfolina y piperidina) para producir el anión $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]^-$ que es el producto de la desprotonación del cúmulo. Este compuesto (**4**) también puede reaccionar con $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ y $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ para producir los derivados trinucleares $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (**13**) y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ (**15**) que se forman por la sustitución del hidruro por un ligante tiolato. Estos dos derivados de azufre (**13** y **15**) tienden a transformarse en los compuestos dinucleares: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (**14**) y $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]$ (**16**) cuando están en solución de hexano ó CHCl_3 a 20°C .

- Cuando **4** reacciona con fosfinas, la naturaleza del producto depende de las características estéricas y electrónicas del ligante de fósforo. Con $\text{P}(\text{OPh}_3)$, que es un donador pobre de densidad electrónica, se obtienen los productos de sustitución de carbonilo, pero con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, mejores donadores que el $\text{P}(\text{OPh}_3)$, se obtienen los derivados iónicos $[\text{Fe}_2\text{CO}]_4\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4$ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**19**) y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_3][\text{BPh}_4]$ (**20a**). Finalmente, la capacidad de la dppm para coordinarse de forma puente permitió aislar el compuesto dinuclear $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\text{dppm})_2][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**22**), el cual es más estable que su análogo con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (compuesto **19**); asimismo, se aisló el producto de sustitución de carbonilo $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{dppm}]$ (**21**) y el trinuclear $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_5\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\text{dppm})_2][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**23**).

- El compuesto **4** reacciona con $\text{P}(\text{OPh})_3$ para producir los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{OPh})_3]$ (**17**), $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ (**18**). En esta reacción se observó que el $\text{P}(\text{OPh})_3$ sigue el mismo comportamiento de sustitución que las fosfinas monodentadas con su análogo de rutenio.^{26, 28, 31} La primera sustitución ocurre en el metal enlazado η^1 al grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (compuesto **17**) y la segunda (compuesto **18**) en uno de los metales enlazados η^2 al grupo $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$. El ligante dppm sustituye dos carbonilos y se coordina de forma puente



entre los metales enlazados η^1 y η^2 al fragmento $C\equiv Si(CH_3)_3$ respectivamente (compuesto **21**).

3.- Los estudios electroquímicos de **4**, **17** y **18** sugieren que un aumento de densidad electrónica por la presencia de mejores donadores σ en el cúmulo $[(\mu-H)Fe_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]$ (**4**) hace factible la salida del hidruro como H^- . Por lo tanto, cuando el $P(OCH_2CH_3)_3$ y la dppm, ligantes que son mejores donadores σ que el CO, sustituyen carbonilos de **4**, aumentan la densidad electrónica en el cúmulo, de tal forma que hacen posible la salida del hidruro como H^- y generan el cúmulo catiónico (**20a** y **23a**). Asimismo la presencia de estos ligantes de fósforo en **20a** y **23a**, permite que exista la densidad electrónica suficiente en los átomos de Fe para llevar a cabo la retrodonación de los metales hacia los carbonilos que se encuentren en el cúmulo catiónico manteniendo la estabilidad del cúmulo.

4.- Cuando un cúmulo trinuclear de osmio o rutenio tiene coordinado a un grupo $C\equiv C$ como acetiluro y el sustituyente de este es $-Si(CH_3)_3$ [$C\equiv Si(CH_3)_3$] se observa la adición de fosfinas y aminas sobre uno de estos carbonos. En contraste, cuando el cúmulo es de Fe no se observó la adición de estos ligantes. Esta diferencia de reactividad se atribuye a la labilidad del enlace M-CO, donde el enlace Fe-CO al ser el más lábil, favorece los productos de sustitución.

5.-La mayoría de los compuestos sintetizados de Fe presentan comportamientos dinámicos de diferente naturaleza que fueron seguidos por RMN multinuclear a temperatura variable. Algunos de estos procesos comparten similitudes con análogos de rutenio.

- En los compuestos $[(\mu-H)Fe_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]$ (**4**) y $[PPN][Fe_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]$ (**12**) el equilibrio dinámico es rotación de tipo torniquete de los carbonilos. Cabe mencionar que este proceso es de energía menor que en $[(\mu-H)Ru_3(CO)_9(CC'Bu)]^{30}$ y $K[Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CC'Bu)]^{74}$ probablemente porque la energía de enlace Fe-C es menor que la de Ru-C.

- Los compuestos $[Fe_3(CO)_9\{\mu-\eta^2:\eta^2:\eta^1CCSi(CH_3)_3\}(\mu-SC_6H_5)]$ (**13**) y $[Fe_3(CO)_9\{\mu-\eta^2:\eta^2:\eta^1CCSi(CH_3)_3\}(\mu-SC_6F_5)]$ (**15**) también presentan el proceso



dinámico de intercambio por una rotación de tipo torniquete de los carbonilos en los tres metales, siendo el proceso de menor energía la rotación de los carbonilos del metal enlazado η^1 al grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ y el de mayor energía la rotación en los metales enlazados η^2 al grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$. Asimismo, se observó de forma cualitativa que existen procesos con diferentes constantes de rapidez (k) de los carbonilos en los estos metales enlazados η^2 .

- El compuesto **21** presenta migración del $C\equiv CSi(CH_3)_3$ sobre el triángulo metálico y el intercambio axial-ecuatorial de los carbonilos en Fe_3 . La migración del grupo $C\equiv CSi(CH_3)_3$ es similar al de su equivalente de rutenio con tBu .²⁸

6.- El hidruro puente de **4** se comporta como protón cuando reacciona con aminas y como hidruro cuando reacciona con fosfinas y fosfitos. Cabe destacar que este es el primer estudio donde se muestra este tipo de comportamiento en cúmulos que contienen hidruros.

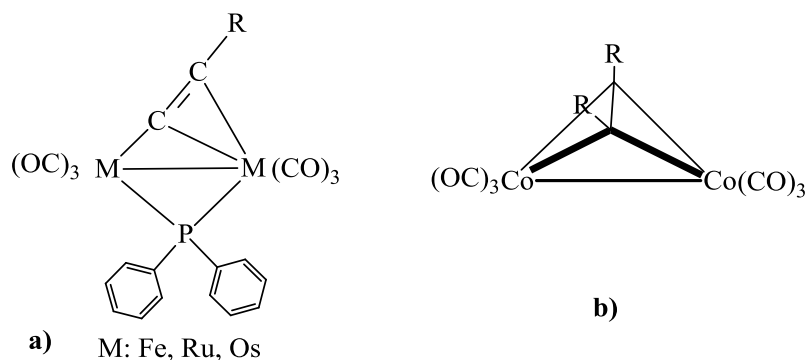
Capítulo 2: Reactividad de cúmulos di y tetranucleares de cobalto con alquinos coordinados con fosfinas y aminas



2.1 Reactividad de derivados $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCR})]$ y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCR})]$ $[\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ante fosfinas y aminas

Las reacciones de cúmulos metálicos con ligantes alquino ($\text{RC}\equiv\text{CR}$) y sus derivados acetiluro ($\text{C}\equiv\text{CR}$) han sido estudiadas desde aproximadamente 40 años. La vigencia de esta área de estudio, se debe a que estos ligantes pueden adoptar formas diferentes de coordinación dependiendo al número y tipo de metales a los que se encuentren coordinados.⁹⁷

En los cúmulos dinucleares de metales del grupo 8 es común encontrar al ligante acetiluro. Este grupo adopta un modo de coordinación paralelo al enlace metal-metal (ver compuesto a) del esquema 2.1), y no ha sido observado en cúmulos dinucleares de cobalto.⁹⁸ El ligante alquino en los cúmulos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ adopta un modo de coordinación perpendicular al enlace Co-Co como se muestra en el derivado b) del esquema 2.1,⁹⁹ y no se ha observado que los alquinos terminales se transformen al derivado acetiluro.



Esquema 2.1: Representación del modo de coordinación de ligantes $\text{C}\equiv\text{CR}$ y $\text{RC}\equiv\text{CR}$ en complejos $[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCR})(\mu\text{-PPH}_2)]$ (M: Fe, Ru) y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$. Coordinación: a) paralela del ligante acetiluro a un enlace metal-metal en un cúmulo dinuclear de Fe, Ru, Os y b) Perpendicular al enlace Co-Co en un cúmulo dinuclear de cobalto.

La diversidad de sustituyentes que se han observado en el alquino en derivados dinucleares de Co es mayor que los encontrados en derivados acetiluro de metales del grupo 8. Generalmente los sustituyentes de estos últimos complejos son Ph, ^iPr , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ o ^tBu ^{78, 80} mientras que en $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}\equiv\text{CR})]$ se han observado grupos con propiedades electrónicas y estéricas diversas como: H, Ph,¹⁰⁰ ^tBu ,¹⁰¹ $^t\text{BuSO}_2$,¹⁰² CF_3 ,¹⁰³ COOCH_3 ,¹⁰⁴

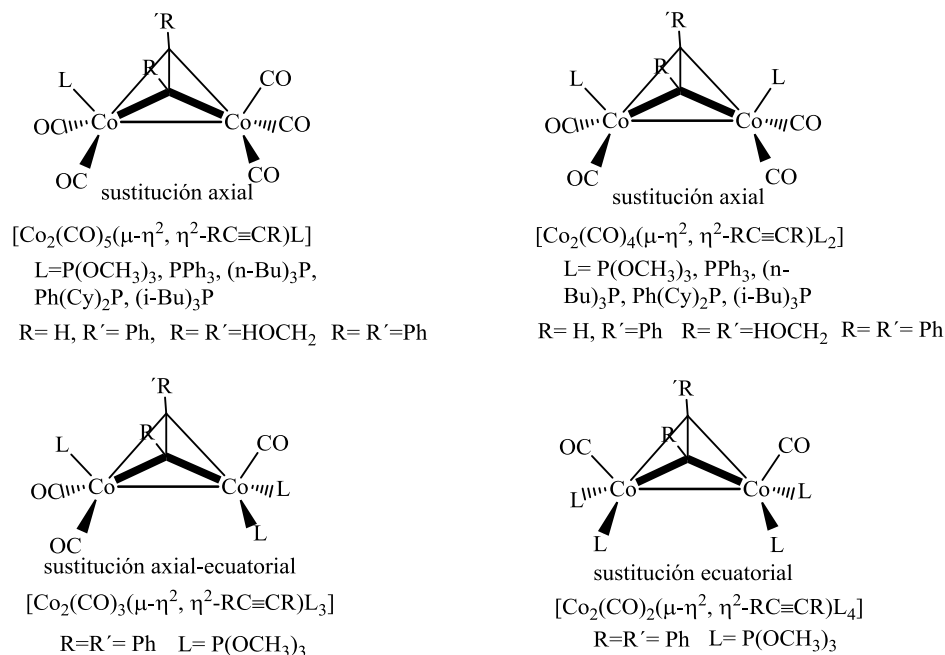


NO_2 ,¹⁰⁵ COOH ,¹⁰⁶ OH ,¹⁰⁷ PR_2 ,¹⁰⁸ diinos,¹⁰⁹ aminas,¹¹⁰ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$,¹¹¹ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$,¹¹² fosfazenos,¹¹³ grupos fenilo sustituidos,^{114, 115} entre otros.

Así como el tipo de coordinación de los ligantes alquino y acetiluro en los cúmulos de metales del grupo 8 y Co es diferente, la reactividad de los complejos formados también es diferente. En el caso de las reacciones de los complejos dinucleares de Fe y Ru con el ligante acetiluro con fosfinas, se ha observado la sustitución de carbonilo y la adición del ligante en los carbonos del acetiluro,³⁹⁻⁴¹ mientras que el caso del $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ se caracteriza principalmente por la sustitución de grupos CO y los estudios para la reacción acoplamiento de otros átomos en el alquino son escasos.

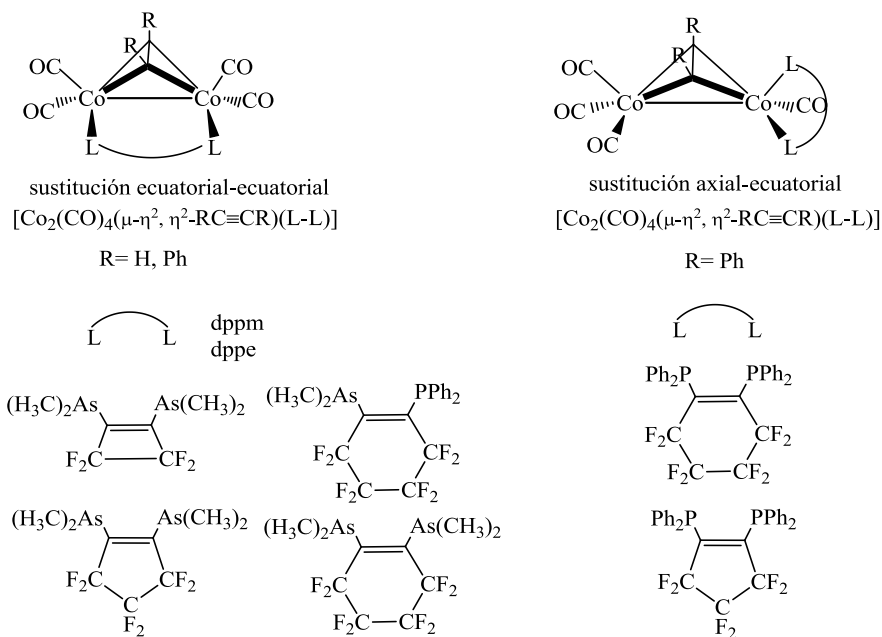
2.1.1 Antecedentes de sustitución de carbonilos en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$

El estudio de las reacciones de sustitución de grupos carbonilo en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ inició hace 40 años con los estudios de Sai-Chia L. y colaboradores (1975) que llevaron a cabo la reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$, (R= H, Ph y CH_2OH) con ligantes mono y bidentados de fósforo y arsénico.¹¹⁶ Encontraron exclusivamente los productos de sustitución de carbonilos y el modo de coordinación que adoptan estos ligantes en $[\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})\text{L}_n]$ puede variar de acuerdo a su denticidad (ver esquema 2.2 y 2.3). Mediante el análisis de espectroscopía IR y RMN de ^1H y ^{31}P se establece que en los productos de mono y disustitución, los ligantes se coordinan en la posición axial del complejo dinuclear. Cuando se sustituyen tres grupos CO, dos ligantes ocupan la posición ecuatorial y uno la axial. También, observaron que hasta cuatro grupos CO pueden ser sustituidos cuando $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-PhCCPh})]$ es puesto en reacción ante $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ en reflujo de tolueno para dar $[\text{Co}_2(\text{CO})_2(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-PhCCPh})\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_4]$. Las dos últimas sustituciones pueden ser reversibles en presencia de CO y el producto aislado es $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-PhCCPh})\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$.



Esquema 2.2: Modos de coordinación adoptados por ligantes monodentados de fósforo en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$, ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$ y CH_2OH).

Por otro lado, los ligantes bidentados pueden coordinarse en forma de quelato y puente; siendo este último el más observado. Estos modos de coordinación son mostrados en el esquema 2.3



Esquema 2.3: Modos de coordinación observados de algunos ligantes bidentados en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$).



En 1977, P. H. Bird y colaboradores observaron que los ligantes dppm y dpam adoptan modos de coordinación puente a través de la sustitución de grupos CO ecuatoriales del $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-PhCCPh})]^{117}$ y en 1978 fue determinada la estructura por difracción de rayos X del compuesto $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-HCCH})\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ por J. J. Bonnet y R. Mathieu;¹⁰⁰ en la estructura se observa que los ligantes $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ se encuentran en las posiciones axiales, confirmando lo propuesto por L. Sai-Chia.¹¹⁶

Los productos de sustitución de carbonilos también pueden ser generados usando catálisis por transferencia electrónica en cadena. Arewgoda, Robinson y Simpson¹¹⁸ observaron que el número de ligantes carbonilo que pueden ser desplazados mediante este método de activación, depende de la demanda estérica del ligante y del tiempo de vida media del radical anión, y este último parámetro es mayor conforme la electronegatividad de los sustituyentes en el alquino aumenta. En el derivado $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$ lograron sustituir hasta tres grupos CO cuando el ligante es $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ o $\text{P}(\text{OPh})_3$, dos grupos CO cuando es PPh_3 y con PCy_3 sólo un grupo CO es sustituido. Si los sustituyentes del alquino son fenilos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-PhCCPh})]$ sólo un grupo CO es reemplazado con rendimientos poco alentadores.

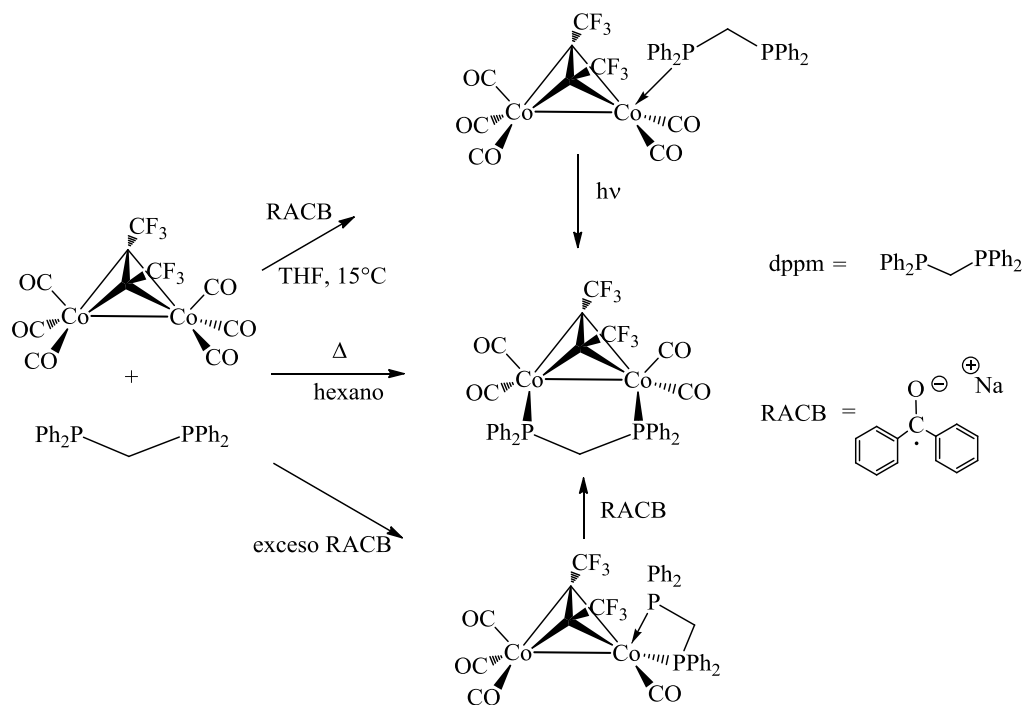
También se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de sustitución de carbonilos entre dos ligantes bidentados con uno y dos metilenos entre los dos átomos donadores (dppm y dppe), y uno tridentado, ttas: [bis(o-dimetilarsino)fenil]metilarsina, usando activación electroquímica, química y térmica. Los productos y rendimientos son dependientes del método de iniciación, del disolvente, de la temperatura y del ligante^{119, 120}

Por ejemplo, en el esquema 2.4, la adición de una cantidad catalítica de RACB como iniciador a una solución de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$ y dppm en THF a 288K genera el producto $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$ en rendimiento cuantitativo. El complejo quelato $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$ se genera al agregar un exceso de RACB y si este complejo sigue reaccionando con RACB se produce el compuesto puente $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$.

La activación térmica de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$ y dppm en hexano conduce al complejo con el ligante puente $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$. La formación del

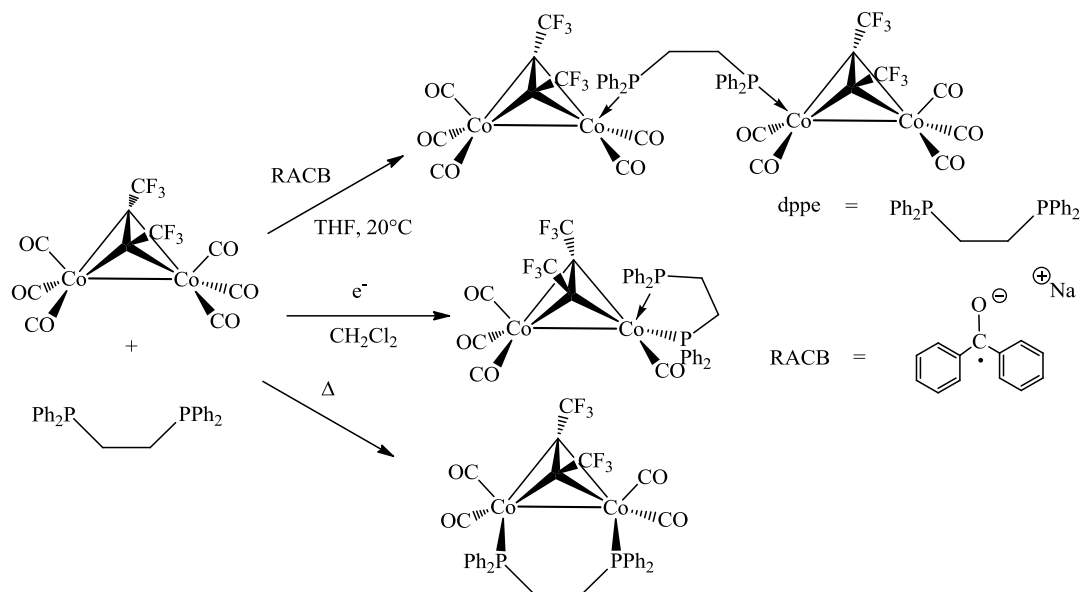


compuesto puente $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$ también se promueve si una solución de $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$ en THF es expuesta a radiación. La conversión de esta reacción es afectada por la naturaleza del disolvente puesto que la cantidad que se forma de compuesto puente $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$ a partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppm}]$ es despreciable si el compuesto está en solución de hexano o CH_2Cl_2 .



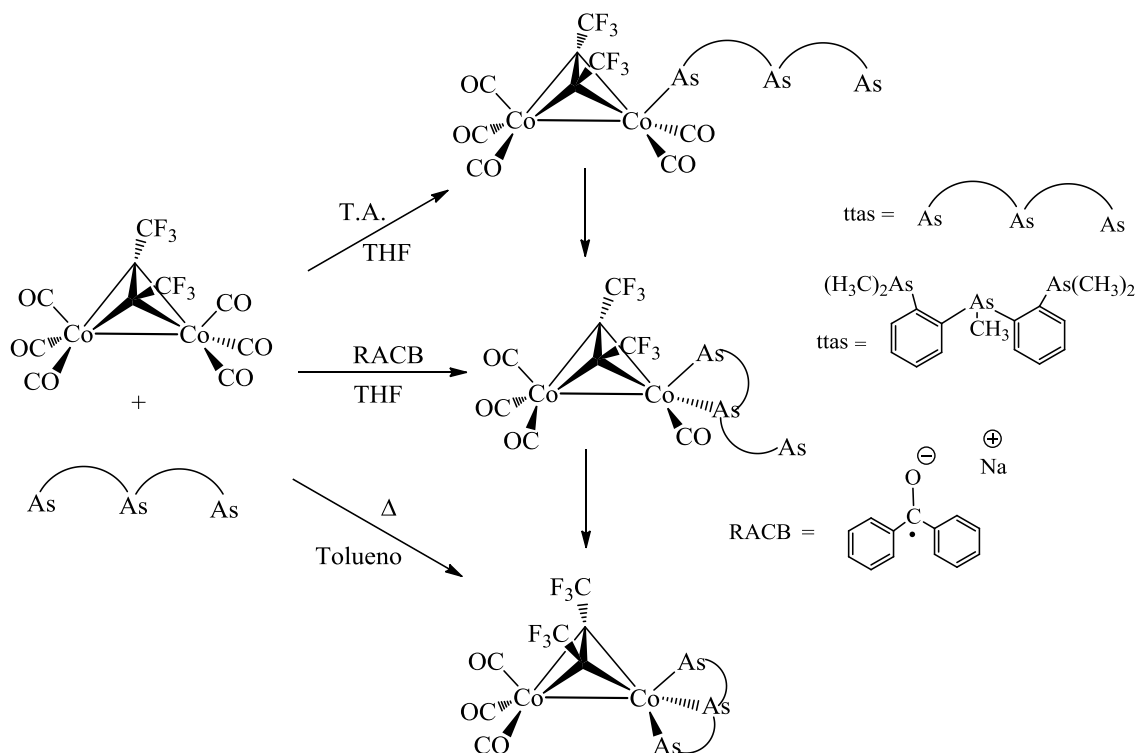
Esquema 2.4: Productos de la reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$ con dppm usando diferentes métodos de activación.

En el esquema 2.5 se muestra la reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$ con dppe bajo diferentes condiciones. Cuando la reacción es activada por RACB a 293K conduce al producto donde la dppe funge como puente entre dos grupos $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$. La reacción a temperatura ambiente conduce a la formación de los compuestos quelato $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppe}]$, puente $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)(\text{dppe})\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CF}_3\text{CCCF}_3)]$ y trazas del puente $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppe}]$. Los rendimientos del compuesto puente $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu-\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{dppe}]$ mejoran si la reacción se lleva cabo en reflujo de hexano y se logra la formación selectiva del quelato si se induce la reacción electroquímicamente en CH_2Cl_2 .



Esquema 2.5: Productos de la reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$ con dppm usando diferentes métodos de activación.

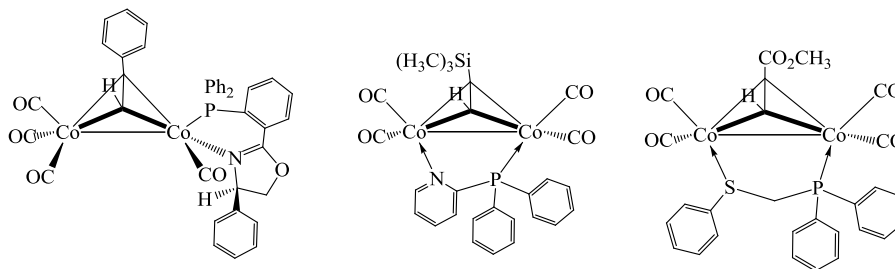
La reacción del ligante tridentado de arsénico puede conducir a los productos de mono, di y trisustitución dependiendo de los métodos de activación. Por ejemplo, se puede obtener el compuesto de monosustitución de carbonilo del derivado $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{ttAs}]$ cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente en solución de THF. Si la reacción se realiza usando un método de activación químico, conduce al producto de disustitución $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{ttAs}]$ pero los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{ttAs}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{ttAs}]$ se transforman al derivado termodinámicamente más estable $[\text{Co}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)\text{ttAs}]$. Este último compuesto se forma de manera selectiva si la reacción se lleva a cabo en reflujo de tolueno, ver esquema 2.6.



Esquema 2.6: Productos de la reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)]$ con ttAs usando diferentes métodos de activación.

Los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ han ganado interés por su potencial uso en síntesis orgánica, por ejemplo, la reacción de Pauson-Khand¹²¹ y se han realizado un gran número de estudios para que esta reacción sea estereoselectiva; entre ellas, existen estudios sobre las reacciones de los complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ con fosfinas mono y bidentadas, con o sin propiedades quirales; generando compuestos mono y disustituidos, donde la fosfina adopta algún modo de coordinación ya descrito¹²²⁻¹³¹

Si bien es común que en los estudios de sustitución de carbonilos en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR}')] (R=R' \text{ y } R \neq R')$ se utilicen ligantes mono o bidentados de fósforo o arsénico, también existen compuestos con ligantes bidentados mixtos de fósforo y nitrógeno o azufre. En este caso, la labilidad del enlace Co-E (E= N, S) es usada para dirigir un sustrato a este sitio de coordinación. Algunos de estos ligantes coordinados al complejo dinuclear se muestran en el esquema 2.7.¹³²⁻¹³⁴

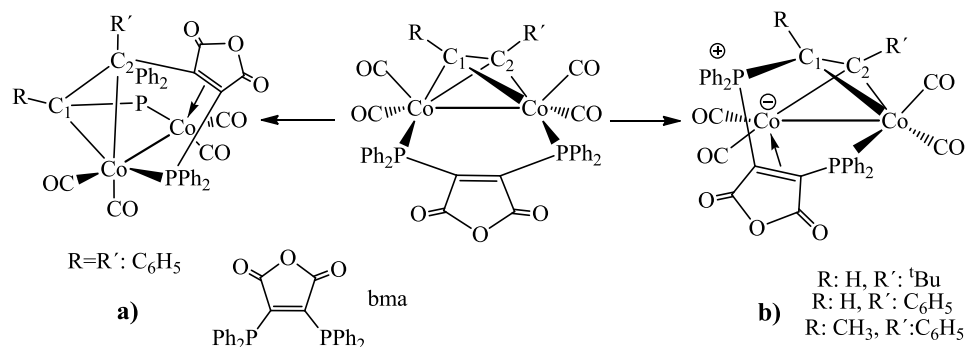


Esquema 2.7: Ejemplos de ligandos de P-N y P-S coordinados a derivados $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{CO}_2\text{CH}_3$).

2.1.2 Antecedentes de reacciones en el alquino coordinado en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})\text{L}_n]$

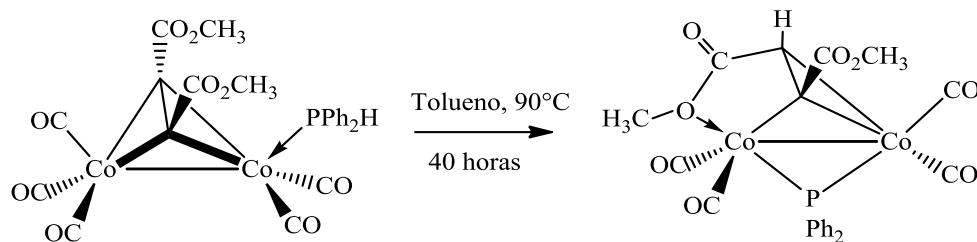
El acoplamiento de otros átomos de una forma directa con los carbonos del alquino en complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ es un proceso que no ha sido observado. No obstante, el acoplamiento puede presentarse mediante un rearrreglo intramolecular del ligante L en derivados $[\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})\text{L}_n]$.

Yang, Bott y Richmond mientras estudiaban el proceso de isomerización del ligante 2,3-bis(difenilfosfino)anhídrido maleico (bma) de quelato a puente en $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-PhCCPh})\text{bma}]$, aislaron el compuesto a) del esquema 2.8 como único producto. La estructura por difracción de rayos X reveló que un enlace P-C de un grupo bma ($\text{Ph}_2\text{P-C}$) se rompe y el grupo -PPh_2 se acopla al C1 del alquino y el carbono del bma al C2.¹³⁵ En otros estudios, observaron que el sustituyente del alquino es determinante en el curso de la reacción. Cuando los complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR}')\text{bma}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{'Bu}$ ó Ph ; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{Ph}$) son llevados a termólisis, la reacción conduce al producto donde un grupo -PPh_2 se acopla de manera regioselectiva al átomo de carbono del alquino menos impedido. Asimismo, sugieren que este compuesto es de naturaleza zwitteriónica, puesto que un átomo de fósforo es tetravalente y la carga negativa está localizada en los átomos de cobalto, este último fenómeno es propuesto con base en el espectro infrarrojo donde observaron el desplazamiento de las bandas de los carbonilos a valores menores de número de onda que la materia prima, ver compuesto b) del esquema 2.8.^{101, 136}



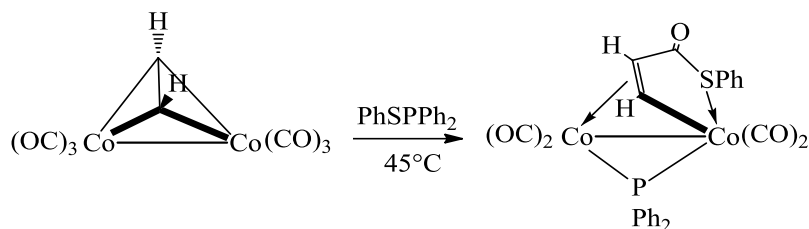
Esquema 2.8: Reacciones de acoplamiento del ligante bma con los carbonos del alquino en un complejo $[Co_2(CO)(\mu-\eta^2, \eta^2-RCCR)]$.

Por otro lado, el acoplamiento de un átomo de hidrógeno con los carbonos del alquino se ha observado en la reacción de termólisis del compuesto $[Co_2(CO)_5(\mu-\eta^2, \eta^2-RCCR)PPh_2H]$ ($R=C(O)OCH_3$), esquema 2.9. En esta reacción el enlace P-H de la fosfina se activa y conduce a la transformación del ligante alquino a un ligante vinilideno y el ligante fosfina a un ligante fosfuro. En la estructura de rayos X de este compuesto se observa un metalaciclo $\overline{Co-C-C-C-O}$ donde el átomo oxígeno de un grupo CO_2CH_3 se coordina al centro metálico para completar su esfera de coordinación.¹⁰⁴



Esquema 2.9: Reacción de acoplamiento del átomo de hidrógeno del ligante PPh_2H en el alquino $RC\equiv CR$, [$R= C(O)OCH_3$] coordinado a un fragmento $[Co_2(CO)_6PPh_2]$.

Un comportamiento similar al de la PPh_2H fue observado con la tiosfina $PhSPPh$ y $[Co_2(CO)_6(\mu-\eta^2, \eta^2-HCCH)]$. En este caso la ruptura del enlace S-P de la tiosfina genera un grupo fósforo que se coordina puente entre los átomos de cobalto, mientras el azufre y un grupo carbonilo se insertan en el ligante orgánico formando un metalaciclo de cinco miembros $\overline{Co-S-C-C-C}$ (esquema 2.10).¹³⁷



Esquema 2.10: Inserción de CO y SPh en el ligante orgánico HC≡CH de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCH})]$.

2.1.3 Antecedentes de síntesis de derivados $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$

La adición de nucleófilos en los carbonos del acetiluro de complejos trinucleares de Ru y Os, muestra que los carbonos C_α y C_β poseen un comportamiento carbocatiónico.^{31, 32} Carty y colaboradores estiman el cambio de carga y polarización del enlace $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$ de una serie de compuestos Fe y Ru, mediante los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN de ^{13}C de estos carbonos e infieren que el cambio de carga está relacionado con el carácter electrofílico.⁷⁹ Para hacer la estimación, se basan en un estudio previo con alquinos sustituidos con H, $\text{P}(\text{O})\text{Et}_2$, SET y COOEt donde se establece que la adición ($\delta\text{C}_\alpha + \delta\text{C}_\beta$) da una idea del cambio de carga que experimentan estos carbonos mientras que la diferencia ($\delta\text{C}_\alpha - \delta\text{C}_\beta$) la polarización del enlace $\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$.¹³⁸ De esta manera, en los complejos metálicos, se observa una polarización y cambio de carga mayor conforme el alquino interactúa con más metales; por ejemplo, la magnitud de ambos parámetros es mayor cuando el acetiluro interactúa con tres metales que cuando lo hace con dos, $\mu_2 \rightarrow \mu_3$. En resumen, se esperaría que los carbonos del acetiluro de los cúmulos trinucleares sean más electrofílicos que los dinucleares debido a que ($\delta\text{C}_\alpha + \delta\text{C}_\beta$) trinucleares $>$ ($\delta\text{C}_\alpha + \delta\text{C}_\beta$) dinucleares (Un análisis más detallado será desarrollado en la sección 2.5).

Aunque no se han llevado a cabo estudios sobre los cambios que experimentan estos carbonos en derivados de cobalto, el pasar de la interacción del ligantes alquinos de μ_2 a μ_4 en cúmulos de cobalto podría afectar de manera importante este carácter electrofílico y producir una eventual adición de un nucleófilo en los carbonos del alquino.

Aunque no se han llevado a cabo estudios sobre los cambios que experimentan estos carbonos en derivados de cobalto, el pasar de la interacción del ligantes alquinos de μ_2 a

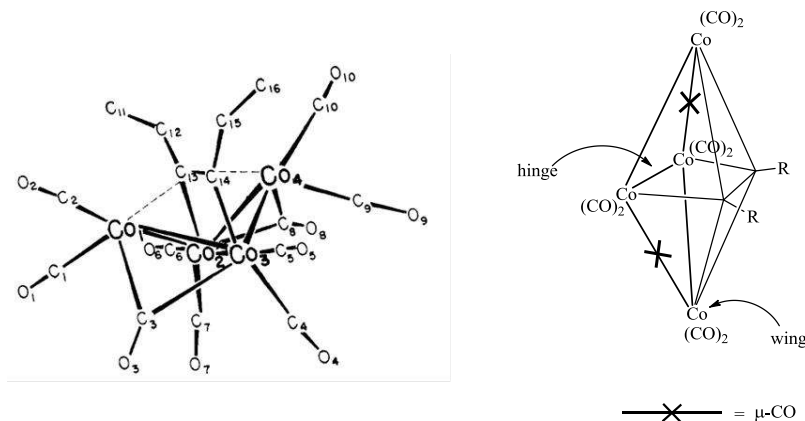


μ_4 en cúmulos de cobalto podría afectar de manera importante este carácter electrofílico y producir una eventual adición de un nucleófilo en los carbonos del alquino.

Una serie de compuestos donde los carbonos del alquino interactúan con cuatro átomos metálicos son los cúmulos $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$. La síntesis de estos compuestos generalmente se realiza mediante la reacción de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ y el alquino en disolventes orgánicos en temperaturas de -20 a 100°C con rendimientos entre 20 y 64%.¹¹¹ Las condiciones de reacción y la relación molar $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]:\text{RC}\equiv\text{CR}$ pueden afectar drásticamente el curso de la reacción puesto que los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$ pueden ser producidos a partir de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$. Asimismo, se han aislado los cúmulos tetranucleares de la reacción de condensación de cúmulos dinucleares $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$, pero esta ruta es menos eficiente.^{99, 111, 139}

Dahl y Smith en 1970 determinaron la estructura en estado sólido del compuesto $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-EtCCEt})]$,¹⁴⁰ cuya representación se muestra en el esquema 2.11. El esqueleto metálico adopta una estructura en forma de mariposa y estos autores observaron que existen dos tipos de átomos de cobalto y que nombraron “hinge” y “wing”. El primer término se refiere a los metales que forman un enlace paralelo con el enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ del alquino mientras que el segundo hace referencia a los metales que asemejan ser las alas de una mariposa.

En el compuesto $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-EtCCEt})]$ el alquino se coordina al lado cóncavo del cúmulo en forma paralela a un enlace Co-Co “hinge”. Este compuesto es electrónicamente saturado con 62 electrones de valencia de tipo *cliso* de acuerdo a los formalismos de la teoría del par electrónico del esqueleto poliédrico (PSEPT, por su siglas en inglés).^{141, 142}

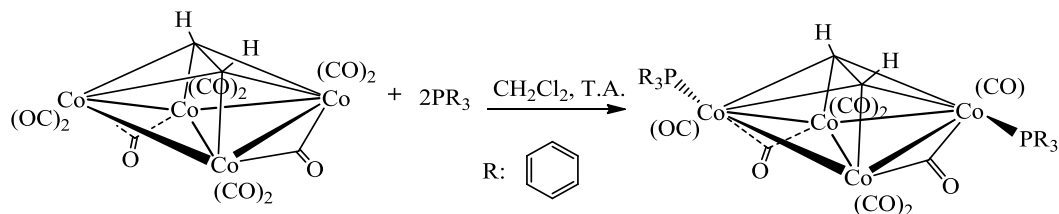


Esquema 2.11: Representación esquemática de la estructura determinada por difracción de rayos X de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-EtCCEt})]$ (izquierda: imagen tomada de la referencia 140). Representación general de las estructuras de derivados $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$ (derecha).

Los compuestos $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8 \mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR}]$ son propensos a convertirse, tanto en fase sólida, (más rápido) como en solución, y al estar expuestos al oxígeno, al compuesto dinuclear $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$.¹⁴³ Debido a este comportamiento, su reactividad ha sido menos explorada que los derivados dinucleares $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCR})]$. Aunque es una limitante, se han realizado algunos estudios principalmente en reacciones de sustitución de carbonilos con fosfinas mono y bidentadas.

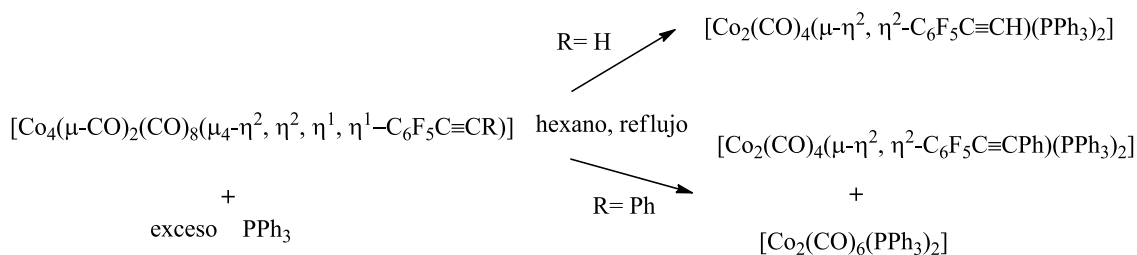
2.1.4 Antecedentes de reacciones de sustitución de carbonilos de derivados $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$

Osella y colaboradores llevaron a cabo la sustitución de dos grupos carbonilo del cúmulo $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HC}\equiv\text{CH})]$ por PPh_3 . La estructura por difracción de rayos X de este compuesto mostró que la PPh_3 se coordina de manera regioselectiva en los átomos de Co “wing”.¹⁴⁴ Presumiblemente, la coordinación de las fosfinas en los metales “wing-wing” y no “wing-hinge” se debe a una disminución del impedimento estérico entre los fenilos de las fosfinas.



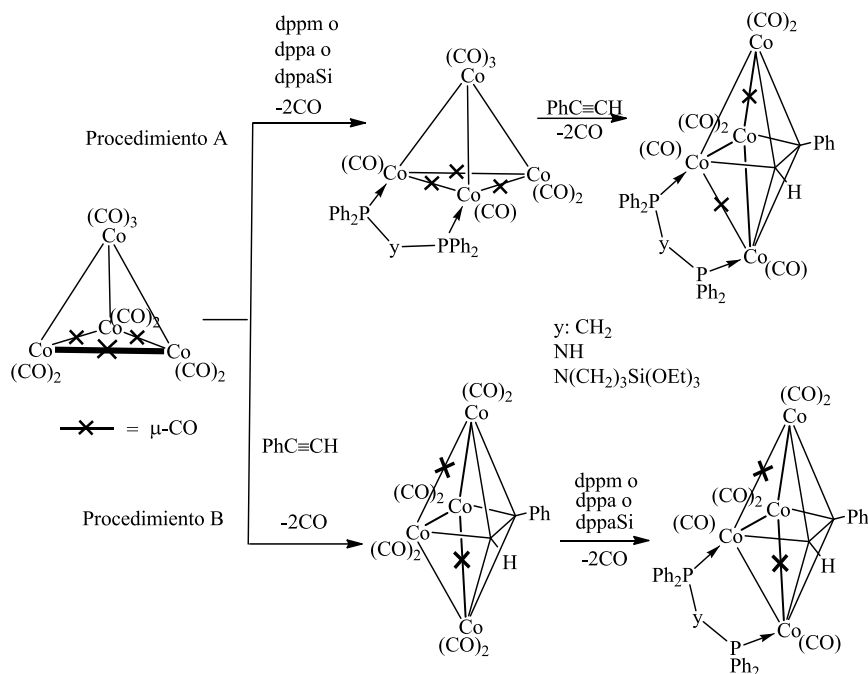
Esquema 2.12: Reacción de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCPh})]$ ante PPh_3 .

Los efectos electrónicos en la estabilidad de los compuestos también han sido estudiados. Dickson R. R. y Tailby G. R. llevaron a cabo la reacción de los derivados $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCC}_6\text{F}_5)]$ y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-PhCCC}_6\text{F}_5)]$ con exceso PPh_3 en reflujo de hexano.¹⁴³ Los resultados muestran que los productos termodinámicamente más favorables son los derivados dinucleares, formados a partir de la ruptura del cúmulo tetranuclear.



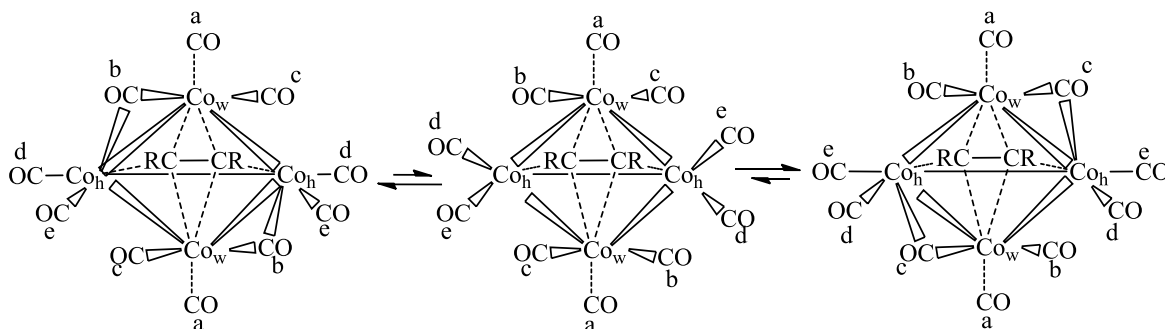
Esquema 2.13: Reacción de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCC}_6\text{F}_5)]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{F}_5$) con PPh_3 .

Debido a la tendencia de los compuestos tetranucleares de cobalto a fragmentarse y favorecer a los derivados dinucleares, Choualeb y colaboradores usaron los ligantes dppm, dppa y dppaSi para la estabilización del cúmulo $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCPh})]$.¹⁴⁵ Ellos usaron las rutas de síntesis mostradas en el esquema 2.14 y que conduce a especies isoméricas. En la primera ruta se coordina el ligante bidentado en el cúmulo $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]$ y posteriormente lo hacen reaccionar con el alquino. La segunda ruta de síntesis consiste en generar primero el cúmulo tetranuclear con el alquino coordinado y después este cúmulo lo hacen reaccionar con la difosfina. Un hecho que llama la atención es que en la primera ruta de síntesis se observó la presencia de un carbonilo puente entre los metales donde se coordina la difosfina, mientras que en la segunda ruta este grupo CO está ausente.



Esquema 2.14: Síntesis de derivado tetranucleares de cobalto $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCPh})\text{L}]$
L: dppm, dppa, dppaSi.

Por otro lado, se ha observado que los carbonilos de los cúmulos $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{Me}$) y los del derivado de sustitución $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCH})(\text{PPh}_3)_2]$ presentan un proceso dinámico. Se ha propuesto que el proceso de los derivados $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$ involucra el intercambio del modo de coordinación de CO puente a CO terminal que se muestra en el esquema 2.15. En este esquema el enlace más largo Co-CO del CO puente se rompe (CO_b) y genera un intermediario sólo con carbonilos terminales: dos unidades $\text{Co}_h(\text{CO})_2$ y $\text{Co}_w(\text{CO})_3$. En este intermediario, se presenta un intercambio local de los carbonilos en Co_w . Los nuevos carbonilos puente se forman con los carbonilos Co_c ,¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ esquema 2.15. Con respecto al derivado de sustitución con fosfina, se observó un proceso similar con incremento en la barrera de energía atribuido a efectos estéricos.¹⁴⁴



Esquema 2.15: Proceso dinámico de los carbonilos en $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCR})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{Me}$).

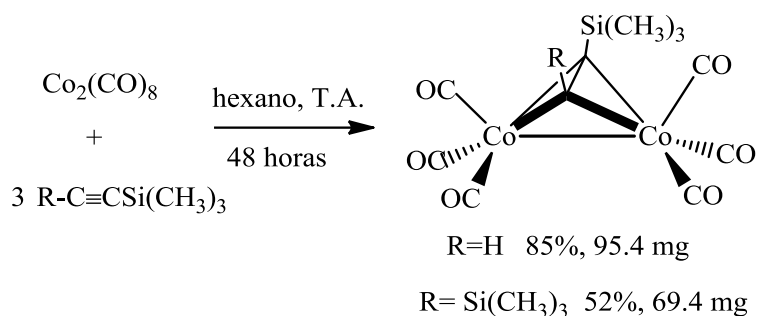
En este capítulo de la tesis doctoral estudiamos la reacción de los cúmulos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ [$\text{R} = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$] con fosfinas y aminas. Aunque reacciones entre cúmulos de esta naturaleza con fosfinas ya se han realizado, en ningún caso había sido determinado si se podía o no se adicionar estos ligantes y aminas a los carbonos del alquino como sucede en los complejos acetiluro de hierro.

Finalmente, con los derivados $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ es interesante conocer si la coordinación del fragmento $\text{C}\equiv\text{C}$ a cuatro centros metálicos podría favorecer la adición de un nucleófilo en los carbonos del alquino.



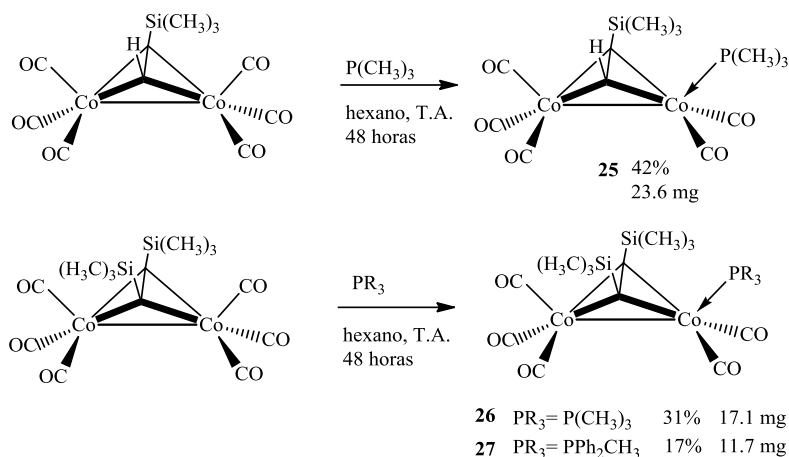
2.2 Reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con fosfinas. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (25**) y $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{PR}_3]$ [$\text{PR}_3 = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**26**), PPh_2CH_3 (**27**)]**

Las condiciones de reacción para la síntesis de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ se muestran en el esquema 2.16. Los rendimientos de estos compuestos son similares a los reportados por Kruerke y Hübel.¹¹¹ El método de síntesis, así como la caracterización de estos compuestos son detallados en la parte experimental página 221.



Esquema 2.16: Síntesis de los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$.

Una vez sintetizados los compuestos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ se hicieron reaccionar con fosfinas usando las condiciones de reacción del esquema 2.17. Los productos de estas reacciones son compuestos de sustitución de un carbonilo, y el efecto estérico de los sustituyentes del alquino y de la fosfina afectan el rendimiento (**25** 42%, **26** 31% y **27** 17%). Estos productos son solubles en hexano, en disolventes clorados y en disolventes polares como THF y acetonitrilo.



Esquema 2.17: Reacciones de $[Co_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^2-RCCSi(CH_3)_3\}]$ con $P(CH_3)_3$, $R = H$, y $P(CH_3)_3$, PPh_2CH_3 , $R = Si(CH_3)_3$.

2.2.1 Caracterización espectroscópica de los derivados 25, 26 y 27

Los datos de los espectros infrarrojos y la espectrometría de masas de los compuestos **25**, **26** y **27** se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Datos de los espectros IR en la zona carbonílica y espectrometría de masas (EM) de **25**, **26** y **27**.

Compuesto	IR, ν CO, cm^{-1} , Hexano	EM (encontrado, uma), Error (ppm)
25	2062 (m), 2006 (f), 1990(h), 1967 (d)	$C_{13}H_{20}O_5SiPCo_2$ 432.9476, 0.029
26	2055 (m), 2000 (f), 1980(d), 1960 (d)	$C_{16}H_{28}O_5Si_2PCo_2$ 504.9871, 0.0822
27	2056 (m), 1999 (f), 1988(h), 1958 (d)	$C_{26}H_{32}O_5Si_2PCo_2$ 629.0171, 2.133

Los espectros infrarrojos en la zona carbonílica de estos compuestos muestran bandas en la zona de carbonilos terminales por lo que se espera que sus carbonilos sean de este tipo. También, estas bandas tienen un patrón similar, lo que indica que estos compuestos son isoestructurales.

Además, se observa que los que las bandas de los compuestos **26** y **27** están menores números de onda que las de **25**, y se debe a que los dos primeros compuestos tienen un alquino coordinado con dos sustituyentes electrodonadores $-Si(CH_3)_3$ mientras que **25** sólo tiene uno de estos grupos. La diferencia se refleja en una mayor retrodonación de los metales a los carbonilos en los compuestos con dos sustituyentes $-Si(CH_3)_3$.



Los datos de la espectrometría de masas de **25**, **26** y **27** también muestran en la tabla 2.1. Los patrones isotópicos y las relaciones m/z de estos compuestos son consistentes con los productos de sustitución de un grupo carbonilo por un ligante fosfina.

Por otro lado, los datos de los espectros de RMN ^1H y ^{13}C de **25**, **26** y **27** son mostrados en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Datos de RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 de **25**, **26** y **27**.

Compuesto	RMN ^1H (ppm),	RMN ^{13}C (ppm)
25	5.74 (s, 1H), 1.36 (d, $^2\text{J}_{\text{H,P}}$: 8.35 Hz, 9H, CH_3), 0.27 (s, 9H, CH_3)	205.5, 203.0 (CO, anchas) 82.6 C α , 71.4 C β , 20.6 (d, $^1\text{J}_{\text{C,P}}$:27.3 Hz) CH_3 , 2.1 CH_3
26	1.39 (s, 9H, CH_3), 0.3(s, 18H, CH_3)	206.2, 203.5, 203.1 (CO), 86.4 (C \equiv C), 22.4 (d, $^1\text{J}_{\text{C,P}}$:29.1 Hz) CH_3 , 2.2 CH_3
27	7.71-7.39 (m, 10H, H-Ph) 1.92 (s, 3H, CH_3), 0.19 (s, 18H, CH_3)	206.7, 203.1, 138.1 (d, $^1\text{J}_{\text{C,P}}$:39 Hz, C i 131.6 C o , 129.9 C p , 128.5 C m , 88.3 (C \equiv C), 19.5 (d, 1.69 $^1\text{J}_{\text{C,P}}$:24.2 Hz) 1.7 CH_3

Los espectros de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica de **25**, **26** y **27** muestran sólo dos señales anchas en lugar de cinco señales. Esto indica que existe un proceso dinámico.

En los espectros de carbono en la zona carbonílica de 20 a -90°C de **27**, mostrados en la figura 2.1, se observa que las señales sólo modifican su intensidad. A 20°C la intensidad relativa es cercana a 1:1 pero a -90°C es aproximadamente 2:3 indicando que la señal de 202.9 ppm pertenece a los carbonilos del metal sin fosfina (Co1) y la señal en 206.4 a los del metal enlazado a la PPh_2CH_3 (Co2). Asimismo, son necesarias temperaturas menores a -90°C para ralentizar el proceso dinámico y observar señales individuales para cada carbonilo.

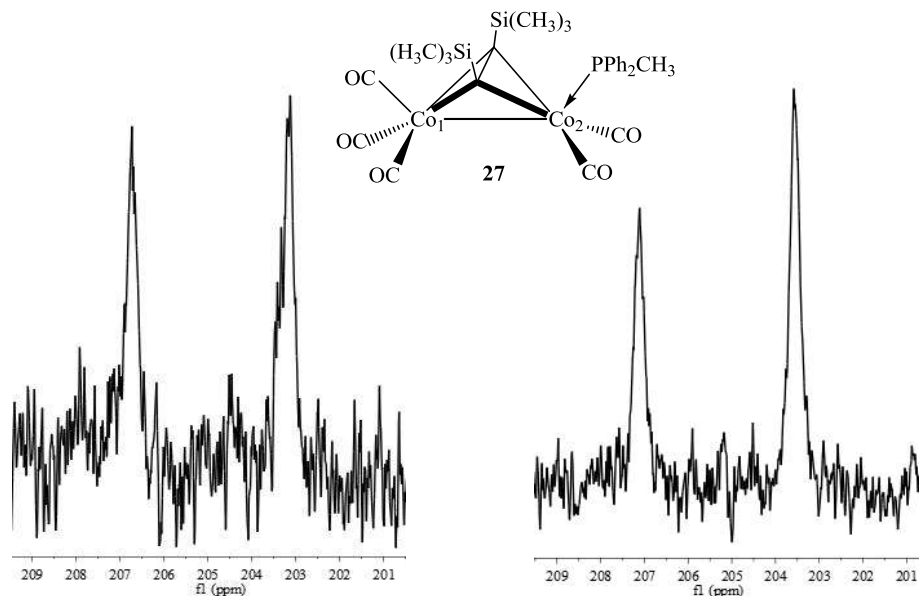
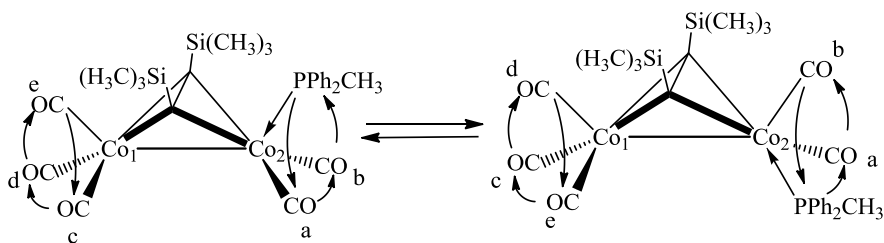


Figura 2.1: Espectros RMN de ^{13}C de **27** en la zona carbonílica de 20 y -90°C en CD_2Cl_2 . Jeol 500 MHz.

Al observar una señal para los carbonilos en el Co_1 y una para los carbonilos en el Co_2 en los espectros de RMN ^{13}C , indica que los carbonilos en el Co_1 al igual que los carbonilos en el Co_2 se interconvierten. Se propone que el proceso dinámico que los interconvierte es de tipo torniquete, y consiste en la migración de los carbonilos ecuatoriales hacia la posición axial, mientras que el CO ó la fosfina que se encuentra en la posición axial, según sea el caso, migra hacia la posición ecuatorial. Este proceso se representa en el esquema 2.18 y hace equivalentes a los grupos carbonilo c, d y e, en el Co_1 , y a con b en el Co_2 .



Esquema 2.18: Representación del proceso dinámico de los carbonilos y la fosfina en el derivado **27**.

2.2.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos **26** y **27**

Los compuestos **26** y **27** cristalizan de una solución de hexano y fue posible obtener sus estructuras por difracción de rayos X. La estructura de **26** muestra que la fosfina sustituyó



a un carbonilo axial del $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-(CH}_3)_3\text{SiCCSi(CH}_3)_3\}]$; este modo de coordinación es el más común que se ha observado con fosfinas y fosfitos en derivados dinucleares de cobalto con alquinos coordinados. Desafortunadamente, la calidad de la estructura no es buena para hacer comparación de parámetros de enlace, figura 2.2.

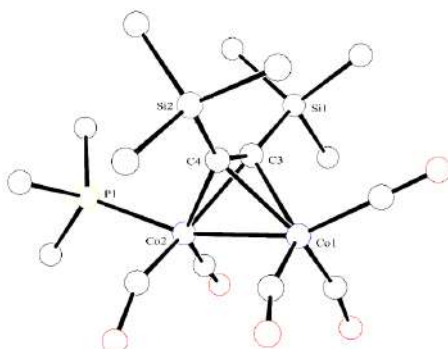


Figura 2.2: Estructura del compuesto **26** determinada por difracción de rayos X. Los átomos de hidrógeno son omitidos para mayor claridad.

El compuesto **27** cristaliza en el sistema monoclinico $P2_1/c$ con dos moléculas en la unidad asimétrica. En una molécula, la fosfina se encuentra en la posición axial y en la otra, la fosfina se encuentra en la posición ecuatorial. La posición que adopta la fosfina en este último isómero es un fenómeno que no había sido observado en compuestos análogos con fosfinas; hasta el momento, sólo hay un estudio donde ligantes sulfurados se coordinan en la posición ecuatorial de los metales en $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-RCCR})\text{L}]$ ($\text{R}=\text{SO}_2^t\text{Bu}$, $\text{L}=(\text{PhCH}_2)_2\text{S}$).¹⁴⁹

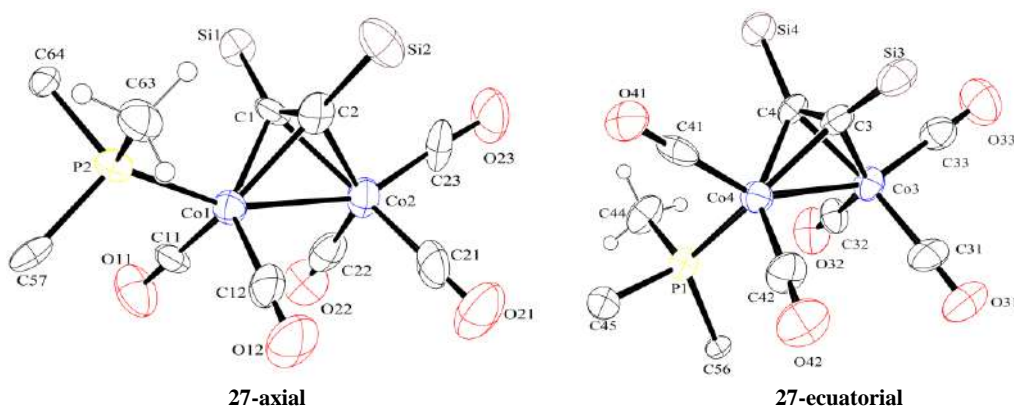


Figura 2.3: Estructuras obtenidas del compuesto **27** por difracción de rayos X. Los grupos CH_3 del $\text{C}\equiv\text{CSi(CH}_3)_3$ y los carbonos *orto*, *meta* y *para* son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados). $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)$ 2.485(2), $\text{Co}(4)\text{-Co}(3)$ 2.518(2), $\text{Co}(1)\text{-P}(2)$ 2.211(3), $\text{Co}(4)\text{-P}(1)$ 2.224(3), $\text{Co}(1)\text{-C}(1)$ 1.976(10), $\text{Co}(1)\text{-C}(2)$ 1.997(11), $\text{Co}(4)\text{-C}(3)$ 1.970(10), $\text{Co}(4)\text{-C}(4)$ 1.972(10),



C(4)-C(3) 1.353(12), C(2)-C(1) 1.337(12), C(1)-C(2)-Si(2), 143.8(8), C(2)-C(1)-Si(1) 144.8(8) C(4)-C(3)-Si(3) 148.4(8) C(3)-C(4)-Si(4) 134.4(8).

La distancia Co-Co del complejo con la fosfina en posición ecuatorial es más larga que la distancia Co-Co del isómero axial 2.518(2) vs 2.485(2) Å. Desconocemos porqué la distancia Co-Co del isómero ecuatorial es más larga que el isómero axial, pero es claro que es un efecto electrónico lo que afecta la distancia de enlace entre estos metales. La tensión estérica entre los sustituyentes de la fosfina en la posición ecuatorial y el sustituyente -Si(CH₃)₃ enlazado al C(4) disminuye el ángulo de enlace C(3)-C(4)-Si(4) aproximadamente 14° con respecto ángulo C(4)-C(3)-Si(3) y 10° con respecto a los ángulos C-C-Si en el isómero con la PPh₂CH₃ en posición axial. Las distancias Co-P de los isómeros de **27** son equivalentes pero son más largas que las observadas en [Co₂(CO)₆(μ-η², η²-HCCH){P(CH₃)₃}₂], Co-P: 2.180 (1) Å.¹⁰⁰ Las distancias Co-C(alquino) son equivalentes en los dos isómeros.

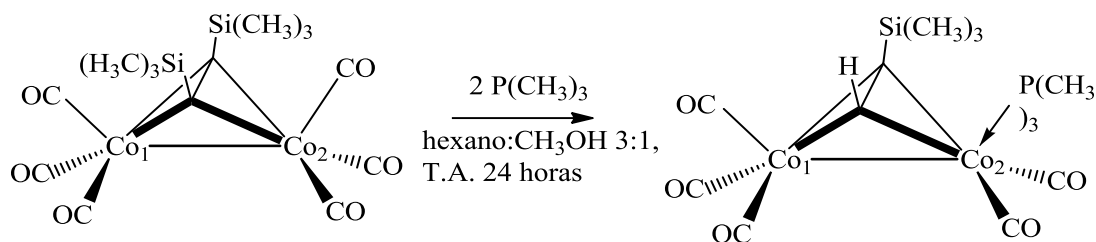
Por otro lado, se ha observado en reacciones de Co con alquinos coordinados y con sustituyentes de silicio en el alquino, que el enlace C-Si puede activarse en presencia de CH₃OH y formar un nuevo enlace C-H;¹⁴⁵ asimismo, este proceso también se ha observado en derivados de rutenio y osmio, donde se propone que una vez que se ha formado el compuesto con el nuevo enlace C-H, la fosfina se adiciona al fragmento orgánico.^{31, 32}

Al sólo observar los productos de sustitución de carbonilo **25**, **26** y **27** de la reacción con fosfinas bajo las condiciones de reacción del esquema 2.17, indica que no se llevó a cabo la activación del enlace C-Si de los alquinos ni la adición de la fosfina en estos carbonos. Esto muestra, que tal vez, estas condiciones no son las adecuadas para la activación del enlace C-Si y la adición de la fosfina en los compuestos dinucleares de cobalto con alquinos coordinados.

Teniendo en cuenta este análisis, se hizo la reacción de [Co₂(CO)₆{μ-η², η²-(CH₃)₃SiCCSi(CH₃)₃}] con P(CH₃)₃ y CH₃OH en las condiciones del esquema 2.19. Después de 24 horas de reacción, se aisló un compuesto de color café-rojizo y las señales en los espectros de protón y fósforo de este producto son idénticas a los del derivado **25**. Esto sugiere que la activación del enlace C-Si y la formación del enlace C-H no son



factores para la adición de la fosfina en los carbonos del alquino en derivados dinucleares de cobalto.



Esquema 2.19: Reacción de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-(CH}_3)_3\text{SiCCSi(CH}_3)_3\}]$ con $\text{P(CH}_3)_3$ en presencia de metanol.

2.3 Síntesis y caracterización de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi(CH}_3)_3\}]$

La síntesis del derivado $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi(CH}_3)_3\}]$ se llevó a cabo a partir de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ con $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ en una relación 1:3. Este compuesto es de color azul y fue obtenido en 62 % de rendimiento. Previamente, este compuesto tetranuclear había sido sintetizado¹¹¹ y sólo había sido caracterizado por espectroscopía IR, por lo que es útil la caracterización por RMN, especialmente de ^{13}C , para estimar el cambio de carga y polarización del enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ del alquino coordinado al cúmulo.

El espectro de RMN de ^{13}C se muestra en la figura 2.4. En este espectro se observan dos señales en 169.9 y 150.0 ppm que fueron asignadas a los carbonos del alquino. La zona carbonílica se observa ancha y fue adjudicada a los grupos carbonilo que experimentan un proceso dinámico, como previamente ha sido estudiado.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ La diferencia de los desplazamientos químicos de los carbonos del alquino ($\delta\text{C}\alpha\text{-}\delta\text{C}\beta= 19.4$ ppm) indican que el enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ está menos polarizado que en derivados trinucleares de rutenio y osmio con acetiluros coordinados, pero el cambio de carga es mayor como es observado de la adición de los desplazamientos químicos ($\delta\text{C}\alpha\text{+}\delta\text{C}\beta= 320.4$ ppm), ver tabla 2.4, página 160.

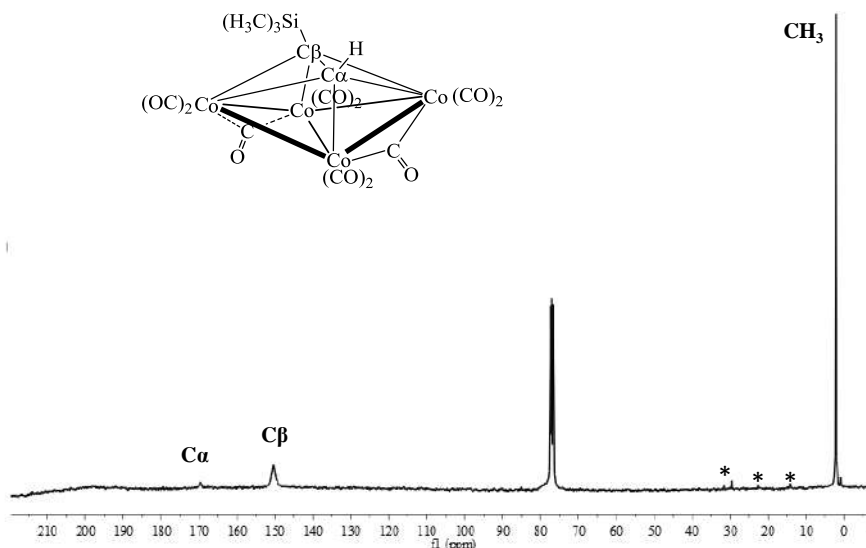
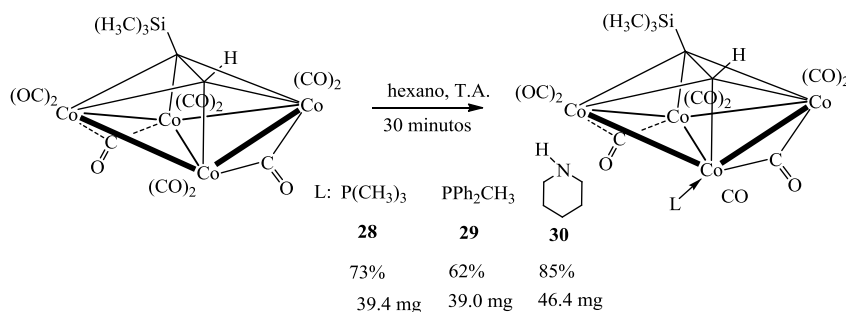


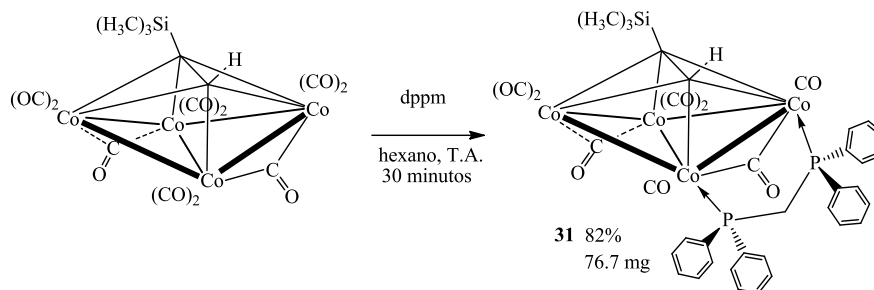
Figura 2.4: Espectro de RMN de ^{13}C del derivado $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ en CDCl_3 . Bruker 300 MHz. * Disolvente residual.

2.4 Reacción del derivado $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, PPh_2CH_3 , piperidina y dppm. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CH}_3)_3\}]$ (28), $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\text{PPh}_2\text{CH}_3\}]$ (29), $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_7\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\text{pip}\}]$ (30) y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\text{dppm}\}]$ (31)

Las reacciones de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, PPh_2CH_3 , piperidina (esquema 2.20) y dppm (esquema 2.21) conducen mayoritariamente a un producto de color azul. El producto con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ y PPh_2CH_3 , es soluble en hexano mientras que el producto con piperidina y dppm es insoluble en hexano pero soluble en CHCl_3 . Poseen puntos de fusión de 57, 82, 79 y 145°C respectivamente y todos son sensibles al oxígeno.



Esquema 2.20: Reacción de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, PPh_2CH_3 y piperidina.



Esquema 2.21: Reacción de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ con dppm.

2.4.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos 28, 29 30 y 31

Los espectros infrarrojos de los compuestos de monosustitución de carbonilo se muestran en la figura 2.5. En estos espectros se puede deducir que consisten de carbonilos terminales ($2120\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$) y carbonilos puente entre dos metales ($1850\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$).¹⁵⁰

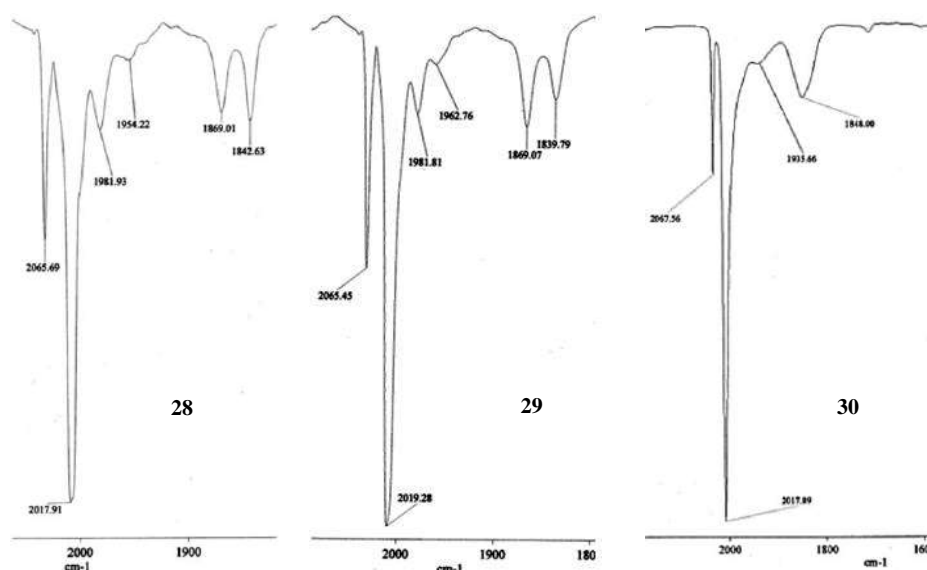


Figura 2.6: Espectros infrarrojos de los compuestos 28, 29 y 30 en la zona carbonílica. Los compuestos 28 y 29 en solución de hexano y 30 en solución de CHCl_3 .

En los espectros de los compuestos 28 y 29 se observan bandas con la misma forma e intensidad, indicando que son isoestructurales, mientras que el de 30 presenta dos diferencias. La primera, es la ausencia de la banda de intensidad débil, alrededor de 1981 cm^{-1} que sí está presente en los derivados con fosfinas; la ausencia de la banda en 1981 cm^{-1} en este derivado sugiere que la estructura de este compuesto es diferente de los derivados 28 y 29. La segunda diferencia es que mientras se observan dos bandas para los carbonilos puente de los compuestos con fosfinas, el derivado con piperidina presenta una banda



ancha. La banda ancha para carbonilos puente del derivado con amina puede consistir de dos bandas que no se resuelven en el espectro.

Los espectros de RMN de ^1H de los derivados **28**, **29** y **30** mostraron las respectivas señales de los hidrógenos de $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, PPh_2CH_3 y piperidina, lo que confirma la presencia de estos ligantes en el cúmulo. También, en los espectros de los tres compuestos se observa la señal de los metilos del grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ e indica que la activación del enlace C-Si y la adición del nucleófilo no ocurrió bajo esta condiciones de reacción.

El espectro de RMN de ^{13}C del derivado con piperidina en la región de 140 a 220 ppm es esencialmente el mismo que el del precursor tetranuclear. La zona carbonílica prácticamente no muestra señales debido al proceso dinámico de los carbonilos de la molécula. En la región entre 60 y 20 ppm se observaron las señales para los carbonos metilénicos de la piperidina, y alrededor de 2 ppm la señal para los carbonos de los grupos CH_3 .

El espectro infrarrojo de **31** mostró bandas para carbonilos terminales y carbonilos puente al igual que los derivados de monosustitución (compuestos **28**, **29** y **30**) pero con una forma a intensidad diferente, lo que indica que su estructura es diferente, como se esperaría si la dppm sustituyera dos grupos CO de la materia prima, figura 2.7.

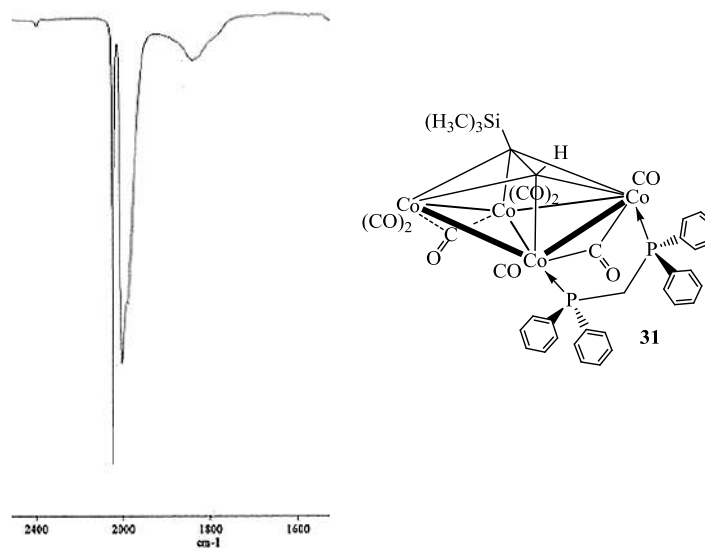


Figura 2.6: Espectro infrarrojo del compuesto **31** en CHCl_3 .



Por otro lado, aunque se ha reportado la síntesis de derivados análogos con dppm pero con otros sustituyentes en el alquino, estos no fueron caracterizados por RMN de ^{13}C ,¹⁴⁵ por lo que sería útil observar si el proceso dinámico de los carbonilos puede ser detenido por la coordinación del ligante bidentado.

El espectro de RMN de ^{13}C del derivado **31** se muestra en la figura 2.7 y se observa en la zona carbonílica una señal ancha para los ocho grupos CO, indicando que los grupos carbonilo siguen en un proceso dinámico a pesar de la coordinación de la dppm.

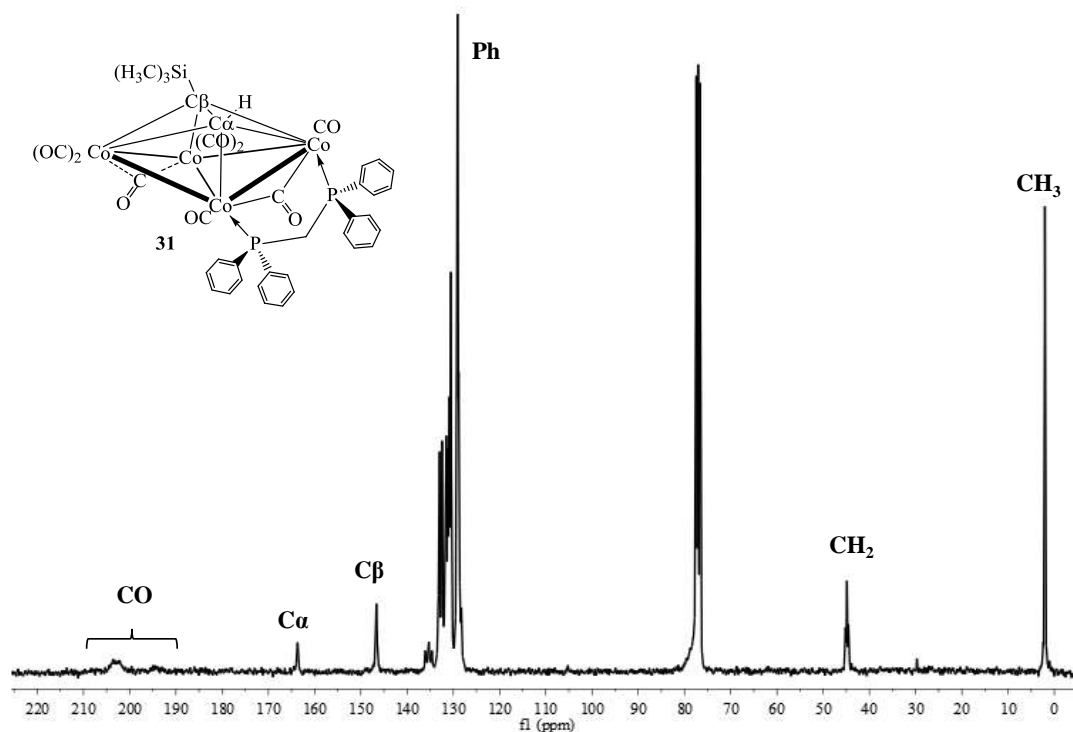


Figura 2.7: Espectro de RMN de ^{13}C del derivado **31** en CDCl_3 . Bruker 300 MHz.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 20°C se observó una señal ancha para los dos átomos de fósforo y sugiere un comportamiento dinámico. Los espectros a 0 , -20 , -40 y -60°C mostraron que la señal se vuelve más fina y se divide en dos señales separadas por 2.02 ppm a -60°C (ver figura 2.8). La observación de dos señales en el espectro indica la presencia de dos átomos de fósforo distintos y la diferencia de desplazamientos químicos, que poseen ambientes muy similares.

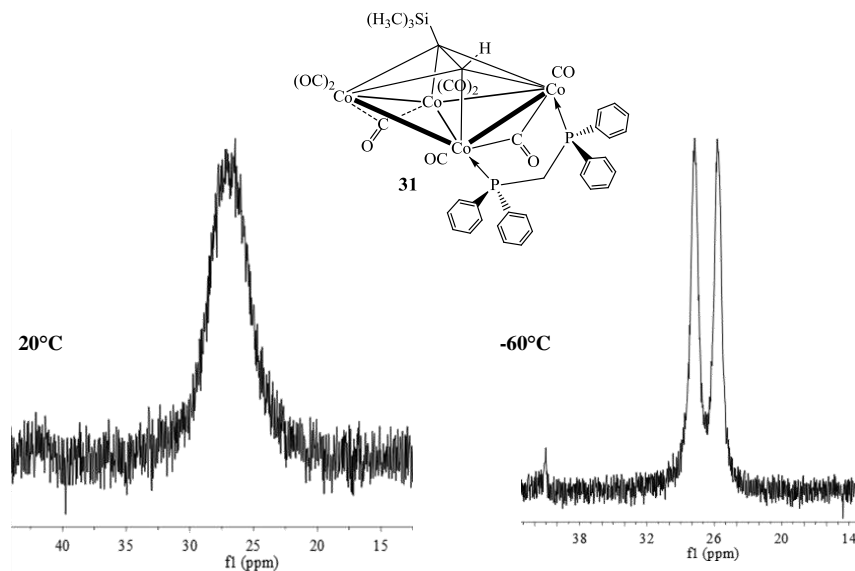


Figura 2.8: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del derivado **31** en CD_2Cl_2 a 20 (izquierda) y -60°C (derecha). Jeol 500 MHz.

Finalmente, la espectrometría de masas de **28**, **29** y **31** mostraron datos de m/z y patrones isotópicos correspondientes para un cúmulo tetranuclear con nueve carbonilos metálicos, el grupo $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y un ligante $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ o PPh_2CH_3 . El patrón isotópico y valor de m/z encontrado para **31** es consistente con el producto de sustitución de dos grupos CO de la materia prima, ver tabla 2.3.

Tabla 2.3: Datos de espectrometría de masas para los derivados **28**, **29** y **31**.

Compuesto	m/z (uma), calculado para:	m/z encontrado (uma)	Error (ppm)
28	662.7936, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{PSiCo}_4$	662.7936	0.0101
29	786.8249, $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{SiPCo}_4$	786.8250	0.0328
31	942.8742, $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{P}_2\text{SiCo}_4$	942.8743	0.0941

2.4.2 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos **28**, **29**, **30** y **31**

Las estructuras por difracción de rayos X de estos compuestos confirman lo propuesto por la espectroscopía, donde los productos de la reacción del precursor tetranuclear de cobalto con fosfinas y aminas son derivados de la sustitución de carbonilo. Los metales adoptan



un arreglo en mariposa y el alquino se coordina al lado cóncavo de la estructura con el enlace $C\equiv C$ paralelo al enlace Co-Co de la base de la mariposa (*hinge*).

En las estructuras de los compuestos **28**, **29** (figura 2.9) y **30** (figura 2.10), se observa que la distancia promedio del enlace Co-Co *hinge* es 2.5847 Å, y es más larga que las otras distancias Co-Co de la mariposa que oscilan entre 2.4353 y 2.4695 Å. A excepción del enlace Co1-Co3 el resto de los enlaces Co-Co siguen una tendencia: los enlaces Co-Co con un CO enlazado puente son más cortos que los enlaces Co-Co sin este grupo, y esto genera distorsión del esqueleto metálico. El alquino se coordina al esqueleto metálico con dos enlaces sigma [Co(1)-C(1)] y [Co(3)-C(2)] y dos enlaces π [C(1)-C(2) con Co(2) y Co(4)], este modo de coordinación alarga la distancia de enlace C(1)-C(2) a 1.408 Å (promedio de **28**, **29**, **30** y **31**) el cual está intermedio del intervalo de la distancia C-C de enlaces sencillos y dobles.

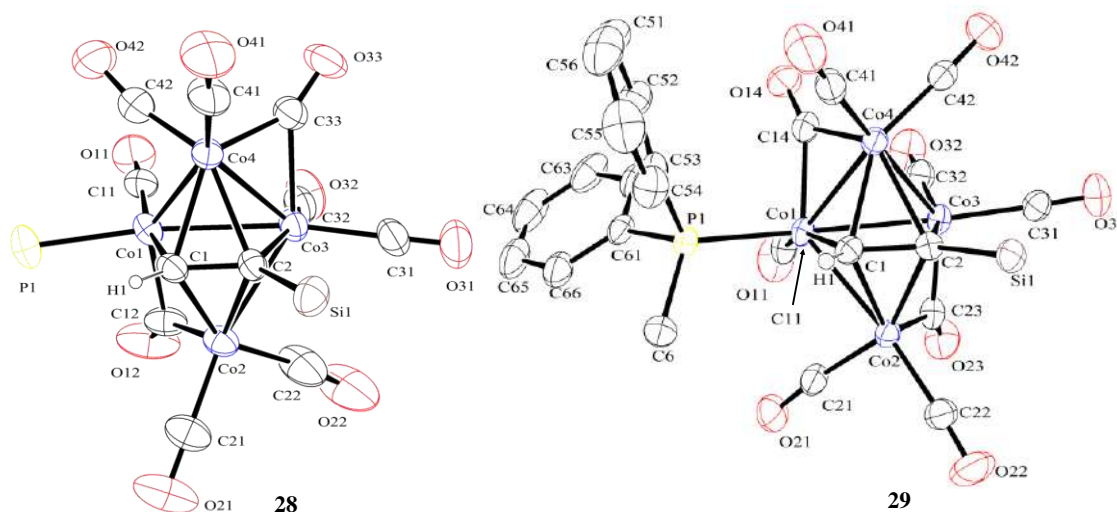


Figura 2.9: Estructuras por difracción de rayos X de los compuestos **28** y **29**. En **28** se omiten los grupos CH_3 de la $P(CH_3)_3$ y del $HC\equiv CSi(CH_3)_3$ para mayor claridad. En **29** se omiten los hidrógenos de la PPh_2CH_3 y los grupos CH_3 del $HC\equiv CSi(CH_3)_3$ para mayor claridad. (**28**) Co(1)-Co(2) 2.4486(17), Co(3)-Co(2) 2.4558(14), Co(3)-Co(4) 2.4412(16), Co(3)-Co(1) 2.6369(13), Co(1)-Co(4) 2.4353(14), Co(1)-P(1) 2.224(2), C(1)-Co(1) 1.967(8), C(1)-Co(2) 2.028(9), C(1)-Co(4) 2.065(8), C(2)-Co(3) 2.005(7), C(2)-Co(4) 2.086(7), C(2)-Co(2) 2.123(7), C(1)-C(2) 1.385(10), C(1)-C(2)-Si(1) 128.9(6) (**29**) Co(1)-Co(4) 2.4431(6), Co(1)-Co(2) 2.4695(6), Co(1)-Co(3) 2.5633(6), Co(3)-Co(2) 2.4479(7), Co(3)-Co(4) 2.4607(6), Co(1)-P(1) 2.2334(10), C(1)-Co(1) 1.981(3), C(1)-Co(4) 2.025(4), C(1)-Co(2) 2.079(4), C(2)-Si(1) 1.887(3), C(2)-Co(3) 2.020(3), C(2)-Co(2) 2.051(3), C(2)-Co(4) 2.105(3), C(1)-C(2) 1.415(5), C(1)-C(2)-Si(1), 127.7(3).

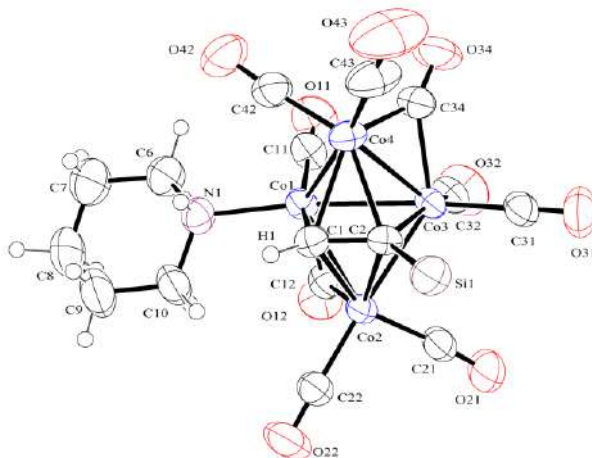


Figura 2.10: Estructura por difracción de rayos X determinada del compuesto **30**. Distancia de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados). Co(1)-Co(2) 2.4411(4), Co(2)-Co(3) 2.4594(4), Co(1)-Co(4) 2.4778(4), Co(1)-Co(3) 2.5703(4), Co(3)-Co(4) 2.4560(4), Co(1)-N(1) 2.057(2), C(1)-Co(1) 1.983(2), C(1)-Co(2) 2.022(2), C(1)-Co(4) 2.083(2), C(2)-Co(3) 2.027(2), C(2)-Co(4) 2.0780(19), C(2)-Co(2) 2.1191(19), C(1)-C(2) 1.398(3) C(1)-C(2)-Si(1), 128.54(15).

Los ligantes monodentados sustituyen a un carbonilo del metal *hinge* menos impedido (Co1) mientras que la dppm sustituye a un carbonilo del Co *hinge* y del Co *wing*. La distancia Co-P de **28** y **29** son similares, 2.224 (2) y 2.2334 (10) Å respectivamente, mientras que la distancia Co-N en **30** es 2.057(2) Å es más corta y se encuentra dentro del intervalo observado en otros complejos de cobalto con ligantes con nitrógeno.^{132, 133}

En la figura 2.12 se muestra la estructura por difracción de rayos X del compuesto **31**. Las distancias Co-P del derivado **31** son diferentes entre sí. La distancia Co(1)-P(1) es 0.047 Å más larga que la distancia Co(4)-P(2). Este comportamiento también lo presenta el derivado análogo [Co₄(μ-CO)₂(CO)₆(μ₄-η², η², η¹, η¹-HCCPh)dppm].¹⁴⁵ Asimismo, el ángulo P(2)-C(7)-P(1) 115.51 Å (14) es ligeramente más grande que en el derivado análogo sustituido con fenilo en el alquino [112.6°(1)]. Una característica en la estructura del derivado **31** y del [Co₄(μ-CO)₂(CO)₆(μ₄-η², η², η¹, η¹-HCCPh)dppm] es la presencia de un CO puente entre los metales donde está coordinada la dppm .



Por otro lado, en la sección de 2.1.3 se mencionó que la adición de fosfinas y aminas en los carbonos del acetiluro en cúmulos di y trinucleares del grupo 8 indica que estos carbonos tienen un carácter carbocatiónico, y se ha tratado de relacionar esta característica con los cambios de carga y polarización de enlace de los carbonos $C\equiv C$ con los desplazamientos químicos de sus señales en RMN de ^{13}C . De acuerdo con estos estudios, sería válido proponer que entre mayor cambio de carga experimenten del acetiluro ($\delta C\alpha + \delta C\beta$) mayor es la probabilidad de que se adicione un nucleófilo a estos carbonos.

Con este razonamiento, se determinó el cambio de carga de **4** y $[Co_4(\mu-CO)_2(CO)_6\{\mu_4-\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1-HCCSi(CH_3)_3\}]$ (tabla 2.4), y se observó que son mayores que en varios derivados di y trinucleares de Os y Ru. Teniendo en cuenta lo anterior, se debería favorecer la ruptura del enlace C-Si, así como la adición del nucleófilo en los carbonos acetilénicos, pero en ninguno de estos se llevó a cabo. Por esta razón, es útil hacer un análisis del cambio de carga y polarización del enlace de varios derivados di, tri y tetranucleares con acetilenos y/o acetiluros coordinados. Ambos parámetros de estos complejos son mostrados en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Datos de δ de los $C\alpha$ y $C\beta$ de derivados carbonílicos di, tri, y tetranucleares. a^{78} , b^{12} , c^{13}

Compuesto	$\delta C\alpha$	$\delta C\beta$	$\delta C\alpha + \delta C\beta$	$\delta C\alpha - \delta C\beta$
$[Fe_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCPh\}(\mu-PPh_2)]^a$	110	91.7	191.7	18.3
$[Fe_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CC'Bu\}(\mu-PPh_2)]^a$	97.7	106.3	204	-8.6
$[Fe_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CC'Pr\}(\mu-PPh_2)]^a$	98.2	101	199.2	-2.8
$[Ru_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCPh\}(\mu-PPh_2)]^a$	105.4	92.7	198.1	12.7
$[Ru_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CC'Bu\}(\mu-PPh_2)]^a$	93.4	106.7	200.1	-13.7
$[Ru_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CC'Pr\}(\mu-PPh_2)]^a$	93	101.2	194.2	-8.2
$[Os_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCPh\}(\mu-PPh_2)]^a$	86	90.4	176.4	-4.4
$[Os_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CC'Bu\}(\mu-PPh_2)]^a$	73.1	103.7	176.8	-30.6
$[Os_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CC'Pr\}(\mu-PPh_2)]^a$	72.5	97.2	169.7	-24.7
$[Fe_2(CO)_6\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}(\mu-SC_6F_5)]$ (16)	141.2	95.6	236.8	45.5
$[(\mu-H)Ru_3(\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CO)_9\{CC'Bu\}]^a$	164.2	110.6	274.8	53.6
$[(\mu-H)Ru_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]^b$	180.6	73.7	254.3	107.2



$[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSiPh}_3\}]^b$	184.3	69.6	253.9	114.7
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC'Bu}\}]^b$	135.8	88.7	224.5	47.1
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi(CH}_3)_3\}]^{b,c}$	144.3	48.8	193.1	95.5
$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSiPh}_3\}]^b$	148.5	45.6	194.1	102.9
$[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi(CH}_3)_3\}]$ (4)	202.8	88.9	291.7	113.9
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi(CH}_3)_3\}]$	85.1	77.4	162.5	7.7
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-(CH}_3)_3\text{SiCCSi(CH}_3)_3\}]$	92.72	92.72	185.44	0
$[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi(CH}_3)_3\}]$	169.9	150.5	320.4	19.4

En la tabla anterior se puede apreciar que los carbonos $\text{C}\equiv\text{C}$ de los derivados trinucleares del grupo 8 experimentan un cambio de carga mayor ($\delta\text{C}\alpha+\delta\text{C}\beta$) que en los derivados dinucleares del mismo grupo. Asimismo, el mismo comportamiento se observa al comparar el derivado tetranuclear de cobalto con los derivados dinucleares de este metal, e incluso el dato del derivado tetranuclear es mayor que el de los derivados trinucleares. Este análisis indica que los carbonos $\text{C}\equiv\text{C}$ experimentarían un cambio de carga mayor conforme el fragmento $\text{C}\equiv\text{C}$ interacciona con más centros metálicos; por lo tanto, los complejos tetranucleares serían más propensos a presentar el ataque de un nucleófilo sobre los carbonos $\text{C}\equiv\text{C}$.

Por otro lado, en los derivados dinucleares de la triada del grupo 8 se observa que el efecto de polarización del enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ es afectado por el sustituyente. Cuando el sustituyente es Si el efecto de desprotección, reflejado en su δ , es mayor en el $\text{C}\alpha$ y por lo tanto este carbono es más favorecido a presentar el ataque de un nucleófilo. En contraste, el ataque sobre el $\text{C}\beta$ puede ser favorecido sobre el $\text{C}\alpha$ cuando el sustituyente es ^iPr o ^tBu . A diferencia de los derivados dinucleares, el $\text{C}\alpha$ de los derivados trinucleares siempre lleva una carga más positiva que el $\text{C}\beta$; por lo tanto, el ataque de un nucleófilo en estos compuestos debe llevarse a cabo en el $\text{C}\alpha$.

Los derivados dinucleares $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi(CH}_3)_3\}]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-(CH}_3)_3\text{SiCCSi(CH}_3)_3\}]$ tienen una polarización del enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ ($\delta\text{C}\alpha\text{-}\delta\text{C}\beta$) de una magnitud similar con algunos compuestos dinucleares de metales del grupo 8, y el efecto de desprotección es en el $\text{C}\alpha$, lo que indica que este carbono es más favorecido a presentar



un ataque nucleofílico. En particular, el derivado tetranuclear muestra una polarización del enlace de una magnitud similar a la del derivado $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCPh})(\mu\text{-PPh}_2)]$; sin embargo, no se observó la adición de la fosfina en los carbonos $\text{C}\equiv\text{C}$ del cúmulo tetranuclear mientras que este proceso si se ha observado en el complejo dinuclear de hierro.

El análisis anterior, sin tomar en cuenta los factores estéricos, sugiere que la adición de la fosfina en los carbonos del fragmento $\text{C}\equiv\text{CR}$ no depende el cambio de carga ni de la polarización del enlace $\text{C}\equiv\text{C}$, y posiblemente depende de la naturaleza del ligante, si es acetiluro o es alquino.



Conclusiones del capítulo 2

1.-En los estudios de reactividad de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**), $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (R= H, CH₃) y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ sólo se observaron los productos de sustitución de CO. Este comportamiento se atribuye a la labilidad del enlace M-CO (M= Fe, Co).

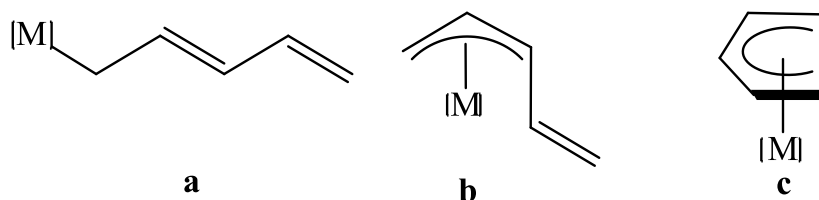
2.-El cambio del modo de coordinación de los carbonos C≡C de $\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1$ observado en $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9\{\text{CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (M=Ru, Os) a $\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1$ observado en $[\text{Co}_4(\text{CO})_2(\text{CO})_8\{\text{HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $\mu\text{-}\eta^2, \eta^2$ en $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\text{RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (R= H, CH₃) no influye en la adición de ligantes fosfinas o aminas en los carbonos C≡C, lo que indica la naturaleza del metal y la naturaleza del grupo C≡C, si es alquino o acetiluro, influyen en la adición de la fosfina ó amina en los carbonos C≡C.

Capítulo 3: Reactividad de cúmulos carbonílicos del grupo 8 con la sal
 $K[SO_2-CH=CH-CH-CH_2]$



3.1 Antecedentes de la reactividad de la sal $K[SO_2CH=CH-CH=CH_2]$ butadiensulfinato de potasio

El pentadienilo es un ligante que ha atraído la atención de algunos especialistas en química organometálica. El interés por estudiarlo, nació hace 40 años con la idea de experimentar con un ligante que al poseer un doble enlace $C=C$ extra, comparado con el alilo, fuese mejor agente quelante y por tanto se esperaba que sus compuestos fueran más estables que los alilo, pero más reactivos que los ciclopentadienilo.¹⁵¹ En algunos estudios de su reactividad se ha observado que una de sus características es la tendencia a presentar distintos modos de enlace (η^1 , η^3 o η^5) y conformaciones (*W*, *S* y *U*) al coordinarse a metales de transición dependiendo de las necesidades electrónicas del metal;¹⁵²⁻¹⁵⁸ asimismo, esta interconversión entre estos modos de enlace puede ser útil en aplicaciones catalíticas.



Esquema 3.1. Modos de enlace η^1 (a), η^3 (b) y η^5 (c) del ligante pentadienilo con un complejo metálico. [M] = resto de la molécula que contiene un metal.

Si uno de los grupos metileno del ligante pentadienilo se sustituye por un heteroátomo se obtienen los ligantes heteropentadienilo. Este sutil cambio en el pentadienilo le da al sistema distintos patrones de reactividad y una mayor diversidad de modos de enlace ya que el heteroátomo puede enlazarse al metal. Los heteroátomos pueden ser oxígeno¹⁵⁹⁻¹⁶¹ nitrógeno^{162, 163} fósforo,¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ azufre¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ y también pueden ser los grupos mono o dióxido de azufre entre otros.^{171, 172} Además, estos ligantes han mostrado que pueden donar un número variable de electrones a un fragmento metálico; estas características hacen a los ligantes heteropentadienilo más versátiles que el pentadienilo.

Dentro de los ligantes heteropentadienilo las sales butadiensulfinato presentan características que pueden ser muy interesantes. La carga formal deslocalizada, los pares de electrones libres sobre el fragmento SO_2 y los distintos cationes que pueden estar



presentes en esta sal, pueden cambiar la forma como este ligante interactúa con un fragmento metálico.¹⁷³



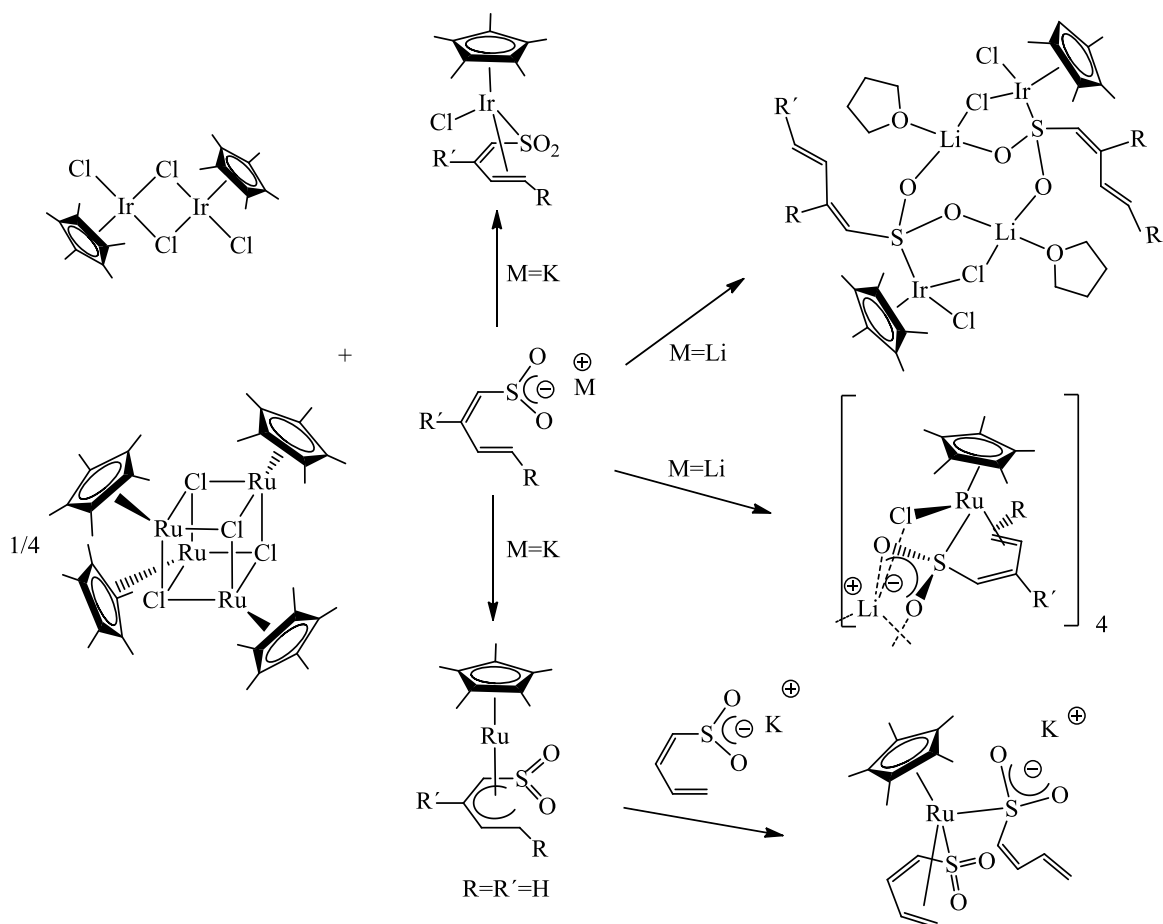
G: O, NR, PR₂, S, SO

Esquema 3.2: Ligantes heteropentadienilo.

Algunos estudios de la reactividad de los ligantes butadiensulfoniluro de Li y K se han llevado a cabo por Gamero-Melo¹⁷⁴ y Paz-Michel¹⁷⁵ con los complejos [CpMCl₂]₂, (M: Ir ó Rh) y [Cp*RuCl]₄. En estas reacciones se encontraron diversas formas de enlace del ligante butadiensulfonato dependiendo del catión de la sal, de la naturaleza del complejo de partida y la relación estequiométrica complejo:ligante.

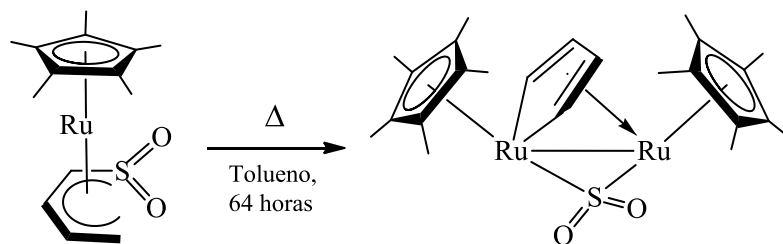
Cuando el catión es litio, se promueve una reacción de adición del ligante dando lugar a agregados moleculares donde el ión litio participa en la formación de la redes del agregado. En el caso de la reacción con [CpIrCl₂]₂ el producto es un dímero donde el átomo de azufre se enlaza al metal por medio de su par libre y en el caso de la reacción con [Cp*RuCl]₄ se forma un tetrámero donde el ligante adopta un modo de enlace [(1,2,5-η-SO₂CH=CH-CH=CH₂), ver esquema 3.3.

Si el catión de la sal es potasio se presenta la reacción de metátesis y el ligante butadiensulfonato se transforma al butadiensulfonilo. El ligante butadiensulfonilo en el complejo de iridio adopta un modo de coordinación [1,2,5-η-SO₂CH=CH-CH=CH₂] y con el de rutenio adopta una hapticidad η⁵. Si este compuesto [Cp*Ru(1-5-η-SO₂CH=CH-CH=CH₂)] reacciona con otro equivalente de K[SO₂CH=CH-CH=CH₂], el ligante butadiensulfonilo cambia su modo de coordinación de 1-5-η a 1,2,5-η, y el butadiensulfoniluro se coordina al metal mediante el átomo de azufre. Este compuesto también puede ser sintetizado si el tetrámero con [Cp*RuCl]₄ reacciona con un exceso de la sal de potasio.



Esquema 3.3: Productos de la reacción de $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$, y $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]_4$ con las sales butadiensulfinato $\text{M}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$, $\text{M}=\text{Li}, \text{K}$.

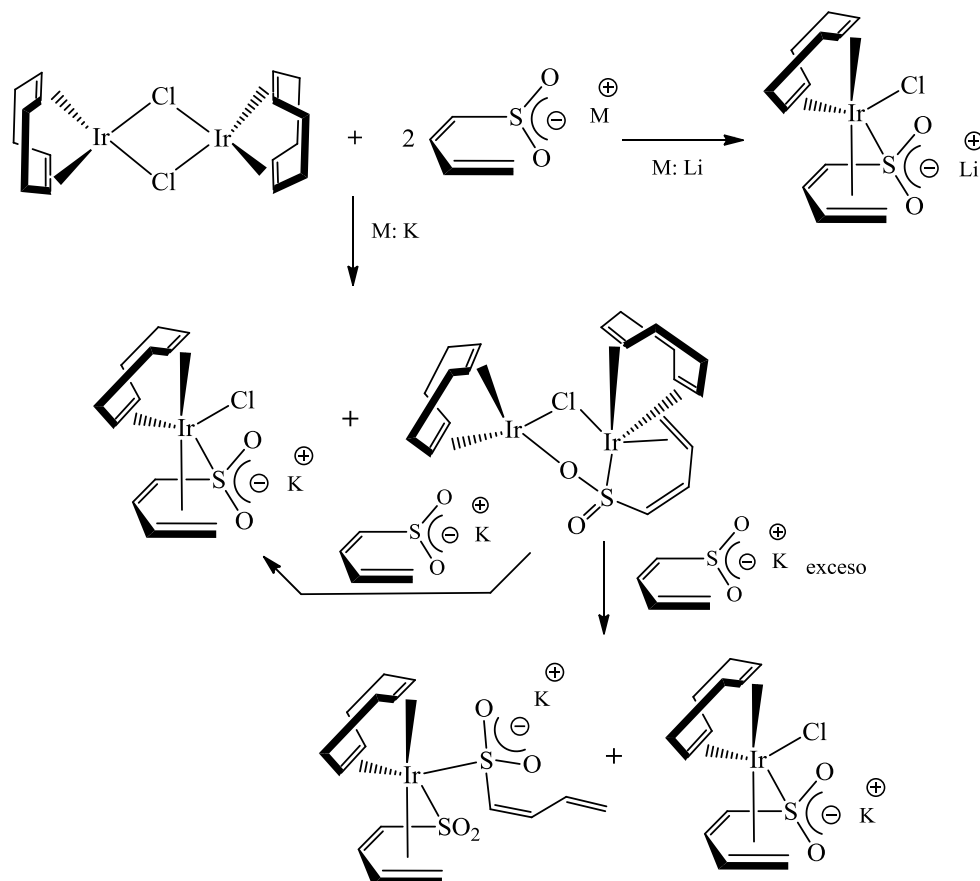
Solís-Huitrón y Paz-Sandoval observaron la activación del enlace C-S y de un enlace C-H del CH_2 del ligante butadiensulfonilo en la reacción del termólisis del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1-5-\eta-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$, esquema 3.4.¹⁷⁶ El producto es un derivado dinuclear donde la activación de los enlaces C-S y C-H generan un grupo SO_2 y un grupo butadieno enlazado μ -(1-4- η), (1, 4- η) a dos fragmentos Cp^*Ru .



Esquema 3.4: Reacción de termólisis del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1-5-\eta-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$.

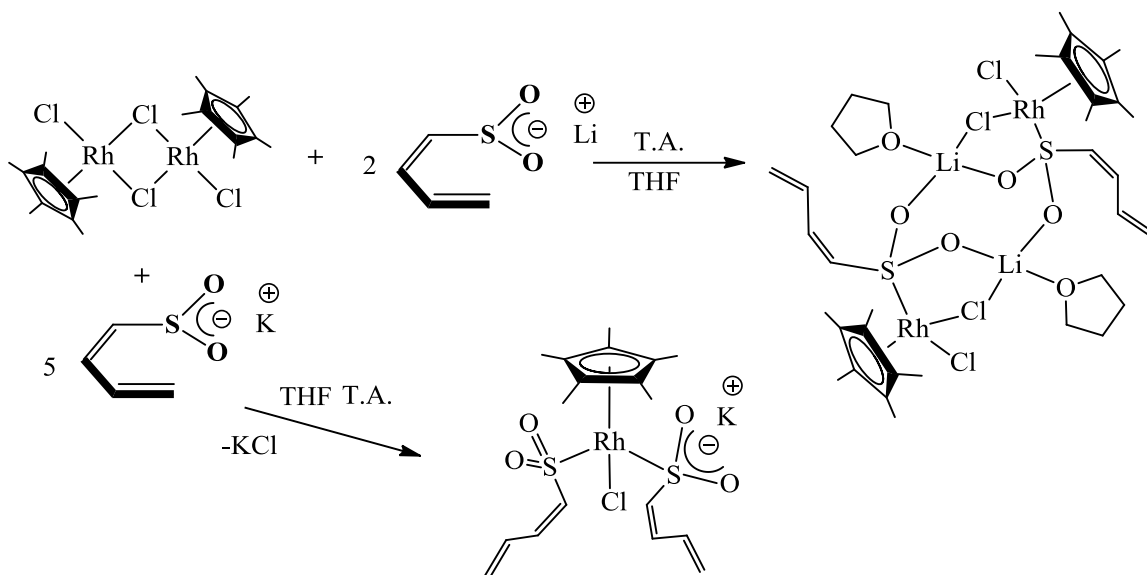


También se han llevado a cabo reacciones de precursores análogos de Ir con ciclooctadieno como ligante espectador y las sales butadiensulfoniluro de potasio y litio. En estas reacciones se aislaron una serie de compuestos mononucleares y un dinuclear mostrados en el esquema 3.5. En los compuestos mononucleares, el ligante adopta un modo de coordinación 1,2,5- η , y en el dinuclear el ligante se transforma al butadiensulfonilo y se coordina 1,2,5- η a un metal y un átomo de oxígeno del fragmento SO_2 se enlaza al metal vecino.¹⁷⁷



Esquema 3.5 Reacción de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ con sales $\text{M}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$, $\text{M}=\text{Li}$ y K .

Por otro lado, cuando se utiliza el complejo $[\text{CpRhCl}_2]_2$ con la sal de litio la reacción conduce al derivado dimérico análogo al de iridio, esquema 3.6. Cuando el catión de la sal es potasio en una relación estequiométrica 1:5, complejo:sal, se produce el compuesto $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-S}(\text{O}_2\text{K}^+)\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$, mientras que con la relación equimolar no se obtiene buena conversión.¹⁷⁸

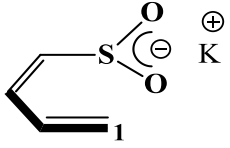
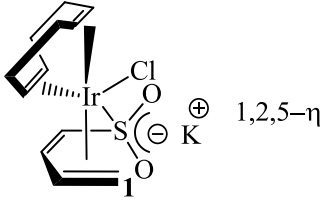
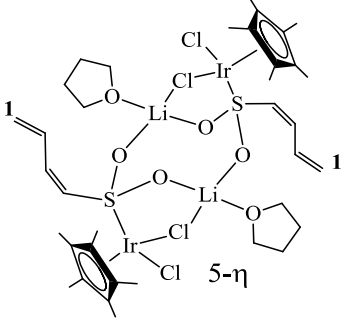
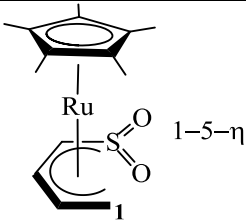
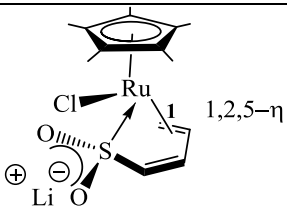


Esquema 3.6: Productos de la reacción de $[\text{CpRhCl}_2]_2$ con las sales butadiensulfinato $\text{M}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$, $\text{M}=\text{Li}, \text{K}$.

Los distintos modos de coordinación de los ligantes con el grupo sulfona presentan señales características en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , y es muy útil para identificar el modo de coordinación de los nuevos compuestos con ligantes butadiensulfoniluro y butadiensulfonilo. En la tabla 3.1 se muestran los desplazamientos químicos de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de la sal de potasio y complejos mononucleares de Ru e Ir con los principales modos de coordinación de este ligante.

La tabla 3.1 muestra que el modo de coordinación 1,2,5- η presenta corrimiento a frecuencias más bajas en las posiciones 1 y 2, mientras que las posiciones 3 y 4 aparecen en la zona del ligante libre. Cuando el ligante se coordina sólo por el átomo de azufre al metal (5- η), las señales sus carbonos e hidrógenos aparecen en la zona del ligante libre. Finalmente, cuando el ligante se coordina 1-5- η , la señal del H4 y C4 se desplaza a frecuencias más bajas que los C2 y C3 pero a más altas que el C1. No se ha observado, un modo de coordinación con el doble enlace interno (C3-C4) y el átomo de azufre coordinados a algún centro metálico.

**Tabla 3.1.** Desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C de $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ y de complejos mononucleares de Ir y Ru. No se muestran las constantes de acoplamiento.

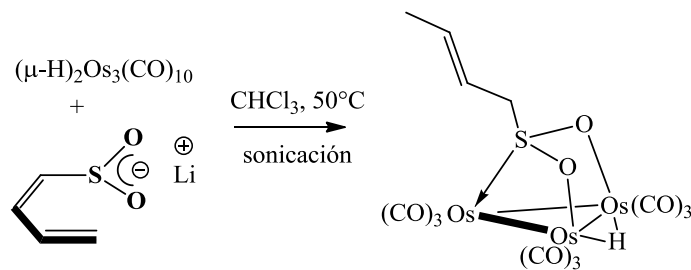
Compuesto	δ , RMN ^1H y ^{13}C (ppm)				
	H1	H1'	H2	H3	H
	45.14	5.08	6.99	5.97	5.75
	C1	C2	C3	C4	
	123.1	131.2	133.9	144.2	(D_2O) ¹⁷²
	H1	H1	H2	H3	H4
	2.09	2.85	4.61	6.12	5.83
	C1	C2	C3	C4	
	41.68	62.26	139.5	141.2	(DMSO-d_6) ¹⁷⁷
	H1	H1'	H2	H3	H4
	5.19	5.14	7.93	5.86	6.48
	C1	C2	C3	C4	
	120.2	133.0	128.4	138.3	(TDF) ¹⁷⁴
	H1	H1'	H2	H3	H4
	2.75	2.89	4.13	4.94	3.49
	C1	C2	C3	C4	
	52.6	86.6	98.9	47.2	(C_6D_6) ¹⁷⁵
	H1	H1'	H2	H3	H4
	3.16	3.25	3.5	6.13	6.83
	C1	C2	C3	C4	
	54.6	77.1	139.7	146.0	(C_6D_6) ¹⁷⁵

Por otro lado, el análisis de los espectros de IR de los compuestos con ligantes butadiensulfoniluro y butadiensulfonilo da información valiosa acerca de la presencia o ausencia de dobles enlace formales entre el átomo de azufre y de los átomos de oxígeno.



En el caso de los compuestos $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1, 2, 5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{LiCl}]_4$ y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1, 2, 5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)(5\text{-}\eta\text{-}(\text{SO}_2\text{M})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Ag}, n\text{-Bu}_4\text{N}$), las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico S=O son anchas y poco definidas, lo que está asociado con una deslocalización de la carga en los heteroátomos O-S-O, mientras que en los compuestos $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1, 2, 5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$ y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1, 2, 5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CH}=\text{CR}'\text{-CH}=\text{CHR})\text{L}]$ ($\text{R/R}'=\text{H/CH}_3, \text{L}=\text{CO}, \text{PPh}_3$), donde existen dobles enlaces formales S=O, las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico son más finas y bien definidas.¹⁷³

Por otro lado, debido a la capacidad del ligante butadiensulfonilo para coordinarse a más de un centro metálico a través de los enlaces π C=C y/o los pares libres del grupo SO_2 , es atractivo para estudiar su reactividad con cúmulos metálicos. El primer estudio de este tipo fue realizado por Reyes-López al hacer reaccionar $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ con $\text{Li}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$.¹⁷⁹ Reyes-López encontró un producto con las siguientes características: 1) la hidrogenación de los carbonos 4 y 1 (formando los grupos CH_2 y CH_3 respectivamente), 2) El ligante butadiensulfonato se convierte a 2-butenosulfonilo y 3) Observó en el complejo que el ligante se encuentra enlazado al cúmulo mediante el átomo de azufre y los átomos de oxígeno del fragmento SO_2 .



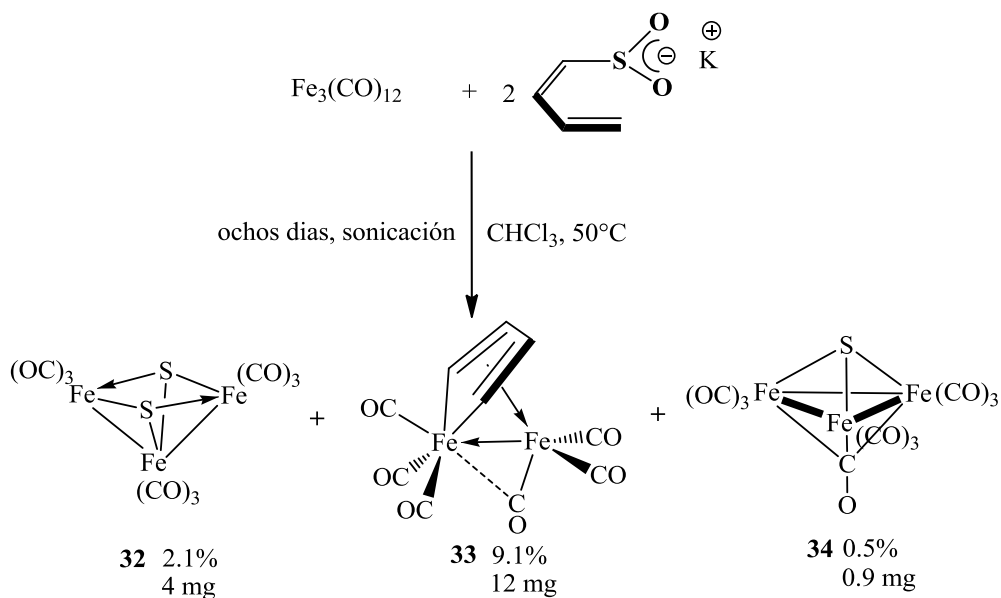
Esquema 3.7: Reacción de $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_9$ ante $\text{Li}[\text{SO}_2\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$.

Teniendo en cuenta el potencial del ligante butadiensulfoniluro para adoptar diferentes modos de coordinación con uno o varios centros metálicos, en este capítulo se amplía el estudio de la reacciones de $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ con compuestos que contienen tres centros metálicos; como son los cúmulos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Además, se analizan las estructuras y los modos de coordinación que adopta el ligante en los productos.



3.2 Estudio de la reactividad de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$. Síntesis de los derivados $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2]$ (**32**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu-(1\text{-}4\eta), (1, 4\eta)\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\}]$ (**33**) y $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})]$ (**34**)

La reacción entre $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ se llevó a cabo bajo las mismas condiciones reportadas por Reyes-López con la sal de Li y $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (sonicación en CHCl_3 , ver esquema 3.7).¹⁷⁹ Con el cúmulo de hierro, durante ocho días, se aislaron los compuestos **32**, **33** y **34**; estos compuestos son solubles en hexano, CH_2Cl_2 y CHCl_3 , y se separaron por CCF usando hexano como eluyente. El compuesto **32** es de color rojo vino con punto de fusión de 78°C , el compuesto **33** es de color amarillo con punto de fusión de 49°C y **34** es de color naranja y sólo fue caracterizado por difracción de rayos X.



Esquema 3.8: Productos de la reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ en CHCl_3 .

3.2.1 Caracterización por difracción de rayos X de los compuestos **32**, **33** y **34**

Las estructuras de rayos X de los compuestos **34** y **32** se muestran en la figura 3.1. En estas estructuras se observan uno y dos átomos de azufre, respectivamente, enlazados de forma puente a tres metales.

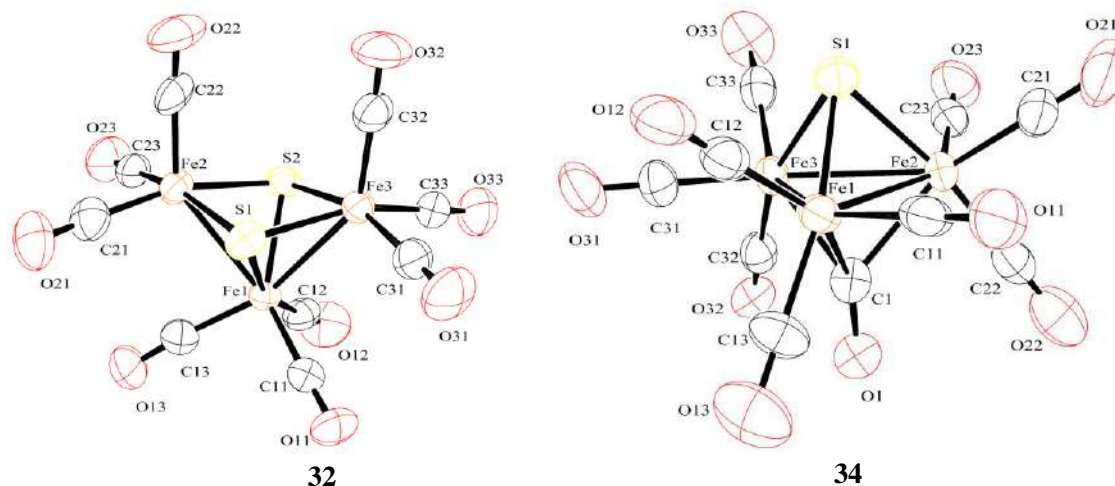


Figura 3.1: Estructuras de los compuestos **32** y **34** determinada por difracción de rayos X. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados). **a) 32** Fe(1)-Fe(3) 2.5805(10), Fe(1)-Fe(2) 2.6034(10), Fe(1)-S(2) 2.2429(15), Fe(1)-S(1) 2.2504(14), Fe(2)-S(2) 2.2251(18), Fe(2)-S(1) 2.2399(18), Fe(3)-S(2) 2.2266(17), Fe(3)-S(1) 2.2385(18). Fe(3)-S(1)-Fe(2) 97.83(7), Fe(3)-S(1)-Fe(1) 70.18(5), Fe(2)-S(1)-Fe(1) 70.87(5), Fe(2)-S(2)-Fe(3) 98.62(7), Fe(2)-S(2)-Fe(1) 71.28(5), Fe(3)-S(2)-Fe(1) 70.53(5). **b) 34** Fe(1)-Fe(2) 2.6235(16), Fe(1)-Fe(3) 2.6050(16), Fe(2)-Fe(3) 2.5972(15) Fe(1)-S(1) 2.206(2), Fe(2)-S(1) 2.204(2), Fe(3)-S(1) 2.218(2) C(1)-Fe(1) 2.030(9), C(1)-Fe(3) 2.081(8), C(1)-Fe(2) 2.101(8).

El compuesto **32** ha sido sintetizado previamente por otras rutas.^{180, 181} Consiste de un compuesto trinuclear donde cada metal contiene tres carbonilos terminales y los átomos de azufre están enlazados de forma puente entre los tres metales donando cuatro electrones cada uno a la estructura. Esta estructura contiene 50 electrones y es de tipo *nido*. Las distancias Fe-S y Fe-Fe indican que la estructura es asimétrica. La distancia Fe(1)-Fe(3) es más corta que la Fe(1)-Fe(2) [2.5805(10) vs 2.6034(10) Å] y las distancias S(2)-Fe(3) y S(2)-Fe(2) son equivalentes entre sí, pero más cortas que las distancias S(1)-Fe(3), S(1)-Fe(2). El compuesto **34** consiste de un cúmulo con nueve carbonilos terminales y uno puente a tres metales, μ_3 -CO no simétrico y contiene un átomo de azufre μ_3 -S; también, las tres distancias M-M son diferentes. La estructura de este compuesto es una bipirámide trigonal de tipo *closo* de 48 electrones donde el azufre y el carbonilo μ_3 -CO se encuentran en las posiciones apicales y los tres fragmentos Fe(CO)₃ adoptan la posición ecuatorial.

Por otro lado, compuestos análogos a **33** son conocidos como compuestos ferrol,^{50, 182-184} (ver figura 3.2) y consisten de una cadena de cuatro carbonos con dos insaturaciones conjugadas formando un metalociclo de cinco miembros $\overline{\text{Fe}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)}$; asimismo, la cadena está enlazada μ -(1-4- η), (1,4- η) a un fragmento Fe₂(CO)₆.

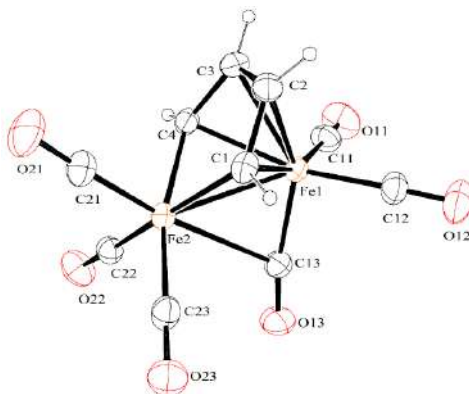


Figura 3.2: Estructura del compuesto **33** determinada por difracción de rayos X. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados). Fe(1)-Fe(2) 2.5093(8), Fe(1)-C(1) 2.081(4), Fe(1)-C(4) 2.092(4), Fe(1)-C(3) 2.108(4), Fe(1)-C(2) 2.119(4), Fe(2)-C(4) 1.952(4), Fe(2)-C(1) 1.960(5), Fe(1)-C(13) 1.787(5), Fe(2)-C(13)* 2.516, O(13)-C(13)-Fe(1) 168.8(4). * La distancia de enlace fue encontrada con el programa Mercury.

El compuesto **33** ha sido sintetizado previamente con la reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con tiofeno,¹⁸⁵ y los datos de distancia de enlace Fe-C del anillo de **33** no difieren de los caracterizados previamente. Las distancias Fe-C con un modo de enlace 1,4- η (η^2) son más cortas que las distancias Fe-C 1-4- η (η^4). Los carbonilos metálicos tienen un arreglo alternado con respecto al enlace Fe-Fe, a este tipo de arreglo se le conoce como no-caballote (del inglés non-sawhorse). También se observa la presencia de un carbonilo semipunte angular o puente asimétrico angular con distancias de enlace Fe(1)-C(13) 1.787(5) y Fe(2)-C(13) 2.516 Å y un ángulo O(13)-C(13)-Fe(1) de 168.8(4)°, desviado aproximadamente 10° con respecto a los otros enlaces Fe-C-O. Se ha propuesto que la presencia de los carbonilos metálicos semipunte angular permite equilibrar la distribución electrónica entre los metales.¹⁸⁶ En el caso de **33**, el carbonilo semipunte acepta parte de la densidad electrónica acumulada sobre el Fe(2) debido al enlace dativo Fe(1)→Fe(2).¹⁸⁵

3.2.2 Caracterización espectroscópica del derivado de los derivados **32** y **33**

En el espectro infrarrojo de **32** en la zona carbonílica en solución de hexano se observan cuatro bandas en la región de carbonilos terminales en 2062 (f), 2044 (f) 2023 (m), 2006 (h). La forma e intensidad de las bandas son esencialmente las mismas que las reportadas previamente para este compuesto sintetizado por medio de la reacción de $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ con $\text{S}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$.¹⁸⁰



El espectro infrarrojo del derivado **33** en hexano muestra bandas en la zona carbonílica en 2078 (d), 2040 (f), 2005(f), 1999(m) y 1962(d) cm^{-1} , lo que sugiere únicamente la presencia de carbonilos terminales ($2120\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$) y no muestra evidencia del carbonilo semipunte. Asimismo, la intensidad de las bandas y las frecuencias de estiramiento C-O están dentro del intervalo observado en los compuestos ferrol: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(1\text{-}4\text{-}\eta)\text{-}(1,4\text{-}\eta)\text{-CH=C(COH}\{\text{CH}_3\}_2)\text{-C(C=CH}_2\{\text{CH}_3\})\text{-CH}\}]$ y $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH(OH)(CH}_2\text{CH}_3)\}_2]$ 183, 184

Sappa, Milone y Tiripicchio analizaron la relación de las distancia de enlace Fe-C y frecuencias de vibración CO para carbonilos para algunos cúmulos trinucleares de hierro.¹⁸⁷ Con los compuestos de la tabla 3.2 se llevó a cabo el mismo análisis, y se observa que cuando la relación Fe-C es igual a 1, el carbonilo puente es simétrico y la banda de infrarrojo se encuentra aproximadamente intermedia en el intervalo asignado para los carbonilos puente ($1850\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$). Cuando la relación de distancia Fe-C es diferente a 1, el carbonilo puente es asimétrico o semipunte, y la banda en el espectro infrarrojo se desplaza a mayor número de onda conforme el grado de asimetría es mayor.

Tabla 3.2: Distancia de enlace (Å) y números de onda de IR (cm^{-1}) de carbonilos puente en cúmulos trinucleares de hierro y **33**. tmhd= 1, 3, 6- trimetilhexa-1, 3, 5-trieno-1, 5-diilo, edt= etanoditiolato. a) datos tomados de la referencia 187

Compuesto	Fe-C	Fe-C	Relación Fe-C	$\nu(\text{CO})$
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}\}_3]^a$	1.97(2)	1.97(3)	1.00	1745, 1792
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}\}_4]^a$	1.883	2.006	1.07	1818, 1865
	1.875	2.031	1.08	
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh})_3]^a$	1.86(4)	2.07(4)	1.11	1825
	1.85(5)	2.04(5)	1.10	
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]^a$	1.842(19)	1.991(19)	1.08	1858, 1869
	1.771(21)	1.988(21)	1.12	
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]^a$	1.93(2)	2.21(3)	1.15	1830, 1875
	1.96(4)	2.11(4)	1.08	
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{tmhd})]^a$	1.812(1)	2.489(1)	1.37	1870
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-SC}_4\text{H}_8)_2]^a$	1.76(1)	2.55(1)	1.45	1903



$[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-edt})]^{188}$	1.765(4)	2.576(4)	1.46	1904
33	1.787(5)	2.516	1.41	1962

En el compuesto **33** se observa que el carbonilo tiene una relación de distancia Fe-C similar a la de los carbonilos de los compuestos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-edt})]$ (edt= etanoditiolato) y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-SC}_4\text{H}_8)_2]$, lo que indica que su asimetría es similar. Sin embargo, la banda de **33** se desplaza a mayor número de onda que la banda de los carbonilos semipunte de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-edt})]$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-SC}_4\text{H}_8)_2]$, lo cual puede ser resultado de la diferente capacidad donadora de los ligantes en los compuestos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-edt})]$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-SC}_4\text{H}_8)_2]$. Con base en este análisis, se puede decir que la banda de estiramiento C-O en el espectro infrarrojo de los carbonilos semipunte aparece entre el límite inferior para carbonilos terminales y el límite superior para carbonilos puente. Asimismo la banda de 1962 cm^{-1} , asignada a carbonilo semipunte de **33** indica que el modo enlace entre el Fe(1) y Fe(2) con el CO(13) es esencialmente terminal con el Fe(1).

Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H del derivado **33** se muestra en la figura 3.3, y en él se pueden observar dos señales para los hidrógenos del metalaciclo que indica que existen dos tipos de hidrógenos en la molécula. Los desplazamientos químicos de ambas señales son idénticos a los previamente observados para este compuesto y su multiplicidad fue asignada a un sistema AA'XX'.¹⁸⁵

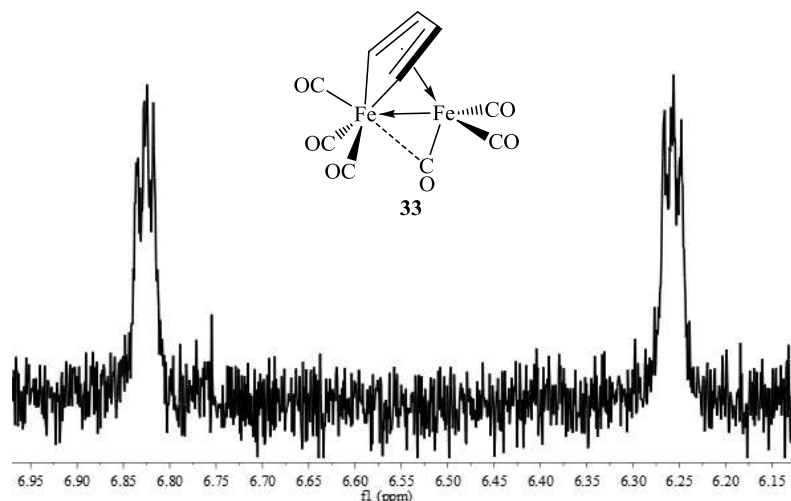


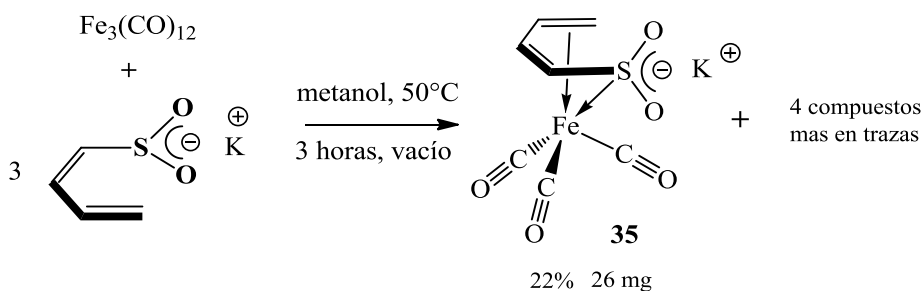
Figura 3.3: Espectro de RMN de ^1H del derivado **33** en CDCl_3 . Jeol 400 MHz.



3.2.3 Reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$. Síntesis y caracterización de $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1, 2, 5-\eta\text{-(SO}_2\text{K)CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**35**)

Una de las limitaciones de la reacción de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ con la sal de potasio es el medio de reacción. Disolventes que comúnmente se utilizan en reacciones de precursores clorados de Ru y Rh, como el THF o el acetonitrilo^{175, 178} reaccionan con el cúmulo de hierro. Como se observó en la sección previa, en la reacción usando CHCl_3 como medio de reacción y sonicación, los tiempos son prolongados y los rendimientos de los productos son bajos; además, los productos son derivados de la fragmentación del ligante y del cúmulo, resultado no muy atractivo debido que no permite estudiar la forma de enlazarse del ligante butadiensulfoniluro con un complejo polinuclear de hierro.

Por otro lado, cuando se utiliza metanol en la reacción de este ligante con $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ en las condiciones del esquema 3.9, se produce como compuesto mayoritario a **35**. Este compuesto mononuclear es de color amarillo-café, soluble en THF, acetona y CH_3OH ; posee punto de fusión de 80°C y es sensible al oxígeno.



Esquema 3.9: Condiciones de reacción para la síntesis del derivado **35**.

3.2.4 Caracterización espectroscópica del compuesto **35**

El espectro de masas en modo negativo del compuesto **35** presenta un pico con una relación m/z de 256.9212 uma. Este dato junto con el patrón isotópico es consistente con un compuesto mononuclear metálico con tres grupos CO y el ligante butadiensulfoniluro.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se muestran en la figura 3.4. En el espectro de carbono se pueden observar cinco señales. Las señales de los carbonos del butadiensulfoniluro aparecen en 142.0, 141.5, 55.7 y 45.4 ppm. Las señales en 142.0 y 141.5 ppm aparecen en la zona del ligante libre (120-145 ppm, D_2O)¹⁷² mientras las otras dos se desplazan de



forma significativa a menor frecuencia. Este comportamiento de las señales, es típico de un modo de coordinación 1,2,5- η del ligante de azufre y establecen que los carbonos 1 y 2 están enlazados al Fe, mientras que los carbonos 3 y 4 no lo están. El experimento de RMN HETCOR confirmó que las dos señales a menor frecuencia pertenecen a los carbonos del doble enlace terminal.

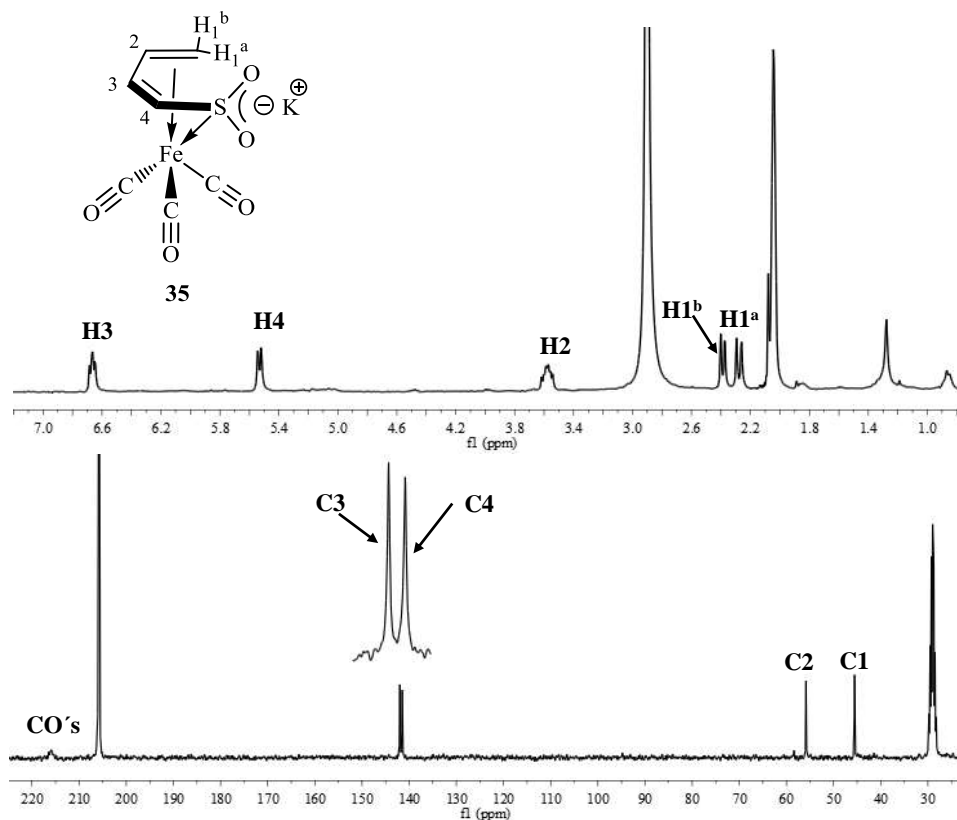


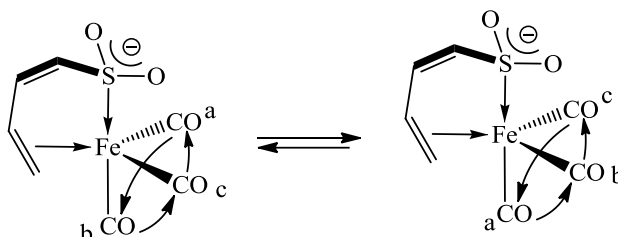
Figura 3.4: Espectro de RMN de ^1H (superior) y ^{13}C (inferior) del compuesto **35** en acetona d_6 . Bruker 300 MHz.

En 215.9 ppm se observa una señal ancha que se asignó a los carbonilos e indica que son equivalentes a 20 °C. De acuerdo a la simetría de la molécula (C_1), los tres carbonilos son diferentes y se debería observar una señal para cada carbonilo, por lo que se infiere que en **35** existe un proceso dinámico que los interconvierte.

En este caso, no fue posible realizar el estudio de este proceso de interconversión debido a la poca cantidad de muestra disponible, pero a manera de dar una explicación del proceso dinámico de **35**, en los compuestos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2)]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-cicloheptatrieno})]$,¹⁸⁹ $[\text{Fe}(\text{CO})_3\{(1\text{-}4\text{-}\eta)\text{-7-metil,7-(carbometoxi)cicloheptatrieno}\}]$ y $[\text{Fe}(\text{CO})_3\{(1\text{-}4\text{-}\eta)\text{-7-$



fenil,7-(carbometoxi)cicloheptatrieno}}]^{190} se ha encontrado que la equivalencia de sus carbonilos puede llevarse a cabo por un mecanismo de rotación C_3 o de torniquete (en inglés turnstile);¹⁹¹ por lo que es posible que el compuesto **35** presente el mismo proceso; este proceso dinámico se representa en el esquema 3.10.



Esquema 3.10: Proceso dinámico propuesto de los carbonilos en el compuesto **35**.

El espectro infrarrojo en KBr de los cristales de **35** se muestra en la figura 3.5. En este espectro se observan bandas muy intensas y anchas para los carbonilos y para las bandas de vibración S=O. En la zona carbonílica se observan las bandas entre 2030 y 1910 cm^{-1} que indica la presencia de carbonilos terminales.

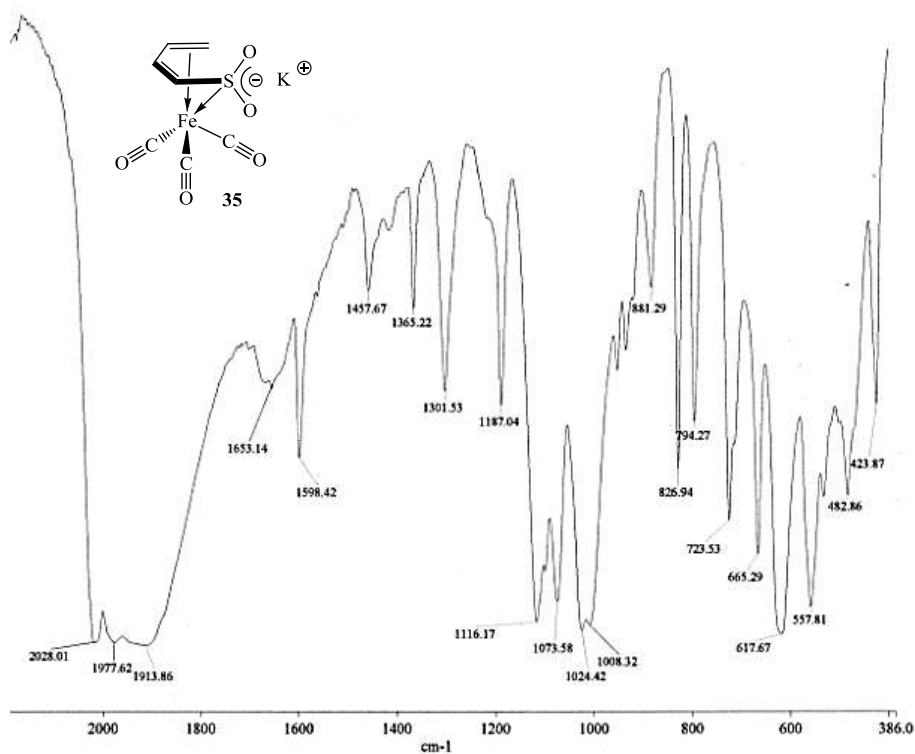


Figura 3.5: Espectro infrarrojo del compuesto **35** en pastilla de KBr.



De acuerdo a la simetría local del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_{3v}), se deberían observar dos bandas para los carbonilos, las cuales, no se definen en el espectro; incluso el ancho de las bandas sugieren que existen más de dos bandas que se traslapan.

A pesar que los compuestos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1-4-\eta\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$ [$\text{Fe}(\text{CO})_3$ -butadieno], $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1,2,5,6-\eta\text{-1,5-ciclooctadieno})]$ [$\text{Fe}(\text{CO})_3$ -COD],¹⁹² $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1-5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2)]$ [C_1O_4] [$\text{Fe}(\text{CO})_3$ -pentadienilo],¹⁹³ [$\text{Fe}(\text{CO})_3\{(1-4-\eta)\text{-7-metil,7-(carbometoxi)cicloheptatrieno}\}$] y [$\text{Fe}(\text{CO})_3\{(1-4-\eta)\text{-7-fenil,7-(carbometoxi)cicloheptatrieno}\}$]¹⁹⁰ tienen la misma simetría local del fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (C_{3v}), difieren en el número de bandas de IR a 20°C. Los compuestos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -butadieno, -COD y -pentadienilo, con grupos puntuales C_s , presentan dos bandas, mientras que en los compuestos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -cicloheptatrieno, con grupo puntual C_1 , (menor simetría), se observan tres, por lo tanto, la zona carbonílica del espectro de IR de **35** (grupo puntual C_1) puede consistir de tres bandas que se traslapan.

En la región de estiramiento S=O, se observan cuatro bandas en 1116 (a, f), 1073 (a, f), 1024 (s, f) y 1008 (s, f) cm^{-1} . La forma de las bandas S-O, anchas y poco definidas, está asociado con la deslocalización de carga negativa en los tres heterátomos O-S-O.¹⁷³

3.2.5 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto 35

El compuesto cristalizó de una solución de THF: CHCl_3 1:1 en el sistema triclinico *P*-1 y la unidad asimétrica consiste de un dímero que se mantiene unido por los átomos de oxígeno de dos moléculas de agua [O(6) y O(5)] que se enlazan de forma puente a los átomos de potasio. El compuesto mononuclear contiene tres carbonilos terminales y el ligante butadiensulfoniluro.

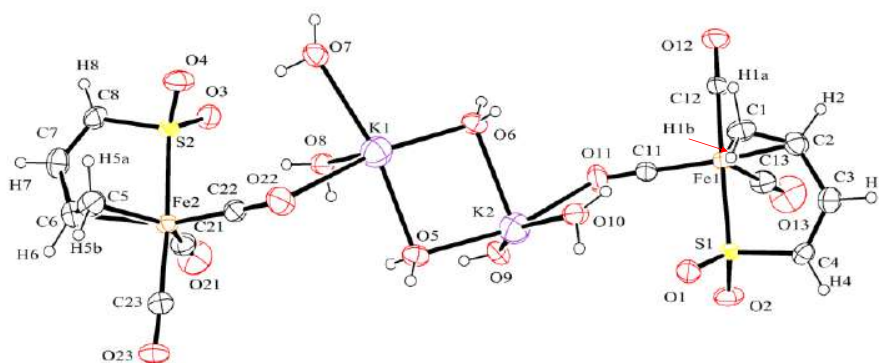


Figura 3.6: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **35**. Se muestra la unidad asimétrica. Distancia de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados). Fe(2)-S(2) 2.2103(15), Fe(1)-S(1) 2.2103(15),



C(4)-C(3) 1.317(9), C(3)-C(2) 1.480(9), C(2)-C(1) 1.422(9), C(4)-S(1) 1.755(6), C(2)-Fe(1) 2.050(6), C(1)-Fe(1) 2.043(6), C(6)-Fe(2) 2.092(6), C(5)-Fe(2) 2.065(6), C(11)-Fe(1) 1.765(6), C(12)-Fe(1) 1.782(6), C(13)-Fe(1) 1.832(7), C(21)-Fe(2) 1.801(7), C(22)-Fe(2) 1.768(6), C(23)-Fe(2) 1.804(7), C(8)-S(2) 1.761(6), C(8)-C(7) 1.330(9), C(7)-C(6) 1.464(9), C(6)-C(5) 1.431(9), O(1)-S(1) 1.475(5), O(2)-S(1) 1.489(4), O(3)-S(2) 1.481(5), O(4)-S(2) 1.490(4), C(4)-C(3)-C(2)-C(1) 56.1(9), S(1)-C(4)-C(3)-C(2) 6.2(9), C(5)-C(6)-C(7)-C(8) 54.1(9) S(2)-C(8)-C(7)-C(6) 9.3(9).

El doble enlace interno del ligante de azufre no se encuentra coordinado al átomo de hierro lo cual es mostrado por sus respectivas distancias de enlace C(4)-C(3) de 1.317(9) y C(7)-C(8) 1.330(9) Å, típica para carbonos sp^2 .¹⁹⁴ En contraste, el doble enlace terminal muestra elongación de su longitud de enlace [C(2)-C(1) 1.422(9) Å y C(5)-C(6) 1.431(9) Å] debido a la coordinación al centro metálico. Los ángulos de torsión C(1)-C(2)-C(3)-C(4) y C(5)-C(6)-C(7)-C(8) son 56.1 (9) y 54.1(9)° respectivamente, lo cual implica que el ligante puede ser descrito mejor con una conformación *U* que *S*.

Las distancias Fe-CO en el Fe2 son equivalentes (promedio 1.791 Å), mientras que estas distancias en el Fe(1) son diferentes, la distancia más larga es Fe(1)-C(13) [1.832(7) Å] y la distancia más corta es Fe(1)-C(11) [1.765(6) Å]. Finalmente, las distancias S-O de ambos fragmentos SO₂ son equivalentes (promedio 1.487 Å) indicando que la carga negativa esta deslocalizada en los átomos del grupo SO₂. También, las distancias S-O son más largas que los enlaces doble S=O en [Cp*Ru(1-5-η-SO₂CH=CMeCH=CH₂)] (S=O promedio 1.4659 Å)¹⁷⁵ pero más cortas que el enlace sencillo S-O en [(η⁴-COD)Ir(μ-Cl){1, 2, 5-η, μ-O(OSO)CH=CH-CH=CH}Ir(η⁴-COD)] [1.507 (5) Å].¹⁷⁷ Teniendo en cuenta estas comparaciones, los enlaces S-O en **35** poseen un valor intermedio entre los valores de longitud de enlace S-O y S=O.

En la celda unitaria (figura 3.7), que consiste de un tetrámero, se observa que los cationes potasio están enlazados a cinco moléculas de agua y un átomo de oxígeno que proviene de un grupo carbonilo. No se observa interacción de los átomos de potasio con los oxígenos del ligante de azufre lo que sugiere que estos cationes están solvatados por moléculas de agua que probablemente provengan del CH₃OH usado como medio de reacción o de la acetona usada en el proceso de separación. Los átomos de oxígeno enlazados al potasio se arreglan en una geometría octaédrica distorsionada alrededor de este catión.

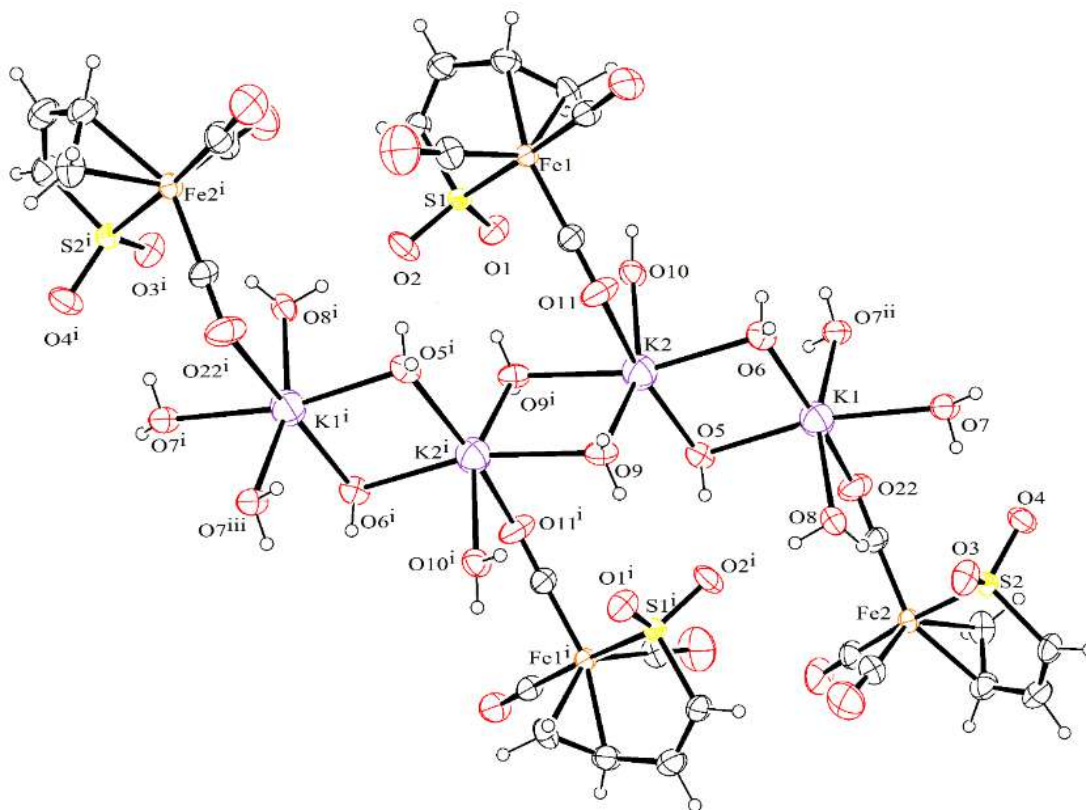
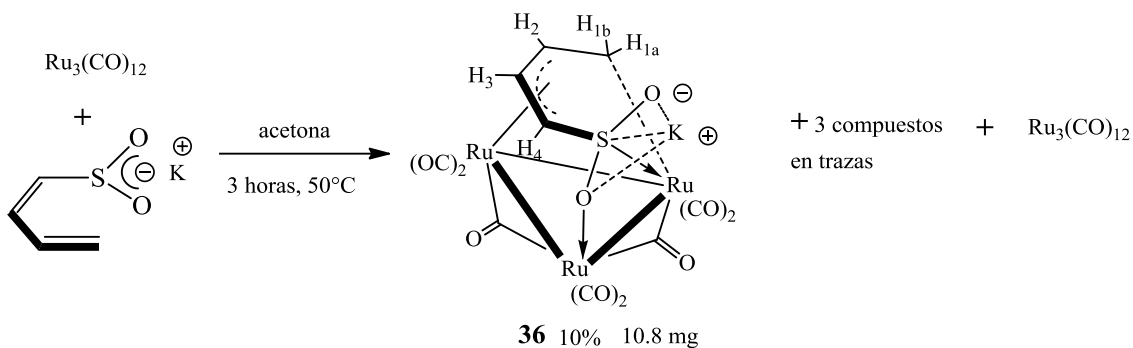


Figura 3.7: Celda unitaria de la estructura molecular por difracción de rayos X del compuesto **35**. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados). K(2)-O(6), K(2ⁱ)-O(6ⁱ) 2.539(5), K(1)-O(6), K(1ⁱ)-O(6ⁱ) 2.390(5), K(1ⁱ)-O(7ⁱⁱⁱ), K(1)-O(7ⁱⁱ) 2.367(4), K(1)-O(7), K(1ⁱ)-O(7ⁱ), 2.533(5), K(2)-O(5) K(2ⁱ)-O(5ⁱ) 2.405(5), K(1)-O(5) K(1ⁱ)-O(5ⁱ) 2.476(5), K(2)-O(10) K(2ⁱ)-O(10ⁱ) 2.438(5), K(1)-O(8) K(1ⁱ)-O(8ⁱ) 2.423(5), K(2)-O(9) K(2ⁱ)-O(9ⁱ) 2.370(5), K(2ⁱ)-O(9) K(2ⁱ)-O(9ⁱ) 2.547(5), K(2)-O(11) K(2ⁱ)-O(11ⁱ) 2.569 (6), K(1)-O(22) K(1ⁱ)-O(22ⁱ) 2.742 (16), K(2)-K(2ⁱ) 3.713 (4), K(1)-K(1ⁱ) 3.666 (4), K(1)-K(2) 3.661 (3). O(22)-K(1)-O(6) O(22ⁱ)-K(1ⁱ)-O(6ⁱ) 161.63(17), O(7ⁱ)-K(1ⁱ)-O(5ⁱ) O(7)-K(1)-O(5) 168.2 (16), O(8)-K(1)-O(7ⁱⁱ) O(8ⁱ)-K(1ⁱ)-O(7ⁱⁱⁱ) 161.7 (8), O(11)-K(2)-O(5) O(11ⁱ)-K(2ⁱ)-O(5ⁱ) 161.65 (17), O(6)-K(2)-O(9ⁱ) O(6ⁱ)-K(2ⁱ)-O(9) 165.42 (15), O(9)-K(2)-O(10) O(9ⁱ)-K(2ⁱ)-O(10ⁱ) 156.02 (18).

3.3 Estudio de la reactividad del [Ru₃(CO)₁₂] con K[SO₂CH=CH-CH=CH₂] y [PPN][SO₂CH=CH-CH=CH₂]. Síntesis y caracterización de los compuestos [Ru₃(μ-CO)₂(CO)₆{μ-(2-4-η),(1,5-η),μ-O-(OSOK)CH=CH-CH=CH₂}] (**36**) y [Ru₃(μ-CO)₂(CO)₆{μ-(2-4-η), (1, 5-η), O-μ-(OSO[PPN])CH=CH-CH=CH₂}] (**37**)

En la reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con K[SO₂CH=CH-CH=CH₂] en acetona, se logró aislar el derivado **36**. Este compuesto es de color amarillo, no posee punto de fusión definido debajo de 260 °C, es soluble en THF, acetona y CH₃CN.



Esquema 3.11: Reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con K[SO₂CH=CH-CH=CH₂].

3.3.1 Caracterización espectroscópica del compuesto **36**

La espectrometría de masas HRMS-TOF en modo negativo mostró un pico con una relación m/z de 646.6733 uma, este dato corresponde a un cúmulo trinuclear de rutenio con ocho carbonilos y el ligante butadiensulfoniluro.

Los datos de RMN ¹H y ¹³C muestran que las señales de los hidrógenos y carbonos de la cadena insaturada se desplazan a frecuencias más bajas con respecto a los δ's del ligante libre lo que indica que los cuatro átomos de carbono del ligante interactúan con el cúmulo trinuclear, ver tabla 3.3.

Tabla 3.3: Datos de RMN ¹H y ¹³C del compuesto **36** en THF d₈.

	¹ H (ppm)
	¹ H: 0.90 ppm, (t, J: 6.1 Hz, 1H, H1a), 2.33 (d, J: 8.9 Hz, 1H, H1b), 4.42 (dd, J: 15.2Hz, 1H, H2), 5.46 (t, J 5.1 Hz, 1H, H3) 2.32 (d, J: 5.33 Hz, 1H, H4).
¹³ C (ppm)	
0.8 (C1, ¹ J _{C-H} : 149.8 Hz), 50.4 (C2, ¹ J _{C-H} : 161.80 Hz), 72.0 (C3, ¹ J _{C-H} : 168.43Hz), 61.1 (C4, ¹ J _{C-H} : 169.84 Hz), 200.2, 199.4 (ancha), 198.5 (ancha), 197.6, 196.6, 193.7 (CO).	

En el espectro de RMN de ¹³C de **36** (figura 3.8) se puede apreciar que existen dos clases de átomos de carbono del ligante. Las señales asignadas a los carbonos C2, C3 y C4 aparecen en la región entre 50 y 73 ppm, mientras que la señal asignada al C1 se encuentra en 0.8 ppm, lo que indica claramente que la interacción del C1 con el cúmulo es diferente a la interacción que presentan C2, C3 y C4.

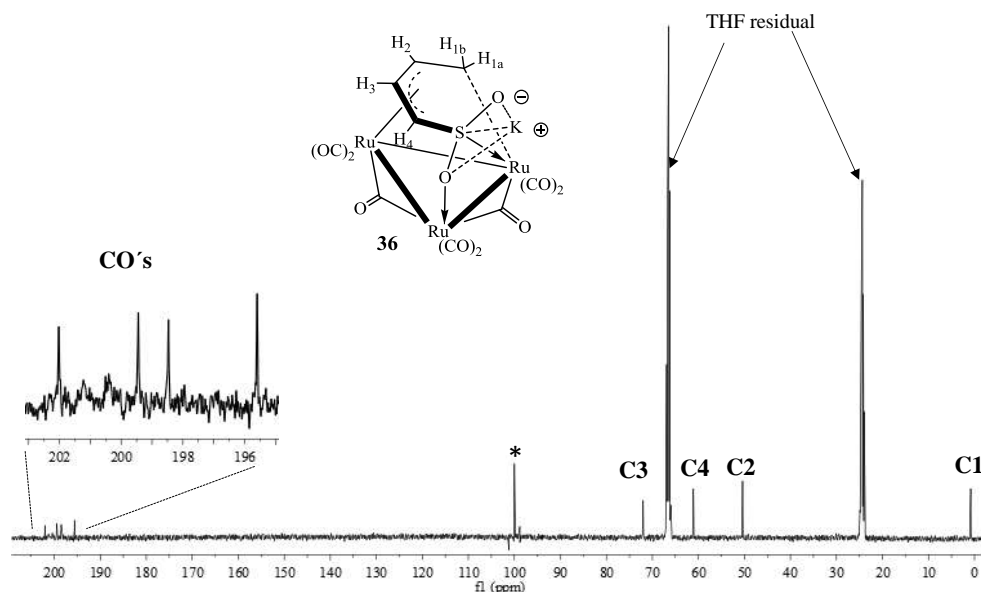


Figura 3.8: Espectro de RMN de ^{13}C del derivado **36** en THF d_8 , Jeol 400 MHz. * Artefacto causado por el pulso centrado en 10.05 KHz (100 ppm).

Los datos de $^1J_{\text{C-H}}$ de los carbonos C1-C4 se muestran en la tabla 3.3. La $^1J_{\text{C-H}}$ del C1 es de 149.8 Hz y es de menor magnitud que las constantes de acoplamiento de los carbonos C2 (161.8 Hz), C3 (168.4) y C4 (169.8 Hz), y también se observa que su magnitud se encuentra entre los valores de un carbono con hibridación sp^3 (125 Hz) y sp^2 (156 Hz).¹⁹⁵ Por otra parte, las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ para los carbonos C2, C3 y C4 muestran que estos carbonos presenta un mayor carácter sp^2 que el C1. Con base en los análisis de los desplazamientos químicos de los carbonos del ligante butadiensulfoniluro y de sus constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$, se sugiere que la interacción que presenta el C1 con el cúmulo es de tipo σ , mientras que la interacción de los carbonos C2, C3 y C4 es de tipo π .

El espectro IR en KBr muestra las bandas para los carbonilos terminales en 2056 (f), 2027 (f), 1988 (f), 1973 (f), 1962(f) cm^{-1} , los carbonilos puente en 1808 (f) y 1735 (f) cm^{-1} , y la banda de vibración S=O del fragmento SO_2 en 1088 cm^{-1} (f). La banda de estiramiento S=O es ancha lo que indica que puede estar compuesta por otras bandas que no se alcanzan a resolver en el espectro. Si esta propuesta es correcta no se puede decir que sean bandas de estiramiento asimétrico y simétrico debido a que un átomo de oxígeno del fragmento SO_2 está coordinado al cúmulo.

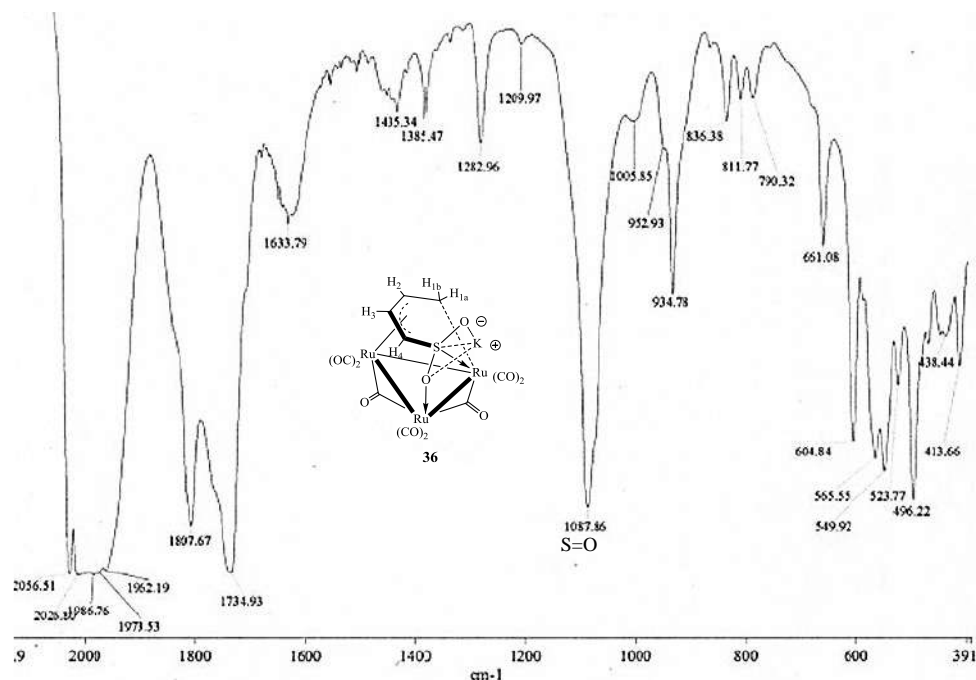


Figura 3.9: Espectro infrarrojo del compuesto **36** en KBr.

3.3.2 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto **36**

El compuesto **36** cristalizó en el sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$ mediante la evaporación de una solución THF:CHCl₃ 1:3. En la figura 3.10 se muestra la unidad asimétrica y consiste de un cúmulo trinuclear de rutenio con dos carbonilos puente, seis terminales y el ligante butadiensulfinato.

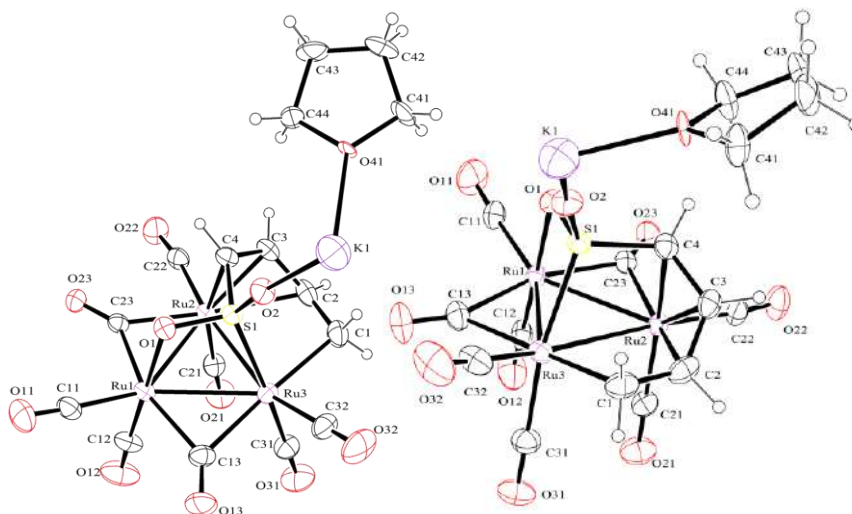


Figura 3.10. Estructura molecular por difracción de rayos X del compuesto **36**. Se muestran dos vistas de la unidad asimétrica. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados). Ru(1)-Ru(3) 2.7689(6)



Ru(1)-Ru(2) 2.8062(6) Ru(2)-Ru(3) 2.8841(6), Ru(1)-O(1) 2.188(4), Ru(3)-C(1) 2.174(6), Ru(3)-S(1) 2.2842(13) S(1)-O(2) 1.477(4) S(1)-O(1) 1.535(4), S(1)-C(4) 1.739(6), C(3)-C(4) 1.434(8), C(3)-C(2) 1.405(9), C(2)-C(1) 1.452(10), Ru(3)-C(1), 2.174(6), Ru(2)-C(3) 2.166(5) Ru(2)-C(4) 2.234(5), S(1)-K(1) 3.699(2).

En la figura 3.10, se observa que el ligante butadiensulfoniluro se coordina al cúmulo mediante el átomo de azufre, sus cuatro átomos de carbono y el par libre de uno de los átomos de oxígeno. Con este modo de enlace el ligante azufrado contribuye con ocho electrones al cúmulo, lo que explica la sustitución de cuatro carbonilos del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Asimismo, este ligante actúa como puente entre el Ru(3) y el Ru(2) a través del modo de enlace $\mu\text{-}2\text{-}4\text{-}\eta$, $1,5\text{-}\eta$, y entre el Ru(3) y Ru(1) formando un metalaciclo de cuatro miembros $\overline{\text{Ru}(3)\text{-S}(1)\text{-O}(1)\text{-Ru}(1)}$.

El átomo de azufre y los átomos de carbono del ligante forman un metalaciclo de seis miembros $\overline{\text{Ru}(3)\text{-S}(1)\text{-C}(4)\text{-C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(1)}$. Las distancias C-C que originalmente eran dobles del ligante de azufre [C(3)-C(4) y C(2)-C(1)] presentan longitudes de enlace de 1.434(8) y 1.452(10) Å respectivamente, y son más largas que un enlace doble típico (1.34 Å), mientras que el enlace C(3)-C(2), que inicialmente era sencillo, es 1.405(9) Å, y es más corto que un enlace sencillo C-C (1.54 Å).¹⁹⁴ El ángulo de torsión C(1)-C(2)-C(3)-C(4) es de $-36.9(9)^\circ$ e indica que el ligante es mejor descrito con una conformación *U* que *S*.

Las distancias de enlace entre Ru(2) y los carbonos C(4)-C(3)-C(2) son distintas entre sí, siendo la distancia Ru(2)-C(2) la más larga [2.404(6) Å] y la más corta Ru(2)-C(3) [2.166(5)]. Finalmente la distancia Ru(3)-C(1) es 2.174(6) Å, 0.122 Å más larga que los enlaces σ encontrados en el compuesto $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SO}_2)\{\mu\text{-}(1\text{-}4\text{-}\eta), (1,4\text{-}\eta)\text{-CH=CH-CH=CH}\}]$ (distancia promedio 2.052 Å).¹⁷⁶

Las tres distancias Ru-Ru en **36** son diferentes con respecto a las distancias M-M en el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (promedio Ru-Ru 2.851 Å).¹⁹⁶ Las distancias Ru(1)-Ru(3) y Ru(1)-Ru(2) en **36** son 0.0821 Å y 0.448 Å, respectivamente, más cortas que en $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ pero la distancia Ru(2)-Ru(3) se alarga 0.0331 Å. Se propone que esta modificación del esqueleto metálico se debe a que en cada metal se encuentran distintos grupos coordinados provenientes del ligante de azufre y la presencia de carbonilos puente. En el Ru1 se encuentran coordinados el O(1) y dos carbonilos puente. En el Ru(2), tres carbonos [C(4)-



La celda unitaria (figura 3.12) muestra que las moléculas forman una red cristalina que se mantiene unida por la interacción K(1)-CO(22), CO(23) y de la interacción K(1)-O(1), O(2). Los átomos de potasio están enlazados a seis átomos de oxígeno. Tres de estos átomos de oxígeno provienen de dos fragmentos SO₂, dos más provienen de grupos carbonilo y uno de una molécula de THF. De los tres átomos de oxígeno que provienen de los ligantes de azufre, dos provienen de un fragmento SO₂ y el tercero de un fragmento SO₂ vecino. El arreglo que describe mejor a los átomos de oxígeno alrededor del átomo de potasio es el octaédrico, sin embargo, se presentan algunas desviaciones sustanciales de esta geometría. Los ángulos entre los grupos que están en las posiciones ecuatoriales se desvían de 90°, ángulos ideales para esta geometría.

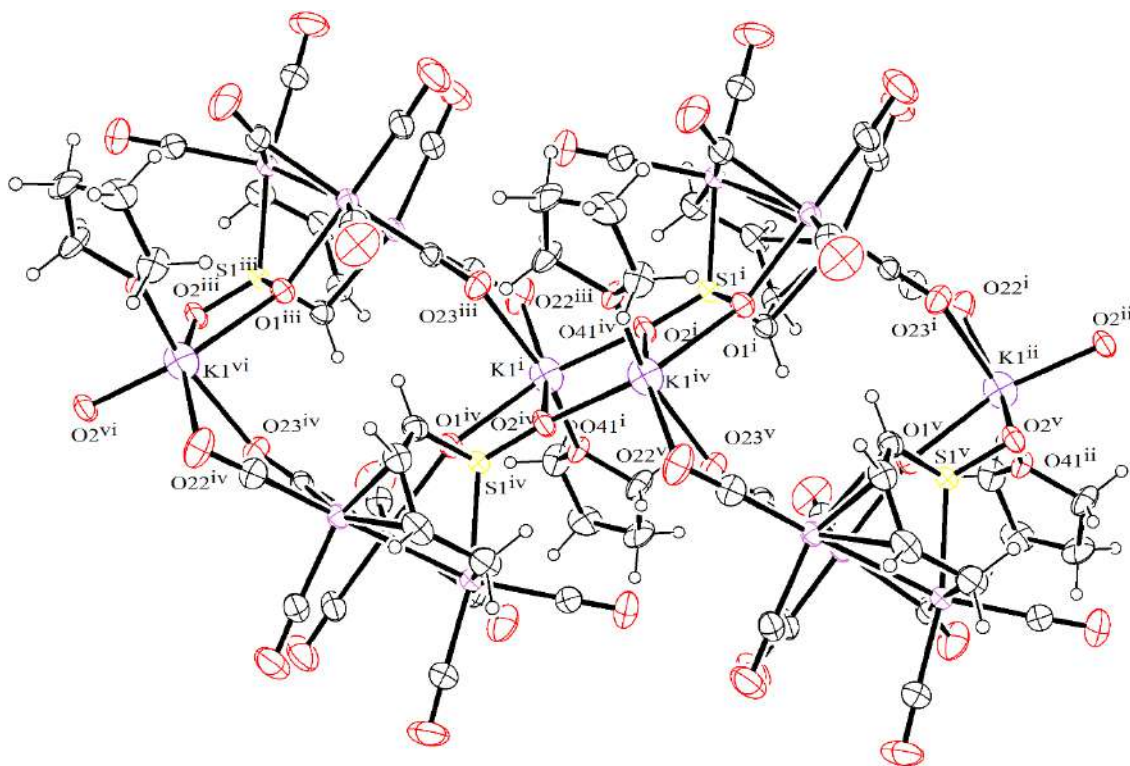
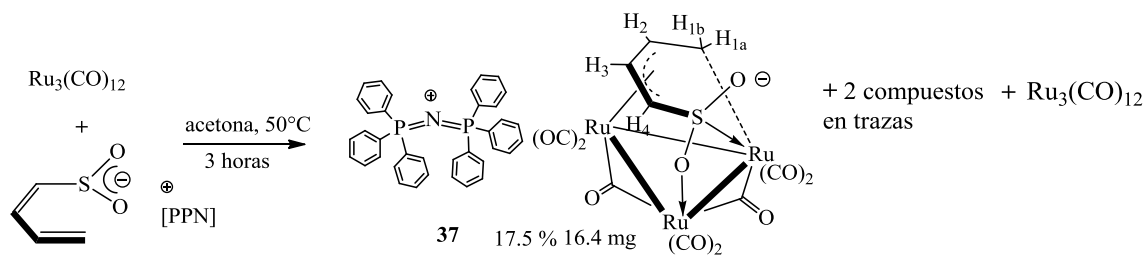


Figura 3.12: Celda unitaria del compuesto **36**. Ángulos de enlace seleccionados (grados). O41^{iv}-K1^{iv}-O23^v 159.3 (2), O2i-K1^{iv}-O2^{iv} 84.06 (16), O1ⁱ-K1^{iv}-O2ⁱ 59.11 (13), O22^v-K1^{iv}-O1ⁱ 114.88 (17), O22^v-K1^{iv}-O2^{iv} 98.97 (19).

Por otro lado, la reacción de [PPN][SO₂CH=CH-CH=CH₂] con [Ru₃(CO)₁₂] ocurre de la misma forma que la de su equivalente con el catión potasio, formando únicamente un producto de color amarillo. A diferencia de **36**, este producto es soluble en disolventes clorados lo que es refleja una interacción más débil entre los oxígenos del fragmento SO₂



con el catión $[\text{PPN}]^+$. Este compuesto es más sensible al oxígeno y al agua que **36**, y posee un punto de fusión de 64°C .

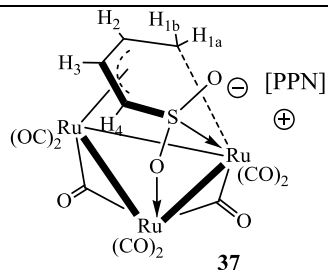


Esquema 3.12: Reacción de la sal $[\text{PPN}][\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

3.3.3 Caracterización espectroscópica del compuesto **37**

Las señales observadas en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de **37** son esencialmente las mismas que las del derivado **36** y muestra que el anión butadiensulfoniluro de la sal $[\text{PPN}][\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ se coordina al cúmulo de la misma forma que el anión de su análogo de potasio (**36**).

Tabla 3.4: Datos de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas del compuesto **37**



^1H (ppm THF- d_8) ^1H 1.07 (t, J: 6 Hz, 1H, H1a), 2.34 (dd, J: 8.9, 5.4 Hz, 1H, H1b), 4.37 (dd, J: 14.6, 5.4 Hz, 1H, H2), 5.31 (t, J 5.1 Hz, 1H, H3) 2.48 (d, J: 4.9 Hz, 1H, H4) 7.67-7.40 (H, Ph)

^{13}C {H} (ppm) 1.8 C1, 50.3 C2, 62.2 C4, 72.4 C3, 202.7, 201.8 (ancha), 200.4 (ancha), 200.1, 199.3, 195.3 (CO), 134-126 (Co, m, p, i)

EM: Encontrado 646.6747 uma. Error: 1.20 ppm

El espectro de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica de **37** se muestra en la figura 3.13. Aunque prácticamente es el mismo que su análogo con potasio, se pueden apreciar mejor las señales. En este espectro se observan cuatro señales finas y dos anchas, se esperan ocho señales debido a que el cúmulo no contiene un elemento de simetría que haga equivalentes a los grupos carbonilo, por lo que todos los carbonilos deben ser diferentes. Las dos señales anchas tienen un área menor lo que no puede discriminar un proceso dinámico; sin embargo, no fue posible realizar el estudio a temperatura variable debido a la cantidad disponible de muestra.

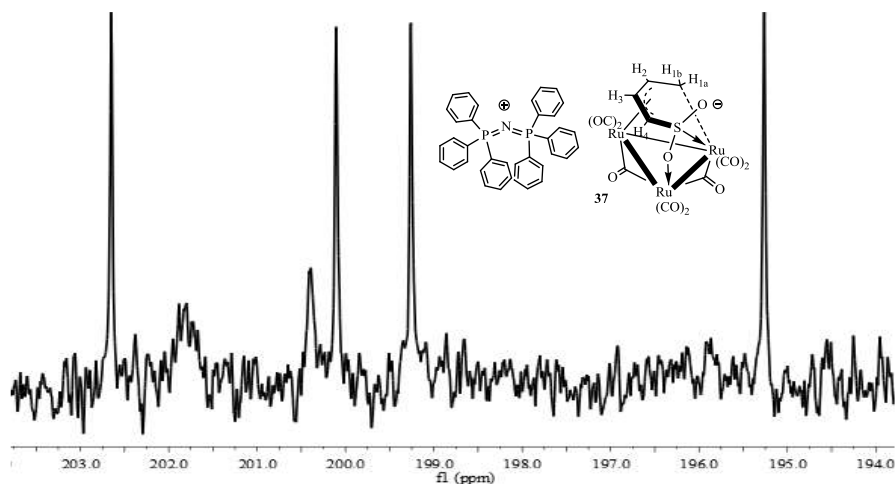


Figura 3.13: Espectro de RMN de ^{13}C en la zona carbonílica del compuesto **37** en $\text{THF } d_8$. Jeol 400 MHz.

El espectro de IR en KBr muestra las bandas para los carbonilos terminales 2048(f), 1994(f), 1969(f), 1938(f), y carbonilos puente en 1856(m), 1832(m), 1784(f), 1766(f). Las bandas de estiramiento S=O se traslapan con las señales del catión [PPN] $^+$ por lo que no es posible hacer una comparación con la banda de estiramiento S=O del espectro infrarrojo de **36**; sin embargo, se esperaría que esta banda se desplace a mayor número de onda con respecto a **36** debido a que el [PPN] $^+$, al ser un catión voluminoso, no presente interacción con el fragmento SO_2 .

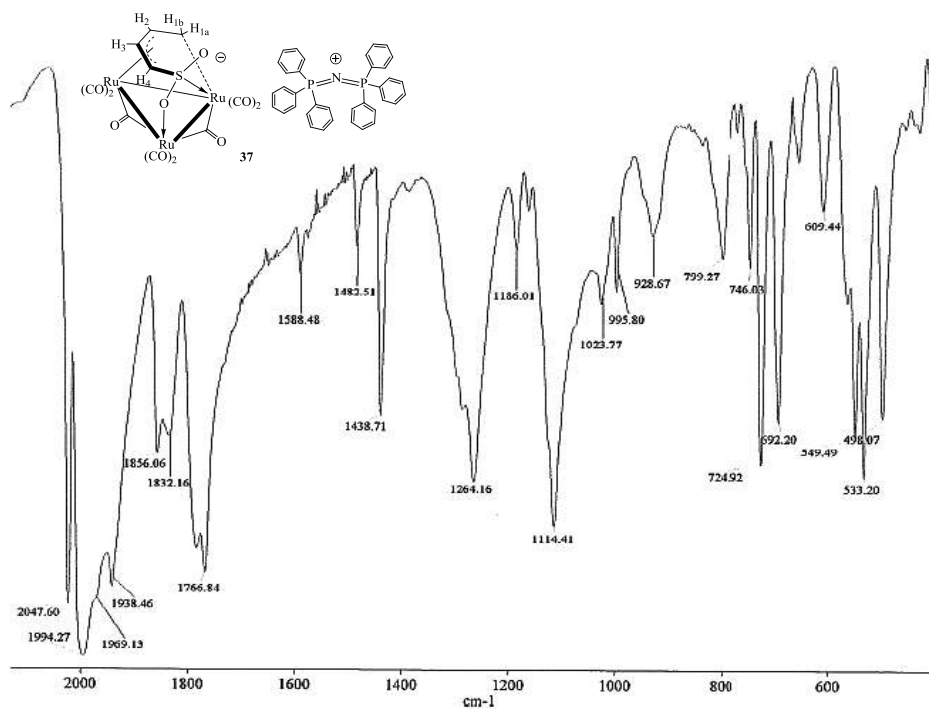
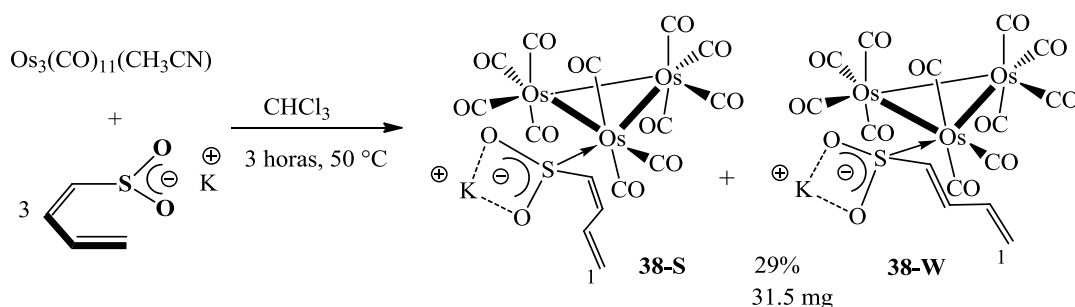


Figura 3.14: Espectro infrarrojo de **37** en pastilla de KBr.



3.4 Estudio de la reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$. Síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{S}-\eta^1(\text{SO}_2\text{K})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**38-S** y **38-W**)

Con el fin de incrementar el conocimiento de la reactividad de ligantes $\text{M}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}$) con cúmulos carbonílicos de osmio, se hizo la reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con la sal $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$. Las condiciones de reacción de la sal de potasio con $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ se muestra en el esquema 3.13.



Esquema 3.13: Reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$ con la sal $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$.

El compuesto **38** se obtiene como una mezcla de isómeros, **38-S** y **38-W**; esta mezcla es de color amarillo parcialmente soluble en disolventes clorados como CH_2Cl_2 y CHCl_3 pero soluble en THF, CH_3CN y acetona.

3.4.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos **38-S** y **38-W**

El espectro de masas del derivado **38** muestra una relación m/z de 1000.8300 uma y un patrón isotópico que son consistentes con un cúmulo trinuclear de osmio, con once carbonilos metálicos y el butadiensulfoniluro, lo que indica que el ligante de azufre desplazó a la molécula de acetonitrilo de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$.

El espectro de RMN de ^1H se muestra en la figura 3.15 y en él, se observan señales en la región entre 5.1 y 8.1 ppm. Este grupo de señales sugiere que la reacción da lugar a dos isómeros, y el desplazamiento químico indica que los dobles enlaces no están coordinados al cúmulo ya que se encuentran en la región donde se ha observado los desplazamientos químicos de ligantes butadiensulfoniluro coordinados sólo por el átomo de azufre a complejos de Rh^{178} e Ir^{174} .

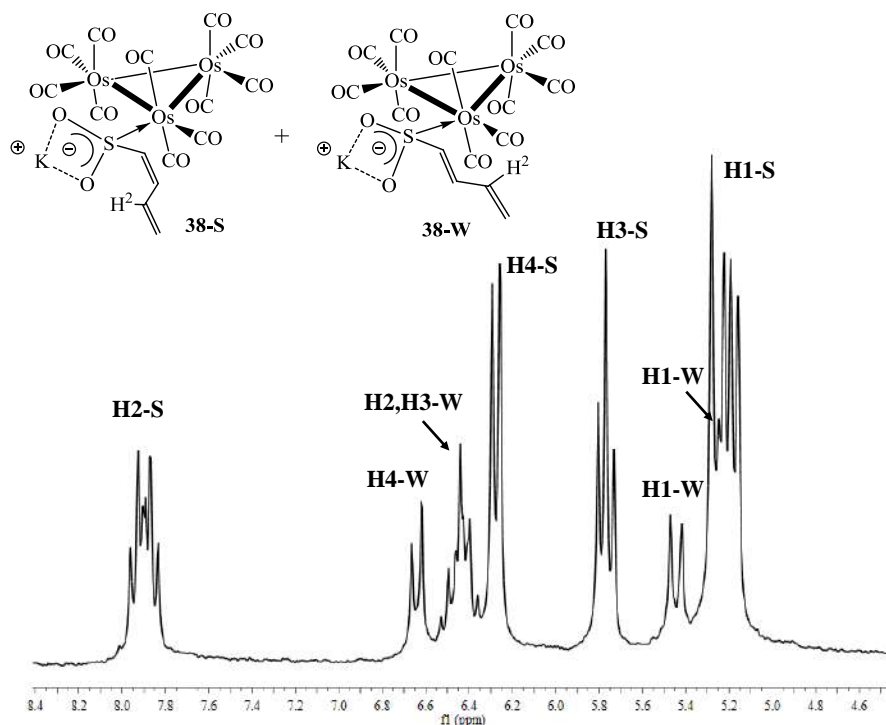


Figura 3.15: Espectro de RMN de ^1H en la región olefínica de **38** en acetona d_6 . Bruker 300 MHz.

El experimento de RMN COSY confirmó que la reacción del cúmulo con la sal de potasio conduce a una mezcla de isómeros *S* y *W*. También, se observa un grupo de señales entre 6.5 y 6.4 ppm que consiste del traslape de señales de los hidrógenos H2 e H3 de uno de los isómeros. La señal doble de triples de uno de los átomos de hidrógeno H2, se desplaza a más alta frecuencia que las otras señales debido a un efecto de desprotección causado por la cercanía con un átomo de oxígeno del fragmento SO_2 , por lo que se asigna al H2 del isómero *S*. Tal asignación, descarta al H2 del isómero *W* debido a que este hidrógeno no presentaría interacción con alguno de los átomos de oxígeno del fragmento SO_2 por la conformación de su cadena.

Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{13}C se pueden observar ocho señales entre 120 y 154 ppm para los carbonos del ligante y muestra claramente que el producto es una mezcla de los isómeros **38-S** y **38-W**. La asignación de los desplazamientos químicos de estos carbonos fue confirmada por un experimento de RMN HETCOR, ver figura A.13. En 183.7 ppm se observa una señal ancha asignada a los grupos CO del cúmulo, ver figura 3.16.

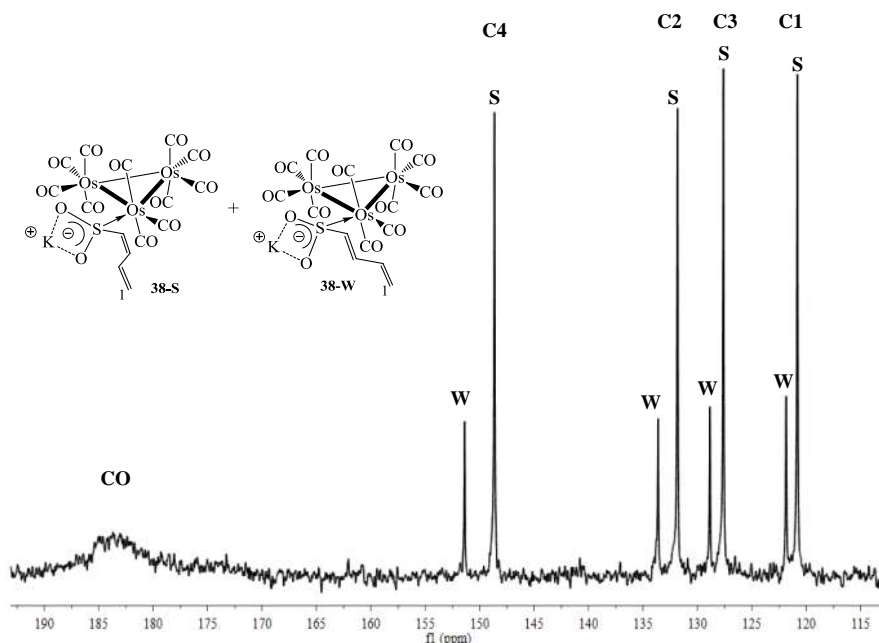


Figura 3.16: Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **38-S** y **38-W** en acetona d_6 . Bruker 300 MHz.

En el espectro infrarrojo en KBr se observan bandas para los carbonilos terminales en 2108(f), 2045(f), 2000(f) y 1966(f) cm^{-1} , y en 1018(m) cm^{-1} una banda ancha para el estiramiento S-O. La única banda de estiramiento S=O sugiere que las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico S=O poseen valores de energía muy similar.

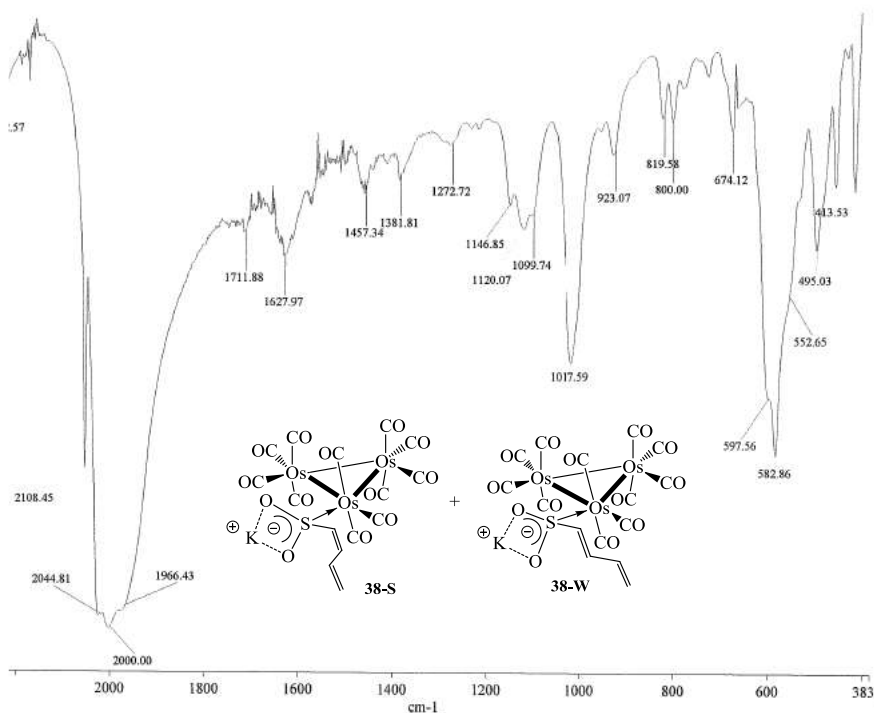


Figura 3.17: Espectro infrarrojo de **38** en KBr.

3.4.2 Caracterización por difracción de rayos X del compuesto 38

La unidad asimétrica de este derivado está compuesta de un tetrámero, y cada monómero consiste de un cúmulo trinuclear de osmio con once carbonilos terminales, el ligante butadiensulfinato y un átomo de potasio como contraión. También, se observa que los átomos K1 y K4 interactúan con siete átomos de oxígeno, tres de estos provienen de grupos carbonilo y los cuatro átomos de oxígeno restantes provienen de dos fragmentos SO₂. Los átomos K2 y K3 interactúan con seis átomos de oxígeno, dos de estos provienen de grupos carbonilo y los cuatro restantes provienen de dos fragmentos SO₂.

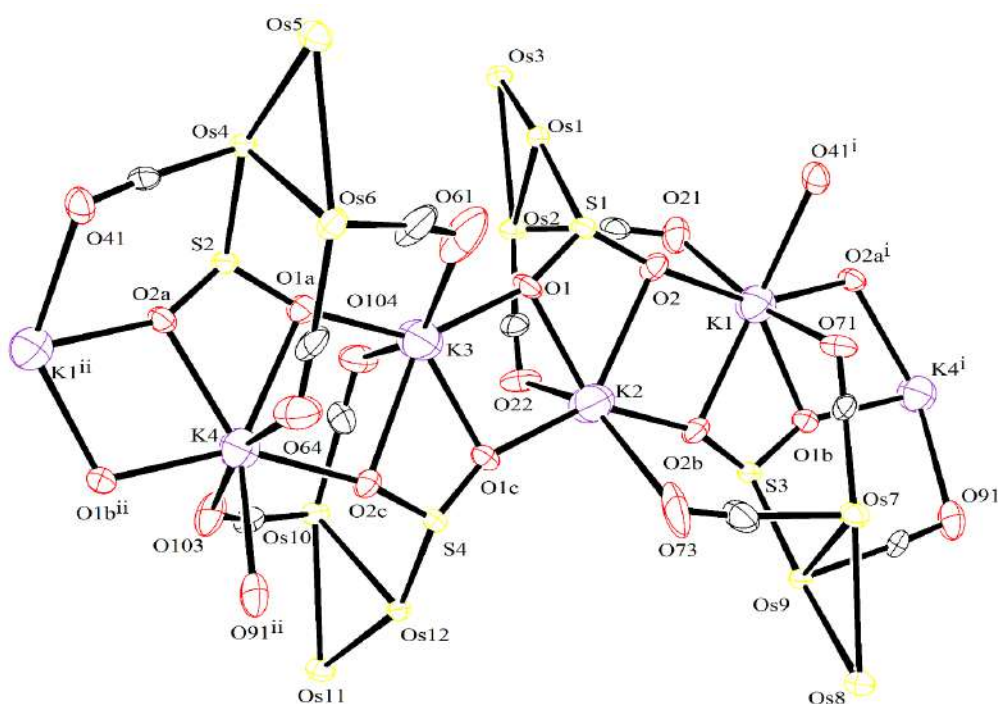


Figura 3.18: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **38**. Los carbonilos metálicos que no participan en interacciones intramoleculares y los carbonos e hidrógenos del butadiensulfoniluro son omitidos para mayor claridad. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados). K(1)-K(2) 3.771, O(1c)-K(2) 2.255(1), O(2b)-K(2) 2.220(11), K(2)-O(1) 2.396(11), K(2)-O(2) 2.660 (12), K(2)-K(3) 3.495(8), K(3)-K(4) 3.787, O(1c)-K(2)-O(2b) 142.5 (5), K(1)-K(2)-K(3) 133.58, O(2)-K(2)-O(2b) 79.0 (4), O(1)-K(2)-O(73) 151.8 (4), K(4)-K(1)-K(2) 127.07, K(4)-K(3)-K(2) 133.1, K(4)-K(3)-K(2)-K(1) 4.95.

También en la figura 3.18, se observa que los cuatro cationes adoptan un arreglo en zig-zag y forman un ángulo de torsión de 4.95°. Los átomos de oxígeno de los fragmentos SO₂ se enlazan de forma asimétrica entre dos átomos de potasio (por ejemplo K3-O1-K2 y K2-O2-K1), y aproximadamente en el mismo plano formado por los cationes.

En la figura 3.19 se muestra un monómero de la unidad asimétrica. En esta figura, se observa que el átomo de azufre se coordina en la posición ecuatorial del metal y forma parte de un ciclo de siete miembros $\overline{\text{K}(2)\text{-C}(22)\text{-O}(22)\text{-Os}(2)\text{-Os}(1)\text{-S}(1)\text{-O}(2)}$ y de cuatro miembros $\overline{\text{K}(2)\text{-O}(2)\text{-S}(1)\text{-O}(1)}$. Los cuatro cúmulos trinucleares presentan una distancia corta y dos largas, siendo la distancia corta Os-Os la que está *transoide* al enlace Os-S. Tanto las distancias cortas como las largas son equivalentes entre sí por lo que sólo se describen las que se muestran en la figura 3.19. Las distancias largas [Os1-Os2 y Os2-Os3] son esencialmente las mismas que las observadas en $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (distancia promedio 2.8771 Å)¹⁹⁷ y la distancia Os1-Os3 es 0.0213 Å más corta.

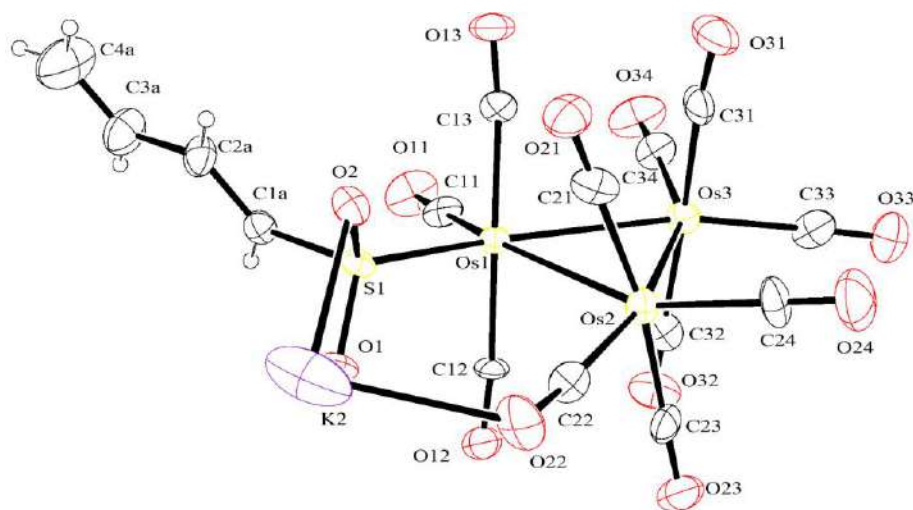


Figura 3.19: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **38**. Se muestra un monómero. Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados): Os(1)-Os(2) 2.8774 (7), Os(1)-Os(3) 2.8558 (8), Os(2)-Os(3) 2.8914 (8), O(1)-S(1) 1.464 (9), O(2)-S(1) 1.488 (10), C(1A)-C(2A) 1.33(2), C(2A)-C(3A) 1.47(2), C(3A)-C(4A) 1.29(3), K(2)-S(1) 3.089(7), K(2)-O(1) 2.396(11), K(2)-O(2) 2.660 (12), Os(1)-S(1) 2.331(4) O(1)-S(1)-(O2), 108.3 (6), C(22)-Os(2)-Os(1)-S(1) 166.19 (0.51) C(21)-Os(2)-Os(1)-C(13) 24.99 (0.72), C(23)-Os(2)-Os(3)-C(32) 17.77 (0.78), C(21)-Os(2)-Os(3)-C(31) 26.07 (0.76), C(24)-Os(2)-Os(3)-C(33) 17.56 (0.80), C(11)-Os(1)-Os(3)-C(34): 17.38 (0.72). C(1)-C(2)-C(3)-C(4) -174.57 (2).

También en la figura 3.19 se describen las longitudes de enlace S-O. Las distancias S(1)-O(1) y S(1)-O(2) son 1.464 (9) y 1.488 (10) Å respectivamente, y muestra que el S-O(1) tiene mayor carácter de doble enlace que el S-O(2). El átomo de potasio establece una interacción más fuerte con O1 [K1-O1 2.396(11) Å] que con O2 [2.660(12) Å] por lo que se propone que la carga negativa está más localizada sobre el O1.

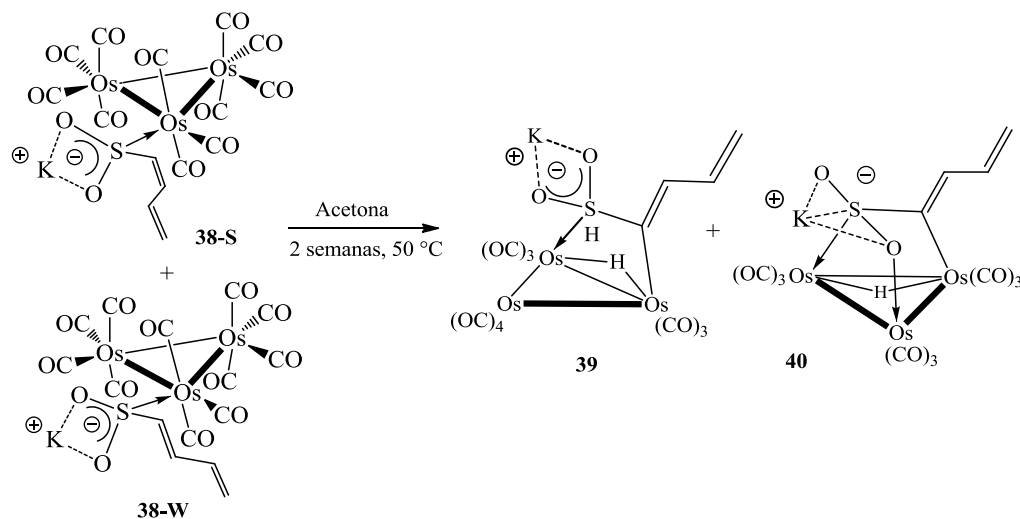
Por otro lado, la estructura del monómero confirmó que los dobles enlaces no están coordinados al cúmulo y la cadena de carbonos adquiere una configuración en **W** y con



un ángulo de torsión de -174.5° . Aunque la calidad de la estructura no es buena para discutir las distancias de enlace C-C, se observa que los enlaces en la cadena de carbonos siguen la tendencia de corto-largo-corto.

3.4.3 Estudio de la reactividad del compuesto 38. Síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-4,5-}\eta\text{-(SO}_2\text{K)C=CH-CH=CH}_2\}]$ (39) y $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-4,5-}\eta, \mu\text{-O-(OSOK)C=CH-CH=CH}_2\}]$ (40)

Debido a que en el derivado de rutenio 36 se observó la coordinación de los dobles enlaces del ligante butadiensulfoniluro al cúmulo, es interesante estudiar si es posible observar el mismo comportamiento en el cúmulo de osmio 38 en condiciones térmicas. Las condiciones de esta reacción se muestran en el esquema 3.14.



Esquema 3.14: Reacción de termólisis del derivado 38 en acetona.

La reacción condujo a la formación de los compuestos 39 y 40 como una mezcla sólida de color amarillo sensible al oxígeno y al agua. La caracterización de la mezcla de 39 y 40 se llevó a cabo por RMN ^1H , ^{13}C , IR y espectrometría de masas al no ser posible su separación por cromatografía, solubilidad ni cristalización.

3.4.4 Caracterización espectroscópica de los compuestos 39 y 40

El espectro de RMN de ^1H se muestra en la figura 3.20. En la zona de hidruros se observan varias señales pero dos de ellas están en mayor proporción e indica la presencia de dos hidruros diferentes, mientras que en la zona olefínica se observan seis señales. El



experimento COSY mostró que las señales en la zona olefínica pertenecen a dos compuestos diferentes, es decir un grupo de tres señales no tiene correlación con el otro grupo lo que puede ser explicado por una mezcla.

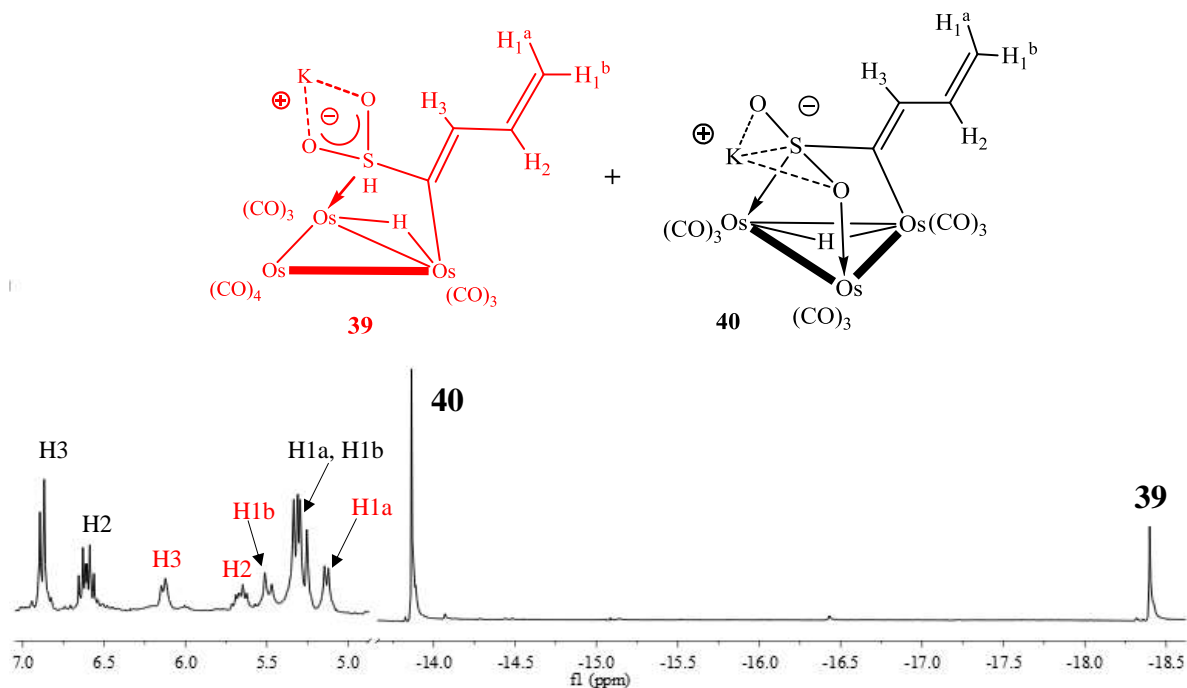


Figura 3.20: Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de reacción de **39** y **40** en acetona d_6 . Jeol 400 MHz. Se muestra la zona de hidruros y la olefínica.

La intensidad relativa entre los dos grupos en la zona olefínica tiene aproximadamente la misma relación de intensidad de las señales de los hidruros de 2:1 por lo que el cúmulo que origina la señal de hidruro en -13.86 ppm puede ser relacionado con las señales en 6.88, 6.61, 5.32 y 5.27 ppm en la zona olefínica. Asimismo, el mismo razonamiento puede ser aplicado con la señal de hidruro en -18.56 ppm y las señales en 6.13, 5.67, 5.49 y 5.13 ppm.

Otra característica de este espectro es que sólo se observan tres señales para cada especie, de hecho, se observa que la multiplicidad de la señal en 6.61 ppm es característica del acoplamiento del H2 con los hidrógenos H1, H1' y H3. El H3 no muestra acoplamiento con el H4 por lo que presumiblemente el hidruro proviene de la activación del enlace C-H del carbono C4.



En el espectro de carbono (figura 3.21) se observan seis señales en la zona de 118-138 ppm, tres de estas señales tienen una relación de intensidad de aproximadamente 2:1. El experimento de RMN HETCOR (figura A.14) confirmó que las señales entre 118 y 138 ppm pertenecen a los carbonos C3, C2 y C1 de un isómero. A más alta frecuencia se observa un grupo de señales entre 175 y 190 ppm que pertenecen a los grupos CO. Entre estas señales de la zona carbonílica se observa una señal más intensa que las otras pero su intensidad es similar a la de los carbonos C3, C2 y C1 por lo que se asignó al C4, que se encuentra coordinado al cúmulo.

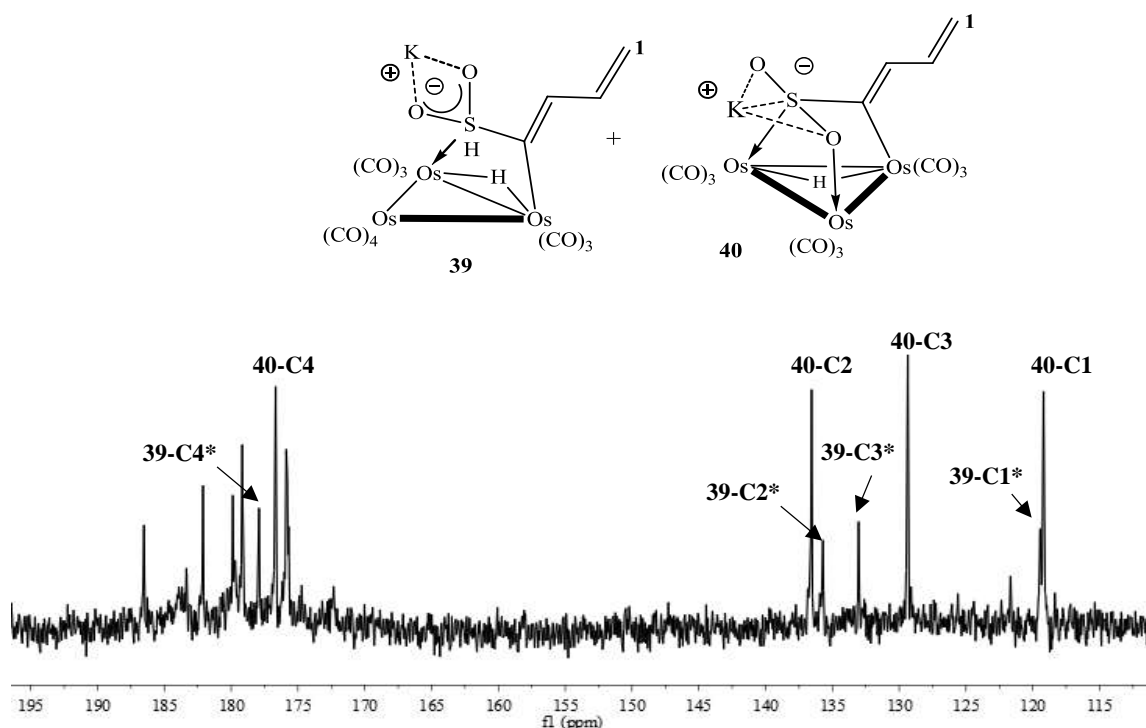


Figura 3.21: Espectro de RMN de ^{13}C de **39** y **40** en la región de 195 a 110 ppm. Jeol Eclipse 400. * La asignación de **39** es tentativa.

El espectro de masas de la mezcla mostró dos picos con m/z de 944.8406 una y 972.8353 una respectivamente. El primer pico es el más intenso y su patrón isotópico junto el valor de m/z corresponde a un cúmulo trinuclear de osmio con nueve carbonilos metálicos y el ligante butadiensulfoniluro. El segundo pico corresponde al ion molecular de una especie trinuclear de osmio con el ligante butadiensulfoniluro y con diez carbonilos metálicos.



Dado que ambos compuestos son iónicos, la intensidad de los picos del espectro de masas podría tomarse como evidencia de que el compuesto **40** es el compuesto mayoritario de la reacción y apoyaría la asignación de las señales del espectro de carbono.

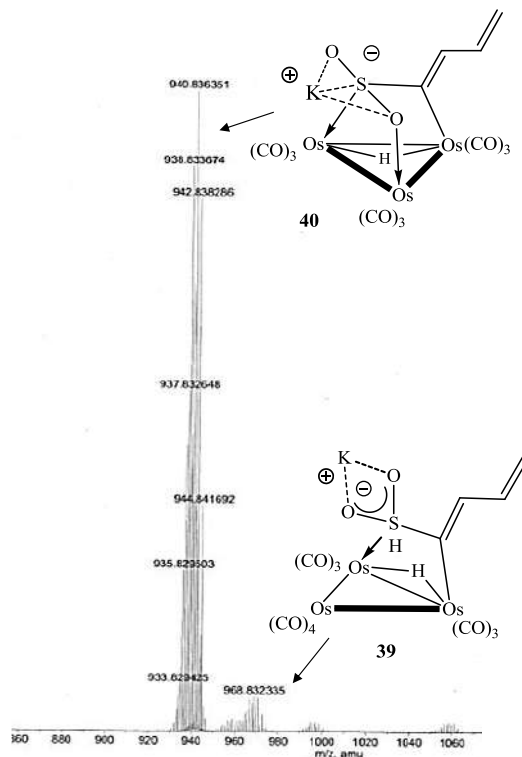


Figura 3.22: Espectro de masas de la mezcla de reacción de **38** en reflujo de acetona durante 14 días.

Si se lleva a cabo la reacción en tiempos más cortos, específicamente cinco y nueve días, las intensidades con respecto al espectro durante dos semanas de reacción cambian en comparación, con el espectro obtenido después de dos semanas de reacción, ver figura 3.23. A cinco días de reacción, en el espectro de protón se observa que las señales en -13.86 y -18.56 ppm tienen una relación de aproximadamente 5:1 y con un tiempo de nueve días en el espectro de protón se observa que la intensidad de la señal del hidruro en -18.56 ppm es ligeramente mayor que la señal en -13.86 ppm. El espectro de masas con cinco días de reacción, presenta tres picos. El más intenso corresponde al compuesto **40** (m/z : 944.8407 uma), le sigue el compuesto **39** (972.8353 uma) y un compuesto con una relación m/z de 666.8902 uma que corresponde a la fórmula $C_{10}H_4SO_2Os_2$, ver figura 3.24.

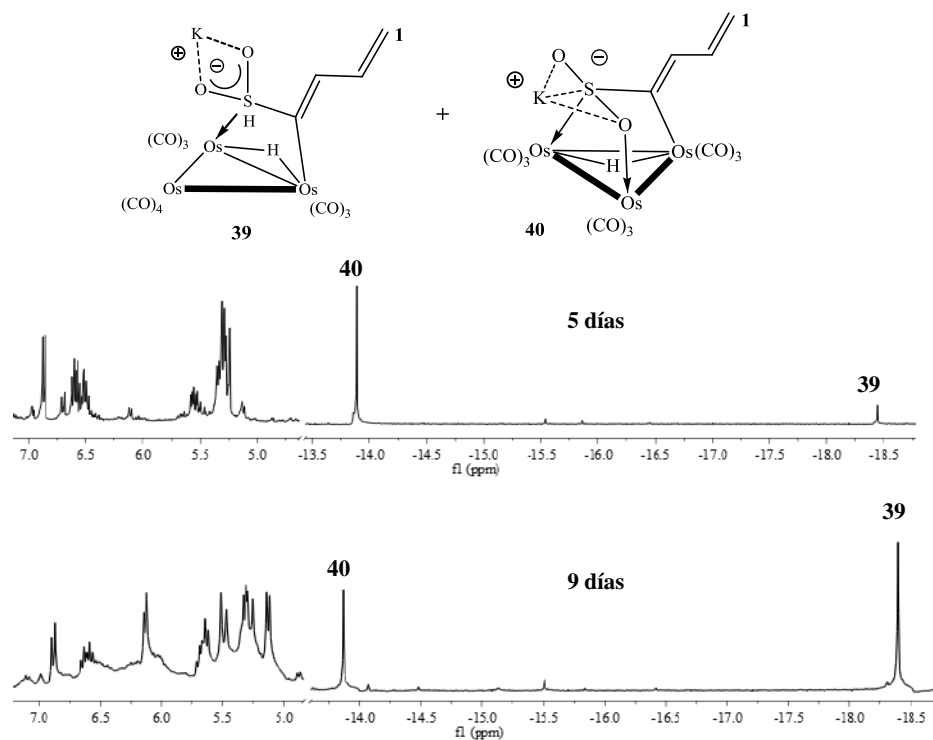


Figura 3.23: Espectros de RMN de ^1H de la mezcla de reacción que contiene a **39** y **40** en acetona d_6 . Jeol Eca 500, espectro a 5 días. Jeol Eclipse 400, espectro a 9 días.

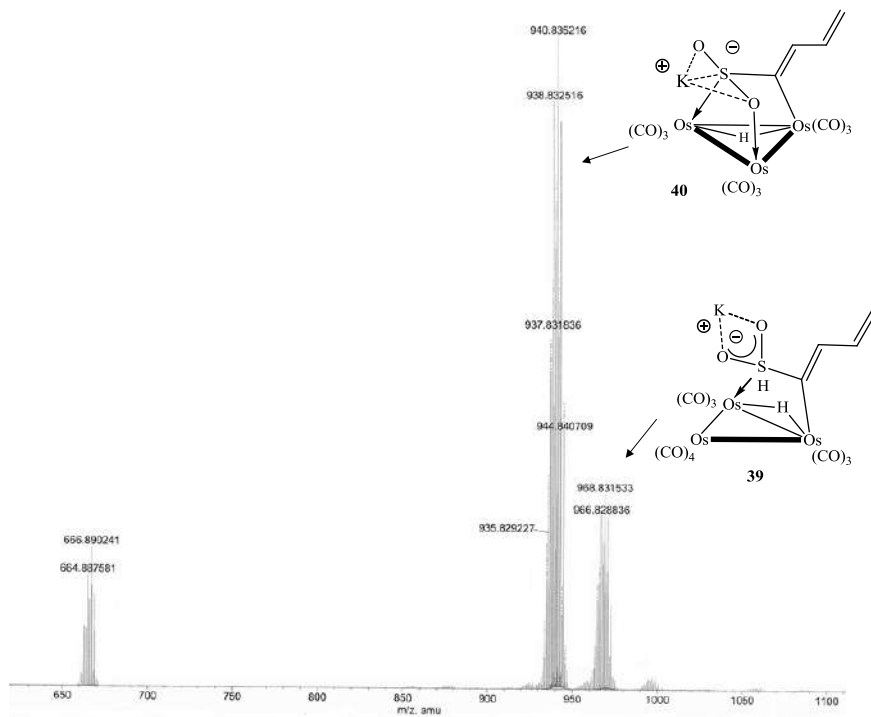


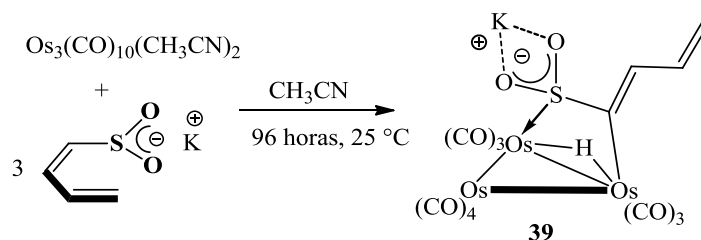
Figura 3.24: Espectro de masas de la mezcla de reacción de **38** en reflujo de acetona durante 5 días.



Los análisis de los espectros de protón a cinco y nueve días de reacción y el espectro de masas a cinco días sugieren que la primera especie generada es la señal de -13.86 ppm que corresponde al compuesto **40** y presumiblemente, este compuesto participa en la formación del compuesto **39** cuya señal se encuentra en -18.56 ppm.

El seguimiento de la reacción en tubo cerrado a 20°C durante dos meses mostró que de las señales asignadas a **39** y **40**, se genera primero **40** mientras que el incremento de la intensidad de **39** es casi imperceptible (figura A.15). Con la información recabada de los seguimientos a 50°C y 20°C no se puede decir aún si **40** es intermediario de **39** ó si son dos productos generados de forma independiente a partir de **38**.

Por otro lado, el compuesto **39** pudo ser aislado a partir de la mezcla de reacción del cúmulo de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y la sal de potasio, mediante la precipitación de sus cristales de una solución concentrada de acetona.



Esquema 3.14: Reactividad de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$.

Dada la naturaleza del precursor y del producto (**39**), en esta reacción las moléculas de acetonitrilo del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ son desplazadas por el ligante butadiensulfoniluro. Uno de estos sitios de coordinación es ocupado por el átomo de azufre mientras que en el segundo se efectúa la activación del enlace C-H del C4, lo que genera la migración del hidrógeno H4 al esqueleto metálico y la coordinación del C4 a uno de los átomos de osmio.

El compuesto **39**, cristalizó en el sistema monoclinico $P2_1/c$ de una solución concentrada de acetona. La unidad asimétrica se muestra en la figura 3.25 y contiene a un cúmulo trinuclear de osmio con diez carbonilos terminales, el ligante de azufre y al catión potasio como contraión; también se observa una molécula de acetona como disolvente de cristalización. El butadiensulfoniluro se coordina al cúmulo mediante el átomo de azufre y el carbono C4 ocupando dos posiciones axiales del cúmulo, formando un metalacido de



cuatro miembros Os(1)-Os(2)-C(1a)-S(1); los cuatro átomos prácticamente se encuentran en un plano [ángulo de torsión de 6.1(5)°]. También, se observa la presencia de un hidruro puente entre los metales Os1-Os2 que fue encontrado por cálculo de energía potencial.⁶⁰

El enlace Os1-Os2 se alarga 0.0546 Å con respecto al [Os₃(CO)₁₂] (distancia promedio 2.8771 Å)¹⁹⁷ mientras que el enlace Os(1)-Os(3) presenta un alargamiento menor (0.0232 Å) y la distancia Os(2)-Os(3) [2.8801(8) Å] es esencialmente la misma que en [Os₃(CO)₁₂]. La distancia S-Os [2.370(4) Å] es 0.039 Å y 0.08 Å más larga que el enlace S-Os de **38** y de [(μ-H)₂Os₃(CO)₉{5-η, (μ-O)₂-SO₂CH₂-CH=CH-CH₃}] respectivamente.¹⁷⁹ Los C3 y C4 del ligante de azufre presentan desorden posicional (50:50); además, la magnitud de la desviación estándar no permite establecer claramente que orden de enlace existe entre los carbonos C4, C3, C2 y C1.

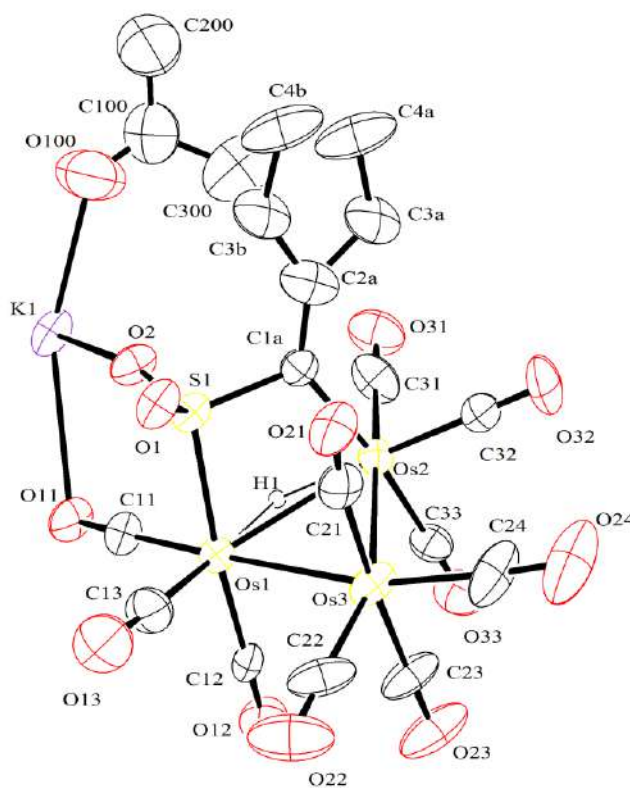


Figura 3.25: Estructura del compuesto **39** por difracción de rayos X. Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados). Os(1)-Os(3) 2.9003(8), Os(1)-Os(2) 2.9317(7), Os(2)-Os(3) 2.8801(8) Os(1)-H(1) 1.9505, Os(2)-H(1) 1.9518, Os(1)-S(1) 2.370(4), O(2)-K(1) 2.739(8), C(1A)-C(2A) 1.358(18), C(1A)-C(2B) 1.368(19), C(1A)-S(1) 1.784(12), C(1A)-Os(2) 2.112(13), S(1)-C(1A)-Os(2)-Os(1) -6.1(5).



En la figura 3.26 se muestra la celda unitaria, en la cual se observa que la red cristalina se mantiene unida por la interacción de los átomos de potasio con los oxígenos O1 y O2, y de los oxígenos de los carbonilos O11 y O21. Los oxígenos O1 y O2 se enlazan de forma asimétrica entre los átomos de potasio, con las distancias cortas K1-O1 y K1-O2 equivalentes y las distancias largas K1-O1 y K1-O2, también, equivalentes entre sí. Asimismo, se observa que los cationes presentan interacción con siete átomos de oxígeno, cuatro de ellos provienen de los fragmento SO₂, uno de una molécula de acetona como disolvente de cristalización y dos de grupos carbonilo. Las distancias K1-C21 y K1-C11 son 3.074(10) y 2.827(10) Å respectivamente.

Las distancias S1-O1, S1-O2 [1.475(8) y 1.486(9) Å respectivamente] son equivalentes e indican que el enlace es predominantemente doble con la carga negativa deslocalizada en el fragmento O-S-O.

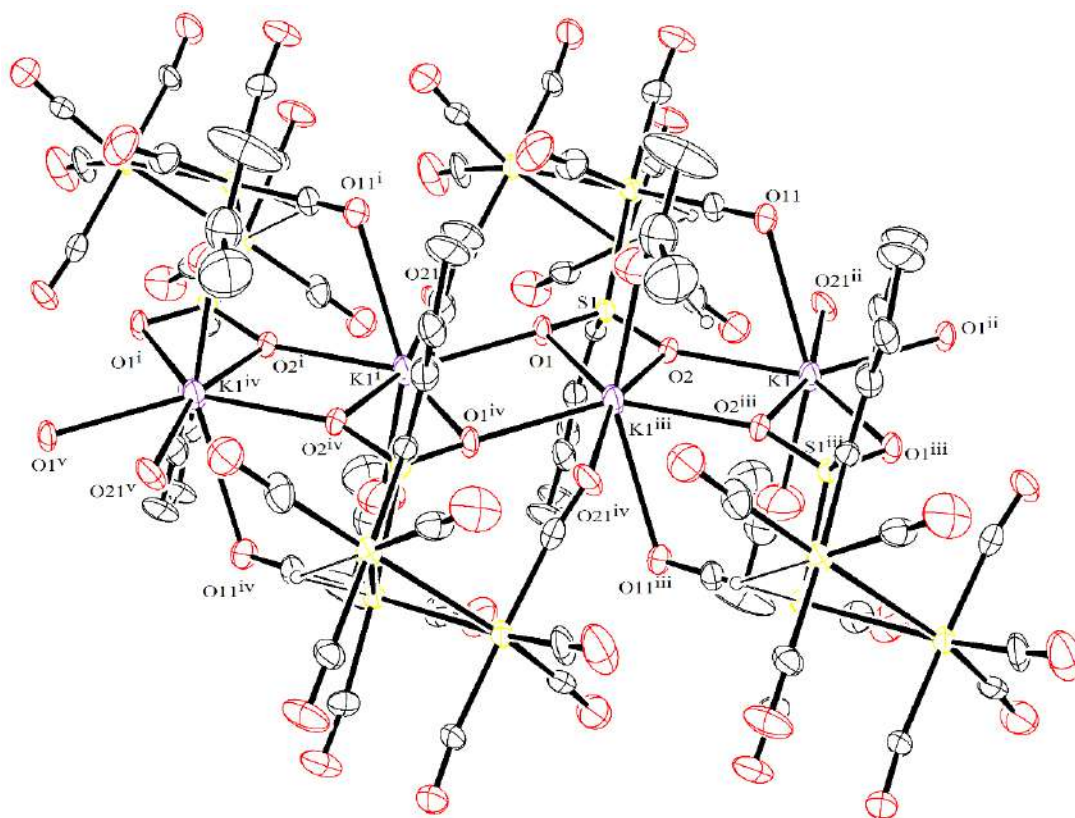


Figura 3.26: Celda unitaria de la estructura por difracción de rayos X del compuesto **39**. Distancia de enlace y ángulos seleccionados. O(2)-K(1) 2.739(8), O(1)-K(1ⁱ) 2.739(8), O(2)-K(1ⁱⁱⁱ) 2.813(9), O(1)-K(1ⁱⁱⁱ) 2.804(9), O(11)-K(1) 3.074(10), O(21^{iv})-K(1ⁱⁱⁱ) 2.827(10), O(1)-S(1) 1.475(8), O(2)-S(1) 1.486(9).



Conclusiones del capítulo 3

1.- En las reacciones de $K[SO_2CH=CH-CH=CH_2]$ ante cúmulos carbonílicos del grupo 8 se observaron nuevos y variados modos de enlace del butadiensulfoniluro de potasio.

- Con $[Fe_3(CO)_{12}]$ puede haber o no ruptura del ligante y del cúmulo, mientras que los cúmulos $[Ru_3(CO)_{12}]$ y $[Os_3(CO)_{12}]$ mantienen su nuclearidad y el ligante no se fragmenta.

2.- Ante la presencia de varios centros metálicos, el ligante $K[SO_2CH=CH-CH=CH_2]$ puede actuar como ligante puente y enlazarse a más de un metal, e incluso pueden presentarse transformaciones en el ligante, como la activación de enlaces C-H [compuesto $\{(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-4,5-\eta-(SO_2K)C=CH-CH=CH_2)\}$ (**39**)].

- En la reacción de $[Ru_3(CO)_{12}]$ con butadiensulfoniluro de potasio, el ligante es capaz de sustituir hasta cuatro grupos CO mediante la coordinación de sus dobles enlaces, el átomo de azufre y del átomo de oxígeno.

3.- En la reacción de la sal de potasio con $[Os_3(CO)_{11}(CH_3CN)]$, el ligante se coordina al cúmulo exclusivamente a través del átomo de azufre desplazando al CH_3CN ; la conformación de la cadena de carbonos genera dos isómeros de $[Os_3(CO)_{11}\{5-\eta-(SO_2K)CH=CH-CH=CH_2\}]$, **38-S** y **38-W**.

4.- Las estructuras cristalinas de los compuestos $[Fe(CO)_3\{1,2,5-\eta-(SO_2K)CH=CH-CH=CH_2\}]$ (**35**), $[Ru_3(\mu-CO)_2(CO)_6\{\mu-(2-4-\eta), (1, 5-\eta), O-\mu-(OSOK)CH=CH-CH=CH_2\}]$ (**36**), **38** y **39**, muestran que su red mantiene la integridad por medio de la interacción de los iones de potasio con átomos de oxígeno; estos átomos de oxígeno provienen del fragmento SO_2 , de carbonilos, THF o acetona e incluso del H_2O .



Conclusiones generales

1.-La reactividad del compuesto $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) presentan similitudes y diferencias con respecto a compuestos análogos de rutenio.

Similitudes

- En los productos de mono y disustitución de carbonilo por ligantes de fósforo, ambos compuestos siguen el mismo patrón. El primer ligante sustituye a un carbonilo del metal enlazado η^1 al grupo $\text{C}\equiv\text{CR}$ y la segunda sustitución ocurre en el metal enlazado η^2 al $\text{C}\equiv\text{CR}$.
- Los aniones $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR}\}]^-$ [R= ^tBu y M= Ru, R= Si(CH₃)₃ y M=Fe] como los productos de sustitución $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR}\}\text{PPh}(\text{CH}_3)_2]$, $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR}\}\text{P}(\text{OPh})_3]$ y $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR}\}\text{dppm}]$ [R= ^tBu y M= Ru, R= Si(CH₃)₃ y M=Fe] presentan procesos dinámicos.

Diferencias

- En los cúmulos de rutenio sólo se pueden sustituir dos carbonilos por fosfinas mientras que en el compuesto **4** se pueden sustituir más de dos.
- En el cúmulo de rutenio se observa el producto zwitterión mientras que del compuesto **4** se pueden aislar productos iónicos generados por la ruptura heterolítica del enlace M-H, ya sea como protón o como hidruro.
- El cúmulo de Fe generan una variedad de productos, mono, di y trinucleares mientras que los de rutenio regularmente mantienen su nuclearidad.

2.-La reactividad de los cúmulos (**4**), $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (R= H, CH₃) y $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-RCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (cúmulos que contienen metales de la primera serie de transición) está dominada por la labilidad del enlace M-CO.

3.- El ligante $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ en presencia de cúmulos metálicos carbonílicos tiende a enlazarse a más de un centro metálico, a través del átomo de azufre, sus dobles enlaces C=C y los pares libres en los átomos de oxígeno.

Contribuciones y perspectivas

Antes de este trabajo, los estudios de reactividad de cúmulos trinucleares de metales del grupo 8 del tipo $[(\mu\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCR}\}]$ estaba limitada a los de rutenio y osmio; el motivo, la carencia de un método de síntesis para los de hierro.

El desarrollo de un método de síntesis para $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) ha permitido hacer estudios de sus reacciones con diferentes ligantes; y los resultados contribuyen al conocimiento de la reactividad de este tipo de cúmulos de metales del grupo 8. En esta tesis se observó que hay más diferencias que similitudes de la reactividad del cúmulo **4** con respecto a sus homólogos de rutenio y osmio. Una de las más interesantes, es la generación de cúmulos iónicos, y en particular aquellos productos donde tanto el catión como el anión son cúmulos debido a que no es común aislar este tipo de sales, y aun más raros son los cúmulos catiónicos sin hidruros.

Aunque, sin lugar a dudas, se ha contribuido al conocimiento de estos sistemas, quedan expectativas de estudios ó de las aplicaciones que estos compuestos puedan tener; por ejemplo, con SO_2 , una molécula que es de interés debido a los problemas ambientales que ocasiona. El carácter electrofílico del azufre en esta molécula en combinación con la naturaleza aniónica del cúmulo y la labilidad del enlace Fe-C podrían causar que sea afin la especie inorgánica con la organometálica, y por lo tanto una alternativa para eliminar este contaminante.

Por otro lado, el estudio de las reacciones de la sal $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ con cúmulos ha permitido establecer que este ligante de azufre con compuestos con más de un átomo metálico, se coordina a ellos usando dos o más sitios básicos del ligante dependiendo de las necesidades electrónicas del cúmulo; esta característica, aunado a la capacidad de los ligantes heteropentadienilo para cambiar su hapticidad cuando se coordina un nuevo ligante, por ejemplo de un modo 1-5- η (η^5) a un 1,2,5- η (η^3), podría ser útil en aplicaciones catalíticas con cúmulos, ya que el sustrato podría interactuar con uno, dos o más centros metálicos, transformarse, y una vez transformado, el heteropentadienilo puede desplazarlo, volviendo al cúmulo original para iniciar de nuevo el ciclo catalítico.



Parte experimental

Técnicas generales

Todas las reacciones fueron desarrolladas mediante el uso de técnicas Schlenk utilizando N₂g como atmósfera inerte. Los reactivos [Fe₃(CO)₁₂], [Co₂(CO)₈], [Ru₃(CO)₁₂], [Os₃(CO)₁₂], [Co₄(CO)₁₂], [CH₃]₃SiC≡CH, Ph₃SiC≡CH, piperidina, morfolina, [PPN]Cl, C₆H₅SH, C₆F₅SH, P(CH₃)₃, P(OCH₂CH₃)₃, P(OPh)₃, dppm y Na[BPh₄] fueron adquiridos de diversos proveedores y usados sin purificar. Los compuestos [Os₃(CO)₁₁CH₃CN], [Os₃(CO)₁₀(CH₃CN)₂]¹⁹⁸, K[SO₂-CH=CH-CH=CH₂]¹⁷² y [PPN][SO₂CH=CH-CH=CH₂]¹⁹⁹ se sintetizaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura. Todos los disolventes empleados se secaron y destilaron siguiendo métodos estándar bajo atmósfera de nitrógeno. Acetona y tolueno con CaSO₄; hexano, pentano, heptano, CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃OH e isopropanol con CaH₂; CH₃CN con P₂O₅ y THF con Na⁰/benzofenona. En los productos separados por CC se usó gel de sílice 60 0.04-0.063 mm y los separados por CCF usando placas de gel de sílice Merck 60 F₂₅₄ de 20 x 20 cm y de 0.2 x 2 mm de espesor. Una vez aislados los productos mostraron ser estables en condiciones ambientales, a menos que se especifique lo contrario.

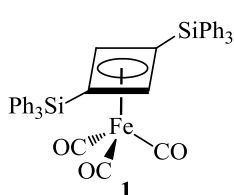
Los puntos de fusión fueron medidos con un aparato Electrothermal. Los espectros infrarrojos fueron obtenidos con un equipo Perkin Elmer FT-IR 16F PC. Los espectros de RMN fueron obtenidos en los equipos Jeol GSX 270 (¹H 270 MHz, ¹³C 67.93 MHz, ²⁹Si, 53.67 MHz, ³¹P, 104.99 MHz), Jeol Eclipse 400 (¹H, 400 MHz, ¹³C 100.5 MHz, ²⁹Si, 79.42 MHz, ³¹P 161.83 MHz), Jeol Eca 500, (¹H 500 MHz, ¹³C 125.76 MHz, ²⁹Si 99.5 MHz, ³¹P 161.8 MHz, ¹⁹F 471 MHz) y Bruker 300 (¹H 300 MHz, ¹³C 75.45 MHz, ²⁹Si 60 MHz, ³¹P 121.5 MHz) usando TMS (¹H, ¹³C y ²⁹Si), el H₃PO₄ (³¹P) y CFCl₃ (¹⁹F) como referencias externas. El análisis elemental fue realizado con un equipo Thermo-Finnigan Flash 1112 para C, N, H, S. Los análisis de espectrometría de masas fueron llevados a cabo con un equipo Agilent LC/LCMSD modelo 1969A con tiempo de vuelo e ionización por electrospray (ESI-TOF). Las mediciones de difracción de rayos X fueron hechas a 173(2) o 293(2) K en un difractómetro Bruker-Nonius Kappa-CCD usando radiación MoK α . En todos los casos se realizó una corrección por absorción semi-empírica (SADABS). Los datos fueron procesados usando el software Nonius y la solución de la estructura y refinamiento (full-matrix least-squares) fue realizada usando SHELXS-97.²⁰⁰



Síntesis de los compuestos $(1-4-\eta-\overline{\text{CH-CR-CH-CR}})\text{Fe}(\text{CO})_3$ (**1**), $\overline{\text{CH-CR-CR-CH-C=O}}$ (**2**) y $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-}(1-4-\eta), (1-4-\eta), (1,4-\eta)\text{-CR=CH-CH=CR}\}]\text{(R=SiPh}_3\text{)}$ (**3**)

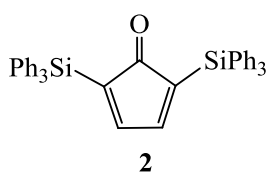
En un matraz balón con salida lateral de 250 mL y con barra de agitación, se agregan 100 mg (0.20 mmol) de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, 169.4 mg de (0.60 mmol) de $\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ y 50 mL de hexano. Después, la solución se lleva a reflujo por 4 horas.

El disolvente de la reacción se evapora a presión reducida y la mezcla de reacción se separa por medio de CC (cromatografía en columna, 10 x 2 cm). La primer fracción que se extrae con hexano es $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. Con una mezcla de disolventes hexano: CH_2Cl_2 6:1 se extrae el compuesto **1** (26.5 mg, 18.8%) seguido por **2** (7 mg, 4.7%) y finalmente **3** (2.3 mg, 1.2%).

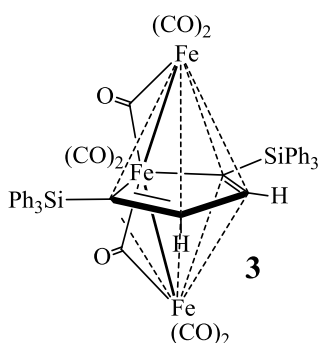


Compuesto **1**, sólido amarillo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2054(m), 2032(s), 2001(s). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Si}_2\text{Fe}$; 737.1261 uma. Encontrado: 737.1268 uma. Error: 0.9056 ppm. Los datos corresponden a la masa de **1** más 29

uma. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 7.55-7.39 (H, Ph). ^{13}C {H}: 213.6 CO, 135.7 Co, 133.3 Ci, 130.0 Cp 128.0 Cm, 75.3, 74.4, ^{29}Si -19.3. p.f.: 103°C., Medio de cristalización: hexano.



Compuesto **2**, sólido amarillo. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 1606(m). RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 7.53-7.32 (H, Ph), 7.34 CH. ^{13}C {H}: 160.8 CH, 136.2 Co, 133.3 Ci, 129.5 Cp, 128.0 Cm. Medio de cristalización: CH_2Cl_2 .



Compuesto **3**, sólido verde. IR (heptano: CHCl_3 5:1, $\nu(\text{CO})$ cm^{-1}): 2058(d), 2020(f), 1993(d), 1980(d), 1870 (d), 1859(d). Espectrometría de masas HRMS calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Fe}_3$ 960.9756 uma. Encontrado 960.9771 uma. Error: 1.4885 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 3.02(s, 2H), 7.89-7.24 (H, Ph). ^{29}Si : -16.6. p.f.: No funde., Medio de cristalización: CH_2Cl_2 :benceno 8:1.



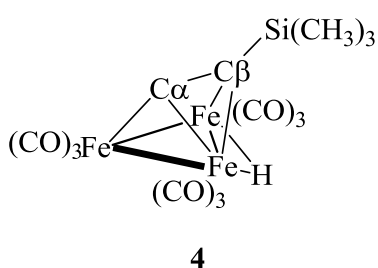
Síntesis de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**), $[(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-}\overline{\text{CH}=\text{CR}-\text{CO}-\text{CR}=\text{CH}})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**5**), $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-}(1\text{-}4\text{-}\eta), (1\text{-}4\text{-}\eta), (1,4\text{-}\eta)\text{-CR}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CH}\}]$ (**6**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}(1, 2, 5\text{-}\eta), (1, 4, 5\text{-}\eta)\text{CH}=\text{CR}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CR}\}]$ (**7**) y $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}(1\text{-}3, 6, 7\text{-}\eta), (1, 4, 7\text{-}\eta)\text{-CRCHCHCRC}(\text{O})\text{CRCH}\}]$ (**8**) [$\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]

En un matraz balón con salida lateral de 500 mL y con barra de agitación se agregan 550 mg (1.09 mmol) de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ y 150 mL de hexano. Después, el contenido del matraz se calienta hasta alcanzar la temperatura de reflujo y se agregan 105 μL (0.75 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ cada 80 min. Al agregar la última adición de alquino se deja en agitación una hora más. El tiempo total de reacción es de cuatro horas y el volumen de alquino agregado es de 315 μL (2.22 mmol). El disolvente de la mezcla de reacción se evapora hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 5 mL y se separa por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (17 x 3.5 cm) usando como eluyente hexano y ejerciendo presión de $\text{N}_2(\text{g})$ sobre la columna. Se observa como primer fracción un compuesto amarillo y la segunda fracción es un compuesto de color rojo intenso que corresponde a $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**). El disolvente que contiene al compuesto **4** se evapora a presión reducida. Posteriormente, el compuesto se disuelve con una mezcla hexano- CH_2Cl_2 1:1 y el disolvente se elimina por arrastre usando flujo de N_2 gas. En este proceso se forman cristales de **4** con otras impurezas que se eliminan mediante múltiples lavados con gotas de hexano a 0°C y absorbidas con trozos de algodón. Los procesos de disolución, cristalización y absorción de las impurezas se realizan hasta que se observe un compuesto de color rojo intenso uniforme.

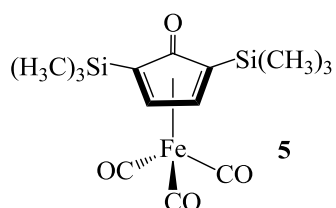
A la columna que contiene los compuestos restantes de la reacción se le agrega hexano como eluyente y el siguiente compuesto en colectarse es $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. Después, con el eluyente hexano: CH_2Cl_2 6:1 se extraen los compuestos **6** (verde), después **8** (morado), y posteriormente **7** (naranja) y finalmente, el compuesto **5** (café) fue extraído de la línea base. También se observó que la adición de tres equivalentes del alquino al inicio de la reacción o de forma gradual afecta el rendimiento de los productos. En la siguiente tabla se muestran los rendimientos de los compuestos **4**, **5**, **6**, **7** y **8** en función de la adición gradual del alquino y una relación 1:3 cúmulo alquino desde el inicio de la reacción.

**Tabla P.E.1:** Rendimiento de los compuestos **4-8** en función de la adición de los equivalentes de $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ al inicio de la reacción y de forma gradual.

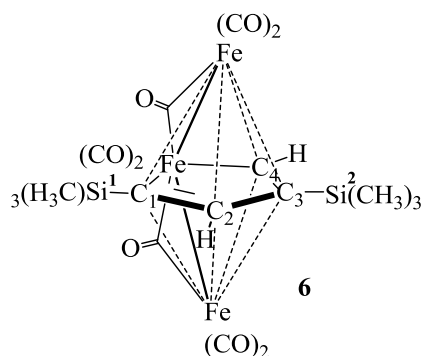
Compuesto	Adición cúmulo:alquino, 1:3 [mg, R%]	Adición gradual: 0.7 mmol/80 min [mg, R%]
4	67, 11.8	95, 17.0
5	4.5, 6.2	4.0, 5.5
6	5.5, 0.9	3.3, 0.5
7	24.2, 4.4	18.5, 3.4
8	13.1, 2.1	8.0, 1.2



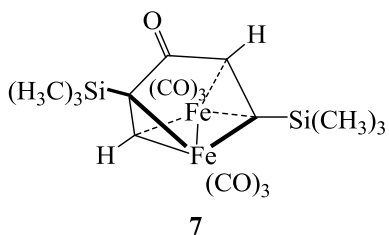
Compuesto **4**, sólido rojo. IR (heptano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2091 (d), 2054 (f), 2039 (f), 2017 (f), 2010(m), 1985 (d). RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 0.46 (s, 9H, CH_3), -27.1 (s, ^1H , M-H-M). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 213.3, 210.6, 206, 204.30 CO, 202.8 $\text{C}\alpha$, 88.9 $\text{C}\beta$ y 1.0 CH_3 . ^{29}Si : 2.4 ppm. p.f.: 116°C , medio de cristalización: Hexano: CH_2Cl_2 2:1.



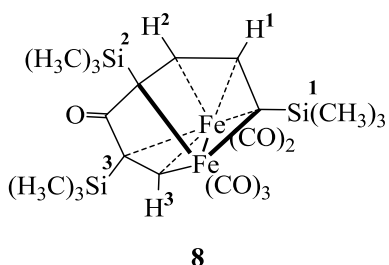
Compuesto **5**, sólido amarillo. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2071(f), 2013(f), 1998(f), 1613(m) Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Si}_2\text{Fe}$: 365.0322 uma Encontrado: 365.0328 uma. Error: 1.4462 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 5.50 (s, 1H), 0.23 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 208.5 CO-Fe, 182.0 CO, 90.6 CH, 76.6, CSi, -1.1 CH_3 . ^{29}Si : -3.8. p.f.: 165°C , medio de cristalización: CHCl_3 .



Compuesto **6**, sólido verde. IR (heptano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2058(d), 2017(f), 1993(m), 1977(f), 1876(d), 1866(d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Si}_2\text{Fe}_3$: 588.8817 uma. Encontrado: 588.8813 uma. Error: 0.7965 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : -0.14 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si}^2$), 0.71 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si}^1$), 3.04 (d, $^4J_{\text{H-H}}$: 1.8 Hz, 1H, H2), 7.24 (d, $^4J_{\text{H-H}}$: 1.8 Hz, 1H, H4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 207.0, 205.8, 205.1, 203.3 (CO), 114.6 (C2), 109.9 (C3), 104.6 (C1), 104.5 (C4), 0.70 (CH_3 , CSi^1), 0.6 (CH_3 , CSi^2). ^{29}Si : 6.4, 3.0.



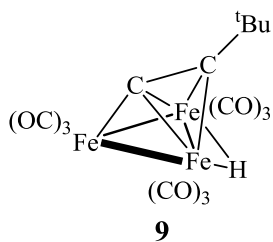
Compuesto **7**, sólido naranja. IR (heptano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2071(f), 2013(f), 1998(f), 1613(m). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{Si}_2\text{Fe}_2$ 504.9519 uma. Encontrado: 504.9525 uma. Error: 1.15 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 0.15 (s, 9H, CH_3), 0.34 (s, 9H, CH_3), 4.52 (s, 1H), 9.35 (s, 1H). ^{29}Si : 0.98, 10.83. p.f.: 59°C . Medio de cristalización: hexano.



Compuesto **8**, sólido púrpura. IR (heptano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2068(m), 2016(f), 2005(f), 1969(f), 1653(d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}_3\text{Fe}_2$: 575.0121 uma. Encontrado: 575.0124 uma. Error: 0.3838 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 4.29 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$: 3.45 Hz, 1H, H2), 6.08 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$: 3.45 Hz, 1H, H1), 10.65 (s, 1H, H3), 0.51 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si1}$), 0.26 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si1}$), -0.06 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-Si3}$) Medio de cristalización: hexano.

Síntesis del derivado $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})]$ (**9**)

En matraz balón de 250 mL con salida lateral se colocan 200 mg de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.40 mmol) y posteriormente se agregan 100 mL de una solución hexano-pentano 7:3. La suspensión se lleva a reflujo (45°C) y se agregan 4.9 μL de $\text{HC}\equiv\text{CC}^t\text{Bu}$ (0.04 mmol) cada hora durante 12 horas (58.68 μL); la cantidad total de alquino agregado es de 0.476 mmol, 20% exceso. Después, la mezcla de reacción se enfría a 0°C por 10 minutos y se filtra para eliminar la mayor cantidad posible de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. El disolvente del filtrado se evapora hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 5 mL y se hace pasar por una columna de sílica-gel (15x 1.5 cm) ejerciendo presión con N_2 y usando hexano como eluyente. La primer fracción en salir de la columna es una solución naranja, seguida de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$. El disolvente de la solución naranja se evapora y el sólido se lava con gotas de hexano frío y un compuesto amarillo es absorbido con trozos de algodón. El sólido es diluido con una mezcla hexano- CH_2Cl_2 1:1 y el disolvente se elimina por arrastre usando flujo de N_2 . En este proceso se forman cristales de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CC}^t\text{Bu})]$ (**9**) de color rojo, con trazas del compuesto amarillo que se elimina mediante múltiples procesos de lavados con gotas de hexano, dilución y su absorción de las impurezas con algodón. Rendimiento 5.1 % (10 mg).



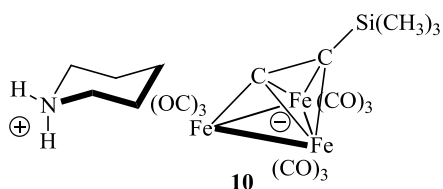
9

Compuesto **9**, sólido rojo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2090 (d), 2052 (f), 2039 (f), 2017 (f), 1985 (d). RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 1.52 (s, 9H, CH_3), -26.73 (s, 1H, M-H-M). p.f.: no funde debajo de 260 °C, Medio de cristalización: hexano: CH_2Cl_2 2:1. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Fe}_3$: C: 35.91 %, H: 2.01 %.

Encontrado C: 34.95 %, H: 2.04 %.

Síntesis de [(piperidinio)][$\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}$] (**10**)

En un matraz balón de 100 mL se agregan 10 mg de [$(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\text{CCSi}(\text{CH}_3)_3\}$] (**4**) (0.019 mmol) y se disuelven con 10 mL de hexano. Posteriormente, se agregan 1.9 μL , (0.02 mmol) de piperidina y se deja en agitación por 10 minutos. El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se lava con hexano (3 x 5 mL). Rendimiento 98% (11.4 mg)



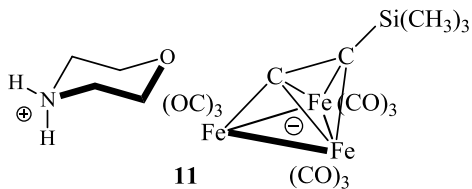
10

Compuesto **10**, sólido café-rojizo. IR (CH_2Cl_2 , $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2043(m), 1985(f), 1955(f), 1940(f). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9\text{SiFe}_3$ 516.8069 uma. Encontrado: 516.8059

uma. Error: 2.0355 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 3.12 (ancha), 1.74 (ancha), 0.36 (ancha). ^{29}Si : -0.6. p.f.: 71 °C.

Síntesis de [morfolinio][$\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}$] (**11**)

En un matraz balón de 100 mL se agregan 10 mg de [$(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\text{CCSi}(\text{CH}_3)_3\}$] (**4**) (0.019 mmol) y se disuelven con 10 mL de hexano. Posteriormente, se agregan y 1.7 μL (0.019 mmol) de morfolina y se deja en agitación por 10 minutos. El disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se lava con hexano (3 x 5 mL). Rendimiento 80% (9.3 mg).



11

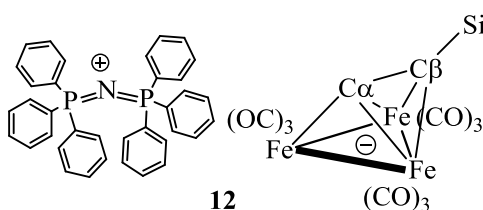
Compuesto **11**, sólido rojo-café. IR (CH_2Cl_2 , $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2040(m), 1984(f), 1979(f), 1954 (f), 1933(m). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9\text{SiFe}_3$ 516.8069 uma.



Encontrado: 516.8070 uma. Error: 0.1900 ppm RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 3.62 (ancha), 2.91 (ancha), 0.32 (ancha), 0.19 (ancha). p.f.: no funde debajo de 260°C .

Síntesis de $[\text{PPN}][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**12**)

Los 11.4 mg de **10** (0.019 mmol) se disuelven con 10 mL de CH_2Cl_2 y se agregan 10.9 mg de $[\text{PPN}]\text{Cl}$ (0.019 mmol). La solución se deja en agitación por una hora y el disolvente se evapora mediante presión reducida. La purificación de compuesto se llevó a cabo mediante la separación de los cristales de $[\text{PPN}][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y $[\text{piperidinio}]\text{Cl}$ de forma manual. Rendimiento **12**, 98% (20 mg).



Compuesto **12**, sólido rojo. IR (CH_2Cl_2 , $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2042(m), 1984(f), 1977(f), 1956(f), 1930(m). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9\text{SiFe}_3$

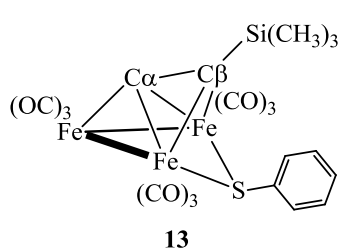
516.8069 uma. Encontrado: 516.8070 uma. Error: 0.1900 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 7.66-7.45 (H, Ph), 0.36 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ anión: 217.4, 216.6 CO, 212.1 $\text{C}\alpha$, 85.2 $\text{C}\beta$, 1.5 CH_3 . ^{29}Si -1.3. p.f. 113°C . Medio de cristalización: CH_2Cl_2 .

Síntesis de los derivados $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (**13**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (**14**), $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (**15**) y $[\text{Fe}_2\text{CO}]_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)]$ (**16**)

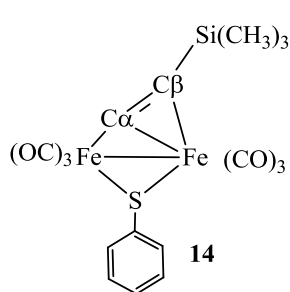
En un matraz balón de 100 mL se agregan 50 mg de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) (0.097 mmol) y se disuelven con 30 mL de hexano. A esta solución se agregan 10 μL de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (0.097 mmol) y se deja en agitación durante 48 horas. Posteriormente, el disolvente se evapora a presión reducida y la mezcla de reacción se separa por CCF usando hexano como eluyente. Se observan cuatro fracciones: la primera corresponde a **4**, la segunda a **14-syn** 3% (1.4 mg), la tercera fracción a **14-anti** 6% (2.8 mg) y la cuarta fracción corresponde a **13**, 36 % (21.8 mg). La separación de los isómeros **14-syn** y **14-anti** en el equilibrio se llevó a cabo mediante CCF usando hexano como eluyente. El primer compuesto en eluir es **14-syn** y posteriormente **14-anti**.



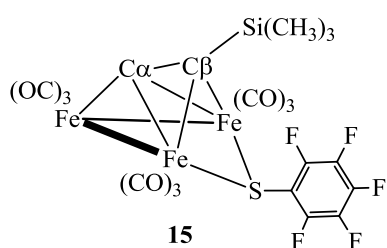
La síntesis de **15** y **16** sigue el mismo procedimiento de **13** y **14** pero con las siguientes cantidades de reactivos 50 mg de **4** (0.097 mmol) y 13 μL de $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (0.097 mmol). Se observan tres fracciones: la primera corresponde a **4**, la segunda a **16**, 17.7% (9.8 mg) y la tercera fracción a **15**, 25.7 % (17.7 mg).



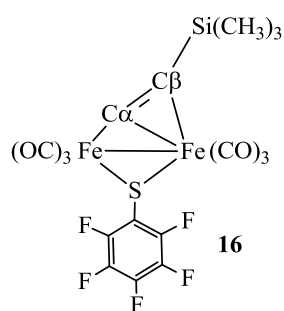
Compuesto **13**, sólido rojo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2082(m), 2051(f), 2030(f), 2011(f), 2001(f), 1984(m), 1976(m). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SiSFe}_3$: 626.8248 uma. Encontrado: 626.8249 uma. Error: 0.035 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 0.69 (s, 9H), 7.7 y 7.31 (anchas, H, Ph), ^{13}C {H}: 213.7, 211.8, 209.4, 200.9 (CO), 181.9 (C α), 139.4 Ci, 133.0 Co, 128.6 Cp, 128.3 Cm, 48.4 C β , 1.4 CH $_3$. ^{29}Si -0.5 ppm. p.f.: 56°C. Medio de cristalización: Hexano.



Compuesto **14**, sólido rojo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}) isómero *syn*: 2982 (m) 2044 (f), 2016 (f) 2005 (m), 1991 (h), 1965 (md), 1914 (d)., isómero *anti*: 2981 (d) 2045 (f), 2012 (m) 2009 (m), 1997 (h), 1988 (md), 1908 (d) 1914 (d)., Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{SiSFe}_2$: 486.9051 uma. Encontrado 486.9050 uma. Error: 0.4798 ppm RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : isómero *syn*: -0.15 (s, 9H, CH $_3$). ^{13}C { ^1H }: 208.04 CO, 145.89 C α , 95.66 C β , -0.29 (CH $_3$), ^1H isómero *anti*: 0.30 (s, 9H, CH $_3$). ^{13}C { ^1H }: 208.7 CO, 93.6 C β , 0.4 CH $_3$, 150.1-136.4 (C, Ph) ambos isómeros, Medio de cristalización: Hexano



Compuesto **15**, sólido rojo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2087(m), 2056(f), 2034(f), 2016(f), 2006(f), 1990(m), 1980(m) RMN (CDCl_3 , ppm) Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{F}_5\text{SiSFe}_3$: 716.7777 uma. Encontrado: 716.7778 uma. Error: 0.0154 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 0.67 (s, 9H, CH $_3$), ^{13}C { ^1H }: 201.4, 208.9, 211.5 y 212.9 CO, 181.3 C α , 148.9 (d, $^1\text{J}_{\text{C-F}}$: 246.9 Hz, Co), 140.9 (d, $^1\text{J}_{\text{C-F}}$: 248.8 Hz, Cp), 137.8 (d, $^1\text{J}_{\text{C-F}}$: 254.5 Hz, Cm), 55.6 C β , 1.5 CH $_3$. ^{29}Si -0.02. ^{19}F : -393.9 *orto*, -418.1 *para*, -426.7 *meta*. p.f.: 72 °C Medio de cristalización: Hexano.

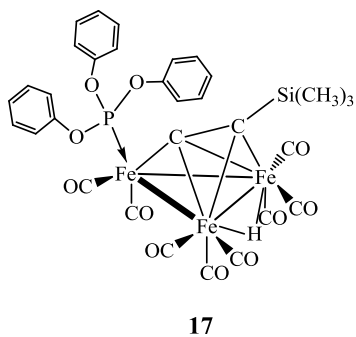


Compuesto **16**, sólido rojo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2088(m), 2054(f), 2018(f) y 1906(d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{F}_5\text{SiFe}_2$ 576.8580 uma. Encontrado: 576.8589 uma. Error: 1.3718 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 0.32 (s, 9H, CH_3), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 206.2, 209.0, 209.9 CO, 148.7-136.5 (C, Ph), 141.2 $\text{C}\alpha$, 95.6 $\text{C}\beta$, 0.2 CH_3 . ^{29}Si : -12.4. ^{19}F : -397.4, -413.8, -426.6. p.f.: 76°C . Medio de cristalización: Hexano.

Síntesis de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{OPh})_3]$ (**17**) y $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ (**18**)

En un matraz balón con salida lateral de 100 ml se agregan 50 mg de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) (0.097 mmol), se disuelven con 25 ml de CH_2Cl_2 y el matraz se coloca en un baño de agua a 15°C . Por otro lado, en un embudo de adición se agregan 30 μL de $\text{P}(\text{OPh})_3$ (0.097 mmol) disueltos con 30 mL de CH_2Cl_2 . La adición de la solución de $\text{P}(\text{OPh})_3$ es a razón de una gota en intervalos de 6 a 8 segundos. Al terminar la adición se deja reaccionar por 10 minutos más; posteriormente el disolvente de la mezcla de reacción se evapora a presión reducida.

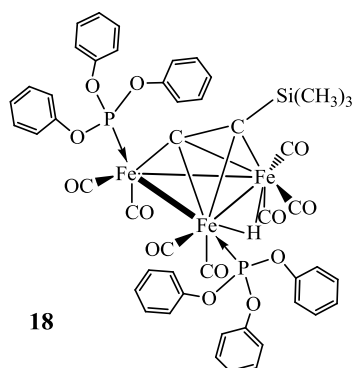
La mezcla de reacción se disuelve con CH_2Cl_2 a -10°C y se separa mediante cromatografía de capa fina utilizando una mezcla hexano: CH_2Cl_2 7:2. Se observan tres fracciones; la primer fracción corresponde a **4** la segunda a $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_8\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{OPh})_3]$ **17** (31 mg, 38.7%) y la tercera a $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ **18** (3 mg, 2.8%).



Compuesto **17**, sólido rojo. IR (heptano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2073 (d), 2043 (f), 2014 (f), 2004 (f), 1982 (d) 1957 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF Calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{PSiFe}_3$: 800.9024 uma. Encontrado: 800.9035 uma. Error 1.3594 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm): ^1H 7.39-7.29 (H, Ph), 0.30 (s, 9H, CH_3), -27.33 (s, 1H, M-H-M). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 206.5 (ancha), 212.2 (s), 214.4 (d, $^2\text{JC-P}$: 20.11 Hz) CO, 199.6 (d, $^2\text{JC-P}$: 15.44 Hz, $\text{C}\alpha$), 151.2 (d, $^2\text{JC-P}$: 7.93 Hz, C_i), 129.9 C_o , 125.2 C_p , 121.3



C_m , 88.6 C_β , 0.8 CH_3 . $^{31}P\{^1H\}$:172.3, ^{29}Si : 1.8. p.f.: 107 °C. Medio de cristalización: hexano: CH_2Cl_2 4:1



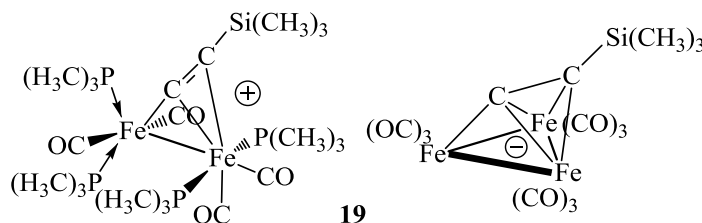
Compuesto **18**, sólido rojo. IR (heptano, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2058 (d), 2015 (m), 1997(f), 1978 (f) 1964(d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $C_{48}H_{41}O_{13}P_2SiFe_3$: 1082.9834 uma. Encontrado: 1082.9839 uma. Error: 0.4907 ppm. RMN ($CDCl_3$, ppm) 1H : 7.35-7.16 (H, Ph), 0.3 (s, 9H, CH_3), -27.0 (s, M-H-M), -27.11(s, M-H-M). $^{31}P\{^1H\}$: 171.8, 164.1 (ancha). $^{13}C\{^1H\}$ 215-207 CO, 151.4 (d, $^1J_{C-P}$: 8.6Hz, Ci) 129.7 Co,

125.0 C_p , 121.3 C_m , 1.6 CH_3 , (C_α y C_β no observados). p.f.: 146 °C. Medio de cristalización: hexano: CH_2Cl_2 4:1.

Síntesis del derivado $[Fe_2CO]_4\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}\{P(CH_3)_3\}_4[Fe_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]$ (**19**)

En matraz balón de 100 mL con salida lateral se colocan 50 mg de $[(\mu-H)Fe_3(CO)_9\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}]$ (**4**) (0.097 mmol) y se disuelven con 25 mL de CH_2Cl_2 . A la solución se agregan 8.5 μL de $P(CH_3)_3$ (0.097 mmol) y se deja reaccionar por 30 minutos. Después el disolvente de la mezcla de reacción se evapora a presión reducida y el sólido se lava con hexano (3 x 5mL).

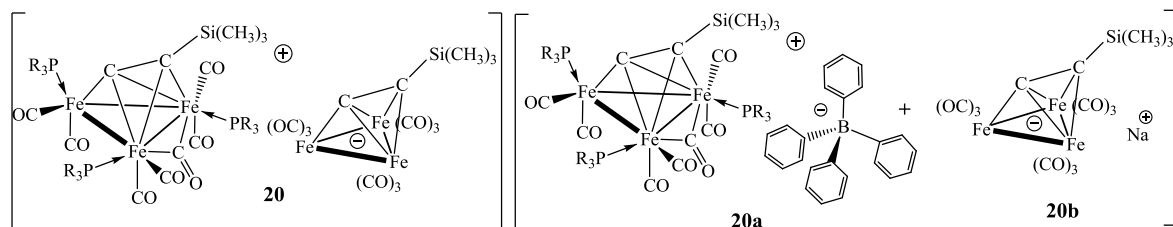
La mezcla de reacción se separa por cromatografía de capa fina usando una solución hexano: CH_2Cl_2 : acetona 3:1:1, observándose dos productos principales. La primera fracción es un compuesto de color café-rojizo (**19**) 3.7% (4 mg) y la segunda es un compuesto café oscuro no analizado.



Compuesto **19**, sólido naranja-café. IR (KBr, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2061 (m), 2027 (f), 2017 (h), 1998 (m), 1988 (h). Medio. p.f.: no funde. Medio de cristalización: hexano: CH_2Cl_2 .

**Síntesis de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**20**) y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_3][\text{BPh}_4]$ (**20a**)**

En un matraz balón con salida lateral se agregan 50 mg (0.097 mmol) de $[(\mu\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**4**) y se disuelven con 30 ml de CH_2Cl_2 . Posteriormente se agregan al matraz 18 uL (0.10 mmol, 8.7 % exceso) de $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ y se deja en reacción durante 30 min. El disolvente de la mezcla de reacción se evapora a presión reducida. Se realizan tres lavados con hexano a -20°C para extraer la mayor cantidad de **4** y el $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ que no reaccionaron. El residuo se separa por cromatografía de capa fina utilizando como eluyente una mezcla de disolventes hexano- CH_2Cl_2 -acetona (3:1:1). Se observan dos fracciones; la primera es un compuesto de color café (minoritario) que no fue caracterizado y la segunda corresponde a $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ **20**, 18% (19.9 mg). Posteriormente, el compuesto **20** es disuelto con 10 mL de una mezcla CH_2Cl_2 -acetona (4:1) y se agrega un equivalente de $\text{Na}[\text{BPh}_4]$. Esta mezcla se deja en agitación durante 10 minutos y el disolvente se evapora a presión reducida. La mezcla se separa por cromatografía de capa fina utilizando como eluyente una mezcla de disolventes hexano- CH_2Cl_2 -acetona (3:1:1). Se observan dos fracciones; la primera fracción corresponde a $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}\{\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\}_3][\text{BPh}_4]$ **20a** (color verde) y la segunda a $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1\text{-CCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ **20b** (color café-rojizo). Tanto el proceso de adición de la sal como la separación por CCF se llevó a cabo por triplicado ya que una sola adición no intercambia totalmente los iones. Rendimiento global **20a** (15.5 mg, 16.2%)



Compuesto **20a**, sólido verde. IR ($\text{CHCl}_3, \nu^{\text{CO}}$, cm^{-1}): 2054 (d), 2031 (f), 2013 (f), 1989(m), 1963 (d), 1884 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_{16}\text{P}_3\text{SiFe}_3$: 959.0454 uma. Encontrado 959.0436 uma. Error: 1.80 ppm. RMN

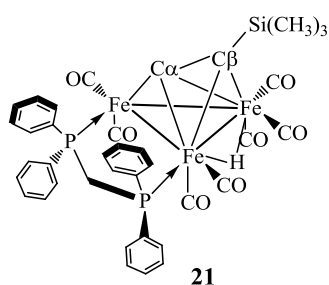


(CDCl₃, ppm) ¹H: 7.42 -6.89 (H, Ph), 4.10 (m, 18H, CH₂), 1.33 (m, 27H, CH₃), 0.47 (s, 9H, CH₃). ¹³C{¹H}: Cation: 226.3 (μ-CO), 216.6 (d, ²J_{C-P}: 46.5 Hz), 214.7, 212.3, 212.2 (d, ²J_{C-P}: 53.2 Hz), 210.6 (d, ²J_{C-P}: 25.2 Hz, Cα), 206.4 (d, ²J_{C-P}: 40.7 Hz), 205.0 (d, ²J_{C-P}: 51.9 Hz), 106.7 C_β, 65.7 (d, ²J_{C-P}: 10.2 Hz, CH₂), 64.3 (d, ²J_{C-P}: 8.5 Hz, CH₂) y 63.1 (d, ²J_{C-P}: 4.8 Hz, CH₂) 16.0 CH₃, 1.6 CH₃. ³¹P {¹H} 168.4 (s), 142.0 (s), 139.0 (s). ²⁹Si: 4.2 ppm. p.f.: 110°C. Medio de cristalización: CHCl₃.

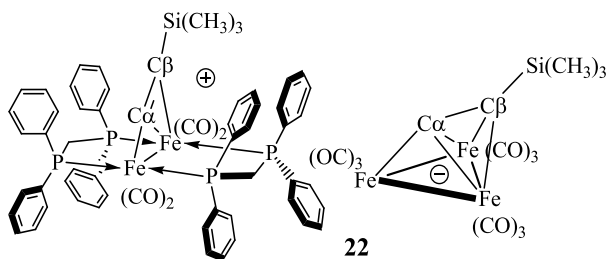
Síntesis de los compuestos [(μ-H)Fe₃(CO)₇{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}dppm] (**21**), [Fe₂(CO)₄{μ-η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][Fe₃(CO)₉{CCSi(CH₃)₃}] (**22**) y [Fe₃(CO)₆{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][Fe₃(CO)₉{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}] (**23**)

En un matraz balón con salida lateral se colocan 50 mg (0.097 mmol) de [(μ-H)Fe₃(CO)₉{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}] (**4**) y se disuelven con 30 mL de CH₂Cl₂. Posteriormente se agregan 37.2 mg (0.097 mmol) de dppm y la solución se deja en agitación por 15 minutos. El disolvente de la reacción se evapora a presión reducida y la mezcla se separa por CCF utilizando una mezcla de eluyentes hexano:CH₂Cl₂:acetona 5:2:2.

Se aislaron tres compuestos: [(μ-H)Fe₃(CO)₇{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}dppm] **21**, rojo 4% (3.2 mg) [Fe₂(CO)₄{μ-η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][Fe₃(CO)₉{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}], **22** naranja 10% (15.5 mg), y [Fe₃(CO)₅(μ-CO){μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][Fe₃(CO)₉{μ₃-η², η², η¹-CCSi(CH₃)₃}] **23**, morado oscuro 16% (25.5 mg).



Compuesto **21**, sólido rojo. IR (heptano, ν(CO), cm⁻¹): 2048 (f), 1994 (f), 1987(f), 1962(h), 1941(d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para C₃₇H₃₃O₇P₂SiFe₃: 846.9513 uma. Encontrado 846.9516 uma. Error: 0.2947 ppm. RMN (CDCl₃, ppm). ¹H: 8.14-6.58 (H,Ph), 3.87 (m, 1H, CH₂) 2.92 (m, 1H, CH₂) -0.02 (s, 9H, CH₃), -26.35 (s, 1H, M-H-M), ³¹P{¹H}: 71.74, 64.63 (anchas). ¹³C{¹H}: 222.7, 218.7, 215.7 (CO, anchas), 198.2 Cα, 130.4-128.6 (C, Ph), 85.6 C_β, 50.0 (t, ¹J_{C-P}: 21.05Hz, CH₂), 1.7 CH₃. ²⁹Si (tolueno d₈ como disolvente, ppm) -4.6. p.f. No funde por debajo de 260°C. Medio de cristalización: hexano: benceno 8:1.



Compuesto **22**, sólido naranja-café.

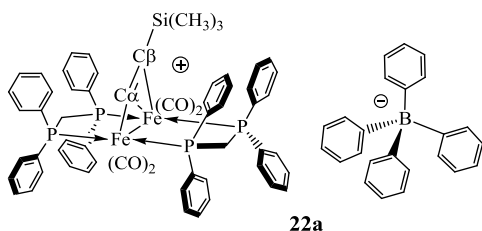
Espectrometría de masas HRMS-TOF modo positivo calculado para $C_{59}H_{53}O_4P_4SiFe_2$: 1089.1356 uma.

Encontrado, 1089.1364 uma Error:

0.6209 ppm. HRMS-TOF Modo negativo calculado para $C_{14}H_9O_9SiFe_3$: 516.8058, Encontrado: 516.8067, Error: 1.6740 ppm. RMN ($CDCl_3$, ppm) 1H 7.36-7.48 (H, Ph), 3.75 (ancha, 2H, CH_2 , 3.18 (ancha, 2H, CH_2), 0.35 (s, 9H, CH_3), -0.34 (s, 9H, CH_3), ^{31}P {H} 50.8. ^{13}C { 1H }: Cation 219, 212.7 (ancha, CO) 174.8 (m, $C\alpha$) 96.3 $C\beta$, 39.4 CH_2 , 1.03 CH_3 . Anión 217.39, 216.6 CO, 212.1 $C\alpha$, 85.1 $C\beta$, 1.52 CH_3 . ^{29}Si : -1.3, -11.2. p.f.: 87°C.

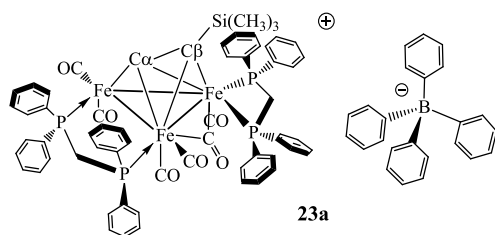
Síntesis de los derivados $[Fe_2(CO)_4\{\mu-\eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}(dppm)_2][BPh_4]$ (22a) y $[Fe_3(CO)_5(\mu-CO)\{\mu_3-\eta^2, \eta^2, \eta^1-CCSi(CH_3)_3\}(dppm)_2][BPh_4]$ (23a)

La síntesis de los derivados **22a** y **23a** sigue el mismo procedimiento que el realizado para el compuesto **20a**, pero en la separación se utiliza una mezcla de eluyentes hexano: CH_2Cl_2 :acetona 5:2:2. Rendimiento global: **22a**. 9% (12.2 mg), **23a** 14.4% (21 mg).



Compuesto **22a**, sólido naranja. IR ($CHCl_3$, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2053 (d) 2017(f), 1985(f), 1969 (f), 1960(s), 1931(h), 1913(h), 1857(d) 1835(d). IR (KBr, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2014(f), 1978 (f), 1952(f), 1855 (h) y 1834 (m). Espectrometría de masas

HRMS-TOF modo positivo calculado para $C_{59}H_{53}O_4P_4SiFe_2$: 1089.1365 uma. Encontrado: 1089.1362 uma. Error: 0.3154 ppm. RMN ($CDCl_3$, ppm). 1H : 7.67-6.87 (H, Ph), 3.74 (ancha, CH_2 , 1H), 3.17 (ancha, CH_2 , 1H), -0.34(s, CH_3 , 9H). ^{31}P 50.7, ^{13}C { 1H }: 219 (m), 213.0 (m) CO, 174.8 (quintuple, $^2J_{C-P}$: 14.7 Hz, $C\alpha$) 96.3 $C\beta$, 39.7 CH_2 , 1.0 CH_3 . ^{29}Si : -11.0. p.f.: 138°C. Medio de cristalización: $CHCl_3$.

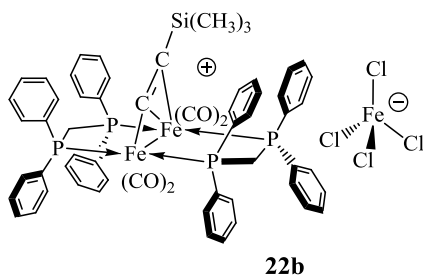


Compuesto **23a**, sólido purpura: IR (CHCl₃, $\nu(\text{CO})$, cm⁻¹): 2020(m), 1988(f), 1956 (m), 1940(h), 1850 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF modo positivo, Calculado para C₆₁H₅₃O₆P₄SiFe₃ 1201.0604 uma. Encontrado

1201.0599, Error: 0.4673. RMN (CD₂Cl₂ como disolvente, ppm) ¹H: 8.27-6.60 (H, Ph), 4.71(dt, ²J_{H-P}: 15Hz, ²J_{H-H}: 11.9 Hz, CH₂, 1H) 4.47 (dt, ²J_{H-P}: 15.32 Hz, ²J_{H-H}: 11Hz, CH₂, 1H), 4.04 (dt, ²J_{H-P}: 14.46 Hz, ²J_{H-H}: 11.4 Hz, CH₂, 1H), 3.26(dt, ²J_{H-P}: 13.60 Hz, ²J_{H-H}: 11.9Hz, CH₂, 1H), -0.67 (s, CH₃, 9H). ¹³C {H}: 232.5, 221.3 (d, ²J_{C-P}: 25.8 Hz), 220.3 (d, ²J_{C-P}: 32.67 Hz), 215.2 (d, ²J_{C-P}: 14.61 Hz), 214.2 (d, ²J_{C-P}: 16.33 Hz), 211.5 (d, ²J_{C-P}: 24.07 Hz), 210.9 (d, ²J_{C-P}: 14.61 Hz) CO y C α ., 135.8-129.1 (C, Ph), 92.7 C β , 47.4 (t, ¹J_{C-P}: 21.92 Hz, CH₂ dppm puente), 44.4 (t, ¹J_{C-P}: 24.93 Hz, CH₂ dppm quelato), 1.9 CH₃. ²⁹Si: 1.7. ³¹P (CDCl₃ como disolvente) 67.5 (d, ²J_{P-P}: 56 Hz) 59.6 (dd, ²J_{P-P}: 56 Hz, ²J_{P-P}: 14Hz), -1.06 (s), -2.05(s), -2.94 (d, ³J_{P-P}: 14Hz), -3.93(d, ³J_{P-P}: 14Hz). p.f.: 151°C, Medio de cristalización: CHCl₃:benceno 8:1

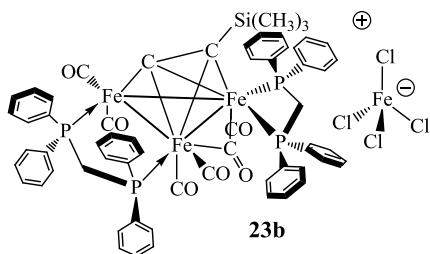
Síntesis de los derivados [Fe₂(CO)₄{ μ - η^2 , η^1 -CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][FeCl₄] (22b) y [Fe₃(CO)₅(μ -CO){ μ_3 - η^2 , η^2 , η^1 -CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][FeCl₄] (23b)

El un matraz balón de 20 mL se colocan 10 mg de **22** o **23** y se disuelven con una solución cloroformo:octano 7:2. Posteriormente la solución se lleva a reflujo por una hora y el disolvente se evapora a presión reducida. El sólido se lava con hexano (3x5 mL). Rendimiento: **22b**, 88.41% (7 mg), **23b**, 72.4% (5.9 mg).



Compuesto **22b**, sólido naranja. IR (CHCl₃, $\nu(\text{CO})$, cm⁻¹) 2016(m), 1984(f), 1968(f), 1960(f), 1916(h), 1900(h), 1857 (d), 1837 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF modo positivo calculado para C₅₉H₅₃O₄P₄SiFe₂: 1089.1356 uma. Encontrado, 1089.1336 uma. Error: 1.8746 ppm. Modo negativo

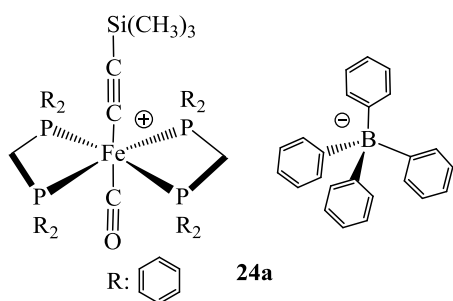
HRMS-TOF calculado para Cl₄Fe: 195.8109 uma. Encontrado: 195.8137 uma. Error: 14.2995 ppm. RMN (CDCl₃, ppm) ¹H Señales anchas, ³¹P{¹H} 50.41. p.f.: 158°C. Medio de Cristalización: CH₂Cl₂.



Compuesto **23b**, sólido púrpura. IR (CHCl₃, $\nu(\text{CO})$, cm⁻¹) 2019(f), 1989(f), 1958 (m), 1855 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF modo positivo Calculado para: C₆₁H₅₃O₆P₄SiFe₃: 1201.0604 uma. Encontrado: 1201.0606. Error: 0.1696. HRMS-TOF modo negativo Calculado para Cl₄Fe: 195.8110 uma. Encontrado 195.8107. Error: 1.5320 ppm. RMN (CDCl₃, ppm), ¹H Señales anchas, ³¹P{¹H} 66.49, 58.27, 0.00, -2.96 (anchas). p.f.: 134°C, medio de cristalización: cloroformo: benceno 8:1.

Síntesis del derivado [Fe(CO){ η^1 -CCSi(CH₃)₃}(dppm)₂][BPh₄] (**24a**)

En un matraz balón de 20 mL se colocan 10 mg de **22** y se disuelven con una solución tolueno: benceno 4:1 y se lleva a reflujo de una solución durante 12 horas. El disolvente se evapora a presión reducida y la mezcla de reacción se separa por CCF con una mezcla hexano: CH₂Cl₂: acetona 3:1:1. Se observan la presencia de dos compuestos mayoritarios: El primero de color amarillo es **24** y el segundo es **22**. Rendimiento **24**, 38% (3.5 mg). Posteriormente, la síntesis de **24a** sigue el mismo procedimiento que el realizado para el compuesto **20a**, **22a** o **23a** pero en la separación se utiliza una mezcla de eluyentes hexano:CH₂Cl₂:acetona 3:1:1. **24a**, 34% (2.7 mg).



Compuesto **24a**, sólido amarillo. IR (CHCl₃, cm⁻¹): 2032, C≡C, 1969 C≡O. Espectrometría de masas HRMS-TOF modo positivo: 949.2161, Encontrado: 949.2157. Error: 0.2291 ppm. RMN (CDCl₃, ppm): ¹H 6.76-7.46 (H, Ph), 4.76 (ancha, 2H, CH₂), 4.48 (ancha, 2H, CH₂), -0.33(s, 9H, CH₃), ³¹P 15.43, p.f.:

203°C., Sistema de cristalización: cloroformo:isopropanol 8:3

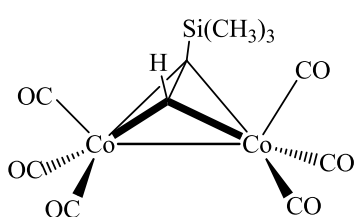
Síntesis de los compuestos [Co₂(CO)₆{ μ - η^2 , η^2 -HCCSi(CH₃)₃}] y [Co₂(CO)₆{ μ - η^2 , η^2 -(CH₃)₃{SiCCSi(CH₃)₃}]}

En un matraz balón de 100 mL se colocan 100 mg de [Co₂(CO)₈] (0.29 mmol) y se disuelven con 30 mL de hexano. Después a la solución se agregan 124 μ L de HC≡CSi(CH₃)₃ (0.87 mmol) y se deja en agitación durante 48 horas. Posteriormente, el

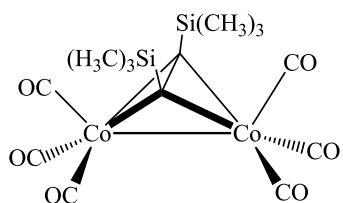


disolvente se evapora a presión reducida y la mezcla de reacción se separa por CC usando hexano como eluyente. Se observan dos fracciones, la primera es $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y la segunda corresponde a $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\text{HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ 85% (95.4 mg).

La síntesis de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ sigue el mismo procedimiento que $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ pero con las siguiente cantidades de reactivos: 100 mg de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0.29 mmol) y 198 μL de $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (0.87 mmol). $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ 52% (69.4 mg).



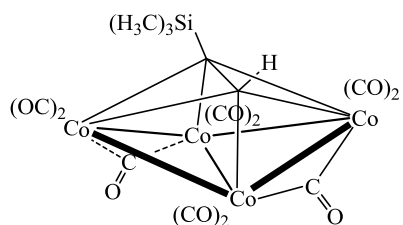
Compuesto $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ sólido café-rojizo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2092 (m), 2053 (f), 2027 (f), 1979 (d). RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 6.37 (s, 1H), 0.3 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 200.3 CO, 81.1 CH, 77.0 CSi, 0.8 CH_3 .



Compuesto $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ sólido café rojizo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2085 (m), 2047 (f), 2018 (f), 1972 (d). RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 32 (s, 1H), 0.3 (s, 18H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 201.0 CO, 92.7 CSi, 0.9 CH_3 .

Síntesis de $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$

En un matraz balón de 100 mL se colocan 300 mg de $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (0.52 mmol) y se disuelven con 30 mL de hexano. Después a la solución se agregan 222 μL de $\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (1.6 mmol) y se deja en agitación durante 48 horas. Posteriormente, el disolvente se evapora a presión reducida y la mezcla de reacción se separa por CC usando hexano como eluyente. Se observan tres fracciones, la primera es $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$, la segunda corresponde a $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ y la tercera a $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ 62% (200 mg).



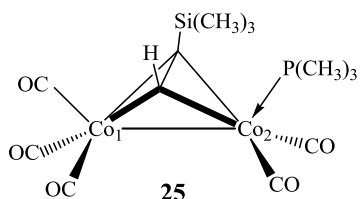
Compuesto $[\text{Co}_4(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-}\eta^2, \eta^2, \eta^1, \eta^1\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ sólido azul IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2090 (m), 2050 (f) 2035 (f), 1996 (m), 1877 (m). RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 8.6(s, 1H), 0.19 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 200.6 (ancha) CO, 169.9, 150.5, 2.14 CH_3 .



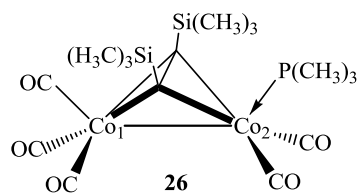
Síntesis de los derivados $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (**25**) $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ (**26**), y $[\text{Co}_2(\text{CO})_5\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]$ (**27**)

En un matraz balón de 100 mL se agregan 50 mg de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\text{HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (0.13 mmol) y se disuelven con 30 ml de hexano. A la solución se adicionan 13.5 μL de $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (0.13 mmol) y se deja en agitación durante dos días. Posteriormente, el disolvente es evaporado a presión reducida y la mezcla se separa por CC usando hexano como eluyente. Se observan dos fracciones, la primer fracción es $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-HCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y la segunda corresponde a **25**, 42% (23.6 mg).

En un matraz balón de 100 mL se agregan 50 mg de $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ (0.11 mmol) y se disuelven con 30 ml de hexano. A la solución se adicionan 11.5 μL de $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (0.11 mmol) y se deja en agitación durante dos días. Posteriormente, el disolvente es evaporado a presión reducida y la mezcla se separa por CC usando una mezcla hexano: CHCl_3 3:1 como eluyente. Se observan dos fracciones, la primer fracción es $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiCCSi}(\text{CH}_3)_3\}]$ y la segunda corresponde a **26**, 31% (17.1 mg). La síntesis de **27** sigue el mismo procedimiento que la **26** pero con 20.5 μL de PPh_2CH_3 . (0.11 mmol). **27**, 17% (11.7 mg).



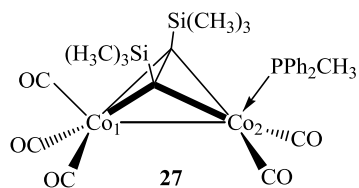
Compuesto **25**, sólido café-rojizo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2062 (m), 2006 (f), 1990(h) 1967 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{SiPCo}_2$: 432.9476 uma. Encontrado 432.9476 uma. Error: 0.029 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm). ^1H : 5.74, 1.36 (d, $^2J_{\text{H-P}}$: 8.35 Hz, CH_3), 0.27 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 205.5, 203.0 (CO, anchas) 82.6 CH, 71.4 CSi, 20.6 (d, $^1J_{\text{C-P}}$: 27.3 Hz, CH_3), 2.07 CH_3 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 9.91, ^{29}Si -0.9. p.f.: 32°C.



Compuesto **26**, sólido café-rojizo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2055 (m), 2000 (f), 1980(d) 1960 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Si}_2\text{PCo}_2$ 504.9871 uma. Encontrado: 504.9871 uma. Error: 0.0822 ppm. RMN (CDCl_3 , ppm) ^1H : 1.39 CH_3 , 0.3 CH_3 , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 206.2, 203.5, 203. CO, 86.42



(C≡C), 22.4 (d, $^1J_{C-P}$: 29.1 Hz, CH₃), 2.2 CH₃. $^{31}P\{^1H\}$: 7.16. ^{29}Si : -1.2. p. f.: 108°C. Medio de cristalización: Hexano: CHCl₃ 1:1

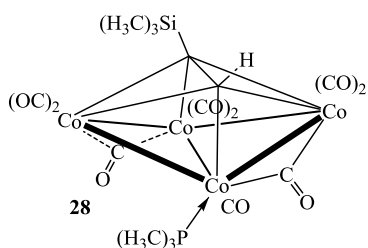


Compuesto **27**, sólido café-rojizo IR (hexano, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2056 (m), 1999 (f), 1988(h), 1958 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para C₂₆H₃₂O₅Si₂PCo₂: 629.0184 uma Encontrado: 629.0171

uma. Error: 2.1330 ppm. RMN (CDCl₃, ppm) 1H : 7.71-7.39 (H, Ph) 1.92 CH₃, 0.19 CH₃. $^{13}C\{^1H\}$: 206.7, 203.1.9 CO, 138.1 (d, $^1J_{C-P}$: 39 Hz, Ci) 131.6 Co, 129.9 Cp, 128.5 Cm, 88.3 C≡C, 19.5 (d, 1.69 $^1J_{C-P}$: 24.2 Hz, CH₃) 1.7 CH₃. $^{31}P\{^1H\}$: 30.46. ^{29}Si : 0.41. p.f.: 119°C. Medio de cristalización: Hexano: CHCl₃ 1:1.

Síntesis de los derivados [Co₄(μ -CO)₂(CO)₇{ μ_4 - η^2 , η^2 , η^1 , η^1 -HCCSi(CH₃)₃}P(CH₃)₃] (**28**) [Co₄(μ -CO)₂(CO)₇{ μ_4 - η^2 , η^2 , η^1 , η^1 -HCCSi(CH₃)₃}PPh₂CH₃] (**29**), [Co₄(μ -CO)₂(CO)₇{ μ_4 - η^2 , η^2 , η^1 , η^1 -HCCSi(CH₃)₃}Pip] (**30**) y [Co₄(μ -CO)₂(CO)₆{ μ_4 - η^2 , η^2 , η^1 , η^1 -HCCSi(CH₃)₃}dppm] (**31**)

En un matraz balón se agregan 50 mg de [Co₄(μ -CO)₂(CO)₈{ μ_4 - η^2 , η^2 , η^1 , η^1 -HCCSi(CH₃)₃}] (0.081 mmol) y se disuelven con 30 mL de hexano. Posteriormente, se agregan 9 μ L de P(CH₃)₃ (0.087 mmol, 7 % exceso) y la solución se deja en agitación por 30 min. El disolvente es evaporado mediante presión reducida y la mezcla de reacción es separada por CCF usado hexano como eluyente. Se observan tres fracciones mayoritarias. La primera de color café-rojizo y la segunda, de color azul, corresponde a materia prima y la tercera a **28**, 73% (39.4 mg). La síntesis de los compuestos **29**, **30** y **31** sigue el mismo procedimiento que **28** con las siguientes cantidades de los ligantes: 15 μ L PPh₂CH₃ (0.081 mmol), **29** (62%, 39 mg); 8 μ L Piperidina (0.81 mmol) **30** (85%, 46.4 mg); 31.3 mg de dppm (0.814 mmol) **31** (82%, 76.7 mg). Para la separación de **31**, se utilizó una mezcla de eluyentes hexano:CHCl₃ 3:1.

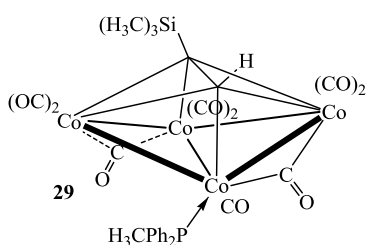


Compuesto **28**, sólido azul. IR (hexano, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2065 (m), 2018 (f), 1982 (d) 1954 (h), 1869 (d) 1843 (d) Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para C₁₇H₂₀O₉PSiCo₄ 662.7936 uma Encontrado: 662.7936 uma. Error: 0.0101 ppm. RMN (CDCl₃, ppm) 1H 8.29 (d,



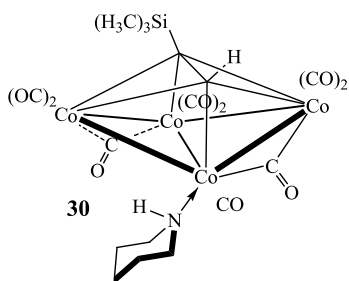
$^3J_{H-P}$: 23.5Hz, 1H), 1.47 (d, $^2J_{H-P}$: 10.1Hz, 9H), 0.17 (s, 9H). $^{31}P\{^1H\}$: 8.19. p.f.: 57°C.

Medio de cristalización: Hexano.



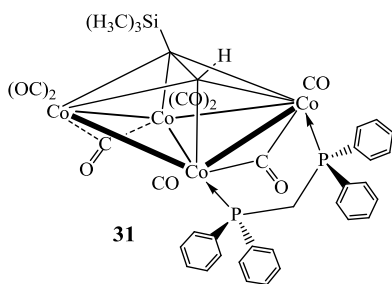
Compuesto **29**, sólido azul. IR (hexano, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2065 (m), 2019 (f), 1981 (h), 1962 (h), 1869 (d), 1839 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $C_{27}H_{24}O_9SiPCo_4$ 786.8249 uma Encontrado: 786.8250 uma. Error: 0.0328 ppm. RMN ($CDCl_3$, ppm) 1H : 8.27 (d,

$^3J_{H-P}$: 23.8Hz, 1H) 2.09 (d, $^2J_{H-P}$: 8.9 Hz, 1H) $^{31}P\{^1H\}$: 25.4. p.f.: 82°C. Medio de cristalización: Hexano.



Compuesto **30**, sólido azul. IR ($CHCl_3$, $\nu(CO)$, cm^{-1}) 2068 (m), 2018 (f), 1936 (h), 1848 (d), Análisis elemental calculado para $C_{19}H_{21}O_9NSiCo_4$: C 34%, H 3.15%. Encontrado C 35.68%, H: 3.18%. RMN ($CDCl_3$, ppm) 1H : 8.73 (s, 1H), 2.89, 2.45, 1.64, 1.25 (grupos CH_2) 0.21 (s, 9H, CH_3) $^{13}C\{^1H\}$: 174.1, 158.2, 54.7, 28.7 y 23.2 CH_2 , 2.2 CH_3 .

$^{31}P\{^1H\}$: 27.1 ^{29}Si : 4.2. p.f.: 79°C. Medio de cristalización: hexano.



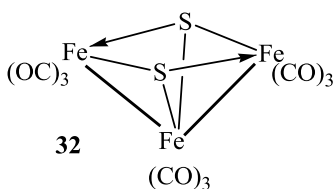
Compuesto **31**, sólido azul. IR ($CHCl_3$, $\nu(CO)$, cm^{-1}): 2048 (f), 2003 (f), 1989 (m), 1840 (d). Espectrometría de masas HRMS-TOF calculado para $C_{38}H_{33}O_8P_2SiCo_4$ 942.8742 uma. Encontrado: 942.8743 uma. Error: 0.0941ppm. RMN ($CDCl_3$, ppm) 1H : 7.67-7.14 (H, Ph) 3.94 (dt, $^2J_{H-H}$: 14.6 Hz, $^2J_{H-P}$, 10.5, CH_2), 3.41 (dt, $^2J_{H-H}$:

$^2J_{H-P}$, 10.3 Hz, CH_2), -0.07 (s, CH_3), $^{13}C\{^1H\}$: 203.5, 199.6, 194.9 CO, 163.7, 146.9, 136.1-128.0 (C, Ph), 44.9 (t, $^1J_{C-P}$: 21.9 Hz, CH_2) 2.0 (CH_3). p.f.: 145°C. Medio de cristalización: hexano: cloroformo 1:1.

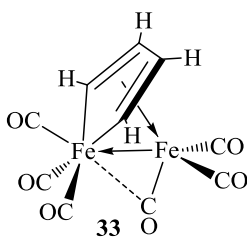


Síntesis de los derivados $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2]$ (32**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-(1-4-}\eta\text{), (1,4-}\eta\text{)-CH=CH-CH=CH}\}]$ (**33**) y $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})]$ (**34**)**

En un matraz Schlenk se colocan 200 mg de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.40 mmol) y 124.1 mg de $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$ (0.79 mmol). Posteriormente, se adiciona 100 mL de CHCl_3 al matraz y se somete a sonicación durante ocho días a 50°C . Posteriormente, el disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se lava con hexano a 0°C (3x10 mL). El residuo es separado por CCF usando hexano como eluyente. Se observan tres fracciones: la primera de color vino corresponde a **32** (2.1%, 4 mg), la segunda de color amarillo a **33** (9.1%, 12 mg) y la tercera fracción de color naranja corresponde a **34** 0.5% (0.9 mg).



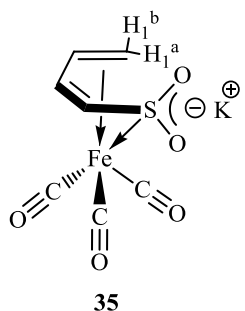
Compuesto **32**, sólido color vino. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2062 (f), 2044 (f) 2023 (m), 2006 (h) Análisis elemental calculado para $\text{C}_9\text{O}_9\text{S}_2\text{Fe}_3$: C 22.35%, S: 13.26%. Encontrado C 23.46%, S: 13.50 %. p.f. 78°C , medio de cristalización: Hexano



Compuesto **33**, sólido amarillo. IR (hexano, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2078 (d), 2040 (f), 2005(f), 1999(m), 1962(d). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{Fe}_2$: C 36.2%, H 1.22%. Encontrado C 37.11%, H: 1.08%. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) 6.82 (m, 2H), 6.26 (m, 2H). p.f. 49°C , medio de cristalización: Hexano.

Síntesis del derivado $[\text{Fe}(\text{CO})_3(1, 2, 5\text{-}\eta\text{-(SO}_2\text{K)CH=CH-CH=CH}_2)]$ (35**)**

En un matraz Schlenck se colocan 200 mg de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.40 mmol) y 186.1 mg de $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH=CH-CH=CH}_2]$ (1.19 mmol). Posteriormente, al matraz se agregan 50 mL de CH_3OH y se somete a presión reducida en un baño de aceite a 50°C durante tres horas; al terminar el tiempo de reacción; el disolvente se evapora a vacío. La mezcla de reacción se lava con acetona (3x50 mL) y la solución se separa de la fase insoluble por decantación. El disolvente de la solución se evapora a presión reducida y la mezcla de reacción se separa por CCF usando un eluyente CHCl_3 : acetona 2:3. Se observan cinco fracciones, las primeras cuatro se observan en trazas y el último compuesto en eluir es **35** (22%, 26 mg).



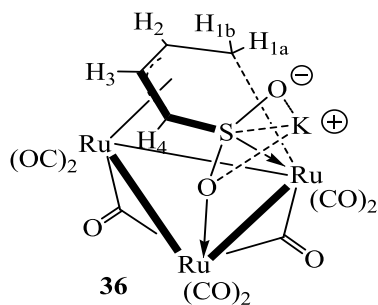
35

Compuesto **35**, sólido amarillo-café. IR (KBr, cm^{-1}): 2028 (f), 1978 (f) y 1914 (f) (CO), 1116 (a, f), 1073 (a, f), 1024 (s, f) y 1008 (s, f) (S=O). Espectrometría de masas HRMS calculado para $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{SFe}$: 256.9212 uma encontrado 256.9213 uma. Error 0.3538 ppm. RMN (Acetona d_6 , ppm) ^1H : 6.66 (t, $^2J_{\text{H-H}}$: 5.4 Hz, H3) 5.53 (d, $^2J_{\text{H-H}}$: 6.8 Hz, H4), 3.58 (m, H2), 2.39 (d, $^2J_{\text{H-H}}$: 8 Hz, H1b) 2.28 (d, $^2J_{\text{H-H}}$: 10 Hz, H1a), ^{13}C {H}: 215.9 CO, 142.0 C3, 141.5 C4, 55.7 C2, 45.4 C1. p.f.: 80°C , medio de cristalización: THF: CHCl_3 1:1.

Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$. Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(2\text{-}4\eta), (1, 5\text{-}\eta), \mu\text{-O}(\text{OSOK})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (36**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-}(2\text{-}4\eta), (1, 5\text{-}\eta), \mu\text{-O}(\text{OSO}[\text{PPN}])\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**37**).**

En un matraz Schlenk con barra de agitación magnética se agregan 100 mg de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.16 mmol) y 30 mL de acetona. Posteriormente, se agregan 48.87 mg de $\text{K}[\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ (0.31 mmol) y la mezcla de reacción se lleva a 50°C por tres horas. Después, el disolvente de la mezcla de reacción se evapora mediante presión reducida y el residuo se lava con acetona (3x10 mL). La solución de los lavados es concentrada hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 2 mL y es aplicada en una placa de CCF para la separación de los compuestos de la solución. Un eluyente CHCl_3 -Acetona 2:1 separó un compuesto mayoritario de color amarillo, **36** 10% (10.8 mg) y trazas de otros productos.

La síntesis del compuesto **37** se llevó a cabo con el mismo procedimiento para **36** pero con 200 mg $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.31 mmol), 410.2 mg $[\text{PPN}][\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$ (0.63 mmol) y como eluyente CHCl_3 : acetona 3:1. **37**, 17.5% (16.4 mg).

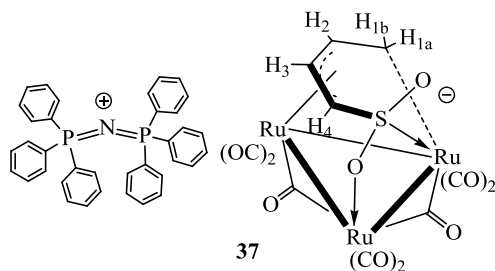


36

Compuesto **36**, sólido amarillo. IR (KBr, cm^{-1}): 2056(f), 2027(f), 1988(f), 1973(f), 1962(f), (CO terminal), 1808(f), 1735(f) ($\mu\text{-CO}$), 1088(f) (S=O, ancha). Espectrometría de Masas HRMS-TOF modo negativo: Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_{10}\text{SRu}_3$: 646.6739 uma. Encontrado: 646.6733 uma. Error: 0.98 ppm. RMN (THF- d_8 , ppm) ^1H : 0.90 ppm, (t, J: 6.1 Hz, 1H, H1a), 2.33 (d, J: 8.9 Hz, 1H, H1b), 4.42



(dd, J:15.2Hz, 1H, H2), 5.46 (t, J 5.1 Hz, 1H, H3) 2.32 (d, J:5.33 Hz, 1H, H4), ^{13}C {H} 202.0, 201.2 (ancha), 200.5 (ancha), 199.5, 198.5, 195.6 (C≡O), 72.0 (C3), 61.1 (C4), 50.4 (C2), 0.8 (C1), ^{13}C acoplado: 200.2, 199.4 (ancha), 198.5 (ancha), 197.6, 196.6, 193.7 (C≡O), 70.2 (C3, d, $^1\text{J}_{\text{C-H}}$:168.43Hz), 49.5 (C2, d, $^1\text{J}_{\text{C-H}}$:161.80 Hz), 59.2 (C4, d, $^1\text{J}_{\text{C-H}}$:169.84 Hz), -1.2 (C1, t, $^1\text{J}_{\text{C-H}}$:149.81 Hz). p.f.: No funde a temperaturas menores de 260°C, Medio de cristalización THF:CHCl₃ 1:3.

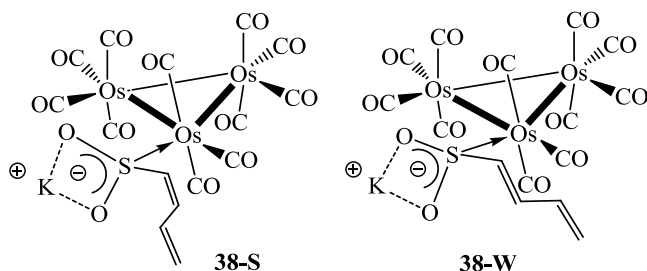


Compuesto **37**, sólido amarillo IR (KBr, cm⁻¹): 2048(f), 1994(f), 1969(f), 1938(f), (CO, terminal), 1856(m), 1832(m), 1784(f), 1766(f) (μ-CO). Espectrometría de Masas HRMS-TOF calculado para C₁₂H₅O₁₀SRu₃: 646.6739 uma Encontrado: 646.6747 uma. Error: 1.20 ppm.

RMN (THF-d₈, ppm) ^1H : 1.07, (t, J: 6 Hz, 1H, H1a), 2.34 (dd, J: 8.9, 5.4Hz, 1H, H1b), 4.37 (dd, J: 14.6, 5.4 Hz, 1H, H2), 5.31 (t, J 5.1 Hz, 1H, H3) 2.48 (d, J:4.9 Hz, 1H, H4) 7.67-7.40 (H, fenilo), ^{13}C { ^1H }: 202.6, 201.8 (ancha), 200.4 (ancha), 200.1, 199.3, 195.3 CO, 134-126 (C, Ph), 72.4 C3, 62.2 C4, 50.3 C2, 1.8 C1. p.f.: 64°C.

Reacción de [Os₃(CO)₁₁(CH₃CN)] con K[SO₂CH=CH-CH=CH₂]. Síntesis de los compuestos [Os₃(CO)₁₁{5-η-(SO₂K)CH=CH-CH=CH₂}] **38-S** y **38-W**

En un matraz Schlenk con barra de agitación magnética se agregan 100 mg de [Os₃(CO)₁₁CH₃CN] (0.11 mmol) y se disuelven con 50 mL de CHCl₃. Posteriormente, se agregan 51 mg de K[SO₂CH=CH-CH=CH₂] (0.33 mmol) y la mezcla de reacción se lleva a 50 °C por tres horas. Después, el disolvente de la mezcla de reacción se evapora mediante presión reducida y el residuo se lava con acetona (3x10 mL). La solución de los lavados es concentrada hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 2 mL y es aplicada en una placa de CCF para la separación de los compuestos de la solución. Un eluyente CHCl₃-acetona 2:1 separó dos compuestos mayoritarios de color amarillo y trazas de otros productos. El primer compuesto mayoritario en eluir es la materia prima y el segundo es la mezcla de isómeros de **38**, 29% (31.5 mg).

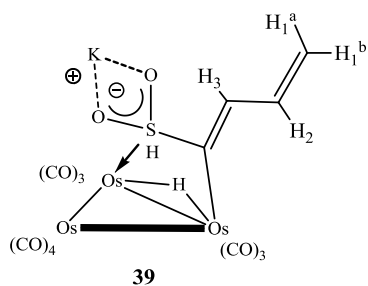


Compuesto **38**, sólido amarillo. IR (KBr, cm^{-1}): 2108(f), 2045(f), 2000(f), 1966(f) (CO), 1018(f) (S=O). Espectrometría de Masas HRMS-TOF modo negativo:

Calculado para 1000.8300 uma Encontrado 1000.8293 uma. Error: 0.7968 ppm. RMN (Acetona d_6 , ppm) **38-S** ^1H : 5.16 (d, J 10.2 Hz, 1H, H1) 5.23 (d, J: 11.5 Hz, 1H, H1), 7.90, (dt, J: 17.4 Hz, 10.6 Hz, 1H, H2), 5.77 (t, J:11 Hz, 1H, H3), 6.27 (d, J: 10.7 Hz, 1H, H4). ^{13}C {H}: 148.6 C4, 131.8 C2, 127.7 C3, 121.9 C1. **38-W** ^1H : 5.26 (s, 1H, H1) 5.46 (d, J:15.7 Hz, 1H, H1), 6.49-6.40 (m, 2H, H2-H3), 6.65 (d, J: 13.9 Hz, 1H, H4), ^{13}C {H}: 151.29 C4, 133.58 C2, 128.93 C3, 121.98 C1. p. f.: No funde a temperaturas menores de 260°C . Medio de cristalización: Difusión de vapor de CHCl_3 en solución de acetona.

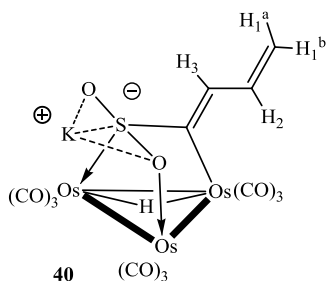
Reacción de termólisis de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\mu\text{-}\eta\text{-}(\text{SO}_2\text{K})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (38**). Síntesis de los compuestos $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}4,5\text{-}\eta\text{-}(\text{SO}_2\text{K})\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**39**) y $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}(4,5\text{-}\eta), \mu\text{-O-(OSOK)}\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**40**)**

En un matraz bola de 50 mL con salida lateral y con barra de agitación magnética se agregan 100 mg de la mezcla **38-S** y **38-W** y se disuelven con 30 mL de acetona. Posteriormente, el matraz es puesto en un baño de aceite a 50°C por dos semanas. El disolvente de la mezcla de reacción es evaporado a presión reducida y el residuo que contiene a **39** y **40** es extraído con acetona.



Compuesto **39** en mezcla con **40** sólido amarillo. Espectrometría de Masas HRMS-TOF modo negativo: Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_{12}\text{SO}_3$ 972.8351 uma. Encontrado 972.8353 uma. Error: 0.1210 ppm. RMN (Acetona d_6 , ppm) ^1H : 5.13 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$: 16.5 Hz, 1H, H1^a) 5.49 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$: 10 Hz, 1H, H1^b), 5.67 (dt, m, H2), 6.14 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$: 9.9 Hz, 1H,

H3), -18.56 (s, M-H-M).



Compuesto **40** en mezcla con **39**, sólido amarillo. Espectrometría de Masas HRMS-TOF modo negativo: Calculado para $C_{13}H_5O_{11}SOs_3$ 944.8402 uma. Encontrado 944.8406 uma. Error: 0.3591 ppm. RMN (Acetona d_6 , ppm) 1H : 5.27 (d, $^3J_{H-H}$: 18.2 Hz, 1H, H1^a) 5.32 (d, $^3J_{H-H}$: 10 Hz, 1H, H1^b), 6.61 (dt, $^3J_{H-H}$: 16.9 Hz, 10.3, 1H, H2), 5.77 (d, $^3J_{H-H}$: 10.7 Hz, 1H, H3) -13.86 (s, M-H-M).

$^{13}C\{^1H\}$: 176.7 C4, 136.6 C2, 129.4 C3, 119.2 C1.

Reacción de $[Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$ con $K[SO_2CH=CH-CH=CH_2]$. Síntesis del compuesto **39**

En un matraz Schlenk con barra de agitación magnética se agregan 100 mg de $[Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$ (0.11 mmol) y se disuelven con 50 mL de acetonitrilo. Posteriormente, se agregan 50 mg de $K[SO_2CH=CH-CH=CH_2]$ (0.32 mmol) y la mezcla de reacción se deja en agitación por dos días. Después, el disolvente de la mezcla de reacción se evapora mediante presión reducida y el residuo se lava con acetona (3x10 mL). La solución de los lavados es concentrada hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 2 mL y se observa que precipitan cristales de **39**.

Determinación del coeficiente de solubilidad (CS) de $Fe_3(CO)_{12}$ a temperatura de reflujo de hexano

En un matraz de tres bocas se agregan 100 mL de hexano y 1.5 gramos de $[Fe_3(CO)_{12}]$. La solución se lleva a temperatura de reflujo y se filtra por medio de cánula a un matraz con salida lateral. El disolvente del filtrado es evaporado a presión reducida, la masa del filtrado es de 470 mg de $[Fe_3(CO)_{12}]$. CS: 470mg/100mL a 62°C.

Mediciones electroquímicas

Los experimentos electroquímicos se desarrollaron utilizando $n-Bu_4NPF_6$ (99%) como electrolito de soporte y CH_2Cl_2 como disolvente. Las soluciones de **4**, **17** y **18** fueron previamente purgadas o desoxigenadas bajo atmósfera de argón de alta pureza durante el experimento. Se utilizó un potencióstato DEA-332 (Radiometer Copenhagen) con compensación de caída ómica con retroalimentación positiva. Los experimentos voltamétricos se desarrollaron en una celda convencional de tres electrodos. Como



electrodo de trabajo se utilizó un disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro (Sigradur G de HTW, Alemania), el cual fue pulido con polvo de alúmina (0.1 μm , Büehler), enjuagado con agua destilada y sonificado con etanol antes de cada corrida experimental. Como electrodo auxiliar se empleó una malla de platino, y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (SCE) conectado a la celda mediante un puente salino (0.2 M *n*-Bu₄NPF₆ + solución de CH₂Cl₂). Todas las determinaciones se realizaron a 25°C.

Metodología para los cálculos teóricos de desplazamientos químicos de RMN y pKa

En el marco de la teoría de funcionales de la densidad (siglas en inglés DFT) y usando la Combinación Lineal de Orbitales Tipo-Gausiano para resolver las ecuaciones Kohn-Sham (siglas en inglés LCGTO-KS)²⁰¹ tal como está implementado en el código de Mon2K,²⁰² la estructuras para RMN y pKa se optimizaron sin algún tipo de restricción de geometría. Para RMN se tomó como modelo inicial la estructura obtenida por difracción de rayos X; en todos los cálculos, la multiplicidad del espín fue uno (capa cerrada). La energía de intercambio-correlación es aproximada por una aproximación de gradiente generalizado no-empírico (siglas en inglés GGA) con el funcional PBE^{203, 204} que pertenece al segundo nivel de la escalera de Jacob;²⁰⁵ una doble $-\zeta$ con un conjunto de bases orbital y funciones de polarización (DZVP)²⁰⁶ y un conjunto base auxiliar generada automáticamente (GEN-A2). El conjunto auxiliar es usado para evitar la evaluación de las cuatro integrales centro por recurrir al ajuste variacional de la energía de Coulomb.^{207, 208}

En el cálculo de los desplazamientos químicos de RMN, se usó la estructura optimizada para calcular el apantallamiento químico de todos los átomos con el mismo funcional intercambio-correlación, el mismo conjunto base auxiliar y el conjunto base orbital Def2-TZVPP²⁰⁹. Para el cálculo de pKa las estructuras optimizadas fueron usadas para obtener las energías libres en fase gaseosa a 298.15 K, la energía vibracional del punto cero, las entropías y correcciones térmicas fueron calculadas con las ecuaciones de mecánica estadística estándar para un gas ideal usando el funcional híbrido no-empírico PBE0²¹⁰ y el conjunto base DZVP, y las energías de solvatación en acetonitrilo fueron calculadas usando el modelo de disolvente implícito COSMO,^{211, 212} tal como está implementado en el programa ORCA.²¹³



Anexo

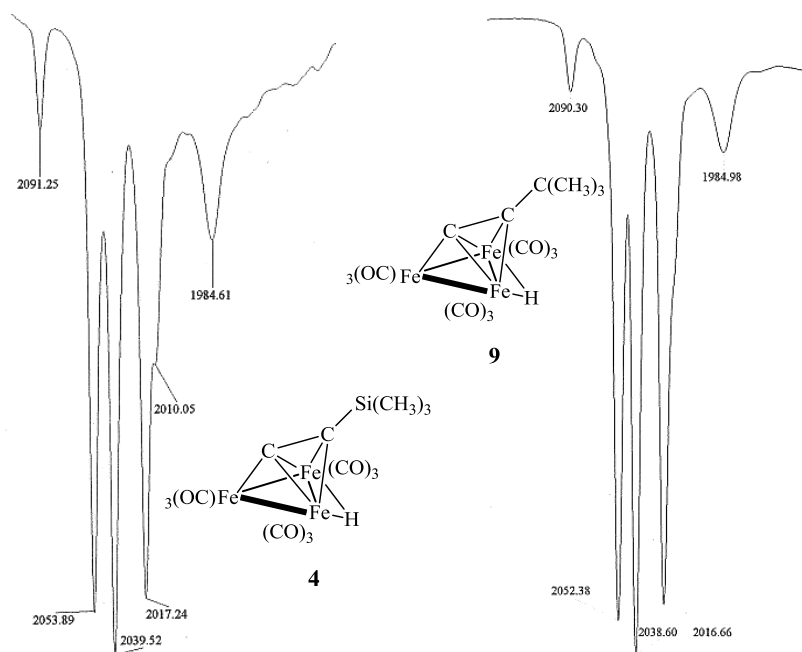


Figura A.1: Espectro de IR en la zona carbonílica de los compuestos **4** y **9** en solución de hexano.

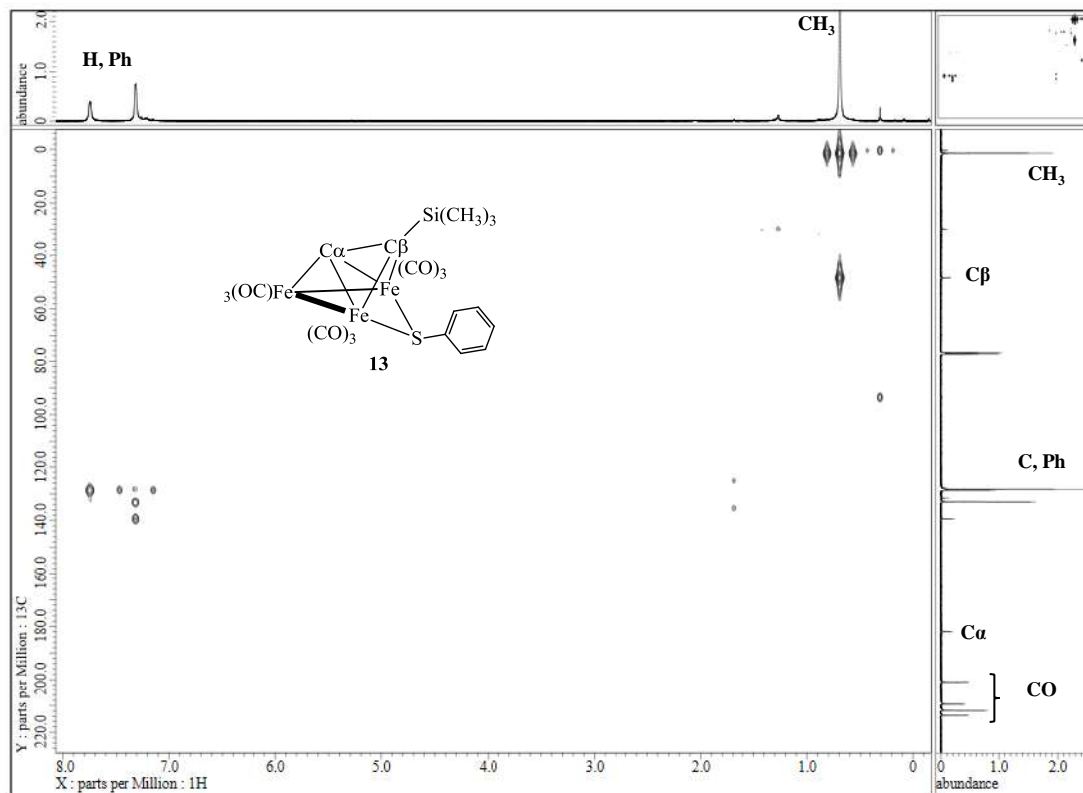


Figura A.2: Espectro HMBC del compuesto **13** en CDCl₃. Jeol 500 MHz.

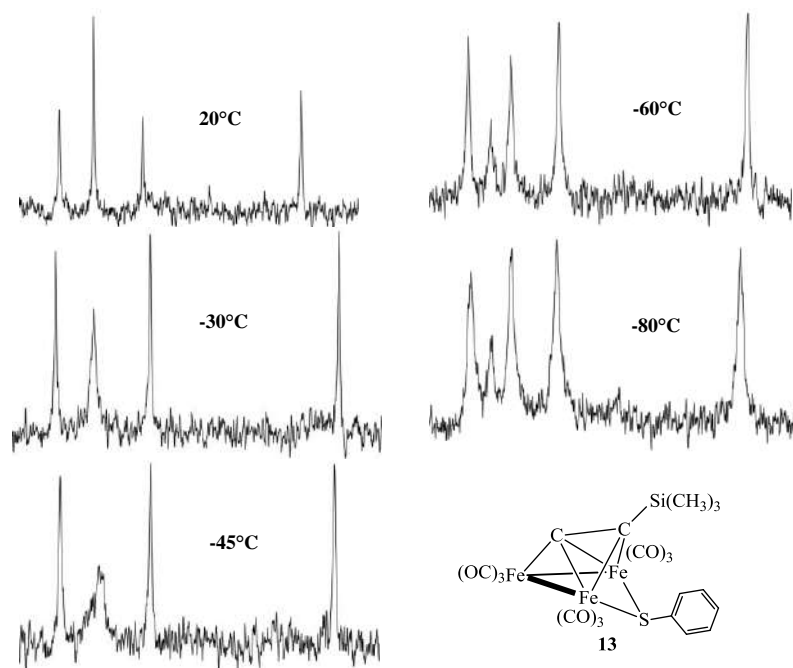


Figura A.3: Espectros de RMN de ^{13}C de **13** en CD_2Cl_2 de 20 a -80°C . Jeol 400 Hz.

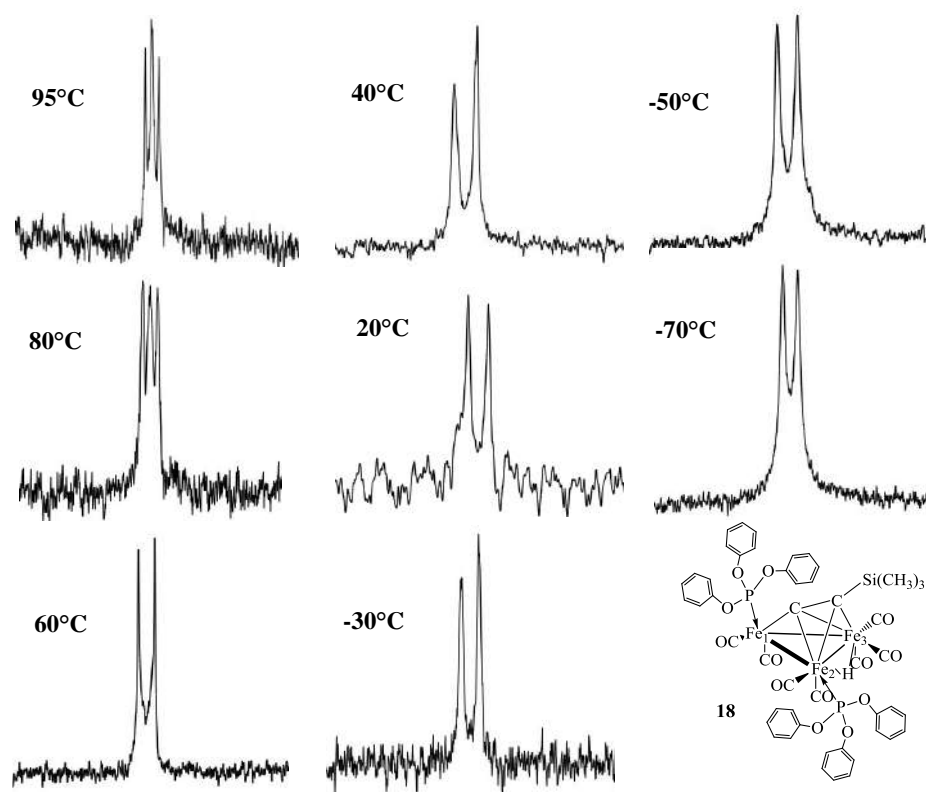


Figura A.4: Espectros de RMN ^1H del compuesto **18** de -70 a 95°C . Espectros de -70 a 0°C , Jeol 500 MHz en CD_2Cl_2 . Espectros de 20 a 95°C , Jeol 400 MHz en tolueno d_8 .

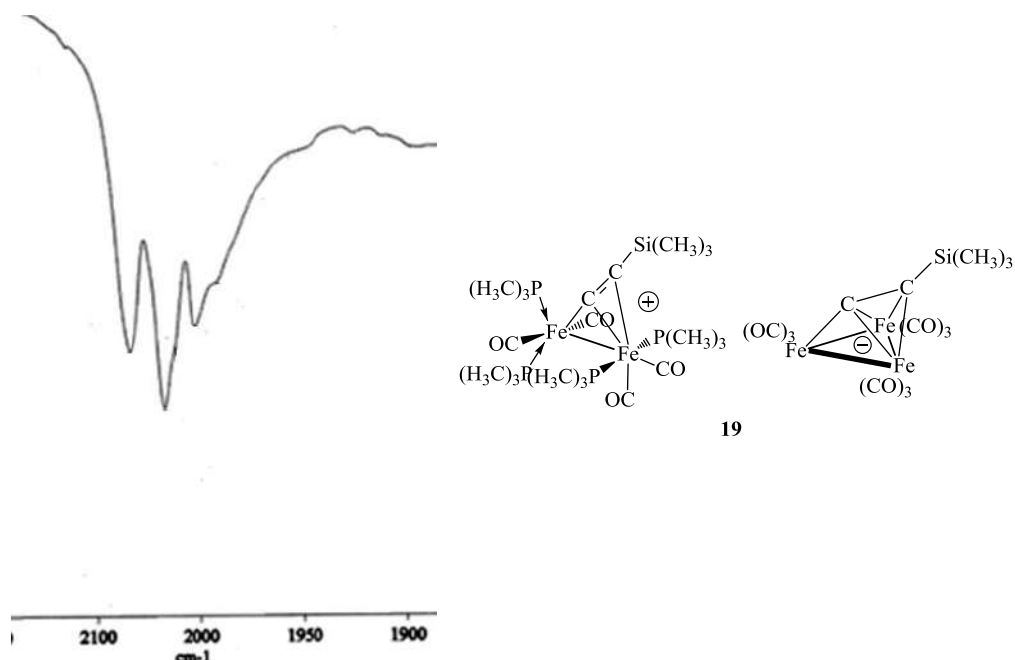


Figura A.5: Espectro infrarrojo en la zona carbonílica del compuesto 19 en KBr.

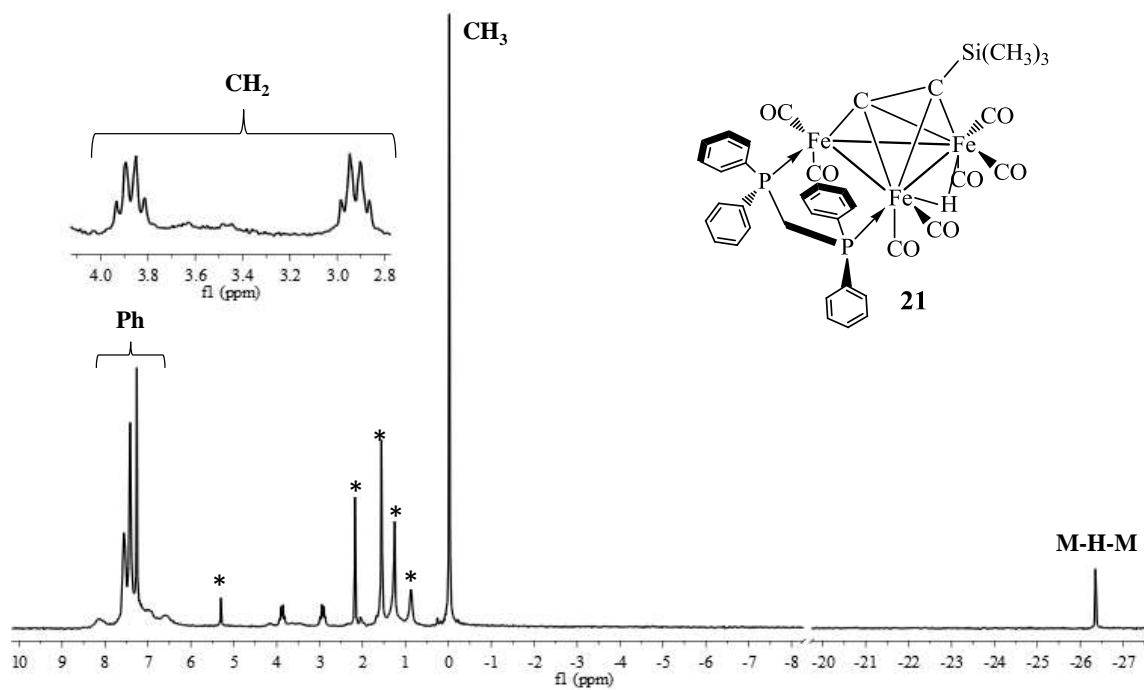


Figura A.6: Espectro de RMN de ¹H del compuesto 21 en CDCl₃. Bruker 300 MHz. * Disolvente residual.

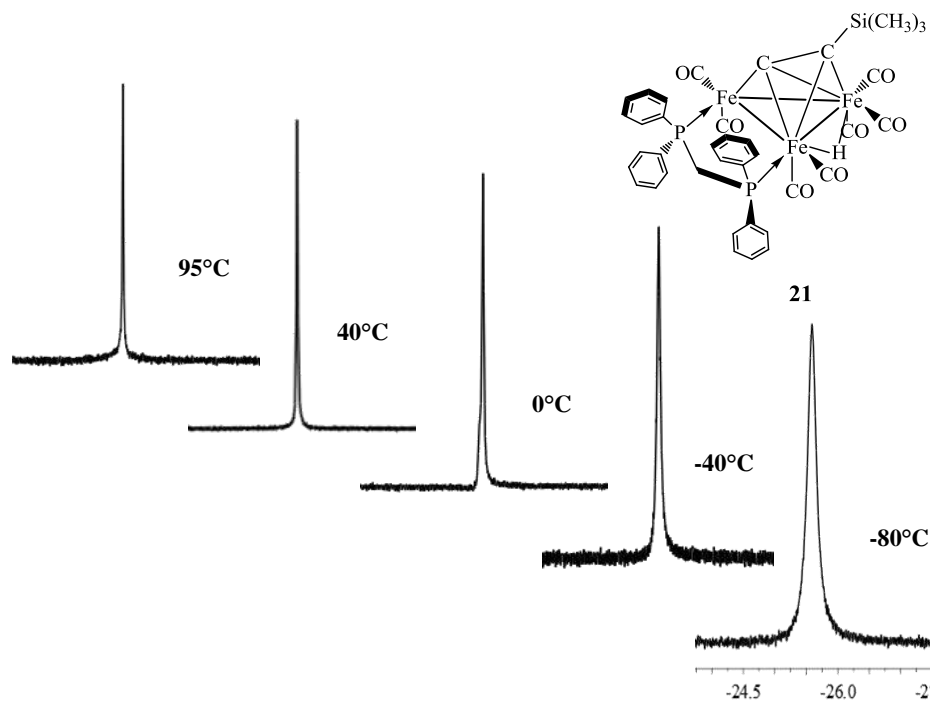


Figura A.7: Espectros de RMN de ^1H del compuesto **21** de -80 a 95°C en tolueno d_8 . Jeol 400 MHz.

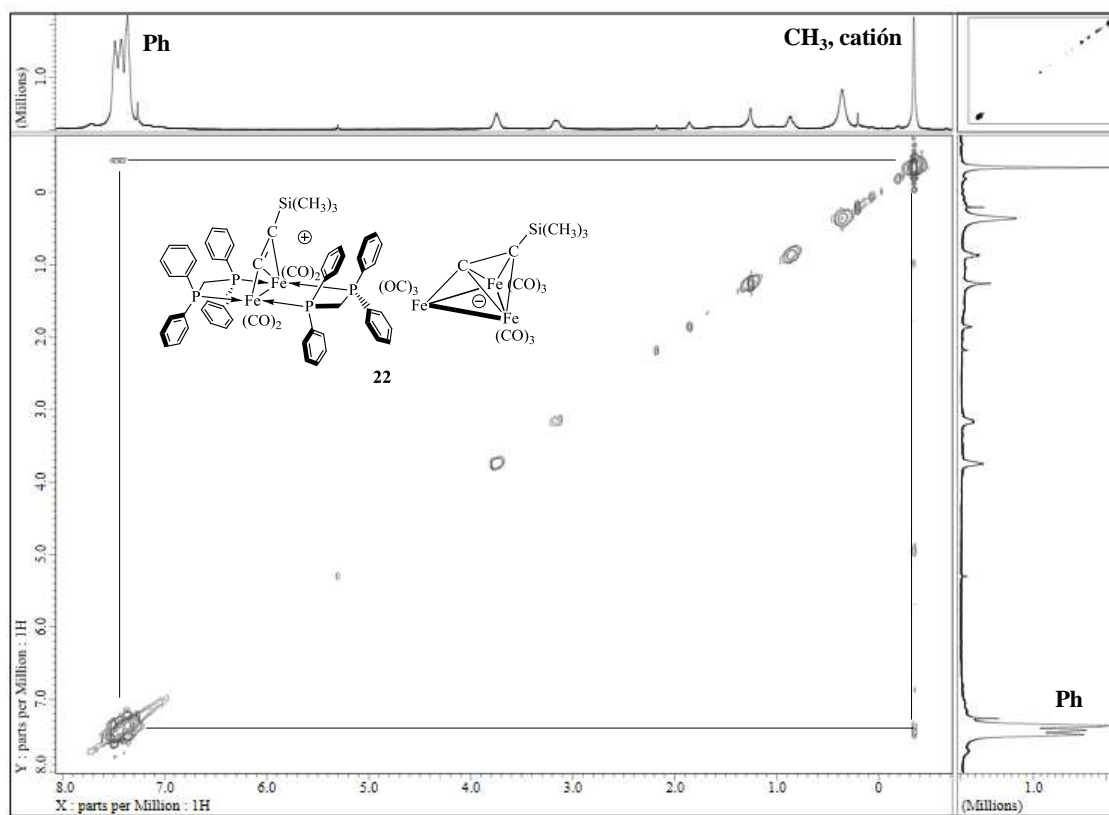


Figura A.8: Espectro de RMN NOESY del compuesto **22** en CDCl_3 . Jeol 400 MHz.

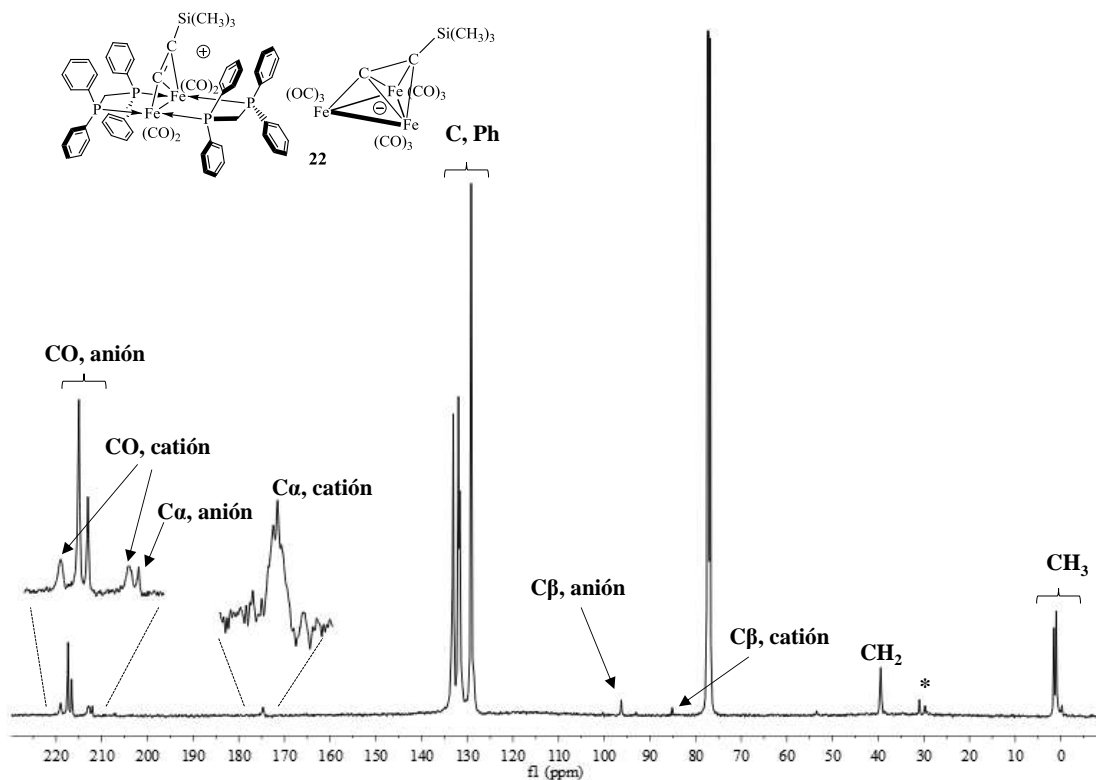


Figura A.9: Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 22 en CDCl_3 . Bruker 300 MHz. * Disolvente residual

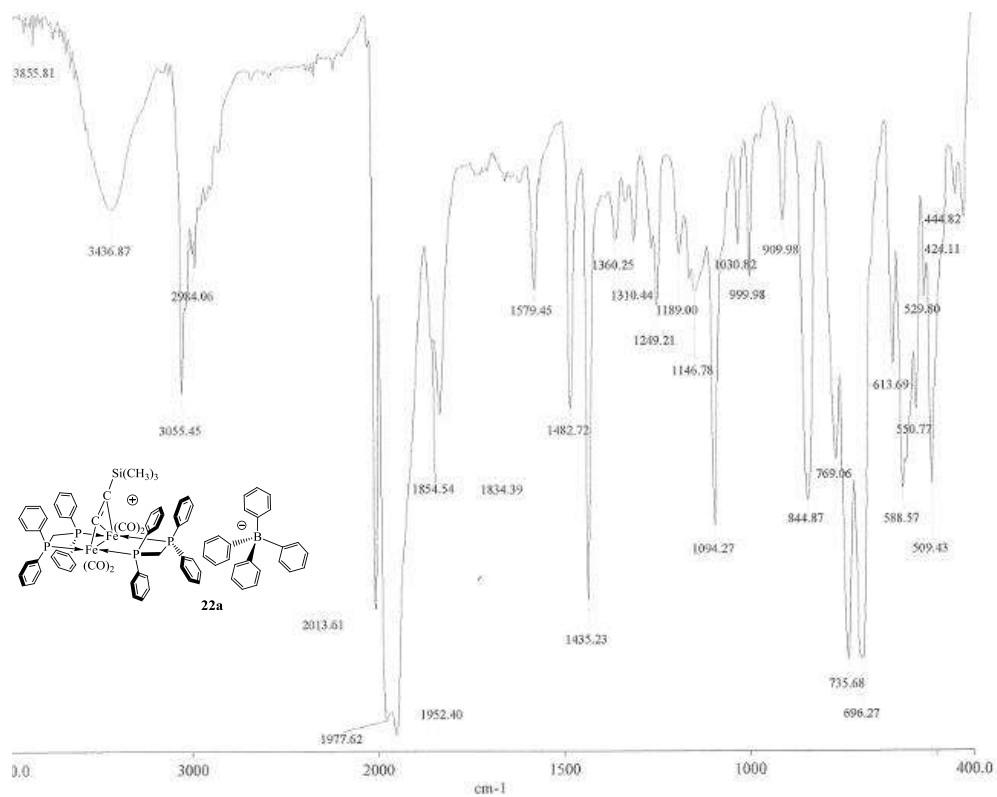


Figura A.10: Espectro de IR en KBr del compuesto 22a.

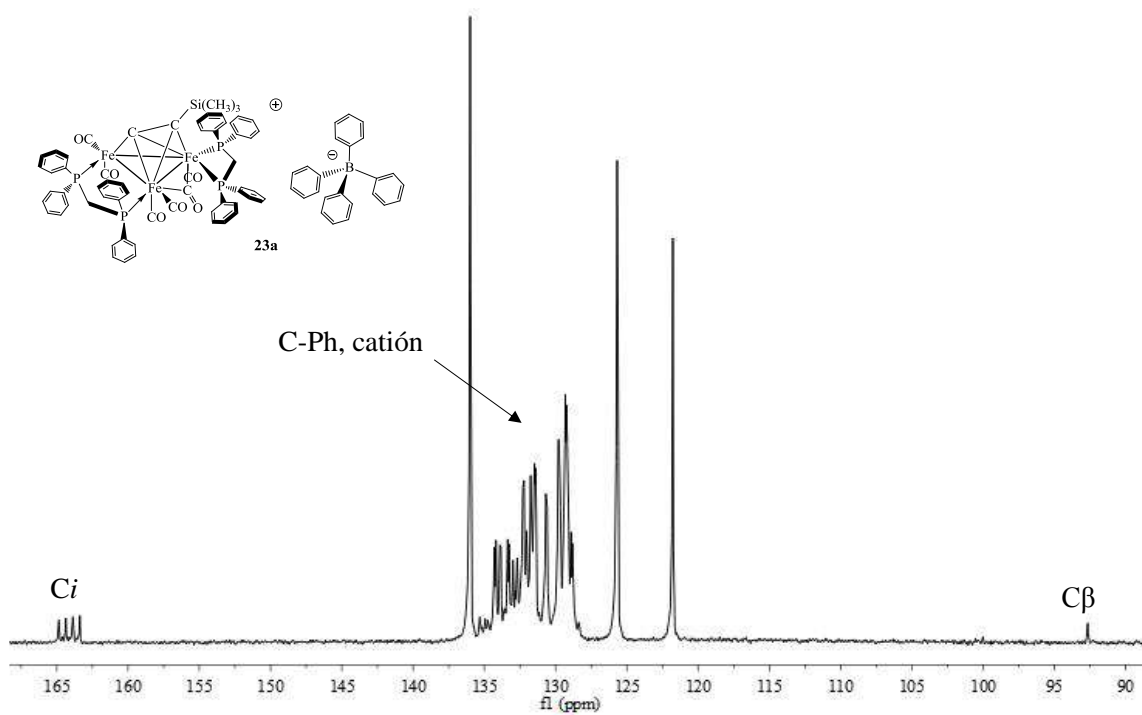


Figura A.11: Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **23a** en CD_2Cl_2 en la región de 90 a 170 ppm. Jeol 400 MHz.

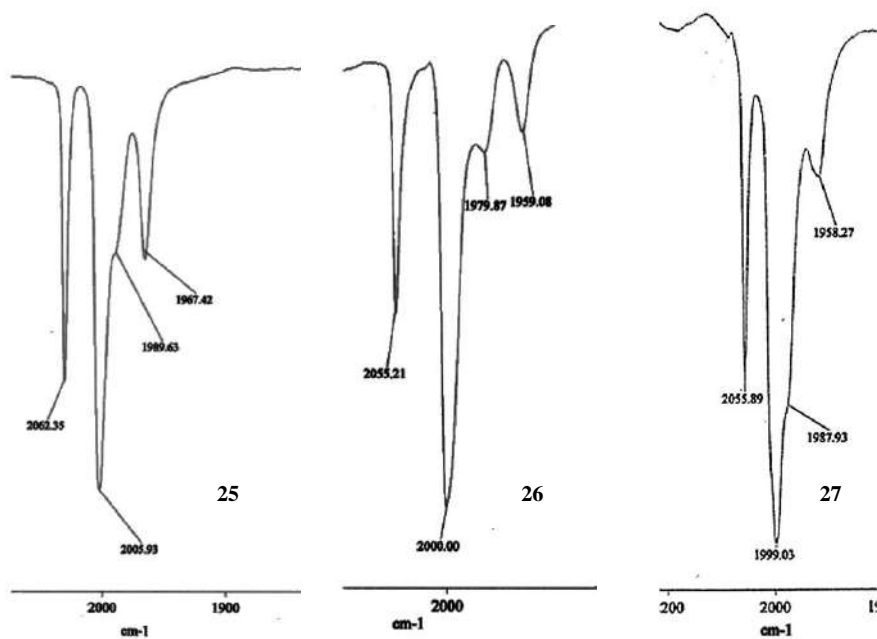


Figura A.12: Espectros de IR en la zona carbonílica de los derivados **25**, **26** y **27** en hexano.

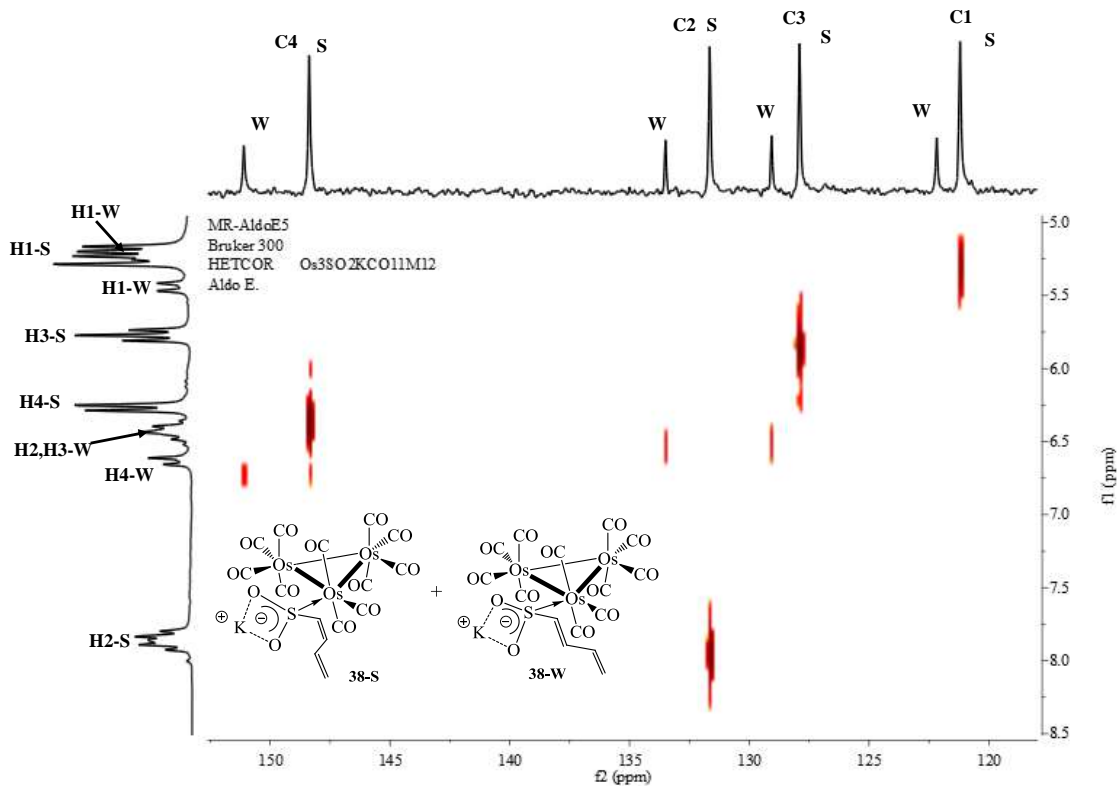


Figura A.13: Espectro HETCOR de una mezcla de los compuestos **38-S** y **38-W** en acetona d₆. Jeol 400 MHz.

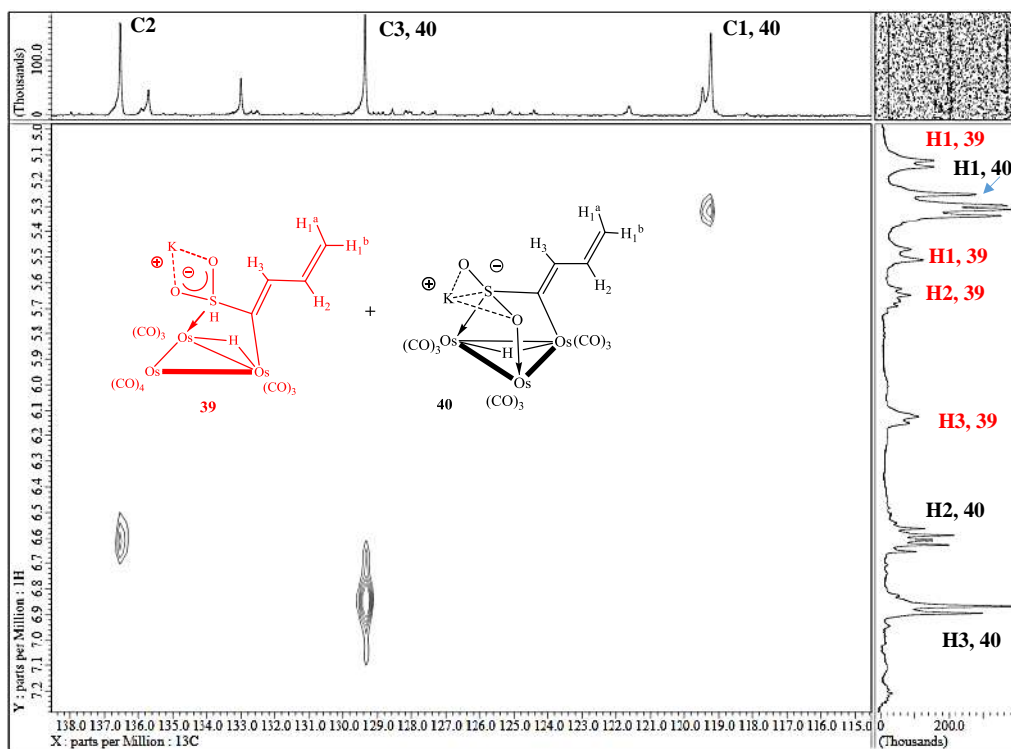


Figura A.14: Espectro HETCOR de una mezcla de los compuestos **39** y **40** en acetona d₆. Jeol 400 MHz.

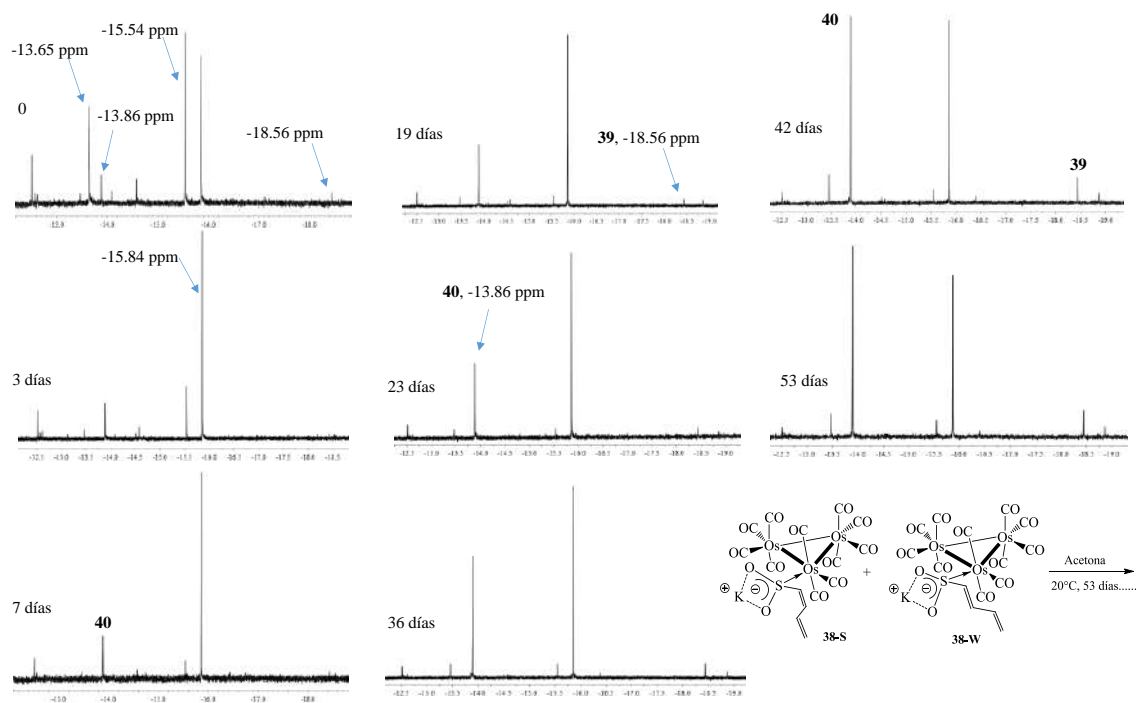


Figura A.15: Seguimiento del compuesto 38 en acetona d_6 a 20°C durante 53 días. Jeol 500 MHz



Estructuras y datos cristalográficos

Las estructuras y los datos cristalográficos de los compuestos **1**, **1'**, **2**, **3**, **3'**, **6**, **7**, **8**, **9**, **11** y **12** se pueden obtener del Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (siglas en inglés CCDC) con los números de depósito 1017817, 941745, 941747, 941749, 1017818, 941748, 941746, 941750, 941744, 941751 y 941752, respectivamente.

Distancias de enlace y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los compuestos 13-39.

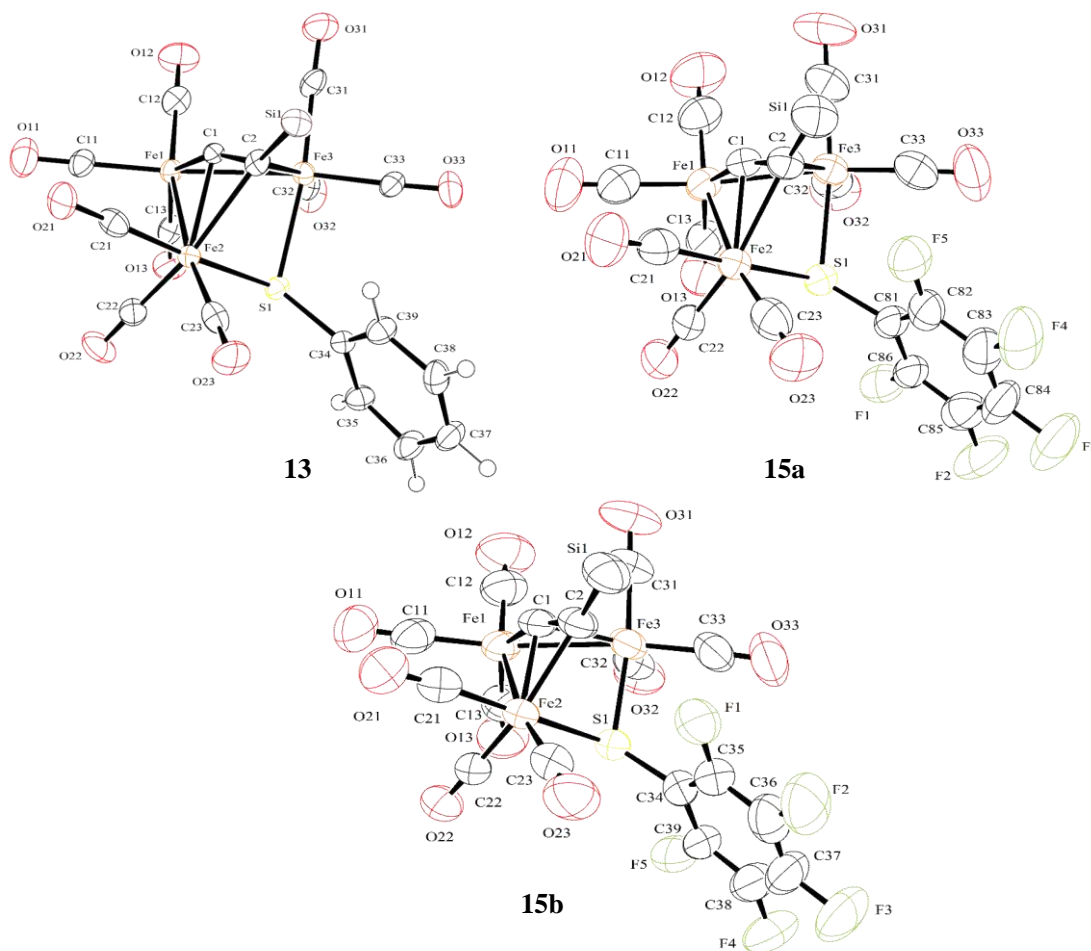


Figura A.16: Estructuras por difracción de rayos X de los compuestos **13**, **15a** y **15b**. Del compuesto **15a** se muestra una molécula de la unidad asimétrica.

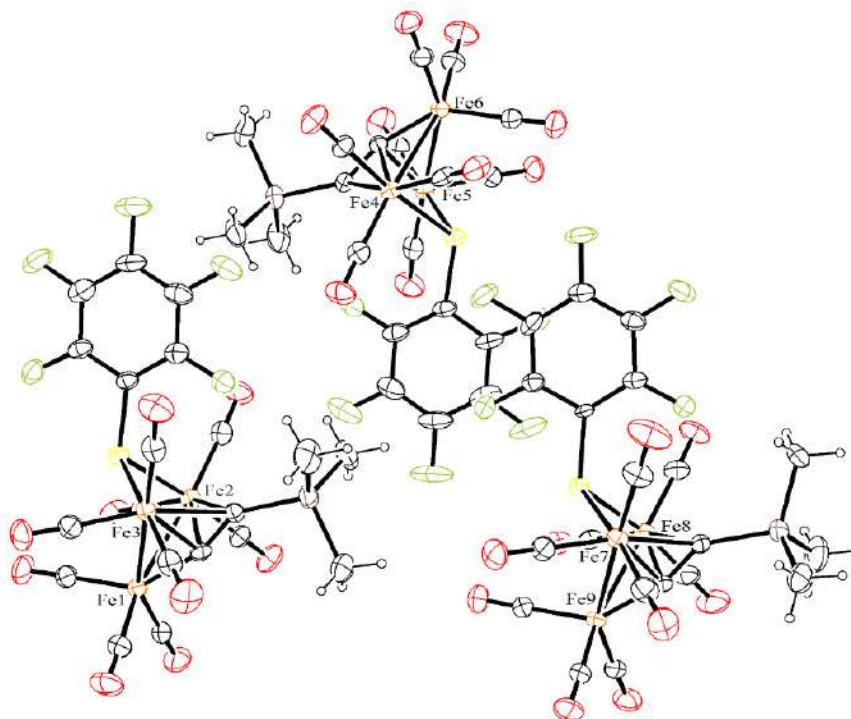


Figura A.17: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **15a**. Unidad asimétrica

Tabla A.1: Distancia de enlace y ángulos seleccionados de los compuesto **13**, **15a** y **15b**. Del compuesto **15a** se muestran los datos de una molécula de la unidad asimétrica.

	Compuesto 13	Compuesto 15a	Compuesto 15b
Fe(2)-Fe(1)	2.6678(14)	2.6892(11)	2.8250(7)
Fe(3)-Fe(1)	2.6729(14)	2.6759(12)	2.6517(7)
Fe(1)-C(1)	1.8167(19)	1.823(6)	1.768(3)
Fe(2)-C(1)	2.072(7)	2.091(5)	2.034(3)
Fe(2)-C(2)	2.233(7)	2.282(5)	2.083(3)
Fe(2)-S(1)	2.323(2)	2.3158(17)	2.5063(10)
Fe(3)-S(1)	2.320(2)	2.3056(15)	2.1740(9)
Fe(3)-C(1)	2.097(7)	2.095(6)	2.269(3)
Fe(3)-C(2)	2.259(6)	2.284(6)	2.504(4)
Fe(1)-C(11)	1.788(8)	1.804(8)	1.860(5)
Fe(1)-C(12)	1.792(8)	1.791(8)	1.847(5)
Fe(1)-C(13)	1.807(2)	1.823(7)	1.724(4)
Fe(2)-C(21)	1.791(8)	1.801(8)	1.933(4)
Fe(2)-C(22)	1.806(8)	1.796(6)	1.623(4)
Fe(2)-C(23)	1.817(9)	1.816(8)	1.868(4)
Fe(3)-C(32)	1.799(8)	1.789(8),	1.887(5)



Fe(3)-C(33)	1.796(8)	1.800(8)	1.793(5)
Fe(3)-C(31)	1.813(9)	1.799(7)	1.694(4)
C(1)-C(2)	1.289(3)	1.270(7)	1.264(4)
Si(1)-C(2)	1.871(2)	1.873(6)	1.792(3)
S(1)-C(34)	1.785(2)	S(1)-C(81) 1.794(4)	1.770(3)
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	72.342(10)	72.35(3)	75.776(19)
Fe(3)-S(1)-Fe(2)	85.506(18)	86.51(6)	91.70(3)
C(33)-Fe(3)-S(1)	94.6(2)	93.1(2)	90.26(13)
C(32)-Fe(3)-S(1)	87.3(3)	86.9(2)	95.06(11)
C(31)-Fe(3)-S(1)	172.5(3)	173.1(2)	172.80(16)
C(21)-Fe(2)-S(1)	173.7(3)	174.5(2)	174.64(13)
C(22)-Fe(2)-S(1)	87.9(3)	88.3(2)	89.36(15)
C(23)-Fe(2)-S(1)	95.5(2)	93.2(2)	98.83(12)
C(1)-C(2)-Si(1)	145.45(17)	144.5(5)	144.2(3)

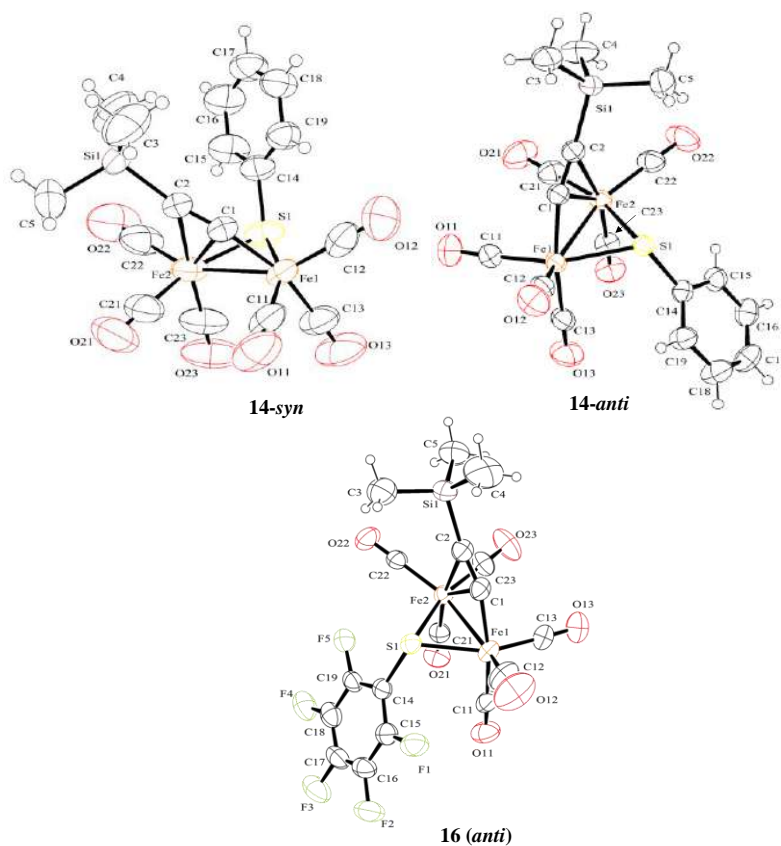
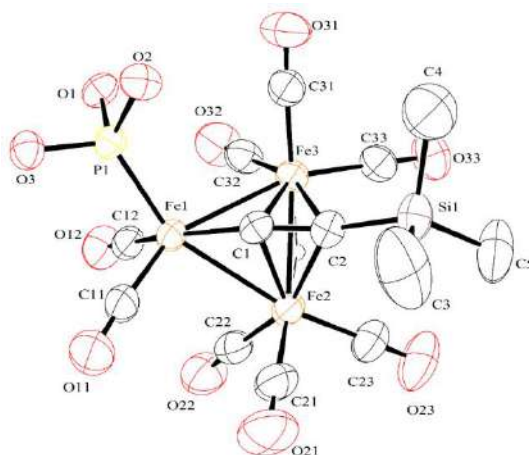


Figura A.18: Estructuras por difracción de rayos X de los compuestos **14-syn**, **14-anti** y **16 (anti)**.

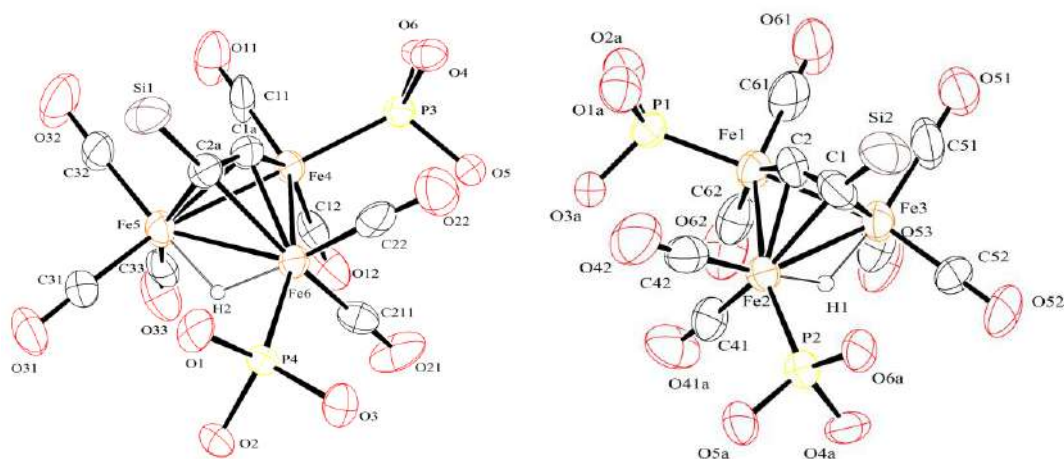
Tabla A.2: Distancia de enlace y ángulos seleccionados de los compuesto **14-syn**, **14-anti** y **16**.

	Compuesto 14-syn	Compuesto 14-anti	Compuesto 16 (<i>anti</i>)
Fe(2)-Fe(1)	2.5230(5)	2.5328(6)	2.5230(5)
Fe(1)-C(1)	1.888(2)	1.885(3)	1.888(2)
Fe(2)-C(1)	2.101(2)	2.108(3)	2.101(2)
Fe(2)-C(2)	2.325(2)	2.309(3)	2.325(2)
Fe(2)-S(1)	2.2898(9)	2.2768(10)	2.2898(9)
Fe(1)-S(1)	2.2703(7)	2.2866(9)	2.2703(7)
Fe(1)-C(11)	1.782(3)	1.797(4)	1.782(3)
Fe(1)-C(12)	1.790(4)	1.792(4)	1.790(4)
Fe(1)-C(13)	1.807(3)	1.810(3)	1.807(3)
Fe(2)-C(21)	1.808(4)	1.801(4)	1.808(4)
Fe(2)-C(22)	1.806(3)	1.802(4)	1.806(3)
Fe(2)-C(23)	1.775(3)	1.774(4)	1.775(3)
C(1)-C(2)	1.228(3)	1.227(5)	1.228(3)
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	67.18(2)	67.42(3)	67.18(2)
C(11)-Fe(1)-S(1)	153.67(11)	157.33(13)	153.67(11)
C(12)-Fe(1)-S(1)	107.23(10)	100.47(11)	107.23(10)
C(13)-Fe(1)-S(1)	88.81(11)	96.15(11)	88.81(11)
C(21)-Fe(2)-S(1)	160.75(11)	160.49(15)	160.75(11)
C(22)-Fe(2)-S(1)	100.06(14)	99.21(15)	100.06(14)
C(23)-Fe(2)-S(1)	87.60(13)	92.99(12)	87.60(13)
C(1)-C(2)-Si(1)	164.7(2)	166.1(3)	164.7(2)

Figura A.19: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **17**. Los grupos fenilo y los hidrógenos de los metilos son omitidos para mayor claridad.

**Tabla A.3:** Distancia de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del compuesto **17**.

Fe(2)-Fe(1)	2.6319(5)	Fe(2)-C(23)	1.803(3)
Fe(3)-Fe(1)	2.6631(5)	Fe(3)-C(32)	1.797(3)
Fe(2)-Fe(3)	2.5725(5)	Fe(3)-C(33)	1.810(3)
Fe(1)-C(1)	1.808(2)	Fe(3)-C(31)	1.797(3)
Fe(2)-C(1)	2.056(2)	Fe(2)-H(1)	1.62(3)
Fe(2)-C(2)	2.136(3)	Fe(3)-H(1)	1.64(3)
Fe(3)-C(1)	2.035(2)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	58.132(13)
Fe(3)-C(2)	2.127(3)	Fe(2)-Fe(1)-P(1)	153.70(2)
Fe(1)-P(1)	2.1440(7)	Fe(3)-Fe(1)-P(1)	101.10(2)
Fe(1)-C(11)	1.761(3)	C(1)-C(2)	1.308(4)
Fe(1)-C(12)	1.787(3)	C(1)-C(2)-Si(1)	147.6(2)
Fe(2)-C(21)	1.777(3)	Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1)	-179.8(3)
Fe(2)-C(22)	1.790(3)		

**Figura A.20:** Estructura por difracción de rayos X del compuesto **18**. La vista de cada molécula es independiente del arreglo que presentan en la unidad asimétrica. Los grupos fenilo y los metilos del grupo $C\equiv Si(CH_3)_3$ son omitidos para mayor claridad.**Tabla A.4:** Distancia de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del compuesto **18**.

Fe(2)-Fe(1)	2.675(2)	Fe(4)-Fe(5)	2.625(2)
Fe(3)-Fe(1)	2.621(2)	Fe(5)-Fe(6)	2.565(2)
Fe(2)-Fe(3)	2.570(2)	Fe(4)-Fe(6)	2.684(2)
Fe(1)-C(2)	1.763(13)	Fe(4)-C(1A)	1.825(13)
Fe(2)-C(1)	2.144(11)	Fe(5)-C(1A)	2.048(13)
Fe(2)-C(2)	2.016(13)	Fe(5)-C(2A)	2.129(12)



Fe(3)-C(1)	2.134(12)	Fe(6)-C(1A)	2.001(12)
Fe(3)-C(2)	2.065(13)	Fe(6)-C(2A)	2.106(11)
Fe(1)-P(1)	2.124(3)	Fe(6)-P(4)	2.161(4)
Fe(2)-P(2)	2.165(4)	Fe(4)-P(3)	2.130(4)
Fe(1)-C(61)	1.756(15)	Fe(4)-C(11)	1.761(16)
Fe(1)-C(62)	1.815(15)	Fe(4)-C(12)	1.793(13)
Fe(2)-C(41)	1.755(12)	Fe(5)-C(31)	1.776(17)
Fe(2)-C(42)	1.760(13)	Fe(5)-C(32)	1.764(16)
Fe(3)-C(51)	1.740(14)	Fe(5)-C(33)	1.769(15)
Fe(3)-C(52)	1.776(13)	Fe(6)-C(211)	1.812(14)
Fe(3)-C(53)	1.783(15)	Fe(6)-C(22)	1.729(16)
Fe(2)-H(1)	1.6669	Fe(5)-H(2)	1.5360
Fe(3)-H(1)	1.5144	Fe(6)-H(2)	1.4799
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	58.07(6)	Fe(5)-Fe(4)-Fe(6)	57.76(6)
Fe(2)-Fe(1)-P(1)	102.87(11)	Fe(5)-Fe(4)-P(3)	154.32(12)
Fe(3)-Fe(1)-P(1)	155.38(11)	Fe(6)-Fe(4)-P(3)	101.80(11)
Fe(1)-Fe(2)-P(2)	163.43(11)	Fe(4)-Fe(6)-P(4)	163.21(12)
Fe(3)-Fe(2)-P(2)	104.77(10)	Fe(5)-Fe(6)-P(4)	104.49(11)
C(2)-C(1)	1.368(16)	C(1A)-C(2A)	1.282(14)
C(2)-C(1)-Si(2)	141.1(11)	C(1A)-C(2A)-Si(1)	140.2(11)
Fe(1)-C(2)-C(1)-Si(2)	161.0(17)	Fe(4)-C(1A)-C(2A)-Si(1)	-161.8(17)

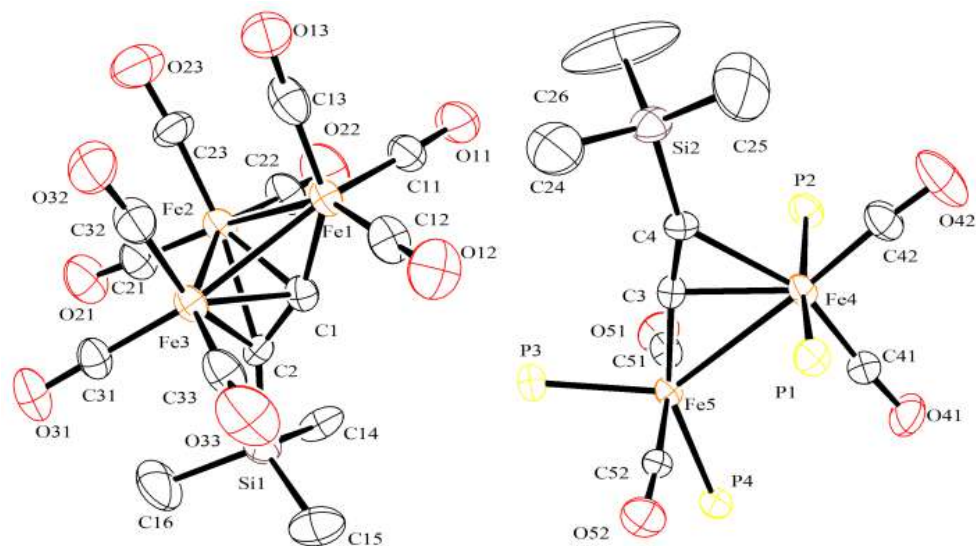


Figura A.21: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **19**. Los grupos CH₃ de las P(CH₃)₃ y los átomos de hidrógeno del grupo C≡CSi(CH₃)₃ son omitidos para mayor claridad.



Tabla A.5: Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados) del compuesto 19.

Fe(2)-Fe(1)	2.6505(16)	Fe(4)-C(3)	2.069(6)
Fe(3)-Fe(1)	2.6494(15)	Fe(4)-C(4)	2.241(7)
Fe(2)-Fe(3)	2.4927(13)	Fe(5)-C(3)	1.883(6)
Fe(1)-C(1)	1.802(7)	Fe(4)-C(41)	1.747(9)
Fe(2)-C(1)	2.007(7)	Fe(4)-C(42)	1.766(6)
Fe(2)-C(2)	2.136(7)	Fe(5)-C(51)	1.778(6)
Fe(3)-C(1)	2.019(6)	Fe(5)-C(52)	1.801(6)
Fe(3)-C(2)	2.129(6)	Fe(4)-P(1)	2.3027(19)
Fe(1)-C(11)	1.741(7)	Fe(4)-P(2)	2.3143(19)
Fe(1)-C(12)	1.776(9)	Fe(5)-P(3)	2.217(2)
Fe(1)-C(13)	1.776(11)	Fe(5)-P(4)	2.293(2)
Fe(2)-C(21)	1.764(7)	P(1)-Fe(4)-P(2)	170.54(7)
Fe(2)-C(22)	1.777(7)	P(3)-Fe(5)-P(4)	112.54(6)
Fe(2)-C(23)	1.761(10)	C(1)-C(2)-Si(1)	146.2(6)
Fe(3)-C(31)	1.773(7)	C(3)-C(4)-Si(2)	158.3(6)
Fe(3)-C(32)	1.758(9)	C(3)-C(4)	1.238(8)
Fe(3)-C(33)	1.786(9)	C(1)-C(2)	1.311(9)
Fe(4)-Fe(5)	2.8726(13)		

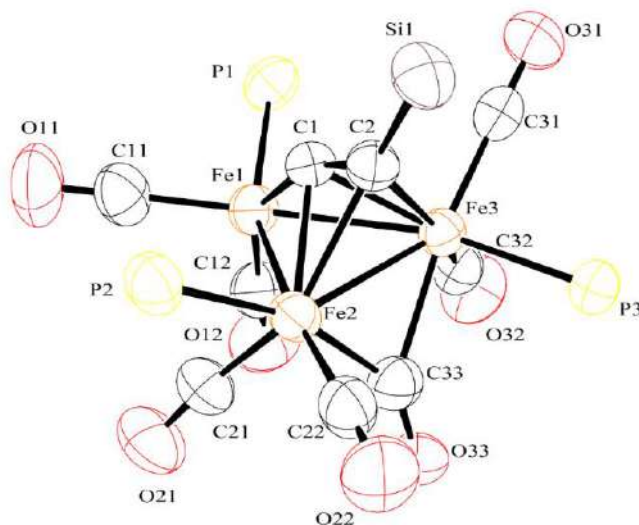
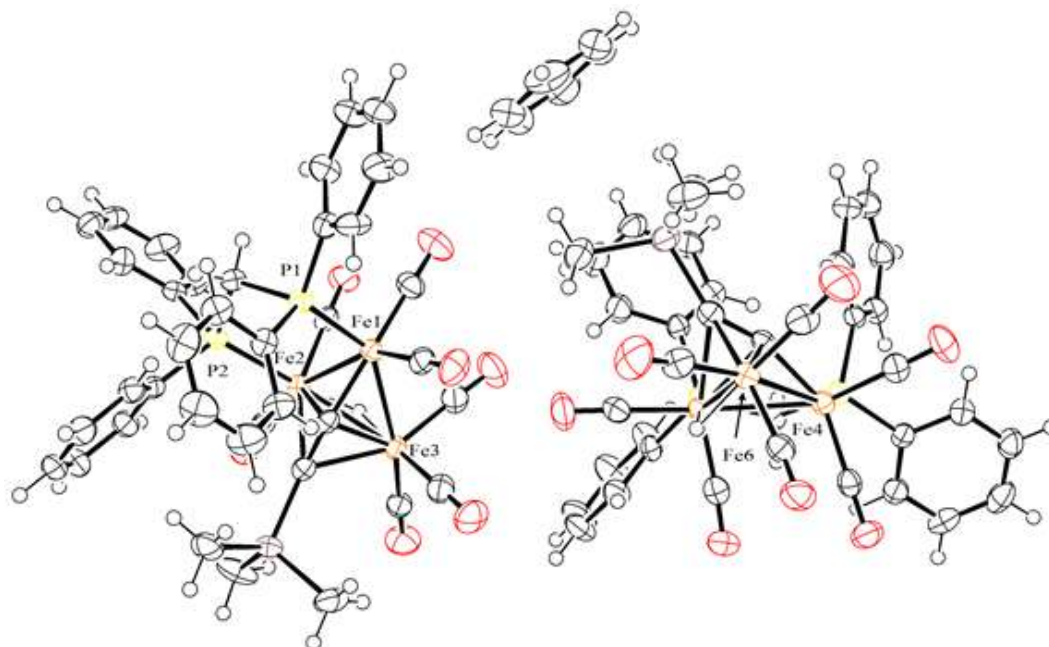
Figura A.22: Estructura del catión del compuesto 20a. Los grupos OCH_2CH_3 del ligante fosfito y los grupos CH_3 en el átomo de Si son omitidos para mayor claridad

Tabla A.6: Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados) del compuesto **20a**.

Fe(2)-Fe(1)	2.6378(9)	Fe(1)-P(1)	2.1544(15)
Fe(3)-Fe(1)	2.6631(9)	Fe(2)-P(2)	2.2187(15)
Fe(2)-Fe(3)	2.5412(9)	Fe(3)-P(3)	2.2174(13)
Fe(1)-C(1)	1.804(5)	P(1)-Fe(1)-Fe(3)	100.64(5)
Fe(2)-C(1)	2.038(4)	P(3)-Fe(3)-Fe(1)	166.42(5)
Fe(2)-C(2)	2.143(5)	P(1)-Fe(1)-Fe(2)	149.43(5)
Fe(3)-C(1)	2.036(4)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	57.29(2)
Fe(3)-C(2)	2.129(4)	P(2)-Fe(2)-Fe(3)	143.69(5)
Fe(1)-C(11)	1.775(6)	P(2)-Fe(2)-Fe(1)	104.70(5)
Fe(1)-C(12)	1.781(7)	C(1)-C(2)	1.319(6)
Fe(2)-C(21)	1.794(6)	C(1)-C(2)-Si(1)	142.5(4)
Fe(2)-C(22)	1.797(6)	Fe(2)-C(33)-O(33)	143.9(9)
Fe(2)-C(33)	1.949(5)	P(3)-Fe(3)-Fe(1)-P(1)	-176.0(2)
Fe(3)-C(31)	1.789(6)	P(1)-Fe(1)-Fe(2)-P(2)	94.56(12)
Fe(3)-C(32)	1.799(6)	P(2)-Fe(2)-Fe(3)-P(3)	110.4(1)
Fe(3)-C(33)	2.064(5)	Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1)	178.8(3)

Figura A.23: Unidad asimétrica del compuesto **21** por difracción de rayos X.

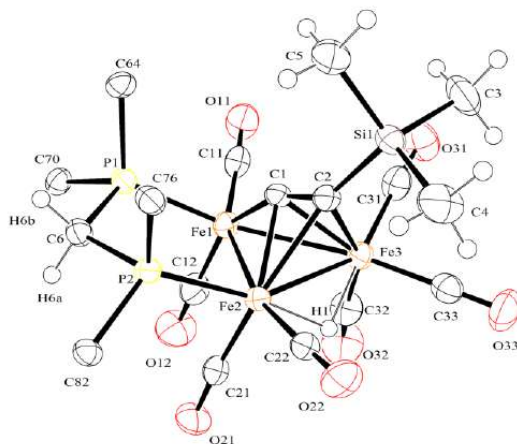


Figura A.24: Estructura de rayos X del compuesto **21**. Sólo se muestra una molécula de la celda unitaria. La molécula de benceno y los carbonos *orto*, *meta* y *para* del dppm son omitidos para mayor claridad.

Tabla A.7: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del compuesto **21**.

Fe(2)-Fe(1)	2.6429(7)	Fe(2)-C(21)	1.768(4)
Fe(3)-Fe(1)	2.6503(7)	Fe(2)-C(22)	1.778(4)
Fe(2)-Fe(3)	2.5678(7)	Fe(3)-C(31)	1.797(4)
Fe(1)-C(1)	1.816(4)	Fe(3)-C(32)	1.786(4)
Fe(2)-C(1)	2.028(3)	Fe(3)-C(33)	1.792(5)
Fe(2)-C(2)	2.159(3)	Fe(2)-H(1)	1.61(5)
Fe(3)-C(1)	2.047(3)	Fe(3)-H(1)	1.62(4)
Fe(3)-C(2)	2.164(3)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	58.039(18)
Fe(1)-P(1)	2.1671(10)	C(2)-C(1)	1.296(5)
Fe(2)-P(2)	2.2137(10)	C(2)-C(1)-Si(1)	145.7(3)
Fe(1)-C(11)	1.767(4)	Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1)	161.1(5)
Fe(1)-C(12)	1.782(4)	P(2)-Fe(2)-Fe(1)-P(1)	2.65(4)

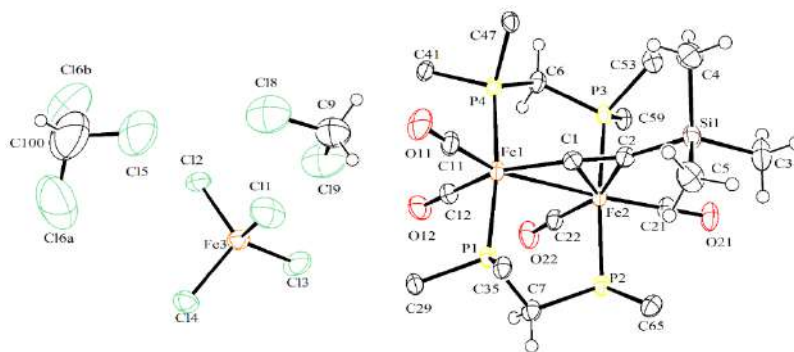
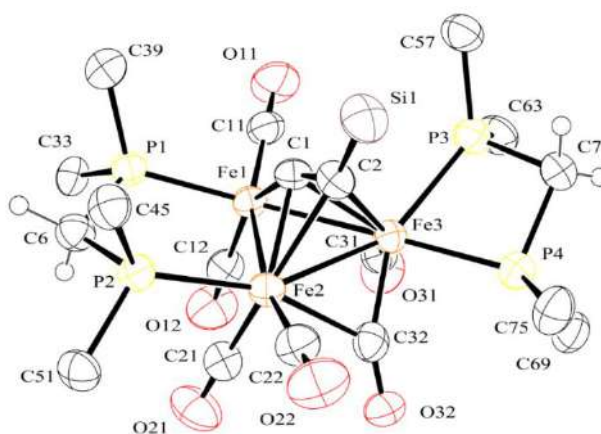


Figura A.25: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **22b**. Los carbonos *orto*, *meta* y *para* del dppm son omitidos para mayor claridad.

Tabla A.8: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del compuesto **22b**.

Fe(2)-Fe(1)	2.7923(6)	Fe(2)-C(22)	1.769(4)
Fe(1)-C(1)	1.897(4)	Fe(2)-P(3)	2.2764(11)
Fe(2)-C(1)	2.091(3)	Fe(2)-P(2)	2.2744(11)
Fe(2)-C(2)	2.298(4)	P(4)-Fe(1)-P(1)	172.96(4)
Fe(1)-P(1)	2.2368(11)	P(3)-Fe(2)-P(2)	172.03(4)
Fe(1)-P(4)	2.2375(11)	P(1)-Fe(1)-Fe(2)-P(2)	0.39(4)
Fe(1)-C(11)	1.777(4)	P(4)-Fe(1)-Fe(2)-P(3)	-0.47(4)
Fe(1)-C(12)	1.795(4)	C(1)-C(2)	1.250(5)
Fe(2)-C(21)	1.768(4)	C(1)-C(2)-Si(1)	154.0(3)

Figura A.26: Estructura por difracción de rayos X del catión del compuesto **23b**. Los grupos CH₃ del C≡CSi(CH₃)₃ y los carbonos *orto*, *meta* y *para* del dppm son omitidos para mayor claridad.Tabla A.9: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del catión de **23b**.

Fe(2)-Fe(1)	2.6266(11)	Fe(2)-C(21)	1.777(6)
Fe(3)-Fe(1)	2.6577(10)	Fe(2)-C(22)	1.795(7)
Fe(2)-Fe(3)	2.5570(11)	Fe(3)-C(31)	1.793(7)
Fe(1)-C(1)	1.835(5)	Fe(2)-C(32)	2.188(6)
Fe(2)-C(1)	2.031(5)	Fe(3)-C(32)	1.826(6)
Fe(2)-C(2)	2.181(5)	C(1)-C(2)	1.292(7)
Fe(3)-C(1)	2.068(5)	C(2)-C(1)-Si(1)	142.3(5)
Fe(3)-C(2)	2.208(6)	Fe(3)-C(32)-O(32)	153.7(5)
Fe(1)-P(1)	2.1935(16)	P(2)-C(6)-P(1)	115.1(3)
Fe(2)-P(2)	2.2455(16)	P(3)-C(7)-P(4)	94.8(3)
Fe(3)-P(3)	2.3157(16)	Fe(1)-C(1)-C(2)-Si(1)	173.32(0.8)
Fe(3)-P(4)	2.2738(16)	P(2)-Fe(2)-Fe(1)-P(1)	0.54 (06)



Fe(1)-C(11)	1.768(7)	P(2)-Fe(2)-Fe(3)-P(4)	140.64 (11)
Fe(1)-C(12)	1.810(6)	P(2)-Fe(2)-Fe(3)-P(3)	33.03 (0.17)

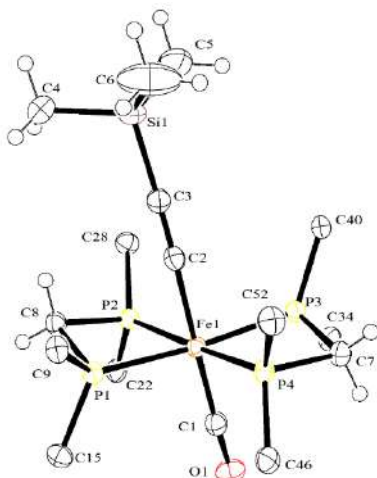


Figura A.27: Estructura por difracción de rayos X del catión del compuesto **24a**. Los carbonos *orto*, *meta* y *para* del dppm son omitidos para mayor claridad.

Tabla A.10: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del catión de **24a**.

Fe(1)-P(1)	2.2714(6)	C(2)-C(3)-Si(1)	177.2(2)
Fe(1)-P(3)	2.2664(6)	C(3)-C(2)-Fe(1)	174.2(2)
Fe(1)-P(2)	2.2616(6)	P(3)-Fe(1)-P(1)	172.91(2)
Fe(1)-P(4)	2.2541(6)	P(2)-Fe(1)-P(3)	107.52(2)
C(2)-Fe(1)	1.936(2)	P(4)-Fe(1)-P(3)	74.23(2)
C(2)-C(3)	1.217(3)	P(4)-Fe(1)-P(2)	175.18(2)
C(1)-Fe(1)	1.778(2)	P(4)-Fe(1)-P(1)	103.83(2)
C(1)-O(1)	1.150(3)	P(2)-Fe(1)-P(1)	73.86(2)

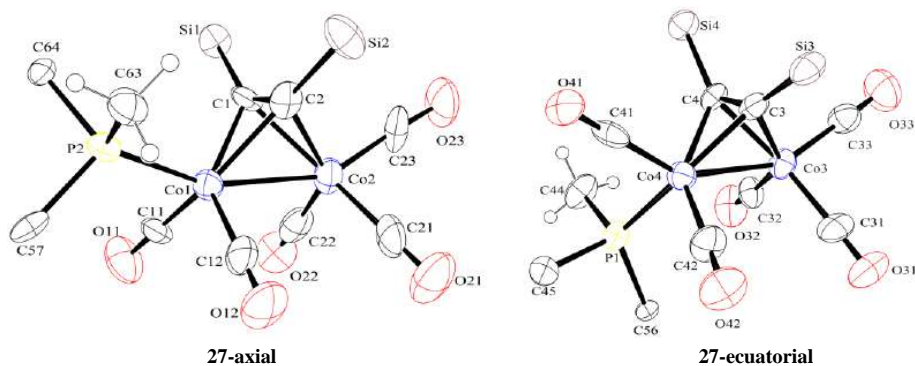
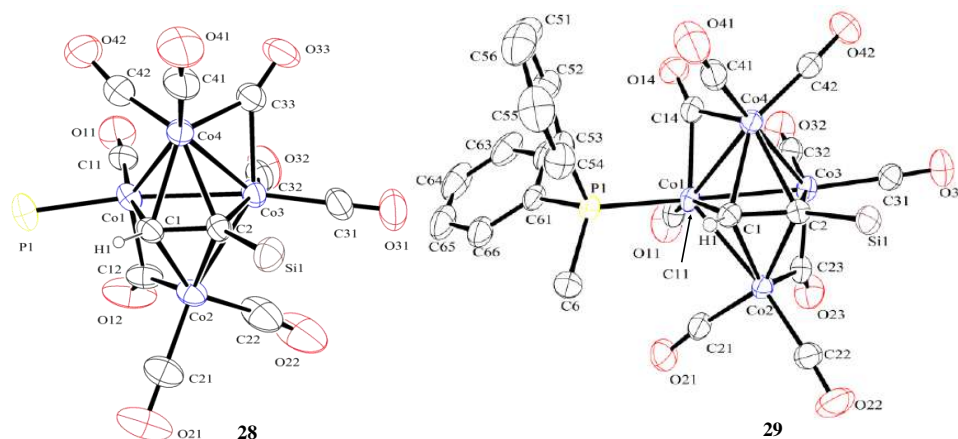


Figura A.28: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **27**. Los grupos CH_3 del $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ y los carbonos *orto*, *meta* y *para* de la PPh_2CH_3 son omitidos para mayor claridad.

**Tabla A.11:** Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del compuesto **27**.

Co(1)-Co(2)	2.485(2)	Co(2)-C(22)	1.799(15)
Co(4)-Co(3)	2.518(2)	Co(2)-C(23)	1.767(14)
Co(1)-P(2)	2.211(3)	Co(3)-C(31)	1.809(13)
Co(4)-P(1)	2.224(3)	Co(3)-C(32)	1.774(12)
Co(1)-C(1)	1.976(10)	Co(3)-C(33)	1.765(14)
Co(1)-C(2)	1.997(11)	Co(4)-C(42)	1.786(12)
Co(2)-C(1)	2.046(10)	Co(4)-C(41)	1.799(13)
Co(2)-C(2)	2.037(10)	C(4)-C(3)	1.353(12)
Co(3)-C(4)	2.003(9)	C(2)-C(1)	1.337(12)
Co(3)-C(3)	2.034(10)	P(2)-Co(1)-Co(2)	158.53(11)
Co(4)-C(3)	1.970(10)	P(1)-Co(4)-Co(3)	102.89(10)
Co(4)-C(4)	1.972(10)	C(4)-C(3)-Si(3)	148.4(8)
Co(1)-C(11)	1.772(12)	C(1)-C(2)-Si(2)	143.8(8)
Co(1)-C(12)	1.794(13)	C(3)-C(4)-Si(4)	134.4(8)
Co(2)-C(21)	1.806(14)	C(2)-C(1)-Si(1)	144.8(8)

**Figura A.29:** Estructuras por difracción de rayos X del compuesto **28** y **29**. En **28** se omiten los grupos CH₃ de la P(CH₃)₃ y del HC≡CSi(CH₃)₃ para mayor claridad. En **29** se omiten los hidrógenos de la PPh₂CH₃ y los grupos CH₃ del HC≡CSi(CH₃)₃ para mayor claridad.**Tabla A.12:** Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) de los compuestos **28** y **29**.

Compuesto 28		Compuesto 29	
Co(1)-Co(2)	2.4486(17)	Co(1)-Co(2)	2.4695(6)
Co(1)-Co(3)	2.6369(13)	Co(1)-Co(3)	2.5633(6)
Co(1)-Co(4)	2.4353(14)	Co(1)-Co(4)	2.4431(6)
Co(2)-Co(3)	2.4558(14)	Co(2)-Co(3)	2.4479(7)



Co(3)-Co(4)	2.4412(16)	Co(3)-Co(4)	2.4607(6)
Co(1)-P(1)	2.224(2)	Co(1)-P(1)	2.2334(10)
Co(1)-C(1)	1.967(8)	Co(1)-C(1)	1.981(3)
Co(2)-C(1)	2.028(9)	Co(2)-C(1)	2.079(4)
Co(2)-C(2)	2.123(7)	Co(2)-C(2)	2.051(3)
Co(3)-C(2)	2.005(7)	Co(3)-C(2)	2.020(3)
Co(4)-C(1)	2.065(8)	Co(4)-C(1)	2.025(4)
Co(4)-C(2)	2.086(7)	Co(4)-C(2)	2.105(3)
Co(1)-C(11)	1.748(11)	Co(1)-C(11)	1.780(4)
Co(1)-C(12)	2.006(10)	Co(1)-C(14)	1.937(4)
Co(2)-C(12)	1.837(10)	Co(2)-C(21)	1.750(4)
Co(2)-C(21)	1.760(10)	Co(2)-C(22)	1.786(4)
Co(2)-C(22)	1.728(12)	Co(2)-C(23)	1.894(4)
Co(3)-C(32)	1.783(11)	Co(3)-C(23)	1.946(4)
Co(3)-C(31)	1.818(10)	Co(3)-C(31)	1.821(4)
Co(3)-C(33)	2.066(10)	Co(3)-C(32)	1.788(4)
Co(4)-C(41)	1.780(11)	Co(4)-C(14)	1.900(4)
Co(4)-C(42)	1.728(12)	Co(4)-C(41)	1.796(4)
Co(1)-C(42)	2.398(11)	Co(4)-C(42)	1.762(4)
Co(4)-C(33)	1.841(9)	C(1)-C(2)	1.415(5)
C(1)-C(2)	1.385(10)	C(2)-C(1)-Si(1)	127.7(3)
C(2)-C(1)-Si(1)	128.9(6)		

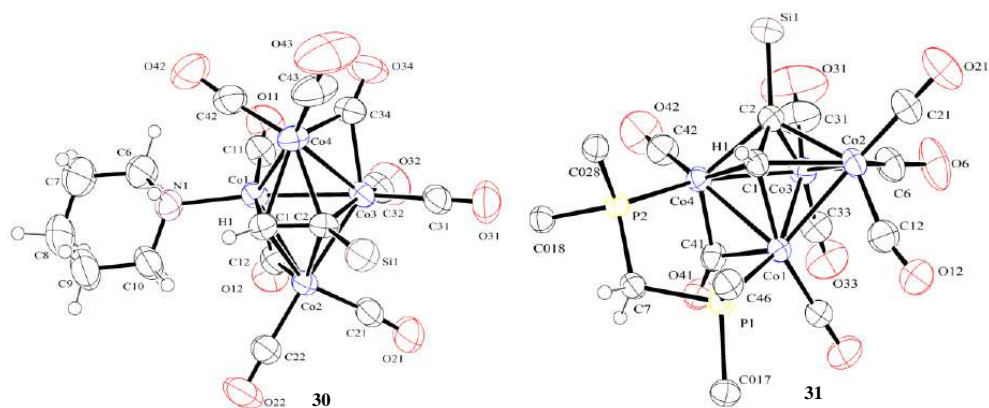
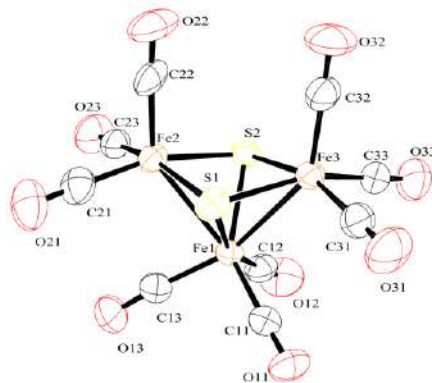


Figura A.30: Estructuras moleculares por difracción de rayos X de los compuestos **30** y **31**. Los grupos CH₃ del C≡Si(CH₃)₃ en ambos compuestos, y los carbonos *orto*, *meta* y *para* de los fenilos de **31** son omitidos para mayor claridad.

**Tabla A.13:** Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) de los compuestos **30** y **31**.

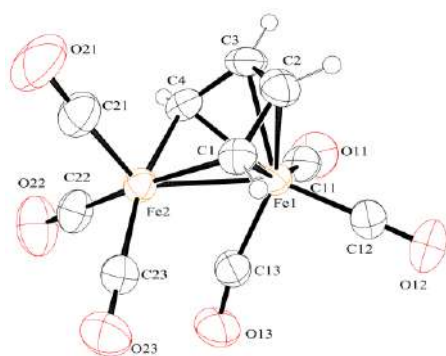
Compuesto 30		Compuesto 31	
Co(1)-Co(2)	2.4411(4)	Co(1)-Co(2)	2.4361(5)
Co(1)-Co(3)	2.5703(4)	Co(1)-Co(3)	2.5681(5)
Co(1)-Co(4)	2.4778(4)	Co(1)-Co(4)	2.4382(5)
Co(2)-Co(3)	2.4594(4)	Co(2)-Co(3)	2.4419(6)
Co(3)-Co(4)	2.4560(4)	Co(3)-Co(4)	2.4908(5)
Co(1)-N(1)	2.057(2)	Co(1)-P(1)	2.2236(7)
Co(1)-C(1)	1.983(2)	Co(4)-P(2)	2.1919(8)
Co(2)-C(1)	2.022(2)	Co(1)-C(1)	1.998(3)
Co(2)-C(2)	2.1191(19)	Co(2)-C(1)	2.068(3)
Co(3)-C(2)	2.027(2)	Co(2)-C(2)	2.094(3)
Co(4)-C(1)	2.083(2)	Co(4)-C(1)	2.002(3)
Co(4)-C(2)	2.0780(19)	Co(4)-C(2)	2.101(3)
Co(1)-C(11)	1.792(2)	Co(1)-C(11)	1.774(3)
Co(1)-C(12)	1.941(2)	Co(1)-C(41)	2.031(3)
Co(2)-C(12)	1.899(2)	Co(2)-C(21)	1.756(4)
Co(2)-C(21)	1.759(3)	Co(2)-C(6)	1.854(3)
Co(2)-C(22)	1.791(2)	Co(2)-C(12)	1.765(4)
Co(3)-C(32)	1.792(3)	Co(3)-C(6)	1.995(4)
Co(3)-C(31)	1.808(3)	Co(3)-C(31)	1.764(4)
Co(3)-C(34)	1.981(2)	Co(3)-C(33)	1.778(4)
Co(4)-C(42)	1.748(3)	Co(4)-C(41)	1.822(3)
Co(4)-C(43)	1.774(3)	Co(4)-C(42)	1.750(4)
Co(4)-C(34)	1.881(3)	C(1)-C(2)	1.414(4)
C(1)-C(2)	1.398(3)	C(2)-C(1)-Si(1)	128.2(2)
C(2)-C(1)-Si(1)	128.54(15)	P(1)-Co(1)-Co(4)-P(2)	0.81(3)



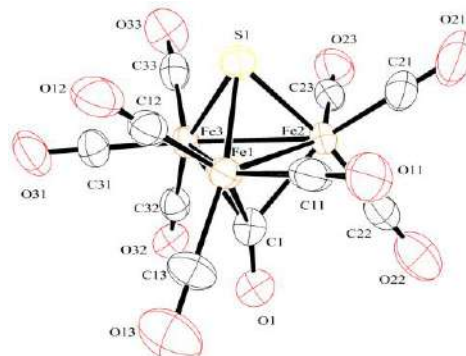
32

Figura A.31: Estructura del compuestos **32** por difracción de rayos X.Tabla A.14: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del compuesto **32**.

Fe(2)-Fe(1)	2.6034(10)	Fe(1)-S(2)	2.2429(15)
Fe(3)-Fe(1)	2.5805(10)	Fe(2)-S(1)	2.2399(18)
Fe(1)-C(11)	1.803(7)	Fe(2)-S(2)	2.2251(18)
Fe(1)-C(12)	1.794(7)	Fe(3)-S(1)	2.2385(18)
Fe(1)-C(13)	1.786(7)	Fe(3)-S(2)	2.2266(17)
Fe(2)-C(21)	1.800(7)	Fe(3)-S(2)-Fe(2)	98.62(7)
Fe(2)-C(22)	1.790(6)	Fe(3)-S(1)-Fe(2)	97.83(7)
Fe(2)-C(23)	1.825(7)	Fe(3)-S(1)-Fe(1)	70.18(5)
Fe(3)-C(31)	1.810(8)	Fe(2)-S(1)-Fe(1)	70.87(5)
Fe(3)-C(32)	1.795(6)	Fe(2)-S(2)-Fe(1)	71.28(5)
Fe(3)-C(33)	1.796(8)	Fe(3)-S(2)-Fe(1)	70.53(5)
Fe(1)-S(1)	2.2504(14)	Fe(3)-Fe(1)-Fe(2)	81.26(3)



33

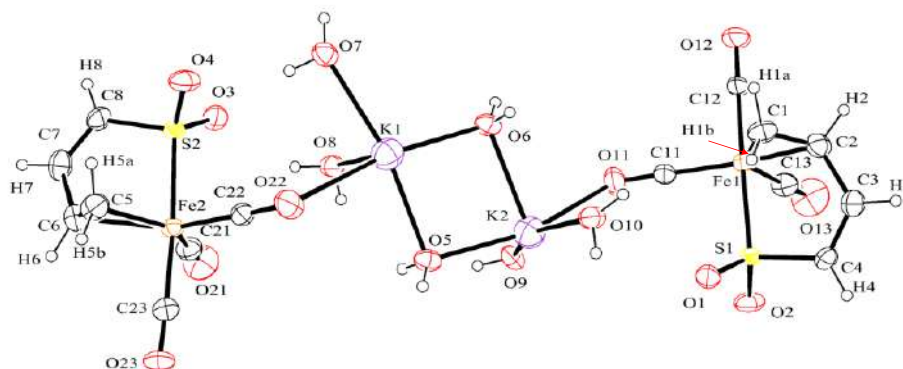


34

Figura A.32: Estructuras moleculares por difracción de rayos X de los compuestos **33** y **34**.

**Tabla A.15:** Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) de los compuestos **33** y **34**.

Compuesto 33		Compuesto 34	
Fe(1)-Fe(2)	2.5093(8)	Fe(2)-Fe(1)	2.6235(16)
Fe(1)-C(11)	1.790(5)	Fe(3)-Fe(1)	2.6050(16)
Fe(1)-C(12)	1.789(5)	Fe(2)-Fe(3)	2.5972(15)
Fe(1)-C(13)	1.787(5)	Fe(1)-C(11)	1.798(10)
Fe(2)-C(13)	2.516	Fe(1)-C(12)	1.819(9)
Fe(2)-C(21)	1.744(5)	Fe(1)-C(13)	1.790(11)
Fe(2)-C(22)	1.810(5)	Fe(2)-C(21)	1.817(9)
Fe(2)-C(23)	1.799(5)	Fe(2)-C(22)	1.806(10)
Fe(1)-C(1)	2.081(4)	Fe(2)-C(23)	1.794(10)
Fe(1)-C(4)	2.092(4)	Fe(3)-C(31)	1.788(9)
Fe(1)-C(3)	2.108(4)	Fe(2)-C(32)	1.808(10)
Fe(1)-C(2)	2.119(4)	Fe(3)-C(33)	1.828(10)
Fe(2)-C(4)	1.952(4)	Fe(1)-C(1)	2.030(9)
Fe(2)-C(1)	1.960(5)	Fe(2)-C(1)	2.101(8)
C(2)-C(1)	1.390(6)	Fe(3)-C(1)	2.081(8)
C(2)-C(3)	1.402(7)	Fe(1)-S(1)	2.206(2)
C(3)-C(4)	1.409(6)	Fe(2)-S(1)	2.204(2)
Fe(1)-C(13)-O(13)	168.8(4)	Fe(3)-S(1)	2.218(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.5(6)	C(1)-O(1)	1.182(10)

**Figura A.33:** Estructura por difracción de rayos X del compuesto **35**. Unidad asimétrica**Tabla A.16:** Distancias de enlace y ángulos seleccionados de la unidad asimétrica del compuesto **35**.

Fe(2)-S(2)	2.2103(15)	C(13)-Fe(1)	1.832(7)
Fe(1)-S(1)	2.2103(15)	C(21)-Fe(2)	1.801(7)



C(2)-C(1)	1.422(9)	C(22)-Fe(2)	1.768(6)
C(3)-C(2)	1.480(9)	C(23)-Fe(2)	1.804(7)
C(4)-C(3)	1.317(9)	K(1)-O(5)	2.476(5)
C(4)-S(1)	1.755(6)	K(1)-O(6)	2.390(5)
C(6)-C(5)	1.431(9)	K(1)-O(7)	2.533(5)
C(7)-C(6)	1.464(9)	K(1)-O(8)	2.423(5)
C(8)-C(7)	1.330(9)	K(1)-O(22)	2.742(6)
C(8)-S(2)	1.761(6)	K(1)-K(2)	3.661(3)
C(1)-Fe(1)	2.043(6)	K(2)-O(11)	2.569(6)
C(2)-Fe(1)	2.050(6)	K(2)-O(10)	2.438(5)
C(5)-Fe(2)	2.065(6)	K(2)-O(9)	2.370(5)
C(6)-Fe(2)	2.092(6)	K(2)-O(5)	2.405(5)
O(1)-S(1)	1.475(5)	K(1)-O(6)	2.390(5)
O(2)-S(1)	1.489(4)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	56.1(9)
O(3)-S(2)	1.481(5)	C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	6.2(9)
O(4)-S(2)	1.490(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	54.1(9)
C(11)-Fe(1)	1.765(6)	C(6)-C(7)-C(8)-S(2)	9.3(9)
C(12)-Fe(1)	1.782(6)		

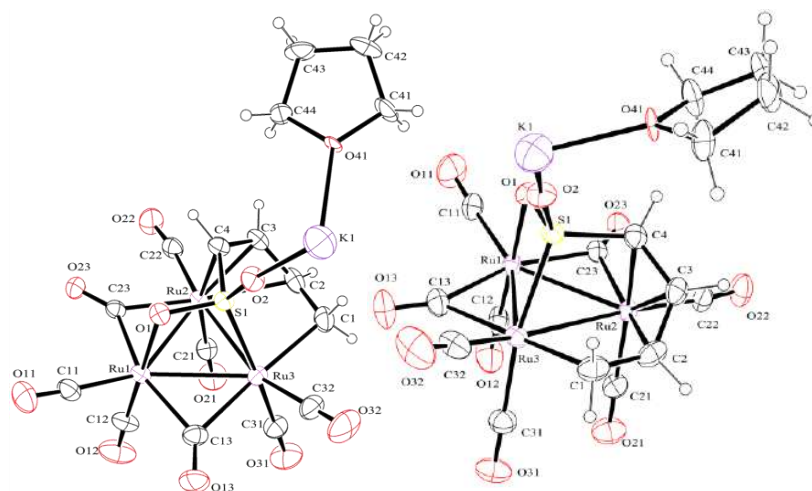


Figura A.34. Estructura por difracción de rayos X del compuesto **36**. Se muestran dos vistas de la unidad asimétrica.

Tabla A.17: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados) del compuesto **36**.

Ru(1)-Ru(2)	2.8062(6)	Ru(1)-C(23)	2.067(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.7689(6)	Ru(2)-C(21)	1.902(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.8841(6)	Ru(2)-C(22)	1.901(6)



Ru(3)-C(1)	2.174(6)	Ru(2)-C(23)	2.101(5)
Ru(2)-C(2)	2.404(6)	Ru(3)-C(13)	2.165(7)
Ru(2)-C(3)	2.166(5)	Ru(3)-C(31)	1.916(6)
Ru(2)-C(4)	2.234(5)	Ru(3)-C(32)	1.914(7)
Ru(3)-S(1)	2.2842(13)	C(2)-C(1)	1.452(10)
Ru(1)-O(1)	2.188(4)	C(3)-C(2)	1.405(9)
S(1)-O(1)	1.535(4)	C(3)-C(4)	1.434(8)
S(1)-O(2)	1.477(4)	O(41)-K(1)	2.273(6)
S(1)-C(4)	1.739(6)	O(2)-S(1)-O(1)	107.1(2)
S(1)-K(1)	3.699(2)	O(2)-S(1)-C(4)	109.6(2)
O(2)-K(1)	2.248(4)	O(2)-S(1)-Ru(3)	122.99(17)
Ru(1)-C(11)	1.893(6)	C(2)-C(3)-C(4)-S(1)	16.1(8)
Ru(1)-C(12)	1.839(6)	C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	-36.9(9)
Ru(1)-C(13)	2.110(6)	Ru(1)-Ru(3)-S(1)-O(2)	143.8(2)

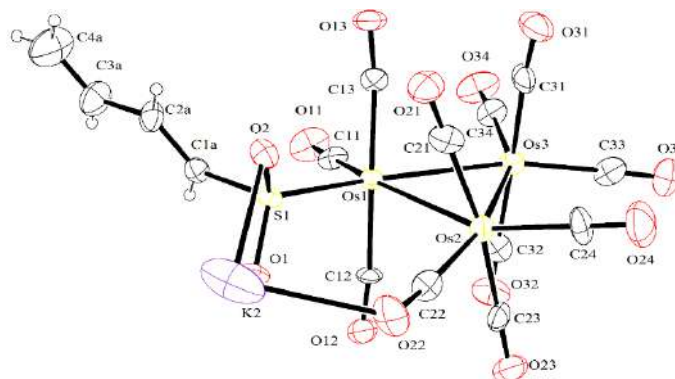


Figura A.35: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **38**. Se muestra un monómero.

Tabla A.18: Distancias (Å) y ángulos de enlace seleccionados (grados) del compuesto **38** mostrado en la figura

Os(1)-Os(2)	2.8774 (7)	C(1A)-C(2A)	1.33(2)
Os(1)-Os(3)	2.8558 (8)	C(2A)-C(3A)	1.47(2)
Os(2)-Os(3)	2.8914 (8)	C(3A)-C(4A)	1.29(3)
O(1)-S(1)	1.464 (9)	K(2)-S(1)	3.089(7)
O(2)-S(1)	1.488 (10)	K(2)-O(1)	2.396(11)
C(11)-Os(1)	1.863(15)	K(2)-O(2)	2.660 (12)
C(12)-Os(1)	1.905(15)	Os(1)-S(1)	2.331(4)
C(13)-Os(1)	1.944(17)	O(1)-S(1)-(O2)	108.3 (6)
C(21)-Os(2)	1.92(2)	C(22)-Os(2)-Os(1)-S(1)	166.19 (0.51)



C(22)-Os(2)	1.931(17)	C(21)-Os(2)-Os(1)-C(13)	24.99 (0.72),
C(23)-Os(2)	1.95(2)	C(23)-Os(2)-Os(3)-C(32)	17.77 (0.78)
C(24)-Os(2)	1.898(15)	C(21)-Os(2)-Os(3)-C(31)	26.07 (0.76)
C(31)-Os(3)	1.926(19)	C(24)-Os(2)-Os(3)-C(33)	17.56 (0.80)
C(32)-Os(3)	1.96(2)	C(11)-Os(1)-Os(3)-C(34)	17.38 (0.72)
C(33)-Os(3)	1.93(2)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-174.57 (2)
C(34)-Os(3)	1.923(16)		

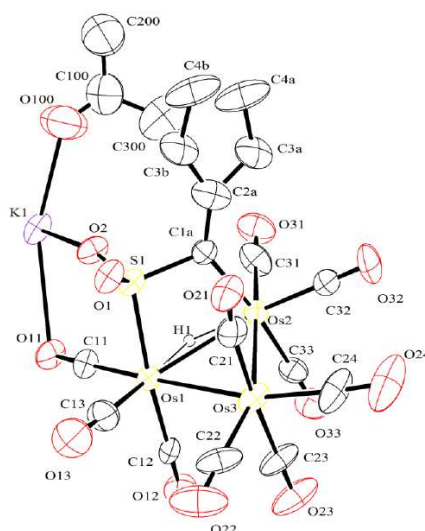


Figura A.36: Estructura por difracción de rayos X del compuesto **39**. Se muestra la unidad asimétrica.

Tabla A.19: Distancias de enlace (Å) y ángulos seleccionados (grados).

Os(1)-Os(3)	2.9003(8)	C(12)-Os(1)	1.963(17)
Os(1)-Os(2)	2.9317(7)	C(13)-Os(1)	1.869(15)
Os(2)-Os(3)	2.8801(8)	C(21)-Os(3)	1.974(18)
Os(1)-H(1)	1.9505,	C(22)-Os(3)	1.916(19)
Os(2)-H(1)	1.9518	C(23)-Os(3)	1.966(16)
Os(1)-S(1)	2.370(4)	C(24)-Os(3)	1.861(17)
O(2)-K(1)	2.739(8)	C(31)-Os(2)	1.890(18)
C(1A)-C(2A)	1.358(18)	C(32)-O(32)	1.133(15)
C(1A)-C(2B)	1.368(19)	C(32)-Os(2)	1.896(15)
C(1A)-S(1)	1.784(12)	C(33)-Os(2)	1.954(17)
C(1A)-Os(2)	2.112(13)	S(1)-C(1A)-Os(2)-Os(1) -	6.1(5).
C(11)-Os(1)	1.906(14)		



Table A.20: Crystallographic Data for Compounds 1-3.

Compound	1	1'	2	3
Empirical formula	C ₄₆ H ₃₉ Fe O ₃ Si ₂	C ₄₉ H ₄₆ Fe O ₃ Si ₂	C ₄₁ H ₃₂ O Si ₂	C ₅₄ H ₃₈ Fe ₃ O ₈ Si ₂
Formula weight	751.80	794.89	596.85	1038.57
Crystal size (mm)	0.20x0.160 x 0.075	0.12 x 0.10 x 0.07	0.12 x 0.08 x 0.03	0.12 x 0.10 x 0.05
Crystal System	monoclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic
Space group	P21/c	P -1	P212121	P -1
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ (deg)	a=10.8013(2), b=22.1432(5), c=17.0808(2) β=95.0290(10)	a=13.1131(4), b=13.5310(4), c=13.9102(5), α=72.265(2), β= 71.213(2), γ=78.0100(10).	a=11.3071(2), b=18.3617(3), c=31.9944(8)	a=12.0448(9), b=13.6141(11), c=15.7991(13), α=77.292(5), β=87.829(5), γ = 67.041(3)
Volume (Å ³)	4069.58(13)	2209.08(12)	6642.6(2)	2323.7(3)
Z	4	2	8	2
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.227	1.195	1.194	1.484
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	0.47	0.435	0.138	1.032
F(000)	1572	836	2512	1064
Temperature K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	8.35 to 55.81	5.88 to 55.18	5.86 to 54.20	5.86 to 54.98
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -25 ≤ k ≤ 29, -20 ≤ l ≤ 22	-16 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 12 -20 ≤ k ≤ 23 -41 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	52366	17288	24082	22075
Independent reflections	9656 (R _{int} = 0.0666)	9799 (R _{int} = 0.0514)	12723, (R _{int} = 0.0750)	10168 (R _{int} = 0.0722)
Observed reflections	5671 (F > 4σ(F))	4535 (F > 4σ(F))	6013 (F > 4σ(F))	4738 (F > 4σ(F))
R _{final} ; R _{all data}	0.0630; 0.1208	0.0625; 0.1652	0.0774; 0.1963	0.0778; 0.1949
R _{wfinal} ; R _{wall data}	0.1554; 0.1861	0.1193; 0.1504	0.0998; 0.1238	0.1247; 0.1571
GOOF	1.019	0.986	1.026	1.004
Max, min peaks(eÅ ⁻³).	0.799; -0.631	0.214; -0.211	0.195; -0.218	0.519; -0.394

*w⁻¹=σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.21: Crystallographic Data for Compounds **3'-8**.

Compound	3'	6	7	8
Empirical formula	C ₄₉ H ₃₃ Cl ₃ Fe ₃ O ₈ Si ₂	C ₁₈ H ₂₀ Fe ₃ O ₈ Si ₂	C ₁₇ H ₂₀ Fe ₂ O ₇ Si ₂	C ₂₁ H ₃₀ Fe ₂ O ₆ Si ₃
Formula weight	1079.83	588.07	504.21	574.42
Crystal size (mm)	0.1 x 0.075 x 0.025	0.2 x 0.1 x 0.03	0.17 x 0.15 x 0.05	0.25 x 0.15x 0.15
Crystal System	triclinic	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	Pnma	P-1	P21/n
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ (deg)	a=11.8866(2), b=13.4374(2), c=15.5025(3), α=76.5310(10), β=88.4250(10), γ=69.2150(10)	a=12.036(2), b=10.986(2), c=18.539(4)	a=7.9302(2), b=9.8956(3), c=15.6535(5), α=98.1120(1), β=92.8500(1), γ=109.0570(1)	a=10.5483(4), b=26.8857(14), c = 10.8337(5), β=116.028(4)
Volume (Å ³)	2247.17(7)	2451.5(8)	1143.41(6)	2760.8(2)
Z	2	4	2	4
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.596	1.593	1.464	1.382
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	1.243	1.888	1.406	1.212
F(000)	1096	1192	516	1192
Temperature K	173(2)	293(2)	293(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	6.58 to 55.04	4.04 to 54.90	7.20 to 55.16	4.18 to 54.94°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	-13 ≤ h ≤ 12, -25 ≤ k ≤ 34, -10 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	52897	16577	13234	16227
Independent reflections	10233 (R _{int} = 0.0353)	2928 (R _{int} = 0.0998)	5203 (R _{int} = 0.0417)	5627 (R _{int} = 0.0903)
Observed reflections	8573 (F > 4σ(F))	1797 (F > 4σ(F))	3417 (F > 4σ(F))	2872 (F > 4σ(F))
R _{final} ; R _{all} data	0.0614; 0.0735	0.0466; 0.0989	0.0440; 0.0861	0.0652; 0.1691
R _w final; R _w all data	0.1557; 0.1637	0.0838, 0.0961	0.0774; 0.0903	0.868, 0.1050
GOOF	1.032	1.033	1.014	1.023
Max, min peaks(eA ⁻³).	3.094; -1.071	0.506; -0.425	0.268, -0.216	0.596; -0.477

*w⁻¹=σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.22: Crystallographic Data for Compounds 9-13.

Compound	9	11	12	13
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₀ Fe ₃ O ₉	C ₂₂ H ₂₇ Fe ₃ N ₂ O ₁₁ Si	C ₅₀ H ₃₉ Fe ₃ N O ₉ P ₂ Si	C ₂₀ H ₁₄ Fe ₃ O ₉ SiS
Formula weight	501.78	691.10	1055.40	626.01
Crystal size (mm)	0.08 x 0.05 x 0.03	0.19 x 0.15 x 0.10	0.21 x 0.15 x 0.10	0.20 x 0.10 x 0.03
Crystal System	triclinic	monoclinic	monoclinic	Orthorhombic
Space group	P-1	P21/n	P21/n	P 21 21 21
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ (deg)	a=8.7043(2), b=8.7457(3), c=12.4762(5), α=92.664(2), β=105.264(2), γ=98.782(2)	a=12.8090(3); b=17.3308(5); c=14.8461(3); β=115.5050(1)	a=17.7734(3); b=16.0361(2), c=17.9187(2), β=108.6620(1)	a= 10.0296(2) b= 12.4748(2) c= 20.0085(4) α=β=γ=90
Volume (Å ³)	901.76(5)	2974.52(13)	4838.60(12)	2503.41(8)
Z	2	4	4	8
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.848	1.543	1.449	3.322
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	2.427	1.539	1.034	3.785
F(000)	500	1412	2160	2512
Temperature K	293(2)	173(2)	173(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	7.22 to 54.82	7.88 to 55.00	8.30 to 54.96	6.62 to 54.98
Index ranges	-11<=h<= 11, -11<=k<=11, -16<=l<=16	-16<=h<=16, -22<=k<=22, -18<=l<=19	-21 <= h <= 23, -20 <= k <= 19, -23 <= l <= 23	-13<=h<=10, -15<=k<=16, -22<=l<=25
Reflections collected	20715	43764	53085	20788
Independent reflections	4072 (R _{int} = 0.0612)	6756 (R _{int} = 0.0560)	10949 (R _{int} = 0.0290)	5690 (R _{int} = 0.0323)
Observed reflections	3130 (F>4σ(F))	4992 (F>4σ(F))	9327 (F>4σ(F))	4544 (F>4σ(F))
R _{final} ; R _{all} data	0.0388;0.0621	0.0547; 0.0827	0.0313; 0.0408	0.0266, 0.0403
R _w final; R _w all data	0.0915;0.1035	0.1251; 0.1377	0.0758; 0.0829 0.0746; 0.0814	0.0580, 0.0628
GOOF	0.911	1.073	1.075	1.020
Max, min peaks(eÅ ⁻³).	0.505; -0.361	1.008; -0.569	0.0479; -0.457	0.262, -0.262

*w⁻¹=σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3

Table A.23: Crystallographic Data for Compounds **14 syn-15b**.

Compound	14 syn	14 anti	15a	15b
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₄ Fe ₂ O ₆ SiS	C ₁₇ H ₁₄ Fe ₂ O ₆ SiS	C ₂₀ H ₉ Fe ₃ O ₉ F ₅ SiS	C ₂₀ H ₉ Fe ₃ O ₉ F ₅ SiS
Formula weight	486.13	486.13	715.97	715.97
Crystal size (mm)	0.10 x 0.08 x 0.05	0.10 x 0.10 x 0.05	0.40 x 0.25 x 0.15	0.13 x 0.13 x 0.05
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P-1	P 21/a	P 21/c
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ (deg)	a=9.4567(3) b=10.6886(4) c=11.1574(4) α=89.571(2) β=71.463(2), γ=89.330(2)	a=6.9268(4) b=9.3760(5) c=17.2227(9) α=74.234(4), β=87.426(3), γ=80.705(4)	a = 18.6656(3) b = 13.4263(3) c = 32.9746(8) β= 101.0750(10)	a = 10.9077(2) b = 13.4002(2) c = 18.6198(3) β= 96.1300(10)
Volume (Å ³)	1069.19(6)	1062.33(10)	8109.9(3)	2706.01(8)
Z	2	2	12	4
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.510	1.520	1.759	1.757
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	1.538	1.548	1.790	1.788
F(000)	492	492	4248	1416
Temperature K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	7.6 to 54.82	7.38 to 54.92	5.98 to 54.94	6.80 to 61.6
Index ranges	-12<=h<=11, -13<=k<=13, -11<=l<=14	-8<=h<=8, -12<=k<=12, -22<=l<=18	-17<=h<=24, -17<=k<=16, -41<=l<=42	-14<=h<=13, -16<=k<=17, -23<=l<=23
Reflections collected	11612	9800	45352	48668
Independent reflections	4713 [R(int) = 0.0239]	4670 [R(int) = 0.0276]	17493 [R(int) = 0.0679]	°6150 [R(int) = 0.0719]
Observed reflections	3690 (F>40(F))	4030 (F>40(F))	6820 (F>40(F))	3776 (F>40(F))
R _{final} ; R _{all data}	0.0392, 0.0545	0.0342, 0.0452	0.0678, 0.2107	0.0454, 0.0960
R _w _{final} ; R _w _{all data} *	0.0914, 0.0992	0.0766, 0.0824	0.1238, 0.1675	0.0919, 0.1077
GOOF	1.037	0.944	0.972	1.024
Max, min peaks(eÅ ⁻³).	0.291, -0.373	0.275, -0.347	0.786, 0.358	0.412, -0.340

*w⁻¹=σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.24: Crystallographic Data for Compounds 16-19.

Compound	16	17	18	19
Empirical formula	C ₁₇ H ₉ F ₅ Fe ₂ O ₆ SiS	C ₃₁ H ₂₅ Fe ₃ O ₁₁ Si P	C ₄₈ H ₄₀ Fe ₃ O ₁₃ P ₂ Si	C ₃₅ H ₅₄ Fe ₅ O ₁₃ P ₄ Si ₂
Formula weight	576.09	800.12	1082.38	1142.09
Crystal size (mm)	0.35 x 0.21 x 0.15	0.10 x 0.08 x 0.03	0.36 x 0.21 x 0.15	0.27 x 0.24 x 0.15
Crystal System	monoclinic	Triclinic	monoclinic	Triclinic
Space group	P 21/c	P-1	P 21	P-1
Unir cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ (deg)	a = 11.4225(7) b = 9.6029(4) c = 21.5683(14) β = 102.603(2)	a = 10.2307(2) b = 12.8806(3) c = 14.0375(5) α = 107.3360(10) β = 93.138(2) γ = 94.278(2)	a = 9.8922(2) b = 48.1940(9) c = 10.8205(2) β = 107.0960(1°)	a = 12.112(2) b = 13.953(3) c = 16.153(3) α = 85.82(3) β = 72.82(3) γ = 89.89(3)
Volume (Å ³)	2308.8(2)	1755.11(8)	4930.67(16)	2600.4(9)
Z	4	2	4	2
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.657	1.514	1.458	1.459
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	1.468	1.358	1.022	1.582
F(000)	1144	812	2216	1172
Temperature K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	7.2 to 55.06	6.18 to 54.86	6.04 to 54.78	6.24 to 54.98
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 11 -59 ≤ k ≤ 62 -13 ≤ l ≤ 12	-15 ≤ h ≤ 15 - 15 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	13481	22341	35121	16136
Independent reflections	5223 [R(int) = 0.0505]	7892 [R(int) = 0.0287]	17099 (R _{int} = 0.0827)	8423 (R _{int} = 0.0354)
Observed reflections	2828 (F > 4σ(F))	6208 (F > 4σ(F))	7267 (F > 4σ(F))	6541 (F > 4σ(F))
R _{final} ; R _{all} data	0.0491, 0.1227	0.0370, 0.0547	0.0772, 0.2270	0.0756, 0.1002
R _w final; R _w all data*	0.0867, 0.1093	0.0972	0.1519, 0.2114	0.1869, 0.2145
GOOF	0.942	1.058	0.942	1.033
Max, min peaks(eA ⁻³).	0.288, -0.304	0.413, -0.450	0.431, -0.354	1.113, -0.989

*w⁻¹ = σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.25: Crystallographic Data for Compounds 20a-23b.

Compound	20a	21	22b	23b
Empirical formula	C ₅₄ H ₇₄ B Fe ₃ O ₁₆ P ₃ Si	C ₈₀ H ₇₀ Fe ₆ O ₁₄ P ₄ Si ₂	C ₆₄ H ₅₆ Cl ₈ Fe ₃ O ₅ P ₄ Si	C ₆₃ H ₅₇ Cl ₁₀ Fe ₄ O ₇ P ₄ Si
Formula weight	1278.49	1770.52	1508.21	1655.96
Crystal size (mm)	0.3 x 0.21 x 0.13	0.15 x 0.10 x 0.05	0.15 x 0.08 x 0.03	0.18 x 0.10 x 0.08
Crystal System	Orthorhombic	monoclinic	Triclinic	monoclinic
Space group	P 21 21 21	P21/c	P-1	P21/n
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ(deg)	a = 22.292 b = 20.657 c = 28.011 α=β=γ=90	a = 17.0120(2) b = 17.4997(3) c = 27.2876(4) β = 102.7660(1)	a = 13.7396(4) b = 13.7401(4) c = 20.5514(4) α = 105.346(2) β = 100.254(2) γ = 109.7960(1)	a = 10.4032(2) b = 20.1038(5) c = 33.9934(5) β = 91.9860(10)
Volume (Å ³)	12898.7	7922.8(2)	3363.70(15)	7105.2(2)
Z	8	4	2	4
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.317	1.484	1.489	1.548
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	0.819	1.243	1.116	1.333
F(000)	5344	3624	1536	3356
Temperature K	293(2)	173(2)	173(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	2.94 to 24.98	6.08 to 54.98	7.86 to 55.08	6.08 to 54.98
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 23, -22 ≤ k ≤ 24, -33 ≤ l ≤ 27	22 ≤ h ≤ 22 -22 ≤ k ≤ 22 -35 ≤ l ≤ 35	-17 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 17 -26 ≤ l ≤ 26	-13 ≤ h ≤ 13 -25 ≤ k ≤ 26 -44 ≤ l ≤ 43
Reflections collected	52210	117740	75666	44690
Independent reflections	11066 [R(int) = 0.1059]	18085 (R _{int} = 0.0986)	15388 (R _{int} = 0.1018)	16139 (R _{int} = 0.1438)
Observed reflections	6933	11141	9109 (F > 4σ(F))	6642 (F > 4σ(F))
R _{final} ; R _{all} data	0.0636, 0.1174	0.0552, 0.1164	0.0599, 0.1247	0.069, 0.1996
R _w _{final} ; R _w _{all} data*	0.1249, 0.1483	0.1019, 0.1205	0.1113, 0.1324	0.1430, 0.1824
GOOF	1.057	0.993	1.009	0.897
Max, min peaks(eÅ ⁻³).	0.487, -0.319	0.469, -0.449	0.621, -0.567	0.486, -0.568

*w⁻¹ = σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.26: Crystallographic Data for Compounds 24a-29.

Compound	24a	27	28	29
Empirical formula	C ₈₂ H ₇₅ B Cl ₆ Fe O P ₄ Si	C ₂₆ H ₂₂ Co ₂ O ₅ P Si ₂	C ₁₇ H ₁₉ Co ₄ O ₉ P Si	C ₂₇ H ₂₃ Co ₄ O ₉ P Si
Formula weight	1507.75	619.45	662.10	786.23
Crystal size (mm)	0.21 x 0.16 x 0.10	0.20 x 0.10 x 0.10	0.10 x 0.08 x 0.03	0.10 x 0.10 x 0.08
Crystal System	triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P-1	P 21/c	P 21/a	P-1
Unir cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ, (deg)	a = 14.8583(2) b = 16.0182(2) c = 16.2686(2) α = 91.2860(10) β = 100.3150(1) γ = 90.3190(10)	a = 10.1530(3) b = 15.8725(4) c = 37.5911(12) β = 95.9580(10)	a = 14.8140(13) b = 10.6187(11) c = 16.566(2) β = 93.456(4)	a = 11.2152(2) b = 11.6883(2) c = 13.8621(4) α = 98.1900(10) β = 94.8620(10) γ = 118.534(2)
Volume (Å ³)	3808.26(8)	6025.2(3)	2601.2(5)	1555.55(6)
Z	2	8	4	2
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.315	1.366	1.691	1.679
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	0.553	1.265	2.654	2.234
F(000)	1564	2520	1320	788
Temperature K	173(2)	293(2)	293(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	8.68 to 55.00	6.92 to 55.14	6.24 to 55	3.02 to 55
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 20, -48 ≤ l ≤ 47	-18 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	72363	29337	13325	13965
Independent reflections	17317 (R _{int} = 0.0337)	12268 [R(int) = 0.1739]	5326 [R(int) = 0.1027]	6934 [R(int) = 0.0528]
Observed reflections	13885 (F > 4σ(F))	3617	1998	5172
R _{final} ; R _{all} data	0.0560, 0.0710	0.1001, 0.3403	0.0692, 0.2322	0.0462, 0.0691
R _w final; R _w all data*	0.1435, 0.1546	0.1593, 0.2303	0.1171, 0.1588	0.1123, 0.1293
GOOF	1.057	0.932	0.925	1.030
Max, min peaks(eA ⁻³).	1.921, -1.337	0.937, -0.471	0.395, -0.361	0.511, -0.529

*w⁻¹ = σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.27: Crystallographic Data for Compounds 30-33.

Compound	30	31	32	33
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₁ Co ₄ N ₉ O ₉ Si	C ₄₀ H ₃₂ Co ₄ O ₉ P ₂ Si	C ₉ Fe ₃ O ₉ S ₂	C ₁₀ H ₄ Fe ₂ O ₆
Formula weight	671.18	982.41	483.76	331.83
Crystal size (mm)	0.49 x 0.30 x 0.25	0.20 x 0.18 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.10	0.1 x 0.075 x 0.025
Crystal System	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P 21/c	P-1	P-1	C 2/c
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ, (deg)	a = 13.1607(2) b = 13.4333(2) c = 15.1757(3) β = 105.6070(10)	a = 10.8490(3) b = 11.1599(3) c = 17.8386(4) α = 87.111(2) β = 74.897(2) γ = 82.3530(10)	a = 9.1324(3) b = 9.4418(4) c = 10.2017(6) α = 96.673(2) β = 90.629(2) γ = 117.558(3)	a = 12.3279(5) b = 12.0411(5) c = 16.2471(7) β = 95.252(2)°
Volume (Å ³)	2584.02(8)	2066.36(9)	772.47(6)	2401.62(17)
Z	4	2	2	8
Density (calc.)(Mg/m ³)	1.725	1.579	2.080	1.835
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	2.615	1.737	3.089	2.429
F(000)	1344	992	472	1312
Temperature K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	6.34 to 55.04	8.78 to 54.98	5.92 to 54.90	4.74 to 54.92
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 15	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -11 ≤ l ≤ 13	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	22091	41521	7086	8358
Independent reflections	5886 [R(int) = 0.0430]	9242 [R(int) = 0.0473]	3468 [R(int) = 0.0629]	2682 [R(int) = 0.0693]
Observed reflections	4523	6861	1660	1675
R _{final} ; R _{all data}	0.0298, 0.0483	0.0403, 0.0657	0.0544, 0.1566	0.0466, 0.1033
R _w _{final} ; R _w _{all data} *	0.0627, 0.0687	0.0818, 0.0913	0.0878, 0.1123	0.1042, 0.1428
GOOF	1.019	1.045	0.937	0.922
Max, min peaks(eÅ ⁻³).	0.311, -0.280	0.438, -0.377	0.487, -0.498	0.512, -0.668

*w⁻¹ = σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.28: Crystallographic Data for Compounds 34-38.

Compound	34	35	36	38
Empirical formula	C ₁₀ Fe ₃ O ₁₀ S	C ₁₄ H ₂₂ Fe ₂ K ₂ O ₁₆ S ₂	C ₁₆ H ₁₃ K O ₁₁ Ru ₃ S	C ₆₂ H ₂₅ K ₄ N O ₅₂ Os ₁₂ S ₄
Formula weight	479.71	700.34	755.63	4182.87
Crystal size (mm)	0.30 x 0.20 x 0.10	0.10 x 0.08 x 0.05	0.15 x 0.1 x 0.075	0.12 x 0.07 x 0.07
Crystal System	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 21/n	P -1	P 21/c	P -1
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ, (deg)	a = 8.8958(3) b = 10.3667(3) c = 16.5837(5) β = 97.043(2)	a = 7.9553(4) b = 10.8008(5) c = 16.2413(8) α = 104.644(3) β = 98.459(3) γ = 91.797(3)	a = 9.0108(2) b = 17.4601(4) c = 14.8882(4) β = 101.3210(10)	a = 13.5320(4) b = 14.2187(4) c = 26.1541(7) α = 77.6070(10) β = 81.327(2) γ = 83.6950(10)
Volume (Å ³)	1517.81(8)	1332.06(11)	2296.78(10)	4843.1(2)
Z	4	2	4	2
Density (calc.)(Mg/m ³)	2.099	1.746	2.185	2.868
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	3.015	1.627	2.273	16.021
F(000)	936	712	1456	3744
Temperature K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
2θ range for collection (deg.)	4.64 to 57.44	7.88 to 55.22	7.48 to 54.94	6.44 to 54.90
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 21	-9 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 18, -29 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	7943	21779	31451	29707
Independent reflections	3338 [R(int) = 0.0508]	6036 [R(int) = 0.0616]	5219 [R(int) = 0.0406]	19097 [R(int) = 0.0407]
Observed reflections	2343	3731	4200	11737
R _{final} ; R _{all data}	0.0929, 0.1445	0.0771, 0.1338	0.0428, 0.0572	0.0541, 0.1092
R _{wfinal} ; R _{wall data} *	0.2316, 0.3251	0.2037, 0.2420	0.1153, 0.1251	0.1077, 0.1276
GOOF	1.268	1.024	1.004	1.024
Max, min peaks(eÅ ⁻³).	1.834, -1.828	1.161, -1.198	1.147, -1.620	1.183, -1.625

*w⁻¹ = σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3



Table A.29: Crystallographic Data for Compounds 39.

Compound	39
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₁ K O ₁₃ Os ₃ S
Formula weight	1065.02
Crystal size (mm)	0.13 x 0.05 x 0.03
Crystal System	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions a, b, c (Å); α, β, γ, (deg)	a = 7.5942(4) b = 13.3074(5) c = 25.7472(16) β = 91.753(2)
Volume (Å ³)	2600.8(2)
Z	4
Density (calc.)(Mg/m ³)	2.720
Absorption Coefficient (mm ⁻¹)	14.920
F(000)	1920
Temperature K	293(2)
2θ range for collection (deg.)	6.42 to 54.94
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 9, -16 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	15250
Independent reflections	5578 [R(int) = 0.0788]
Observed reflections	2971
R _{final} ; R _{all data}	0.0611, 0.1443
R _w _{final} ; R _w _{all data} *	0.0874, 0.1072
GOOF	1.016
Max, min peaks(eÅ ⁻³).	1.619, -1.232

*w⁻¹ = σ²Fo² + (01275P)², where P = (Fo² + 2Fc²)/3

**Bibliografía**

- 1.-D.F. Shriver, H. D. Kaez y R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, **1990**, páginas 1-9.
- 2.-E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker y W. R. Pretzers, *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 91-137.
- 3.-P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2443–2458.
- 4.-C. Femoni, M. C. Iapalucci, F. Kaswalder y G. Longoni, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1580–1604.
- 5.-A. B. J. Withey, G. Chen, T. L. Uyen-Nguyen y M. H. Stenzel, *Biomacromolecules*, **2009**, 10, 3215–3226.
- 6.-K. Schmidt, M. Jung, R. Keilitz, B. Schnurr y R. Gust, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 306, 6-16.
- 7.-A. Nieves, M. Medel, E. Hernández, E. Delgado, A. Martín, C. M. Casado y B. Alonso, *Organometallics*, **2010**, 29, 4291-4297.
- 8.-M. J. Lofthouse, E. Ditzel, A. J. Poole y D.J. Cole-Hamilton, *J. Cluster Sci.*, **2006**, 17, 27-45.
- 9.-T. Minato, Y. Izumi, K. Aika, A. Ishiguro, T. Nakajima y Y. Wakatsuki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9022-9028.
- 10.-S. Brait, S. Deabate, S. A. R. Knox y E. Sappa, *J. Clust. Sci.*, **2001**, 12, 139-173.
- 11.-I. Y. Guzman-Jimenez, J. W. van Hal y K. H. Whitmire, *Organometallics*, **2003**, 22, 1914-1922.
- 12.-F. J. Zuno-Cruz, A. L. Carrasco y M. J. Rosales-Hoz, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1110-1115.
- 13.-B. F.G. Johnson, J. Lewis, F.R.S., M. Monari, D. Braga y F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 377, C1-C4.
- 14.-M.I. Bruce, B.W. Skelton, A.H. White y N.N. Zaitseva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999** 1445-1454.
- 15.-J. Lewis, A.D. Massey, M. Monari, B.F.G. Johnson, D. Braga y F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 249-254.
- 16.-E. Sappa, O. Gambino, L. Milone y G. Cetini, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 39, 169-172.



- 17.-S. Ermer, R. Karpelus, S. Miura, E. Rosenberg, A. Tiripicchio y A. M. Manotti-Lanfredi, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *187*, 81-90.
- 18.-A. I. Yanovskii, Y. T. Struchkov, N. M. Astakhova y A. A. Koridze, *Organomet. Chem. USSR.*, **3**, **1990**, *3*, 359.
- 19.-D. Montauzon y R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *252*, C83-C85.
- 20.-J. A. Hriljac y D. F. Shriver, *Organometallics*, **1985**, *4*, 2225-2226.
- 21.-J. Suades y R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *312*, 335-341.
- 22.-M. I. Bruce, N. N. Zaitseva y B. W. Skelton., *Aust. J. Chem.*, **1998**, *51*, 433-435.
- 23.-R. W. Eveland, C. C. Raymond y D. F. Shriver, *Organometallics*, **1999**, *18*, 534-539.
- 24.-E. Delgado, B. Donnadieu, M. E. Garcia, S. Garcia, M. A. Ruiz y F. Zamora, *Organometallics*, **2002**, *21*, 780-782.
- 25.-J. Schneider, M. Nolte y C. Kruger. *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *403*, C4-C8.
- 26.-Ch. Jangala, E. Rosenberg, D. Skinner, S. Aime, L. Milone y E. Sappa, *Inorg. Chem.*, **1980** *19*, 1571-1575.
- 27.-E. Rosenberg, C. Barner-Thorsen, L. Milone, y S. Aime, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 231-233.
- 28.-G. Fredieri, A. Tiripicchio, C. Vignali, y E. Sappa, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *342*, C33-C37.
- 29.-E. Sappa., G. Fredieri, A. Tiripicchio y C. Vignali, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *378*, 109-114.
- 30.-L. J. Farrugia, y S. E. Rae, *Organometallics*, **1992**, *11*, 196-206.
- 31.-I. Torres-Sandoval, *Tesis Doctoral*, Agosto **2011**.
- 32.-V. González-López, *Tesis Doctoral*, Noviembre **2013**.
- 33.-E. Sappa, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *323*, 83-89.
- 34.-S. Aime, G. Gervasio, L. Milone, E. Sappa y M. Franchini-Angela, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *26*, 223-226.
- 35.-C. Barner-Thorsen, E. Rosenberg, G. Saatjian, A. Silvio, L. Milone y D. Osella, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 1592-1597.
- 36.-S. A. MacLaughlin, J. P. Johnson, N. J. Taylor, A. J. Carty y E. Sappa, *Organometallics*, **1983**, *2*, 352-355.



- 37.-K. Henrick, M. McPartin, A. J. Deeming, S. Hass y P. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 899-906.
- 38.-E. Boyar, A. J. Deeming y S. E. Kabir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 577-579.
- 39.-G. N. Mott y A. J. Carty, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2726-2736.
- 40.-A. A. Cherkas, L. H. Randall, N. J. Taylor, G. N. Mott, J. E. Yule, J. L. Guinamant y A. J. Carty, *Organometallics*, **1990**, 9, 1677-1685.
- 41.-Y. S. Wong, H. N. Park, P. C. Chieh y A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 309-310.
- 42.-G. Gervasio, D. Marabello, A. Sappa y A. Secco, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3755-3764.
- 43.-E Sappa, L. Milone y G. D. Andretti. *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 13, 67-72.
- 44.-A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, L. V. Rybin, V. S. Kaganovich y P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 31, 257-267.
- 45.-S. Aime, R. Gobetto, G. Nicola, D. Osella, L. Milone y E. Rosenberg, *Organometallics*, **1986**, 5, 1829-1833.
- 46.-J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand y W. Hubel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 292-301.
- 47.-D. Osella, R. Gobetto y P. Montangero, *Organometallics*, **1986**, 5, 1247-1253.
- 48.-G. Granozzi, E. Tondello, M. Casarin, S. Aime; D. Osella, *Organometallics*, **1983**, 2, 430-434.
- 49.-R. P. Dogde y V. Shomaker, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 3, 274-284.
- 50.-E. Sappa, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 573, 139-155.
- 51.-R. Giordano, E. Sappa, D. Cauzzi, G. Predieri y A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 511, 263-271.
- 53.-P. D. Harvey, W. P. Schaefer, H. B. Gray, F. R. Gilson y I. S. Butler, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 57-59.
- D. Osella, M. Botta, R. Gobetto, R. Amadelli y V. Carassiti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2519-2524.
- 54.-R. C. Pettersen y G. G. Gordon, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 34, 261-265.



- 55.-E. Sappa, L. Milone y G. D. Andretti, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, *13*, 67-72.
- 56.-H. J. Knölker, J. Heber y C. H. Mahler. *Synlett*, **1992**, *12*, 1002-1004.
- 57.-F. A. Cotton, D. I. Hunter y J. M. Troup, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 63-67.
- 58.-A. S. Estrada-Montaño, M. A. Leyva, R. Grande Aztatzi, A. Vela y M. J. Rosales-Hoz, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *751*, 420-429.
- 59.-P. Hrobarik, V. Hrobarikova, F. Meier, M. Repisky, S. Komorovsky y M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 5654-5659.
- 60.-A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 2509-2516.
- 61.-R. G. Pearson, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 41-49.
- 62.-F. Maseras, A. Lledós, E. Clot y O. Eisenstein, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 601-636.
- 63.-M. Tilset y V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6711-6717.
- 64.-C. J. Curtis, A. Miedaner, W. W. Ellis y D. L. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1918-1925.
- 65.-R. M. Bullock, *Catalysis without Precious Metals*, Wiley-VCH, **2010**, página 1.
- 66.-J. R. Shapley, G. F. Stuntz, M. R. Churchill, J. P. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 7428-7429.
- 67.-E. J. Moore, J. M. Sullivan y J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *108*, 2257-2263.
- 68.-M. Rebollar-Zepeda y A. Galano, *Int J. Quantum Chem.*, **2012**, *112*, 3449-3460.
- 69.-J. Ho y M. L. Cotte, *Theor. Chem. Acc.*, **2010**, *125*, 3-21.
- 70.-J. L. Stanley, Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, L. De Gioia y G. Zampella, *Organometallics*, **2008**, *27*, 119-125.
- 71.-E. J. Moore, J. M. Sullivan, y J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2257-2263.
- 72.-L. Dahlenburg y R. Hache, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *350*, 77-85.
- 73.-J. F. Coetzee y Gr. Padmanab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 5005-5010.
- 74.-C. Barner-Thorsen, K. I. Hardcastle, E. Rosenberg, J. Siegel, A. M. Manotti-Landfredi, A. Tiripicchio y M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 4306-4311.
- 75.-O. A. Gansow, D. A. Schexnayder y B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3406-3408.
- 76.-P. S. Braterman, D. W. Milone, D. W. Randall y E. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 1027-1031.



- 77.-O. A. Gansow, B. Y. Kimura, G. R. Dobson y R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 5922-5924.
- 78.-A. J. Carty, A. A. Cherkas, y L. H. Randall, *Polyhedron*, **1988**, 7, 1045-1042.
- 79.-A. J. Carty, *Pure and Appl. Chem.*, **1982**, 54, 113-130.
- 80.-D. Seyferth, J. B. Hoke y D.R. Wheeler, *J. Organomet. Chem*, **1988**, 341, 421-437.
- 81.-H. Shanan-Aitidi y K. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 961-963.
- 82.-D. Seyferth, J. B. Hoke, A. L. Rheingol, M. Cowie y A. D. Hunter, *Organometallics*, **1988**, 7, 2163-2172.
- 83.-A. Cabrera, E. Delgado, C. Pastor, M. A. Maestro y F. Zamora, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1521-1530.
- 84.-K. M. Hanif, S. E. Kabir, M. Abdul Mottalib, M. B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik y E. Rosenberg, *Polyhedron*, **2000**, 19 1073-1080.
- 85.-R. F. Lang, T. D. Ju, J. C. Bryan, G. J. Kubas y C. D. Hoff, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 348, 157-164.
- 86.-H. A. Patel, R. G. Fischer, A. J. Carty, D. V. Naik y G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 60, C49-C52.
- 87.-A. A. Cherkas, L. H. Randall, S. A. MacLaughlin, G. N. Mott, N. J. Taylor y A. J. Carty, *Organometallics*, **1988**, 7, 969-977.
- 88.-S. Aime, M. Botta, O. Gambino, R. Gobetto y D. Osella, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1277-1281.
- 89.-H. Adams, N. A. Bailey, G. W. Bentley y B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1831-1844.
- 90.-A. A. Cherkas, S. Doherty, M. Cleroux, G. Hogarth, L. H. Randall, S. M. Breckenridge, N. J. Taylor y A. J. Carty, *Organometallics*, **1992**, 11, 1701-1711.
- 91.-D. Kost, E. H. Carlson y M. Raban, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 656-657.
- 92.-L. D. Field, A. M. Magill, S. R. Pike, A. J. Turnbull, S. J. Dalgarno, P. Turner y A. C. Willis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2406-2414.
- 93.-T. Zheng, M. Li, H. Sun, K. Harms y X Li, *Polyhedron*, **2009**, 28, 3823-3827.
- 94.-W. K. Miller, J. D. Gilbertson, C. Leiva-Paredes, P. R. Bernatis, T. J. R. Weakley, D. K. Lyon y D. R. Tyler, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5453-5465.
- 95.-S. E. Treimer y D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 455, 19-28.



- 96.-C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313-348.
- 97.-E. Sappa, A. Tiripicchio y P. Braunstein, *Chem. Rev.*, **1983**, 83, 203-239.
- 98.-A. A. Koridze, *Russ. Chem. B. Int. Ed.*, **2000**, 49, 1135-1163.
- 99.-R.S. Dickson y G.R. Tailby, *Adv. Inorg. Chem*, **1974**, 12, 323-377.
- 100.-J. J. Bonnet y R. Mathieu, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1973-1976.
- 101.-K. Yang, S. G. Bott y M. G. Richmond, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 516, 65-80.
- 102.-X. Verdaguer, A. Moyano, M. A. Pericas, A. Riera, A. Angeles-Larena y J.-F. Piniella, *Organometallics*, **1999**, 18, 4275-4285.
- 103.-K. W. Muir, R. Rumin y F. Y. Pétilon, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 635, 110-118.
- 104.-A. J. M. Caffyn, M. J. Mays, G. Conole, M. McPartlin y H. R. Powell, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 436, 83-94.
- 105.-G. K. Windler, M.-X. Zhang, R. Zitterbart, P. F. Pagoria y K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 18, 6588-6603.
- 106.-V. Calvo-Perez, A. Vega C., P. Cortes y E. Spodine, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 33, 315-324.
- 107.-J.-C. Lee, Y.-C. Chang, Y.-J. Ho, K.-M. Chu, H.-L. Chen y F.-E. Hong, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2987-2996.
- 108.-F.-E. Hong, Y.-C. Chang, R.-E. Chang, S.-C. Chen y B.-T. Ko, *Organometallics*, **2002**, 21, 961-967.
- 109.-D. Osella, L. Milone, C. Nervi y M. Ravera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1473-1477.
- 110.-F.-E. Hong, Y.-L. Huang y H.-L. Chen, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3449-3460.
- 111.-U. Krüerke y W. Hübel, *Chem. Ber.*, **1961**, 2829-2856.
- 112.-D. Seyferth y D. L. White, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 32, 317-322.
- 113.-H. R. Allcock, R. A. Nissan, P. J. Harris y R. R. Whittle, *Organometallics*, **1984**, 3, 432-440.
- 114.-M. P. Coogan, L.-I. Ooi y D. S. Wilkins, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1861-1865.
- 115.-M.R. Tirpak, C. A. Hollingsworth y J. H. Wotiz, *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 687-690.
- 116.-L. Sai-Chia., W. R. Cullen, M. Franklin y A. R. Manning, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2521-2526.



- 117.-P. H. Bird, A. L. Fraser y D. N. Hall, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1923-1931.
- 118.-M. Arewgoda, B. H. Robison y J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1893-1903.
- 119.-R. G. Cunninghame, L. R. Hanton, S. D. Jensen, B. H. Robinson y Jim Simpson, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1470-1479.
- 120.-S. D. Jensen, B. H. Robinson y Jim Simpson, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1479-1485.
- 121.-U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson y W. E. Watts, *J. Chem. Soc. D.*, **1971**, 36
- 122.-V. Derdau, S. Laschat, I. Dix y P. G. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 3859-3864.
- 123.-M. F. D'Agostino, C. S. Frampton y M. J. McGlinchey, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2972-2984.
- 124.-J. A. Dunn y P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *419*, 383-389.
- 125.-C. Ferrer, J. Benet-Buchholz, A. Riera, X. Verdaguer, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 8340–8346.
- 126.-S. E. Gibson, A. Miyazaki, D. J. Hardick, M. J. Tozer, P. R. Haycock, A. J. P. White y K. A. C. Kaufmann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7099–7109
- 127.-A. R. Kennedy, W. J. Kerr, D. M. Lindsay, J. S. Scott y S. P. Watson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 4366–4372
- 128.-J. Castro, A. Moyano, M. A. Maestro, M. A. Pericás, A. Riera y J. Mahía, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1704-1712.
- 129.-D. Konya, F. Robert, Y. Gimbert y A. E. Greene, *Tetrahedron Letters*, **2004**, *45*, 6975–6978.
- 130.-D. R. Carbery, W. J. Kerr, D. M. Lindsay, J. S. Scott y S. P. Watson, *Tetrahedron Letters*, **2000**, *41*, 3235–3239.
- 131.-H. J. Park, B. Y. Lee, Y. K. Kang y Y. K. Chung, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3104-3107.
- 132.-J. Castro, A. Moyano, M. A. Pericas, A. Riera, A. Alvarez-Larena y J. F. Piniella, *J. Organomet Chem.*, **1999**, *585*, 53-58.
- 133.-F-E. Hong, Y-C. Chang, R-E. Chang, C.-C. Lin S.-L. Wang y F.-L. Liao, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *588*, 160-166.
- 134.-A. J. Edwards, S. R. Mack, M. J. Mays, C.Y. Mo, P. R. Raithby y M. A. Rennie, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *519*, 243-252.
- 135.-K. Yang, S. G. Bott y M. G. Richmond, *Organometallics*, **1994**, 3788-3799.



- 136.-K. Yang, S. G. Bott y M. G. Richmond, *Organometallics*, **1994**, 3767-3769.
- 137.-A. J. Edwards, A. Martin, M. J. Mays, P. R. Raithby y G. A. Solan, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 1416-1418.
- 138.-W. Hagens y H.J.T. Bos, J.F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1973**, 92, 762-774.
- 139.-J. F. Tilney-Bassett, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4784-4788.
- 140.-L. F. Dahl y D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2450-2452.
- 141.-K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1-66.
- 144.-J. E. Davies, B. F.G. Johnson, C. M. Martin, R. H. H. Pearson y Paul J. Dyson, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 550, 431-440.
- 143.-R. S. Dickson y G. R. Tailby, *Aust. J. Chem.*, **1970**, 23, 229-241.
- 144.-D. Osella, M. Ravera y C. Nervi, *Organometallics*, **1991**, 10, 3253-3259.
- 145.-A. Choualeb, P. Braunstein, J. Rosé, S-E. Bouaoud y R. Welter, *Organometallics*, **2003**, 22, 4405-4417.
- 146.-S. Aime, L. Milone y E. Sappa, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, 16, L7-L8.
- 147.-J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson y J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 626-634.
- 148.-J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis y T. W. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1245-1247.
- 149.-X. Verdaguer, A. Moyano, M. A. Pericás, A. Riera, A. Alvarez-Larena y J.-F. Piniella, *Organometallics*, **1999**, 18, 4275-4285.
- 150.-P. J. Dyson y J. Scott McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, OPA press, U. K. **2000**, página 45.
- 151.-M. A. Paz-Sandoval y I. I. Rangel-Salas, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1071-1106.
- 152.-A. Rajapakshe, N. E. Gruhn, A. M. Arif, D. L. Lichtenberger, R. Basta y R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14105-14116.
- 153.-R. D. Ernst, *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, 21, 285-325.
- 154.-R. D. Ernst, *Structure and Bonding*, **1984**, 57, 1-53.
- 155.-E. Melendez, A. M. Arif, A. L. Rheingold y R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8703-8704.
- 156.-R. D. Ernst, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1255-1291.
- 157.-R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 56-62.



- 158.-P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, 26, 125-164.
- 159.-A. P. Masters, J. F. Richardson y Ted S. Sorensen, *Can. J. Chem.*, **1990**, 68, 2221-2227.
- 160.-M.-H. Cheng, C.-Y. Cheng, S.-L. Wang, S.-M. Peng, y R.-S. Liu, *Organometallics*, **1990**, 9, 1853-1861.
- 161.-W. Trakarnpruk, A. M. Arif y R. D. Ernst, *Organometallics*, **1992**, 11, 1686-1692.
- 162.-J. R. Bleeker, S. T. Luaders y K. D. Robinson, *Organometallics*, **1994**, 13, 1592-1600.
- 163.-J.A. Gutierrez, M. E. Navarro-Clemente, M. A. Paz-Sandoval, A. M. Arif y R. D. Ernst *Organometallics*, **1999**, 18, 1068-1079.
- 164.-M. A. Paz-Sandoval, P. Juarez-Saavedra, N. Zuñiga-Villareal, M. J. Rosales-Hoz, R. D. Ernst y A. M. Arif, *Organometallics*, **1992**, 11, 2467-2475.
- 165.-J. R. Bleeker, A. M. Rohde y K. D. Robinson, *Organometallics*, **1994**, 13, 401-403.
- 166.-N. H. Tran-Huy, L. Ricard y F. Mathey, *Organometallics*, **1995**, 14, 4048-4050.
- 167.-W. D. Jones y R. M. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9851-9858.
- 168.-J. R. Bleeker, M. F. Ortwerth y A. M. Rohde, *Organometallics*, **1995**, 14, 2813-2826.
- 169.-J. R. Bleeker, E. S. Wise, M. Shokeen y N. P. Rath, *Organometallics*, **2005**, 24, 805-808.
- 170.-J. R. Bleeker, M. Shokeen, E. S. Wise y N. P. Rath, *Organometallics*, **2006**, 25, 2486-2500.
- 171.-R. L. Crumbie y D. D. Ridley, *Aust. J. Chem.*, **1981**, 34, 1017-1026.
- 172.-P. Gamero-Melo, M. Villanueva-García, J. Robles, R Contreras y M. A. Paz-Sandoval, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1379-1395.
- 173.-B. A. Paz-Michel, Tesis Doctoral, Octubre **2009**.
- 174.-P. Gamero-Melo, M. Cervantes-Vásquez, A. Ramirez-Monroy, M. E. Sanchez-Castro y M. A. Paz-Sandoval, *Organometallics*, **2004**, 23, 3290-3295.
- 175.-B. A. Paz-Michel, F. J. González-Bravo, L. S. Hernández-Muñoz y M. A. Paz-Sandoval, *Organometallics*, **2010**, 29, 3694-3708.
- 176.-J. Solís-Huitrón y M. A. Paz-Sandoval, Tesis de Licenciatura, Noviembre **2012**
- 177.-P. Gamero-Melo, P. A. Melo-Trejo, M. Cervantes-Vasquez, N. P. Mendizabal-Navarro, B. A. Paz-Michel, T. I. Villar-Masetto, M. A. Gonzalez-Fuentes y M. A. Paz-Sandoval, *Organometallics*, **2012**, 31, 170-190.



- 178.-B. A. Paz-Michel, F. J. González-Bravo, L. S. Hernández-Muñoz y M. A. Paz-Sandoval, *Organometallics*, **2010**, 29, 3709–3721.
- 179.-O. R. Reyes-López, Tesis Doctoral. Octubre **2011**.
- 180.-A. J. Bard, A. H. Cowley, J. K. Leland, G. J. N. Thomas, N. C. Norman, P. Jutzi, C. P. Morley y E. Schlüter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1303-1307.
- 181.-V. W. Hierber y J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1951**, 296, 91-103.
- 182.-S. Aime, L. Milone, E. Sappa, A. Tiripicchio y A. M. Manotti Lanfredi. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 1664-1670.
- 183.-S. Brait, G. Gervasio, D. Marabello y E. Sappa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 989-994.
- 184.-F. Bertolotti, G. Gervasio, D. Marabello, E. Sappa y A. Secco, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 2673-2678.
- 185.-G. Dettlaf y E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 108, 213-223.
- 186.-F. A. Cotton y J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 76, 1233-1234.
- 187.-E. Sappa, L. Milone y A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1843-1847.
- 188.-A. Rahaman, S. Ghosh, D. G. Unwin, S. Basak-Modi, K. B. Holt, S. E. Kabir, E. Nordlander, M. G. Richmond y G. Hogarth, *Organometallics*, **2014**, 33, 1356-1366.
- 189.-L. Kruczynski y J. Takasts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 932-934.
- 190.-K. J. Karel, T. A. Bright y M. Bookhart, *Organometallics*, **1982**, 1, 419-430.
- 191.-B. Das, K. L. Sebastian y A. G. Samuelson, *J. Mol. Struct.-THEOCHEM*, **2004**, 712, 21-32.
- 192.-J. J. Turner, F.-W. Grevels, S. M. Howdle, J. Jacke, M. T. Haward y W. E. Klotzbücher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8347-8353.
- 193.-J. E. Mahler y R. Pettit., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3955-3955.
- 194.-J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4.^a edición, Oxford press, **1993**, página A32.
- 195.-H. O. Kalinowski, S. Berger y S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1988, página 500.
- 196.-R. D. Adams y W. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 573, 14-21.
- 197.-M. R. Churchill y B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 878-884.
- 198.-J.N. Nicholls y M.D. Vargas, *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 289-293.



- 199.-J. I. de la Cruz Cruz. Resultados no publicados.
- 200.-G. M. Sheldrick. *Acta Cryst. A*, **2008**, *64*, 112-122.
- 201.-W. Kohn y L. J. Sham. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- 202.-A. M. Koster, P. Calaminici, M. E. Casida; V. D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G. U. Gamboa, G. Geudtner, A. Goursot; T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. del Campo; S. Patchkovskii, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuñiga y D. R. Salahub, Programa de Mon2K. México D. F., México **2011**.
- 203.-J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865-3868
- 204.-B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly y J. R. Sabin. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 3396-3402.
- 205.-J. P. Perdew and K. Schmidt in *Density Functional Theory and its Applications to Materials*, V. V. Doren and C. V. Alsenoy Eds. AIP: Melville, NY, **2001**.
- 206.-N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm y E. Wimmer. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.*, **1992**, *70*, 560-571.
- 207.-B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly y J. R. Sabin. *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 3396-3402.
- 208.-A. M. Koster, J. M. del Campo, F. Janetzko y B. Zuñiga-Gutierrez. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114106/1-114106/8.
- 209.-F. Weigend y R. Ahlrichs. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297-3305.
- 210.-C. Adamo y V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158-6170.
- 211.-A. Klamt y G. Schurmann. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1993**, *2*, 799-805.
- 212.-S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen y F. Neese. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 2235-2245.
- 213.- F. Neese. *J. Phys. Chem. Wiley Interdiscip. Rev.- Comput. Mol. Sci.*, **2012**, *2*, 73-78.