



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**Estudio de la reactividad de cúmulos del
tipo $[Ru_3(CO)_{10}(L-L)]$ (L-L = dppee, dppm)
con ligantes que contienen N y E (E = S o
Se)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN QUÍMICA

PRESENTA:

L. en Q. ALFONSO CRUZ ACOSTA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. FRANCISCO JAVIER ZUNO CRUZ

DRA. GLORIA SÁNCHEZ CABRERA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Applied Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 15 de enero de 2019

Número de control: ICBI-D/032/2019
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al Q. Alfonso Cruz Acosta, alumno de la Maestría en Química con número de cuenta 203368, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio de la reactividad de cúmulos del tipo $[Ru_3(CO)_{10}(L-L)]$ (L-L=dppee, dppm) con ligantes que contienen N y E (E = S o Se)", en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Noé Zúñiga Villarreal
SECRETARIO	Dra. Gloria Sánchez Cabrera
VOCAL	Dr. Francisco Javier Zuno Cruz
SUPLENTE	Dr. Simplicio González Montiel

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.


 "Amor, Orden y Progreso"
 Dr. Óscar Rosendo Sotelo Castillo
 Director del ICBI

ORSC/BMM



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 Mexico C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231
 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del Dr. Francisco Javier Zuno Cruz y la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y en el laboratorio 3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Noé Zúñiga Villarreal con el apoyo de una beca de movilidad nacional otorgada por CONACyT

Con apoyo financiero de los siguientes proyectos:

1. *PAI-UAEH-2015-3313. Estudio de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.*
2. *PAI-UAEH-2015-3289. Estudio de compuestos macromoleculares derivados de polietilenos y poliamidas con metales anclados y su potencial aplicación catalítica.*
3. *Red Temática de Colaboración Académica (PRODEP-2015): "Química Organometálica y Catálisis.*
4. *Proyecto CONACyT de Cátedras 2016, No. 222.*

Y con la beca de maestría de CONACyT, número de becario 623143

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes eventos académicos de química:

“Encuentro de Química Inorgánica 2017 con el trabajo titulado “Estudio de la reactividad de cúmulos de tipo $[Ru_3(CO)_10(L-L)]$ ($L-L = dppee; dppm$) con ligantes donadores que contienen S y N.” Cruz Acosta, Alfonso; Sánchez Cabrera, Gloria; Alvarado Rodríguez, José Guadalupe; Martínez Macías, Claudia; López Jiménez, Jorge Albino; Zuno Cruz, Francisco Javier. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora. Del 5 al 8 de septiembre de 2017.

“Simposio Interno del Instituto de Química 2018 con el trabajo titulado Síntesis de derivados 2-piridilselenolato y reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio-difosfina, $[Ru_3(CO)_10(L-L)]$, frente a ligantes que contienen Se y N”. Alfonso Cruz Acosta, Gloria Sánchez Cabrera, Francisco Javier, Zuno Cruz, Noé Zúñiga Villarreal. Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México, del 13 al 15 de junio de 2018.

53º Congreso Mexicano de Química 2018 con el trabajo titulado Estudio de la reactividad de ligantes donadores que contienen Se y N con derivados de cúmulos trinucleares de rutenio-difosfinas”. Alfonso Cruz-Acosta, Noé Zúñiga Villarreal, Gloria Sánchez-Cabrera, Francisco Javier Zuno-Cruz. Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México, del 2 al 5 de octubre.

4a. Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental 2018 con el trabajo titulado Caracterización de compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro y bis(piridin-2-ilseleanil)metano sustituidos mediante RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{77}Se\{^1H\}$ ” Cruz Acosta, Alfonso; Sánchez Cabrera, Gloria; Zuno Cruz, Francisco Javier. Centro de negocios de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, Hidalgo, del 6 al 8 de septiembre.

Agradecimientos

Le doy gracias a mis padres Delfina e Idelfonso por apoyarme incondicionalmente en todo momento, por darme la oportunidad de tener una excelente educación, por los valores que me han inculcado, por ser un ejemplo de vida a seguir y sobre todo por enseñarme a no darme por vencido.

A mis hermanos Víctor, Cesar y Cristy, mis sobrinos Dany, Estrella y Max y mi cuñada Diana por ser parte importante de mi vida; por su apoyo incondicional y por todos los momentos que pasamos juntos en familia.

A todos mis amigas Alexia, Yoss y Nuly por estar en los buenos y malos momentos durante estos años, por la confianza que en mi depositaron; gracias a mi amiga Luli por ser parte importante en mi vida, por enseñarme a ver siempre el lado bueno de las cosas, por su apoyo incondicional y por estar presente siempre.

Les agradezco a mis compañeros y amigos del laboratorio 4: Abril, Caviedes, Dany, Erik, Emmanuel, Manuel, Miguel, Mariana y los demás que casi no van por los buenos momentos y por hacer más ameno el trabajo en el laboratorio. A Abril, mi amiga y compañera de la maestría por aguantarme todo el día, todos los días en clases y el laboratorio.

A mis directores de tesis el Dr. Francisco Javier Zuno y la Dra. Gloria Sánchez por haberme aceptado en su grupo de trabajo, por ser parte importante en mi formación, por su apoyo y por los conocimientos que me transmitieron.

Al Dr. Noé Zúñiga por la confianza, por aceptar que formara parte de su grupo de trabajo durante la estancia en el I.Q. de la UNAM, por sus aportaciones a este trabajo y por la dedicación y tiempo que me ha brindado.

Al Dr. Simplicio González por su todo su apoyo y sus aportaciones en este trabajo.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 3C del I.Q. Josué, David, Edgar y Gaby por todo su apoyo durante la estancia y por recibirme con los brazos abiertos, en especial a Josué por la paciencia, apoyo y dedicación.

A mis roomies en la CDMX por hacer amena la estancia fuera de casa, los buenos momentos, su apoyo y su amistad brindada en poco tiempo.

A todas esas personas que he conocido durante estos años, de las que seguramente eh aprendido algo bueno, les doy las gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	I
ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	VI
RESUMEN.....	X
ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.....	XII
CAPÍTULO 1.....	1
Capítulo 1: Antecedentes.....	2
1.1 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfinas.....	2
1.2. Métodos de síntesis de cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$	3
1.2.1. Activación química con $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ de cúmulos metálicos $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M}=\text{Ru}$, Os).....	4
1.2.2. Reacción catalítica con el di anión de benzofenona del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	4
1.3. Aspectos importantes de los compuestos organoselenados.....	5
1.3.1. Ligantes 2,2'-dipiridildiselenuro.....	5
1.3.1.1. Oxidación del piridin-2-selenoles.....	5
1.3.1.2. Reacción entre Se^{2-} y 2-bromopiridina.....	6
1.3.1.3. Inserción de selenio a 2-piridillitio.....	6
1.3.1.4. Inserción de calcógeno a haluros de 2-piridilmagnesio.....	7
1.3.1.5. Información estructural de los ligantes 2,2-dipiridildiselenuro.....	7
1.3.2 Ligantes bis(2-piridilseleno)metano.....	7
1.3.3. Ligantes piridin-2-selenol.....	8
1.3.4 RMN de $^{77}\text{Se}\{\text{}^1\text{H}\}$ de ligantes 2,2'-dipiridildiseneuro sustituidos y sus derivados.....	10
1.3.5. Coordinación de ligantes piridin-2-calcogenuro.....	11
1.4. Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y mercaptopiridinas.....	12
1.5. Termólisis de cúmulos tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$	13
1.6. Hidrogenación térmica de cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$. ($\text{L-L} = \text{dppm}$ y dppee) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-S-Spy})(\mu\text{-dppee})]$	14
1.7. Formación de calcogenuros en cúmulos trinucleares de rutenio.....	16
1.8. Cambios de nuclearidad en el cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	17
1.9. Síntesis de complejos mononucleares $[\text{M}\{\text{SeC}_5\text{H}_3(\text{R})\text{N}\}_2(\text{L})_2]$ de metales de transición del grupo 8 con ligantes 2-mercaptopiridina y derivados.....	18

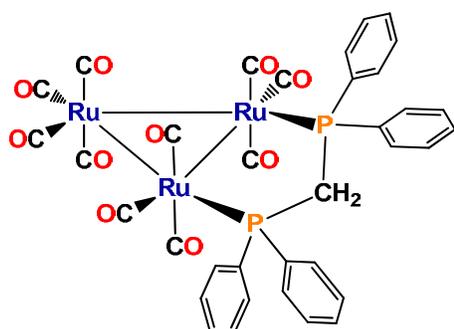
1.10. Síntesis de complejos mononucleares $[M\{SeC_5H_3(R)N\}_2(L)_2]$ de metales de transición del grupo 8 con ligantes 2,2-dipiridilselenolato y derivados.	19
CAPÍTULO 2.....	21
Capítulo 2: Estudio de la reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ con los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina y 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina.	22
2.1. Introducción.	22
2.2. Objetivo general.....	22
2.2.1. Objetivos específicos.....	22
2.3. Síntesis de los cúmulos carbonílicos $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ (C1) y $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppee)]$ (C2).....	23
2.4. Reactividad del cúmulo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ (C1) con los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina (HSp _y CH ₃ , L1) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (HSp _y CF ₃ , L2).....	23
2.4.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-HRu^1-Ru^2)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2N, C-NC_5H_3(CH_3)Ru^{5,4}-Ru^{4,5}\}(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^1-Ru^2)(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^4-Ru^5)]$ (3a, 3a') y $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-HRu^1-Ru^2)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2N, C-NC_5H_3(CF_3)Ru^{5,4}-Ru^{4,5}\}(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^1-Ru^2)(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^4-Ru^5)]$ (3b, 3b').	26
2.4.2. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ³¹ P{ ¹ H} del compuesto $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-HRu^1-Ru^2)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2N, C-NC_5H_3(CH_3)Ru^5-Ru^4\}(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^1-Ru^2)(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^4-Ru^5)]$ (3a) y $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-HRu^1-Ru^2)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2N, C-NC_5H_3(CH_3)Ru^4-Ru^5\}(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^1-Ru^2)(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^4-Ru^5)]$ (3a').	27
2.4.3. Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-HRu^1-Ru^2)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2N, C-NC_5H_3(CH_3)Ru^5-Ru^4\}(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^1-Ru^2)(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^4-Ru^5)]$ (3a).	35
2.4.4. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ³¹ P{ ¹ H} de los compuestos $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-HRu^1-Ru^2)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2N, C-NC_5H_3(CF_3)Ru^5-Ru^4\}(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^1-Ru^2)(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^4-Ru^5)]$ (3b) y $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-HRu^1-Ru^2)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2N, C-NC_5H_3(CF_3)Ru^4-Ru^5\}(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^1-Ru^2)(\mu-\kappa^2P_2-dppmRu^4-Ru^5)]$ (3b').	39
2.4.5. Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-H)(\mu_5-S)\{\mu-NC_5H_3(CF_3)\}(\mu-dppm)_2]$ (3b).	47
2.4.6. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[Ru_3(CO)_7(\mu_3-S)(\mu_3-CO)(\mu-\kappa^2P_2-dppm)]$ (4).	51
2.4.7. Espectroscopía de RMN de ¹ H, ³¹ P{ ¹ H} y ¹³ C{ ¹ H} del compuesto $[Ru_3(CO)_7(\mu_3-S)(\mu_3-CO)(\mu-dppee)]$ (4).....	51
2.4.8. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu_3-\kappa^3-P_2, C-P(C_6H_5)CH_2P(C_6H_5)(C_6H_4))]$ (5).....	54
2.4.9. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ³¹ P{ ¹ H} del compuesto $[Ru_3(CO)_9(\mu_3-\kappa^3-P_2, C-P(C_6H_5)CH_2P(C_6H_5)(C_6H_4))]$ (5).	55

2.4.10. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2(\mu_3-S)(\mu-\kappa^2P_2-dppm)]$ (6).....	57
2.4.11. Espectroscopía de RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$ del compuesto $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2(\mu_3-S)(\mu-\kappa^2P_2-dppm)]$ (6).....	57
2.5. Conclusiones.....	59
2.6. Parte experimental	61
CAPITULO 3.....	65
Capítulo 3: Síntesis de compuestos derivados de 2-selenopiridinas sustituidos.	66
3.1. Introducción.....	66
3.2. Objetivo general.....	66
3.2.1. Objetivos específicos.....	66
3.3. Síntesis de los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL4), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL5), 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL6), bis(piridin-2-ilseleanil)metano (DML3), Bis(4-metilpiridin-2-ilselanil)metano (DML4), Bis(5-metilpiridin-2-ilselanil)metano (DML5) y Bis(6-metilpiridin-2-ilselanil)metano (DML6).	67
3.3.1. caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos DL3, DL4, DL5, DL6.	68
3.3.2. Espectroscopía de RMN de 1H , $^{77}Se\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto DL3. .	69
3.3.3. Espectroscopía de RMN de 1H , $^{77}Se\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto DL4.	72
3.3.4. Estudio por difracción de rayos X del compuesto DL4.	75
3.3.5. Espectroscopía de RMN de 1H , $^{77}Se\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto DL5. .	77
3.3.6. Estudio por difracción de rayos X del compuesto DL5	79
3.3.7. Espectroscopía de RMN de 1H , $^{77}Se\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto DL6. .	80
3.3.8. Espectroscopía de RMN de 1H , $^{77}Se\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto DML3.	83
3.3.9. Espectroscopía de RMN de 1H , $^{77}Se\{^1H\}$ y $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto DML5.	85
3.3.10. Estudio por difracción de rayos X del compuesto DML5	89
3.4. Reducción de los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL4), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL5), 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL6).	90
3.5. Reacción de protonación de las sales piridin-2-selenolato de sodio (LNa3) y 5-metil-piridin-2-selenolato de sodio (LNa5)	92
3.5.1. Caracterización y datos importantes del compuesto piridina-2(1H)selenona (L^b3).	93
3.6. Conclusiones.....	96

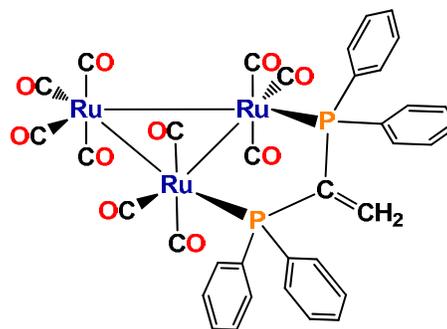
3.7. Parte experimental.....	97
CAPÍTULO 4.....	101
Capítulo 4: Estudio de la reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ con ligantes donadores de selenio y nitrógeno.	102
4.1. Introducción.	102
4.2. Objetivo general.....	102
4.2.1. Objetivos específicos.....	102
4.3. Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (C1) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (C2) con el piridil-2-selenolato de sodio (LNa3)	103
4.3.1. Caracterización por espectroscopía de IR, RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (C1) con el piridil-2-selenolato de sodio (LNa3).....	104
4.3.2. Caracterización por espectroscopía de IR, RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (C2) con el piridil-2-selenolato de sodio (LNa3).....	107
4.3.3. Espectroscopía de infrarrojo del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7).....	111
4.3.4. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7).....	111
4.3.5. Estudio por difracción de rayos X del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7)... ..	116
4.4. Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (C1) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (C2) con el ligante (DL3).	117
4.5. Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (C1) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (C2) con el ligante (DL3) bajo condiciones de hidrogenación térmica.	119
4.6. Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (C1) con piridin-2(1H)-selenona (pyH-2-Se) ($\text{L}^{\text{b}3}$).....	121
4.7.1. Espectroscopía de infrarrojo del complejo $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (7').	122
4.7.2. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (7').	123
4.7.3. Estudio por difracción de rayos X del complejo $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (7').	126
4.7.4. Espectroscopía de infrarrojo del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ (13).	128
4.7.5. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ (13).	129
4.8. Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (C1) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (C2) con el ligante 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (L7).....	133
4.8.1. Espectroscopía de infrarrojo de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (14a) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppee})]$ (14b).....	134

4.8.2. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (14a).....	135
4.8.3. Estudio por difracción de rayos X del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (14a).	138
4.8.4. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (14b).	138
4.8.5. Estudio por difracción de rayos X del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (14b).	140
4.9. Conclusiones.	144
4.10. Parte experimental	145
BIBLIOGRAFÍA.....	150
APÉNDICE.....	154

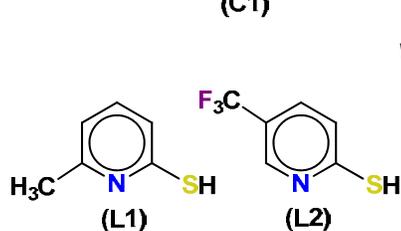
ÍNDICE DE COMPUESTOS



(C1)

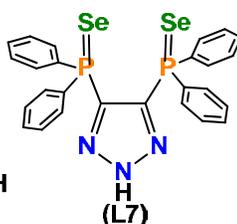


(C2)

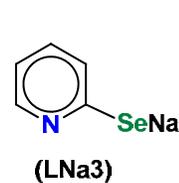


(L1)

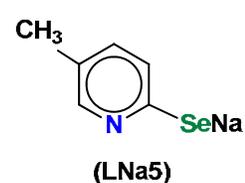
(L2)



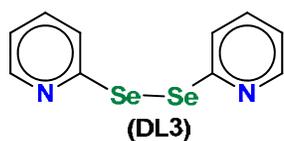
(L7)



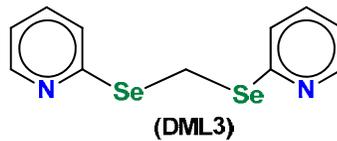
(LNa3)



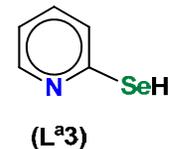
(LNa5)



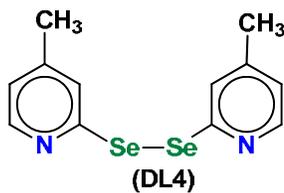
(DL3)



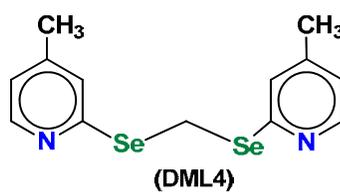
(DML3)



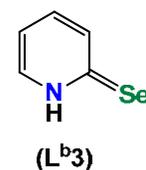
(L^a3)



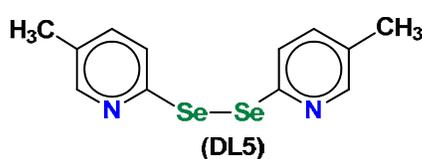
(DL4)



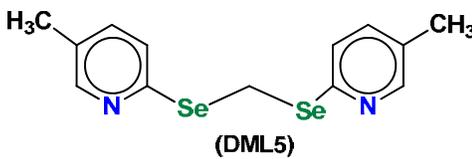
(DML4)



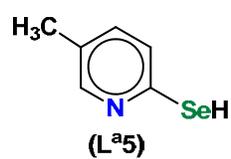
(L^b3)



(DL5)



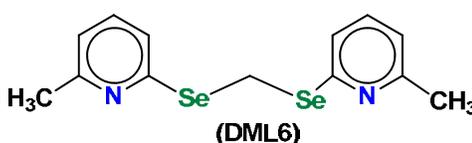
(DML5)



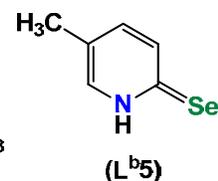
(L^a5)



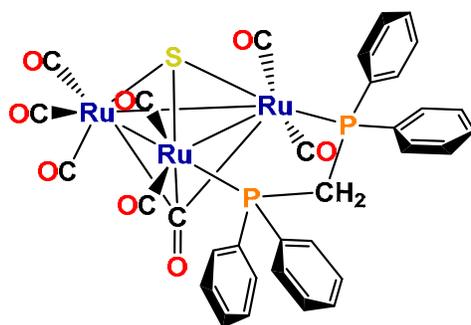
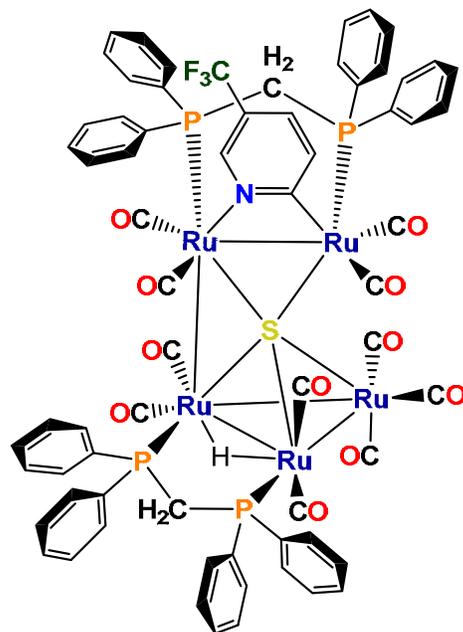
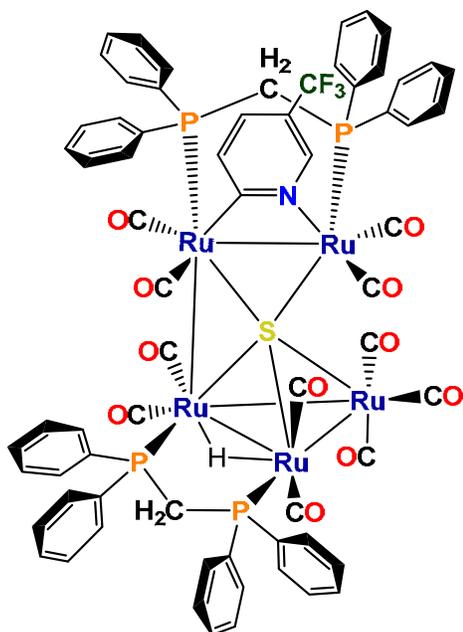
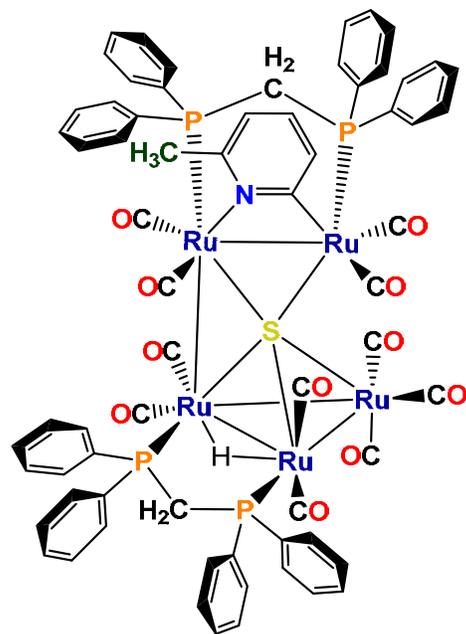
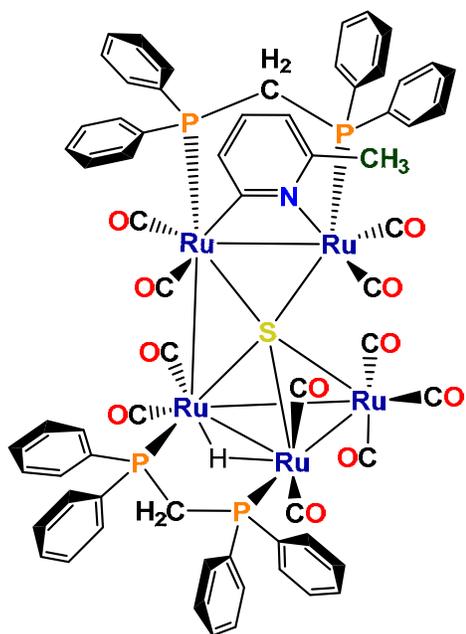
(DL6)

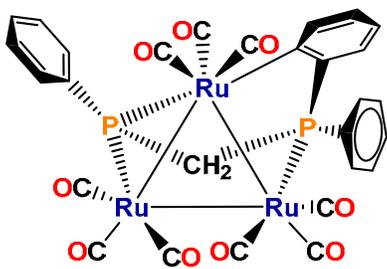


(DML6)

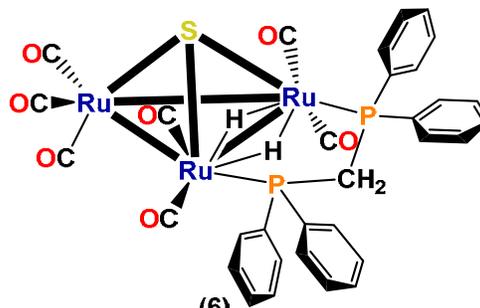


(L^b5)

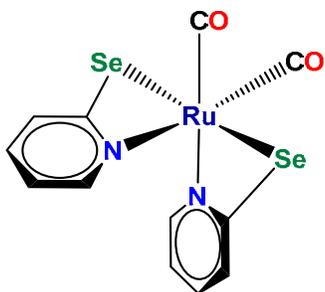




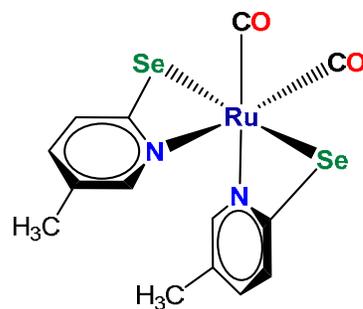
(5)



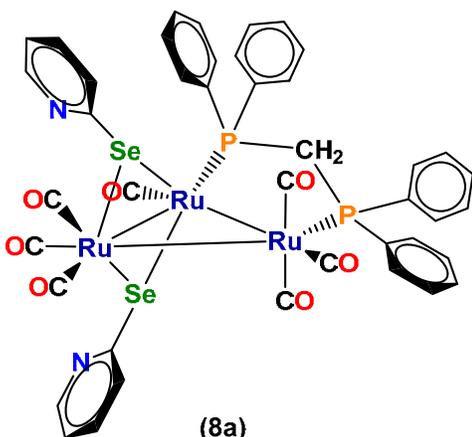
(6)



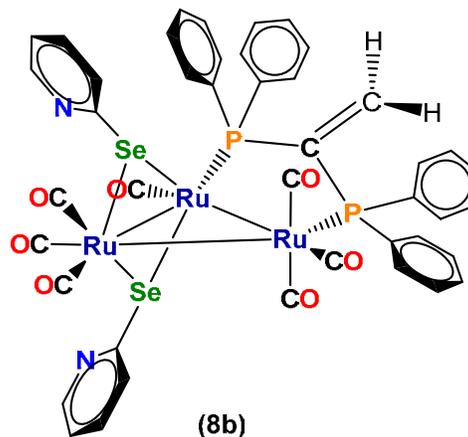
(7)



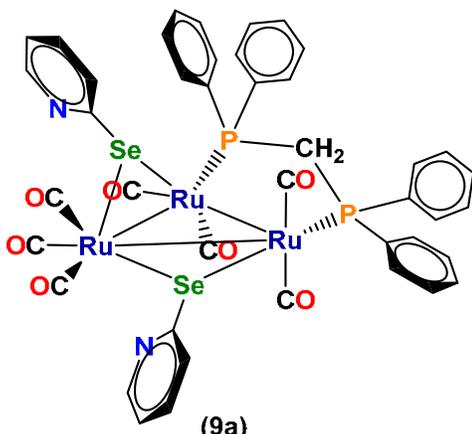
(7')



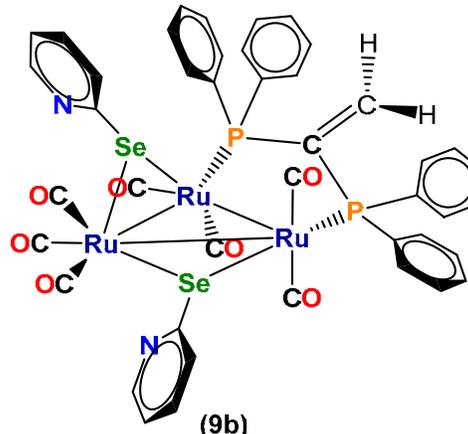
(8a)



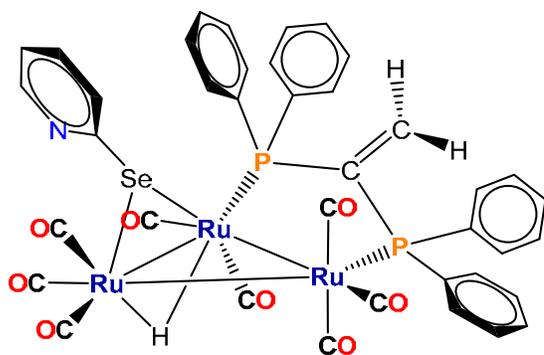
(8b)



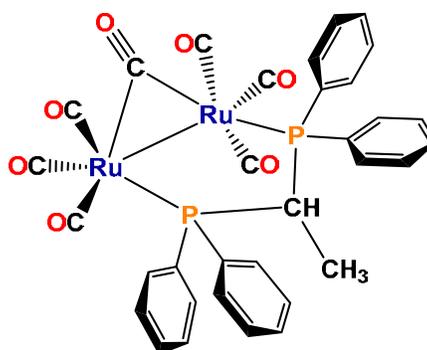
(9a)



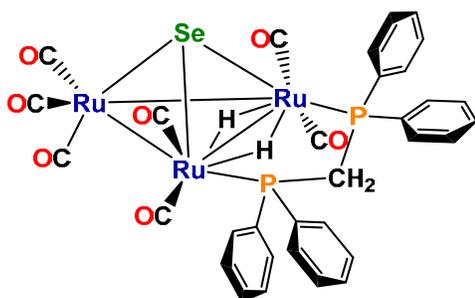
(9b)



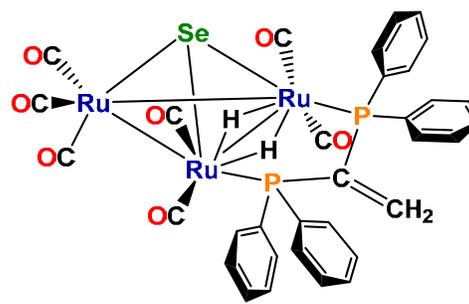
(10b)



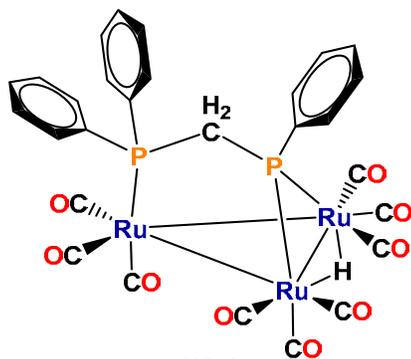
(13)



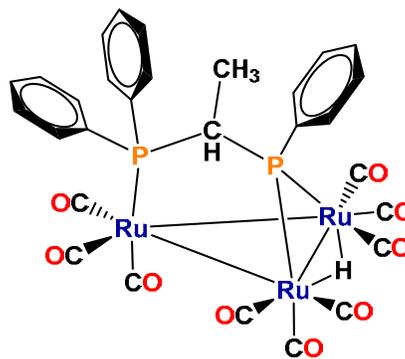
(11a)



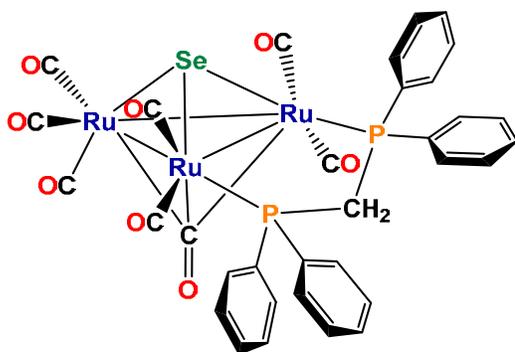
(11b)



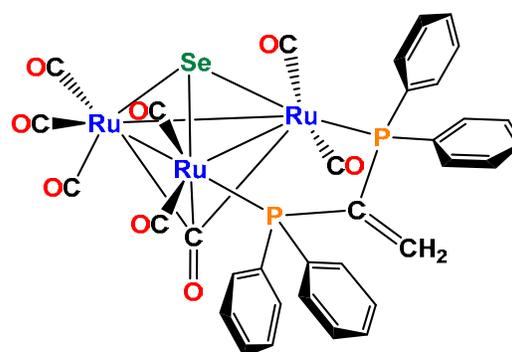
(12a)



(12b)



(14a)



(14b)

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis de los cúmulos metálicos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**C1**) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**C2**) a partir de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,1-bis(difenilfosfino)metano (dppm) o 1,1-bis(difenilfosfino)etileno (dppee) en presencia del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{2-}$ y sus estudios de reactividad con ligantes donadores de nitrógeno y calcógeno (azufre y selenio) bajo diferentes condiciones de reacción.

La reactividad de **C1** se estudió con los ligantes HSPyCH₃ (**L1**) y HSPyCF₃ (**L2**) respectivamente en THF a temperatura de reflujo durante diez horas, lo que dio lugar a la formación de los compuestos $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**3a**) $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**3b**) y a los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**4**), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_8\{\text{PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\}]$ (**5**), y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**6**).

Se describe la síntesis y caracterización de los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL4**), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL5**), 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL6**), Bis(2-piridilseleno)metano (**DML3**) y Bis(5-metil-2-piridilseleno)metano (**DML5**).

Se describe la reducción de los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**) y 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL5**) para la generación *insitu* de piridin-2-selenolato de sodio **LNa3** y 5-metilpiridin-2-selenolato de sodio **LNa5**, para su posterior protonación y generar a los compuestos piridin-2(1H)selenona (**L^b3**) y 5-metilpiridin-2(1H)selenona (**L^b5**).

La reactividad de **C1** y **C2** con el ligante piridil-2-selenolato de sodio (**LNa3**), bajo condiciones suaves de reacción, da lugar a la formación de un complejo mononuclear $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**) y productos minoritarios que no fueron aislados.

La reactividad de **C1** y **C2** con el ligante 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**) bajo condiciones de termólisis e hidrogenación térmica, da lugar a la formación de un complejo mononuclear $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**) y productos de termólisis e hidrogenación de los respectivos cúmulos de partida.

La reactividad de **C2** con los ligantes piridin-2(1H)-selenona (**L^{b3}**) y 5-metilpiridin-2(1H)-selenona (**L^{b5}**), a temperatura ambiente, utilizando THF como disolvente, da lugar a la formación de los complejos mononucleares $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**) y $[\text{Ru}(\text{5-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7'**) y en ambos casos, se observa la formación de una especie dinuclear $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu^3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ (**13**).

Finalmente, la reactividad de **C1** y **C2** fue estudiada con el ligante 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (**L7**) en THF a temperatura de 60° por una hora, lo que dio lugar a la formación de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**14a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**14b**).

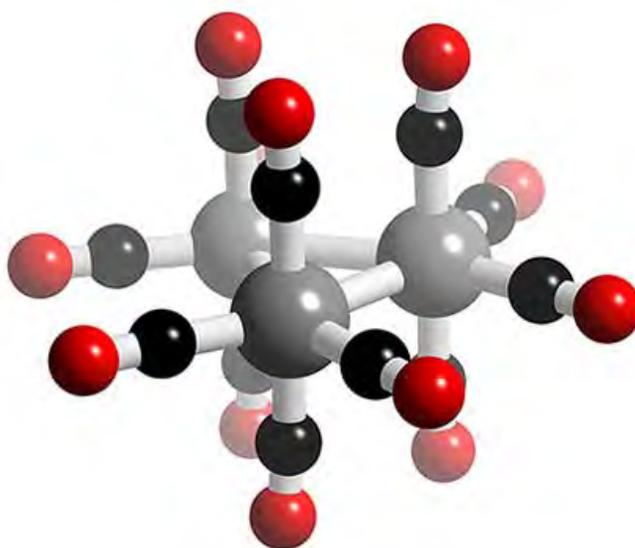
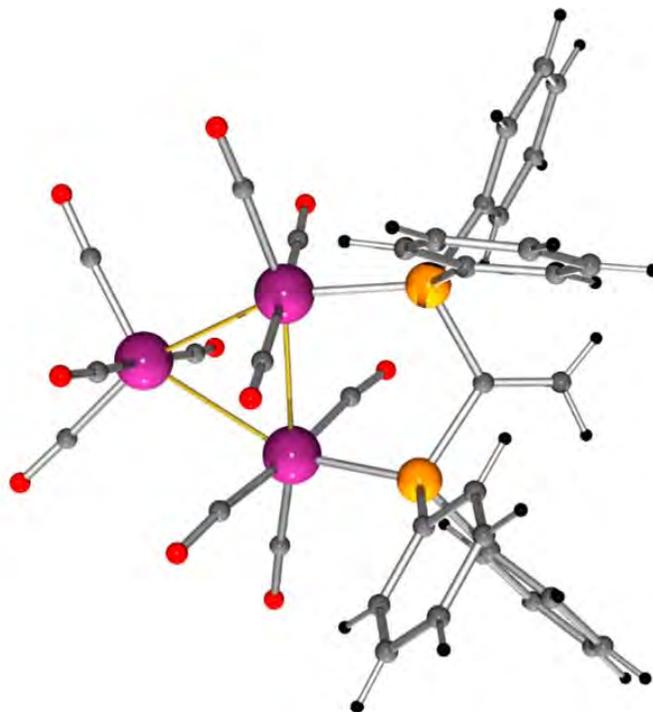
ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Espectro de ^{13}C desacoplado de ^1H
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Espectro de ^{31}P desacoplado de ^1H
$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$	Espectro de ^{77}Se desacoplado de ^1H
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$	Espectro de ^{19}F desacoplado de ^1H
^1H	Espectro de ^1H (protón)
°	Grado sexagesimal
Δ	Reflujo
°C	Grado centígrado
2D	Dos dimensiones
a	Señal de intensidad ancha (en IR)
Agit.	Agitación
Ar	aromático
C_i	Carbono <i>ipso</i>
C_o	Carbono <i>orto</i>
C_m	Carbono <i>meta</i>
C_p	Carbono <i>para</i>
d	Señal doble (en RMN de ^1H), señal de intensidad débil (en IR)
dd	Señal doble de dobles (en RMN de ^1H)
δ	Desplazamiento químico
dB	Decibeles
dppa	N,N'-bis(difenilfosfino)amina
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano o 1,1'-bis(difenilfosfino)etano
dppee	1,1-bis(difenilfosfino)etileno
dppf	1,2-bis(difenilfosfino)ferroceno
dmpm	1,1-bis(dimetilfosfino)metano
dppm	1,1-bis(difenilfosfino)metano
f-dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano perfluorado
f	Señal de intensidad fuerte (en IR)
gCOSY	Gradient Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (por sus siglas en inglés)
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence
h	Hora(s)
H_o	Hidrógeno en posición <i>orto</i>
H_m	Hidrógeno en posición <i>meta</i>
H_p	Hidrógeno en posición <i>para</i>
Hz	Hercios
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
L	Ligante

L-L	Ligante difosfina
m	Señal múltiple (en RMN de ^1H), señal de intensidad media (en IR)
d	Señal de intensidad débil (en IR)
mf	Señal de intensidad muy fuerte (en IR)
f	Señal de intensidad fuerte (en IR)
M	Metal
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
Ph	Grupo fenilo
q	Señal cuádruple (en RMN de ^1H)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple (en RMN de ^1H)
t	Señal triple (en RMN de ^1H)
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES



Capítulo 1: Antecedentes

1.1 Cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfinas.

La química del cúmulo dodecacarboniltrirutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligantes difosfina ha sido ampliamente estudiada; numerosos derivados de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ que contienen un ligante difosfina en su estructura han sido sintetizados y caracterizados [1]. En la literatura se pueden encontrar ejemplos de cúmulos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$, en donde L-L es un ligante difosfina, el cual se coordina de manera puente al cúmulo trinuclear, sustituyendo dos carbonilos en posición ecuatorial. Algunos ejemplos de estos complejos con L-L = dppb, dppe, dppf, dcpm, F-dppe se muestran en la Figura 1.1 [1-4].

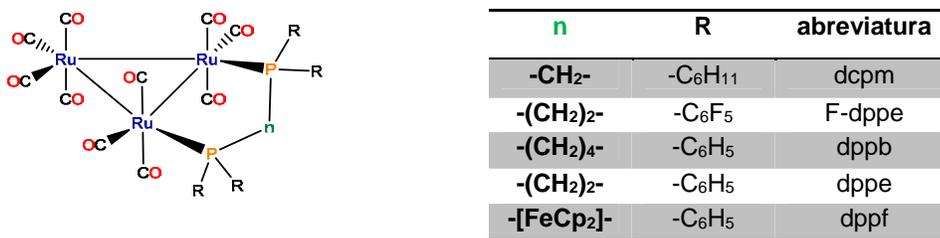


Figura 1.1. Ejemplos de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfinas.

Existe una importante sub-clase de difosfinas, en las que los dos átomos de fósforo están unidos a través de un solo átomo espaciador. Por ejemplo, la 1,1-bis(difenilfosfino)metano (dppm) [5, 6], 1,1-bis(difenilfosfino)etileno (dppee) [7, 8], y la N,N'-bis(difenilfosfino)amina (dppa) [9] en el que los núcleos de fósforo están unidos a través de un grupo metileno, etileno y una amina respectivamente, la estabilidad de los complejos trinucleares de rutenio es conferida por la formación de anillos estables de cinco miembros (Figura 1.2).

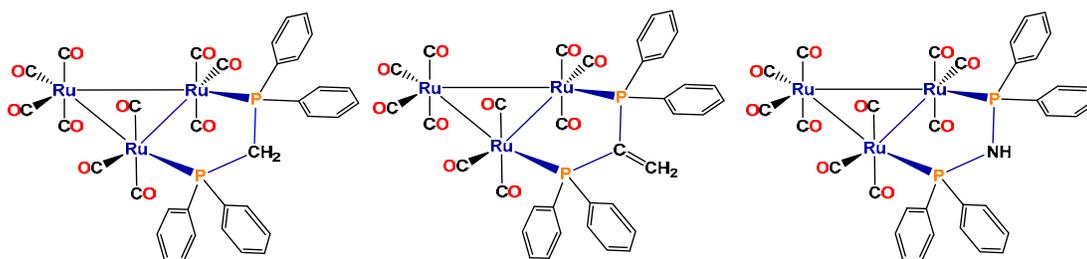
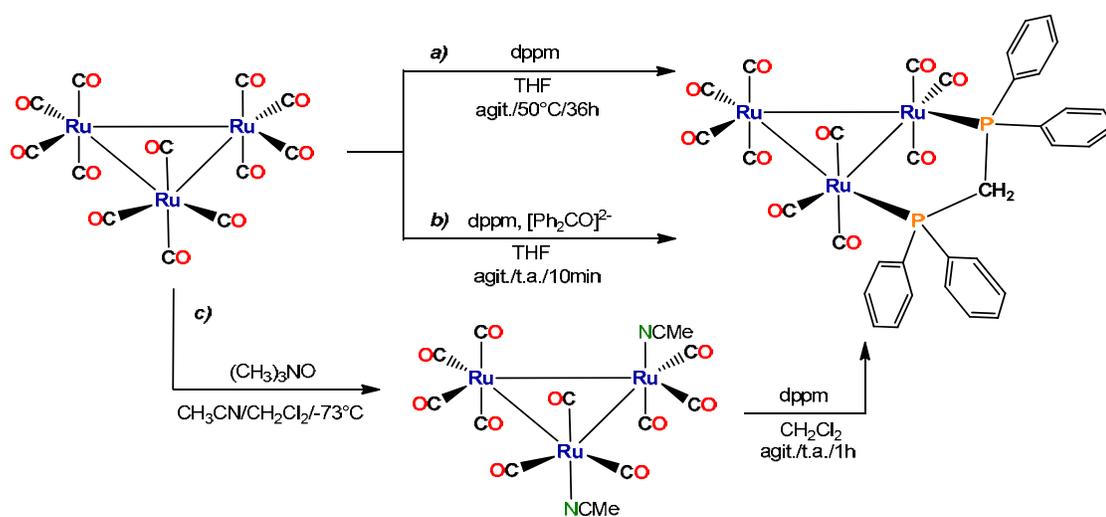


Figura 1.2. Estructura de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppa})]$.

1.2. Métodos de síntesis de cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$.

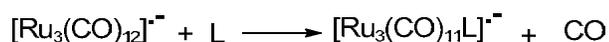
En la literatura existen tres métodos generales de síntesis para cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfinas. Una de las primeras metodologías para la síntesis de este tipo de compuestos fue la activación térmica, descrita por Cotton y colaboradores en 1977, la cual consistió en hacer reaccionar el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y la difosfina dpmm en THF a 50°C por 36 horas para obtener al cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dpmm})]$ **[5]** (Esquema 1.1a). La segunda metodología descrita en 1982 y 1986 permitió la síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppe})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dpmm})]$ usando la activación catalítica con el dianión de la benzofenona $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{2-}$ **[3, 10, 11]** (Esquema 1.1b); y la tercera metodología emplea un método químico utilizando óxido de trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, que permite la formación del cúmulo activado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, en donde posteriormente se lleva a cabo la sustitución de los ligantes acetonitrilo por un ligante difosfina **[12, 13]** (Esquema 1.1c).



Esquema 1.1. Métodos de síntesis de cúmulos de tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$.

Por otro lado, la entalpía del enlace rutenio-rutenio es de 78 kJ mol^{-1} , mientras que la entalpía de enlace rutenio-carbonilo es 182 kJ mol^{-1} . Por lo tanto, es evidente que la ruptura de un enlace metal-metal es termodinámicamente favorable a la pérdida de ligantes carbonilo **[14]**. Por tal razón, para poder sintetizar cúmulos metálicos del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$ con buenos rendimientos es necesario la activación química o catalítica del cúmulo de partida, para

método presenta ventajas en comparación a los métodos de activación térmica y química, ya que estas reacciones catalizadas requieren menor tiempo de reacción y dependiendo de las características del ligante usado, se observan mejores rendimientos de reacción.



Esquema 1.4. Mecanismo catalizado por transferencia de electrones.

1.3. Aspectos importantes de los compuestos organoselenados.

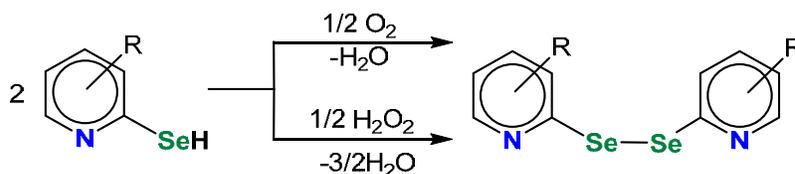
Compuestos organoselenados se han conocido desde hace más de 150 años, sin embargo, la química de estos compuestos se empezó a desarrollar alrededor de los años 1970 [16], desde entonces, su progreso ha sido impulsado por las potenciales aplicaciones de estos compuestos como ligantes [17, 18], en química de materiales para la síntesis de semiconductores [19, 20], en química medicinal se han reportado algunos compuestos con actividad antibacterial y citotóxica en células cancerosas [21, 22] y en catálisis [23].

1.3.1. Ligantes 2,2'-dipiridildiselenuro.

Este tipo de compuestos dicalcogenuro contienen un enlace Se-Se, y se han descrito varios enfoques sintéticos para la preparación de una amplia variedad de 2,2'-dipiridildiselenuros, algunas de ellas implican reacciones de oxidación con agentes oxidantes, o un proceso de reducción con selenio elemental. Estos enfoques se pueden clasificar de la siguiente manera:

1.3.1.1. Oxidación del piridin-2-selenoles.

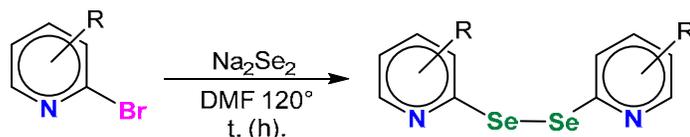
La oxidación del compuesto piridin-2-selenol con oxígeno o peróxido de hidrógeno produce el dicalcogenuro correspondiente [16, 18, 24] (Esquema 1.5).



Esquema 1.5. Oxidación de derivados de piridin-2-selenol.

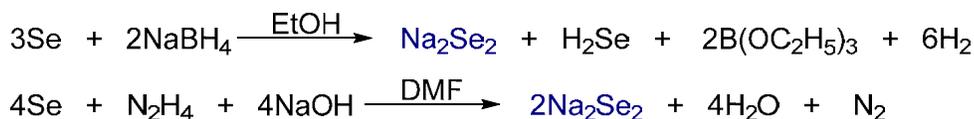
1.3.1.2. Reacción entre Se^{2-} y 2-bromopiridina.

Bhasin y colaboradores reportaron la síntesis de 2,2-dipiridildiselenuro sustituidos con metilo en las posiciones 3, 4, 5 y 6 a partir de la reacción entre las 2-bromopiridina sustituidas y el Na_2Se_2 en DMF 120°C por 2-4 horas (Esquema 1.6) [26].



Esquema 1.6. Síntesis de 2,2-dipiridildiselenuro sustituidos con metilo.

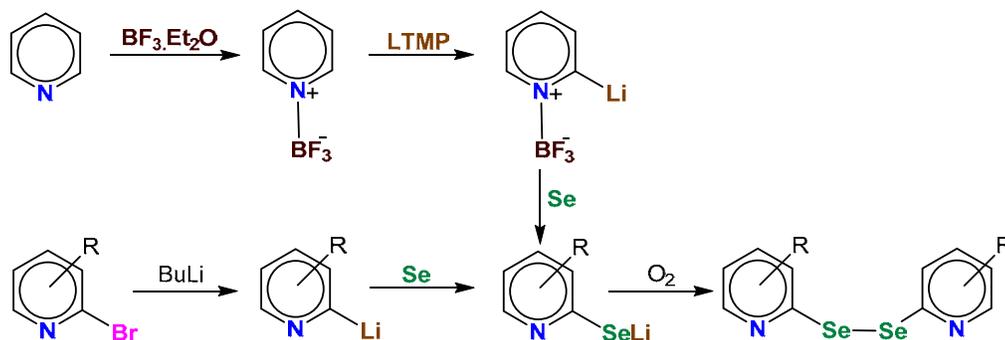
Como se puede observar, la síntesis de los diselenuros requieren la formación de Na_2Se_2 , el dianión Se_2^{2-} generalmente se prepara in situ mediante la reducción de selenio elemental utilizando agentes reductores como el NaBH_4 [25] o hidracina [26] (Esquema 1.7).



Esquema 1.7. Síntesis de Na_2Se_2 .

1.3.1.3. Inserción de selenio a 2-piridillitio.

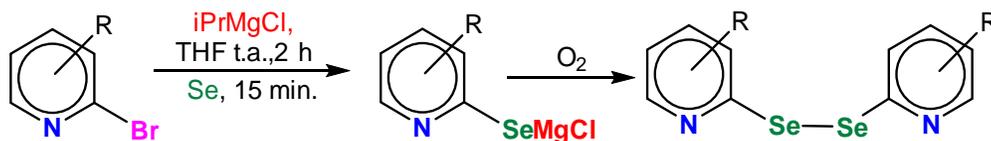
La litiación de la posición 2 del anillo de piridilo se ha logrado en condiciones criogénicas, ya sea por desprotonación del complejo pyBF_3 mediante el uso tetrametilpiperdina de litio (LTMP, por sus siglas en inglés) [27, 28] o por intercambio de bromo-litio en 2-bromopiridinas con $n\text{-BuLi}$ [29]. Las piridinas 2-litiadas resultantes reaccionan con el selenio para dar el ión selenolato que, después de la hidrólisis y la oxidación, produce los diselenuros correspondientes (Esquema 1.8).



Esquema 1.8. Inserción de selenio a 2-piridillitio.

1.3.1.4. Inserción de calcógeno a haluros de 2-piridilmagnesio.

Bhasin y colaboradores [30] emplearon cloruro de isopropilmagnesio para la reacción de intercambio de magnesio-halógeno hacia la piridina correspondiente en THF y la posterior oxidación con O₂ o H₂O que da como productos principales a los correspondientes 2,2-dipiridildiselenuro sustituidos con metilo (Esquema 1.9)



Esquema 1.9. Inserción de calcógeno a haluros de 2-piridinmagnesio.

1.3.1.5. Información estructural de los ligantes 2,2-dipiridildiselenuro.

Las distancias Se-Se en los 2,2-dipiridildiselenuro varían en el intervalo de 2.28-2.35 Å, mientras que las distancias Se-C se encuentran en promedio en 1.92 Å, con una pequeña variación ± 0.02 Å en diferentes compuestos. Los grupos piridilo en los 2,2-dipiridildiselenuro pueden adquirir conformación *syn-syn*, *syn-anti* y *anti-anti* (Figura 1.3) [16, 31].

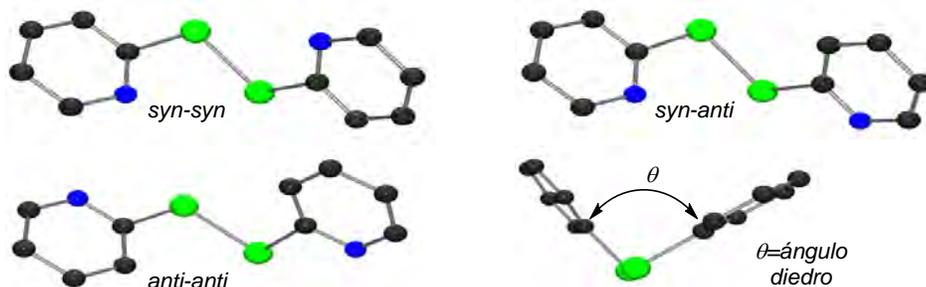
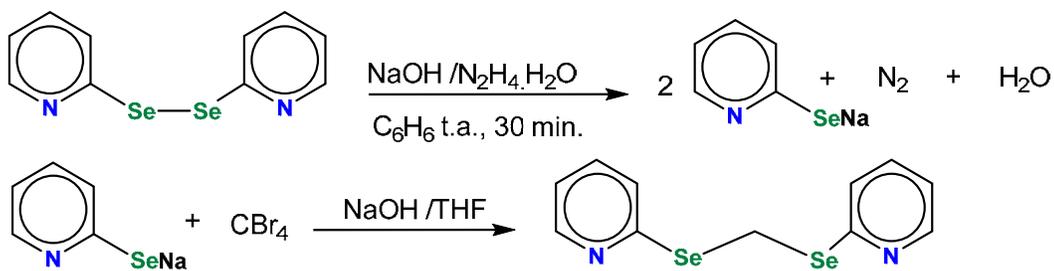


Figura 1.3. Confórmeros de 2,2-dipiridildiselenuro.

1.3.2 Ligantes bis(2-piridilseleno)metano

Se ha informado a cerca de la síntesis de este tipo de compuestos como productos minoritarios de la reducción de 2,2-dipiridildiselenuro que produce el anión piridinselenoato, y que al reaccionar con CBr₄ produce pequeñas cantidades de bis(2-piridilseleno)metano (Esquema 1.10). En esta reacción, debido a las fuertes condiciones de alcalinidad, el bromo en el CBr₄ se reemplaza por piridilselenolato o por hidrógeno [32].

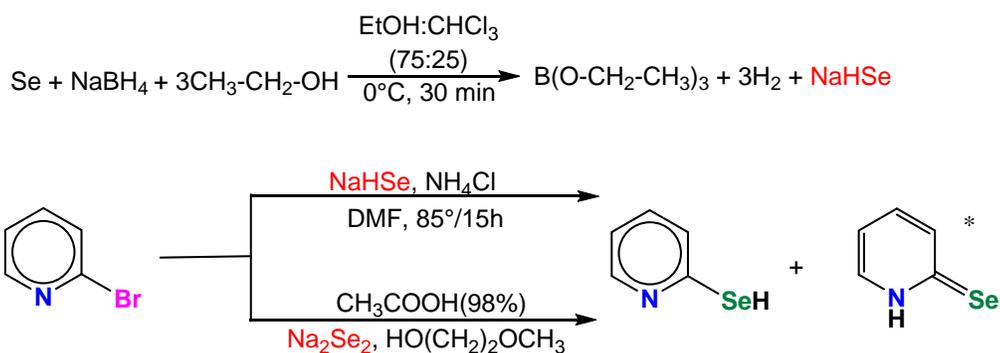


Esquema 1.10. Síntesis del ligante bis(2-piridilseleno)metano.

1.3.3. Ligantes piridin-2-selenol.

En la literatura casi ningún ligante piridin-2-selenol se ha documentado, sin embargo solo un par de ejemplos han sido descritos, el HSePy [33] y el HSePy-4-Bu^t [34], esto es debido a que estos compuestos presentan una alta sensibilidad a la oxidación aérea generando a los correspondientes diselenuros [16].

En 1962 Mautner y colaboradores reportaron la síntesis de 2-piridilselenol a partir de NaSeH con 2-bromopiridina en MeOCH₂CH₂OH [33]. En 1994 Cheng y colaboradores hicieron variaciones al procedimiento anterior e hicieron la síntesis del ligante a partir de NaSeH [25], NH₄Cl y 2-bromopiridina en DMF a 85°C por 15 horas [17]. Finalmente en 1996 Kienitz y colaboradores reportaron la síntesis de 2-piridilselenol a partir de Na₂Se₂ con 2-bromopiridina en reflujo de etilenglicol monoetil éter por 24 horas, después de una extracción con agua, la adición de ácido acético glacial, una filtración, evaporación de disolventes y finalmente una extracción con un aparato Soxhlet, se obtuvo al compuesto 2-piridilselenol (Esquema 1.11) [18].



Esquema 1.11. Síntesis del ligante piridin-2-selenol (*= solo se obtienen en la reacción con Na₂Se₂).

En 2001 Thöne y colaboradores examinaron con más detalle la reacción para la síntesis del ligante piridin-2-selenol y encontraron que a menudo se forma una

mezcla de piridin-2-selenol:piridin-2(1H)-selenona en relación 1:6 respectivamente (Esquema 1.11). Ambos compuestos se separan según sus solubilidades en diferentes solventes. El piridin-2-selenol, un polvo amarillo claro, es soluble en agua y alcohol, mientras que el último (piridin-2(1H)-selenona), un sólido amarillo oscuro, es soluble en solventes polares como el CH_2Cl_2 [35]. La piridin-2(1H)-selenona existe en una forma dimérica estabilizada a través de los enlaces de hidrógeno de $\text{N-H}\cdots\text{Se}$ $\text{C-H}\cdots\text{Se}$ e interacciones débiles $\text{Se}\cdots\text{Se}$ como lo revela el análisis estructural por difracción de rayos X. Tanto el selenol como la selenona en presencia de O_2 o H_2O_2 producen dipiridildiselenuro [35].

Las mediciones del momento dipolar sugieren que el ligante piridin-2(1H)-selenona presenta dimerización y está estabilizado por resonancia (Figura 1.4).

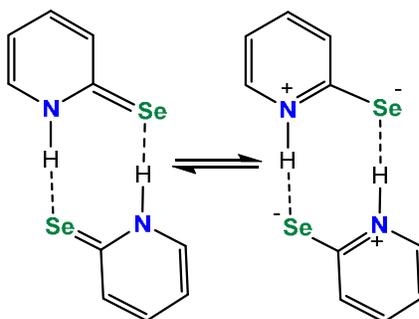


Figura 1.4. Formas resonantes del dímero piridin-2(1H)-selenona.

Los datos espectroscópicos de RMN de ^1H muestran que las formas tautoméricas piridin-2-selenol y piridin-2(1H)-selenona son fácilmente distinguibles [35]; sin embargo, diversos autores han documentado diferentes desplazamientos químicos para los hidrógenos Se-H y N-H de los tautómeros antes mencionados. En la Tabla 1.1 se muestran los desplazamientos químicos encontrados en la literatura para el piridin-2-selenol y la piridin-2(1H)-selenona. Esta diferencia de desplazamientos se debe principalmente a que los experimentos de RMN de ^1H de las especies se realizaron a diferente concentración. Por otro lado, hay muy poca información en la literatura acerca de la RMN de ^{77}Se de este tipo de compuestos; sin embargo, de manera general se ha establecido que el desplazamiento químico del Se en compuestos R-Se-H se encuentra entre aproximadamente 270 a -290 ppm [36, 37]. Thöne y colaboradores reportan que el ligante piridin-2(1H)-selenona muestra una señal simple en la RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ en 314.0 ppm [35].

Tabla 1.1. Datos espectroscópicos de RMN de los ligantes piridin-2-selenol y la piridin-2(1H)-selenona.

Compuesto	^1H δ (ppm) En CDCl_3	^{77}Se δ (ppm) En CDCl_3
piridin-2-selenol Se-H	8.41 [3]	-
	9.95 [10]	
	8.41 [35]	
piridin-2(1H)-selenona N-H	13.44*[35]	314.0 [35]

*=Valor promedio de seis mediciones con valores de $\delta=12.03-14.07$.

1.3.4 RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de ligantes 2,2'-dipiridildisenuro sustituidos y sus derivados.

Los espectros de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de compuestos R_2Se_2 muestran señales en el intervalo de 279-514 ppm [37]. Los desplazamientos químicos RMN de ^{77}Se ($I = \frac{1}{2}$; abundancia natural = 7.58%) de varios diselenuros [30, 16, 32, 38] se muestran, en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Datos espectroscópicos de RMN de ligantes 2,2'-dipiridildisenuro.

Compuesto	RMN $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (ppm) En CDCl_3	Referencia
2,2'-dipiridildisenuro	449	[30]
3,3'-dimetil-2,2'-dipiridildisenuro	437	[30]
5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildisenuro	417	[16]
6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildisenuro	405	[32]
2,2-dipiridimindisenuro	490	[38]
2,2-Dibromo-5,5-dipiridildisenuro	456	[30]
2,2-5,5-Tetrabromo-3,3-dipiridildisenuro	425	[30]

Los desplazamientos químicos de la RMN de ^{77}Se son sensibles al entorno local (electrónico y estérico) en torno al átomo de selenio y de gran valor diagnóstico para la elucidación de estos compuestos. Los cambios químicos RMN de ^{77}Se para Ar_2Se se desplazan progresivamente hacia frecuencias mayores al reemplazar el fenilo ($\text{Ar} = \text{Ph}$) $\delta = 418$ ppm, por piridilo ($\text{Ar} = \text{py}$) $\delta = 578$ ppm, y por pirimidilo ($\text{Ar} = \text{pym}$) $\delta = 596$ ppm. Esto indica una disminución secuencial en la densidad electrónica en el selenio por la extracción de electrones de los grupos piridilo y pirimidilo. Sin embargo, en el caso de diselenuros (Ar_2Se_2), tal efecto no

es evidente (Ar = Ph) $\delta = 459$ ppm, por piridilo (Ar= py) $\delta = 447$ ppm, y por pirimidilo (Ar = pym) $\delta = 490$ ppm. Esto podría deberse a las contribuciones de las interacciones de no enlace (Se...N) y a los efectos estéricos intermoleculares [38, 16].

1.3.5. Coordinación de ligantes piridin-2-calcogenuro.

La química de coordinación de piridiltiolatos y ligantes relacionados ha sido muy estudiada [16, 39], mientras que sus homólogos los piridilselenolatos y piridilteluratos se han estudiado desde los años 90s esporádicamente [16].

Los compuestos 2-piridilcalcogenuro constituyen una familia importante de moléculas que por un lado contienen átomos donadores blandos (calcógeno) y un átomo donador duro (nitrógeno). Esta familia de ligantes presenta diferentes modos de coordinación a un centro metálico, que incluyen la coordinación del ligante de manera terminal a través del átomo de calcógeno (I) (Figura 1.5) o a través del átomo de nitrógeno (II) o de manera bidentada (E-N; puente o quelato). El modo puente puede ser factible de dos maneras, a través del átomo de calcógeno E (III) o a través de ambos heteroátomos E y N (IV y V), también puede coordinarse de modo quelato a través de E y N (VI y VII). En general la presencia de ambos átomos duro (N) y blando (E = calcógeno) contribuyen en la reactividad y estabilidad de sus complejos [16, 39].

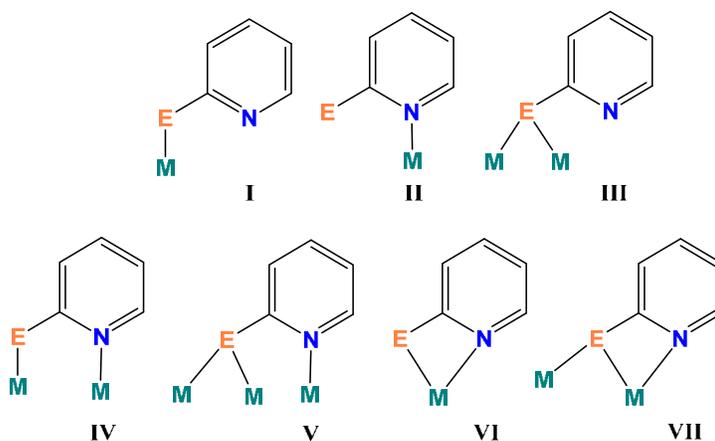
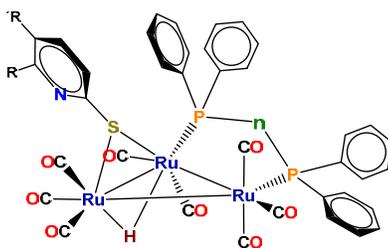


Figura 1.5. Modos de coordinación de ligantes piridin-2-calcogenuro.

1.4. Cúmulos trinucleares con fosfinas bidentadas y mercaptopiridinas.

En nuestro grupo de investigación, se han estudiado las reacciones del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppe})]$, ($\text{dppe} = 1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{etano}$) con la 6-metil-2-mercaptopiridina (HSpyCH_3) [40] y del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$, ($\text{dppee} = 1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{etileno}$) con las mercaptopiridinas, 6-metil-2-mercaptopiridina (HSpyCH_3) y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (HSpyCF_3) [41] en THF a 55°C por 1h, lo que llevó a la formación de los compuestos análogos de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{R}))(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{L-L})]$; $\text{R} = \text{CH}_3$ y CF_3 ; $\text{L-L} = \text{dppe}$ y dppee (Figura 1.5), en donde se observa que los tres ligandos que contienen los compuestos (difosfina, el fragmento mercaptopiridina y el hidruro) se encuentran coordinados de manera puente a enlaces Ru-Ru. El fragmento mercaptopiridina $\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{CH}_3$ o $\text{CF}_3)$ se encuentra coordinado a través del átomo de azufre y junto con el ligante hidruro se encuentran coordinados al mismo enlace Ru-Ru, mientras que las difosfinas se encuentran en un enlace Ru-Ru adyacente respectivamente [40, 41].



	<i>ligante</i>	<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>n</i>	%
A	HSpyCH_3	CH_3	H	$-(\text{CH}_2)_2-$	65.0
B	HSpyCH_3	CH_3	H	$>\text{C}=\text{CH}_2$	35.6
C	HSpyCF_3	H	CF_3	$>\text{C}=\text{CH}_2$	25.4

Figura 1.5. Estructura de los compuestos análogos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{R}))(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{dppe})]$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-SNC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3))(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{dppee})]$.

También se han estudiado las reacciones entre el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ y los ligandos 6-metil-2-mercaptopiridina (HSpyCH_3) y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (HSpyCF_3) respectivamente, bajo atmósfera de nitrógeno, en una relación estequiométrica 1:1, utilizando THF como disolvente a temperatura de reflujo, por 5 horas, lo que permitió la síntesis de los compuestos **D**, **D'**, **E**, **E'** y **F** (Figura 1.6) [41].

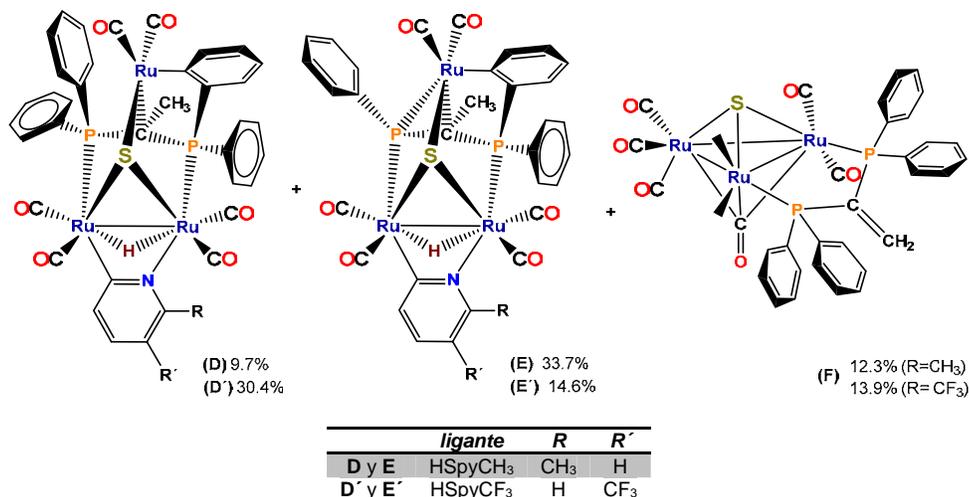
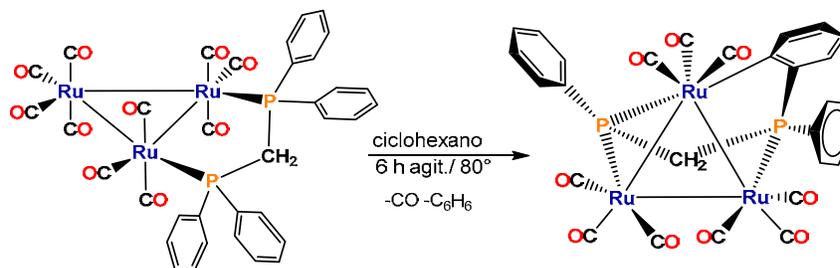


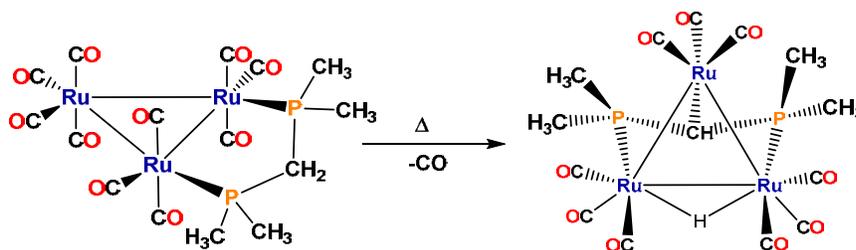
Figura 1.6. Estructura de los complejos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N},\text{C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C},\text{C}'\text{-}[\text{PPh}_2(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$ (**D** $\text{R} = \text{CH}_3$; **D'** $\text{R} = \text{CF}_3$), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-S})\{\mu^2\text{-}\kappa^2\text{N},\text{C-NC}_5\text{H}_3(\text{R})\}\{\mu_3\text{-}\kappa^4\text{P}_2,\text{C},\text{C}'\text{-}[\text{PPh}(\text{CCH}_3)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]\}]$ (**E** $\text{R} = \text{CH}_3$; **E'** $\text{R} = \text{CF}_3$) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**F**).

1.5. Termólisis de cúmulos tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$.

El uso de difosfinas como la dppm en el cúmulo trinuclear de rutenio resulta ser interesante debido a que los ligandos difosfinas pueden fragmentarse en estos sistemas cuando estos son sometidos a condiciones de reacción muy drásticas; por ejemplo, la termólisis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ en ciclohexano a 80°C bajo atmósfera de nitrógeno por 6 horas dio el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{-P}_2,\text{C-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4)\}]$ En donde se observa la pérdida de un ligante CO y de un anillo aromático del ligante dppm, también se observa que el fragmento del ligante dppe se encuentra coordinado triconectivamente a los tres átomos de rutenio del cúmulo trinuclear a través de los dos átomos de fósforo, y finalmente se observa la ortometalación de uno de los anillos aromáticos del ligante fosfina (Esquema 1.12) [42]; mientras que la termólisis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dmpm})]$ en tolueno a la temperatura de reflujo por 3 horas dio como producto principal el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{-P}_2,\text{C}-(\text{CH}_3)_2\text{PCHP}(\text{CH}_3)_2\}]$ donde se observa la adición oxidativa del grupo $-\text{CH}-$ exocíclico a un átomo de rutenio, así como la formación de un hidruro puente (Esquema 1.13) [43].



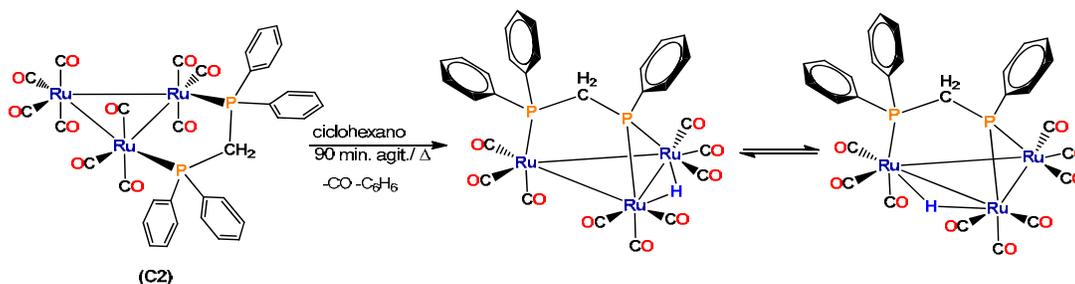
Esquema 1.12. Reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{-P}_2\text{-C-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4)\}]$.



Esquema 1.13. Reacción para la síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{-P}_2\text{-C-(CH}_3)_2\text{PCHP(CH}_3)_2\}]$.

1.6. Hidrogenación térmica de cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-L-L})]$. (L-L = dpmm y dppee) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-S-Spy})(\mu\text{-dppee})]$.

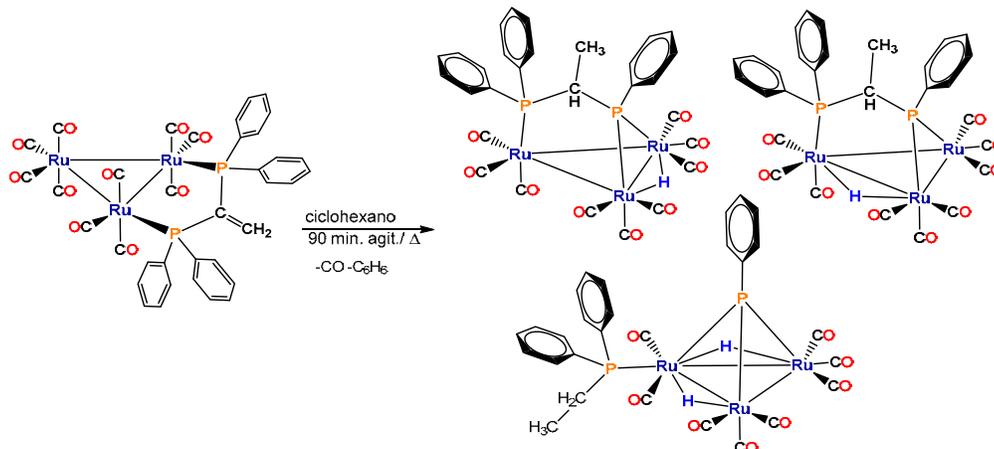
Mediante la reacción de hidrogenación del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dpmm})]$ en reflujo de ciclohexano por 90 minutos se obtiene el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ en dos formas isómericas debidas a la posición del hidruro, y se tiene la formación de una especie fósforo puente con la consecuente pérdida de C_6H_6 . (Esquema 1.14) [44].



Esquema 1.14. Hidrogenación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dpmm})]$.

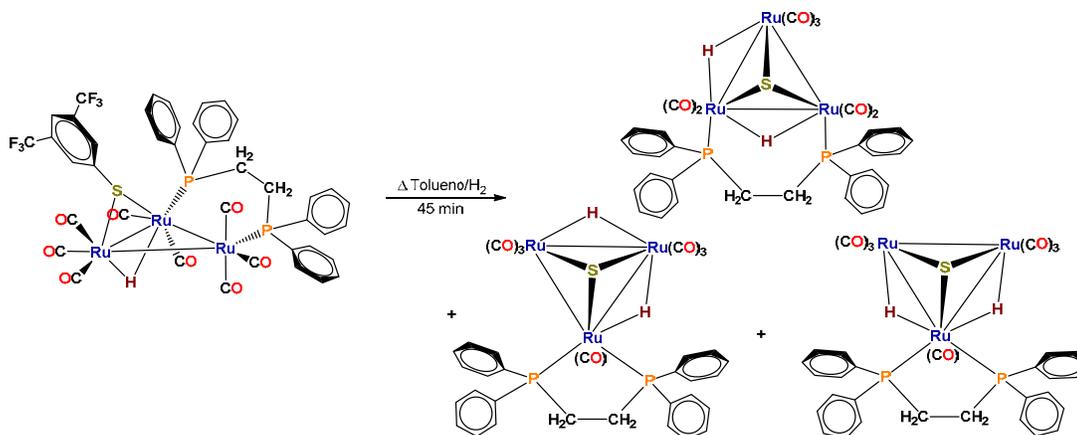
La reacción de hidrogenación térmica del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ en tolueno a 90-110 °C con burbujeo de H_2 por una hora, llevó a la formación de los isómeros de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-PPhCH(CH}_3\text{)PPh}_2)]$, y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}$

$H)_2(PEtPh)_2(\mu_3-\kappa^2P-PPh)]$ que presentan la formación de una especie fosfuro y fosfinideno respectivamente. (Esquema 1.15) [45].



Esquema 1.15. Hidrogenación térmica del cúmulo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppe)]$.

Por otro lado, la reacción de hidrogenación térmica del cúmulo $[Ru_3(\mu-H)\{\mu-SC_6H_3(CF_3)_2\}(\mu-dppe)(CO)_8]$ a reflujo de tolueno con burbujeo de H_2 por 45 min lleva a la formación de tres isómeros de fórmula general $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-S)(dppe)(CO)_7]$, en todos los compuestos se tiene la formación de un sulfuro puente μ_3-S hacia los tres átomos de rutenio, por la ruptura del enlace S-C del ligante tiolato y la eliminación del anillo aromático perfluorado (Esquema 1.16) [46].

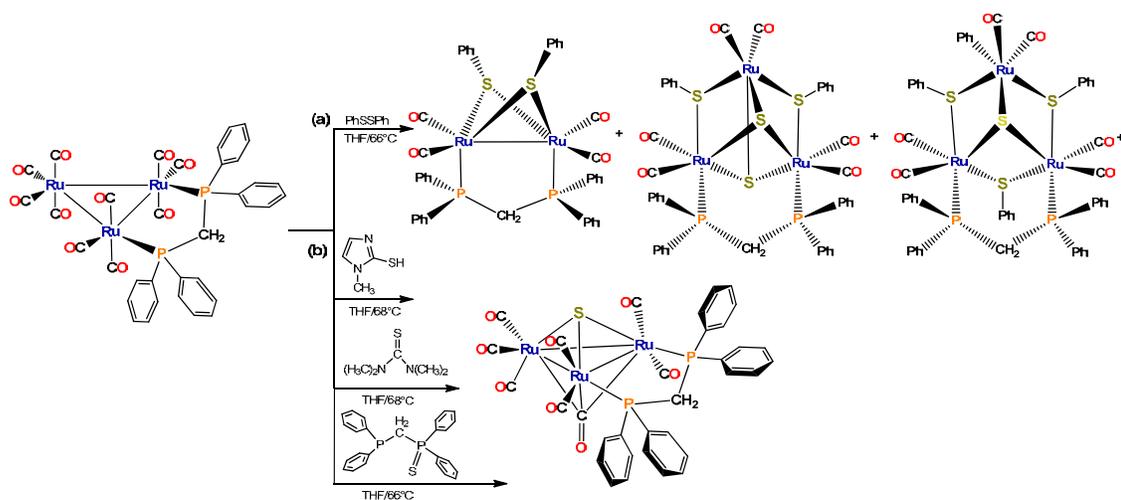


Esquema 1.16. Reacción para la síntesis de los cúmulo de fórmula general $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-S)(\mu-dppe)(CO)_7]$.

1.7. Formación de calcogenuros en cúmulos trinucleares de rutenio.

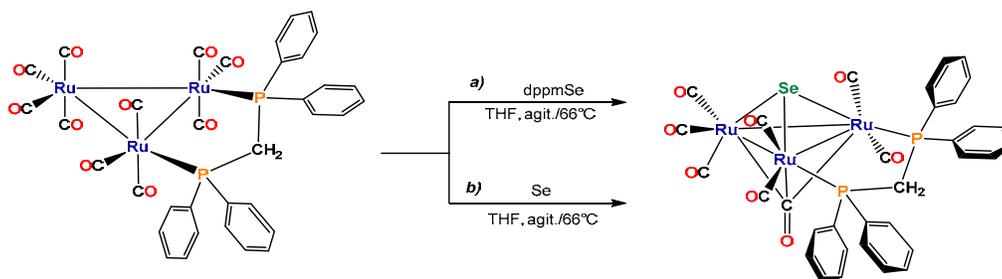
Los compuestos carbonílicos de metales de transición que contienen átomos de calcógeno han atraído mucha atención en los últimos años, debido a su importancia en la investigación así como en el campo de la tecnológica. El Interés en compuestos metálicos con calcógenos se debe a sus inusuales estructuras, patrones de reactividad y aplicación como precursores para nuevos materiales en estado sólido [47]. La presencia de ligantes calcogenuro a menudo parece ser decisiva en las reacciones de adición de grupos y en la generación de nuevos modos de coordinación y geometrías [48].

Se ha estudiado la reactividad del cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ con PhSSPh , en donde se observa la formación de los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-SPh})_2(\mu\text{-dppm})]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-SPh})_2(\mu\text{-dppm})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-SPh})_3(\eta^1\text{-Ph})(\mu\text{-dppm})]$; los dos últimos son cúmulos abiertos de trirutenio con grupos puente fenilsulfuro, también se observa la formación de sulfuros puente triconectivos, en todos los compuestos formados se observa la dppm puente, y cada átomo de rutenio tiene dos grupos CO terminal coordinados (Esquema 1.17a) [49]. Asimismo la reacción de este cúmulo con la 2-mercapto-1-metilimidazol en THF a 68°C , llevó a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-dppm})]$, debido a la ruptura del enlace S-C del ligante [44]. Este compuesto también fue descrito empleando el ligante tetrametilurea y con el ligante dppmS respectivamente (Esquema 1.17b) [48, 50].



Esquema 1.17. Reacciones para la síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-SPh})_2(\mu\text{-dppm})]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})_2(\mu\text{-SPh})_2(\mu\text{-dppm})]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu^3\text{-S})(\mu\text{-SPh})_3(\eta^1\text{-Ph})(\mu\text{-dppm})]$ y $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-dppm})]$.

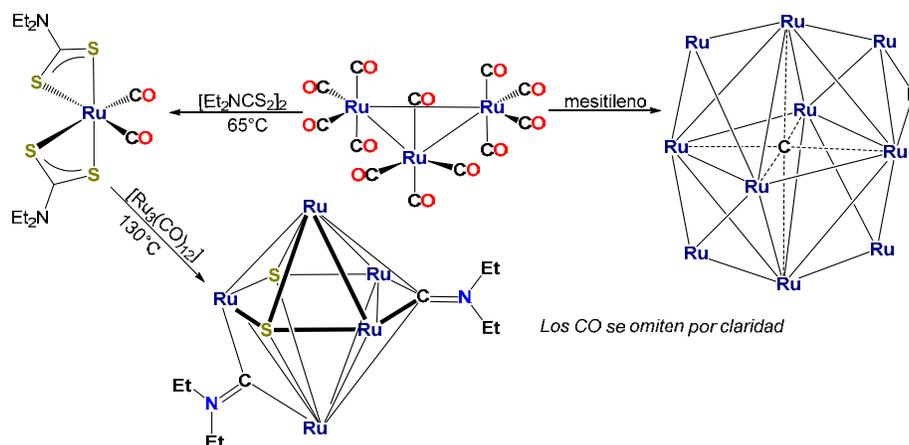
Por otro lado, la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ con dppmSe en THF a reflujo lleva a la formación del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-dppm})]$ **[48]**, cabe mencionar que este compuesto también fue reportado a partir de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ con selenio elemental a 66°C en THF (Esquema 1.18) **[50]**.



Esquema 1.18. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-CO})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-dppm})]$.

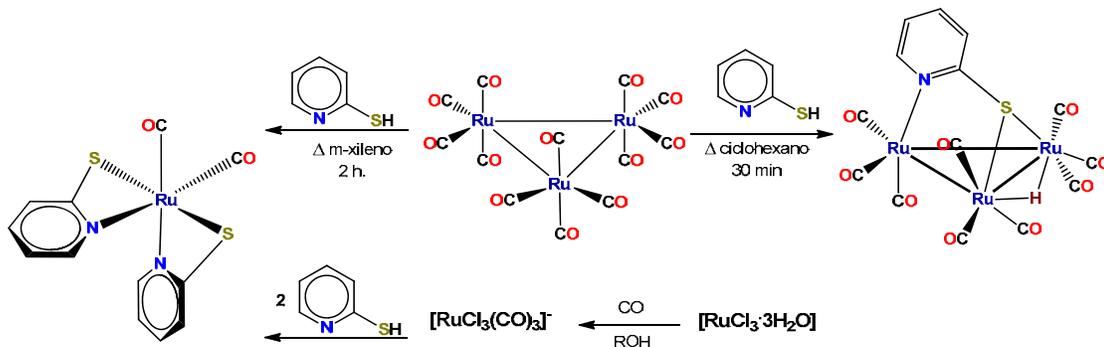
1.8. Cambios de nuclearidad en el cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

Las condiciones drásticas de reacción requeridas para la pérdida de carbonilo en cúmulos trinucleares de rutenio, a menudo llevan a la formación de compuestos con diferentes nuclearidades. Por ejemplo, entre una mezcla de productos generados a partir de la termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en mesitileno se encuentra el cúmulo decanuclear $[\text{Ru}_{10}(\text{CO})_{24}(\mu\text{-H})(\mu_6\text{-C})]$ **[51]**, mientras que por el contrario, la reacción del disulfuro de tetraetiltiurea con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a 60°C en cloroformo produce al compuesto mononuclear cis $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ **[52]** de forma rápida y cuantitativa. Adicionalmente, se encontró que al hacer reaccionar al complejo mononuclear con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en reflujo de xileno por 30 min., lleva a la formación de una especie pentanuclear como producto principal (Esquema 1.19) **[52]**.



Esquema 1.19. Síntesis de especies mono y polinucleares de Rutenio.

La reacción de HSpY con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a reflujo de ciclohexano por 30 min dio como producto principal al compuesto trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-pyS})(\text{CO})_9]$. Mientras que la reacción con un exceso del ligante HSpY (en relación 1:3.8 respectivamente) en reflujo de *m*-xileno por 2 horas dio como producto principal al compuesto mononuclear $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2]$. Esta es una síntesis satisfactoria pero más costosa que al utilizar $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aunque los rendimientos son buenos en ambos casos (Esquema 1.20.) [53].



Esquema 1.20. Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,S-pyS})(\text{CO})_9]$ y $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2]$.

1.9. Síntesis de complejos mononucleares $[\text{M}\{\text{SeC}_5\text{H}_3(\text{R})\text{N}\}_2(\text{L})_2]$ de metales de transición del grupo 8 con ligantes 2-mercaptopiridina y derivados.

Los complejos mostrados en la figura 1.7 [53], se pudieron obtener mediante un burbujeo de CO gas a una solución de $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 2-metoxietanol por 3-4 horas y la posterior adición de los ligantes respectivamente y un reflujo de 2 horas sin flujo de CO . La reactividad de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3]$ y $[\text{OsBr}_2(\text{PPh})_3]$ con las correspondientes mercaptopiridinas en presencia de $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ en una solución metanol: CH_2Cl_2 , da como productos a los complejos bis quelatos de rutenio y osmio de fórmula general $[\text{M}\{\text{SeC}_5\text{H}_3(\text{R})\text{N}\}_2(\text{PPh})_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{R} = \text{H}, 3\text{-CF}_3, 3\text{-Me}_3\text{Si}, 5\text{-CF}_3$) (Figura 1.7) [54].

Complejo	R	R'	R''
*[Ru{Spy(R,R')} ₂ (CO) ₂]	H	H	H
* [Ru{Spy(R,R')} ₂ (CO) ₂]	H	H	CH ₃
*[Ru{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	CF ₃	H	H
* [Ru{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	Me ₃ Si	H	H
[Ru{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	CF ₃	H
[Os{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	H	H
*[Os{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	CF ₃	H	H
*[Os{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	Me ₃ Si	H
*Os{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	CF ₃	H

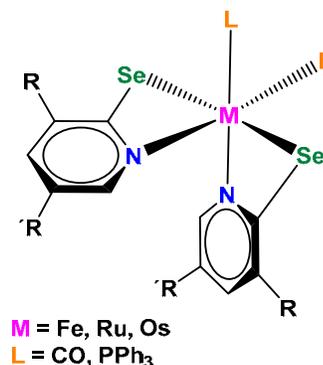


Figura 1.7 Estructura de los compuestos de fórmula general $[M\{SeC_5H_3(R)N\}_2(PPh_3)_2]$ (M = Ru, Os; R = H, 3-CF₃, 3-Me₃Si, 5-CF₃).

1.10. Síntesis de complejos mononucleares $[M\{SeC_5H_3(R)N\}_2(L)_2]$ de metales de transición del grupo 8 con ligantes 2,2-dipiridilselenolato y derivados.

La adición oxidativa del ligante dipiridildiselenuro a $[Fe_2(CO)_9]$ en tolueno da la formación de un compuesto rojo-purpura $[Fe(Sepy)_2(CO)_2]$ **[18]**. Por otro lado las reacciones de $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ y $[OsBr_2(PPh_3)_3]$ con los correspondientes piridilselenolato de sodio, generados in situ mediante la reducción del enlace Se-Se con $NaBH_4$, da como productos a los complejos bis quelatos de rutenio y osmio de fórmula general $[M\{SeC_5H_3(R)N\}_2(PPh_3)_2]$ (M= Ru u Os; R =H, 3-CF₃ o 5-CF₃) (Figura 1.8) **[54]**.

De acuerdo a los datos obtenidos por difracción de rayos-X de los compuestos $[Ru(SpyCF_3)_2(PPh_3)_2]$, $[Ru(SpyMe_3Si)_2(PPh_3)_2]$, $[Os(SpyCF_3)_2(PPh_3)_2]$, $[Os(SpyMe_3Si)_2(PPh_3)_2]$, $[Os(SpyCF_3)_2(PPh_3)_2]$, $[Fe(Sepy)_2(CO)_2]$, $[Ru(SepyCF_3)_2(PPh_3)_2]$, $[Os(SepyCF_3)_2(PPh_3)_2]$ y $[Os\{SpyCF_3\}_2(PPh_3)_2]$ se determinó que en estos compuestos el átomo metálico presenta una geometría octaédrica distorsionada con dos grupos piridilcalcogenuro quelatando al centro metálico a través de ambos heteroátomos N y Se, en las estructuras de rayos X se observa que los átomos de calcógeno (S o Se) de los ligantes se disponen de manera trans **[18, 53, 54]**.

<i>Complejo</i>	<i>R</i>	<i>R'</i>
[Ru{Sepy(R,R')} ₂ (CO) ₂]	H	H
[Ru{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	H
*[Ru{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	CF ₃	H
[Ru{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	CF ₃
[Os{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	H
*[Os{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	CF ₃	H
*[Os{Sepy(R,R')} ₂ (PPh ₃) ₂]	H	CF ₃

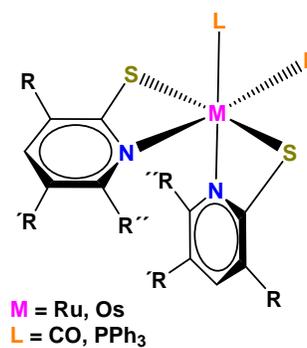
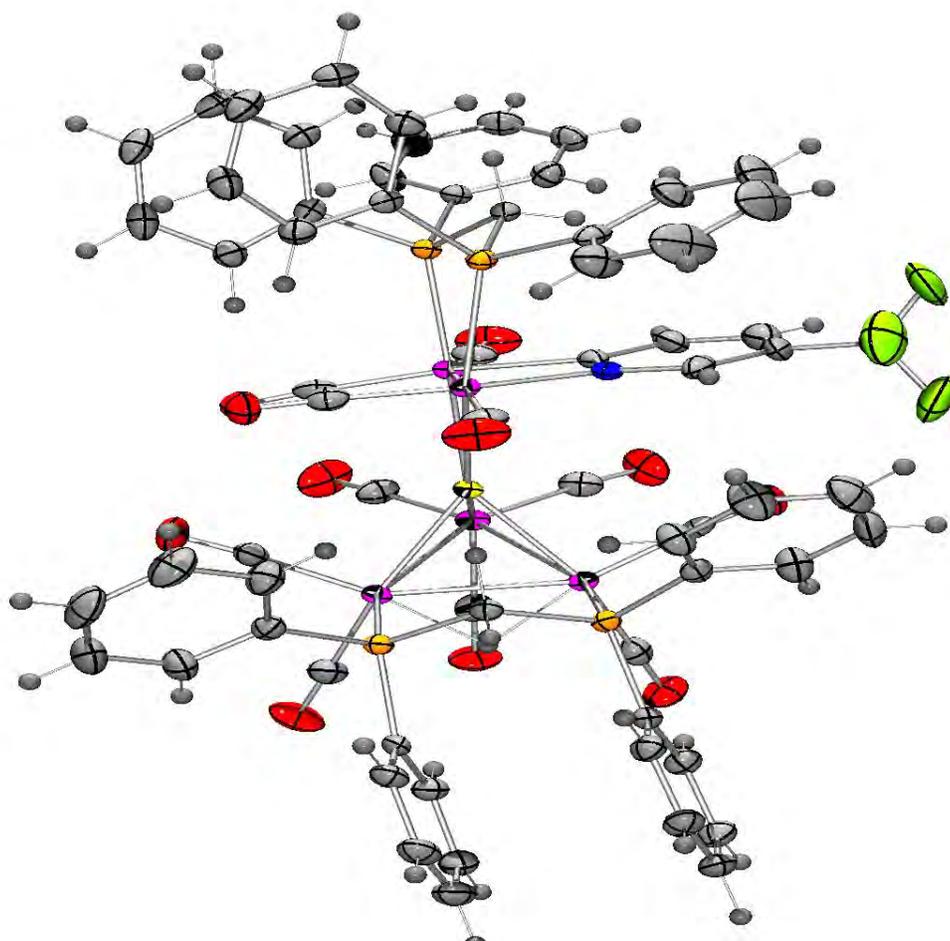


Figura 1.8. Estructura de los compuestos de fórmula general $[M\{\text{SeC}_5\text{H}_3(\text{R})\text{N}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($M = \text{Ru, Os}$; $\text{R} = \text{H, 3-CF}_3$ o 5-CF_3).

CAPÍTULO 2

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL CÚMULO [Ru₃(CO)₁₀(μ-κ²P₂-dppm)] CON LOS LIGANTES 6-METIL-2-MERCAPTOPIRIDINA Y 2-MERCAPTO-5-TRIFLUOROMETILPIRIDINA.



Capítulo 2: Estudio de la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ con los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina y 2-mercapto-5-trifluorometilpiridina.

2.1. Introducción.

Los ligantes difosfina han sido ampliamente estudiados en la química de cúmulos, debido a que estos ligantes son capaces de conferir mayor estabilidad a sus complejos como resultado de su capacidad de quelatar centros metálicos para formar metalaciclos o enlazarse a dos centros metálicos formando puentes [14]. Por otro lado, la presencia de heteroátomos como azufre y nitrógeno generan diferentes formas de coordinación hacia los centros metálicos en un cúmulo, estabilizando al esqueleto metálico y evitando su fragmentación [55], tal es el caso de los ligantes mercaptopiridinas.

2.2. Objetivo general

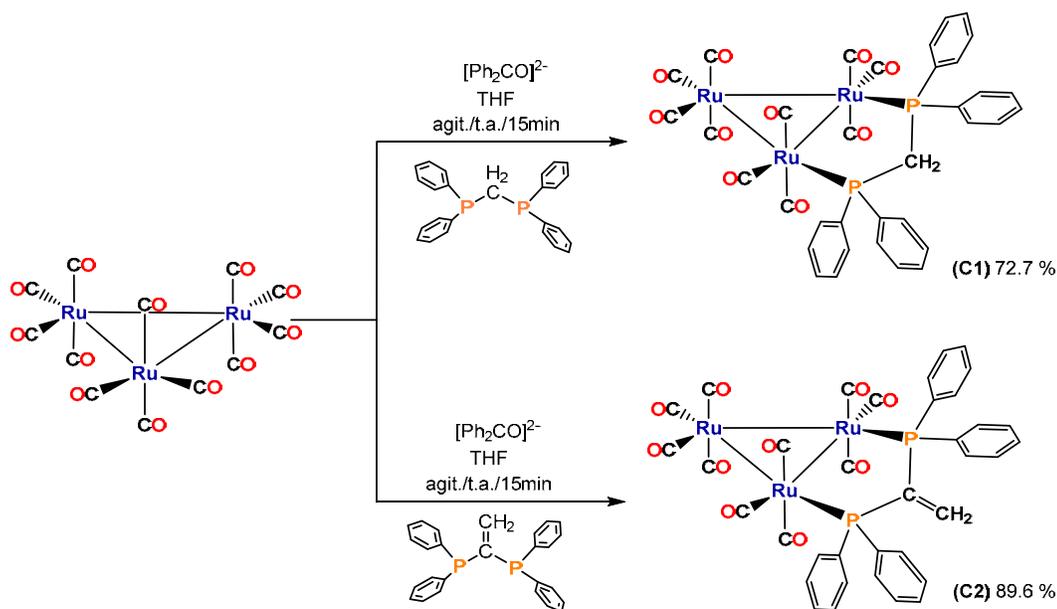
Realizar un análisis comparativo entre la reactividad de los cúmulos trinucleares $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (**C2**) frente a ligantes que contienen como base al fragmento 2-mercaptopiridina $\{\text{Spy}(\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3)\}$, que permita establecer patrones de reactividad para este tipo de compuestos.

2.2.1. Objetivos específicos

1. Sintetizar los cúmulos **C1** y **C2**.
2. Estudiar la reactividad de **C1** frente al ligante 6-metil-2-mercaptopiridina (**L1**) bajo diferentes condiciones de reacción.
3. Estudiar la reactividad **C1** frente al ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (**L2**) bajo diferentes condiciones de reacción.
4. Caracterizar a los compuestos obtenidos, en solución mediante diferentes técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y espectroscopía de Infrarrojo (IR), y en estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal cuando se obtengan cristales adecuados.

2.3. Síntesis de los cúmulos carbonílicos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (**C2**).

La síntesis de los cúmulos **C1** y **C2** se llevó a cabo a partir de la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con los ligantes dppm o dppee respectivamente en una relación estequiométrica 1:1 en presencia del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^{2-}$, el cual fue preparado mediante la metodología descrita en la literatura [10, 11], empleando THF como disolvente a temperatura ambiente y atmosfera de N_2 , como se muestra en esquema 2.1. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida y se purificó mediante cromatografía en columna, se obtuvieron como productos principales a los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (**C2**) con rendimientos de 72.7 % y 89.6 % respectivamente. El resto corresponde a materia prima que no reaccionó.

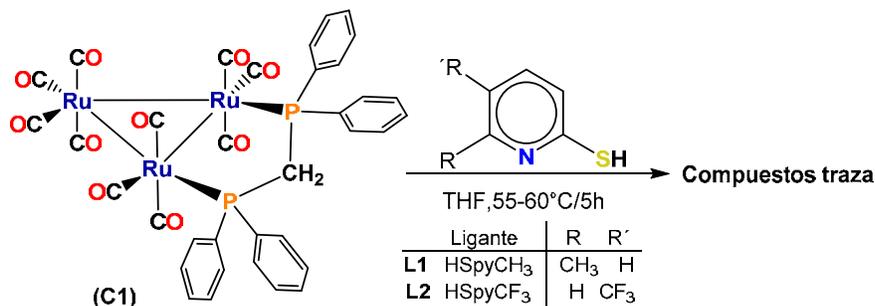


Esquema 2.1. Síntesis de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (**C2**).

2.4. Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) con los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina (HSp_yCH₃, L1) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (HSp_yCF₃, L2).

Las reacciones del cúmulo **C1** con la 6-metil-2-mercaptopiridina (**L1**) o 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (**L2**) se realizaron en THF a 60°C y agitación durante cinco horas (Esquema 2.2). Mediante un estudio de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

de la mezcla de reacción se confirmó que no hubo reacción, y solo se obtuvieron compuestos traza que no fueron identificados.



Esquema 2.2. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) con **L1** y **L2**.

Bajo las condiciones de reacción empleadas (5 horas en THF a 55°C) no se observó reactividad de **C1** frente a los ligantes mercaptopiridina **L1** y **L2** (Esquema 2.2). Sin embargo, empleando las mismas condiciones de reacción, se ha descrito la formación de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{R})(\mu\text{-dppee})]$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CF}_3$) **[41]** y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{CH}_3)(\mu\text{-dppee})]$ **[40]** (Figura 1.5) a partir de la reacción de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppe})]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (**C2**) frente a los ligantes mercaptopiridina **L1** y **L2**.

Lo anterior se puede explicar en base a que el ligante dppm en el cúmulo **C1** le confiere estabilidad y por lo tanto baja reactividad frente a otros ligantes, debido a la formación de un metalaciclo de cinco miembros **[14]**. En la tabla 2.1 se observa que el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{CH}_3)(\mu\text{-dppee})]$, en el que se forma un metalaciclo de 6 miembros, se obtiene con mejores rendimientos en comparación a los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{R})(\mu\text{-dppee})]$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CF}_3$) (también con metalacillos de 5 miembros), por lo que los compuestos esperados de la difosfina dppm, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{R})(\mu\text{-dppm})]$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CF}_3$), no fueron obtenidos bajo estas condiciones. Motivo por el cual se decidió llevar a cabo la reacción empleando un mayor tiempo de reacción.

Tabla 2.1. Rendimientos para la formación de los cúmulos $[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-Spy(R)(\mu-L-L))]$ ($L-L=dppe, dppee, dppm$; $R=CH_3, CF_3$) a partir de $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-L-L)]$ con los ligantes $HSpyCH_3$, (**L1**) o $HSpyCF_3$ (**L2**).

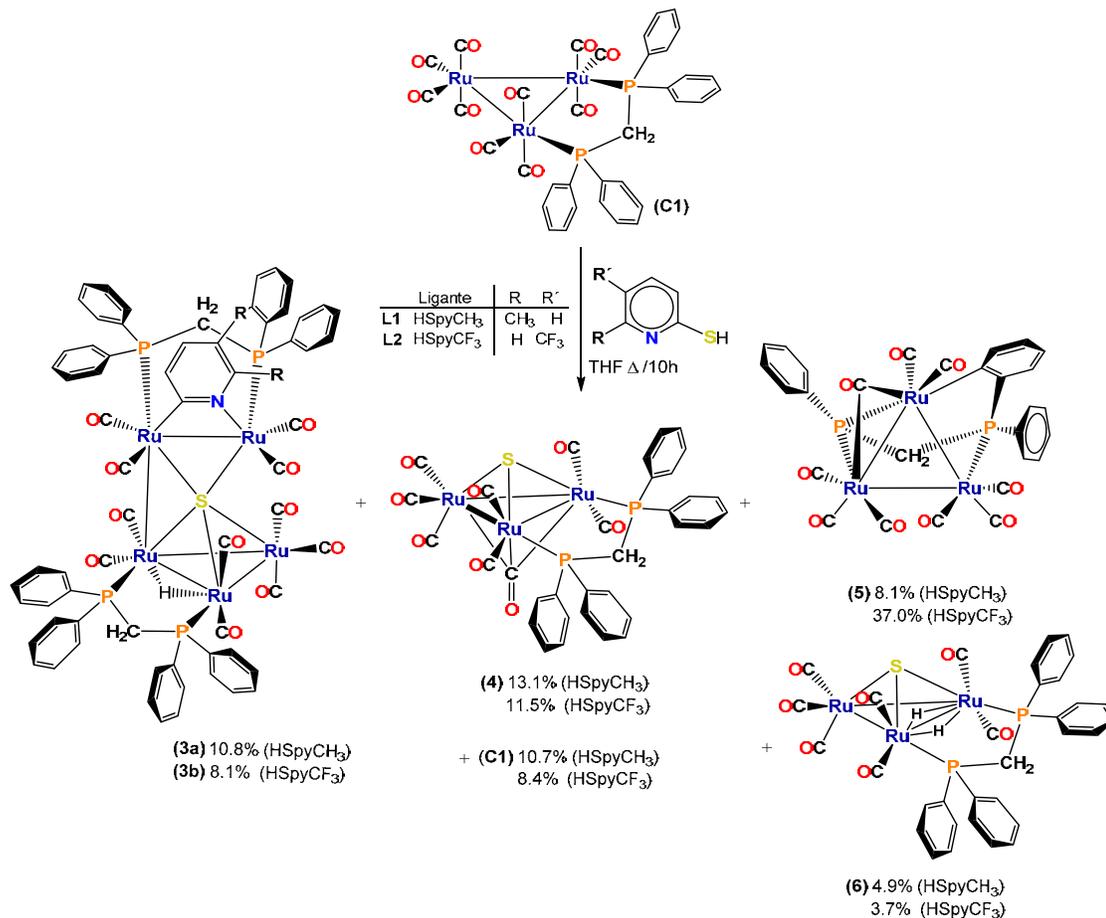
Compuesto	Rendimiento (%)
$[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-Spy(CH_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppe)]$	65.0 [40]
$[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-Spy(CH_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$	35.6 [41]
$[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-Spy(CF_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppee)]$	25.6 [41]
$[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-Spy(CH_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppm)]$	0
$[Ru_3(CO)_8(\mu-H)(\mu-\kappa S-Spy(CF_3)(\mu-\kappa^2 P_2-dppm)]$	0

Las reacciones entre el cúmulo **C1** y los ligantes 6-metil-2-mercaptopiridina (**L1**) o la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (**L2**) bajo atmósfera de nitrógeno en una relación estequiométrica 1:1, en reflujo de THF pero por 10 h., permitió la síntesis de los compuestos análogos $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-H)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2 N, C-NC_5H_3(CH_3)\}(\mu-\kappa^2 P_2-dppm)_2]$ (**3a**), $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-H)(\mu_5-S)\{\mu_2-\kappa^2 N, C-NC_5H_3(CF_3)\}(\mu-\kappa^2 P_2-dppm)_2]$ (**3b**) y a los compuestos $[Ru_3(CO)_7(\mu_3-S)(\mu_3-CO)(\mu-\kappa^2 P_2-dppm)]$ (**4**), $[Ru_3(\mu-CO)(CO)_8\{\mu-\kappa^3 P_2, C-PPh(CH_2)PPh(C_6H_4)\}]$ (**5**), y $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2(\mu_3-S)(\mu-\kappa^2 P_2-dppm)]$ (**6**) como se muestra en el esquema 2.3.

La reactividad de **C1** con ligantes mercaptopiridina **L1** o **L2** bajo las condiciones de reacción descritas (10 horas en reflujo de THF), lleva a la formación de productos de termólisis, generando compuestos de mayor nuclearidad (**3a** y **3b**), con la pérdida del ligante azufrado (**5**) y la formación de compuestos con sulfuros puente (**4** y **6**). Como se mencionó anteriormente, la coordinación de ligantes difosfina en el cúmulo trinuclear de rutenio le provee estabilidad a la estructura de los átomos metálicos. Sin embargo, cuando estos compuestos son sometidos bajo condiciones de termólisis, se llevan a cabo rupturas de enlaces C-H, C-S y P-C para la formación de enlaces M-H, M-C, M-S y M-P, por las fragmentaciones de los ligantes mercaptopiridina y difosfina, lo que conlleva a la formación de hidruros, fosfuros y carbonilos puente en los productos de reacción, también se ha observado que en la reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes difosfina en presencia de ligantes donadores de S y N bajo condiciones drásticas de reacción, se llevan a cabo rupturas de enlaces C-S, S-H, P-C, M-M y C-H y la formación de enlaces M-H, M-N, M-C, M-P y M-S, lo que conlleva a la formación de hidruros, fosfuros, sulfuros y carbonilos puente [41-46], por tal motivo, los

compuestos obtenidos mediante las condiciones de reacción descritas presentan las características antes mencionadas.

En cuanto a la formación de los compuestos **3a** y **3b**, cabe mencionar que espectroscópicamente se identificó la presencia de un compuesto isomérico para cada uno de ellos **3a'** y **3b'**, como se explica más adelante.



Esquema 2.3. Síntesis de los compuestos **3a**, **3b**, **4**, **5**, **6**.

2.4.1. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_{\text{Ru}^{5,4}\text{-Ru}^{4,5}}\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (**3a**, **3a'**) y $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_{\text{Ru}^{5,4}\text{-Ru}^{4,5}}\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (**3b**, **3b'**).

En la tabla 2.2 se muestran los datos de los espectros de IR de la mezcla de isómeros **3a**, **3a'** y **3b**, **3b'**, correspondientes a las bandas de vibración en la zona de carbonilos metálicos. Se pueden observar 9 bandas de vibración que corresponden a ligantes carbonilo en posición terminal. Los espectros de infrarrojo son similares, como se observa en la figura 2.1, lo que sugiere que estos compuestos son isoestructurales.

Tabla 2.2. Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, de la mezcla de isómeros **3a**, **3a'** y **3b**, **3b'**.

compuesto	ν_{CO} (cm^{-1})
$[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})_2]$ (3a , 3a')	2066(d), 2058(f), 2031(f), 2005(f), 1983(f), 1968(f), 1952(f), 1952(f), 1918(f)
$[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})_2]$ (3b , 3b')	2073(d), 2031(d), 2005(f), 1976(f), 1966(f), 1952(f), 1933(f), 1927(f), 1908(f)

En celdas de NaCl en ciclohexano, f (fuerte), d (debil).

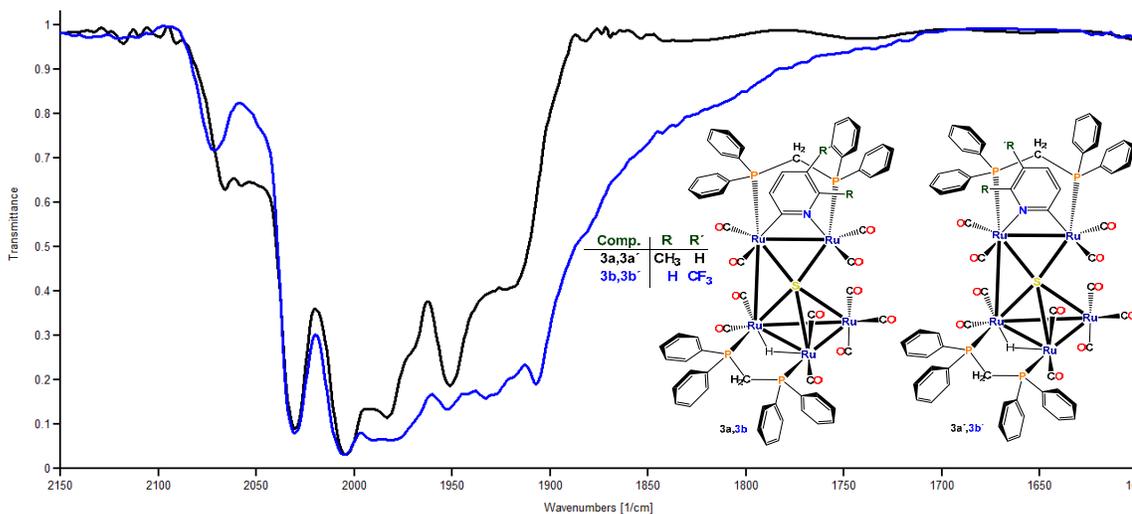


Figura 2.1. Espectros de IR de los cúmulos **3a**, **3a'** y **3b**, **3b'**. en la zona de carbonilos.

2.4.2. Espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (3a**) y $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (**3a'**).**

De acuerdo a los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se identificó la existencia de dos isómeros para el compuesto pentanuclear derivado de la mercaptopiridina metilada, compuestos **3a** y **3a'** (Figura 2.2), y que no pudieron ser separados por métodos cromatográficos (ver parte experimental). Se propone que difieren en la posición de coordinación del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\}$ unido a los átomos metálicos etiquetados como Ru_4 y Ru_5 . Es importante mencionar, que el estudio de difracción de rayos X de monocristal de **3a** (discutido más adelante), permitió determinar su estructura; sin embargo, el isómero (**3a'**) no fue observado en el modelo obtenido a través de este estudio. En la tabla 2.3, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los isómeros **3a** y **3a'**.

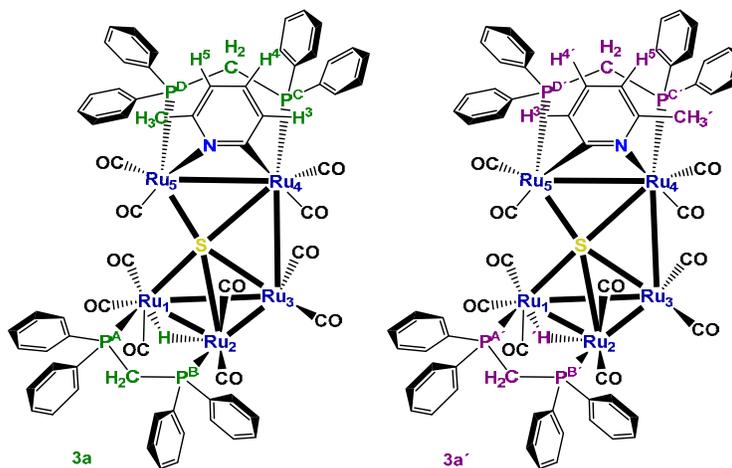


Figura 2.2. Estructuras de los compuestos 3a y 3a'.

Tabla 2.3: Datos espectroscópicos de RMN de los isómeros 3a y 3a'.

	^1H δ (ppm), J(Hz)			$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), J(Hz)	
3a	8.09 (m, 40H,Ph)	3.55 (dt,1H,H ^{A,B})	2.61 (dt,1H,H ^{A,B})	40.6 (dt,P ^D)	14.8 (dt,P ^A)
	6.70 (t,1H,H ⁴)	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^4}=11.4$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^4}=12.4$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=56.9$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=70.2$
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=7.6$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^4}=11.5$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^4}=11.9$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=5.2$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=5.7$
	6.33 (d,1H,H ³)	3.34 (dt,1H,H ^{C,D})	0.03 (s,3H,H ⁷)	21.9 (dt,P ^C)	11.4 (dt,P ^B)
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^3}=7.7$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^3}=10.8$	-17.19(t,1H,H ¹)	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{C}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=56.8$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{C}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=70.6$
	6.10 (d,1H,H ⁵)	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^5}=12.5$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^5}=16.3$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=5.4$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=4.6$
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^5}=7.3$				
	4.17 (dt,1H,H ^{C,D})				
	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^3}=12.1$				
$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^4}=11.2$					
3a'	8.09 (m, 40H,Ph)	3.57 (dt,1H,H ^{C,D})	2.78 (dt,1H,H ^{A,B})	57.7 (dt,P ^D)	15.8 (t,P ^{A',B'})
	6.49 (t,1H,H ⁴)	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^4}=12.2$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^4}=12.1$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=57.8$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=4.6$
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=7.5$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^4}=11.7$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^4}=12.1$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=4.2$	
	6.29 (d,1H,H ³)	3.44 (dt,1H,H ^{A',B'})	1.15 (s,3H,H ⁷)	28.4 (dt,P ^C)	
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^3}=7.5$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^3}=9.9$	-17.35(t,1H,H ¹)	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{C}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=57.6$	
	5.83 (d,1H,H ⁵)	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^5}=9.9$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^5}=15.1$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=5.7$	
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^5}=7.3$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^5}=12.2$			
	4.44 (dt,1H,H ^{C,D})				
	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^3}=11.5$				
$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^4}=11.2$					

En CDCl₃. s(simple), d(doble), t(triple), dt(doble de triple), m(múltiple).

En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.3), se observan señales múltiples en 7.09 ppm las cuales corresponden a los hidrógenos aromáticos de los ligantes difosfina de ambos compuestos; en 6.70 ppm se observa una señal triple que fue asignada al hidrógeno H^4 ; dos señales dobles, una en 6.33 ppm y otra en 6.10 ppm correspondientes a los hidrógenos H^3 y H^5 respectivamente; en 4.17, 3.34, 3.52, y 2.78 ppm se muestran 4 señales dobles de triples para los hidrógenos H^{AB} y H^{CD} correspondientes a los grupos P- CH_2 -P del ligante dppm, estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con ^1H y ^{31}P ; en 0.03 ppm se observa una señal simple que corresponde a los 3 hidrógenos (H^7) del grupo metilo del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}\}$; y finalmente a frecuencias bajas se observó una señal triple en -17.19 ppm que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto, la señal mostró acoplamiento con ^{31}P a 2 enlaces; todas estas señales fueron asignadas al compuesto **3a**.

En lo que cromatográficamente se pensaba era un compuesto puro (único), el mismo espectro también mostró un segundo juego de señales que se asignaron al isómero **3a'**. En 6.49 ppm se observa una señal triple que fue asignada al hidrógeno H^4' ; dos señales dobles, una en 6.29 ppm y otra en 5.83 ppm correspondientes a los hidrógenos H^5' y H^3' respectivamente; en 4.44, 3.57, 3.44, y 2.61 ppm se muestran 4 señales doble de triples para los hidrógenos $\text{H}^{\text{C'D'}}$ y $\text{H}^{\text{A'B'}}$ correspondientes a los grupos P- CH_2 -P ligante dppm estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con ^1H y ^{31}P ; en 1.15 ppm se observa una señal simple que corresponde a los 3 hidrógenos (H^7') del grupo metilo del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5}\}$; y finalmente a frecuencias bajas se observó una señal triple en -17.35 ppm que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto, la señal mostró acoplamiento con ^{31}P a 2 enlaces. Las intensidades relativas de las señales para ambos isómeros identificados permitieron encontrar una relación de 50:50 entre **3a** y **3a'**. Cabe mencionar que en el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de los isómeros, las señales de los hidrógenos H^7 (del grupo CH_3) y H^5 (del anillo piridínico) del compuesto **3a** se encuentran desplazadas a frecuencias bajas, en comparación a las señales de H^7' y H^5' del compuesto **3a'**, debido a un efecto anisotrópico ejercido por dos de los anillos aromáticos de los ligantes difosfinas (Figura 2.4a).

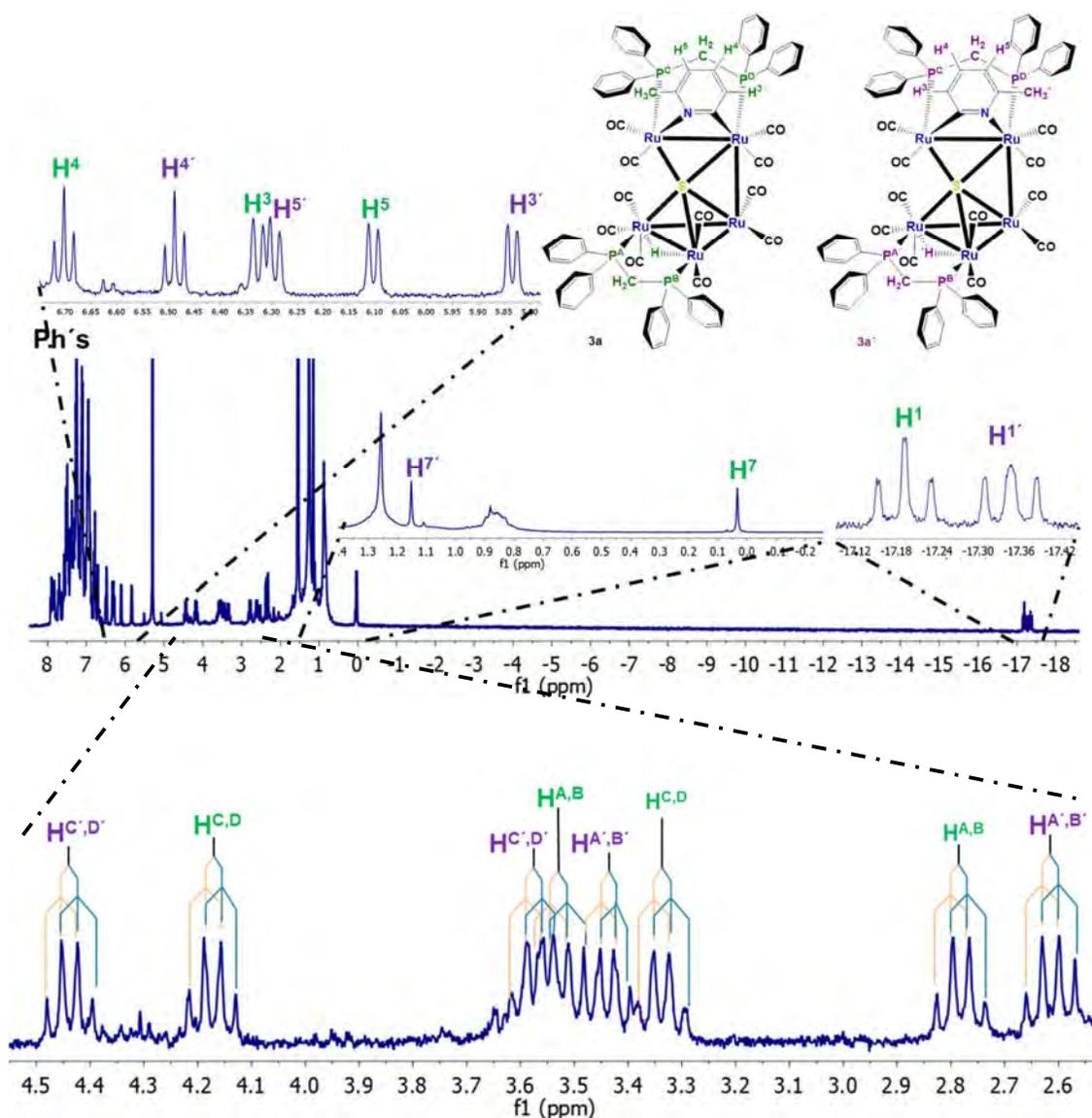


Figura 2.3. Espectro de RMN de ^1H de los compuestos isoméricos **3a** y **3a'** en CDCl_3 a 25°C .

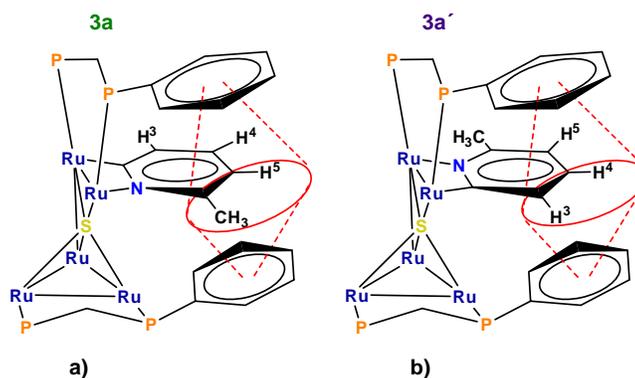


Figura 2.4. Efecto anisotrópico en los compuestos a) **3a** y b) **3a'**.

Este efecto anisotrópico se observa en el modelo obtenido mediante difracción rayos X de monocristal del compuesto **3a**, que se discute más adelante. En base a lo anterior, se propone que los hidrógenos H^{3'} y H^{4'} (del anillo piridínico) del compuesto **3a'** se encuentran desplazadas a frecuencias bajas, en comparación a las señales de H³ y H⁴ del compuesto **3a**, debido al efecto anisotrópico (Figura 2.4b)

En el espectro de RMN de ³¹P{¹H} (Figura 2.5) se observó un conjunto de señales triples de dobles en 40.6 (P^D), 33.0 (P^{D'}), 28.4 (P^{C'}), 21.9 (P^C), 14.8 (P^A), 11.5 (P^B) ppm y una señal triple en 15.8 (P^{A'B'}) ppm. Estas señales presentan acoplamiento a dos y cuatro enlaces con los átomos de fósforo presentes en el compuesto. Para llevar a cabo la asignación inequívoca de las señales obtenidas en RMN de ³¹P, así como de los hidrógenos H¹ y H^{1'} de los compuestos **3a** y **3a'**, se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de ³¹P. En la figura 2.6 a) se muestra el espectro de RMN de ¹H sin irradiar. En las figuras 2.6 b-e) se muestran los espectros obtenidos al irradiar, con un poder de irradiación de 25 dB, las señales en 40.6, 33.0, 28.4 y 21.9 respectivamente. En donde se puede observar que las señales de los hidruros no cambian su multiplicidad, por lo que éstas corresponden a los átomos de fósforo P^C, P^D, P^{C'} y P^{D'}, de las dppm que se encuentran muy alejadas para interactuar con el hidruro metálico, la asignación de estos dos fósforos no equivalentes en cada isómero se llevó a cabo en base al ambiente químico de cada uno de los fósforos y con ayuda de un compuesto parcialmente similar reportado anteriormente en el grupo de trabajo [41]. En las figuras 2.6 f-h) se muestran los espectros obtenidos al irradiar las señales en 15.8, 14.8 y 11.4 respectivamente. Se puede observar que las señales de los hidruros cambian su multiplicidad, por lo que estas señales corresponden a los átomos de fósforo P^A, P^B, P^{A'} y P^{B'}.

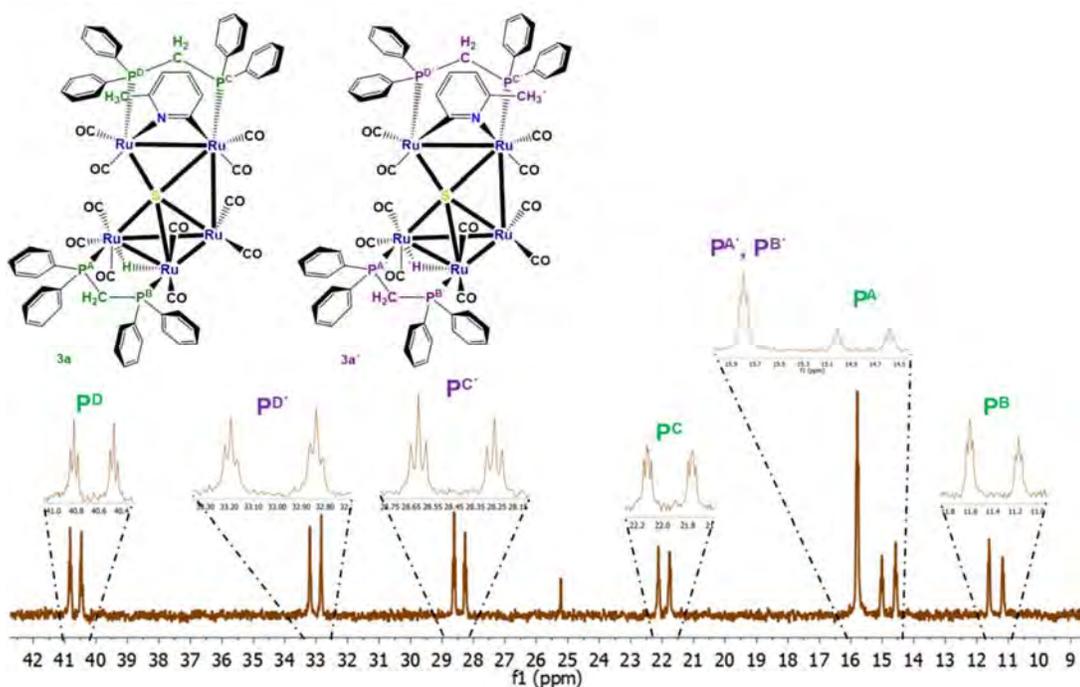


Figura 2.5. Espectro de RMN de ³¹P{¹H} de los compuestos isoméricos **3a** y **3a'** en CDCl₃ a 25 °C.

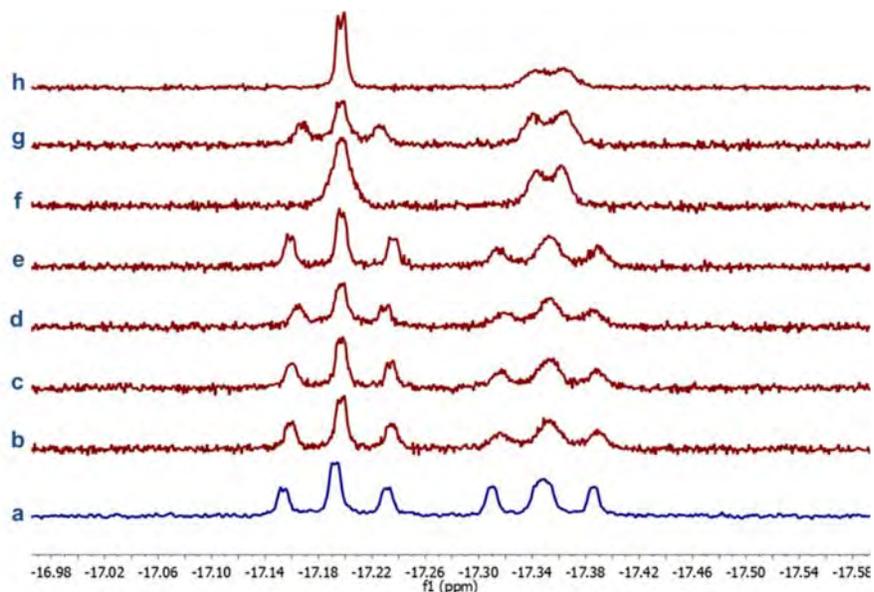


Figura 2.6 a) Espectro de RMN de ¹H sin irradiar en la zona de hidruros de los compuestos **3a** y **3a'**; **b)** espectro obtenido cuando se irradia la señal de ³¹P en 40.6 ppm (P^D); **c)** irradiado en 33.0 ppm (P^{D'}); **d)** irradiado en 28.4 ppm (P^C); **e)** irradiado en 21.9 ppm (P^C); **f)** irradiado en 15.8 ppm (P^{A'} y P^{B'}); **g)** irradiado en 14.8 ppm (P^A) y **h)** irradiado en 11.4 ppm (P^A).

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H de la mezcla de isómeros **3a** y **3a'** (Figura 2.7), se pudieron observar correlaciones entre las señales en 6.10, 6.70 y 6.33, con lo que se pudo determinar que estas señales pertenecen a los hidrógenos del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}\}$ del compuesto **3a**; también se pueden ver correlaciones entre las señales en 4.17, 3.34, 3.55 y 2.61 ppm con lo que se determinó que estas señales corresponden a los hidrógenos H^{A} H^{B} H^{C} y H^{D} de los dos fragmentos P-CH₂-P de los ligantes difosfinas del compuesto **3a**. En ese mismo espectro se pudieron observar correlaciones entre las señales en 5.83, 6.49 y 6.29, con lo que se pudo determinar que estas señales pertenecen a los hidrógenos del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5}\}$ del compuesto **3a'**; también se pueden ver correlaciones entre las señales en 4.44, 3.57, 3.44, y 2.78 ppm con lo que se determinó que estas señales corresponden a los hidrógenos $\text{H}^{\text{A}'}$ $\text{H}^{\text{B}'}$ $\text{H}^{\text{C}'}$ y $\text{H}^{\text{D}'}$ de los dos fragmentos P-CH₂-P de los ligantes difosfinas del compuesto **3a'**.

Por otro lado, en el espectro de dos dimensiones NOESY ^1H - ^1H de la mezcla de isómeros **3a** y **3a'** (Figura 2.8), se pudieron observar correlaciones a través del espacio entre las señales en 6.10 y 0.03 ppm, con lo cual se confirmó la asignación de las señales de los hidrógenos H^7 del grupo CH₃ y de H^5 del compuesto **3a**. En ese mismo espectro también se pudieron observar correlaciones en el espacio entre las señales en 6.29 y 1.15 ppm con lo cual se confirmó las señales de los hidrógenos $\text{H}^{7'}$ del grupo CH₃' y de $\text{H}^{5'}$ del compuesto **3a'**.

Se obtuvo el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de isómeros **3a** y **3a'**, sin embargo, debido a la complejidad del espectro y a la baja abundancia isotópica de este núcleo (1.1 %), el espectro mostró múltiples señales traslapadas y de baja intensidad, por lo que no fue posible llevar a cabo la asignación del mismo

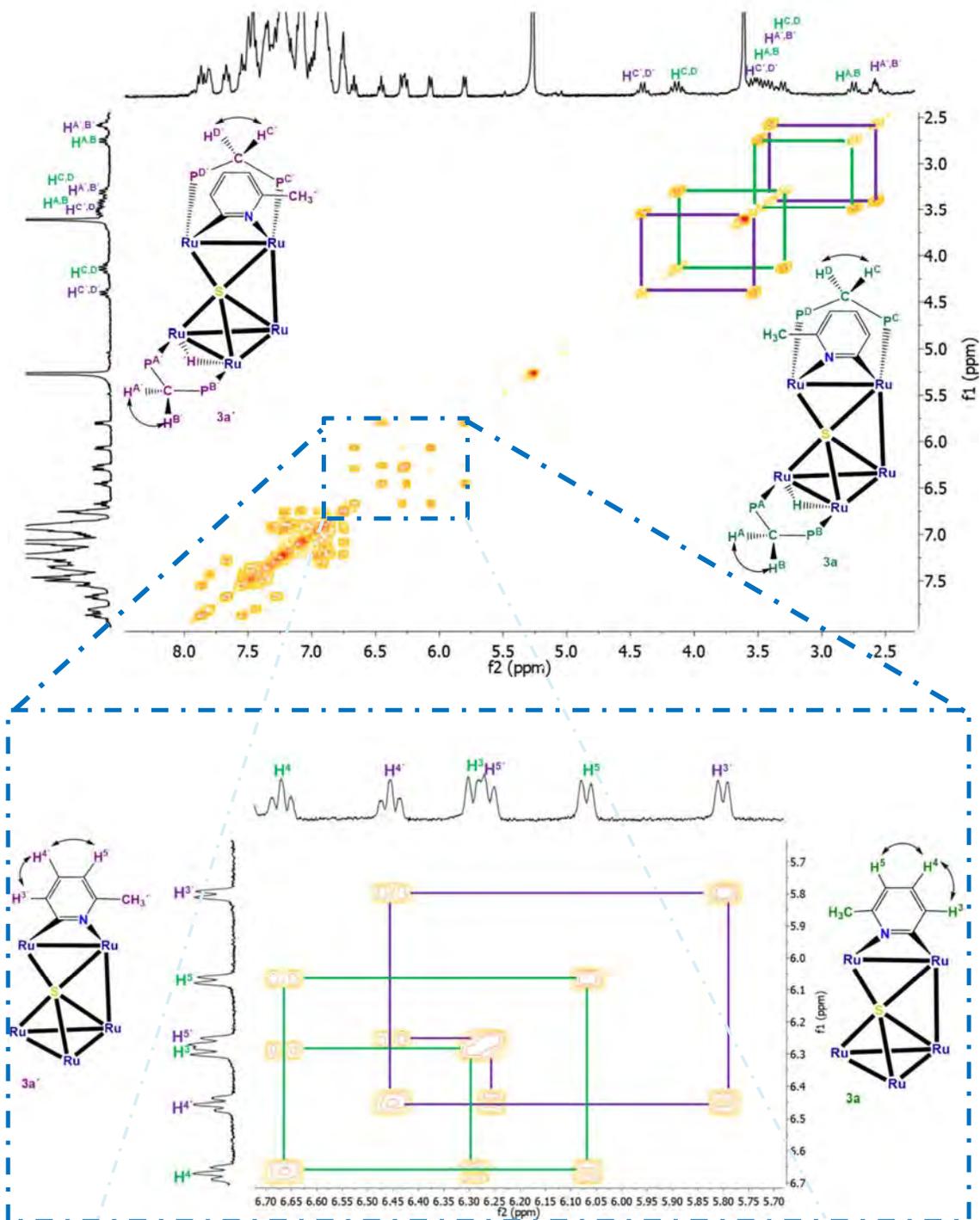


Figura 2.7. Espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **3a** y **3a'** en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

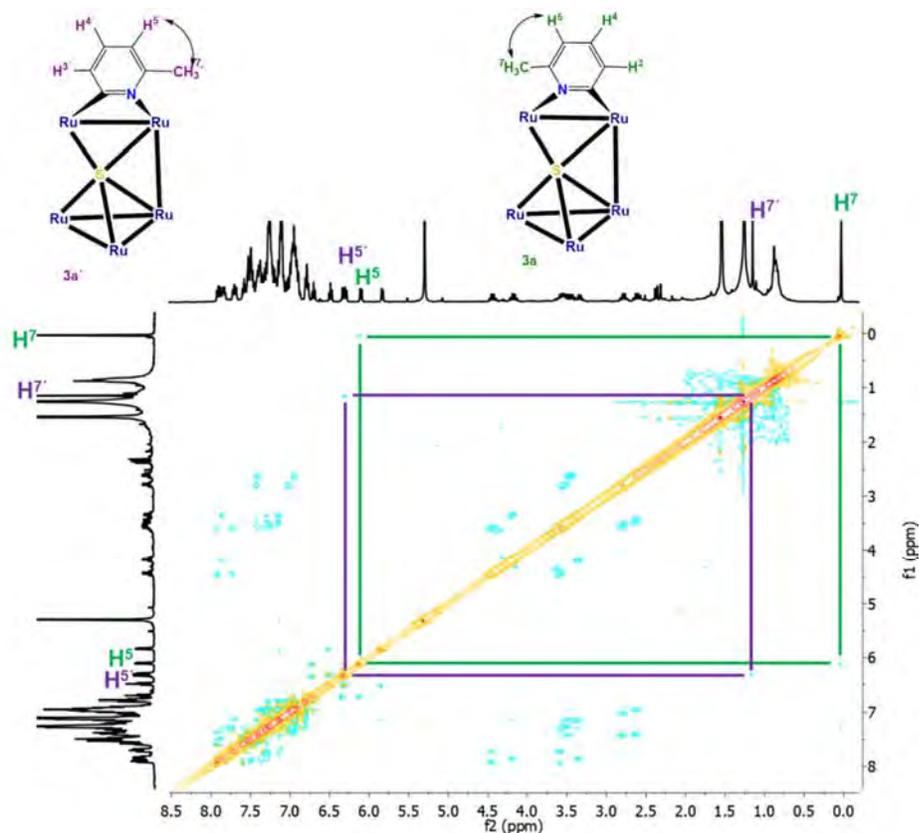


Figura 2.8. Espectro de dos dimensiones NOESY ^1H - ^1H de los compuestos **3a** y **3a'** en CDCl_3 a 25 °C.

2.4.3. Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (3a**).**

Los cristales adecuados para poder llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **3a** fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de cloroformo:pentano (30:60). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto se muestran en la tabla 2.4 y su estructura molecular se muestra en la figura 2.9. La estructura molecular de **3a** muestra la existencia de una especie con cinco centros metálicos, en donde el átomo de Ru3 presenta tres enlaces metal-metal, mientras que los átomos de rutenio Ru1, Ru2 y Ru4 presentan dos enlaces Ru-Ru cada uno de ellos y el Ru5 solo presenta un enlace metal-metal, el átomo de azufre se encuentra coordinado a los cinco centros metálicos, formando una geometría de BPT distorsionada alrededor del sulfuro metálico o descrita en términos de la nuclearidad del cúmulo, como una

bipirámide pentagonal disminuida en dos centros metálicos, con la ruptura de dos enlaces Ru-Ru adicionales por la presencia del “sulfuro intersticial” [56] (figura 2.10a). La integridad del complejo metálico se mantiene por la coordinación de dos ligantes difosfina puente y por el fragmento $\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)_{Ru^5-Ru^4}\}$ coordinado de manera puente a dos centros metálicos (Ru^5-Ru^4); en la estructura se observan dos metalaciclos de cinco miembros formados por los átomos Ru1-Ru2-P2-C1-P1 y Ru4-Ru5-P4-C1A-P3 en conformaciones de sobre y un metalacilo de 4 miembros formado por los átomos de Ru5-Ru4-C2-N1, que a su vez genera un biciclo fusionado inorgánico-orgánico con el anillo de piridina (Figura 2.10b). Lo anterior se observa por la fragmentación del grupo mercaptopiridina, para llevar a la formación de un grupo sulfuro metálico puente a los cinco átomos de rutenio (“sulfuro intersticial”, μ_5-S), y la coordinación, a dos centros metálicos, del fragmento piridinico. También se observa la formación de un hidruro puente al enlace Ru1-Ru2 (que proviene de la ruptura del enlace S-H del ligante mercaptopiridina) y la presencia de 11 grupos CO terminales.

Las distancias Ru-Ru todas son distintas entre sí a pesar de que Ru1-Ru3 y Ru4-Ru5 son más parecidas entre ellas. El triángulo metálico formado por los átomos de Ru1-Ru2-Ru3 tiene distancias de enlace distintas, el enlace más largo en dicho triángulo es Ru1-Ru2, que es el eje metálico que contiene a una de las dppm y al azufre puente, lo que hace que este enlace se alargue para acomodar la coordinación de los fragmentos mencionados. El enlace Ru-Ru más grande de todos es Ru3-Ru4, ya que es el eje metálico que conecta el acoplamiento del fragmento trinuclear con el fragmento dinuclear Ru4-Ru5.

Las distancias de enlace Ru1-S, Ru2-S y Ru5-S son similares entre sí y significativamente más pequeñas que las distancias Ru3-S y Ru4-S, que a su vez son distintas entre ellas, la distancia más grande es Ru4-S1. El plano que contiene a los átomos Ru1-Ru2-Ru3 es perpendicular al plano que contiene a los átomos Ru3-Ru4-Ru5-S1 con un ángulo diedro de 86.46° y a su vez este último plano es perpendicular al plano que contiene al fragmento $\{\mu_2-\kappa^2N,C-NC_5H_3(CH_3)_{Ru^5-Ru^4}\}$ (Ru4-Ru5-N1-C2) con un ángulo diedro de 86.74° (Figura 2.10b).

Tabla 2.4. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto **3a**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru1-Ru2	2.8589(15)	Ru3-Ru1-Ru2	58.56(4)
Ru2-Ru3	2.7581(13)	Ru3-Ru2-Ru1	59.27(4)
Ru1-Ru3	2.7790(18)	Ru2-Ru3-Ru1	62.17(4)
Ru3-Ru4	3.1478(14)	Ru3-Ru4-Ru5	101.31(4)
Ru4-Ru5	2.7728(13)	Ru1-Ru3-Ru4	95.77(4)
Ru1-S1	2.368(3)	Ru2-Ru3-Ru4	101.07(4)
Ru2-S1	2.363(3)	Ru4-Ru5-S1	60.86(8)
Ru3-S1	2.465(3)	P1-Ru1-S1	95.59(12)
Ru4-S1	2.628(3)	P2-Ru2-S1	99.27(11)
Ru5-S1	2.370(3)	P3-Ru4-S1	140.81(11)
Ru4-C2	2.113(13)	P4-Ru5-S1	156.67(12)
Ru5-N1	2.132(11)	P1-Ru1-Ru3	148.44(10)
Ru1-P1	2.350(4)	P2-Ru2-Ru3	149.92(9)
Ru2-P2	2.337(3)	P3-Ru4-S1	140.81(11)
Ru4-P3	2.290(3)	P4-Ru5-S1	156.67(12)
Ru5-P4	2.331(3)	Ru1-S1-Ru2	74.36(9)
Ángulos de torsión (°)		Ru1-S1-Ru3	70.17(9)
P1-Ru1-Ru2-Ru3	-160.56	Ru3-S1-Ru2	69.64(9)
P2-Ru2-Ru1-Ru3	165.52	Ru3-S1-Ru4	76.29(9)
P1-Ru1-Ru2-P2	-4.37	Ru4-S1-Ru5	67.17(8)
P3-Ru4-Ru5-P4	-13.11	C2-Ru4-P3	88.2(3)
Ru4-Ru3-Ru2-Ru1	-95.83	N1-Ru5-P4	86.4(3)
Ru3-Ru4-Ru5-S1	-3.57		

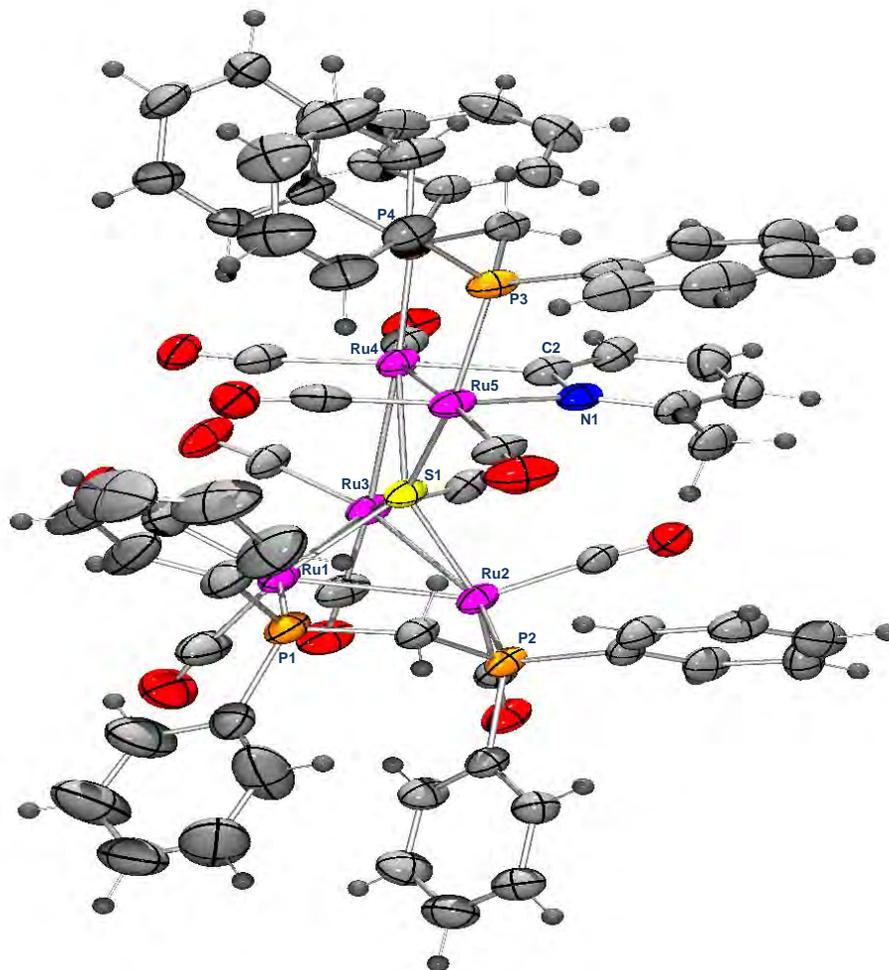


Figura 2.9. Estructura de rayos X del compuesto **3a**.

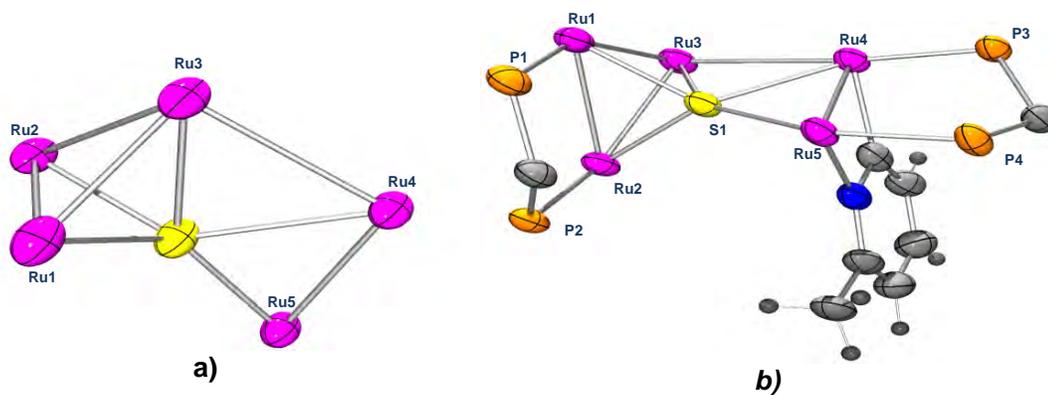


Figura 2.10. **a)** Geometría BPT distorsionada alrededor del átomo de azufre o bipirámide pentagonal disminuida en dos centros metálicos en términos de la nuclearidad del cúmulo; **b)** Esqueleto del compuesto **3a**.

2.4.4. Espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (3b**) y $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5}\}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (**3b'**).**

En el caso del ligante HSpyCF₃ (L2), se observa un comportamiento similar a los isómeros antes mencionados. Así, de acuerdo a su caracterización espectroscópica de RMN de ^1H y ^{31}P se observa la existencia de dos isómeros, **3b** y **3b'** (Figura 2.11) que nuevamente no fue posible separa cromatográficamente, por lo que estos compuestos se propone difieren en la posición del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}$ puente coordinado. Mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuestos **3b** se pudo confirmar la estructura del compuesto, sin embargo, el isómero **3b'** no fue observado en el modelo obtenido a través de este estudio. En la tabla 2.5, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los isómeros **3b** y **3b'**.

En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.12), se observan señales múltiples en 7.37 ppm las cuales corresponden a los hidrógenos aromáticos de los ligantes difosfina de ambos compuestos; en 6.36 ppm se observa una señal simple que fue asignada al hidrógeno H⁶; dos señales dobles, una en 7.01 ppm y otra en 6.72 ppm correspondientes a los hidrógenos H³ y H⁴ respectivamente; en 4.06, 3.57, 3.41, y 2.97 ppm se muestran 4 señales doble de tripes para los hidrógenos H^{AB} y H^{CD} correspondientes a los grupos P-CH₂-P del ligante dppm, estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con ^1H y ^{31}P ; y finalmente a frecuencias bajas se observó una señal triple en -17.26 ppm que corresponde al ligante hidruro metálico presente en el compuesto, la señal mostró acoplamiento con ^{31}P a 2 enlaces; todas estas señales fueron asignadas al compuesto **3b**. En ese mismo espectro también se encontraron señales del isómero **3b'**; en 7.16 ppm se observa una señal simple que fue asignada al hidrógeno H^{6'}; dos señales dobles, una en 6.72 ppm y otra en 6.06 ppm correspondientes a los hidrógenos H^{4'} y H^{3'} respectivamente; en 4.23, 3.62, 3.47, y 2.63 ppm se muestran 4 señales doble de tripes para los hidrógenos H^{CD'} y H^{AB'} correspondientes a los grupos P-CH₂-P ligante dppm estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con ^1H y ^{31}P ; finalmente a frecuencias bajas se observó una señal triple en -17.35 ppm que corresponde al ligante

hidruro metálico presente en el compuesto, la señal mostró acoplamiento con ^{31}P a 2 enlaces.

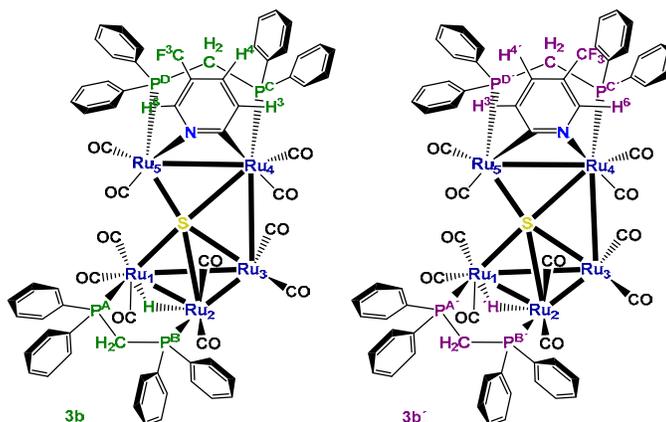


Figura 2.11. Estructuras de los compuestos **3b** y **3b'**.

Tabla 2.5 Datos espectroscópicos de RMN de los isómeros **3b** y **3b'**.

	^1H δ (ppm), J(Hz)			^{31}P δ (ppm), J(Hz)	
3b	7.37 (m, 40H,Ph)	3.57 (dt,1H,H ^{A,B})	2.97 (dt,1H,H ^{A,B})	38.8 (dt,P ^D)	17.7 (dt,P ^A)
	7.01 (d,1H,H ³)	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^3}=10.3$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^3}=11.9$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=56.7$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=69.2$
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=8.4$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=12.1$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=11.7$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{C}}}=5.3$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=6.0$
	6.69 (d,1H,H ⁴)	3.41 (dt,1H,H ^{C,D})	-17.26(t,1H,H ¹)	22.6 (dt,P ^C)	14.4 (d,P ^B)
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=8.1$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^4}=11.8$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=15.4$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{C}}}=56.7$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=68.5$
	6.36 (d,1H,H ⁶)	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=11.1$		$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=4.8$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=4.0$
	4.06 (dt,1H,H ^{C,D})				
	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^6}=11.4$ $^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=11.7$				
3b'	7.37 (m, 40H,Ph)	3.62 (dt,1H,H ^{C,D})	2.63 (dt,1H,H ^{A,B})	35.4 (dt,P ^D)	18.2 (dt,P ^A)
	7.16 (s,1H,H ⁶)	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^6}=12.0$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^6}=12.1$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=58.7$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=67.1$
	6.72 (d,1H,H ⁴)	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=12.6$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=11.7$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{C}}}=5.9$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=3.9$
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=8.4$	3.47 (dt,1H,H ^{A,B})	-17.35(t,1H,H ¹)	30.3 (dt,P ^C)	16.1 (dt,P ^B)
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=8.1$	$^2J_{\text{H}^1\text{H}^4}=10.7$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=15.3$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{C}}}=59.0$	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=67.0$
	6.06 (d,1H,H ³)	$^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=11.2$		$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{A}}}=3.7$	$^4J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{P}^{\text{B}}}=4.6$
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^3}=8.1$				
	4.23 (dt,1H,H ^{C,D})				
$^2J_{\text{H}^1\text{H}^3}=11.4$ $^2J_{^{31}\text{P}^{\text{D}},^{31}\text{H}^1}=11.7$					

En CDCl₃. s(simple), d(doble), t(triple), dt(doble de triple), m(múltiple).

Cabe mencionar que en el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de isómeros, la señal de los hidrógenos H^6 del anillo piridínico del compuesto **3b** se encuentra desplazada a frecuencias bajas, en comparación a la señal de $\text{H}^{6'}$ del compuesto **3b'**, debido a un efecto anisotrópico ejercido por dos de los anillos aromáticos de los ligandos difosfinas (Figura 2.13a), este efecto se pudo observar en el modelo obtenido mediante difracción de rayos X de monocristal del compuesto **3b**, que se discutirá más adelante. En base a lo anterior, se propone que el hidrógeno $\text{H}^{3'}$ del anillo piridínico del compuesto **3b'** se encuentra desplazada a frecuencias bajas, en comparación a la señal de H^3 del compuesto **3b**, debido al efecto anisotrópico, en este espectro no se observa el efecto anisotrópico sobre el hidrógeno H^4 , probablemente debido a que no se encuentra dentro del cono de protección (Figura 2.13b).

Los acoplamientos observados ^1H - ^{31}P en los cuatro compuestos isoestructurales (16.3-15.1 Hz) son muy similares entre sí, a pesar de que en los isómeros **a** existe una diferencia más grande entre ellos; esto muestra que los ambientes alrededor del hidruro metálico son muy similares en cada uno de ellos.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.14) se observó un conjunto de señales triples de dobles en 38.8 (P^{D}), 35.4 ($\text{P}^{\text{D}'}$), 30.3 (P^{C}), 22.6 (P^{C}), 18.2 (P^{A}), 17.7 (P^{A}), 16.1 (P^{B}) y 14.4 (P^{B}) ppm. Estas señales presentan acoplamiento a dos y cuatro enlaces con los átomos de fósforo presentes en el compuesto. Para llevar a cabo la asignación inequívoca mostrada de las señales obtenidas en RMN de ^{31}P , así como de los hidrógenos H^1 y $\text{H}^{1'}$ de los compuestos **3b** y **3b'**, se llevaron a cabo irradiaciones heteronucleares selectivas de ^{31}P , utilizando un poder de irradiación de 25 dB. En la figura 2.15 a) se muestra el espectro de RMN de ^1H sin irradiar en la zona de hidruros de la mezcla de compuestos **3b** y **3b'**, en donde se observan las dos señales triples en -17.26 y -17.35 ppm. Estas señales deben estar acopladas a dos enlaces con los fósforos P^{A} , P^{B} , $\text{P}^{\text{A}'}$ y $\text{P}^{\text{B}'}$, de acuerdo a las estructuras mostradas.

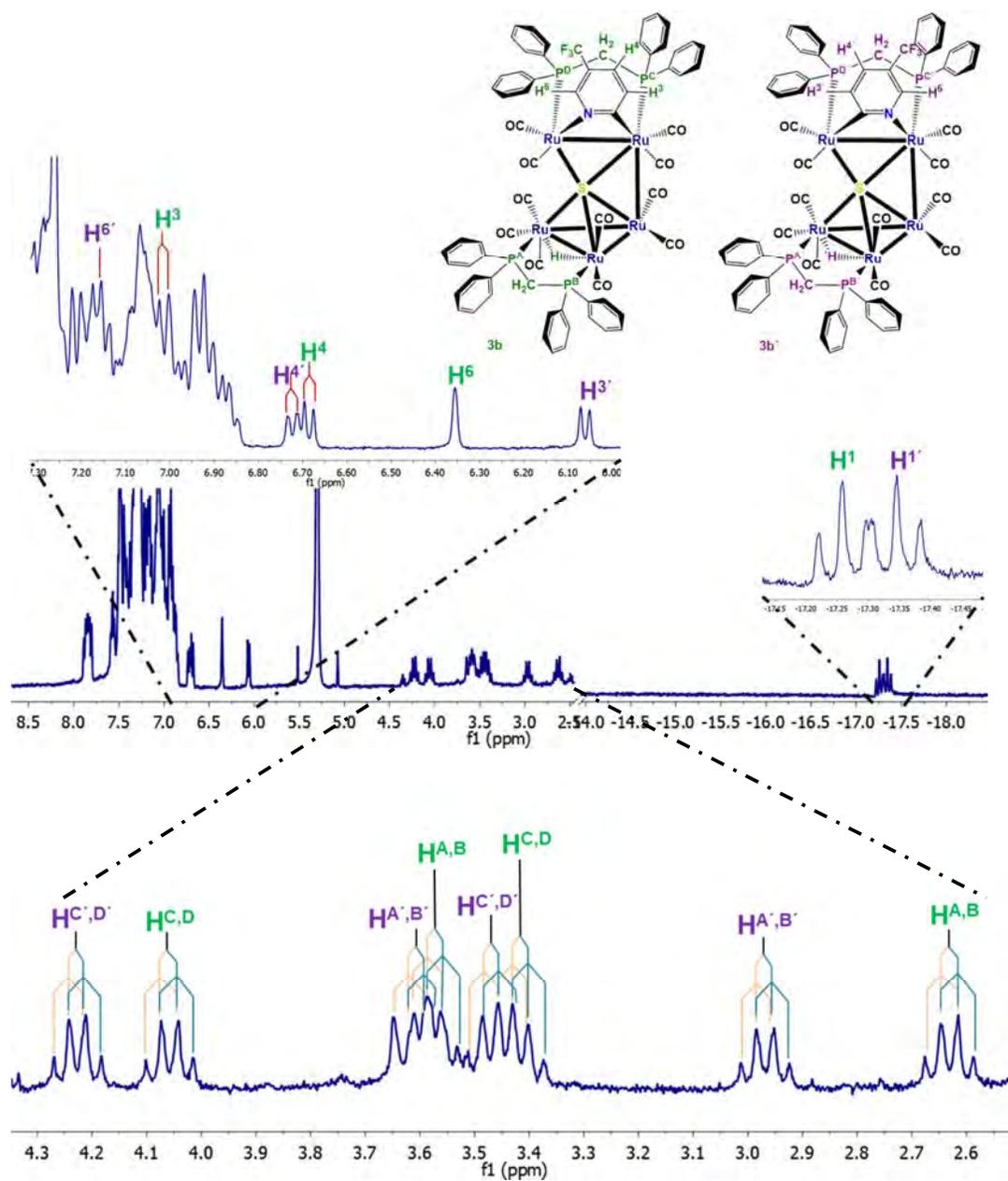


Figura 2.12. Espectro de RMN de ^1H de los compuestos isoméricos **3b** y **3b'** en CDCl_3 a 25°C .

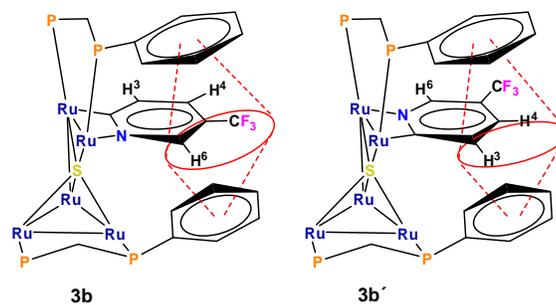


Figura 2.13. Efecto anisotrópico en los compuestos a) **3b** y b) **3b'**.

En las figuras 2.15 b-e) se muestran los espectros obtenidos al irradiar las señales en 38.8, 35.4, 30.3 y 22.6 respectivamente. Se puede observar que las señales de los hidruros no cambian su multiplicidad, por lo que estas señales corresponden a los átomos de fósforo más alejados de los hidruros correspondientes P^D , $P^{D'}$, P^C y P^C , y la asignación se llevó a cabo en base al ambiente químico de cada uno de los fósforos y con ayuda de un compuesto similar reportado anteriormente en el grupo de trabajo [41]. En las figuras 2.15 f-h) se muestran los espectros obtenidos al irradiar las señales en 18.2, 16.27 y 14.5 ppm respectivamente. Se puede observar que las señales de los hidruros cambian su multiplicidad, por lo que estas señales corresponden a los átomos de fósforo $P^{A'}$, P^A , $P^{B'}$ y P^B .

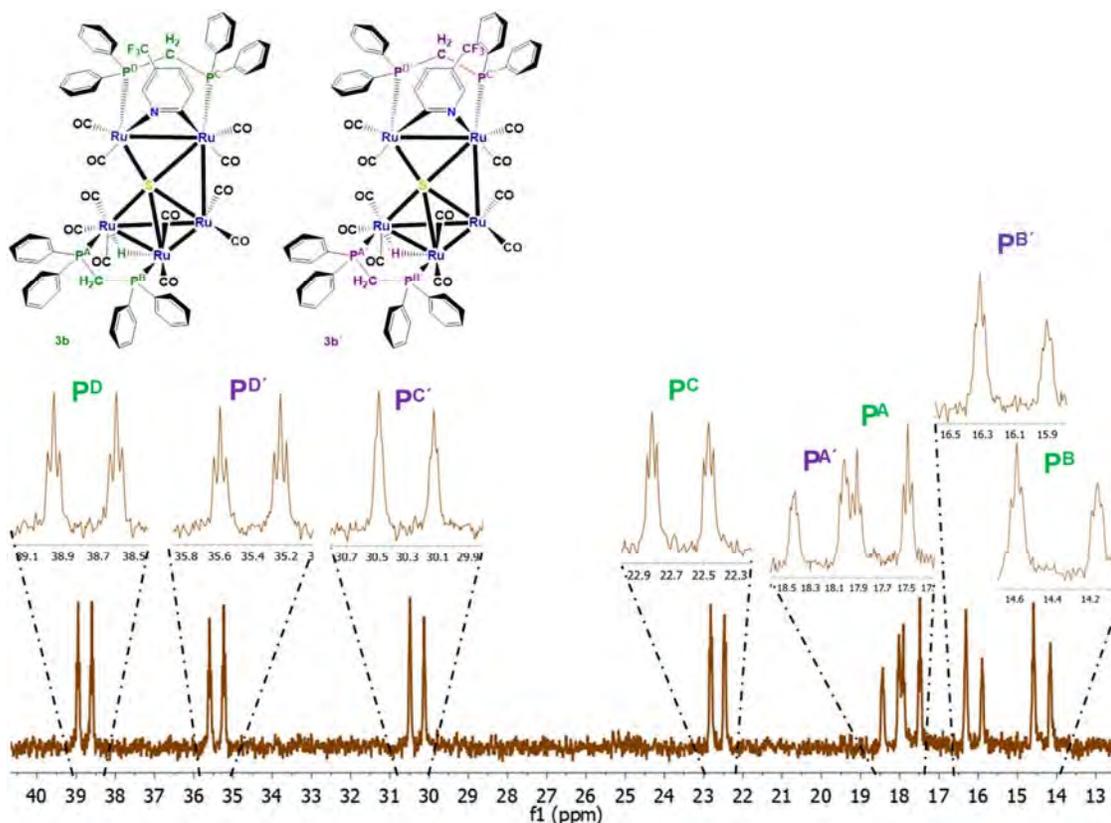


Figura 2.14. Espectro de RMN de ^{31}P de los compuestos isoméricos **3b** y **3b'** en CDCl_3 a 25 °C.

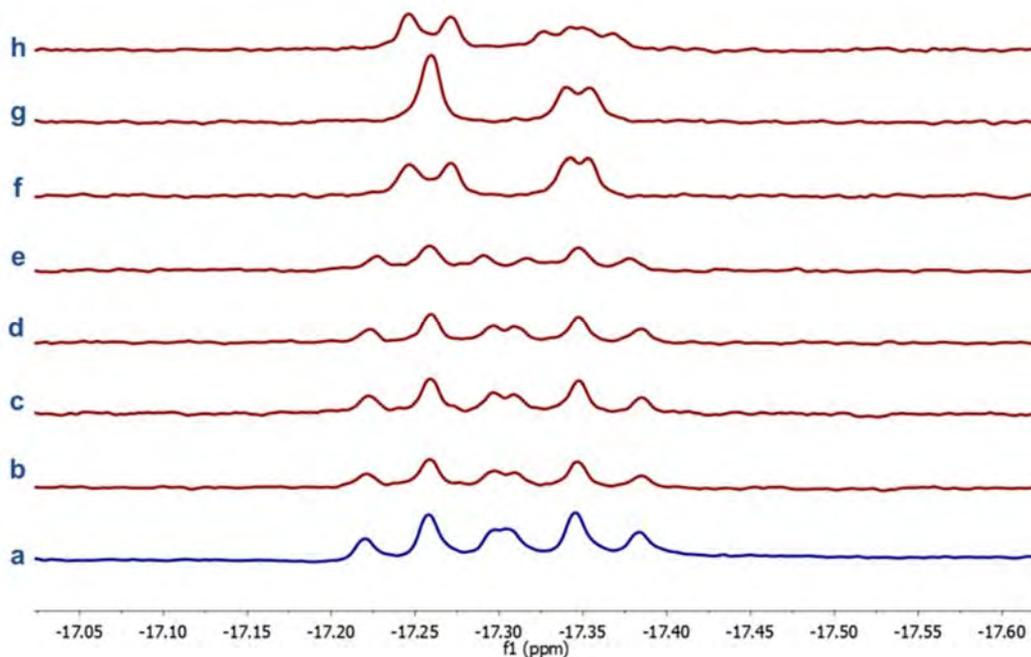


Figura 2.15a.) Espectro de RMN de ^1H sin irradiar en la zona de hidruros de los compuestos **3b** y **3b'**; **b)** espectro obtenido cuando se irradia la señal de ^{31}P en 38.8 ppm (P^{D}); **c)** irradiado en 35.4 ppm ($\text{P}^{\text{D}'}$); **d)** irradiado en 30.3 ppm ($\text{P}^{\text{C}'}$); **e)** irradiado en 22.6 ppm (P^{C}); **f)** irradiado en 18.2 ppm ($\text{P}^{\text{A}'}$ y $\text{P}^{\text{B}'}$); **g)** irradiado en 16.2 ppm (P^{A}) y **h)** irradiado en 14.5 ppm ($\text{P}^{\text{A}'}$).

En el espectro de RMN de ^{19}F (Figura 2.16) de la mezcla de isómeros muestra dos señales simples asignadas a los átomos de flúor en los grupos CF_3' y CF_3 de los compuestos **3b'** y **3b** respectivamente, la señal que está a frecuencias menores (-62.91 ppm) fue asignada al isómero **3b** ya que los átomos de flúor presentan un efecto anisotrópico ejercido por los conos de protección de dos anillos aromáticos de los ligantes difosfinas (Figura 2.13a), este efecto se observa en el modelo obtenido mediante difracción rayos X de monocristal del compuesto **3b**, que se discute más adelante; en ese mismo espectro, la señal en -62.54 ppm fue asignada al grupo CF_3' del compuesto **3b'**.

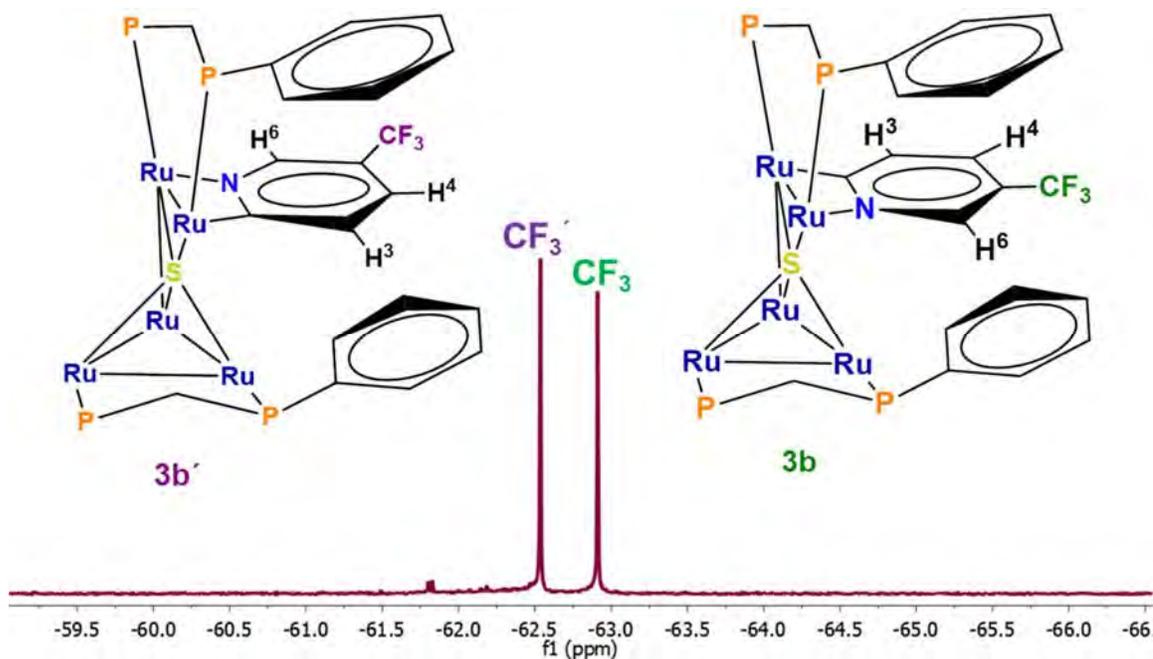


Figura 2.16. Espectro de RMN de ^{19}F de los compuestos isoméricos **3b** y **3b'**.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H de la mezcla de isómeros **3b** y **3b'** (Figura 2.17), se pudieron observar correlaciones entre las señales en 6.10, 6.70 y 6.33, con lo que se pudo confirmar que estas señales pertenecen a los hidrógenos del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5}\}$ del compuesto **3b**; también se pueden ver correlaciones entre las señales en 4.06, 3.57, 3.41 y 2.97 ppm con lo que se determinó que estas señales corresponden a los hidrógenos H^{A} H^{B} H^{C} y H^{D} de los dos fragmentos P-CH₂-P de los ligantes difosfinas del compuesto **3b**. En ese mismo espectro se pudieron observar correlaciones entre las señales en 6.69, 7.01 y 6.36, con lo que se pudo determinar que estas señales pertenecen a los hidrógenos del fragmento $\{\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5}\}$ del compuesto **3a'**; también se pueden ver correlaciones entre las señales en 4.23, 3.62, 3.47, y 2.63 ppm con lo que se confirmó que estas señales corresponden a los hidrógenos $\text{H}^{\text{A}'}$ $\text{H}^{\text{B}'}$ $\text{H}^{\text{C}'}$ y $\text{H}^{\text{D}'}$ de los dos fragmentos P-CH₂-P de los ligantes difosfinas del compuesto **3b'**.

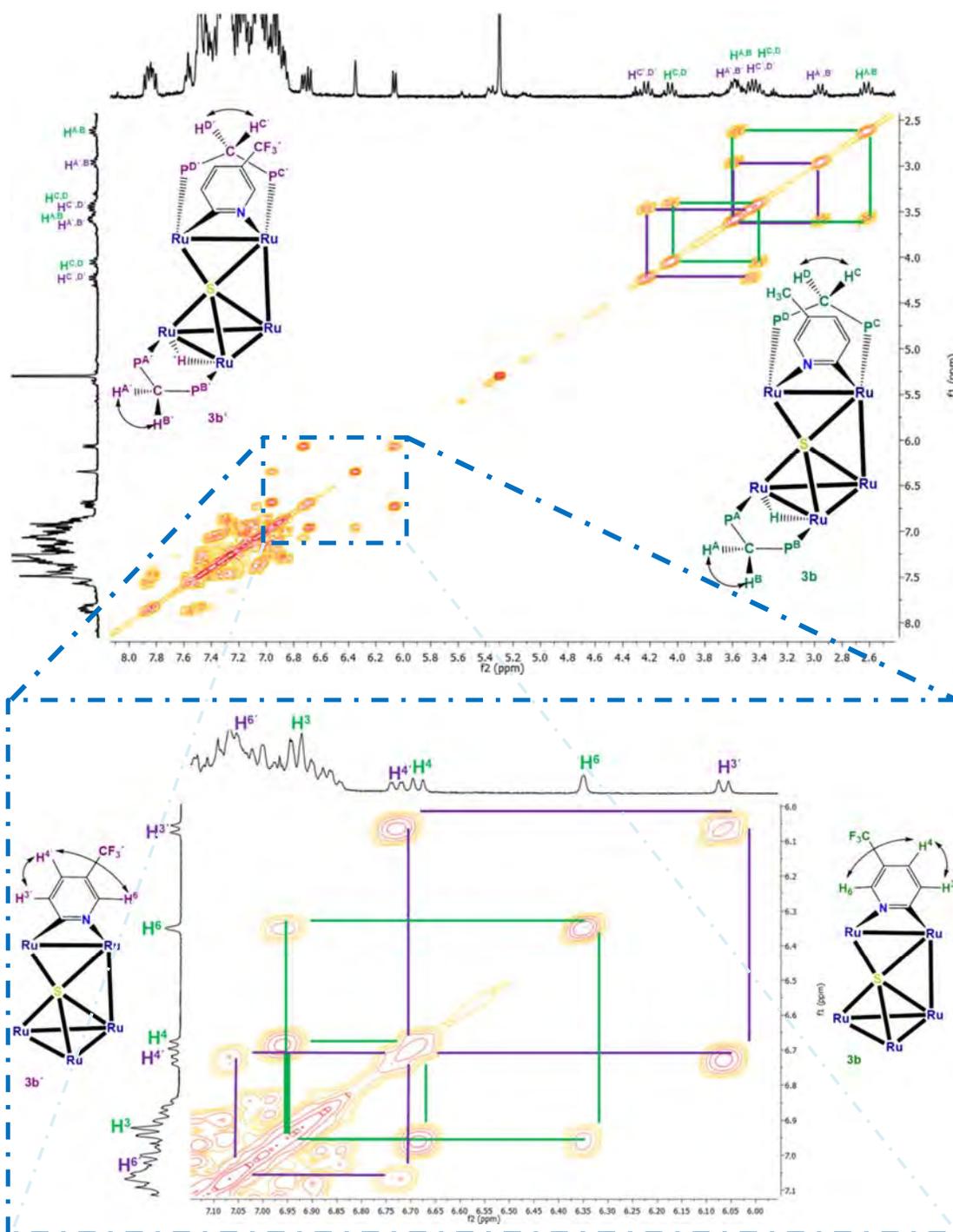


Figura 2.17. Espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H de la mezcla de isómeros **3b** y **3b'** en CDCl_3 a 25 °C.

2.4.5. Estudio por difracción de Rayos X del compuesto $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-H})(\mu_5\text{-S})\{\mu\text{-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)\}(\mu\text{-dppm})_2]$ (**3b**).

Los cristales adecuados para poder llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **3b** fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de cloroformo:pentano (30:70). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **3b** se muestran en la tabla 2.6 y su estructura molecular se muestra en la figura 2.18. La estructura molecular del compuesto **3b** muestra la presencia de cinco centros metálicos, donde el Ru3 presenta tres enlaces Ru-Ru, los átomos Ru1, Ru2, y Ru4 presentan dos enlaces metálicos y el Ru5 solo presenta un enlace Ru-Ru, el átomo de azufre se encuentra coordinado a los cinco átomos de rutenio, formando una geometría BPT distorsionada alrededor del sulfuro metálico o descrita en términos de la nuclearidad del cúmulo, como una bipirámide pentagonal disminuida en dos centros metálicos, con la ruptura de dos enlaces Ru-Ru adicionales por la presencia del “sulfuro intersticial” [56] (figura 2.19a). La estructura del compuesto puede ser descrita como la combinación de un cúmulo trinuclear y un fragmento dinuclear, ambos con una difosfina coordinada, que se encuentran fusionados a través de la fragmentación y coordinación de la mercaptopiridina a través de la ruptura de los enlaces H-S y S-C. Así, la integridad del complejo metálico se mantiene por la coordinación de los ligantes difosfina, puente a dos centros metálicos cada una y el fragmento piridina-5-CF₃ coordinado de manera puente a dos centros metálicos; se observa la formación de dos metalociclos de cinco miembros formado por los átomos Ru1-Ru2-P2-C1-P1 y Ru4-Ru5-P4-C1A-P3 respectivamente, ambos en una conformación de sobre y un metalociclo de 4 miembros formado por los átomos de Ru5-Ru4-C2-N1 formando a su vez un biciclo fusionado con el anillo piridínico (Figura 2.19b). La fragmentación de los enlaces H-S-C lleva a la formación del sulfuro metálico puente a los cinco átomos de rutenio ($\mu_5\text{-S}$), y la formación de un hidruro puente al enlace Ru1-Ru2, finalmente se observa la presencia de 11 grupos CO terminales en el complejo.

De forma similar a **3a**, las distancias metal-metal son distintas entre sí, pero las distancias Ru1-Ru3 y Ru4-Ru5 son más parecidas entre ellas. Las distancias de enlace del triángulo metálico formado por los átomos de Ru1-Ru2-Ru3 son diferentes entre sí y un poco más largas que las encontradas en **3a**, el enlace más

largo en dicho triángulo también es Ru1-Ru2, que es el eje metálico que contiene a una de las dppm, al azufre y al hidruro puente, lo que hace que este enlace sufra un incremento en su distancia para acomodar la coordinación de los fragmentos mencionados. El enlace Ru3-Ru4 es el más grande en el compuesto pero es más corto en comparación con el mismo enlace en **3a**, Lo que podría indicar que una mayor interacción de enlace entre los fragmentos considerados trinuclear y dinuclear hace que los enlaces en cada fragmento se alarguen y distorsionen más.

En el compuesto **3b**, las distancias de enlace Ru1-S y Ru2-S son similares entre sí y significativamente más pequeñas que las distancias Ru3-S y Ru4-S, que a su vez son distintas entre ellas pero en menor proporción que en el compuesto **3a**. Mientras que la distancia Ru5-S1 tiene un valor intermedio entre los dos pares de enlaces mencionados antes. La distancia más grande en **3b**, nuevamente es Ru4-S1. A pesar de los cambios estructurales observados en las distancias de enlace en **3a** y **3b**, es interesante mencionar que el promedio de las distancias Ru-Ru no presentan cambios significativos al pasar de 2.8633 Å en **3a** a 2.8613 Å en **3b**. Y se observa todavía una menor variación en las distancias promedio Ru-S al cambiar de 2.4388 Å a 2.4385 Å de **3a** a **3b** respectivamente.

Nuevamente el plano que contiene a los átomos Ru1-Ru2-Ru3 es perpendicular al plano que contiene a los átomos Ru3-Ru4-Ru5-S1, con un ángulo diedro de 89.62° y a su vez este último plano es perpendicular al plano que contiene al fragmento $\{\mu_2\text{-K}^2\text{N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}\}$ (Ru4-Ru5-N1-C2) con un ángulo diedro de 89.3°.

En la estructura molecular se puede apreciar que dos de los anillos aromáticos de las dos difosfinas no equivalentes se encuentran dirigidos hacia el anillo piridínico (los planos de los dos fenilos mantienen un ángulo entre sí de 51.1°), generando un arreglo espacial cercano entre los grupos fenilos y los átomos de flúor del grupo CF₃, manteniendo distancias entre los centroides (Cg) de los anillos y el átomo de flúor más cercano de 3.794 Å (Cg_{Ph-P4}) y 3.958 Å (Cg_{Ph-P2}), lo cual indica que pueden existir interacciones electrostáticas débiles entre los distintos anillos aromáticos mencionados y confirma los efectos anisotrópicos mencionados en la caracterización espectroscópica en solución. Comparativamente, al analizar la

estructura del compuesto **3a** (figura 2.9), se observan características similares, uno de los dos fenilos unido al P3 y uno de los anillos unido al P2 se encuentran orientados hacia el anillo piridínico, en donde dichos planos de los fenilos tienen un ángulo de 38.8° entre sí. La orientación de estos anillos, específicamente hacia los hidrógenos del grupo metilo, hace que se observen distancias entre sus centroides y los hidrógenos más cercanos de este grupo, de 2.936 Å ($C_{g_{PH-P3}}$) y 2.845 Å ($C_{g_{PH-P2}}$), distancias incluso más cortas que en el compuesto **3b**.

Tabla 2.6. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto **3b**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru1-Ru2	2.8730(5)	Ru3-Ru1-Ru2	58.354(11)
Ru2-Ru3	2.7613(5)	Ru3-Ru2-Ru1	59.305(12)
Ru1-Ru3	2.7892(5)	Ru2-Ru3-Ru1	62.341(12)
Ru3-Ru4	3.1053(5)	Ru3-Ru4-Ru5	104.564(13)
Ru4-Ru5	2.7776(5)	Ru1-Ru3-Ru4	95.824(13)
Ru1-S1	2.3558(10)	Ru2-Ru3-Ru4	97.854(14)
Ru2-S1	2.3690(10)	Ru4-Ru5-S1	58.78(2)
Ru3-S1	2.5111(10)	P1-Ru1-S1	97.29(4)
Ru4-S1	2.5605(10)	P2-Ru2-S1	95.97(4)
Ru5-S1	2.3959(10)	P3-Ru4-S1	139.73(4)
Ru4-C2	2.097(4)	P4-Ru5-S1	154.14(4)
Ru5-N1	2.141(4)	P1-Ru1-Ru3	147.69(3)
Ru1-P1	2.3156(11)	P2-Ru2-Ru3	150.33(3)
Ru2-P2	2.3671(11)	P3-Ru4-S1	139.73(4)
Ru4-P3	2.3012(11)	P4-Ru5-S1	154.14(4)
Ru5-P4	2.3571(11)	Ru1-S1-Ru2	74.90(3)
Ángulos de torsión (°)		Ru1-S1-Ru3	69.85(3)
P1-Ru1-Ru2-Ru3	-160.56	Ru3-S1-Ru2	68.85(3)
P2-Ru2-Ru1-Ru3	165.52	Ru3-S1-Ru4	75.50(3)
P1-Ru1-Ru2-P2	-4.37	Ru4-S1-Ru5	68.07(3)
P3-Ru4-Ru5-P4	-13.11	C2-Ru4-P3	89.21(11)
Ru4-Ru3-Ru2-Ru1	-95.83	N1-Ru5-P4	82.28(9)
Ru3-Ru4-Ru5-S1	-3.57		

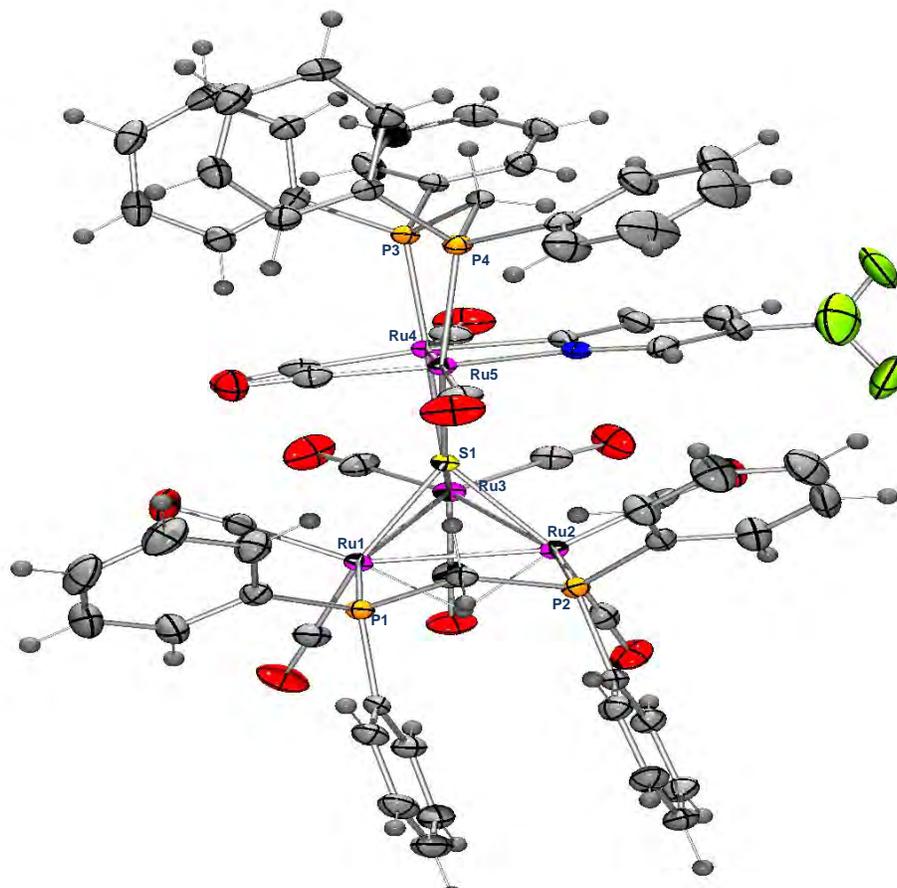


Figura 2.18. Estructura de rayos X del compuesto **3b**.

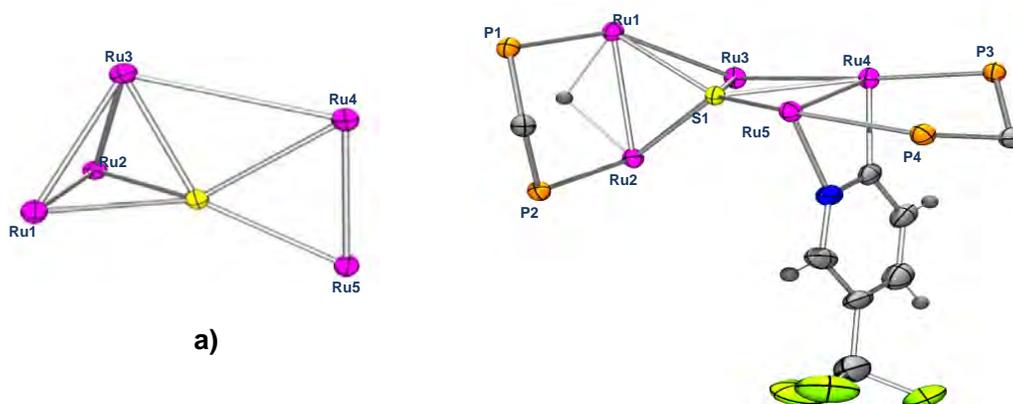


Figura 2.19. a) Geometría BPT distorsionada alrededor del átomo de azufre o bipirámide pentagonal disminuida en dos centros metálicos en términos de la nuclearidad del cúmulo; b) Esqueleto del compuesto **3b**.

2.4.6. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**4**).

En la tabla 2.7 se muestran los datos de las bandas de vibración de carbonilos de los espectros de IR del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (**4**), en donde se observan 4 bandas de vibración para carbonilos terminales y una banda de vibración a frecuencia baja, en 1680 cm^{-1} , asignada a la vibración de un carbonilo puente a tres átomos metálicos. Cabe resaltar que el espectro de infrarrojo obtenido para **4** (figura 2.20), es similar al espectro del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppee})]$ [**41**], lo que sugiere que **4** podría ser isoestructural al compuesto ya descrito.

Tabla 2.7: Bandas de vibración del espectro de IR, en la zona de carbonilos metálicos, del compuesto **4**.

compuesto	νCOcm^{-1}
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (4)	2069(f), 2020(mf), 1998(f), 1970(f), 1680(a).

En celdas de NaCl en ciclohexano, f (fuerte), mf (muy fuerte), a (ancha).

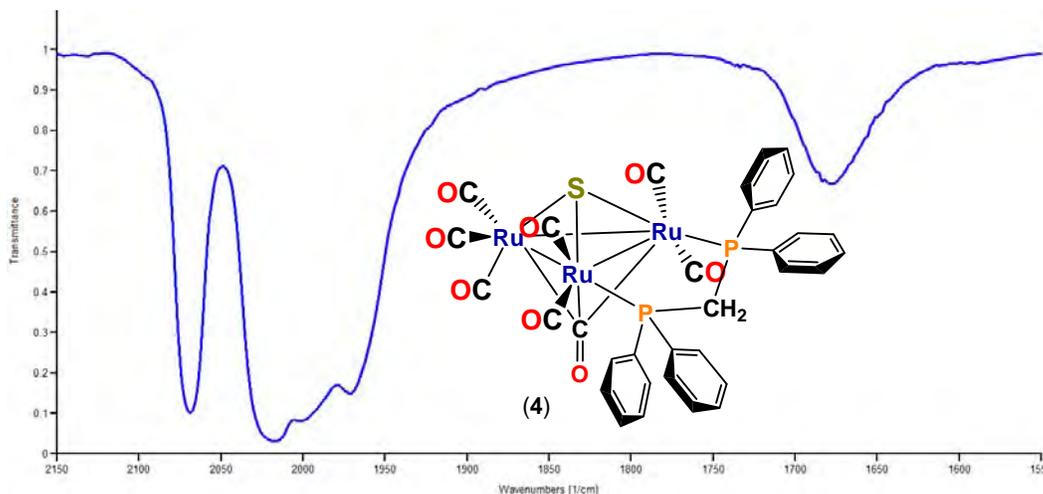


Figura 2.20. Espectro de IR del compuesto **4** en la zona de carbonilos.

2.4.7. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppee})]$ (**4**).

En la tabla 2.8, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (**4**). En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.21), se observa una señal múltiple en 7.52 ppm la cual corresponde a hidrógenos H_α ; en 7.41 ppm se

observa una señal múltiple que fue asignada a los hidrógenos H_p y H_m ; en 7.28 ppm se observa una señal múltiple la cual fue asignada a hidrógenos H_p ; en 7.18 ppm se observa una señal múltiple que fue asignada a los hidrógenos H_m y H_o ; y finalmente en la zona de hidrógenos de alcanos, se observa una señal doble de triples en 3.96 ppm correspondiente al hidrógenos H^{1b} , la señal mostró acoplamiento a 2 enlaces con ^{31}P y con H^{1a} , finalmente, en 3.62 ppm se observa una señal doble de triples, la señal mostró acoplamiento a 2 enlaces con ^{31}P y con H^{1b} .

En el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (figura 2.21) se observó una señal simple en 25.2 ppm, asignada a los dos fósforos equivalentes de la difosfina en el compuesto.

Tabla 2.5 Datos espectroscópicos de RMN del compuesto 4.

1H δ (ppm), J(Hz)		$^{31}P\{^1H\}$ δ (ppm), J(Hz)	$^{13}C\{^1H\}$ δ (ppm), J(Hz) [$^1J^{13}C-^{31}P$] ($^2J^{13}C-^{31}P$) [$^3J^{13}C-^{31}P$]	
7.52 (m, 4H, H_o)	3.96 (dt, 2H, H^2)	(25.3, s, P)	137.8(t, C_i) {26.6}	130.8 (s, C_p)
7.41 (m, 6H, $H_{m,p}$)	$^2J^{1H-^1H}=14.9$		134.1(t, C_i) {23.2}	130.5(s, C_p)
7.28 (m, 2H, H_p)	$^2J^{1H-^{31}P}=10.8$		132.53(t, C_o) (6.1)	128.9 (t, C_m) [5.4]
7.18 (m, 8H, $H_{m,p}$)	3.62 (dt, 2H, H^2)		131.4 (t, C_o) (5.89)	128.6(d, C_m) [5.5]
	$^2J^{1H-^1H}=14.9$ $^2J^{1H-^{31}P}=10.8$			42.07(t, C^1) {22.8}

En $CDCl_3$. s(simple), d(doble), t(triple), dt(doble de triple), m(múltiple).

Los hidrógenos H^{1a} y H^{1b} son magnéticamente diferentes debido a que el hidrogeno H^{1a} se encuentra dentro del cono de protección de uno de los anillos del ligante difosfina, ocasionando que el efecto anisotrópico desplace a frecuencias más bajas al hidrogeno H^{1a} . Este efecto se pudo analizar en el espectro NOESY (Figura 2.22) en el cual se observaron dos correlaciones a través del espacio entre los hidrógenos H_o de dos de los anillos de la fosfina y el hidrógeno H^{1b} , mientras que el hidrógeno H^{1a} solo presenta una interacción con los hidrógenos H_o del ligante dppm.

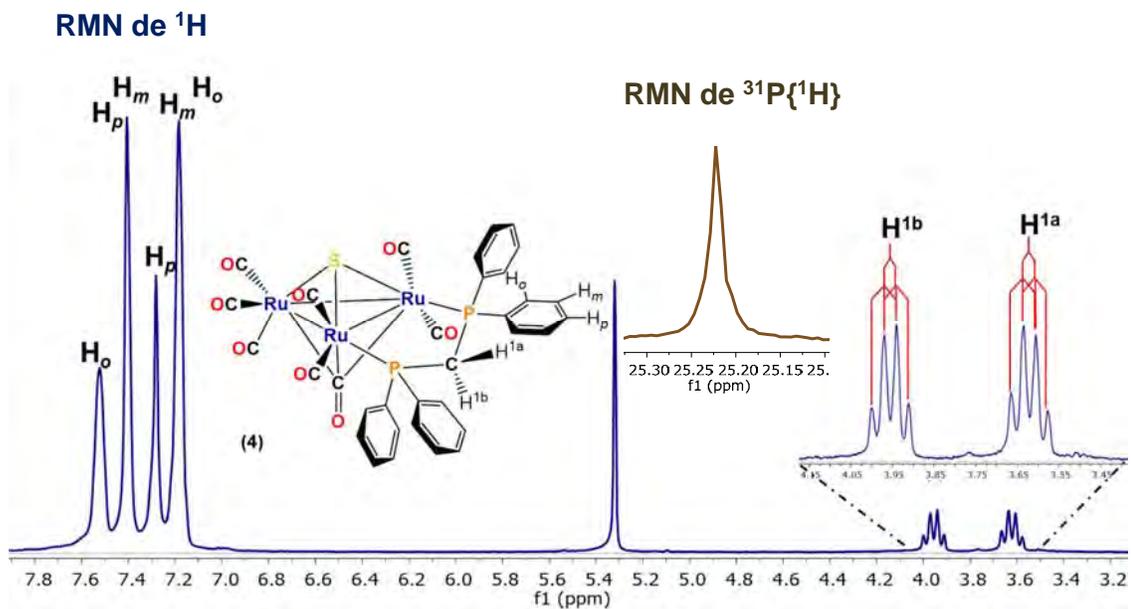


Figura 2.21. Espectros de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **4** en CDCl_3 a 25°C .

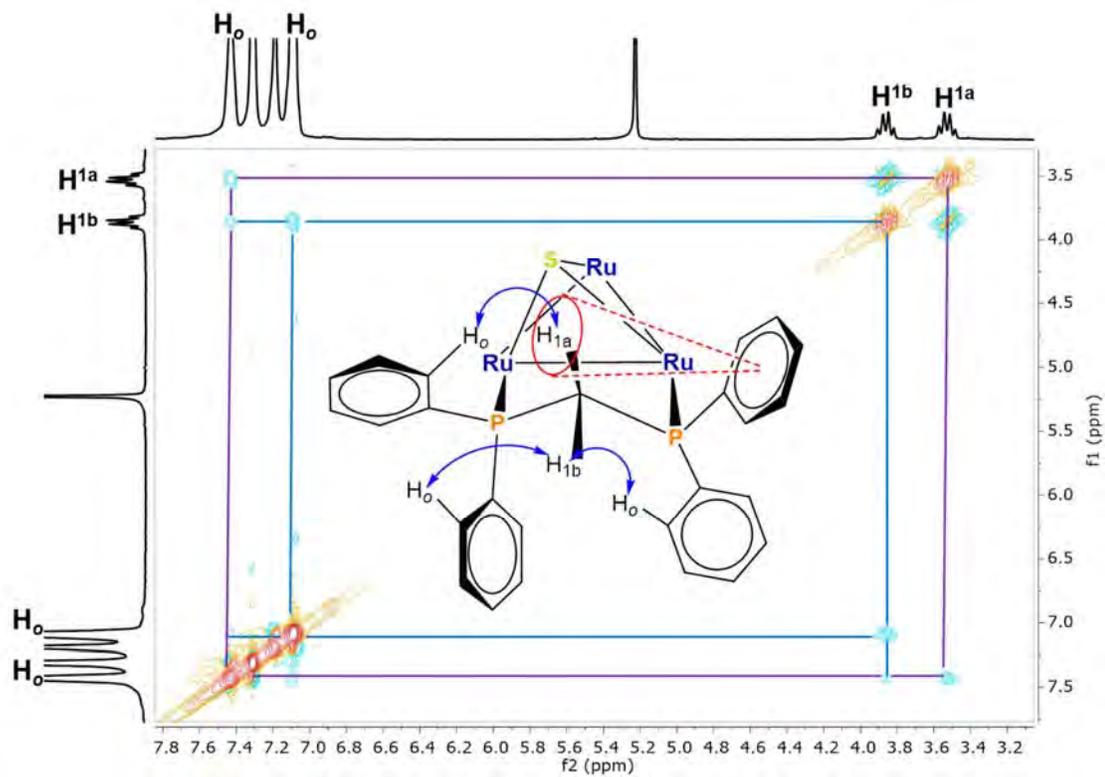


Figura 2.22. Espectro NOESY del compuesto **4** en CDCl_3 a 25°C .

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 2.23) del compuesto **4**; en 42.1 ppm se observa una señal triple con una constante de acoplamiento con ^{31}P a un enlace de 22.8 Hz asignada al carbono puente P-C¹-P. En la zona de carbonos aromáticos se observaron 4 señales triples en 132.5, 131.4, 128.9 y 128.6 ppm con constantes de acoplamiento a dos y tres enlaces con ^{31}P , que corresponden a los átomos de carbono C_o y C_m , también se observan dos señales simples en 130.8 y 130.5 asignadas a los átomos de carbono C_o ; en este mismo espectro también se observaron 2 señales triples en 137.8 y 134.1 ppm asignadas a los carbonos C_i , las cuales presentaron acoplamiento con ^{31}P a un enlace, de acuerdo a su magnitud.

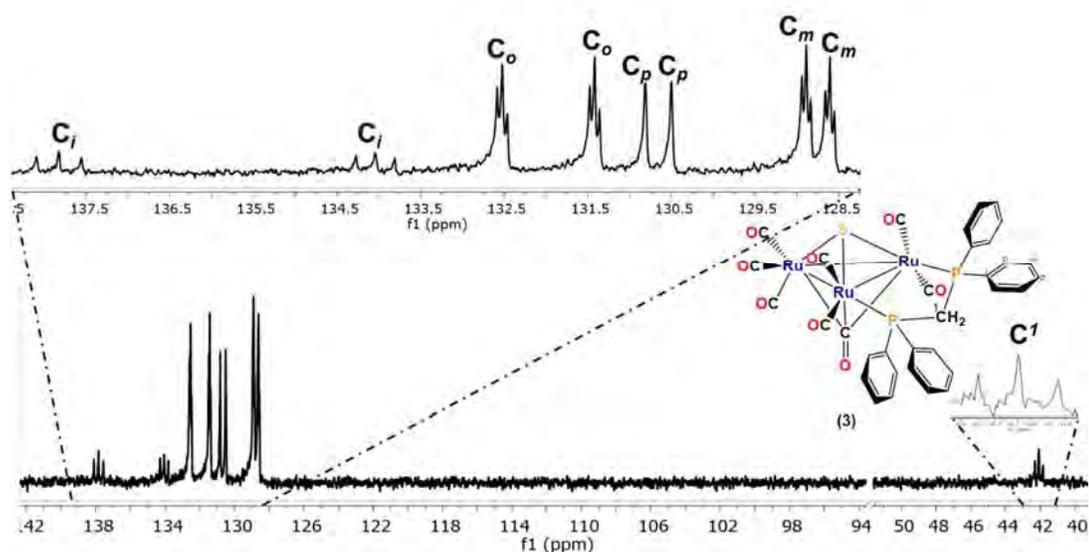


Figura 2.23. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** en CDCl_3 a 25 °C.

2.4.8. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\kappa^3\text{-P}_2\text{-C-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ (**5**).

En la tabla 2.9 se muestran los datos del espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}_2\text{-C-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ **5**, correspondientes a las bandas de vibración en la zona de carbonilos metálicos. Se pueden observar 6 bandas de vibración que corresponden a ligantes carbonilo en posición terminal. Cabe resaltar que el espectro de infrarrojo obtenido para **5** (Figura 2.24), es similar al espectro reportado en la literatura para el mismo compuesto [42].

Tabla 2.9. Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, del compuesto **5**.

compuesto	ν_{CO} (cm^{-1})
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ (5).	2072(f), 2035(f), 2025(f), 2003(f), 1982(f), 1930(d)

En celdas de NaCl en ciclohexano, f (fuerte), d (debil).

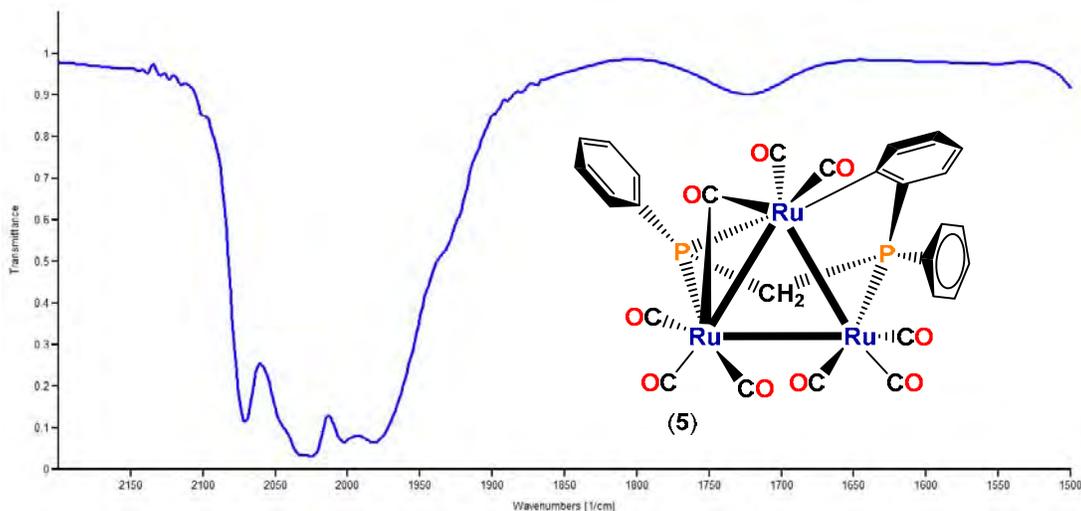


Figura 2.24. Espectro de IR del compuesto **5** en la zona de carbonilos.

2.4.9. Espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{-P}_2\text{C-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ (**5**).

En la tabla 2.10, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4))]$ (**5**). En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura2.25), se observan señales múltiples en 7.74, 7.56, 7.43 y 7.33 ppm las cuales corresponden a dos anillos aromáticos de la di fosfina, en 6.95 y 6.20 ppm se observan dos señales triples, mientras que en 6.69 ppm se observa una señal triple de dobles, estas últimas señales fueron asignadas a los hidrógenos del anillo aromático *ortometalado*.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura2.26) se observaron dos señales dobles, la señal en 117.5 ppm se asigna al fósforo P^{B} , mientras que la señal en 3.6 ppm corresponde al P^{A} , ambas señales presentan acoplamiento entre sí a dos enlaces.

Tabla 2.10. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **5**.

¹ H			³¹ P
δ (ppm), J(Hz)			δ (ppm), J(Hz)
7.74 (m, H,H)	6.20 (t,1H,H)	² J ¹ H, ³¹ P=5.9	δ (117.5,d,P ^B)
7.56 (m,H,H)	³ J ¹ H, ¹ H=8.5	3.68 (ddd,1H,H)	² J ³¹ P, ³¹ P=89.8
7.43 (m,H,H, _p)	⁴ J ¹ H, ¹ H=3.1	³ J ¹ H, ¹ H=13	δ (3.6,d,P ^A)
7.33 (m,H,H, _{m,p})	4.14 (ddd,1H,H)	² J ¹ H, ³¹ P=14.4	² J ³¹ P, ³¹ P=89.8
6.95 (t,1H,H ²)	³ J ¹ H, ¹ H=13	² J ¹ H, ³¹ P=11.2	
³ J ¹ H, ¹ H=7.7	² J ¹ H, ³¹ P=15.3		
6.69 (td,1H,H)			
³ J ¹ H, ¹ H=7.3			
⁴ J ¹ H, ¹ H=3.1			

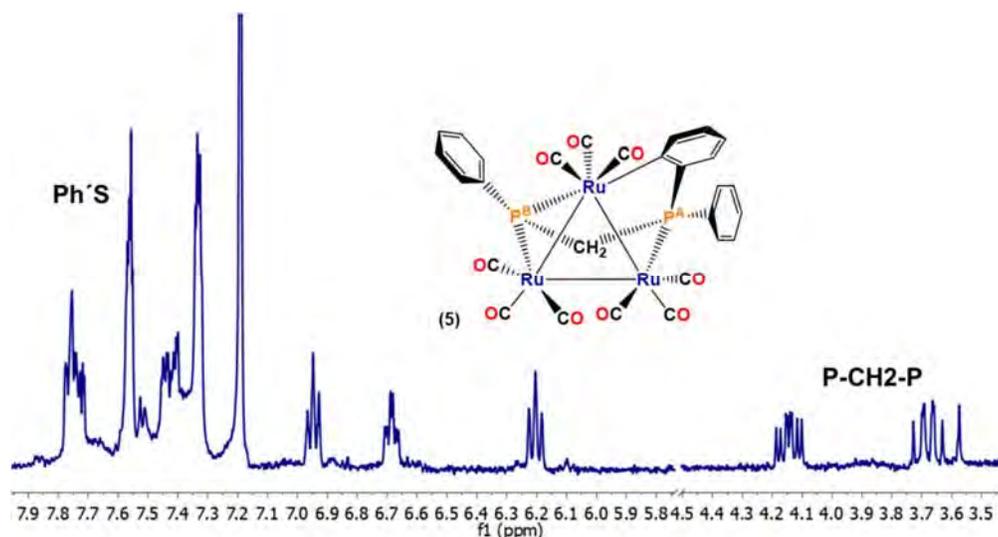


Figura 2.25. Espectro de ¹H del compuesto **5** en CDCl₃ a 25 °C.

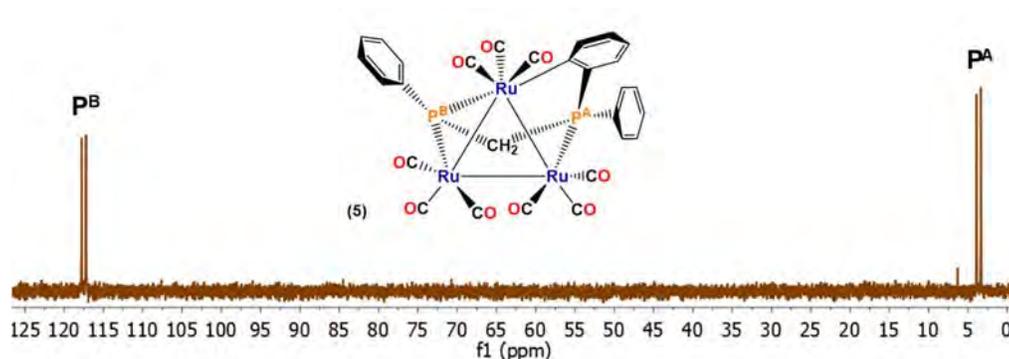


Figura 2.26. Espectro de ³¹P{¹H} del compuesto **5** en CDCl₃ a 25 °C.

2.4.10. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (6).

En la tabla 2.10 se muestran los datos del espectro de IR del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-dppm})]$ (6), correspondientes a las bandas de vibración en la zona de carbonilos metálicos. En el espectro de infrarrojo del compuesto 6 (Figura 2.27) se pueden observar 6 bandas de vibración que corresponden a ligantes carbonilo en posición terminal.

Tabla 2.6. Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, del compuesto 6.

Compuesto	νCO (cm^{-1})
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (6)	2060(f), 2030(f), 2025(f), 2019(f), 2001(f), 1904(d)

En celdas de NaCl en ciclohexano, f (fuerte), d (debil).

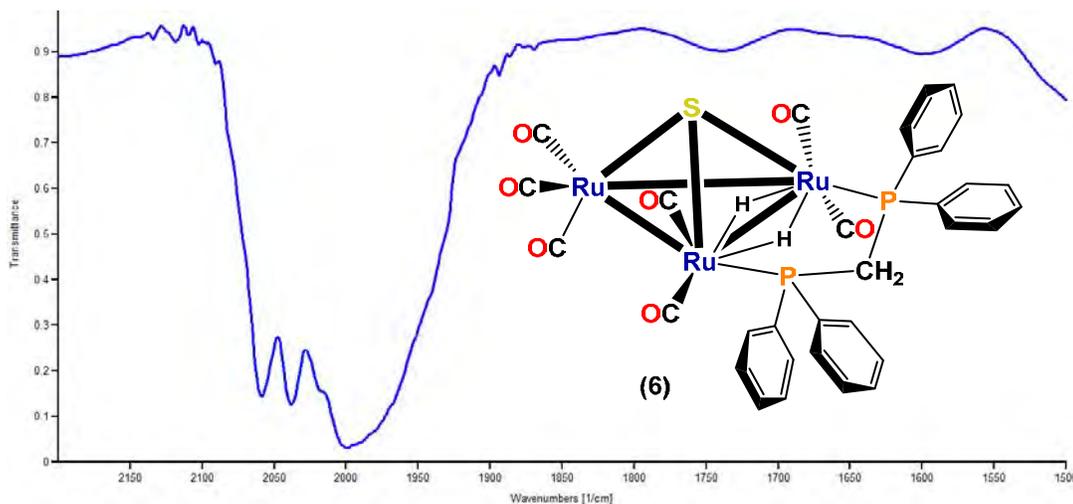


Figura 2.27. Espectro de IR del compuesto 6 en la zona de carbonilos.

2.4.11. Espectroscopía de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (6).

En la tabla 2.11, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-dppm})]$ (6). En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 2.28), se observan señales múltiples en 7.25 ppm las cuales corresponden a dos anillos aromáticos de la difosfina, en

3.77 y 3.25 ppm se observan dos señales triples de dobles asignadas a los hidrógenos H^{1B} y H^{1A} respectivamente, estas señales presentan acoplamiento con ¹H y ³¹P a dos enlaces, finalmente, a frecuencias menores, en la zona de hidruros metálicos, se observa una señal triple ancha que por su intensidad relativa es asignada a dos hidruros presentes en el compuesto.

En el espectro de RMN de ³¹P{¹H} (Figura 2.28) se observó una señal simple asignada a los dos fósforos equivalentes en la molécula.

Tabla 2.11. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto 6.

¹ H		³¹ P{ ¹ H}
δ (ppm), J(Hz)		δ (ppm), J(Hz)
7.25 (m, 20H,H)	3.25 (dt, 2H, H ^{1A})	22.1 (s, P)
3.77 (dt, 2H, H ^{1B})	² J ¹ H- ¹ H=12.2	
² J ¹ H- ¹ H=12.2	² J ¹ H- ³¹ P=11.2	
² J ¹ H- ³¹ P=11.2	17.95 (ta, H, H ¹)	
	² J ¹ H- ³¹ P=4.6	

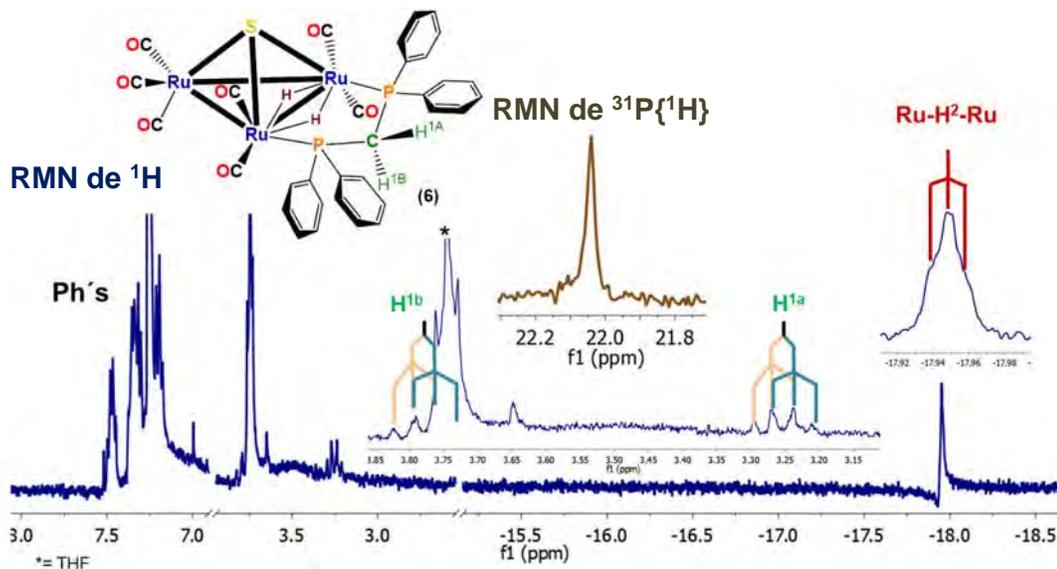


Figura 2.28. Espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} del compuesto 6 en CDCl₃ a 25 °C.

2.5. Conclusiones.

- La reactividad del cúmulo **C1** frente a los ligantes HSPyCH₃ y HSPyCF₃ en THF a una temperatura de 55-60°C fue nula; sin embargo, anteriormente se describió la reactividad de **C2** frente a los mismos ligantes mercaptopiridina, utilizando las mismas condiciones de reacción y se obtuvieron a los compuestos [Ru₃(CO)₈(μ-H)(μ-Spy(R))(μ-dppee)] R = CH₃, CF₃ [41] (Figura 2.29). La diferencia de reactividad se le atribuye a la presencia del doble enlace exocíclico presente en el cúmulo **C2** y a que el ligante dppe le confiere mayor estabilidad al cúmulo en comparación al ligante dppee.

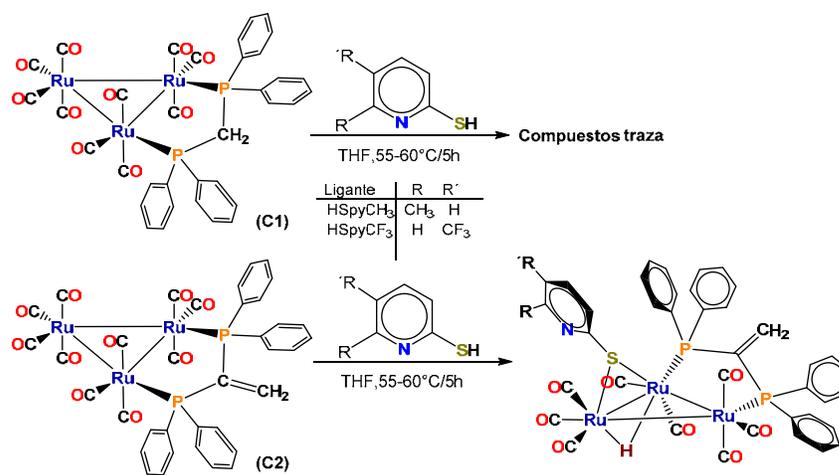


Figura 2.29. Reactividad de los cúmulos **C1** y **C2** frente a HSPyCH₃ y HSPyCF₃

- La reacción entre el cúmulo **C1** y los ligantes HSPyCH₃ o HSPyCF₃ en THF a 70-75°C y durante diez horas, favorece la formación de los compuestos **3a** y **3a'** o **3b** y **3b'**, **4**, **5**, y **6** respectivamente, sin embargo, anteriormente se describió la reactividad de **C2** frente a los mismos ligantes mercaptopiridina, utilizando las mismas condiciones de reacción por 5 horas y se obtuvieron a los compuestos [Ru₃(CO)₆(μ-H)(μ³-S){μ²-κ²N,C-NC₅H₃(R)}{μ₃-κ⁴P₂,C,C'-[PPh₂(CCH₃)PPh(C₆H₄)]}] (R = CH₃; R = CF₃), [Ru₃(CO)₆(μ-H)(μ₃-S){μ₂-κ²N,C-NC₅H₃(R)}{μ₃-κ⁴P₂,C,C'-[PPh(CCH₃)PPh(C₆H₄)]}] (R = CH₃; R = CF₃) y [Ru₃(CO)₇(μ₃-CO)(μ₃-S)(μ-κ²P₂-dppee)] [41] (Figura 2.30). Las condiciones de reacción empleadas en la formación de estos compuestos, permiten que se lleve a cabo la desulfuración de las mercaptopiridinas correspondientes.

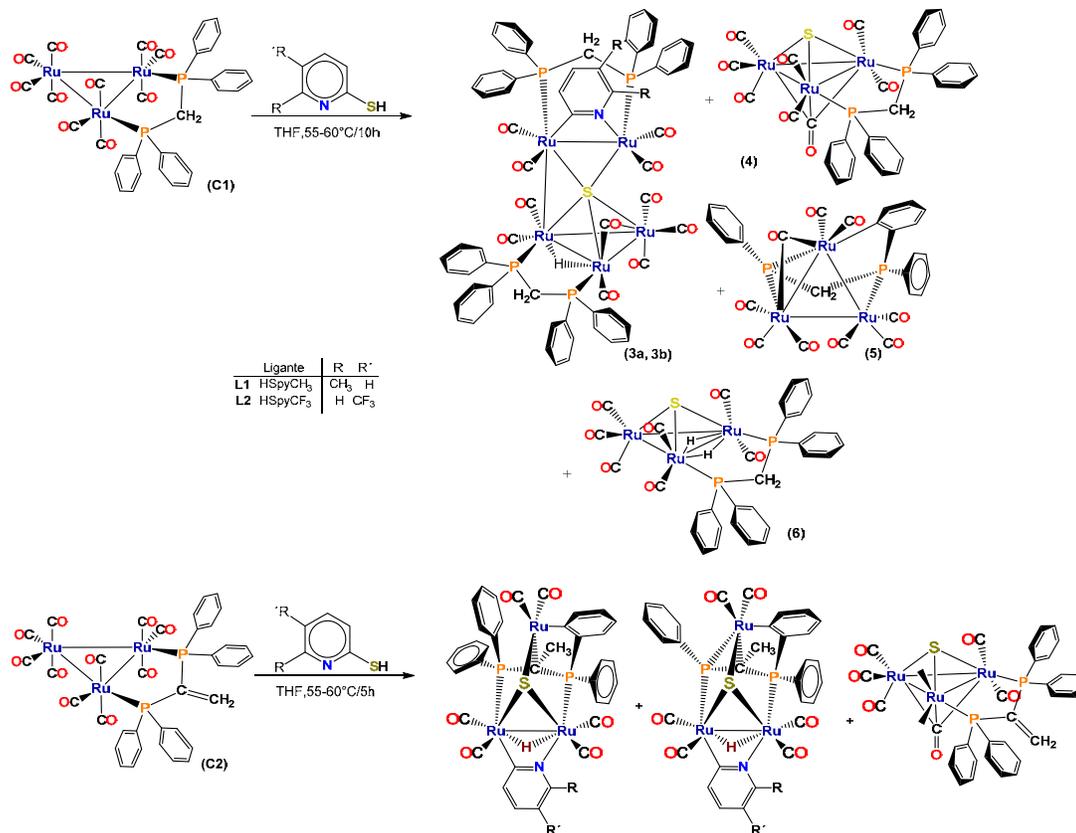


Figura 2.30. Reactividad de los cúmulos **C1** y **C2** frente a HSpycH₃ y HSpycF₃

Utilizando condiciones de termólisis.

- Los compuestos análogos [Ru₃(CO)₇(μ₃-CO)(μ₃-S)(μ-L-L)](L-L = dppe o dppe) se obtuvieron a partir de condiciones de reacción similares (THF a 65°), utilizando los compuestos análogos (**C1** y **C2**) como materiales de partida. Las demás estructuras obtenidas de ambas reacciones son totalmente diferentes entre sí; sin embargo en ambas reacciones, la reactividad de los cúmulos (**C1** y **C2**) se vio reflejada a través de las rupturas de enlaces Ru-Ru, C-S, C-H, S-H, P-C y la formación de sulfuros, hidruros, fosfuros y carbonilos puente así como la *ortometalación* de los fragmentos piridina y de los anillos aromáticos de los ligantes difosfina, se observaron similitudes y a la vez diferencias en los patrones de reactividad con el cambio de la difosfina utilizada.
- La estructura molecular en estado sólido de los compuestos **3a** y **3b**, permitió determinar la estructura y la nuclearidad de estos compuestos pentanucleares.

2.6. Parte experimental

Materiales y reactivos

- Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando técnicas convencionales Schlenk. La evaporación de disolventes se realizó a presión reducida en una línea de doble vacío-nitrógeno.
- El material de vidrio y cánulas empleado en las reacciones fue previamente lavado con acetona y secado en la estufa a 100 °C durante 12 horas, para asegurar las mejores condiciones anhidras.
- Los disolventes empleados, CH₂Cl₂ y hexano, fueron secados utilizando hidruro de calcio como agente desecante y finalmente el THF fue secado con benzofenona y sodio metálico. Los disolventes se dejaron en agitación por 12 horas con sus respectivos agentes desecantes, previo a su posterior destilación y recuperación.
- Los reactivos empleados son grado reactivo de la marca Aldrich y fueron utilizados sin requerir ningún tipo de purificación.

Equipos e instrumentación

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X de monocristal y espectrometría de masas.

- Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system, empleando una película en celdas de NaCl.
- Los espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} se obtuvieron en los equipos Varian de 400 MHz y Bruker de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich.
- Los espectros de masas de los compuestos fueron obtenidos en un espectrómetro de masas The MStation JMS-700 en el Instituto de Química de la UNAM México.
- El análisis estructural en estado sólido de los compuestos **3a** y **3b** se realizó en un difractómetro Bruker-APEX-II. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL en el CINVESTAV, Ciudad de México.

Preparación del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^2-$.

En un matraz balón de 100 mL se adicionaron 10 mL de THF recién secado, seguido de 4.5 mg (0.25 mol) de benzofenona y tres placas pequeñas de sodio metálico, la mezcla se dejó agitar en atmósfera de nitrógeno, hasta la obtención de una solución morada, indicativo de la presencia del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^2-$.

Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$; $\text{dppm}=1,1\text{-bis(difenilfosfino)metano (C1)}$.

En un matraz balón de 100 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disolvieron 100.0 mg (0.156 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (**C1**) en 15 mL de THF y se dejó disolver a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, a la solución se le agregaron 8 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^2-$, enseguida se le agregaron 60.0 mg (0.156 mmol) del ligante dppm, estequiometría 1:1, e inmediatamente se le agregan 7-10 gotas más del catalizador, se dejó en agitación por 10 min; el cambio de coloración de naranja a rojo/vino en la solución es instantáneo. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla de hexano: CH_2Cl_2 (80:20) como eluyente, donde la primera fracción de color amarillo correspondió al $[\text{Ru}_3\text{CO}_{12}]$ (6.2 mg, 6.2%) que no reaccionó, la segunda fracción de color rojo correspondió al producto principal $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]$ (**C1**) (110.1 mg, 72.7 %) y finalmente la tercera fracción corresponde a un compuesto minoritario que no fue caracterizado.

Síntesis del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$; $\text{dppee}=1,1\text{-bis(difenilfosfino)etileno (C2)}$.

En un matraz balón de 100 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disolvieron 100 mg (0.156 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en 15 mL de THF y se dejó disolver a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno, a la solución se le agregaron 8 gotas del catalizador $[\text{Ph}_2\text{CO}]^2-$, enseguida se le agregaron 34.0 mg (0.156 mmol) del ligante dppee, estequiometría 1:1, e inmediatamente se le agregan 7-10 gotas más del catalizador, se dejó en agitación por 10 min; el cambio de coloración de naranja a rojo/vino en la solución es instantáneo. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna

utilizando una mezcla de hexano:CH₂Cl₂ (80:20) como eluyente, donde la primera fracción de color amarillo correspondió al [Ru₃CO₁₂] (**C1**) (2.0 mg, 2.0%) que no reaccionó, la segunda fracción de color rojo correspondió al producto principal [Ru₃(CO)₁₀(dppee)] (**C2**) (127.8 mg, 89.7 %) y finalmente la tercera fracción corresponde a un compuesto minoritario que no fue caracterizado.

Síntesis de los compuestos [Ru₅(CO)₁₁(μ-HRu¹-Ru²)(μ₅-S){μ₂-NC₅H₃(CH₃)Ru⁵-Ru⁴}(μ-dppm_{Ru¹-Ru²)}(μ-dppm_{Ru⁴-Ru⁵)}] (3a) y [Ru₅(CO)₁₁(μ-HRu¹-Ru²)(μ₅-S){μ-NC₅H₃(CH₃)Ru⁵-Ru⁴}(μ-dppm_{Ru¹-Ru²)}(μ-dppm_{Ru⁴-Ru⁵)}] (3b), [Ru₃(CO)₇(μ₃-S)(μ₃-CO)(μ-dppm)] (4), [Ru₃(CO)₉{μ₃-PPh(CH₂)PPh(C₆H₄)}] (5), y [Ru₃(CO)₉(μ₃-S)(μ-H)₂(μ-dppm)] (6).}}}}

En un matraz balón de 50 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven 30 mg (0.031 mmol) de [Ru₃(CO)₁₀(dppm)] (**C1**) y 3.9 mg (0.031 mmol) de 6-metil-2-mercaptopiridina HSPyCH₃ (**L1**) en 10 mL de THF, se coloca un refrigerante de espiral y se calienta a temperatura de 65°C por diez horas, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a naranja. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en capa fina, utilizando una mezcla hexano: CH₂Cl₂ (70:30 v/v) como eluyente. Se obtuvieron 7 fracciones, la cuarta y séptima fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la primera fracción corresponde al compuesto (**5**) (2.2 mg, 8.1%), la segunda fracción corresponde a la materia prima que no reaccionó (**C2**) (3.4 mg, 10.7 %), la tercera fracción corresponde al compuesto (**6**) (1.4 mg, 4.9%), la quinta fracción corresponde al compuesto (**4**) (1.1 mg, 4.2%) y la sexta fracción corresponde a la mezcla de isómeros en proporción 50:50 (**3a**, **3a'**) (3.8 mg, 13.1%).

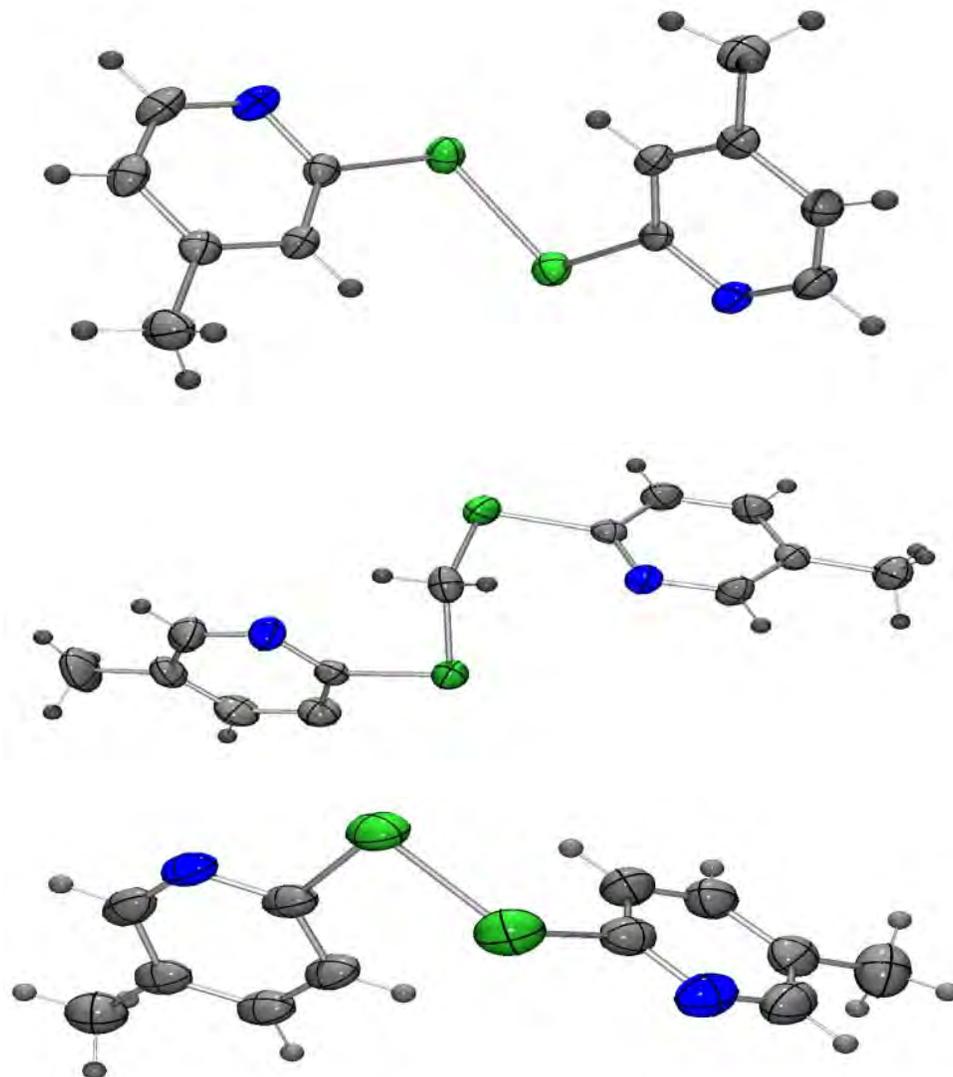
MS(ESI-TOF:[M+H]⁺ C₆₇H₅₁NO₁₁P₄Ru₅S 1707.4320 uma (calculado), 1709 uma (experimental) (**DL5**)

Síntesis de los compuestos $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu\text{-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}\}(\mu\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (**3b**) y $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-HRu}^1\text{-Ru}^2)(\mu_5\text{-S})\{\mu\text{-N,C-NC}_5\text{H}_3(\text{CF}_3)_{\text{Ru}^5\text{-Ru}^4}\}(\mu\text{-dppm}_{\text{Ru}^1\text{-Ru}^2})(\mu\text{-dppm}_{\text{Ru}^4\text{-Ru}^5})]$ (**3b'**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (**4**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-PPh}(\text{CH}_2)\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)\}]$ (**5**), y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-dppm})]$ (**6**).

En un matraz balón de 50 mL con salida lateral provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven 30 mg (0.031 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) y 5.6 mg (0.031 mmol) de 5-trifluorometil-2-mercaptopiridinaHSPyCF₃ (**L1**) en 10 mL de THF, se coloca un refrigerante de espiral y se calienta a temperatura de reflujo durante diez horas, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a naranja. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en capa fina, utilizando una mezcla hexano: CH₂Cl₂ (70:30 v/v) como eluyente. Se obtuvieron 7 fracciones, la cuarta y séptima fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la primera fracción corresponde al compuesto (**5**) (1.9 mg, 7.0 %), la segunda fracción corresponde a la materia prima que no reaccionó (**C1**) (2.5 mg, 8.4%), la tercera fracción corresponde al compuesto (**6**) (1.1 mg, 3.7 %), la quinta fracción corresponde al compuesto (**4**) (3.4 mg, 11.5 %) y la sexta fracción corresponde a la mezcla de isómeros en proporción 50:50 (**3b**, **3b'**) (4.4 mg, 8.1%).

CAPITULO 3

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DERIVADOS DE 2-SELENOPIRIDINAS SUSTITUIDOS.



Capítulo 3: Síntesis de compuestos derivados de 2-selenopiridinas sustituidos.

3.1. Introducción.

Los compuestos derivados de 2-selenopiridinas constituyen una importante familia de moléculas que contienen un átomo donador blando (selenio) y duro (N) (1). Se ha observado que la presencia de un átomo de nitrógeno en el anillo aromático provoca cambios drásticos en las propiedades de estos compuestos, por lo que se han empleado en la construcción de complejos mono, bi y polinucleares. Si bien la química de pyO^- [14] y pyS^- [15–17] ha sido bien documentada, los homólogos superiores (Se y Te) permanecieron sin ser explorados. Durante los últimos 10 a 15 años, se ha llevado a cabo un trabajo considerable en los derivados de selenopiridinas / teluropiridinas en diferentes áreas.

3.2. Objetivo general

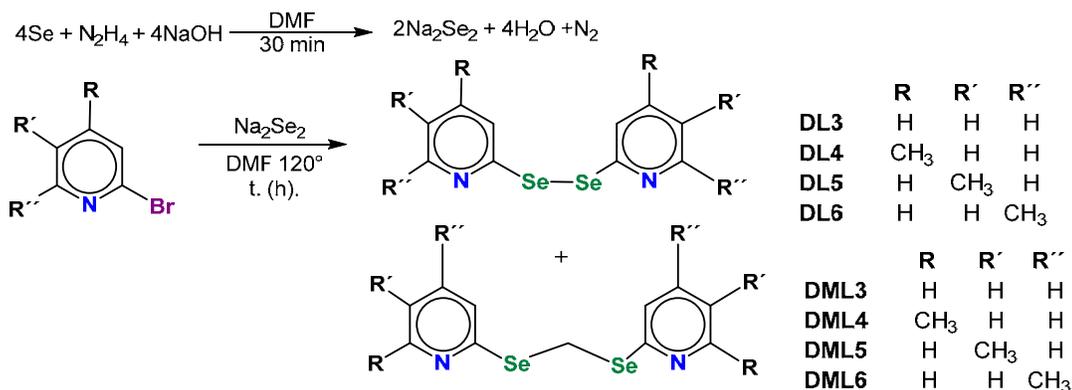
Sintetizar los compuestos piridina-2(1H)selenona (**L^b3**), 4-metilpiridina-2(1H)selenona (**L^b4**), 5-metilpiridina-2(1H)selenona (**L^b5**), 6-metilpiridina-2(1H)selenona (**L^b6**).

3.2.1. Objetivos específicos

1. Sintetizar los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL4**), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL5**), 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL6**).
2. Llevar a cabo de la reducción de los compuestos **DL3-DL6** para la generación *insitu* de los correspondientes piridin-2-selenolatos de sodio sustituidos **LNa3-LNa6**, para su posterior protonación y generar a los compuestos **L^b3-L^b6**.
3. Caracterizar los compuestos obtenidos, en solución mediante diferentes técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y espectroscopía de Infrarrojo (IR), y en estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal cuando se obtengan cristales adecuados.

3.3. Síntesis de los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL4), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL5), 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL6), bis(piridin-2-ilseleanil)metano (DML3), Bis(4-metilpiridin-2-ilselanil)metano (DML4), Bis(5-metilpiridin-2-ilselanil)metano (DML5) y Bis(6-metilpiridin-2-ilselanil)metano (DML6).

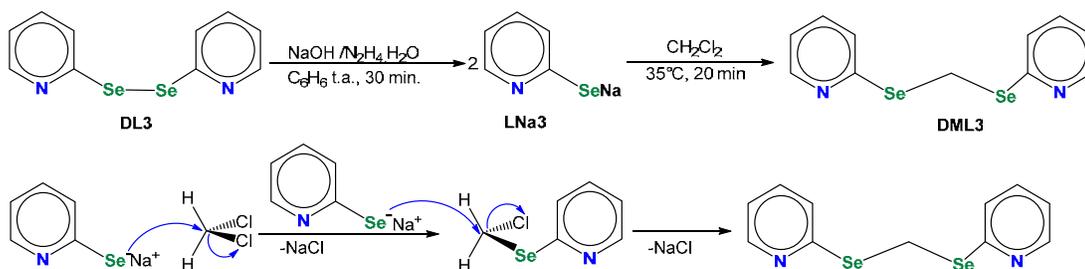
La síntesis de los compuestos **DL3**, **DL4**, **DL5**, **DL6**, **DML3** y **DML5** se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita por Bhasin y colaboradores [26]. A partir del anión diselenuro Se_2^{2-} , formado mediante la reducción de selenio elemental (gris) con hidracina monohidratada e hidróxido de sodio, utilizando DMF como disolvente, que reacciona *in situ* con las 2-bromopiridinas correspondientes. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida y calentamiento, se adicionó CH_2Cl_2 para extraer la fase orgánica, se evaporó nuevamente el disolvente y se purificó mediante cromatografía en columna, se obtuvieron como productos principales a los compuestos **DL3**, a **DL6** respectivamente y a los compuestos **DML3** y **DML5** como productos minoritarios, los compuestos **DML4** y **DML6** no fueron aislados, sin embargo, se observaron señales características en la RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción, que se asocian a ellos (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Síntesis de los compuestos **DL3**, **DL4**, **DL5**, **DL6**, **DML3**, **DML4**, **DML5** y **DML6**.

Los compuestos **DML3**, a **DML6** se formaron debido a que en el medio de reacción se llevó a cabo la reducción de los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL4**), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL5**), 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL6**) a 2-piridilselenolato de sodio, 4-

metil-2-piridilselenolato de sodio, 5-metil-2-piridilselenolato de sodio y 6-metil-2-piridilselenolato de sodio respectivamente, dicha reducción se debe a que el exceso de NaOH y $N_2H_4 \cdot H_2O$ propiciaron la formación de los correspondientes aniones 2-piridilselenolato ($pySe^-$) que en presencia de CH_2Cl_2 llevan a cabo una reacción de sustitución nucleofílica (Esquema 3.2) donde el anión $pySe^-$ actúa como nucleófilo, mientras que los Cl^- del CH_2Cl_2 son los grupos salientes. Esto se confirmó llevando a cabo la reacción de reducción de **DL3** a 2-piridinselenolato de sodio, utilizando $N_2H_4 \cdot H_2O$, NaOH y benceno como disolvente, y posteriormente se adicionó CH_2Cl_2 y se agito por 20 minutos a una temperatura de $35^\circ C$, se evaporó el disolvente y en el espectro de RMN de $^{77}Se\{^1H\}$ de la mezcla de reacción se observan las dos señales dobles características de los selenios no equivalentes del compuesto **DML3**.



Esquema 3.2. Síntesis y posible mecanismo del compuesto bis(4-metilpiridin-2-ilselanil)metano.

3.3.1. caracterización por espectroscopía de infrarrojo (IR) de los compuestos DL3, DL4, DL5, DL6.

En la tabla 3.1 se muestran los datos espectroscópicos de IR de los compuestos **DL3** a **DL6**. Las bandas de vibración presentan similitud con los datos reportados por Bhasin y colaboradores [26] para los mismos compuestos.

Tabla 3.1. Bandas de vibración de los espectros de IR de los compuestos **DL3**, **DL4**, **DL5**, **DL6**.

Compuesto	(ZnSe, ν cm^{-1})	(KBr, ν cm^{-1}), [26]
DL3	3062, 2975, 2920, 1571, 1558, 1444, 1107, 1078, 1042, 987, 756, 687.	3060, 2960, 2920, 1565, 1552, 1444, 1105, 1076, 1031, 983, 748, 660
DL4	3062, 2983, 2921, 1592, 1540, 1464, 1281, 1120, 1080, 852, 705, 516.	3060, 2960, 2920, 1580, 1540, 1460, 1270, 1120, 1080, 840, 700, 500.
DL5	3040, 2986, 2927, 1581, 1563, 1458, 1222, 1087, 1026, 902, 821, 741, 665, 592, 479.	3030, 2983, 2914, 1579, 1559, 1446, 668, 1219, 1081, 1040, 910, 822, 723, 592, 479.
DL6	3061, 2977, 2927, 1585, 1538, 1440, 1123, 1085, 1034, 841, 779, 670, 543.	3060, 2960, 2920, 1580, 1540, 1430, 1120, 1090, 1020, 840, 780, 660, 540

3.3.2. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL3**.

En la tabla 3.2 se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL3**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 3.1), se observan señales en un patrón ABCD en 8.42, 7.76, 7.50 y 7.04 ppm las cuales corresponden a los hidrógenos de los anillos piridídicos del compuesto 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**) H^6 , H^3 , H^4 y H^5 respectivamente. Los hidrógenos H^6 se encuentran a frecuencias mayores debido a un efecto de desprotección ejercido por la deslocalización de un par de electrones de los átomos de selenio tal como se observa en las estructuras canónicas del compuesto **DL3** (Figura 3.2).

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL3** (Figura 3.3), se pudieron observar correlaciones entre las señales en 8.42, 7.76, 7.50 y 7.04 ppm con lo que se pudo asignar de manera inequívoca las señales que pertenecen a los hidrógenos del compuesto **DL3**.

Tabla 3.2: Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **DL3**.

^1H δ (ppm), J(Hz)		$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ δ (ppm), J(Hz)		$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$ δ (ppm)
8.42 (dd,2H,H ⁶)	7.50 (td,2H,H ⁴)	154.5 (s,C ²)	123.6 (s,C ³)	447.2 (s,Se ^{1,2})
$^3J_{\text{H}^1\text{H}^6}=5.1$	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=7.8$	$^1J_{^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}}=116.4^*$	$^2J_{^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}}=54.8^*$	
$^4J_{\text{H}^1\text{H}^6}=1.9$	$^4J_{\text{H}^1\text{H}^4}=1.9$	149.6 (s,C ⁶)	121.3 (s,C ⁵)	
7.76 (d,2H,H ³)	7.04 (ddd,2H,H ⁵)	$^3J_{^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}}=56.1^*$	$^4J_{^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}}=55.3^*$	
$^3J_{\text{H}^1\text{H}^3}=8.2$	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^5}=7.4$	137.5 (s,C ⁴)		
	$^4J_{\text{H}^1\text{H}^5}=4.8$	$^3J_{^{13}\text{C}-^{77}\text{Se}}=54.7^*$		
	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^5}=1.1$			

En CDCl_3 . s(simple), d(doble), dd(doble de doble), ddd(doble de doble de doble), dt(doble de triple), * (acoplamiento con ^{77}Se de las señales satélites encontradas).

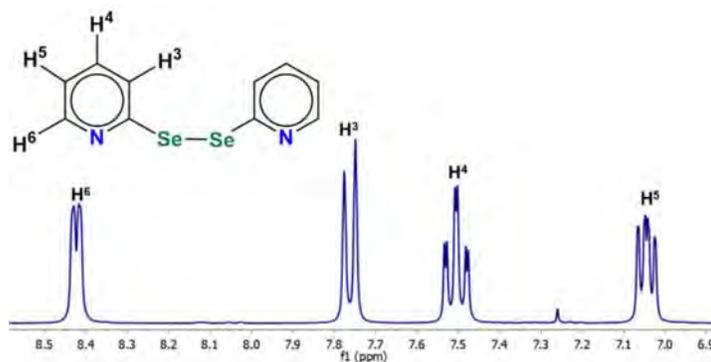


Figura 3.1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **DL3**, en CDCl_3 a 25 °C.

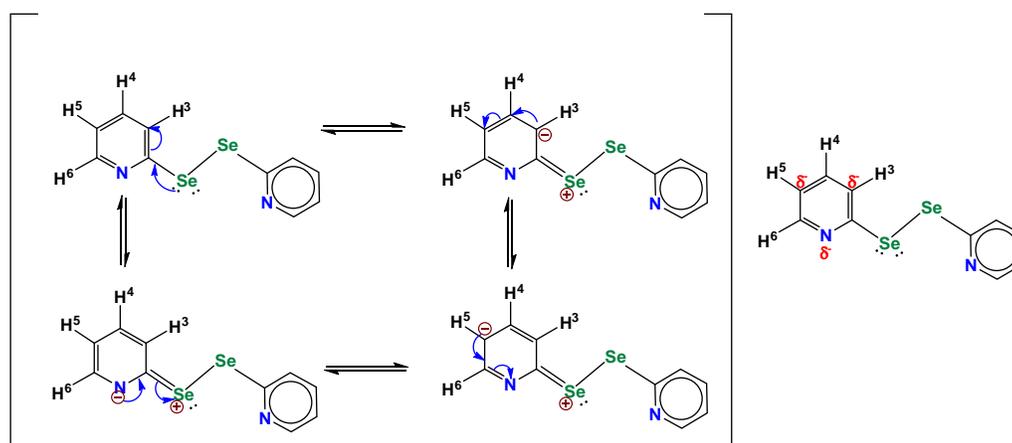


Figura 3.2. Estructuras canónicas del compuesto **DL3**.

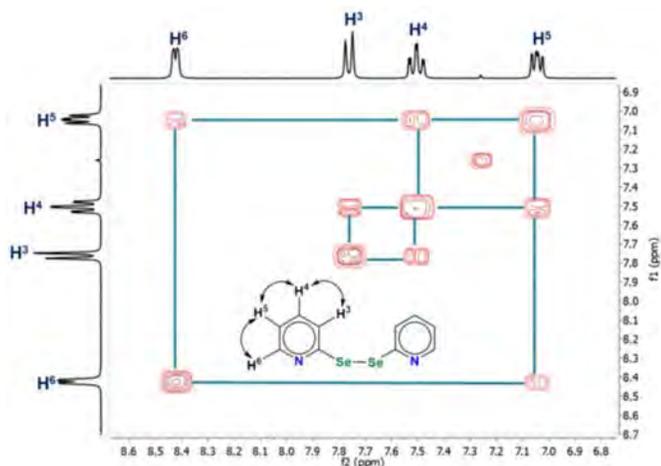


Figura 3.3. Espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL3** en CDCl_3 a 25°C .

Por otro lado, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.4) se observa una señal simple en 154.5 ppm asignada al carbono cuaternario C^2 y una señal satélite que corresponde al acoplamiento a un enlace con el isótopo de Se-77, con constante de acoplamiento de 116.4 Hz, en el espectro también se observaron los acoplamientos a larga distancia (2, 3 y 4 enlaces) entre los carbonos de los anillos piridínicos y el átomos de selenio con constantes de acoplamiento de 54.7-56.1 Hz. En 149.6, 137.5, 123.6 y 121.3 ppm se muestran 4 señales asignadas a los carbonos C^6 , C^4 , C^3 y C^5 respectivamente. El carbono base de selenio se desplaza a frecuencias mayores, nuevamente debido a un efecto de protección inducido por la deslocalización de un par de electrones de los átomos de selenio (Figura 3.2).

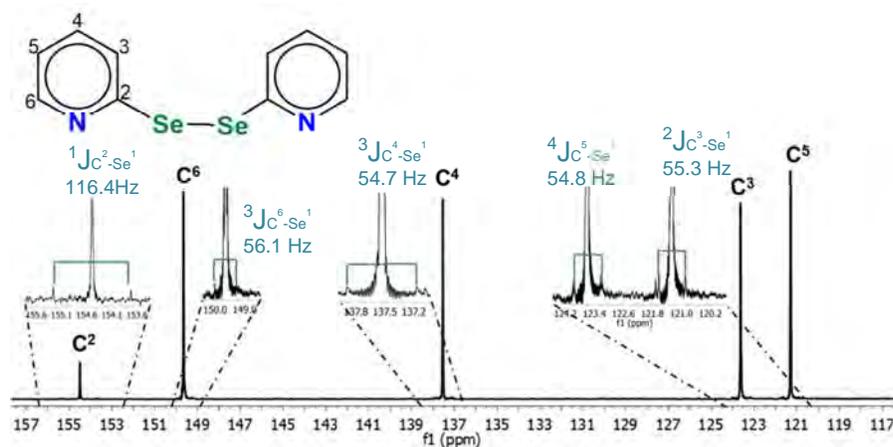


Figura 3.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL3** en CDCl_3 a 25°C .

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el compuesto **DL3**, se llevó a cabo un experimento en 2D gHSQC ^1H - ^{13}C (Figura 3.5), donde se observa que las señales en 8.42, 7.04, 7.50 y 8.19 ppm, que pertenecen a los hidrógenos H^6 , H^3 , H^4 , y H^5 presentan correlación con las señales en 149.6, 123.6, 137.5 y 121.3 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos C^6 , C^3 , C^4 y C^5 .

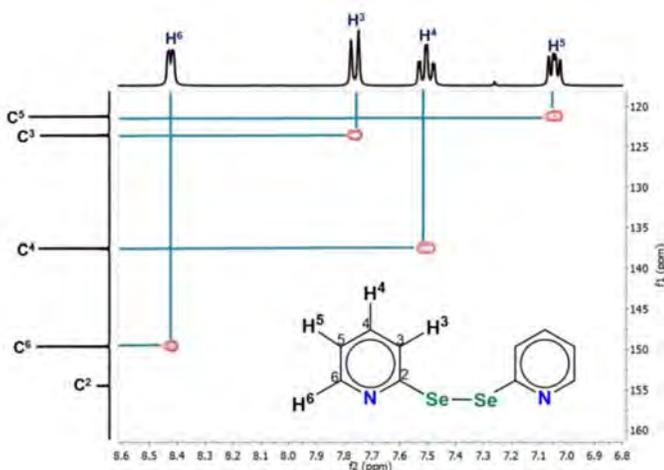


Figura 3.5. Espectro de dos dimensiones gHSQCAD ^1H - ^{13}C de compuesto **DL3** en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.6) se pudo observar una señal simple en 447.2 ppm asignada a los dos selenios equivalentes en el compuesto **DL3**.

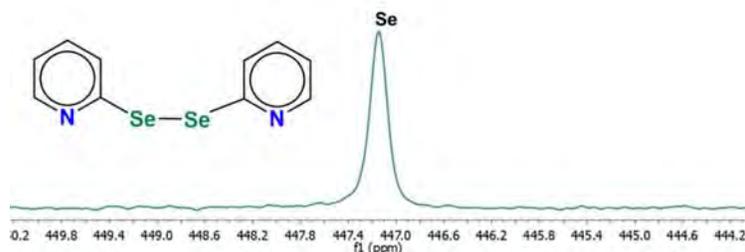


Figura 3.6. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL3** en CDCl_3 a 25 °C.

3.3.3. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL4**.

En la tabla 3.3 se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL4**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 3.7), en la zona de aromáticos se observa una señal simple en 7.61 ppm, asignada al H^3 ; en 6.88 se observa una señal doble de

doble, la señal presenta acoplamiento a tres y cuatro enlaces con ^1H ; En 8.30 ppm se observa una señal doble asignada al hidrógeno H^6 ; en ese mismo espectro, a frecuencias menores, se observó una señal simple en 2.28 ppm asignada a los hidrógenos H^7 de los metilos del compuesto.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL4** (Figura 3.8), se observaron correlaciones entre la señales en 2.28, 6.88 y 7.61 ppm con lo cual se asignaron las señales de los hidrógenos H^7 del grupo CH_3 y de los hidrógenos H^3 y H^5 . Cabe mencionar que las correlaciones entre los átomos de hidrógeno H^6 y H^5 en 8.30, y 6.88 fueron de mayor intensidad, debido a que son las correlaciones a tres enlaces, mientras que las demás correlaciones observadas en el espectro son a 4 enlaces ^1H - ^1H , con lo que se pudo asignar de manera inequívoca las señales que pertenecen a los hidrógenos del compuesto **DL4**.

Tabla 3.3: Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **DL4**.

^1H δ (ppm), J(Hz)		$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ δ (ppm)	$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$ δ (ppm)
8.30 (d,2H, H^6)	6.88 (dd,2H, H^5)	154.3 (s, C^2)	438.7 (s, $\text{Se}^{1,2}$)
$^3\text{J}_{\text{H}^1\text{H}}=5.0$	$^3\text{J}_{\text{H}^1\text{H}}=5.1$	149.3 (s, C^6)	
7.61 (s,2H, H^3)	$^4\text{J}_{\text{H}^1\text{H}}=1.4$	149.1 (s, C^4)	
	2.28 (s,6H, H^7)	124.6 (s, C^3)	
		122.6 (s, C^5)	
		21.2 (s, C^7)	

En CDCl_3 . s(simple), d(doble), dd(doble de doble).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.9) se observa una señal simple en 154.3 ppm asignada al carbono cuaternario C^2 base de selenio, en ese mismo espectro se pudo observar una señal en 149.1 ppm asignada al carbono base de metilo del compuesto **DL4**, en 149.3, 124.6 y 122.6 ppm se observan señales asignadas a los carbonos C^6 , C^3 y C^5 respectivamente, finalmente, a frecuencias menores en 21.2 ppm se observa una señal simple asignada al carbono C^7 de los grupos metilo del compuesto. Cabe mencionar que para este compuesto no se observaron los acoplamientos con el átomo de Se-77.

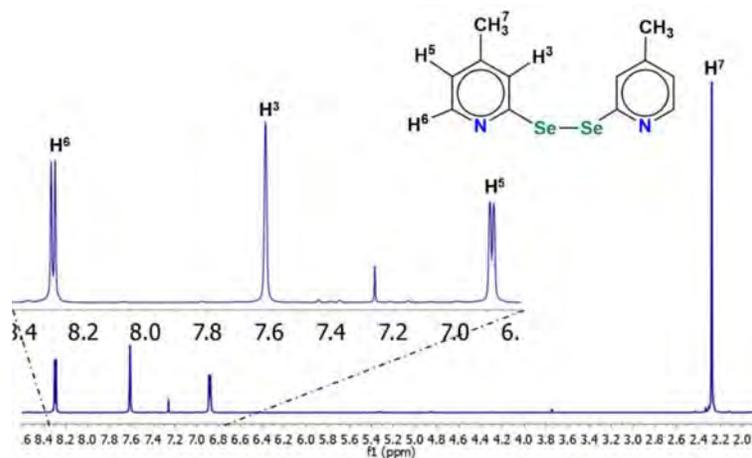


Figura 3.7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **DL4** en CDCl_3 a 25°C .

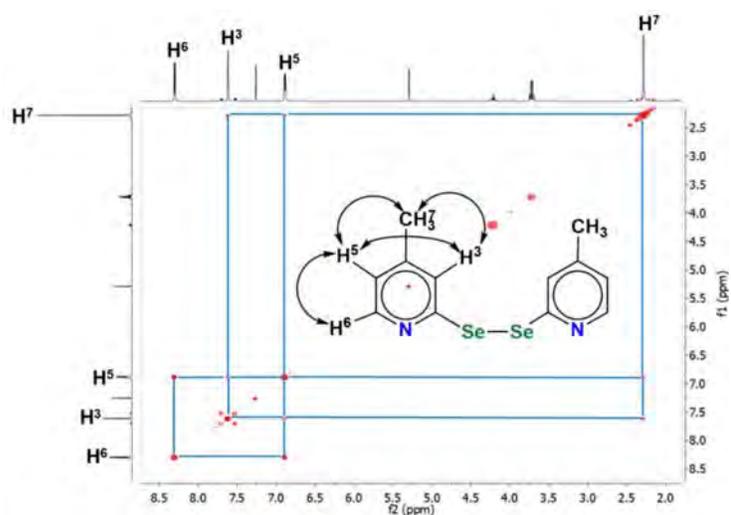


Figura 3.8. Espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL4** en CDCl_3 a 25°C .

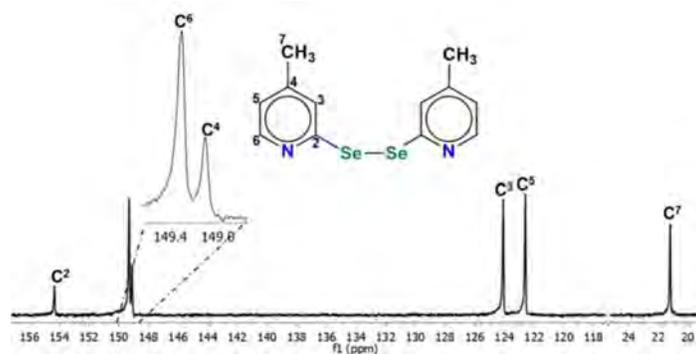


Figura 3.9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL4** en CDCl_3 a 25°C .

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el compuesto, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD ^1H - ^{13}C (Figura 3.10). En donde se observa que las señales en 8.30, 7.61 y 6.88 que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como H^6 , H^3 y H^5 presentan correlación con las señales en 149.3, 124.6 y 122.6 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos C^6 , C^3 y C^5 , finalmente, la señal en 2.28 ppm que pertenece a los hidrógenos H^7 del grupo metilo presentan correlación con la señal en 21.2 ppm, corroborándose la asignación del carbono C^7 .

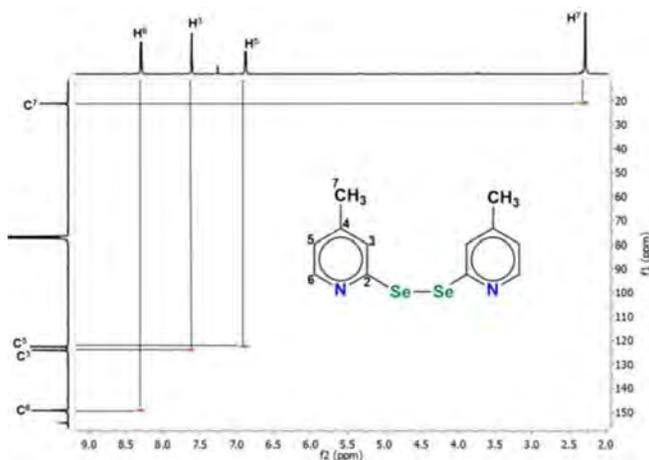


Figura 3.10 Espectro gHSQCAD ^1H - ^{13}C del compuesto **DL4** en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.11) se pudo observar una señal simple en 438.7 ppm asignada a los dos selenios equivalentes en el compuesto **DL4**.

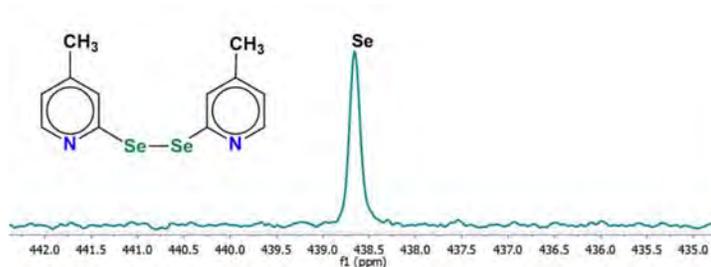


Figura 3.11. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL4** en CDCl_3 a 25 °C.

3.3.4. Estudio por difracción de rayos X del compuesto **DL4**.

Los cristales adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **DL4** fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de hexano acetato de etilo (80:20). Las distancias y ángulos de

enlace seleccionados se encuentran en la tabla 3.4, y su estructura molecular se encuentra en la figura 3.12. Se puede observar la existencia de una especie dimérica con una distancia de enlace Se1-Se2 de 2.2969 Å. Cada anillo de piridina se encuentra sustituido en la posición 2 con una longitud media del enlace (Se – C) 1.939 y en la posición 4 un grupo metilo con la longitud media del enlace (H₃C – C) 1.502 Å. Los ángulos de torsión, X-C-Se-Se (X = C o N) son 5.81° y 175.89° (valores promedio), respectivamente, lo que indica que el enlace Se - Se se encuentra aproximadamente en el plano de cada anillo de piridina. En estado sólido, el compuesto adquirió una conformación anti-anti de los anillos piridínicos con respecto al enlace Se-Se, además presentó un ángulo diedro formado por los planos que contienen a cada uno de los anillos piridínicos, con un valor de 89.81° (Figura 3.13), cuyo valor es muy similar al ángulo de torsión C1-Se1-Se2-C1A de 89.60°

Tabla 3.4. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto **DL4**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Se2-Se1	2.2969(6)	C7-Se2-Se1	102.42(11)
Se2-C1A	1.940(4)	C1-Se1-Se2	103.44(12)
Se1-C1	1.938(4)	Ángulos de torsión (°)	
C4-C6	1.507(6)	C1-Se1-Se2-C7	89.60°
C10-C12	1.496(6)	N1-C1-Se1-Se2	175.01
		N2-C7-Se1-Se2	176.76
		C5-C1-Se2-Se1	6.60
		C11-C7-Se2-Se1	5.01

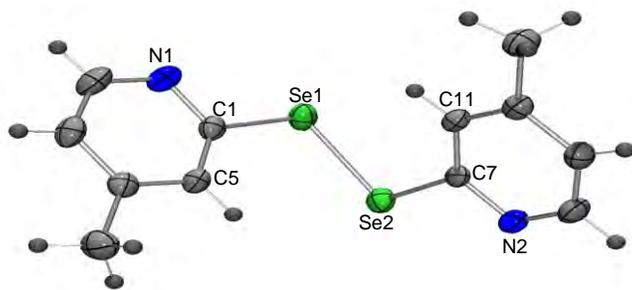


Figura 3.12. Estructura de rayos X del compuesto **DL4**.

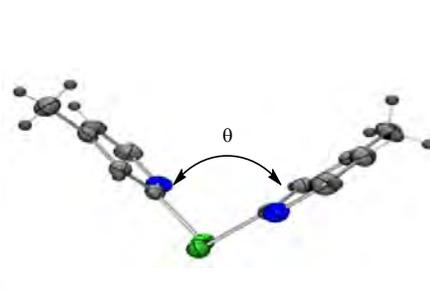


Figura 3.13. Ángulo diedro del compuesto **DL4**.

3.3.5. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto DL5.

En la tabla 3.5, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL5**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 3.14), en la zona de aromáticos se observan señales con diferente multiplicidad en 8.28, 7.69 y 7.35 ppm las cuales corresponden a los hidrógenos de los anillos piridínicos del compuesto **DL5** H^6 , H^3 y H^4 respectivamente, también se observó una señal simple en 2.28 ppm asignada a los hidrógenos H^7 de los metilos del compuesto.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL5** (Figura 3.15), se observaron correlaciones entre la señales en 8.28 7.35 y 2.28 ppm con lo cual se asignaron las señales de los hidrógenos H^7 del grupo CH_3 y de los hidrógenos H^6 y H^4 . Cabe mencionar que las correlaciones entre los átomos de hidrógeno H^3 y H^4 en 7.69 y 7.35 fueron de mayor intensidad, debido a que son las correlaciones a tres enlaces, mientras que las demás correlaciones observadas en el espectro son a 4 enlaces ^1H - ^1H , con lo que se pudo asignar de manera inequívoca las señales que pertenecen a los hidrógenos del compuesto **DL5**.

Tabla 3.5. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **DL5**.

^1H δ (ppm), J(Hz)		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)		$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)
8.28 (d,2H, H^6)	7.35 (dd,2H, H^4)	151.0 (s, C^2)	131.0 (s, C^5)	283.1 (s, $\text{Se}^{1,2}$)
$^4\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}}=2.2$	$^3\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}}=8.2$	149.9 (s, C^6)	123.5 (s, C^3)	
7.69 (d,2H, H^3)	$^4\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}}=2.4$	138.3 (s, C^4)	17.9 (s, C^7)	
$^3\text{J}^1_{\text{H}-^1\text{H}}=8.1$	2.28 (s,6H, H^7)			

En CDCl_3 . s(simple), d(doble), dd(doble de doble).

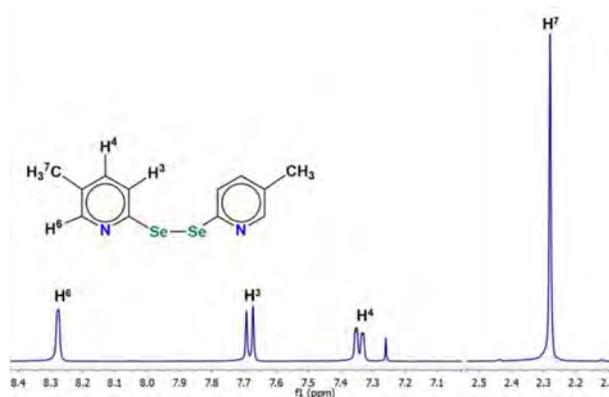


Figura 3.14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **DL5**.

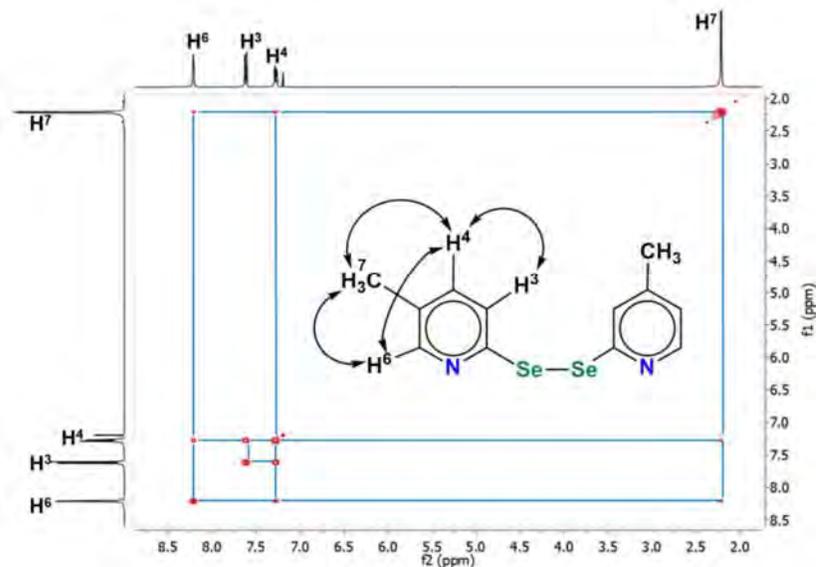


Figura 3.15. Espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL5**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.16) se observa una señal simple en 151.0 ppm asignada al carbono cuaternario C² base de selenio, en ese mismo espectro se pudo observar una señal en 131.0 ppm asignada al carbono base de metilo del compuesto **DL5**, en 149.9, 138.3 y 123.5 ppm se observan señales asignadas a los carbonos C⁶, C⁴ y C³ respectivamente, finalmente, a frecuencias menores en 17.9 ppm se observa una señal simple asignada al carbono C⁷ de los grupos metilo del compuesto.

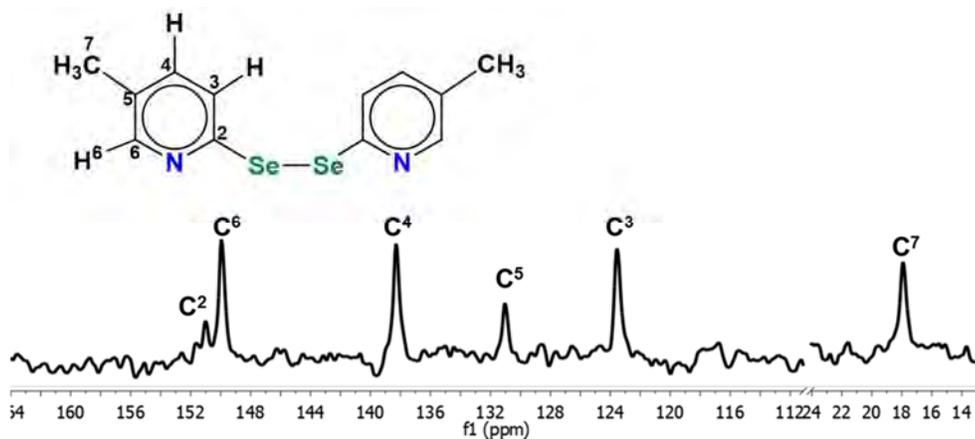


Figura 3.16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL5**.

En el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.17) se pudo observar una señal simple en 283.1 ppm asignada a los dos selenios equivalentes en el compuesto **DL5**.

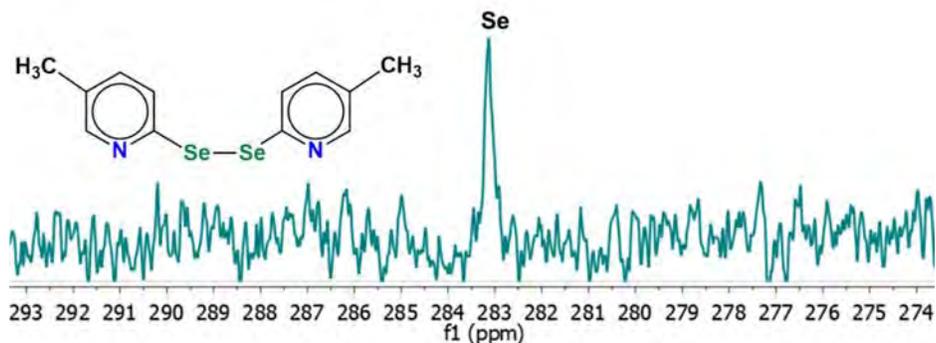


Figura 3.17. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto DL5.

3.3.6. Estudio por difracción de rayos X del compuesto DL5

Los cristales adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos DL5 fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de hexano acetato de etilo. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se encuentran en la tabla 3.6, y su estructura molecular se encuentra en la figura 3.18. Se puede observar la existencia de una especie dimérica, similar a DL4, con una distancia de enlace Se1-Se2 de 2.2990 Å. Cada anillo de piridina se encuentra sustituido en las posiciones 2 por los selenios, con una longitud media del enlace (Se-C) 1.933 (6) Å y en la posición 5 por el grupo metilo con una longitud media del enlace (H₃C - C) 1.502 (6) Å. Los ángulos de torsión, X-C1-Se1-Se2 (X = C5 o N1) son 27.97° y 155.34°, respectivamente, lo que indica que el enlace Se - Se se encuentra mucho más desplazado fuera del plano del anillo A de piridina en comparación con DL4. Mientras que los ángulos de torsión, X'-7-Se2-Se1 (X = C11 o N2) son 1.99° y 176.39°, respectivamente, lo que indica que el enlace Se - Se se encuentra en el plano del anillo B de piridina. En estado sólido, el compuesto adquirió una conformación anti-anti con respecto al enlace Se-Se, además presentó un ángulo diedro formado entre los planos de cada uno de los anillos piridínicos del compuesto con un valor de 75.84° (Figura 3.19), cuyo valor difiere del ángulo de torsión C1-Se1-Se2-C7 de 82.95°.

Tabla 3.6. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto **DL5**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Se2-Se1	2.2990(12)	C1A-Se2-Se1	104.41(19)
Se2-C1A	1.931(7)	C1-Se1-Se2	102.49(17)
Se1-C1	1.936(6)	Ángulos de torsión (°)	
C3-C6	1.492	C1-Se1-Se2-C7	82.95
C3A-C6A	1.511(10)	N1-C1-Se1-Se2	155.34
		N2-C7-Se2-Se1	176.39
		C5-C1-Se1-Se2	27.97
		C11-C5-Se2-Se1	1.99

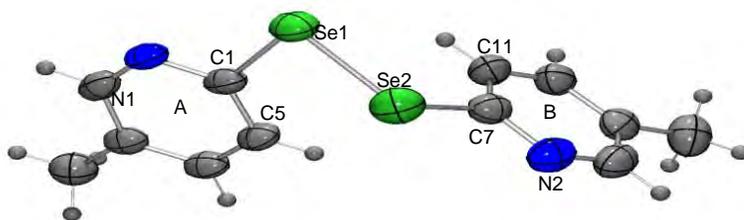


Figura 3.18. Estructura de rayos X del compuesto **DL5**.

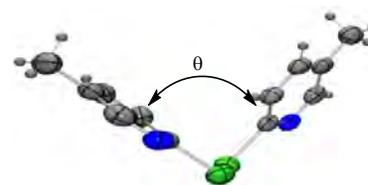


Figura 3.19. Ángulo diedro del compuesto **DL5**

3.3.7. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL6**.

En la tabla 3.7, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL6**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 3.20), se observa una señal doble en 7.52 asignada al hidrogeno H^3 , la señal presenta acoplamiento a 3 enlaces con H^4 ; en 7.33 se observa una señal doble asignada al hidrogeno H^4 , la señal presenta acoplamiento a 3 enlaces con H^3 y H^5 ; en 6.83 ppm se observa una señal doble de cuádruple asignada al hidrogeno H^5 , la señal presenta acoplamiento con H^4 y con los hidrógenos H^7 del grupo metilo; finalmente, a frecuencias menores se observó una señal simple en 2.45 ppm asignada a los hidrógenos de los metilos del compuesto. La señal de H^5 se asignó inequívocamente debido a que la multiplicidad que presenta (doble de cuádruple).

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL6** (Figura 3.21), se observaron las correlaciones esperadas entre la señales en 7.52, 7.33 y 6.83 ppm con lo cual se asignaron las señales de los hidrógenos H^3 , H^4 y H^6 .

Tabla 3.7. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **DL6**.

^1H δ (ppm), J(Hz)		$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ δ (ppm)	$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$ δ (ppm)
7.52 (d,2H, H^3)	6.83 (dq,2H, H^5)	158.6 (s, C^2)	441.7 (s, $\text{Se}^{1,2}$)
$^3J_{\text{H}^3-\text{H}^4}=7.9$	$^3J_{\text{H}^4-\text{H}^5}=7.6$	153.7 (s, C^6)	
7.33 (t,2H, H^4)	$^4J_{\text{H}^4-\text{H}^5}=0.5$	137.5 (s, C^4)	
$^3J_{\text{H}^4-\text{H}^3}=7.8$	2.45 (s,6H, H^7)	120.6 (s, C^5)	
		120.1 (s, C^3)	
		24.1 (s, C^7)	

En CDCl_3 . s(simple), d(doble), dq(doble de cuadruple), t(triple).

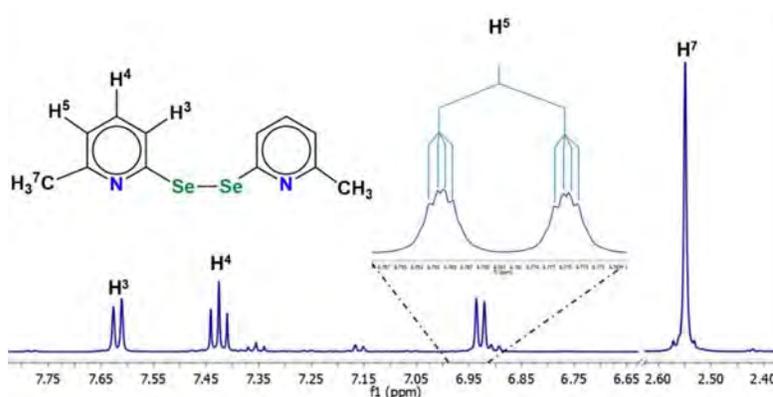


Figura 3.20. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **DL6** en CDCl_3 a 25 °C.

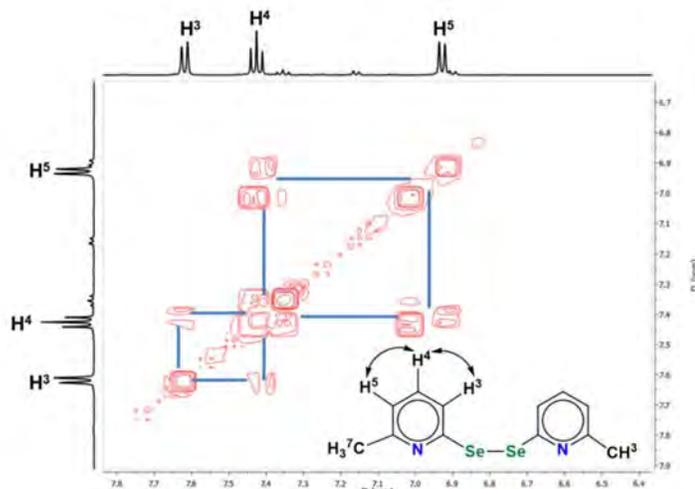


Figura 3.21. Espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **DL6** en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.22) se observa una señal simple en 158.6 ppm asignada al carbono cuaternario C^2 base de selenio, también se pudo observar una señal en 153.7 ppm asignada al carbono base de metilo del compuesto **DL6**, en 137.5, 120.6 y 120.1 ppm se observan señales asignadas a los carbonos C^4 , C^5 y C^3 respectivamente, finalmente, a frecuencias menores en 24.1 ppm se observa una señal simple asignada al carbono C^7 de los grupos metilo del compuesto.

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el compuesto, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD ^1H - ^{13}C (Figura 3.23). En donde se observa que las señales en 7.52, 7.33 y 6.83 que pertenecen a los hidrógenos H^3 , H^4 y H^5 presentan correlación con las señales en 120.1, 137.5 y 120.6 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos C^3 , C^4 y C^5 . La señal en 2.45 ppm de los hidrógenos H^7 del grupo metilo presentan correlación con la señal en 24.1 ppm, corroborándose la asignación del carbono C^7 .

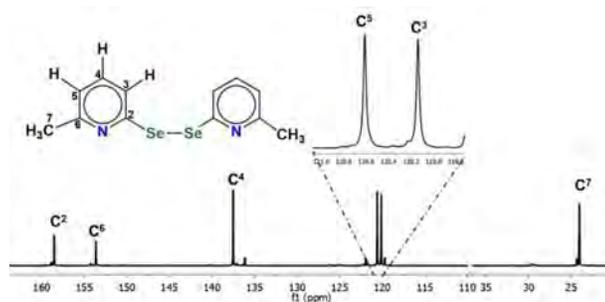


Figura 3.22. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL6** en CDCl_3 a 25 °C.

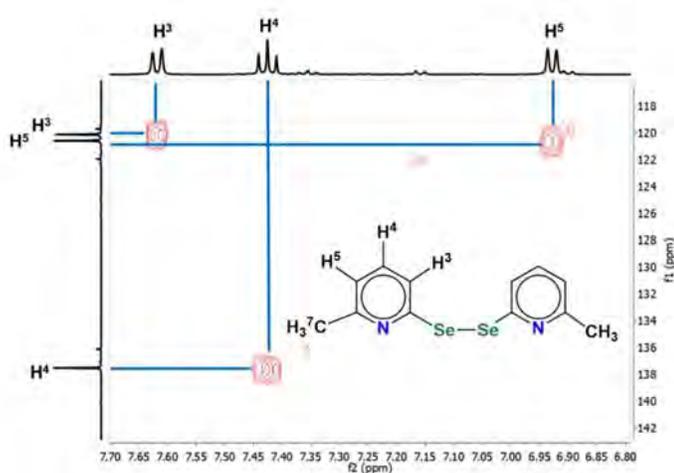


Figura 3.23. Espectro gHSQCAD ^1H - ^{13}C del compuesto **DL6** en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.24) se pudo observar una señal simple en 441.7 ppm asignada a los dos selenios equivalentes en el compuesto **DL6**.

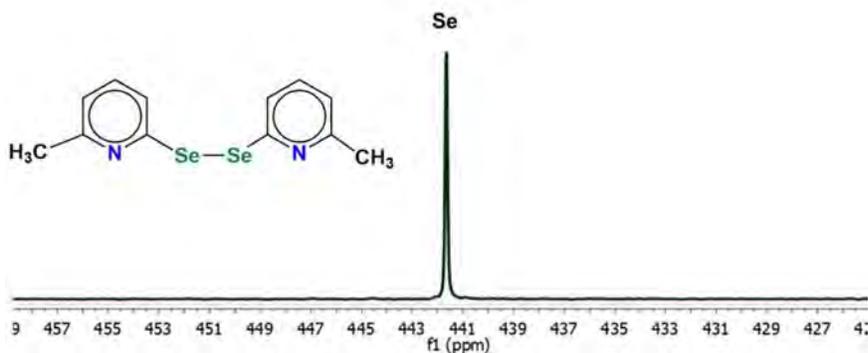


Figura 3.24. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DL6** en CDCl_3 a 25 °C.

3.3.8. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML3**.

En la tabla 3.8, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML3**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 3.25), se observan señales con diferentes multiplicidades en 8.42, 7.50, 7.76 y 7.04 asignadas a los hidrógenos H⁶, H⁴, H³ y H⁵, respectivamente, las señales presentaron acoplamiento a 3 y 4 enlaces con ^1H ; en ese mismo espectro, se observa una señal simple en 4.88 ppm asignada a los hidrógenos del grupo metileno puente (Se-CH₂-Se), en esta última señal, se observó además una señal satélite que corresponde al acoplamiento a dos enlaces con el isótopo de Se-77, con constante de acoplamiento de 14.0 Hz. Por otro lado, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.26) se observa una señal en 155.6 ppm asignada al carbono cuaternario C² base de selenio, en ese mismo espectro se observan señales en 150.2, 136.1, 125.5, 120.6 ppm que son asignadas a los carbonos C⁶, C⁴, C⁵ y C³ pertenecientes a los carbonos de los anillos piridínicos del compuesto, finalmente, a frecuencias menores en 16.1 ppm se observa una señal simple asignada al carbono C⁸ del grupo metileno puente (Se-CH₂-Se) del compuesto, en esta última señal, se observó además una señal satélite que corresponde al acoplamiento a un enlace con el isótopo de Se-77, con constante de acoplamiento de 84.6 Hz. La asignación de las señales, se llevó a cabo por comparación con las del compuesto **DL3**.

Tabla 3.8. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **DML3**.

^1H		$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$	$^{77}\text{Se}\{\text{H}\}$
δ (ppm), J(Hz)		δ (ppm)	δ (ppm), J(Hz)
8.42 (dd,2H,H ⁶)	7.76 (d,2H,H ³)	155.6 (s,C ²)	421.7 (d,Se ^{1,2})
$^3J_{\text{H}^1\text{H}^2}=5.1$	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^2}=8.2$	150.2 (s,C ⁶)	$^2J_{^{77}\text{Se},^{77}\text{Se}}=14.1$
$^4J_{\text{H}^1\text{H}^3}=1.9$	7.04 (ddd,2H,H ⁵)	136.1 (s,C ⁴)	421.5 (d,Se ^{1,2})
7.50 (td,2H,H ⁴)	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^3}=7.4$	125.5 (s,C ⁵)	$^2J_{^{77}\text{Se},^{77}\text{Se}}=14.1$
$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=7.8$	$^3J_{\text{H}^1\text{H}^4}=4.8$	120.6 (s,C ³)	
$^4J_{\text{H}^1\text{H}^5}=1.9$	$^4J_{\text{H}^1\text{H}^5}=1.1$	16.1 (s,C ⁸)	
	4.88 (s,2H,H ⁸)	$^1J_{\text{C}^8-\text{Se}^{\text{LM1}}}=84.6$	
	$^2J_{\text{H}^8-\text{Se}^{\text{LM1}}}=14.0^*$		

En CDCl₃. s(simple), d(doble), dd(doble de doble),ddd(doble de doble de doble) td(triple de doble), * (acoplamiento con ^{77}Se de las señales satélites encontradas).

En el espectro de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.27) del compuesto **DML3**, se observan dos señales dobles, parcialmente traslapadas, las cuales presentan acoplamiento Se-Se con constantes de acoplamiento a dos enlaces de 14.1 Hz. A pesar que la RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostró señales para un solo tipo de anillo aromático, el espectro de selenio muestra que los dos selenios son magnéticamente no equivalentes por lo que deben existir cambios conformacionales y rotacionales en solución de los anillos piridínicos y alrededor del grupo espaciador metileno, para observar esto.

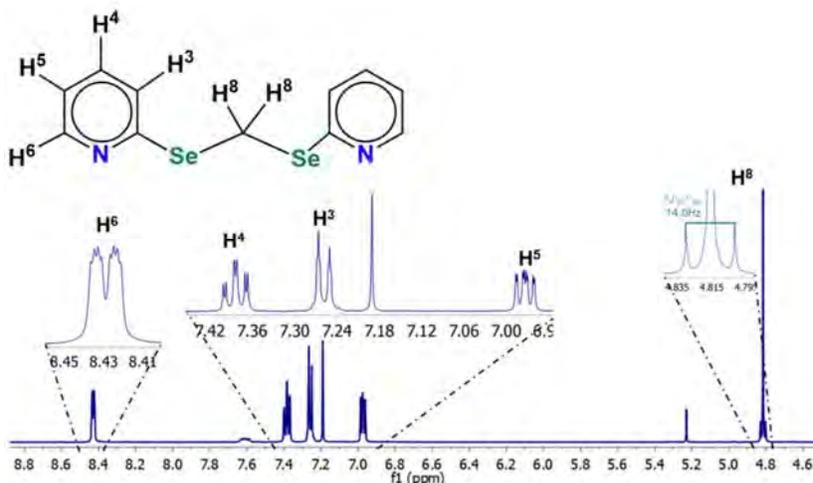


Figura 3.25. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **DML3** en CDCl₃ a 25 °C.

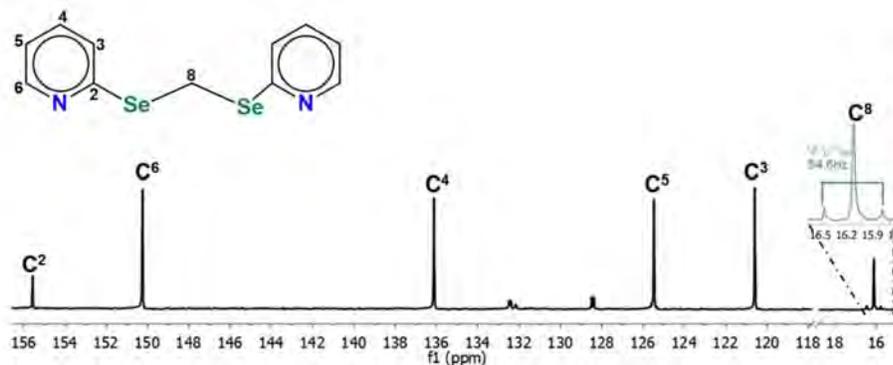


Figura 3.26. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML3** en CDCl_3 a 25 °C.

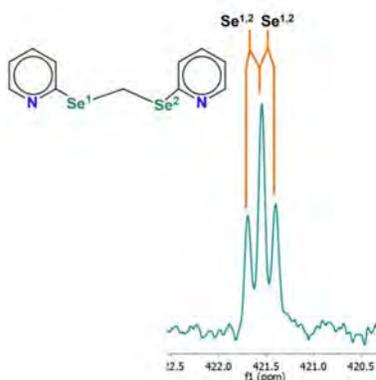


Figura 3.27. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML3** en CDCl_3 a 25 °C.

3.3.9. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML5**.

En la tabla 3.9, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML5**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 3.28), se observa una señal simple en 8.33, asignada al hidrógeno H^6 , en 7.28 y 7.23 ppm se observan dos señales dobles asignadas a los hidrógenos H^4 y H^3 respectivamente, ambas señales presentan acoplamiento a tres enlaces entre sí; en ese mismo espectro de observa una señal simple en 4.82 ppm, asignada a los hidrógenos H^8 del grupo metileno puente entre los dos átomos de selenio, esta señal se encuentra desplazada a frecuencias mayores debido a un efecto de desprotección inducido por los dos átomos de selenio, además, alrededor de esta señal, se observó además una señal satélite que corresponde al acoplamiento a dos enlaces con el isótopo de Se-77, con constante de acoplamiento de 13.7 Hz; finalmente, en 2.27 ppm se observa una señal simple asignada a los hidrógenos H^7 de los grupos metilo presentes en el compuesto.

Tabla 3.9. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **DML5**.

¹ H		¹³ C{H}		⁷⁷ Se{H}
δ (ppm), J (Hz)		δ (ppm)		δ (ppm), J (Hz)
8.33 (s,2H,H ⁶)	7.23 (d,2H,H ³)	151.6 (s,C ²)	125.1 (s,C ³)	412.0 (s,Se ^{1,2})
7.28 (d,2H,H ⁴)	³ J ¹ _{H-¹H} =8.0	150.6 (s,C ⁶)	18.0 (s,C ⁷)	² J ⁷⁷ _{Se-⁷⁷Se} =14.4
³ J ¹ _{H-¹H} =7.8	4.82 (s,2H,H ⁸)	137.0 (s,C ⁴)	16.4 (s,C ⁸)	411.8 (s,Se ^{1,2})
	² J ^{H⁸-Se} _{LM1} =13.7*	130.02 (s,C ⁵)	¹ J ^{C⁸-Se} _{LM1} =84.1	² J ⁷⁷ _{Se-⁷⁷Se} =14.4
	2.27 (s,6H,7 ⁷)			

En CDCl₃. s(simple), d(doble), dd(doble de doble),ddd(doble de doble de doble) td(triple de doble), * (acoplamiento con ⁷⁷Se de las señales satélites encontradas).

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ¹H-¹H del compuesto **DML5** (Figura 3.29), se observaron correlaciones entre la señales en 8.33 7.28 y 2.27 ppm lo que permitió la asignación inequívoca de los hidrógenos H⁶, H⁴ y H⁷; también se observaron las correlaciones de los hidrógenos H³ y H⁴. Cabe mencionar que las correlaciones entre los átomos de hidrógeno H³ y H⁴ en 7.69 y 7.35 fueron de mayor intensidad, debido a que son las correlaciones a tres enlaces, mientras que las demás correlaciones observadas en el espectro son a 4 enlaces ¹H-¹H, con lo que se pudo asignar de manera inequívoca las señales que pertenecen a los hidrógenos del compuesto **DML5**.

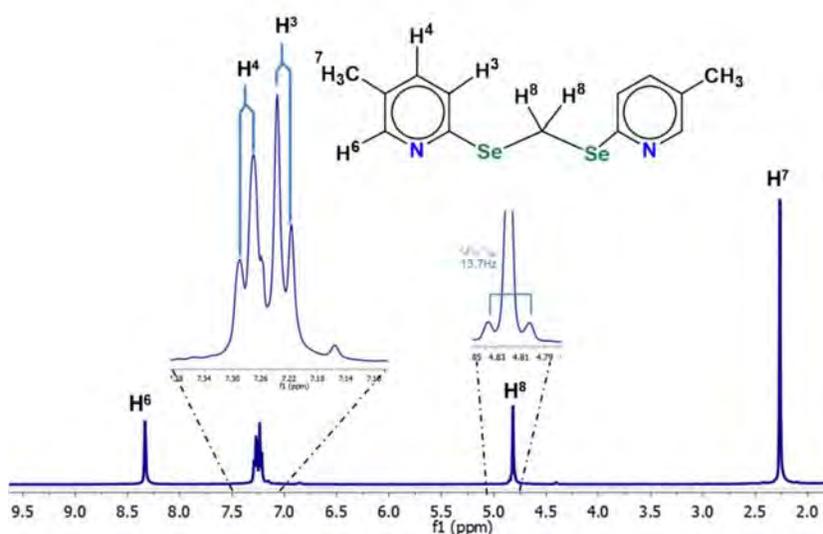


Figura 3.28. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **DML5** en CDCl₃ a 25 °C.

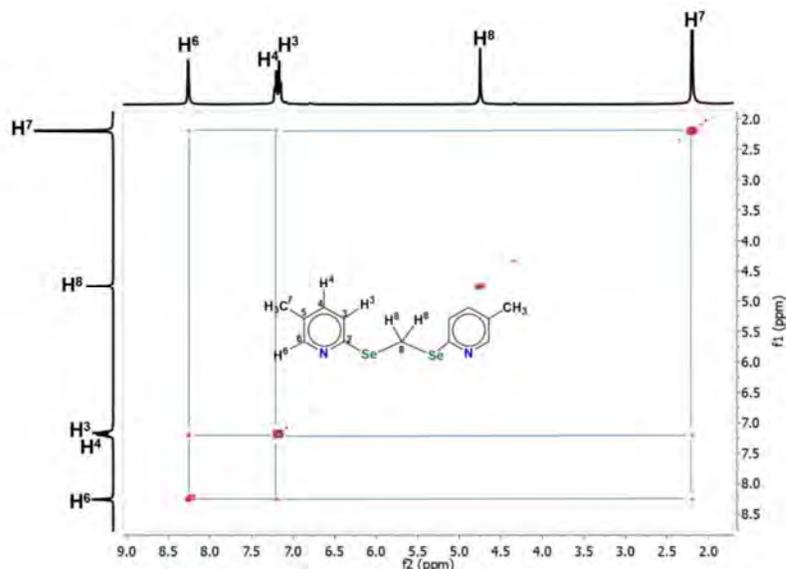


Figura 3.29. Espectro gCOSY del compuesto **DML5** en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.30) se observa una señal simple en 151.6 ppm asignada al carbono cuaternario C^2 base de selenio, en ese mismo espectro se pudo observar una señal en 130.0 ppm asignada al carbono base de metilo del compuesto, en 150.6, 137.0 y 125.1 ppm se observan señales asignadas a los carbonos C^6 , C^4 y C^3 respectivamente, a frecuencias menores en 18.0 ppm se observa una señal simple asignada al carbono C^7 de los grupos metilo del compuesto, finalmente, en 16.4 ppm se observa una señal simple asignada al carbono C^8 del grupo metileno puente ($\text{Se-CH}_2\text{-Se}$), alrededor de esta señal se observa una señal satélite derivada del acoplamiento con los átomos de ^{77}Se con una constante de acoplamiento de 84.1 Hz

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el compuesto, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ (Figura 3.31). En donde se observa que las señales en 8.33, 7.28 y 7.23 que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como H^6 , H^4 y H^3 presentan correlación con las señales en 150.6, 137.0 y 125.1 ppm, corroborándose la asignación de los carbonos C^6 , C^4 y C^3 , a frecuencias menores, la señal en 2.27 ppm que pertenece a los hidrógenos H^7 del grupo metilo presentan correlación con la señal en 18.0 ppm, corroborándose la asignación del carbono C^7 , finalmente, la señal en 4.82 ppm que pertenece a los hidrógenos del metileno puente $\text{Se-CH}_2\text{-Se}$ presenta la correlación con la señal en 16.4, corroborándose la asignación hecha.

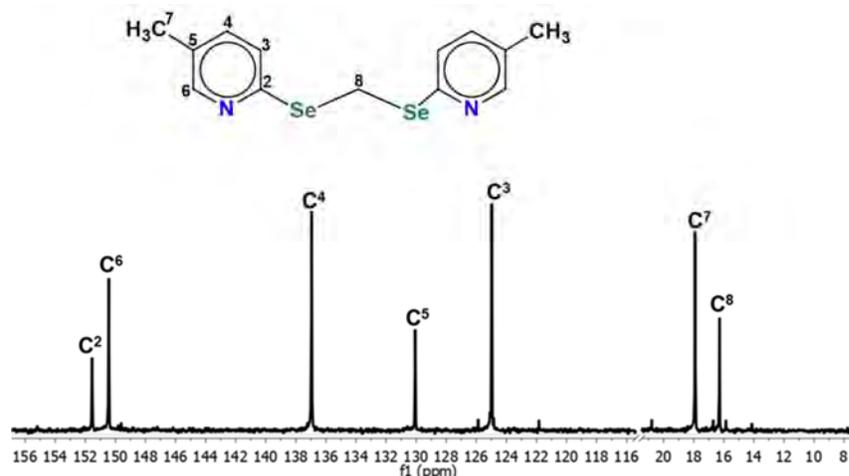


Figura 3.30 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML5** en CDCl_3 a 25°C .

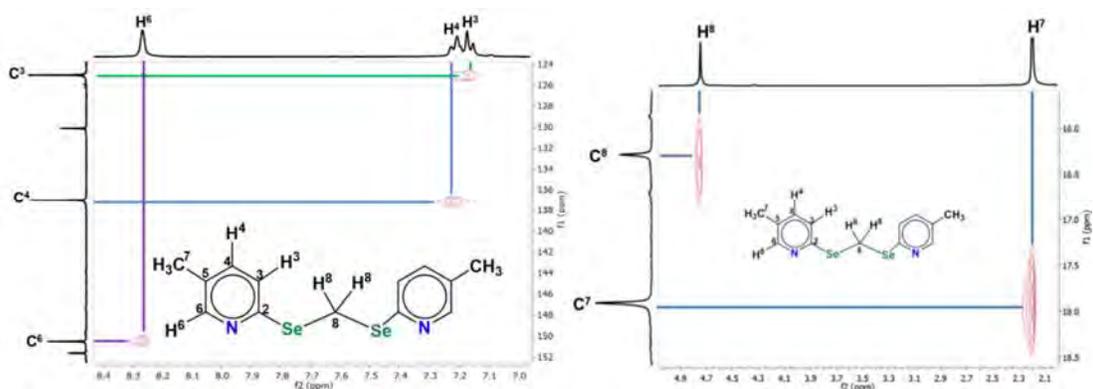


Figura 3.31 Espectro gHSQCAD del compuesto **DML5** en CDCl_3 a 25°C .

En el espectro de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.32) del compuesto **DML5**, se observan dos señales dobles en 412.0 y 411.8 ppm, parcialmente traslapadas, las cuales presentan acoplamiento entre sí con constantes de acoplamiento de 14.4 Hz, que tienen un comportamiento similar a lo observado en **DML3**.

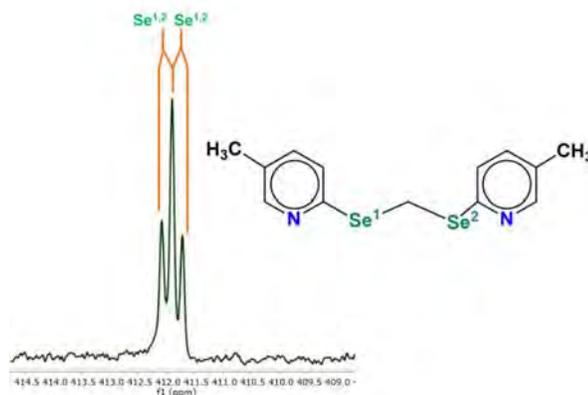


Figura 3.32. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **DML5** en CDCl_3 a 25°C .

3.3.10. Estudio por difracción de rayos X del compuesto DML5

Los cristales adecuados para llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **DML5** fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de hexano acetato de etilo (80:20). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se encuentran en la tabla 3.10, y su estructura molecular se muestra en la figura 3.33. Se puede observar la existencia de una especie con grupo metileno entre los dos átomos de selenio, Cada anillo de piridina se encuentra sustituido en las posiciones 2 con los átomos de Se, con una longitud media del enlace (Se-C) 1.919 Å y en la posición 5 con la sustitución del grupo metilo, con la longitud media del enlace (H₃C-C). 1.506 Å. En estado sólido, el compuesto adquirió una conformación syn-syn con respecto a los enlaces Se1-C7 y Se2-C7, respectivamente. Cada selenio adopta una estructura angular respecto a sus sutituyentes, con ángulos de enlace C1-Se1-C7 97.3°de y C7-Se2-C1A de 97.9°; finalmente, la estructura presenta un ángulo diedro entre los planos que contienen a cada anillo piridínico con un valor de 84.25°.

Tabla 3.10. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto **DML5**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Se2-C1A	1.928(5)	Se2-C7-Se1	114.9(3)
Se2-C7	1.920(5)	C7-Se2-C8	97.9(2)
Se1-C1	1.910(5)	C1-Se1-C7	97.3(2)
Se1-C7	1.936(5)	Ángulos de torsión (°)	
C10-C13	1.508(9)	C8-Se2-C7-Se1	-85.47
C3-C6	1.504(7)	C1-Se1-C7-Se2	-71.01

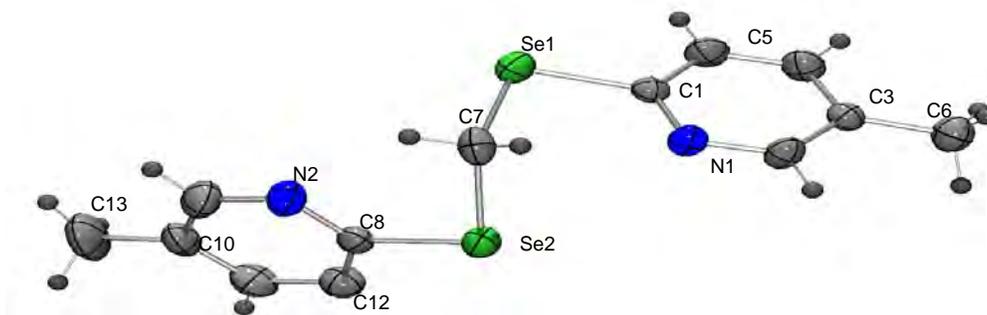


Figura 3.33. Estructura de rayos X del compuesto **DML5**.

Los compuestos **DML4** y **DML6** no pudieron ser aislados para su caracterización completa, sin embargo, en los espectros de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de las mezclas de reacción se pudieron observar las señales características de estos compuestos. En la figura 3.34 se muestran las señales características de los compuestos **DML3** a **DML6**, todos presentan dos señales dobles, parcialmente traslapadas, las cuales tienen acoplamiento entre sí con constantes de acoplamiento $^{77}\text{Se}\text{-}^{77}\text{Se}$ de 13.8-14.4 Hz.

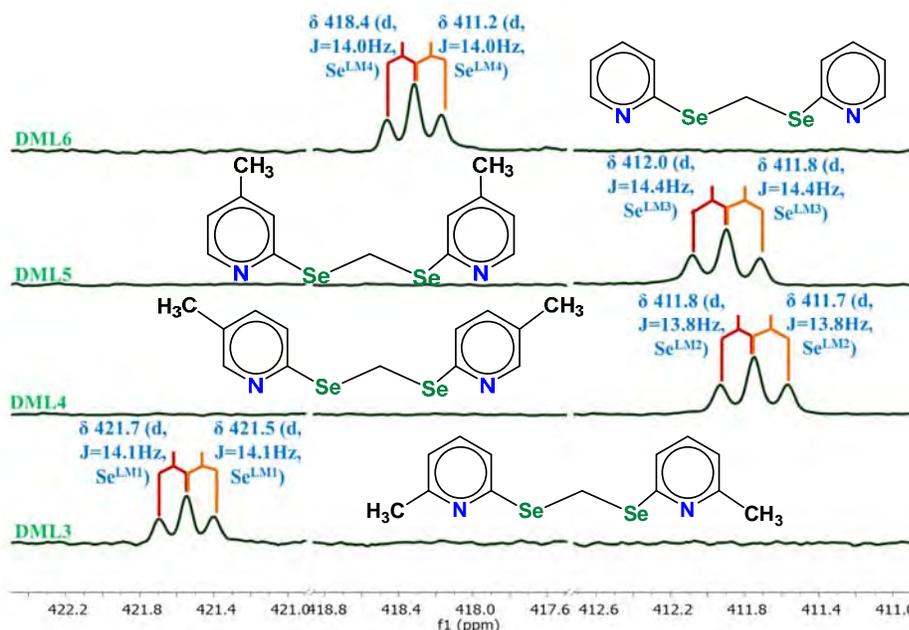
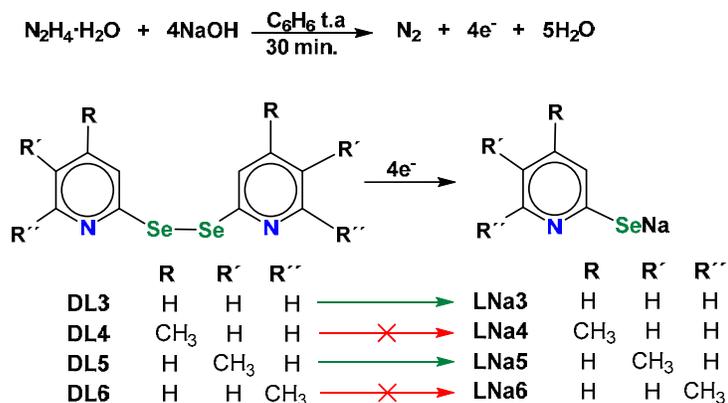


Figura 3.33 Espectros de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **DML3-DML6** en CDCl_3 a 25°C .

3.4. Reducción de los compuestos 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3), 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL4), 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL5), 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (DL6).

Se llevó a cabo la reducción de los compuestos **DL3** a **DL6** utilizando hidracina monohidratada en presencia de NaOH, para la generación de las respectivas sales de piridin-2-selenolato de sodio (**LNa3**), 4-metilpiridin-2-selenolato de sodio (**LNa4**), 5-metilpiridin-2-selenolato de sodio (**LNa5**) y 6-metilpiridin-2-selenolato de sodio (**LNa6**), utilizando benceno como disolvente por 30 minutos (Esquema 3.3). La síntesis de las sales **LNa3** y **LNa5** se llevó a cabo satisfactoriamente, mientras que los compuestos esperados **LNa4** y **LNa6** no pudieron ser obtenidos.



Esquema 3.3. Síntesis de los compuestos **DL3-DL6**.

La síntesis de las sales de los compuestos **DL3** y **DL5** se realizó mediante la metodología empleada por Bhasin y colaboradores [13, 21] y la caracterización de estas especies no se llevó a cabo debido a que son insolubles en disolventes orgánicos y a la alta sensibilidad que tienen estos compuestos frente al oxígeno del medio para la generación de los respectivos 2,2'-dipirinildiselenuros sustituidos.

Lo anterior podría ser explicado ya que se sabe que los grupos metilo en anillos aromáticos son orientadores *orto* y *para* (Figura 3.34), y ya que el metilo en la posición 5 induce una carga parcial negativa sobre el carbono base de selenio, esto ocasiona que el enlace C-Se se encuentre menos polarizado y al mismo tiempo ocasionando que el enlace Se-Se se alargue y por lo tanto sea más fácil de romper cuando se realice la reducción del compuesto **DL5**; mientras que los enlaces C-Se en los compuestos **DL4** y **DL6** se encuentran más polarizados y al mismo tiempo ocasionando que los enlaces Se-Se se acorten y por lo tanto sean más difíciles de romper para cuando se realice la reducción de estos compuestos. Lo anterior se corrobora al analizar las distancias de enlace Se - Se obtenidas mediante la difracción de rayos X de monocristal (Tabla 3.11) de los diselenuros **DL3** a **DL6**, en donde las distancias de enlace Se-Se del compuesto **DL5** y **DL3** son más largas que la de los compuestos **DL4** y **DL6**.

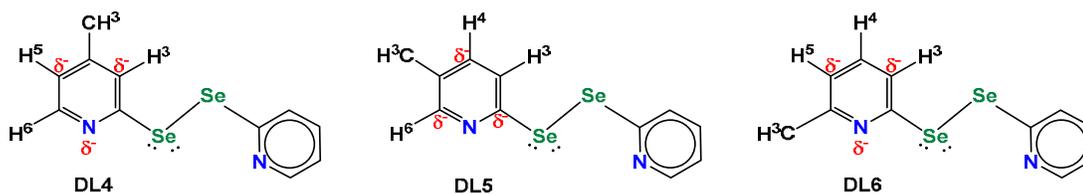


Figura 3.34. Grupos metilo orientadores *orto*, *para*.

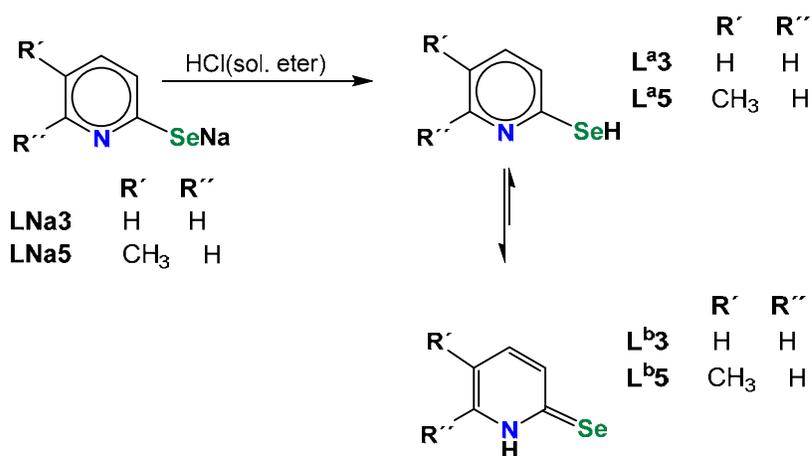
Tabla 3.11. Distancias de enlace Se-Se obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **DL3-DL6**.

Compuesto	Distancia Se-Se (Å)
DL3	2.299(2) [56]
DL4	2.2969(6)
DL5	2.2990(12)
DL6	22.2935(11) [29]

3.5. Reacción de protonación de las sales piridin-2-selenolato de sodio (LNa3) y 5-metil-piridin-2-selenolato de sodio (LNa5)

Una vez formadas las respectivas sales **LNa3**, y **LNa5** se evaporó el disolvente y se le adicionó una solución de HCl concentrado en solución de éter y se dejó en agitación por 5 minutos, el cambio de coloración de incoloro a amarillo intenso fue instantáneo, lo que es indicativo de la formación de los compuestos piridina-2(1H)selenona (**L^{b3}**) y 5-metilpiridina-2(1H)selenona (**L^{b5}**) (Esquema 3.4).

Los compuestos obtenidos de la reacción de protonación de las sales piridin-2-selenolato de sodio (**LNa3**) y 5-metil-piridin-2-selenolato de sodio (**LNa5**) pueden presentar dos formas tautoméricas en solución, los tautómeros selenol HSePy (**L^{a3}**) y HSePy-5-CH₃ (**L^{a5}**) y selenona SeHpy **L^{b3}** y SeHpy-5-CH₃ (**L^{b5}**). Se sabe que el tautómero favorecido es la forma selenona **L^{b3}** y **L^{b5}** [35].



Esquema 3.4. Síntesis de los tautómeros selenol HSePy (**L^{a3}**) y HSePy-5-CH₃ (**L^{a5}**) y selenona SeHpy **L^{b3}** y SeHpy-5-CH₃ (**L^{b5}**).

3.5.1. Caracterización y datos importantes del compuesto piridina-2(1H)selenona (L^{b3}).

Una vez realizada la reacción de protonación del compuesto pySeNa (LNa3), se evaporó el disolvente e inmediatamente se realizó la caracterización espectroscópica de RMN de ¹H, y ⁷⁷Se{¹H} de la mezcla de reacción, utilizando un tubo young saturado con nitrógeno. En la tabla 3.12 se muestran los datos obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura para el mismo compuesto [35]. Cabe mencionar que los desplazamientos químicos encontrados son similares a los reportados, sin embargo en el espectro obtenido a temperatura ambiente en CDCl₃ no fue posible observar la señal característica del NH, probablemente se deba a que el hidrógeno del NH no este unido covalentemente al nitrógeno o al selenio, ya que las mediciones del momento dipolar sugieren que el compuesto piridin-2-selenona presenta dimerización y está estabilizado por resonancia (Figura 3.35).

Tabla 3.12. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto L^{b3}

¹ H δ (ppm), J(Hz)			⁷⁷ Se{H} δ (ppm)
[7.89 (d, 1H, H ³) ³ J _{H-1H} =8.6	[7.38 (ddd, 1H, H ⁴) ³ J _{H-1H} =8.8	[6.96 (t, 1H, H ⁵) ³ J _{H-1H} =6.8	[316.9 (s, Se ¹) {314.0(s, Se ¹)
{7.85 (m, 1H, H ³)	³ J _{H-1H} =7.1	{6.69 (m, 1H, H ⁴)	
[7.69 (d, 1H, H ⁶) ³ J _{H-1H} =6.2	⁴ J _{H-1H} =1.9 {7.38 (m, 1H, H ⁴)	{13.44(sa, 1H, NH)}*	
{7.73 (m, 1H, H ⁶)			

[] Datos obtenidos en este trabajo, { } datos reportados por Laube y colaboradores [35], * valor promedio de seis mediciones δ= 12.03 - 14.07, en CDCl₃. s(simple), sa (simple ancha), d(doble), ddd(doble de doble de doble), m(múltiple).

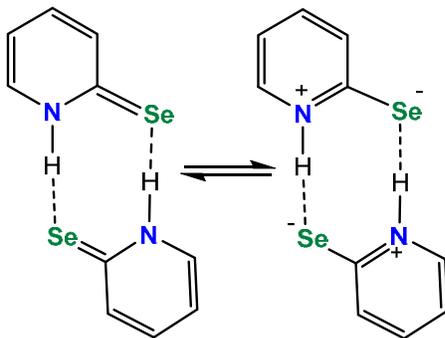


Figura 3.35. Formas resonantes del dímero piridin-2-selenona L^{b3}.

Esto fue confirmado mediante el estudio de rayos X del compuesto **L^{b3}** [35], donde no se encontró distancia de enlace N-H; sin embargo, las unidades diméricas están unidas por interacciones débiles Se...Se de 3.539(2) Å y por puentes de hidrógeno N-H...Se de 3.362(6) Å.

En el espectro de RMN de ¹H, obtenido a temperatura ambiente (Figura 3.36), se observan señales con diferente multiplicidad en 7.89, 7.85, 7.69 y 7.73 ppm las cuales corresponden a los hidrógenos de los anillos piridínicos H³, H⁶, H⁴, y H⁵ del compuesto piridina-2(1H)selenona (**L^{b3}**). respectivamente. Cabe mencionar que los hidrógenos H⁶ se encuentran a frecuencias menores, con respecto a los hidrogenos H⁶ del compuesto de partida **DL3**, debido a que ya no se presenta el efecto de desprotección ejercido por la deslocalización de un par de electrones de los átomos de selenio (Figura 3.2). La asignación de los hidrógenos del anillo piridínico del compuesto **L^{b3}** se realizó en base a la asignación reportada anteriormente, a la multiplicidad de las señales y a las constantes de acoplamiento encontradas en los espectros obtenidos en el presente trabajo.

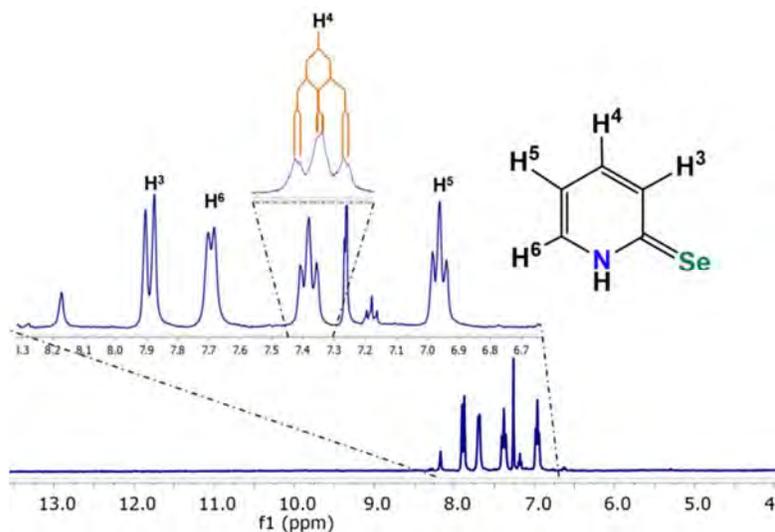


Figura 3.36. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **L^{b3}** en CDCl₃ a 25 °C.

En el espectro de RMN de ⁷⁷Se (Figura 3.37) se pudo observar una señal simple en 316.9 ppm asignada al selenio en el compuesto piridina-2(1H)selenona (**L^{b3}**).

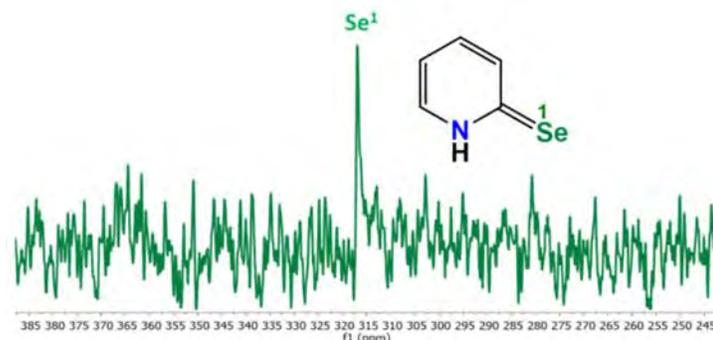


Figura 3.37. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **L^b3** en CDCl_3 a 25 °C.

La estabilidad del compuesto piridina-2(1H)selenona (**L^b3**) se evaluó mediante un seguimiento por RMN de ^1H del producto obtenido a través de la reacción de protonación del pySeNa (**LNa3**), en la figura 3.38a se pueden observar las señales características de los hidrógenos del anillo piridínico del compuesto compuesto piridina-2(1H)selenona (**L^b3**), al cabo de 48 horas (Figura 3.38d) se observa la aparición de las señales características del compuesto **DL3**. Cabe mencionar que a las 48 horas se abrió el tubo young para poner la muestra en contacto con el O_2 del medio ambiente y se llevara a cabo la formación del 2,2'-dipiridildiselenuro **DL3** (Figura 3.39).

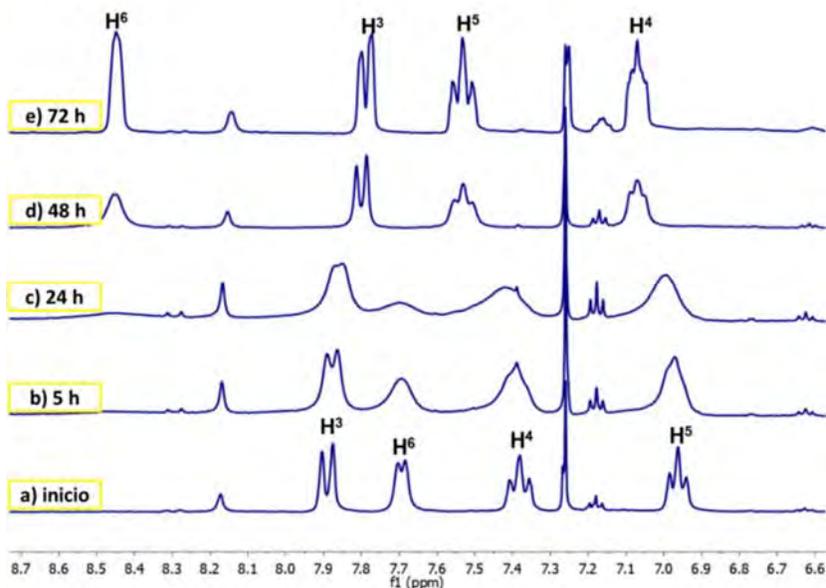


Figura 3.38. Seguimiento de la dimerización del compuesto piridina-2(1H)selenona (**L^b3**).

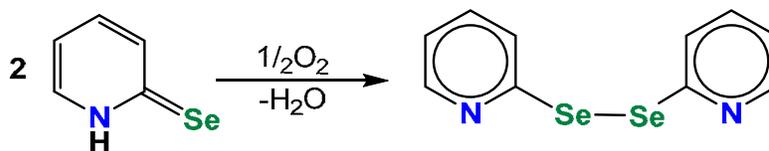


Figura 3.39. Dimerización del compuesto L^b3 a $DL3$.

Se intentó llevar a cabo la caracterización del compuesto L^b5 , sin embargo solo se obtuvieron las señales correspondientes al compuesto de partida $DL5$, esto debido a que el compuesto reaccionó con el oxígeno del medio antes de su caracterización, sin embargo presenta reactividad similar al compuesto L^b3 frente al cúmulo $C2$, como se mostrará en el siguiente capítulo, por lo que se cree que el compuesto L^b5 sí se formó a partir de la reacción de protonación de 5- $CH_3pySeNa$ ($LNa5$).

3.6. Conclusiones.

- Los compuestos $DL3-DL6$ se sintetizaron mediante la metodología reportada por Bhasin y colaboradores, sin embargo, al utilizar CH_2Cl_2 en la extracción de la mezcla de reacción, se propició la formación de los compuestos $DML3-DML6$ como productos minoritarios, además se logró aislar a los compuestos $DML3$ y $DML5$.
- Se describió un método sintético para la formación del compuesto $DML3$ a partir de la reacción de $pySeNa$ ($LNa3$) y CH_2Cl_2 , dicho método resulta ser interesante para la formación de derivados metilados de $DML3$ y emplearlos como una nueva familia de compuestos donadores de selenio y nitrógeno con potencial aplicación como ligantes quelato.
- Las sales $LNa3$ y $LNa5$ se obtuvieron a partir de la reducción de los compuestos $DL3$ y $DL5$ mediante la metodología descrita en la literatura. Dichas sales son precursores de los compuestos L^b3 , L^b5 , $DML3$ y $DML5$.
- La formación de los compuestos $LNa4$ y $LNa6$ no fue posible debido a que la posición del sustituyente metilo (4 y 6) influye en la estabilidad del enlace $Se - Se$ de los compuestos $DL4$ y $DL6$.
- Se describió una nueva ruta sintética para la formación del compuesto L^b3 , mediante la reacción de protonación de la sal $pySeNa$ ($LNa3$) con una solución de HCl concentrado en solución de éter. Esta metodología

permitió obtener a los compuestos **L^b3**, **L^b5** y resulta ser más sencilla y viable que las metodologías anteriormente reportadas en la literatura.

- No fue posible la caracterización completa de los compuestos **L^b3** y **L^b5** debido a la alta sensibilidad al oxígeno del medio ambiente que estos presentan.
- La estructura molecular en estado sólido de los compuestos **DL4**, **DL5** y **DML5** fue determinada por difracción de rayos X de monocristal.

3.7. Parte experimental

Materiales y reactivos

Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando técnicas convencionales Schlenk. La evaporación de disolventes se realizó a presión reducida en una línea de doble vacío-nitrógeno.

El material de vidrio y cánulas empleado en las reacciones fue previamente lavado con acetona y secado en la estufa a 100 °C durante 12 horas, para asegurar las mejores condiciones anhidras.

Los disolventes anhidros DMF, benceno y acetato de etilo, de grado reactivo (HPLC) fueron utilizados sin ningún procedimiento previo de secado.

Los disolventes CH₂Cl₂ y hexano, fueron secados utilizando hidruro de calcio como agente desecante y finalmente el THF fue secado con benzofenona y sodio metálico. Los disolventes se dejaron en agitación por 12 horas con sus respectivos agentes desecantes, previo a su posterior destilación y recuperación.

Los reactivos empleados son grado reactivo de la marca Aldrich y fueron utilizados sin requerir ningún tipo de purificación.

Equipos e instrumentación

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X de monocristal y espectrometría de masas.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system, empleando una película en celdas de ZnSe.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en los equipos Bruker Avance 300 MHz, Bruker Avance III 400 MHz y Bruker Avance III HD 500 MHz (LURMN) en el Instituto de Química de la UNAM México, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich.

Los espectros de masas de los compuestos fueron obtenidos en un espectrómetro de masas The MStation JMS-700 en el Instituto de Química de la UNAM México.

El análisis estructural en estado sólido de los compuestos **DL4** y **DML3** se realizó difractómetro marca Bruker, modelo Smart Apex. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo utilizando el programa SHELXL en el Instituto de Química de la UNAM, Ciudad de México.

El análisis estructural en estado sólido del compuesto **DL5** se realizó en un difractómetro Xcalibur, Atlas, Gemini. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL en el área académica de química de la UAEH, Pachuca.

Método general para la síntesis de los 2,2-dipiridildiselenuro sustituidos DL3-DL6 y bis(piridin-2-ilseleanil)metano sustituidos DML3-DML6.

En un matraz balón de tres bocas de 200 ml se adicionaron hidróxido de sodio en polvo (188.45 mg, 4.71 mmol) y selenio gris (244.77mg, 3.1 mmol) disueltos en 100 ml de DMF, se añadió hidrato de hidrazina al 100% (0.15mL, 3.1 mmol) gota a gota a temperatura ambiente. La mezcla se dejó en agitación constante por 2h. Se añadió 2.bromopiridina sustituida correspondiente (3.1 mmol) gota a gota a la reacción y se puso a reflujo durante 3-22 h. Después de que toda la 2-bromopiridina se consumió como lo demuestra la CCF, la reacción se detuvo y se diluyó con agua. El solvente fue eliminado en un rotavapor y presión reducida, se adicionó CH_2Cl_2 , posteriormente se filtró vía cánula, se evaporó el disolvente y se purificó por cromatografía en columna.

2,2'-dipiridildiselenuro y bis(piridin-2-ilseleanil)metano

La reacción se llevó a la temperatura de reflujo de DMF por 3 horas. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando una mezcla de hexano:acetato de etilo (50:20) como eluyente. Se obtuvieron 3 fracciones, la

tercer fracción fue minoritaria por lo que no fue estudiada, la primera fracción incolora corresponde al bis(piridin-2-ilseleanil)metano DML3 (52.9mg, 5.2%), la segunda fracción de color amarillo correspondió al producto principal 2,2'-dipiridildiselenuro DL3 (345.5mg, 36.0 %).

MS(ESI-TOF:[M+H]⁺ C₁₀H₈Se₂ 314.1039 uma (calculado), 315 uma (experimental) (DL3)

MS(ESI-TOF:[M+H]⁺ C₁₁H₁₀Se₂ 328.1305 uma (calculado), 329 uma (experimental) (DML3)

4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro y bis(4,4'-dimetilpiridin-2-ilseleanil)metano.

La reacción se llevó a la temperatura de reflujo de DMF por 4 horas. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando una mezcla de hexano:acetato de etilo (50:20) como eluyente. Se obtuvieron 3 fracciones, la primer y tercer fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la segunda fracción de color amarillo opaco correspondió al producto principal **4,4'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro DL4** (162.7mg, 34.0 %).

MS(ESI-TOF:[M+H]⁺ C₁₂H₁₂Se₂N₂ 342.1571 uma (calculado), 342 uma (experimental) (DL4)

5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro y bis(5,5'-dimetilpiridin-2-ilseleanil)metano

La reacción se llevó a la temperatura de reflujo de DMF por 22 horas. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando una mezcla de hexano:acetato de etilo (50:20) como eluyente. Se obtuvieron 4 fracciones, la primera y la cuarta fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la segunda fracción amarilla correspondió al producto principal 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro **DL5** (106.4mg, 5.2%) y la tercer fracción de color amarillo correspondió al compuesto *bis*(5,5'-dimetilpiridin-2-ilseleanil)metano **DML5** (54.6 mg, 36.0 %).

MS(ESI-TOF:[M+H]⁺ C₁₂H₁₂Se₂N₂ 342.1571 uma (calculado), 342 uma (experimental) (DL5)

MS(ESI-TOF:[M+H]⁺ C₁₃H₁₄Se₂N₂ 356.1837 uma (calculado), 358 uma

(experimental) (**DML5**)

6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro y bis(6,6'-dimetilpiridin-2-ilseleanil)metano

La reacción se llevó a la temperatura de reflujo de DMF por 6 horas. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando una mezcla de hexano:acetato de etilo (50:20) como eluyente. Se obtuvieron 4 fracciones, la primera, tercera y la cuarta fracción fueron minoritarias por lo que no fueron estudiadas, la segunda fracción amarillo opaco correspondió al producto principal **6,6'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro** (160.2.4mg, 5.2%).

Reducción de DL3 y DL5 a LNa3 y LNa5

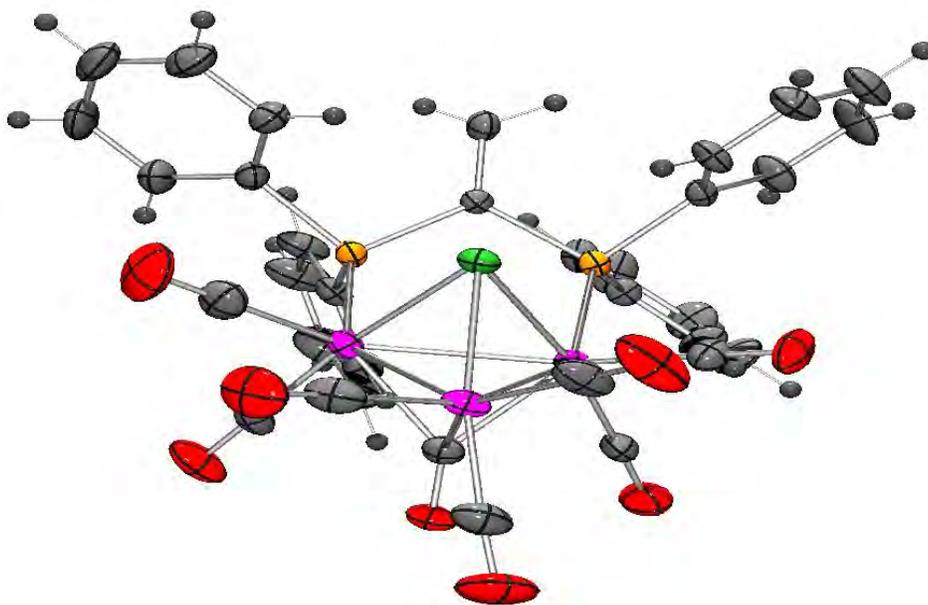
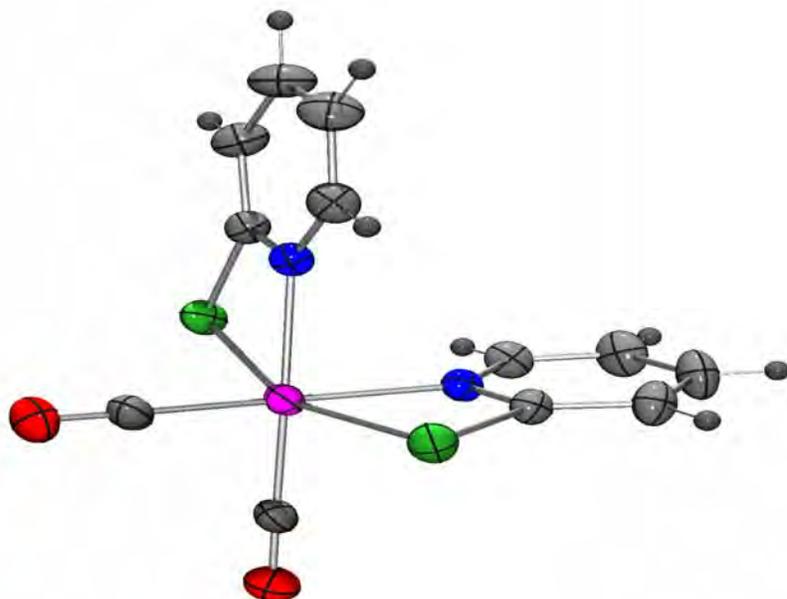
En un matraz balón con salida lateral de 50 mL se adicionaron hidróxido de sodio en polvo (66.19 mg, 1.655mmol) y 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**) o 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridildiselenuro (**DL5**) (0.318 mmol) disueltos en 10 ml de C₆H₆, se añadió hidrato de hidrazina al 100% (0.15mL, 3.1 mmol) gota a gota a temperatura ambiente. La mezcla se dejó en agitación constante por 40 min, hasta observar el cambio de coloración de amarillo opaco a incoloro.

Reacción de protonación de los 2-piridin-2-selenolato de sodio (LNa3 y LNa5)

Una vez sintetizado el **2-piridin-2-selenolato de sodio correspondiente (LNa3 o LNa5)** se evaporó el disolvente a presión reducida, posteriormente se coloca en baño de hielo y se adiciona 2 ml de una solución concentrada de HCl 1M en solución de éter y 5 ml de THF seco, se observa de inmediato un cambio de coloración de incoloro a amarillo y se deja en agitación por 15 min, a continuación se evapora nuevamente el disolvente a presión reducida y se adiciona THF seco, finalmente la solución se filtra vía cánula a un matraz schlenk para usarse en reacciones posteriores.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS CÚMULOS $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ Y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ CON LIGANTES DONADORES DE SELENIO Y NITRÓGENO.



Capítulo 4: Estudio de la reactividad de los cúmulos $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ y $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppee)]$ con ligantes donadores de selenio y nitrógeno.

4.1. Introducción.

Los compuestos carbonílicos de metales de transición que contienen átomos de calcógeno han atraído mucha atención en los últimos años, debido a su importancia tanto en la investigación como en los campos tecnológicos. El interés en los compuestos metálicos ricos en calcógeno se debe a sus inusuales patrones estructurales y de reactividad, y su aplicación como precursores de nuevos materiales de estado sólido. La química de coordinación del piridiltiolato y los ligantes relacionados ha sido ampliamente estudiada durante mucho tiempo [15,16]. Sin embargo, la química de los homólogos superiores (piridilselenolato y piridiltellurato) comenzó desde principios de la década de 1990 con publicaciones que aparecen esporádicamente.

4.2. Objetivo general

Estudiar la reactividad de los cúmulos $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ (**C1**) $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppee)]$ (**C2**) con ligantes donadores de selenio y nitrógeno.

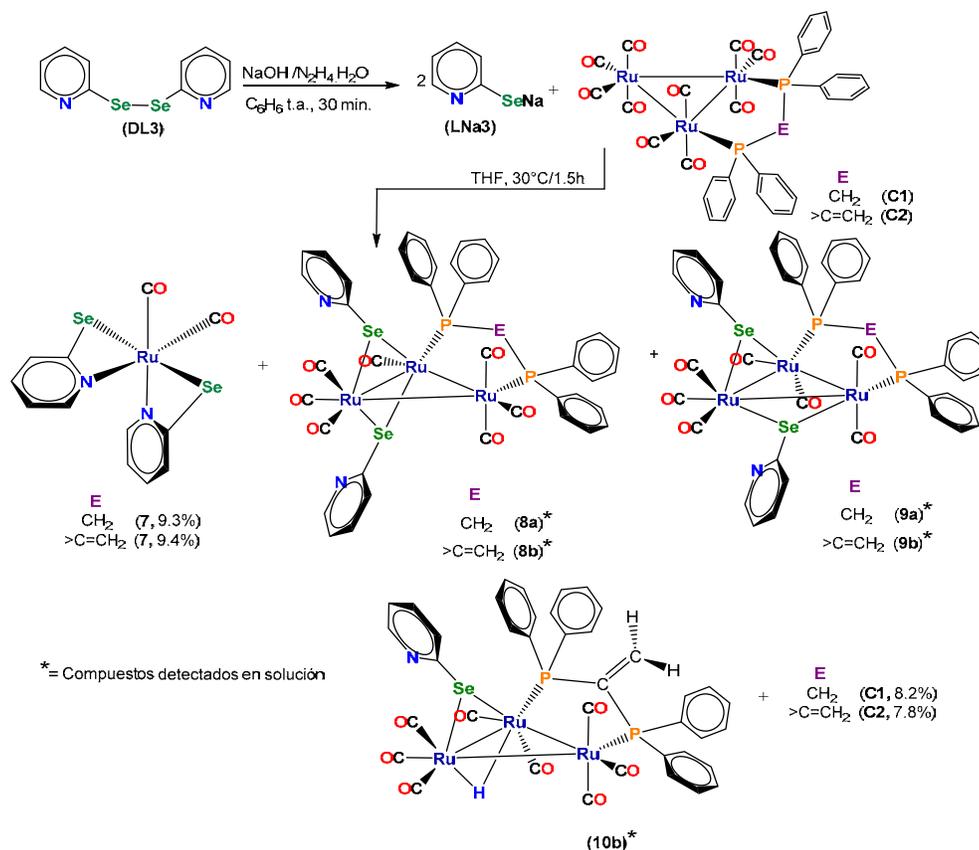
4.2.1. Objetivos específicos

- Estudiar la reactividad del **C1** y **C2** con el ligante piridil-2-selenolato de sodio (**LNa3**).
- Estudiar la reactividad de los cúmulos **C1**) y **C2** con el ligante 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**).
- Estudiar la reactividad de los cúmulos **C1** y **C2** con el ligante (**DL3**) bajo condiciones de hidrogenación térmica.
- Estudiar la reactividad del cúmulo **C1** con piridin-2(1H)-selenona (pyH-2-Se) (**L^{b3}**).
- Estudiar la reactividad del cúmulo **C2** con los ligantes piridin-2(1H)-selenona (pyH-2-Se) (**L^{b3}**) y 5-metil piridin-2(1H)-selenona (pyH-2-Se) (**L^{b5}**).
- Estudiar la reactividad de los cúmulos **C1** y **C2** con el ligante 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (**7**).

- Caracterizar los compuestos obtenidos, en solución mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y espectroscopía de Infrarrojo (IR), y en estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal cuando se obtengan cristales adecuados.

4.3. Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**C1**) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**C2**) con el piridil-2-selenolato de sodio (**LNa3**)

Las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (**C1**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**C2**) con 2-piridilselenolato de sodio (**LNa3**) bajo atmósfera de nitrógeno en una relación estequiométrica 1;1.2, utilizando THF como disolvente a temperatura ambiente dieron como el único producto que pudo ser purificado y aislado al complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**), (Esquema 4.1), sin embargo, de acuerdo a la caracterización por RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de las mezclas de reacción, se observó la formación de los compuestos isoméricos de fórmula general $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{L-L})]$ (L-L=dppm (**8a**, **8b**); dppee (**9a**, **9b**)), y **10b** respectivamente. Debido a las condiciones de reacción empleadas (medio básico y moléculas de agua generadas en la formación del piridin-2-selenolato de sodio) no fue posible aislar los compuestos **8a**, **9a**, **8b**, **9b** y **10b**, ni obtener buenos rendimientos en el complejo **7**.



Esquema 4.1. Reactividad de los cúmulos $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ (**C1**) $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppee)]$ (**C2**) con el piridil-2-selenolato de sodio **LNa3**.

4.3.1. Caracterización por espectroscopía de IR, RMN de 1H , $^{31}P\{^1H\}$ y $^{77}Se\{^1H\}$ de la mezcla de reacción de $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-\kappa^2P_2-dppm)]$ (**C1**) con el piridil-2-selenolato de sodio (**LNa3**).

Se llevó a cabo un seguimiento de la reacción por espectroscopía de infrarrojo en celdas de ZnSe, en THF, al inicio de la reacción (Figura 4.1a) se observan las señales características del **C1**, posteriormente, al cabo de 20 min (Figura 4.1b) se observa la disminución de las bandas de vibración del **C1** y la aparición de dos bandas de vibración en 2042 y 1979 cm^{-1} asignadas al complejo $[Ru(pySe)_2(CO)_2]$ (**7**), finalmente al cabo de 1 hora de reacción (Figura 4.1d) se mantienen las bandas de vibración del complejo (**7**), mientras que las bandas del **C1** prácticamente han desaparecido.

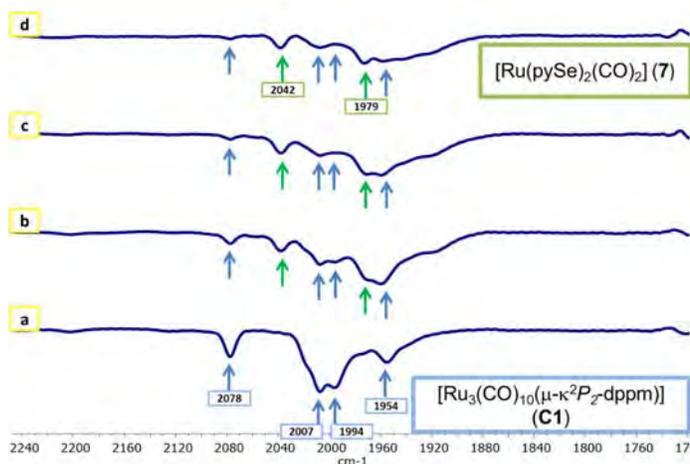


Figura 4.1. Espectro de infrarrojo en la zona de carbonilos terminales de la reacción del **C1** y el ligante **LNa3** al inicio de la reacción **a)**, 20 min. **b)**, 45min. **c)** y 60 min **d)**.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 4.2) de la mezcla de reacción se pudieron observar señales de fragmentos piridina, así como también señales correspondientes a los ligantes fosfina, en el intervalo de 3.7-5 ppm se observan señales múltiples que corresponden a diversos fragmentos P-CH₂-P, finalmente, en el espectro no se observaron señales de hidruro metálicos.

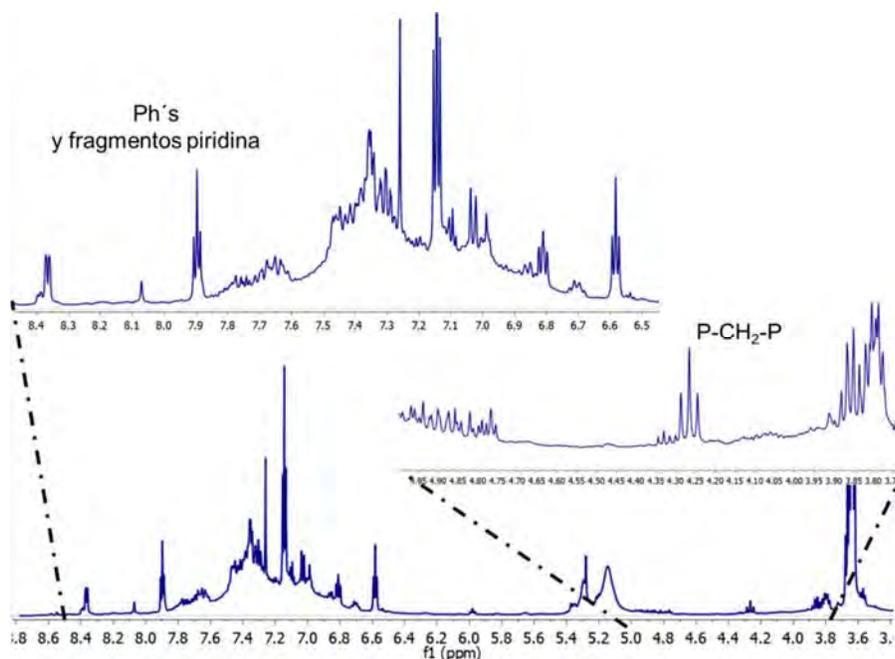


Figura 4.2. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de reacción, en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.3) de la mezcla de reacción de **C1** frente a **LNa3** se pudo observar una señal simple en 14.2 ppm que corresponde a materia prima que no reaccionó (**C1**), en -4.7 y 8.11 se observan dos señales dobles asignadas al compuesto **8a**, estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con constante de acoplamiento de 42.6 Hz, finalmente, en 21.6 y 8.11 se observan dos señales dobles asignadas al compuesto **9a**, estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con constante de acoplamiento de 47.0 Hz.

Por otro lado, en el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.4) de la mezcla de reacción de **C1** frente a **LNa3** se pudo observar una señal simple en -62.9 ppm que corresponde al complejo mononuclear (**7**), también se observan otras señales en 150.2, 158.2 y 166.5 ppm las cuales podrían corresponder a los compuestos propuestos anteriormente.

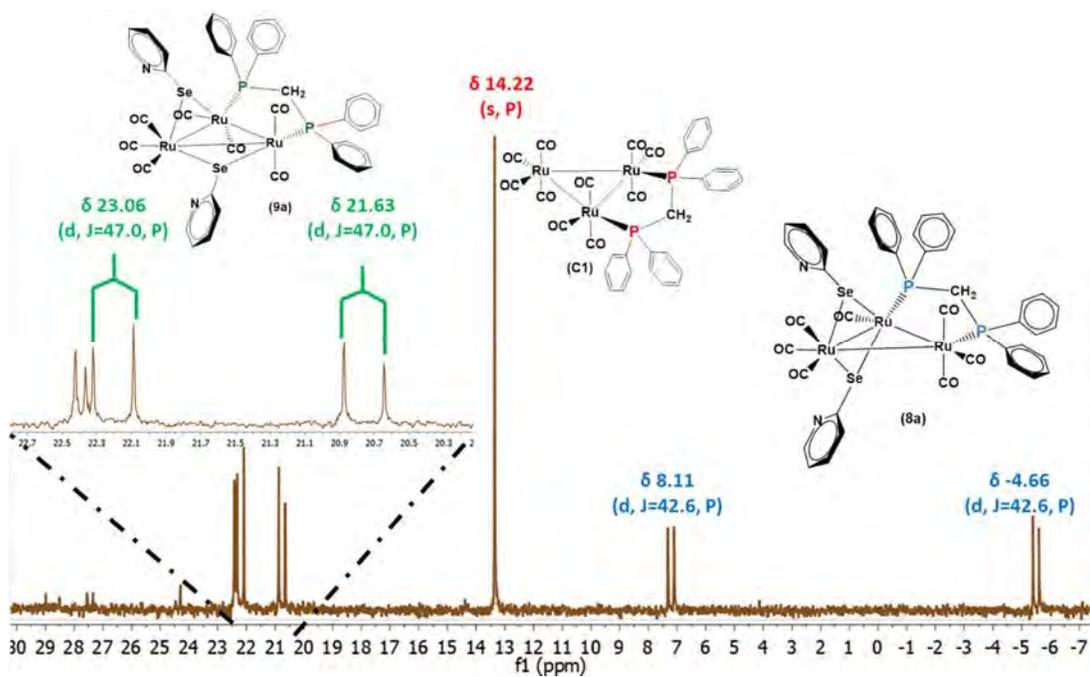


Figura 4.3. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción en CDCl_3 a 25 °C.

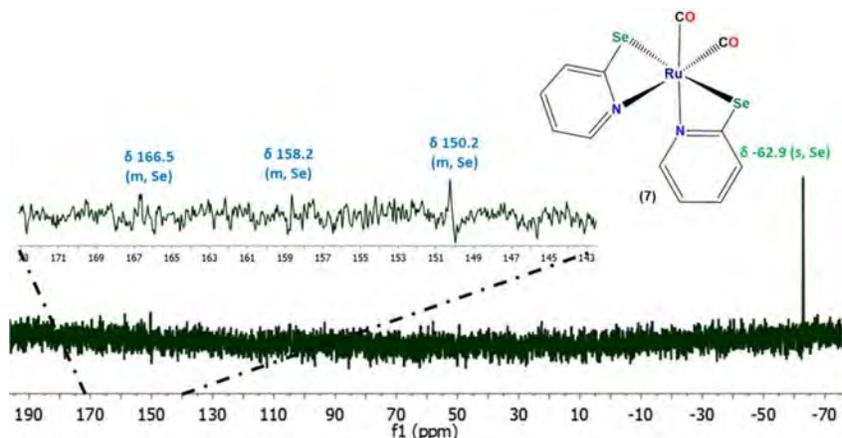


Figura 4.4. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción en CDCl_3 a 25°C .

4.3.2. Caracterización por espectroscopía de IR, RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (C2) con el piridil-2-selenolato de sodio (LNa3).

Se llevó a cabo un seguimiento de la reacción por espectroscopía de infrarrojo en celdas de ZnSe, en THF, al inicio de la reacción (Figura 4.5a) se observan las señales características del **C2**, posteriormente, al cabo de 15 min (Figura 4.5b) se observa la disminución de las bandas de vibración del **C2** y la aparición de las bandas de vibración características correspondientes al complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7), finalmente al cabo de 1 hora de reacción (Figura 4.5d) se observan bandas de vibración del complejo (7), mientras que las bandas de vibración del **C2** prácticamente han desaparecido.

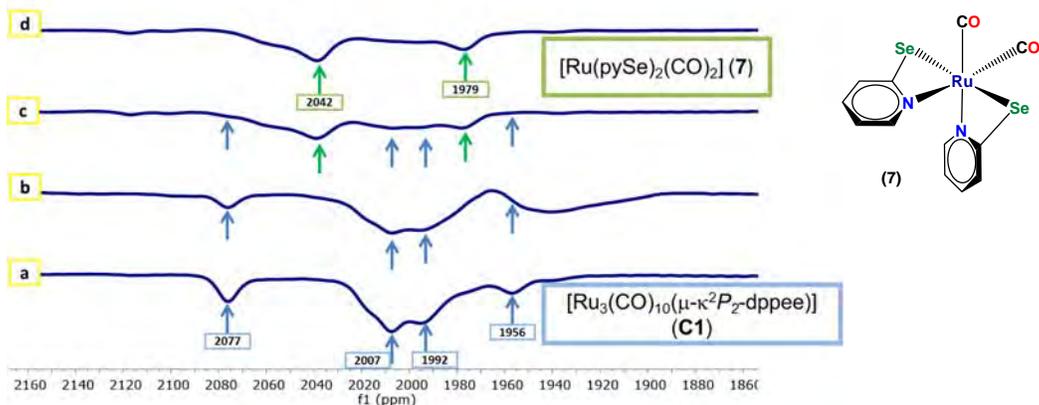


Figura 4.5. Espectro de infrarrojo en la zona de carbonilos terminales de la reacción del **C1** y el ligante LNa3 al inicio de la reacción **a)**, 15 min. **b)**, 45min. **c)** y 60 min **d)**.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 4.6) de la mezcla de reacción se pudieron observar señales de fragmentos piridina, así como también señales correspondientes a los ligantes fosfina, en el intervalo de 5.15-6.05 ppm se observan señales múltiples que corresponden a diversos fragmentos $\geq\text{CH}_2$, exocíclicos, es interesante que en este espectro se observó una señal doble de dobles en -15.01 ppm, la cual presenta acoplamiento con fósforo a dos y tres enlaces ($^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}}=35.5$, $^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}}=3.5$).

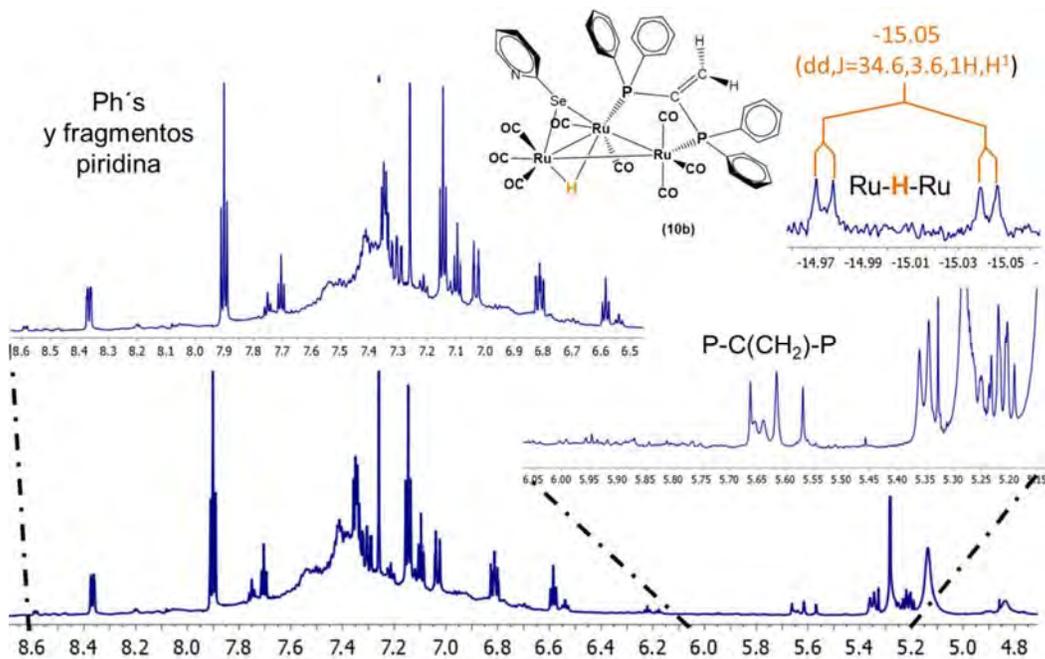
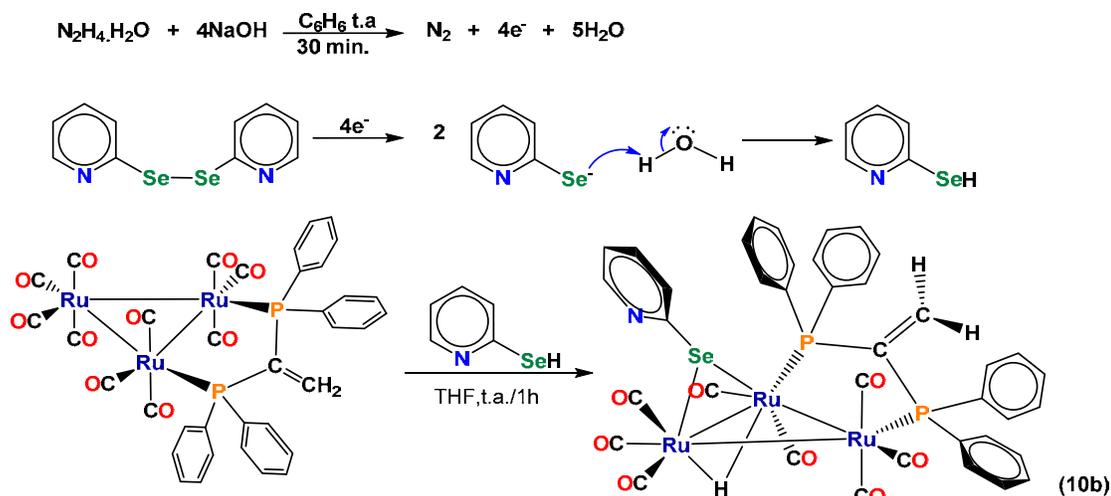


Figura 4.6. Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de reacción en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

En donde se propone que se forme el cúmulo trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{Se-Sepy})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**10b**) con un hidruro puente, debido a la protonación del anión pySe^- ya que en el medio de reacción hay la presencia de moléculas de agua provenientes de la reducción del 2,2'-dipiridildiselenuro para la generación del LNa_3 , generando así una especie piril-2-selenol en el medio de reacción que posteriormente al reaccionar con el **C2** genera al compuesto **10b** (Esquema 4.2). Cabe mencionar que la estructura propuesta se realizó en base a la espectroscopía de compuestos análogos azufrados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{S-Spy}(\text{R}))(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) [**41**]. En la tabla 4.1 se muestran los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento obtenidos en la RMN de

^1H (zona de hidruros) y de ^{31}P de los compuestos azufrados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-S}\text{-Spy}(\text{R}))(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) y del compuesto selenado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-Se}\text{-Sepy})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**10b**). Como se puede observar el compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-Se}\text{-Sepy})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**10b**) presenta similitud en desplazamientos y constantes de acoplamiento con los compuestos ya descritos, por lo que se propone dicha estructura.



Esquema 4.2. Protonación del pididil-2-selenolato y se reacción con el **C2**.

Tabla 4.1. Datos espectroscópicos de los compuestos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-Spy}(\text{R}))(\mu\text{-dppee})]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) y $[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-Sepy})(\mu\text{-dppee})]$ (**10b**).

Compuesto.	^1H δ (ppm), J(Hz)*	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), J(Hz)
$[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-Se}\text{-Sepy})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (10b)	-15.05 (dd, 1H, H ¹) $^2\text{J}_{\text{H}^1\text{-}^{31}\text{P}_\text{A}}=34.6$ $^3\text{J}_{\text{H}^1\text{-}^{31}\text{P}_\text{B}}=3.6$	35.0 (d, P _B) 44.2 (d, P _A) $^2\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}\text{-}^{31}\text{P}_\text{B}}=101.1$
$[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-S}\text{-SpyCH}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ [41]	-14.67 (dd, 1H, H ¹) $^2\text{J}_{\text{H}^1\text{-}^{31}\text{P}_\text{A}}=35.5$ $^3\text{J}_{\text{H}^1\text{-}^{31}\text{P}_\text{B}}=3.5$	43.8 (d, P _A) 35.2 (d, P _B) $^2\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}\text{-}^{31}\text{P}_\text{B}}=93.0$
$[\text{Ru}_3\text{CO}_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa\text{-S}\text{-SpyCF}_3)(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ [41]	-14.80 (dd, 1H, H ¹) $^2\text{J}_{\text{H}^1\text{-}^{31}\text{P}_\text{A}}=35.4$ $^3\text{J}_{\text{H}^1\text{-}^{31}\text{P}_\text{B}}=3.5$	36.6 (d, P _B) 42.6 (d, P _A) $^2\text{J}_{^{31}\text{P}_\text{A}\text{-}^{31}\text{P}_\text{B}}=91.5$

*=zona de hidruros metálicos, dd=doble de doble, d= doble.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.7) de la mezcla de reacción de **C2** frente a LNa_3 se pudo observar una señal simple en 34.6 ppm que corresponde a materia prima que no reaccionó, en -22.0 y 76.6 ppm se observan dos señales dobles asignadas al compuesto **8a**, estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con constante de acoplamiento de 54.1 Hz; mientras que en 36.0 y 44.2 se observan dos señales dobles asignadas al compuesto **10b**, estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con constante de acoplamiento de 101.1 Hz; finalmente en 37.3 y 41.3 ppm se observan dos señales dobles asignadas al compuesto **9b**, estas señales presentan acoplamiento a dos enlaces con constante de acoplamiento de 57.0 Hz

Por otro lado, en el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.8) de la mezcla de reacción se pudo observar una señal simple en -62.9 ppm que corresponde al complejo mononuclear (**7**), también se observan otras señales en 160.2, 145.5, 116.2 y 20.6 ppm las cuales podrían corresponder a los compuestos propuestos.

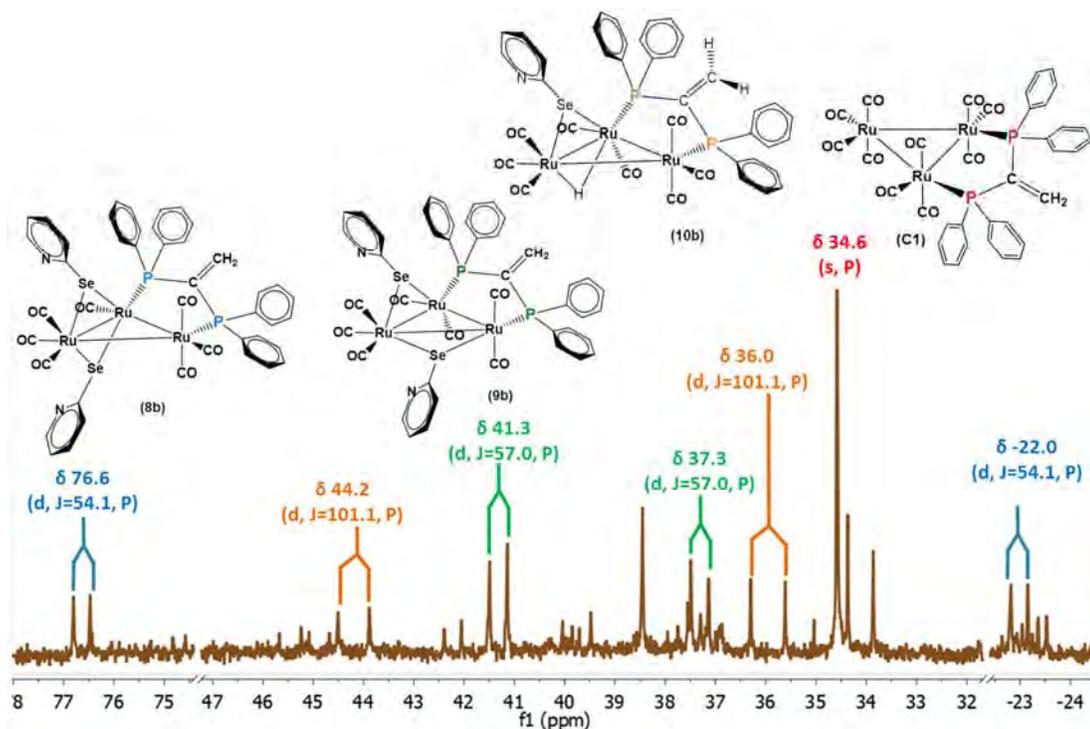


Figura 4.7. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción en CDCl_3 a 25 °C.

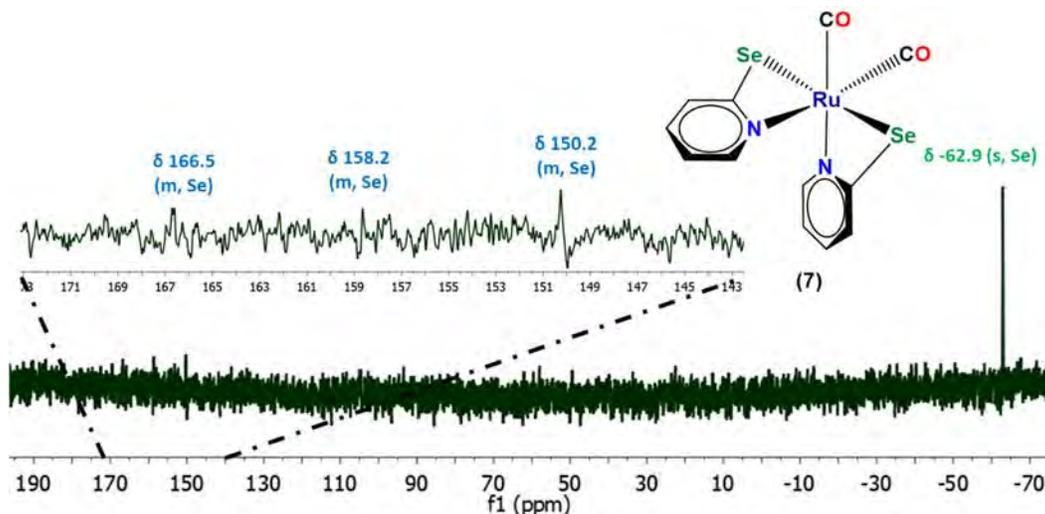


Figura 4.8. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.3. Espectroscopía de infrarrojo del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7).

En la tabla 4.2 se muestran los datos de los espectros de IR del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7) y de complejos análogos azufrados descritos en la literatura, correspondientes a las bandas de vibración en la zona de carbonilos metálicos. Se pueden observar 2 bandas de vibración que corresponden a ligantes carbonilo en posición terminal. De acuerdo a la similitud de estas bandas de vibración se propone que estos complejos son isoestructurales. En la figura 4.9 se muestra el espectro de IR del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7).

Tabla 4.2. Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, de los compuestos $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7), $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2]$ y $[\text{Ru}(6\text{-MepyS})_2(\text{CO})_2]$

Complejo	IR $\nu\text{CO}(\text{cm}^{-1})$	Ref.
$[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]^*$	2042 (f), 1979(f)	-
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2]^{**}$	2046 (f), 1988 (f)	[53]
$[\text{Ru}(6\text{-MepyS})_2(\text{CO})_2]^{**}$	2048 (f), 1987 (f)	[53]

* (en celdas de ZnSe, en THF), ** (en ciclohexano), f (fuerte)

4.3.4. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (7).

En la tabla 4.3, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del complejo 7.

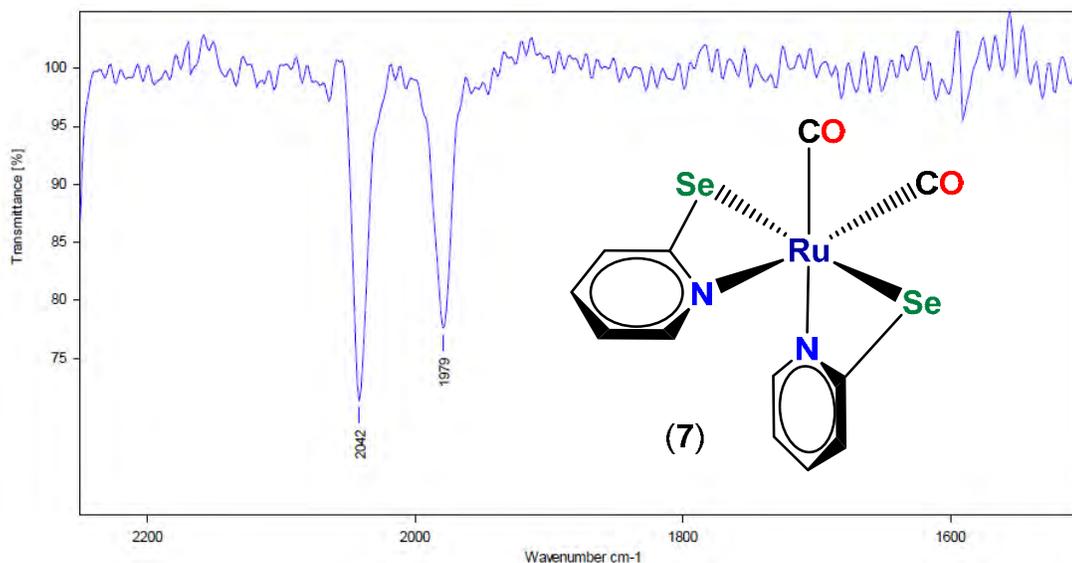


Figura 4.9. Espectro de IR del complejo $[Ru(pySe)_2(CO)_2]$ (7) en la zona de carbonilos.

Tabla 4.3. Datos espectroscópicos de RMN del complejo $[Ru(pySe)_2(CO)_2]$ (7).

1H δ (ppm), J(Hz)		$^{13}C\{^1H\}$ δ (ppm)	$^{77}Se\{^1H\}$ δ (ppm)
8.39 (ddd, 2H, H ⁶)	7.05 (dt, 2H, H ³)	198.8 (s, CO)	-62.9 (s, Se ^{1,2})
$^3J_{H-^1H}=5.5$	$^3J_{H-^1H}=8.1$	172.3 (s, C ²)	
$^4J_{H-^1H}=1.9$	$^4J_{H-^1H}=1.1$	148.7 (s, C ⁶)	
$^5J_{H-^1H}=0.9$	6.83 (ddd, 2H, H ⁵)	136.7 (s, C ⁴)	
7.32 (ddd, 2H, H ⁴)	$^3J_{H-^1H}=8.1$	130.1 (s, C ³)	
$^3J_{H-^1H}=8.1$	$^3J_{H-^1H}=7.5$	119.1 (s, C ⁵)	
$^3J_{H-^1H}=7.5$	$^4J_{H-^1H}=1.8$		
$^4J_{H-^1H}=1.8$			

En $CDCl_3$. s(simple), ddd(doble de doble de doble), dt(doble de triple).

En el espectro de RMN de 1H , obtenido a temperatura ambiente en $CDCl_3$ (figura 4.10), se observa una señal ddd en 8.39 ppm asignada al H⁶, una señal ddd en 7.32 ppm asignada a H⁴, una señal ddd en 7.05 ppm asignada a H³ y finalmente, a frecuencias menores se observa una señal ddd en 6.83 ppm asignada a H⁵, todas ellas corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos de los dos fragmentos κ^2Se,N -Sepy.

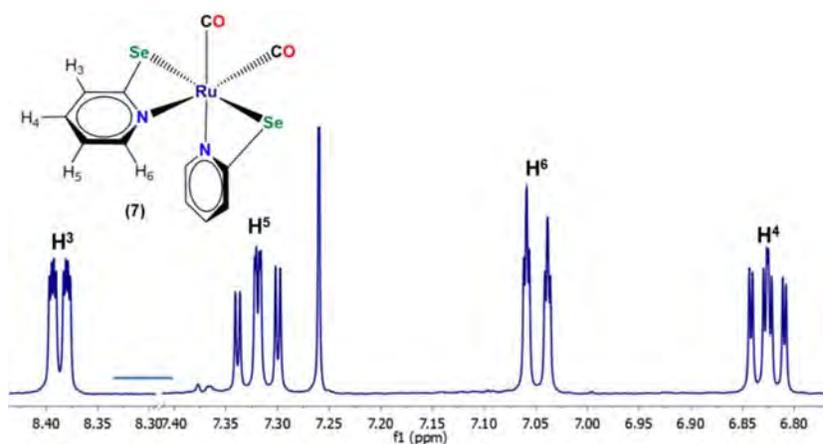


Figura 4.10. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**), en CDCl_3 a 25°C .

Por otro lado, en el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **7** (Figura 4.11), se observaron correlaciones entre las señales en 8.39, 7.32, 7.05 y 6.83 ppm, lo que permitió la asignación inequívoca de los hidrógenos H^6 , H^4 , H^3 y H^5 del anillo piridínico del complejo.

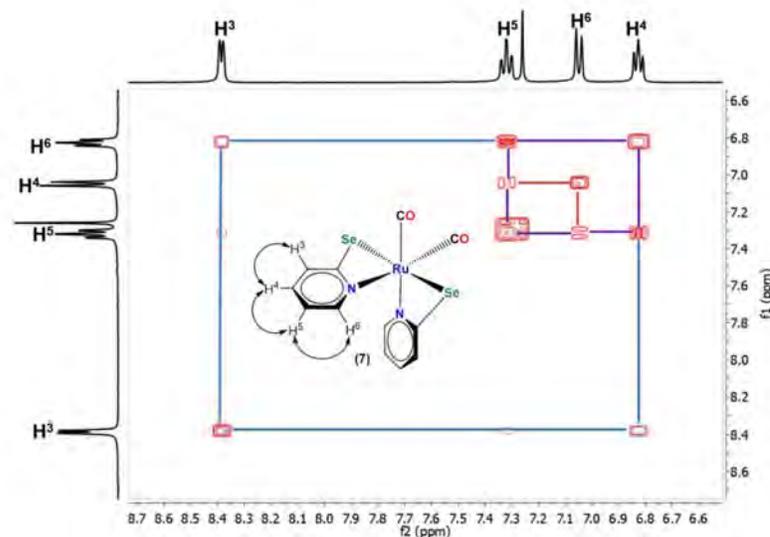


Figura 4.11. Espectro gCOSY del complejo $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**), en CDCl_3 a 25°C .

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.12) del complejo **7**, en la zona de carbonilos metálicos se observa una señal que corresponde a los dos carbonilos equivalentes en el complejo. En la zona de carbonos aromáticos, se observa una señal simple que corresponde a los carbonos cuaternarios (C^2) base de selenio de los dos fragmentos $\kappa^2\text{Se},\text{N}$ -Sepy. También se observan cuatro señales simples

en 148.7, 136.7, 130.1 y 119.1 ppm que corresponden a los carbonos C⁶, C⁴, C³ y C⁵, respectivamente.

La asignación de los carbonos con hidrógenos unidos presentes en el anillo selenopiridínico, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD ¹H-¹³C (Figura 4.13). En donde se observa que las señales en 8.39, 7.32, 7.05 y 6.83 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como H⁶, H⁴, H³ y H⁵ presentan correlación con las señales en 148.7, 136.7, 130.1 y 119.1 ppm, permitiendo la asignación de los carbonos C⁶, C⁴, C³ y C⁵, respectivamente.

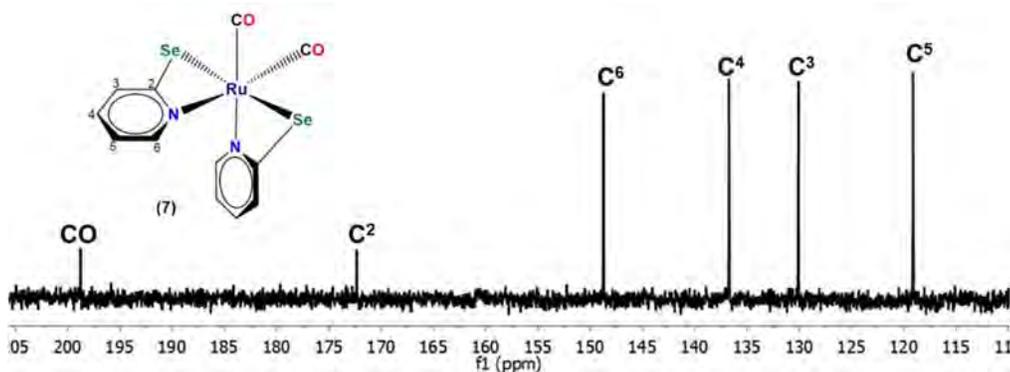


Figura 4.12. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del complejo [Ru(pySe)₂(CO)₂] (7), en CDCl₃ a 25 °C.

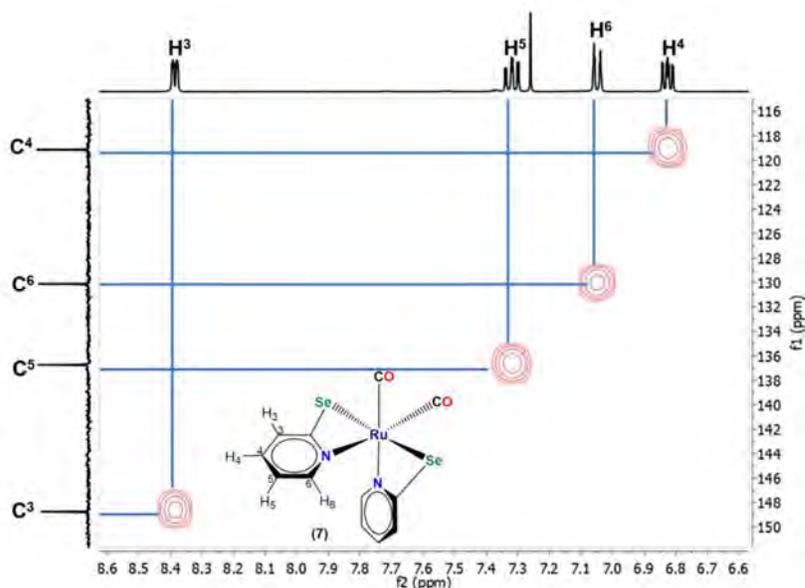


Figura 4.13. Espectro gHSQCAD del complejo [Ru(pySe)₂(CO)₂] (7), en CDCl₃ a 25 °C.

Para corroborar la asignación del carbono cuaternario se llevó a cabo el experimento en 2D gHMBCAD ¹H-¹³C. En donde se observa (Figura 14) que las

señales en 8.39, 7.32 y 7.05 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como H⁶, H⁴, H³, tienen correlación con la señal en 172.3 ppm, por lo que este carbono corresponde al carbono base de selenio C², además la señal en 7.40 ppm, asignada al H⁴ tiene correlación con la señal en 145.6 ppm por lo que esta señal corresponde al C⁶ y también tiene correlación con la señal en 171.8 ppm por lo que esta señal corresponde al C². Y la señal del H³ en 6.74 ppm presentó una correlación con el carbono en 124.6 ppm correspondiente al C⁵.

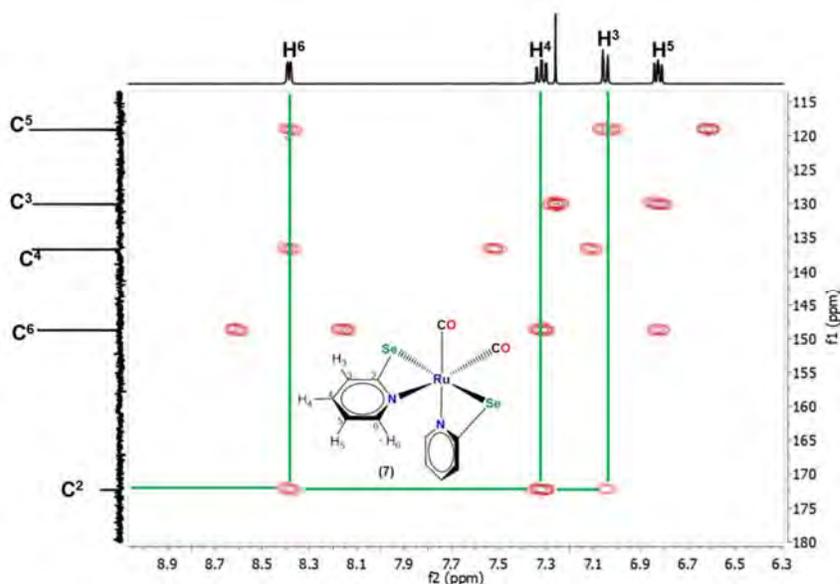


Figura 4.14. Espectro gHMBCAD del complejo [Ru(pySe)₂(CO)₂] (7), en CDCl₃ a 25 °C.

En el espectro de RMN de ⁷⁷Se{¹H} sacado en CDCl₃ a temperatura ambiente, se pudo observar una señal simple en -62.9 ppm asignada a los dos selenios equivalentes en el compuesto 7 (Figura 4.15).

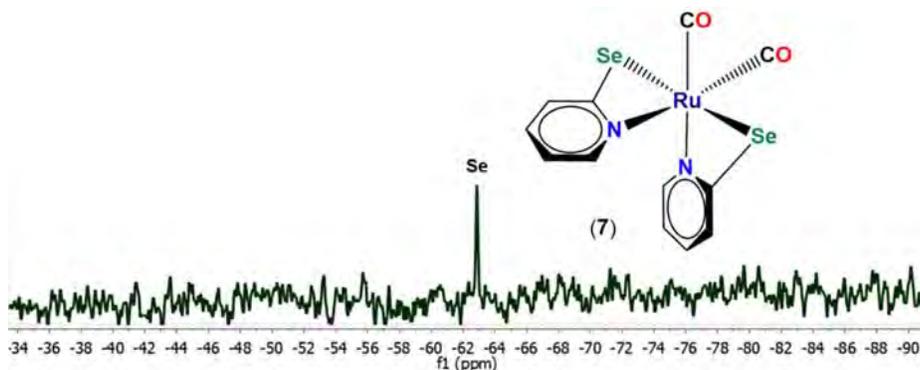


Figura 4.15. Espectro de RMN de ⁷⁷Se{¹H} del complejo [Ru(pySe)₂(CO)₂] (7), en CDCl₃ a 25 °C.

4.3.5. Estudio por difracción de rayos X del complejo [Ru(pySe)₂(CO)₂] (7).

Los cristales adecuados para poder llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **7** fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de CH₂Cl₂:pentano. Con esto se corroboró la estructura del compuesto **7**; las distancias y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la tabla 4.4 y su estructura molecular se muestra en la figura 4.16. Se puede observar la existencia un complejo mononuclear donde el átomo de rutenio se encuentra enlazado a dos ligantes carbonilo en posición cis y dos ligantes 2-piridilselenolato que coordinan al metal a través de sus dos heteroátomos Se y N, en la estructura se observa la coordinación de los ligantes con los átomos de selenio en posición trans, uno con respecto del otro. Es importante mencionar que el grupo espacial en que cristaliza el compuesto (P6₅22) permitió obtener solo la mitad de la molécula, por lo que la otra mitad se genera por simetría, (-x, -x+y, 4/3-z).

Las distancias de enlace Ru-N en el compuesto (2.141(7) Å) son ligeramente más grandes que la suma de radios covalentes (2.07 Å) y las distancias Ru-Se (2.5348(9) Å) ligeramente más cortas que la suma de radios covalentes (2.54 Å) lo que indica las fuertes interacciones covalentes de enlace que existen en el complejo.

De acuerdo a los ángulos de enlace, los ligantes alrededor del átomo central adoptan una geometría octaédrica distorsionada, la mayor distorsión se encuentra alrededor de los selenios con un ángulo de 158.74(6)° (Se-Ru1-Se1'). La principal causa de esta distorsión se debe a la tensión anular de los metalaciclos de cuatro miembros formados por la coordinación bidentada de los ligantes piridilselenolato. Estos metalaciclos son prácticamente planares al analizar el ángulo diedro de 1.7(6)° entre los átomos Ru1-N1-C1-Se1.

Tabla 4.4. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del complejo $[Ru(pySe)_2(CO)_2]$ (**7**).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru1-N1	2.141(7)	N1-Ru1-N1'	85.1(4)
Ru1-Se1	2.5348(9)	N1-Ru1-C11	93.3(4)
Se1-C1	1.900(9)	N1-Ru1-Se1	69.11(18)
N1-C1	1.338(10)	Se1-Ru1-C11	91.9(3)
Ru1-C11	1.880(11)	C11-Ru1-Se1'	103.2(3)
Ángulos diedros (°)		N1-Ru1-Se1'	94.87(18)
Ru1-N1-C1-Se1		C11-Ru1-C11'	89.4(7)
1.7(6)		C11-Ru1-N1'	171.9(4)
		C11'-Ru1-N1	171.9(4)
		Se-Ru1-Se1'	158.74(6)

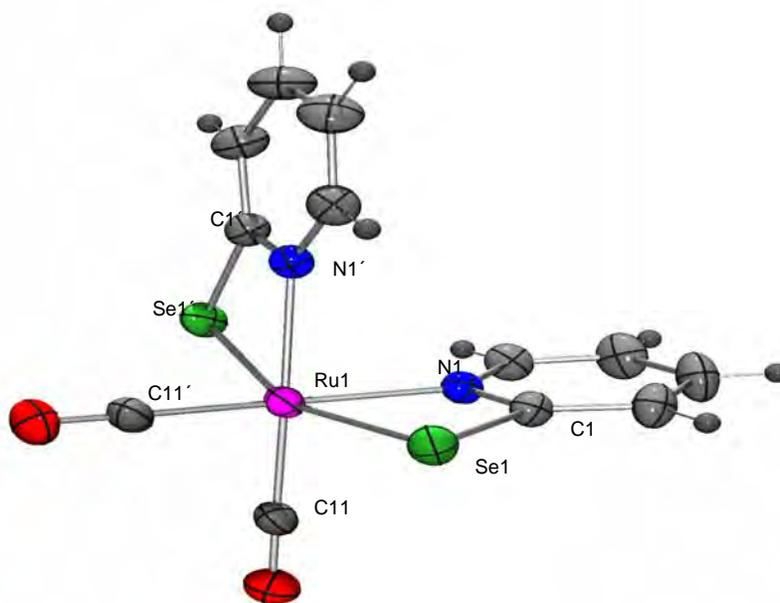
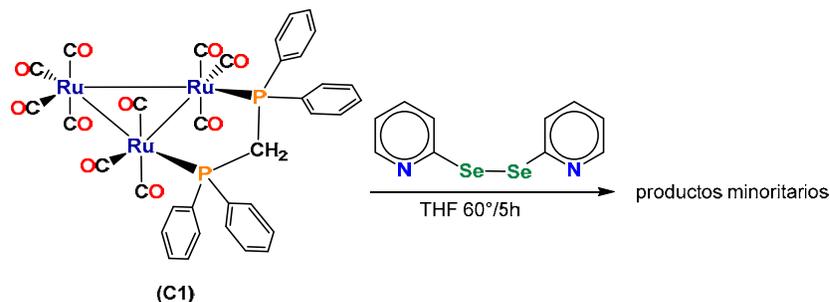


Figura 4.16. Estructura molecular del complejo $[Ru(pySe)_2(CO)_2]$ (**7**).

4.4. Reactividad de los cúmulos $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ (**C1**) y $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppee)]$ (**C2**) con el ligante (**DL3**).

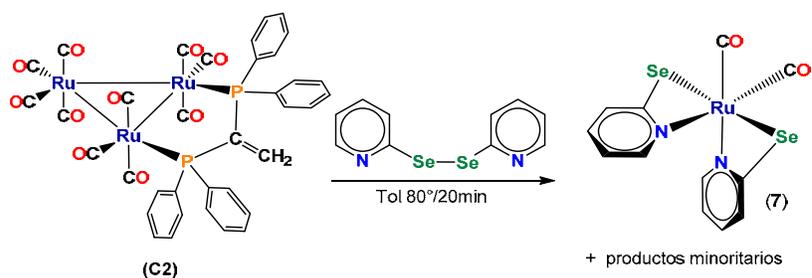
La reacción del cúmulo $[Ru_3(CO)_{10}(\mu-dppm)]$ (**C1**) con el 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**) se realizó en THF a 60°C y agitación durante cinco horas (Esquema 4.3). Mediante un seguimiento de la reacción por IR en celdas de ZnSe, en THF, se confirmó que no hubo reacción, y solo se obtuvieron compuestos traza que no

fueron identificados. Motivo por el cual se decidió llevar a cabo la reacción bajo condiciones de reacción más drásticas.



Esquema 4.3 Reacción de (C1) con el 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3).

La reacción del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (C2) con el 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3) se realizó en tolueno a 80°C y agitación durante 20 min (Esquema 4.4). En el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción, obtenido en acetona- d_6 , (Figura 4.17) se observó una señal simple en -69.4 ppm asignada al complejo mononuclear 7. Debido a la formación de compuestos de descomposición y al bajo rendimiento de los compuestos obtenidos, la reacción no fue estudiada a detalle. Motivo por el cual se llevaron a cabo reacciones de hidrogenación de los cúmulos C1 y C2 en presencia del ligante el 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3) con la finalidad de obtener compuestos que contengan fragmentos selenopiridinicos e hidruros en su estructura.



Esquema 4.4. Reacción de (C1) con el 2,2'-dipiridildiselenuro (DL3) en condiciones drásticas de reacción.

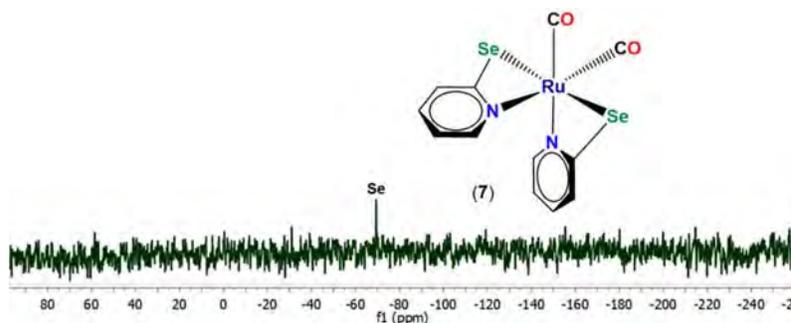
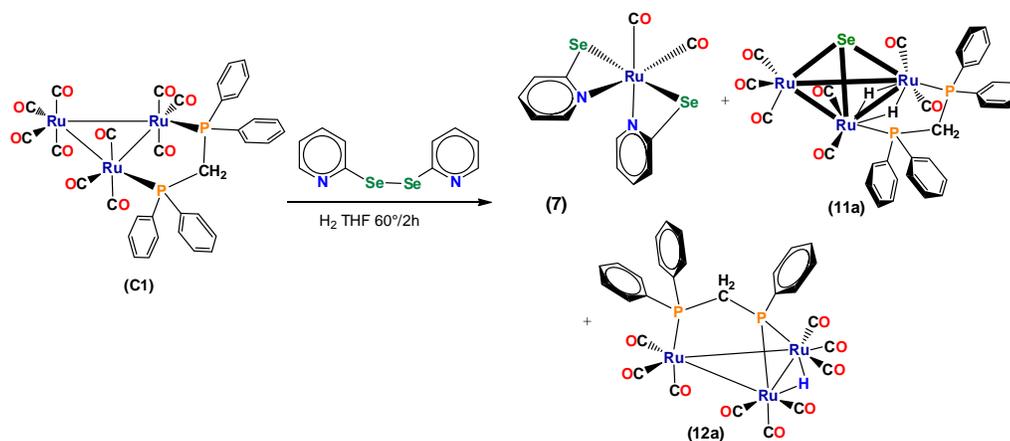


Figura 4.17. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de **C2** con **DL3**. en acetona- d_6 a 25°C .

4.5. Reactividad de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppee})]$ (**C2**) con el ligante (**DL3**) bajo condiciones de hidrogenación térmica.

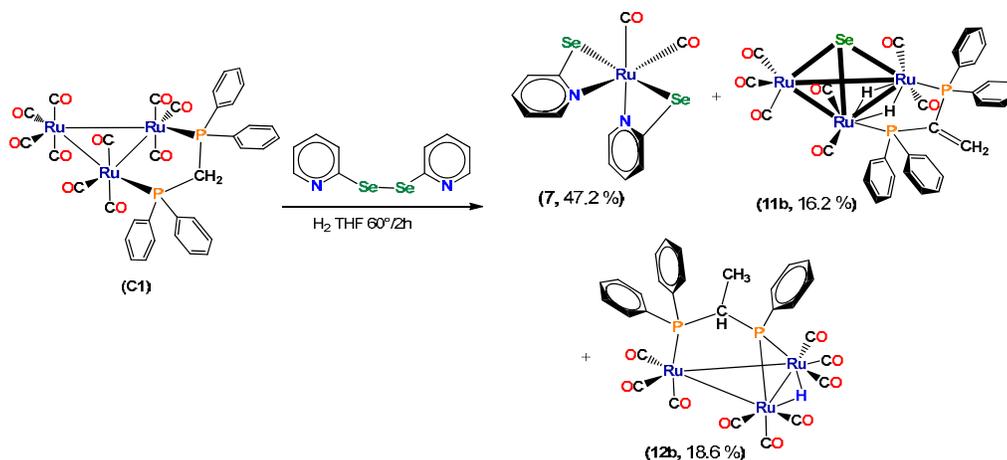
La reacción de hidrogenación del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) con el ligante 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**) se realizó en THF a 60°C y agitación durante dos horas (Esquema 4.5). En los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción fue posible identificar señales que corresponden a los compuestos **7**, **11a** y **12a**.



Esquema 4.5. Hidrogenación del cúmulo **C1** con el ligante **DL3**.

La reacción de hidrogenación del cúmulo **C2** con el ligante **DL3** se realizó en THF a 60°C y agitación durante dos horas (Esquema 4.6). De la mezcla de reacción fue posible aislar a los compuestos **7**, **11b** y **12b**. Sin embargo, en ambas reacciones no fue posible obtener cúmulos que contienen al fragmento $\mu\text{-}\kappa\text{Se-Sepy}$ coordinado a los centros metálicos del cúmulo ya que se forman los productos de hidrogenación térmica (**12a** y **12b**) [44,45]. Además, debido a las condiciones de reacción y de acuerdo a la caracterización espectroscópica, se

propone la ruptura del enlace Se-C, lo que lleva a la formación de compuestos con selenuros puente μ_3 (**11a** y **11b**), finalmente, también se observa la formación del complejo mononuclear **7**.



Esquema 4.6. Hidrogenación del cúmulo **C2** con el ligante **DL3**.

En la tabla 4.5 se muestran desplazamientos y constantes de acoplamiento característicos de los compuestos obtenidos en estas reacciones, cabe mencionar que los compuestos **12a** y **12b** ya fueron reportados en la literatura [44, 45] y que las señales características para estos compuestos coinciden con los resultados aquí obtenidos.

Tabla 4.5. Señales características de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos obtenidos

Comp.	$\delta^1\text{H}$ (ppm) J (Hz) (M-H-M)	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) J (Hz)
11a	-17.97(s,1H,H1a)	22.86 (sa)
12a	-16.73(m,1H,H2a)	133.6(d) 17.8 (d) $^2J^{31}\text{PB},^{31}\text{PA}=99.2$
11b	-18.07(s,1H,H1b)	33.90(sa)
12b	16.86(dd,1H,H2b) $^2J^{\text{H},^{31}\text{P}}=14$ $^3J^{\text{H},^{31}\text{P}}=12$	159.07(d) 29.59 (d) $^2J^{31}\text{PB},^{31}\text{PA}=121.0$

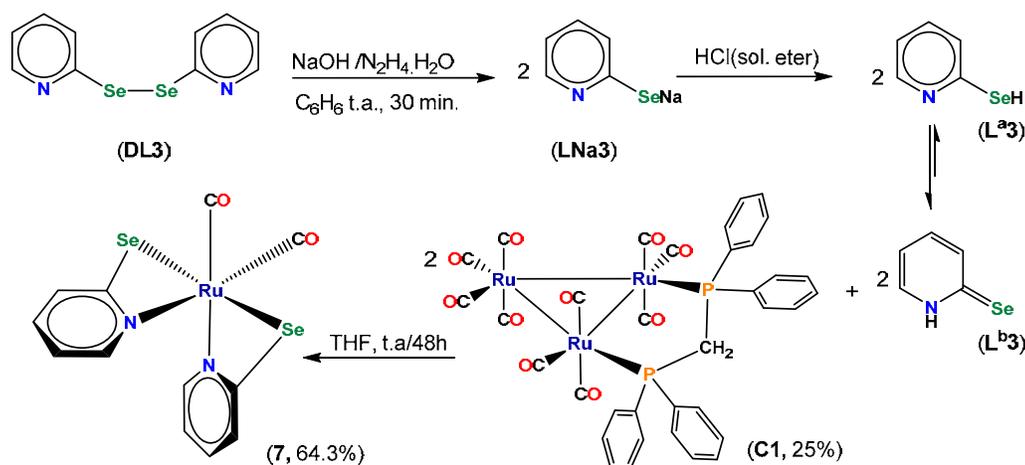
En CDCl_3 . s(simple), sa(simple ancha), d(doble), dd(doble de doble), dt(doble de triple), m(multiple).

Debido a lo anterior se decidió estudiar la reactividad de los cúmulos de rutenio cambiando la materia prima de partida del ligante selenado, por lo que se llevó a cabo la reacción de los cúmulos **C1** y **C2** frente al ligante piridin-2-(1H)-selenona **L^{b3}**.

4.6. Reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})]$ (**C1**) con piridin-2(1H)-selenona (pyH-2-Se) (**L^{b3}**).

Recordemos que la protonación de las sales piridin-2-selenolato de sodio (**LNa3**) y 5-metil-piridin-2-selenolato de sodio (**LNa5**) lleva a la formación de los tautómeros piridin-2-selenol (**L^{a3}**), 5-metilpiridin-2-selenol (**L^{a5}**), piridin-2(1H)-selenona (**L^{b3}**) y 5-metil piridin-2(1H)-selenona (**L^{b5}**) respectivamente, sin embargo de acuerdo a lo descrito en la literatura [35] y a la espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción de **LNa3** y HCl se favorece la formación de los compuestos en su forma selenona (**L^{b3}** y **L^{b5}**). Cabe mencionar que la síntesis de estos ligantes se realizó *insitu* para llevar a cabo la reactividad de los mismos frente a los cúmulos metálicos bajo estudio, ya que además, estos (**L^{a5}** y **L^{a3}**) presentan una alta sensibilidad al oxígeno de medio ambiente, incluso más que los propios cúmulos.

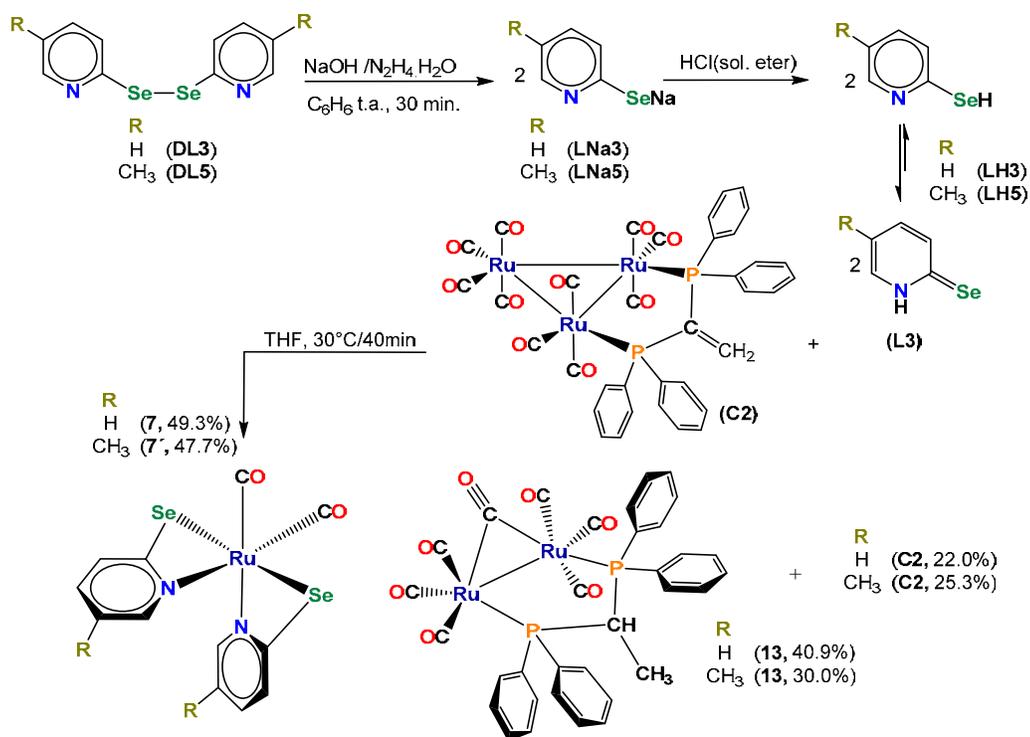
Se llevó a cabo la reacción del ligante (**L^{b3}**) frente al cúmulo **C1** en THF por 48 horas (Esquema 4.7), dando como producto principal al complejo mononuclear $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**) y compuestos minoritarios que no fueron identificados.



Esquema 4.7. Reactividad del cúmulo **C1** frente al ligante **L^{b3}**.

4.7. Reactividad de cúmulo [Ru₃(CO)₁₀(μ-dppee)] (C2) con los ligantes piridin-2(1H)-selenona (pyH-2-Se) (L^{b3}) y 5-metil piridin-2(1H)-selenona (pyH-2-Se) (L^{b5}).

Por otro lado, la reactividad de los ligantes piridin-2(1H)-selenona (L^{b3}) y 5-metil piridin-2(1H)-selenona (L^{b5}) frente al cúmulo **C2**, dan como productos a los complejos mononucleares [Ru(pySe)₂(CO)₂] (**7**) y [Ru(5MepySe)₂(CO)₂] (**7'**) respectivamente y en ambos casos se observa la formación de una especie dinuclear [Ru₂(CO)₆(μ₃-CO)(μ-κ²P₂-dppe)] (**13**), la cual se propone que contiene un ligante CO puente, también se observa la hidrogenación del enlace doble exocíclico del ligante dppee y el ligante difosfina se mantiene coordinado de manera puente a los dos centros metálicos a través de los átomos de fósforo (Esquema 4.8), lo anterior de acuerdo a la caracterización espectroscópica que se discute más adelante.



Esquema 4.8. Reactividad del cúmulo **C2** frente al ligante L^{b3} y L^{b5}.

4.7.1. Espectroscopía de infrarrojo del complejo [Ru(5-MepySe)₂(CO)₂] (7'**).**

En la tabla 4.6 se muestran los datos de los espectros de IR del complejo [Ru(5-MepySe)₂(CO)₂] (**7'**), [Ru(5-pySe)₂(CO)₂] (**7**) y de los complejos análogos azufrados descritos en la literatura, correspondientes a las bandas de vibración en

la zona de carbonilos metálicos. En cada caso se tienen 2 bandas de vibración que corresponden a ligantes carbonilo en posición terminal. De acuerdo a lo anterior, estos complejos son isoestructurales. En la figura 4.18 se muestra el espectro de IR del complejo $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7'**).

Tabla 4.5. Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, de los compuestos $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7'**), $[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7**) y $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2]$ y $[\text{Ru}(6\text{-MepyS})_2(\text{CO})_2]$

Complejo	IR $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	Ref.
$[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]^*$	2035 (f), 1971 (f)	
$[\text{Ru}(\text{pySe})_2(\text{CO})_2]^*$	2042 (f), 1979(f)	-
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{CO})_2]^{**}$	2046 (f), 1988 (f)	[53]
$[\text{Ru}(6\text{-MepyS})_2(\text{CO})_2]^{**}$	2048 (f), 1987 (f)	[53]

* (en celdas de ZnSe, en THF), ** (en ciclohexano), f (fuerte)

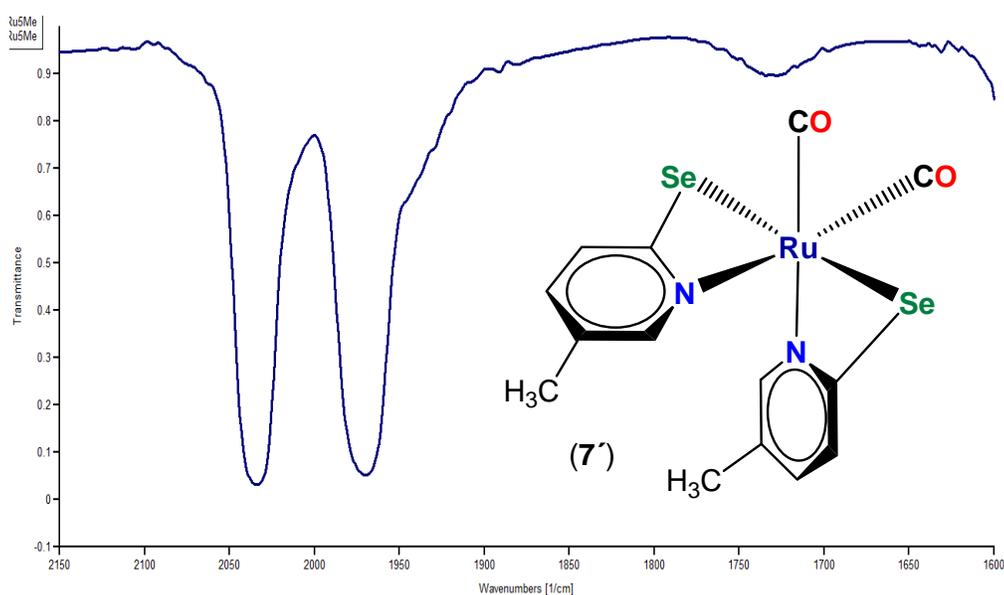


Figura 4.18. Espectro de IR del complejo $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7'**) en la zona de carbonilos.

4.7.2. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (**7'**).

En la tabla 4.6, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del complejo **7'**.

Tabla 4.6. Datos espectroscópicos de RMN del complejo 7'.

¹ H δ (ppm), J(Hz)	¹³ C{H} δ (ppm)	⁷⁷ Se{H} δ (ppm)
8.23 (s,2H,H ⁶)	198.9 (s,CO)	-81.2 (s,Se ^{1,2})
7.16 (dd,2H,H ⁴) ³ J ¹ _{H-¹H} =8.2	167.6 (s,C ²)	
6.95 (d,2H,H ³) ⁴ J ¹ _{H-¹H} =2.2	148.7 (s,C ⁶)	
2.14 (s,6H,H ⁷) ³ J ¹ _{H-¹H} =8.1	138.0 (s,C ⁴)	
	129.3 (s,C ³)	
	128.9 (s,C ⁵)	
	18.1 (s,C ⁷)	

En CDCl₃. s(simple), d(doble), dd(doble de doble).

En el espectro de RMN de ¹H, obtenido a temperatura ambiente en CDCl₃ (Figura 4.19), se observa una señal simple en 8.23 ppm asignada al H⁶, que como anteriormente se mencionó, esta señal se encuentra a frecuencias mayores, debido a la deslocalización de un par de electrones del selenio, ejerciendo de esta manera un efecto de desprotección sobre H⁶, también se observó una señal dd en 7.16 ppm asignada a H⁴, una señal doble en 6.95 ppm asignada a H³, todas ellas corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos de los dos fragmentos κ²Se,N-Sepy. y finalmente, a frecuencias menores se observa una señal simple en 2.14 ppm asignada a los hidrógenos H⁷ de los metilos en las posiciones 5 de los dos anillos piridínicos del dos fragmentos κ²Se,N-Sepy.

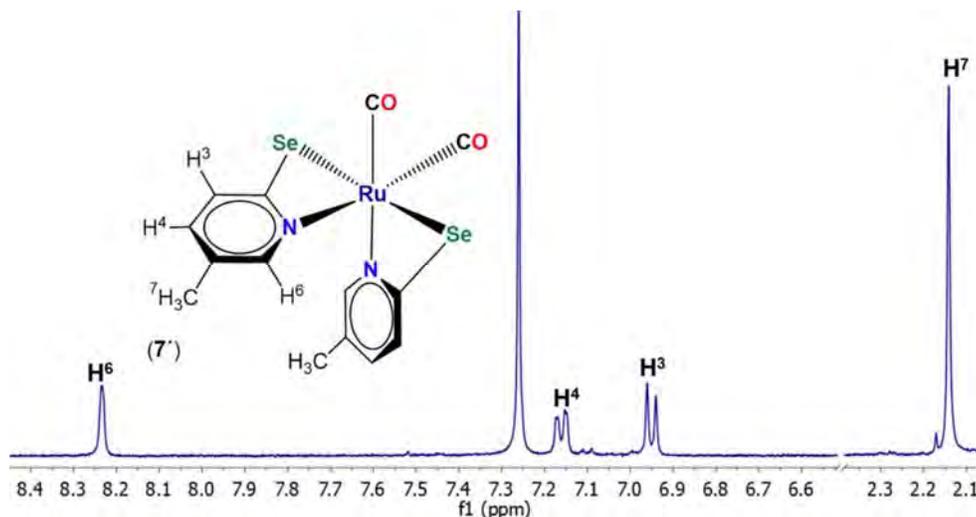


Figura 4.19. Espectro de RMN de ¹H del complejo 7', en CDCl₃ a 25 °C.

Por otro lado, en el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H del compuesto **7'** (Figura 4.20), se observaron correlaciones entre las señales en 8.23, 7.16 y 6.95 ppm, lo que permitió la asignación inequívoca de los hidrógenos H^6 , H^4 , H^3 de los dos fragmentos $\kappa^2\text{Se},N\text{-Se-5-Mepy}$, también se observaron correlaciones de la señales en 8.23 y 7.16 ppm con la señal en 2.14 ppm con lo cual se asignaron las señales de los hidrógenos H^7 .

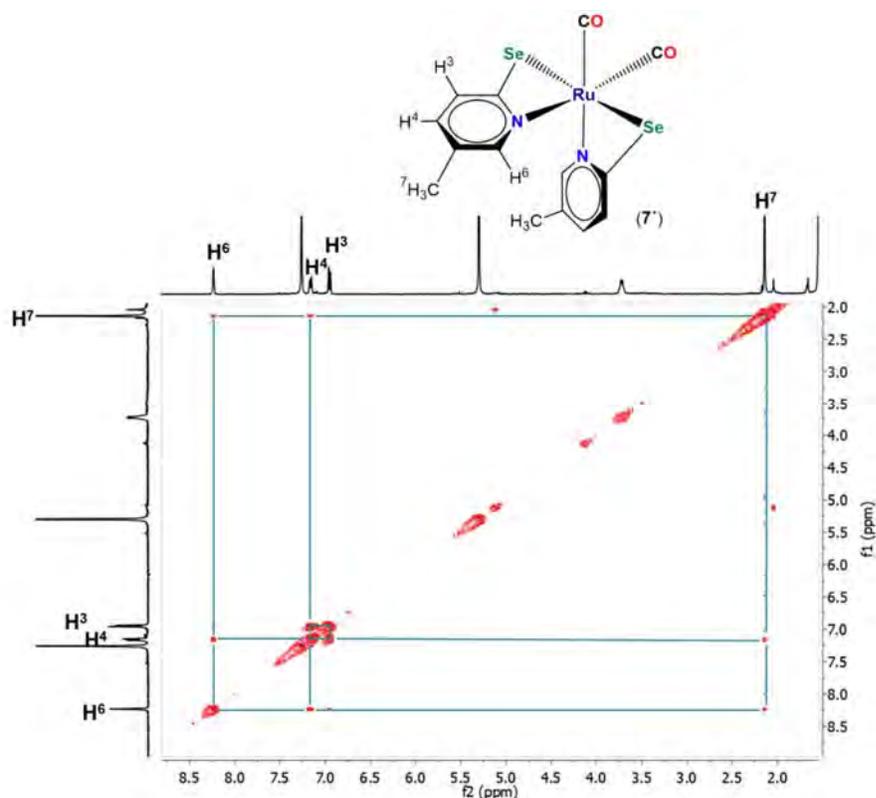


Figura 4.20. Espectro gCOSY del complejo **7'**, en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.21) del complejo **7'**, en la zona de carbonilos metálicos se observa una señal simple en 198.9 ppm que corresponde a los dos carbonilos equivalentes en el complejo. En la zona de carbonos aromáticos, se observan dos señales que corresponden a los carbonos cuaternarios (C^2 , C^5) de los dos fragmentos $\kappa^2\text{Se},N\text{-Se-5-Mepy}$. También se observan cuatro señales en 148.7, 138.0, 129.3 y 18.1 ppm que corresponden a los carbonos C^6 , C^4 , C^3 y C^7 , respectivamente.

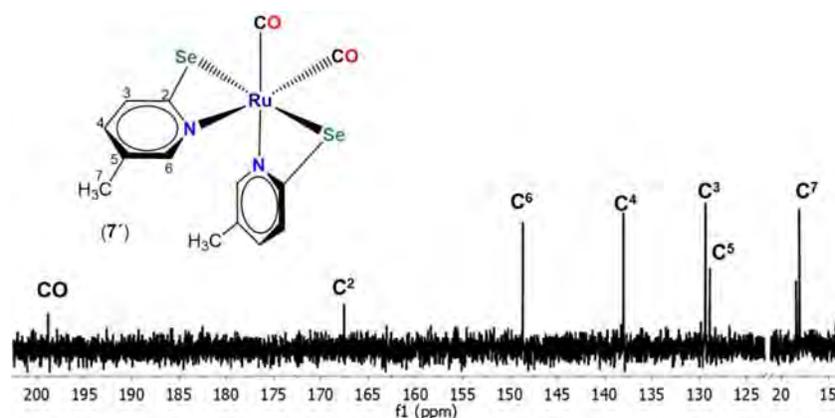


Figura 4.21. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $7'$, en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

En el espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente, se pudo observar una señal simple en -81.2 ppm asignada a los dos selenios equivalentes en el compuesto $7'$ (Figura 4.22). Al comparar el desplazamiento químico de ambos compuestos mononucleares, se observa que la presencia del grupo metilo en el anillo aromático hace que la señal de ^{77}Se se desplace (18.3 ppm) a frecuencias más bajas, debido al incremento en la densidad electrónica en el anillo piridinico.

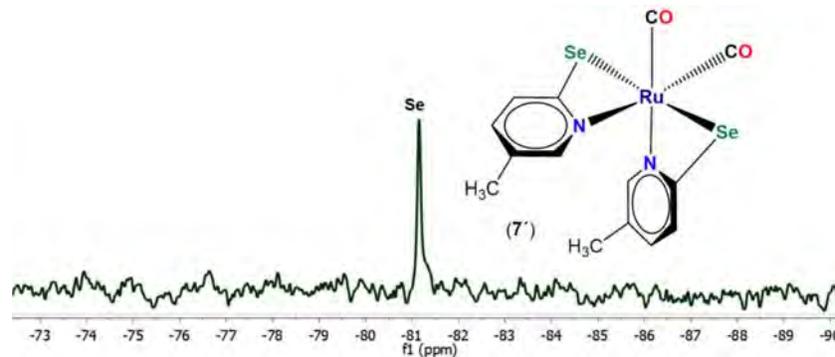


Figura 4.22. Espectro de RMN de $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ del complejo $7'$, en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

4.7.3. Estudio por difracción de rayos X del complejo $[\text{Ru}(5\text{-MepySe})_2(\text{CO})_2]$ (7).

Los cristales adecuados para poder llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto $7'$ fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de CH_2Cl_2 :pentano. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto $7'$ se muestran en la tabla 4.7 y su estructura molecular se muestra en la figura 4.23.

Tabla 4.7. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del complejo $[Ru(5-MepySe)_2(CO)_2]$ (**7'**).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru1-N1	2.120(4)	N1-Ru1-N1'	88.0(3)
Ru1-Se1	2.5404(5)	N1-Ru1-C11	93.3(4)
Se1-C1	1.905(5)	N1-Ru1-Se1	69.19(10)
N1-C1	1.353(6)	Se1-Ru1-C11	90.83(13)
Ru1-C11	1.867(5)	C11-Ru1-Se1'	105.56(13)
Ángulos diedros (°)		N1-Ru1-Se1'	94.10(10)
Ru1-N1-C1-Se1		C11-Ru1-C11'	88.0(3)
-0.2(9)		C11-Ru1-N1'	174.73(16)
		C11'-Ru1-N1	174.73(16)
		Se-Ru1-Se1'	157.34(3)

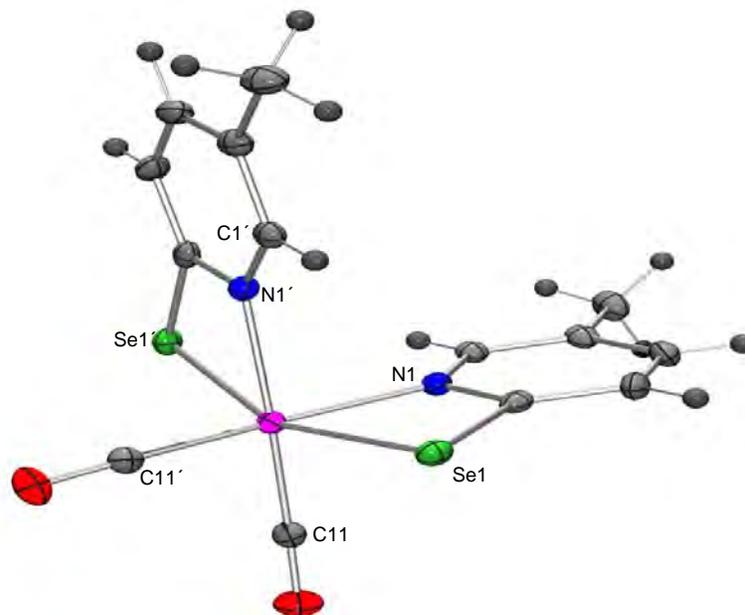


Figura 4.23. Estructura molecular del complejo **7'**.

Nuevamente se corrobora la existencia de un complejo mononuclear donde el átomo de rutenio se encuentra enlazado a dos ligandos carbonilos en posición cis y dos ligandos 5-metilpiridil-2-selenolato que coordinan al metal a través de sus dos heteroátomos Se y N, en la estructura se observa la coordinación de los ligandos con los átomos de selenio en posición trans, uno con respecto del otro. Al igual que en el compuesto **7**, este complejo también cristalizó en un grupo

espacial (Pbcn) que permitió obtener solo la mitad de la molécula, por lo que la otra mitad se genera por simetría, (1-X, +Y, 3/2-Z).

Al analizar las distancias de enlace alrededor del átomo de rutenio en **7** y **7'**, se puede observar que los valores son muy parecidos en el mismo tipo de enlace en ambos compuestos, pero se puede decir que las distancias Ru-Se son ligeramente más grandes en **7'** (2.5404(5) Å vs 2.5348(9) Å), mientras que las distancias Ru-N y Ru-CO son iguales considerando el error experimental (2.120(4) Å vs 2.141(7) Å y 1.867(5) Å vs 1.880(11) Å).

De acuerdo a los ángulos de enlace, los ligantes alrededor del átomo central adoptan una geometría octaédrica distorsionada. La principal causa de esta distorsión se debe nuevamente a la quelación del piridinselenolato, que forma dos metalaciclos de cuatro miembros. En **7'** se tiene todavía más distorsión de la geometría, al analizar el valor del ángulo de enlace Se-Ru1-Se1' más pequeño de 157.34(3)°, (158.74(6)° en **7**). El ángulo diedro Ru1-N1-C1-Se1 es ligeramente más pequeño en **7'** (-0.2(9)° vs 1.7(6)°), lo que indica que los metalaciclos de cuatro miembros son muy planos.

4.7.4. Espectroscopía de infrarrojo del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ (**13**).

En la tabla 4.8 se muestran los datos de las bandas de vibración de carbonilos del espectro de IR del compuesto **13** (Figura 4.24) en donde se observan bandas de vibración para carbonilos terminales y una banda de vibración a frecuencia muy baja, en 1743 cm^{-1} , asignada a la vibración de un carbonilo puente a dos átomos metálicos.

Tabla 4.8: Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, del compuesto **13**.

compuesto	IR νCOcm^{-1}
$[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ (13)	2077(f), 2045(mf), 1998.1(d), 2005(mf), 1988 (mf), 1953(h) 1743(d).

En celdas de ZnSe, en THF, f (fuerte), mf(muyfuerte), d(débil), h(hombro)

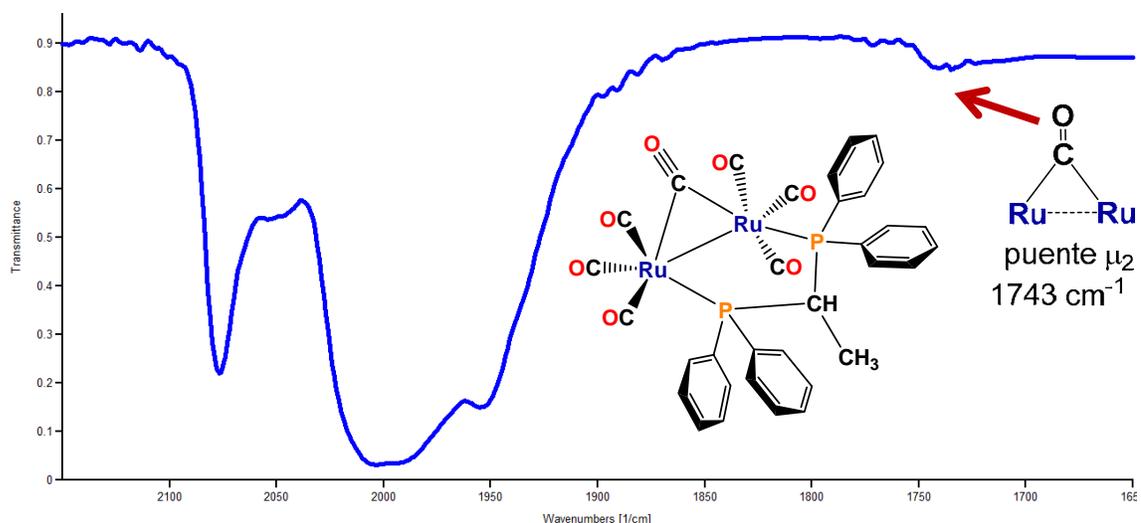


Figura 4.24. Espectro de IR del compuesto **13** en la zona de carbonilos.

4.7.5. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppe})]$ (**13**).

En la tabla 4.9, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **13**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 4.25), se observan señales múltiples en 7.56-4.13 asignadas a los hidrógenos de los anillos aromáticos del ligante difosfínico, se observa una señal triple de triples en 4.13 ppm correspondiente al hidrógeno H^1 , la señal mostró acoplamiento a 1 y 2 enlaces con ^{31}P y con $\text{H}^{2'}$, en 3.45 ppm se observa una señal triple asignada al hidrogeno $2'$, la señal mostró acoplamiento a 2 enlaces con ^{31}P , finalmente, en 3.23 se observa una señal triple de triples asignada a los hidrógenos 2, la cual presenta acoplamiento a 2 y tres enlaces con ^{31}P y con H^1 . Con lo anterior se puede observar que la desaparición de las señales en la región del fragmento etileno y sobre todo la aparición de las señales y su multiplicidad en 4.13, 3.45 y 3.23 ppm nos hace proponer la hidrogenación del doble enlace exocíclico de la difosfina, como se muestra en la estructura de la figura 4.25.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (inserto de la Figura 4.25) se observó una señal simple en 22.0 ppm, asignada a los dos fósforos equivalentes en el compuesto.

Tabla 4.9. Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **13**.

¹ H δ (ppm), J(Hz)	³¹ P{ ¹ H} δ (ppm), J(Hz)	¹³ C{ ¹ H}	
		δ (ppm), J(Hz) { ¹ J ¹³ C- ³¹ P} (² J ¹³ C- ³¹ P) [³ J ¹³ C- ³¹ P]	
7.56 (m, 4H, H _o)	(22.0, s, P)	210.4 (s, C=O)	130.2 (s, C _p)
7.47 (m, 6H, H _{m,p})		138.2 (t, C _i) {24.8}	134.8 (t, C _m) [5.3]
7.39 (m, 2H, H _p)		134.8 (t, C _o) (6.0)	134.5 (d, C _m) [5.4]
7.18 (m, 8H, H _{m,p})		131.6 (t, C _o) (5.0)	62.5 (t, C ¹) {15.7}
4.13 (tt, 1H, H ¹)		131.3 (s, C _P)	52.5 (t, C ²) (4.5)
² J ¹ H- ¹ H=4.7			
¹ J ¹ H- ³¹ P=14.3			
3.45 (t, 1H, H ²)			
³ J ¹ H- ³¹ P=5.6			
3.23 (tt, 2H, H ²)			
² J ¹ H- ¹ H=5.3			
³ J ¹ H- ³¹ P=10.5			

En CDCl₃. s(simple), t(triple), tt(triple de triple), m(multiple).

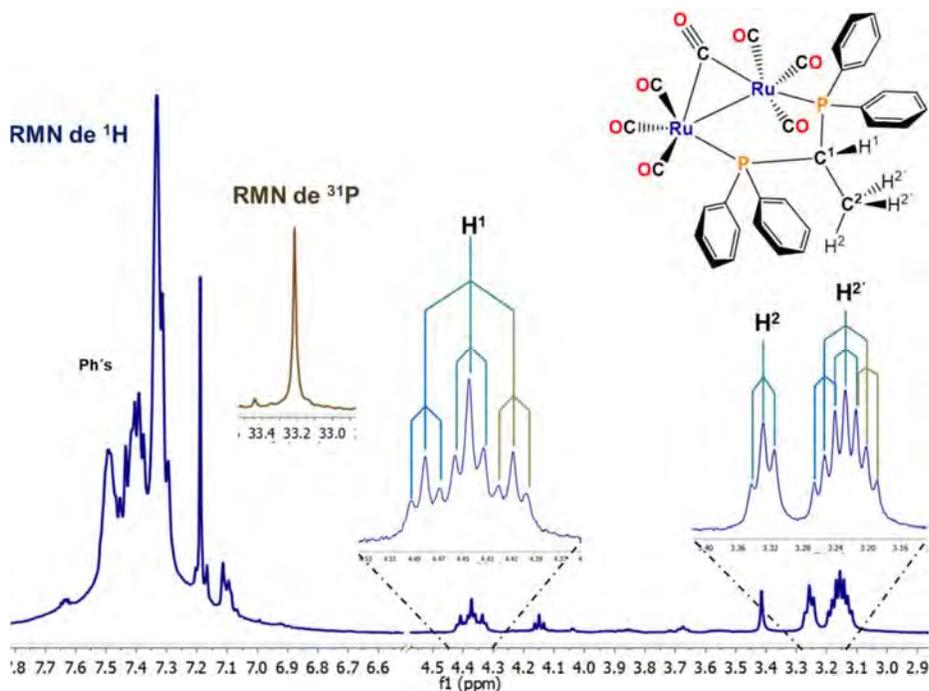


Figura 4.25. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **13**, en CDCl₃ a 25 °C.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ¹H-¹H del compuesto **13** (Figura 4.26), se observaron correlaciones entre las señales en 4.13, 3.45 y 3.23 ppm, lo que permitió la asignación inequívoca de los hidrógenos H¹, H² Y H²' del fragmento μ-κ²P₂-dppe (dppe = 1, 1'-bis(difenilfosfino)etano).

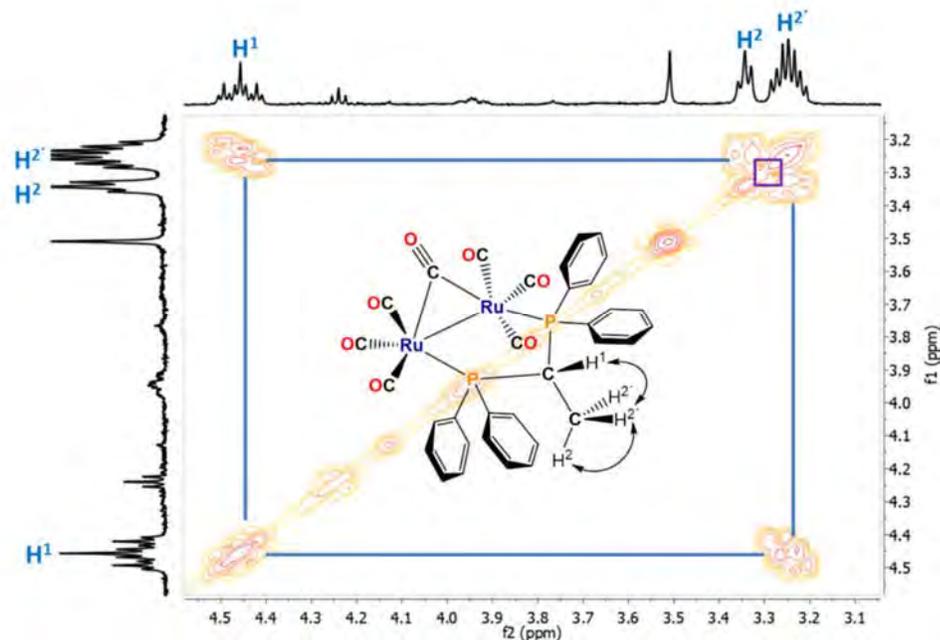


Figura 4.26. Espectro gCOSY del compuesto **13**, en CDCl_3 a 25 °C.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 4.27) del compuesto **13**, se observó en 62.5 ppm una señal triple con una constante de acoplamiento con ^{31}P a un enlace de 15.7 Hz asignada al carbono C^1 , en 52.5 ppm se encuentra igualmente una señal triple con acoplamiento con ^{31}P a dos enlaces de 4.5 Hz la cual corresponde al carbono C^2 del nuevo grupo CH_3 exocíclico. En la zona de carbonos aromáticos se observaron 4 señales triples en 134.8, 131.6, 134.8 y 134.5 ppm con constantes de acoplamiento a dos y tres con ^{31}P , que corresponden a los átomos de carbono C_o , C_m , en este mismo espectro también se observaron 2 señales simples en 131.3 y 130.2 ppm asignadas a los carbonos C_p , finalmente e 138.2 se observa una señal triple asignada a los carbonos C_i , la cual presenta acoplamiento con ^{31}P a un enlace.

La asignación de los carbonos (**C1** y **C2**) con hidrógenos unidos presentes en el fragmento $\text{P}(\text{CH}-\text{CH}_3)\text{-P}$ del ligante dppe, se llevó a cabo mediante un experimento en 2D gHSQCAD $^1\text{H}-^{13}\text{C}$. En donde se observó (figura 4.28) que las señales en 4.35 y 4.23 ppm, que pertenecen a los hidrógenos etiquetados como H^2 y $\text{H}^{2'}$ presentan correlación con la señal en 52.5, corroborándose la asignación del carbono C^2 ; también se observó la correlación de la señal en 4.13 ppm

correspondiente al hidrógeno H¹ con la señal en 62.5 ppm, corroborándose la asignación del carbono C¹.

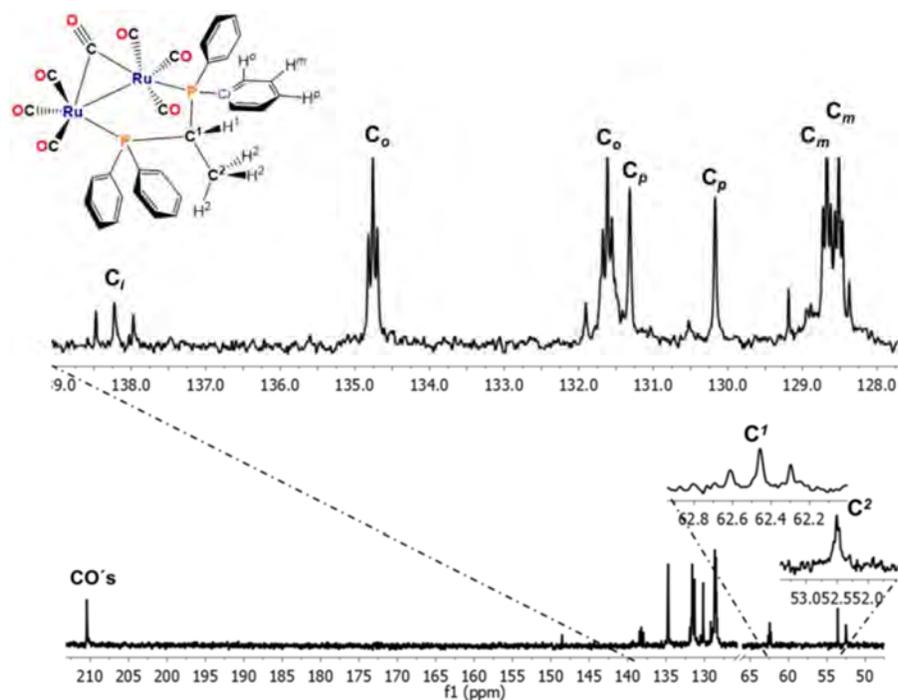


Figura 4.27. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **13**, en CDCl₃ a 25 °C.

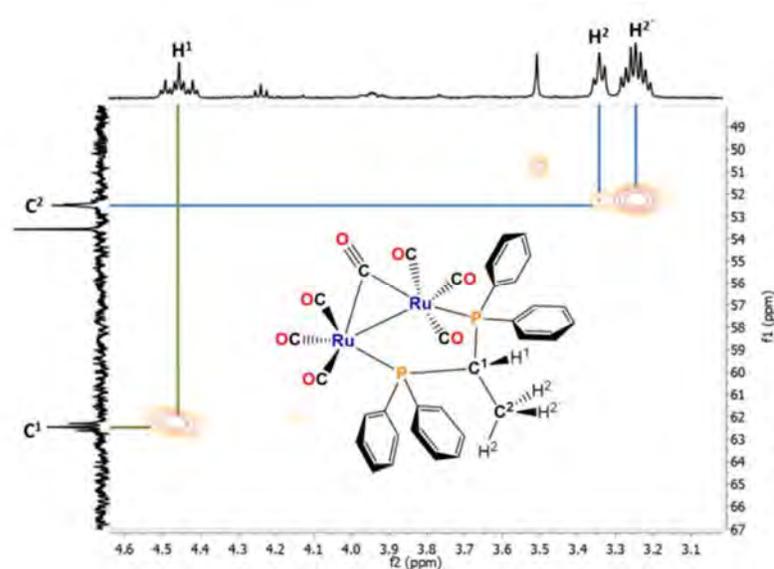


Figura 4.28. Espectro gHSQC del compuesto **13**, en CDCl₃ a 25 °C.

Para corroborar la asignación de los carbonos C¹ y C² se llevó a cabo el experimento en 2D gHMBCAD ¹H-¹³C, figura 4.29, se observa que la señal en 4.13 ppm, asignada al hidrógeno H¹ tiene correlación con la señal en 52.5 por lo

que se confirma la asignación del carbono C², también se observa que las señales en 3.45 y 3.23 ppm, asignadas al hidrógenos H² y H^{2'} tienen correlación con la señal en 62.5 por lo que se confirma la asignación del carbono C¹.

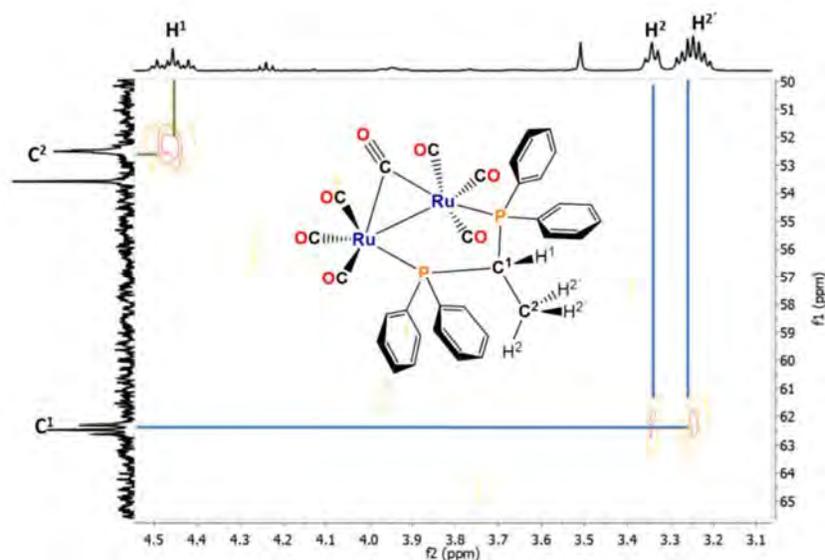
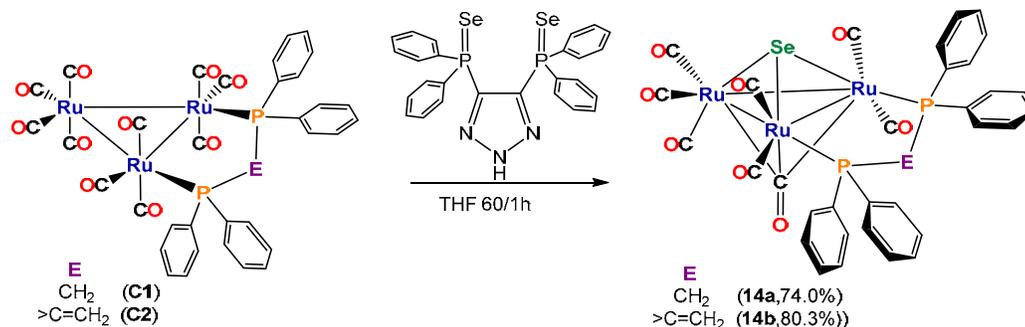


Figura 4.29. Espectro gHMBC del compuesto **13**, en CDCl₃ a 25 °C.

4.8. Reactividad de los cúmulos [Ru₃(CO)₁₀(μ-dppm)] (**C1**) y [Ru₃(CO)₁₀(μ-dppee)] (**C2**) con el ligante 4,5-bis(difenilselenofinoil)-1,2,3-triazol (**L7**)

Por otro lado durante la estancia de investigación realizada en el instituto de química de la UNAM, se probó la reactividad de otro ligante fosfinoilselenado que fue preparado por el grupo de investigación del Dr Noé Zuñiga Villarreal. Así, la reacción de los cúmulos **C1** y **C2** con el ligante **L7** bajo condiciones suaves de reacción (Esquema 4.9) da como resultado a los compuestos análogos [Ru₃(CO)₇(μ₃-Se)(μ₃-CO)(μ-κ²P₂-dppm)] **14a** y [Ru₃(CO)₇(μ₃-Se)(μ₃-CO)(μ-κ²P₂-dppee)] **14b**. De acuerdo a la caracterización espectroscópica se propone que ambos compuestos presentan la formación de un selenuro puente (μ₃-Se) el cual se encuentra unido a los 3 átomos de rutenio y además de la formación de un carbonilo puente (μ₃-CO) que también se encuentra unido a los tres átomos de rutenio, con la consecuente pérdida del fragmento de triazol.



Esquema 4.9. Reactividad del cúmulo **C1** y **C2** frente al ligante 4,5-bis(selenodifenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (**L7**).

4.8.1. Espectroscopía de infrarrojo de los cúmulos $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (**14a**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppee})]$ (**14b**).

En la tabla 4.10 se muestran los datos de las bandas de vibración de carbonilos de los espectros de IR de los compuestos **14a** y **14b**, en donde se observan bandas de vibración para carbonilos terminales y una banda de vibración a frecuencia baja, en 1680 cm^{-1} , asignada a la vibración de un carbonilo puente a tres átomos metálicos. Cabe resaltar que los espectros de infrarrojo obtenidos para **14a** y **14b** (Figura 4.30), son similares al espectro del compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ [**41**] y del compuesto **4**, los que sugiere que esta serie de compuestos podrían ser isoestructurales entre sí.

Tabla 4.10: Bandas de vibración de los espectros de IR, en la zona de carbonilos metálicos, de los compuestos **14a** y **14b**.

Compuesto	νCOcm^{-1}
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppm})]$ (14a)	2067.2(mf), 2020.8(mf), 1998.1(f), 1972.1(f), 1672.0 (a).
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (14b)	2076.8 (mf), 2045.6 (mf), 2021.6(mf), 2003.8 (f), 1984.1(f), 1551.4 (a). cm^{-1}

En celdas de ZnSe, en THF, f (fuerte), mf(muyfuerte), a(ancha)

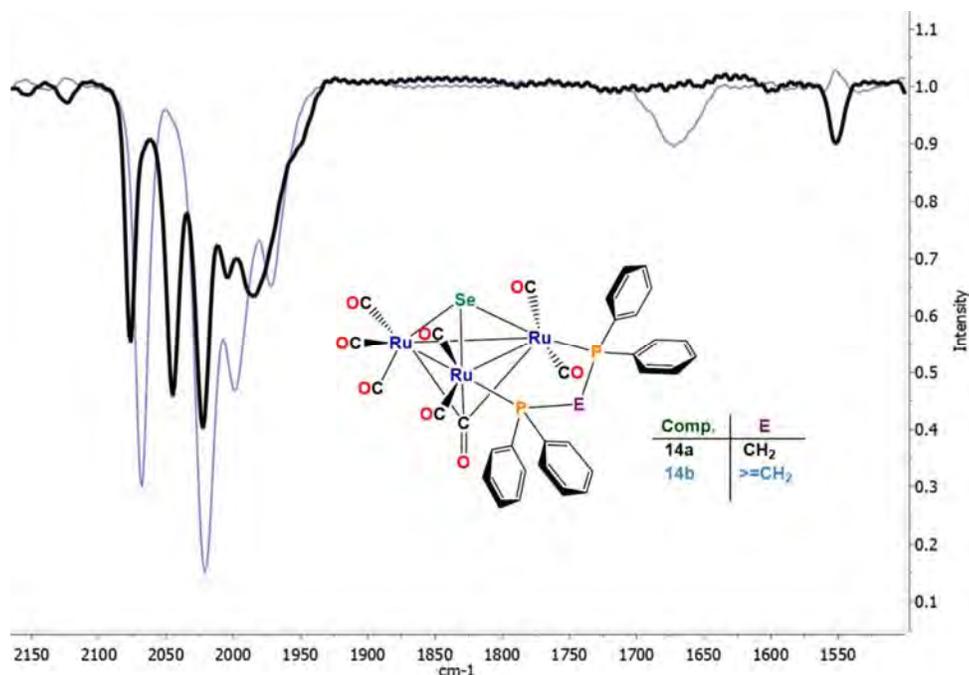


Figura 4.30. Espectros de IR de los cúmulos **14a** y **14b** en la zona de carbonilos.

4.8.2. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (**14a**).

En la tabla 4.11, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14a**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 4.30), se observa una señal múltiple en 7.45 ppm la cual corresponde a hidrógenos H_o ; en 7.33 ppm se observa una señal múltiple que fue asignada a los hidrógenos H_p y H_m ; en 7.28 ppm se observa una señal múltiple la cual fue asignada a hidrógenos H_p ; en 7.06 ppm se observa una señal múltiple que fue asignada a los hidrógenos H_m y H_o ; y finalmente en la zona de hidrógenos de alcanos, se observa una señal doble de triples en 4.13 ppm correspondiente al hidrógenos H^{1b} , la señal mostró acoplamiento a 2 enlaces con ^{31}P y con H^{1a} , finalmente, en 3.45 ppm se observa una señal doble de triples, la señal mostró acoplamiento a 2 enlaces con ^{31}P y con H^{1b} .

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (inserto de la Figura 4.30) se observó una señal simple en 25.2 ppm, asignada a los dos fósforos equivalentes en el compuesto.

Tabla 4.11 Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **14a**.

¹ H	³¹ P{ ¹ H}	¹³ C{ ¹ H}	
δ (ppm), J(Hz)	δ (ppm), J(Hz)	δ (ppm), J(Hz) [¹ J ¹³ C- ³¹ P} (² J ¹³ C- ³¹ P) [³ J ¹³ C- ³¹ P]	
7.45 (m, 4H, H _o)	(25.2, s, P)	138.3(t, C _i) {28.1}	
7.33 (m, 6H, H _{m,p})		134.7(t, C _i) {21.9}	
7.18 (m, 2H, H _p)		132.5 (t, C _o) (6.2)	
7.06 (m, 8H, H _{m,p})		131.4 (t, C _o) (5.9)	
4.13 (dt, 2H, H ²)		130.8 (s, C _P)	
² J ¹ H- ¹ H=13.8		130.5(s, C _P)	
² J ¹ H- ³¹ P=10.7		128.9 (t, C _m) [5.3]	
3.45 (dt, 2H, H ²)	128.6(d, C _m) [5.4]		
² J ¹ H- ¹ H=13.7	46.1(t, C ¹){24.3}		
² J ¹ H- ³¹ P=10.6			

En CDCl₃. s(simple), d(doble), t(triple), dt(doble de triple), m(múltiple).

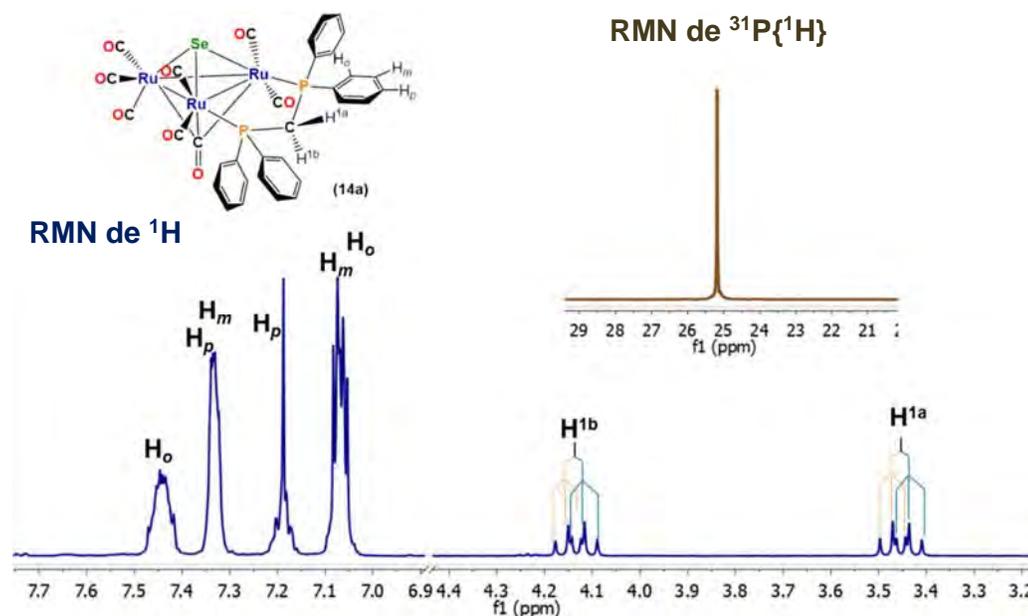


Figura 4.30. Espectros de RMN de ¹H y ³¹P{¹H} del compuesto **14a**. en CDCl₃ a 25 °C.

Los hidrógenos H^{1a} y H^{1b} son magnéticamente diferentes debido a que el hidrogeno H^{1a} se encuentra dentro del cono de protección de uno de los anillos del lígante difosfina, ocasionando que el efecto anisotrópico desplace a frecuencias más bajas al hidrogeno H^{1a}. De acuerdo al modelo obtenido mediante la difracción de rayos X de monocristal del compuesto **14a**, se propone que uno de los anillos aromáticos del ligante difosfina, ejerce un efecto anisotrópico sobre el H^{1a}, desplazándolo a frecuencias menores (Figura 4.31).

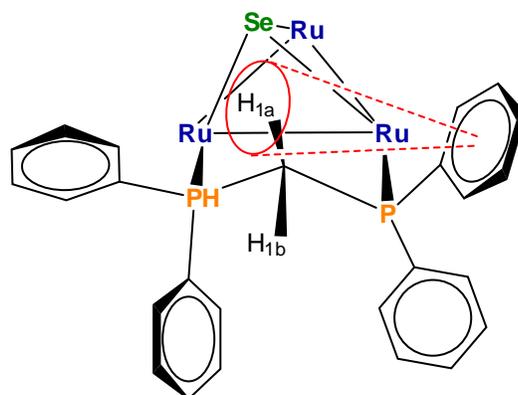


Figura 4.31. Efecto anisotrópico en el compuesto **14a**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.32) del compuesto **14a**; en 46.3 ppm se observa una señal triple con una constante de acoplamiento con ^{31}P a un enlace de 24.3 Hz asignada al carbono puente P-C¹-P. En la zona de carbonos aromáticos se observaron 4 señales triples en 132.5, 131.4, 128.9 y 128.6 ppm con constantes de acoplamiento a dos y tres enlaces con ^{31}P , que corresponden a los átomos de carbono C_o y C_m, también se observan dos señales simples en 130.8 y 130.5 asignadas a los átomos de carbono C_p; en este mismo espectro también se observaron 2 señales triples en 138.3 y 134.7 ppm asignadas a los carbonos C_i, las cuales presentaron acoplamiento con ^{31}P a un enlace.

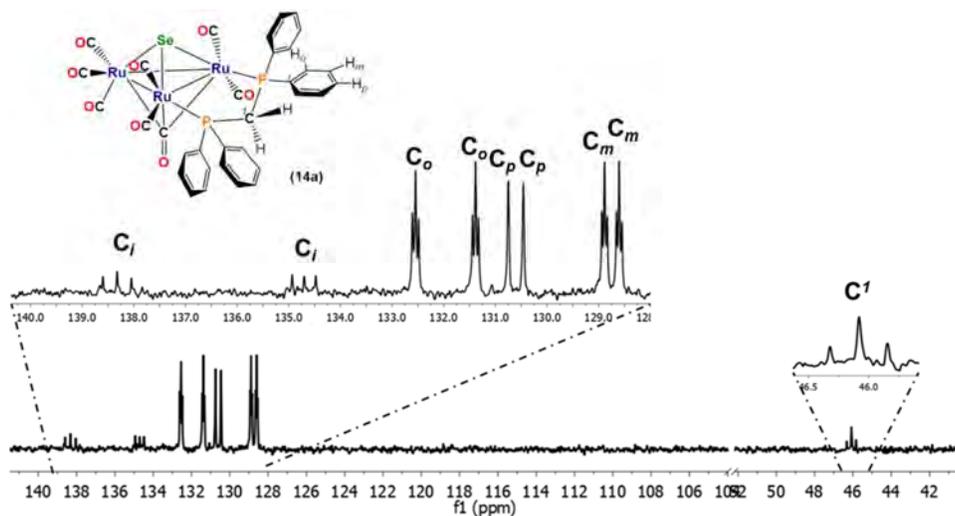


Figura 4.32. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14a** en CDCl_3 a 25 °C.

4.8.3. Estudio por difracción de rayos X del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$ (**14a**).

La estructura del compuesto **14a** en estado sólido fue determinada mediante un estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de cloroformo:pentano, los datos de colección no fueron adecuados para un análisis más preciso, sin embargo fue suficiente para determinar la conectividad en el cúmulo. La estructura molecular del cúmulo **14a** se muestra en la figura 4.33, en donde se puede observar que la estructura está formada por un triángulo de átomos metálicos el cual tiene un grupo selenuro metálico enlazado de forma puente μ_3 a una cara del triángulo metálico, además de un grupo carbonilo puente enlazado de forma similar μ_3 en la cara opuesta del triángulo metálico. También se puede observar que el ligante difosfina dppm se mantiene coordinado de manera puente a dos átomos de rutenio a través de los dos átomos de fósforo.

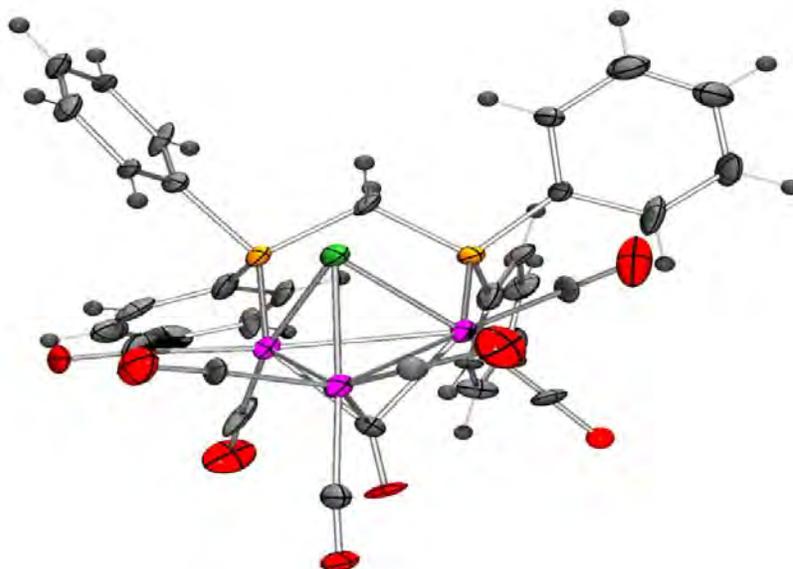


Figura 4.33 Estructura molecular del compuesto **14a**.

4.8.4. Espectroscopía de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-Se})(\mu_3\text{-CO})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**14b**).

En la tabla 4.12, se muestran los datos obtenidos mediante RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14b**. En el espectro de RMN de ^1H , obtenido a temperatura ambiente (Figura 4.34), se observa una señal múltiple en 7.47 ppm la cual

corresponde a hidrógenos H_o ; en 7.42 ppm se observa una señal múltiple que fue asignada a los hidrógenos H_m y H_p ; en 7.31 ppm se observa una señal múltiple la cual fue asignada a hidrógenos H_o y H_p ; en 7.20 ppm se observa una señal triple que fue asignada a los hidrógenos H_o ; y finalmente en la zona de hidrógenos alifáticos se observa una señal triple en 5.91 ppm correspondiente a los hidrógenos H^2 , la señal mostró acoplamiento con ^{31}P a 3 enlaces.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (inserto de la Figura 4.34) se observó una señal simple en 36.5 ppm, las cual corresponde a los fósforos equivalentes en el compuesto.

Tabla 4.12 Datos espectroscópicos de RMN del compuesto **14b**.

^1H δ (ppm), J(Hz)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), J(Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), J(Hz) $\{^1\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}\}$ $\{^2\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}\}$ $[\text{}^3\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}]$ $[\text{}^4\text{J}^{13}\text{C}-^{31}\text{P}]$	
7.47 (m, 4H, H_o)	36.5(d,P)	199.1 (s, CO)	131.2 (t, C_i) {24.0}
7.42 (m, 6H, $H_{m,p}$)		149.7(t, C^8) {25.4}	130.9(t, C_p) 1.0
7.31 (m, 6H, $H_{o,p}$)		136.8 (t, C^9) (3.5)	130.3(t, C_p) 1.0
7.20 (m, 4H, H_m)		136.5(t, C_i) {25.9}	128.7 (t, C_m) [5.4]
5.91(t, 2H, H^2)		133.6(t, C_o) (6.2)	128.4(d, C_m) [5.4]
$^3\text{J}^{1\text{H}-^{31}\text{P}}=22.9$		133.0 (t, C_o) (5.9)	

En CDCl_3 . s(simple), d(doble), dd(doble de doble), t(triple), m(multiple).

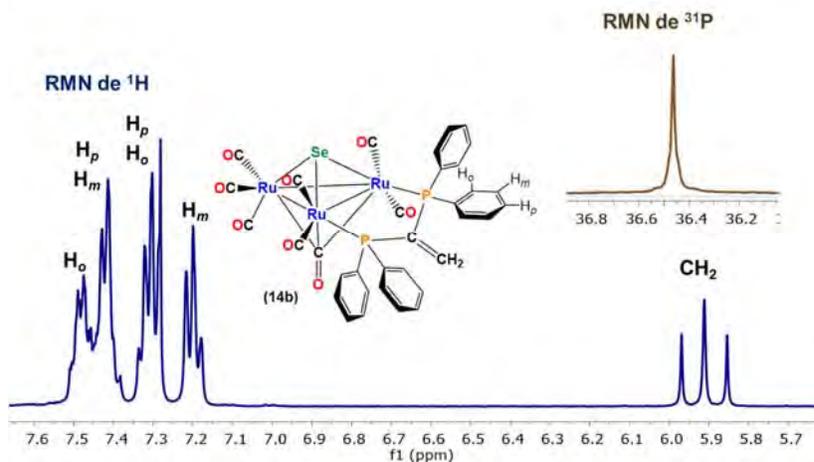


Figura 4.34. Espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14b** en CDCl_3 a 25 °C

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 4.35) del compuesto **14b**, en la zona de carbonilos metálicos se observó una señal simple en 199.1 ppm asignada a los carbonos de los siete ligantes CO presentes en la molécula; en 149.7 ppm se observa una señal triple con una constante de acoplamiento con ^{31}P a un enlace

de 25.4 Hz asignada al carbono cuaternario C⁸, en 136.8 ppm se encuentra igualmente una señal triple con acoplamiento con ³¹P a dos enlaces de 3.5 Hz la cual corresponde al carbono C⁹ del grupo =CH₂ exocíclico.

En la zona de carbonos aromáticos se observaron 4 señales triples en 133.6, 133.0, 130.9, 130.3, 128.7, y 128.4.ppm las con constantes de acoplamiento a dos, tres y cuatro enlaces con ³¹P, que corresponden a los átomos de carbono C_o, C_m, y C_p; en este mismo espectro también se observaron 2 señales triples en 136.5 y 131.2 ppm asignadas a los carbonos C_i, las cuales presentaron acoplamiento con ³¹P a un enlace

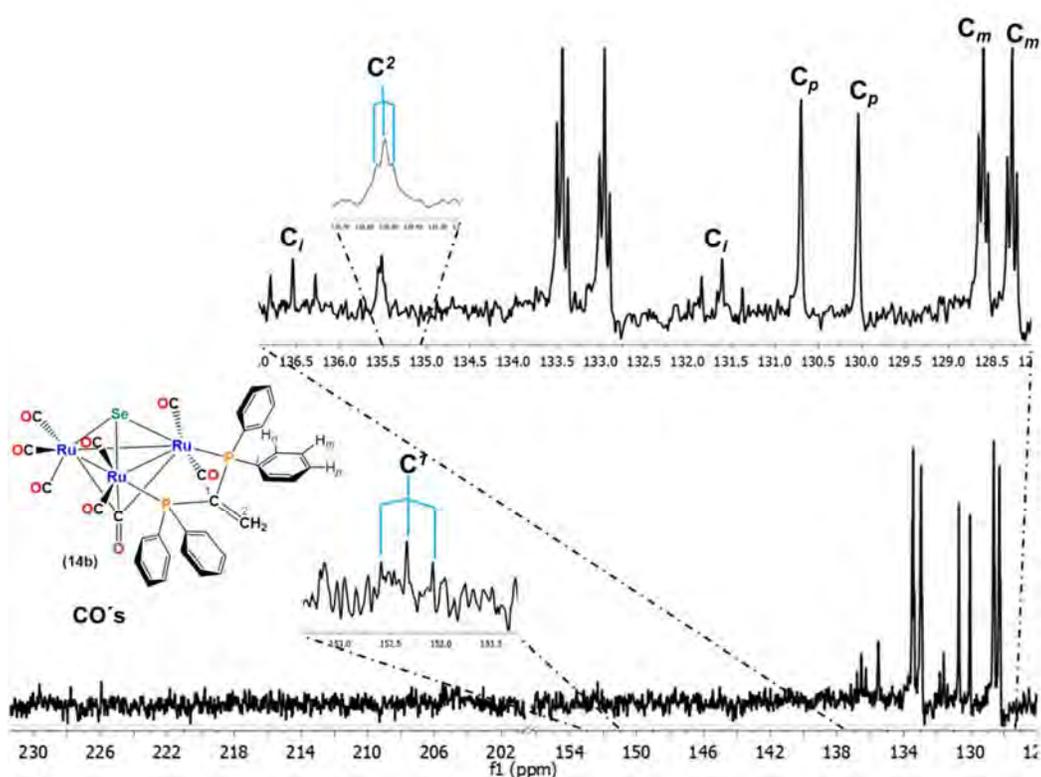


Figura 4.35. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto **14b** en CDCl₃ a 25 °C

4.8.5. Estudio por difracción de rayos X del cúmulo [Ru₃(CO)₇(μ₃-Se)(μ₃-CO)(μ-κ²P₂-dppee)] (**14b**).

La estructura del compuesto **14b** en estado sólido fue determinada mediante un estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los cristales de este compuesto fueron obtenidos mediante evaporación lenta de una solución de cloroformo:pentano. El modelo obtenido para este compuesto (**14b**) se muestra

en la figura 4.36, en donde se pueden observar dos moléculas en la unidad asimétrica, una de ellas en la que el ligante dppee adopta una conformación alternada (Figura 4.37a) con un ángulo diedro P1-Ru1-Ru2-P2 de 18.9° y otra eclipsada (Figura 4.37b) con un ángulo diedro P1-Ru1-Ru2-P2 de 5.6°. Ambas estructuras están formadas por un triángulo de átomos metálicos el cual tiene un grupo selenuro metálico enlazado de forma puente μ_3 a una cara del triángulo metálico, además de un grupo carbonilo puente enlazado igualmente μ_3 en la cara opuesta del triángulo metálico. También se puede observar que el ligante difosfina dppee se mantiene coordinado de manera puente a dos átomos de rutenio a través de los dos átomos de fósforo.

Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **14b** se muestran en la tabla 4.13, en donde se puede observar que todas las distancias de enlace Ru-Ru y Ru-Se son similares considerando el error experimental, por lo que el átomo de selenio se encuentra simétricamente enlazado al triángulo metálico. Por otro lado, las distancias de enlace Ru-C(μ -CO) tienen valores significativamente diferentes, 2.170-2.253 Å, lo que indica que este ligante no se encuentra simétricamente coordinado al triángulo de rutenios, y estas distancias son más largas que las distancias de enlace Ru-C(CO terminal) que tienen un promedio de 1.893 Å. Los átomos de fósforo se encuentran por encima del plano que contiene a los tres átomos de rutenio, del mismo lado donde se encuentra el selenuro puente. Las distancias de enlace C1-C2 con un valor de 1.312(7) (confórmero alternado) y 1.329(6) (confórmero eclipsado), son ligeramente menores que una distancia de enlace C=C (1.34 Å), lo que indica que el fragmento insaturado no presenta cambios por la coordinación de los átomos de fósforo a los rutenios.

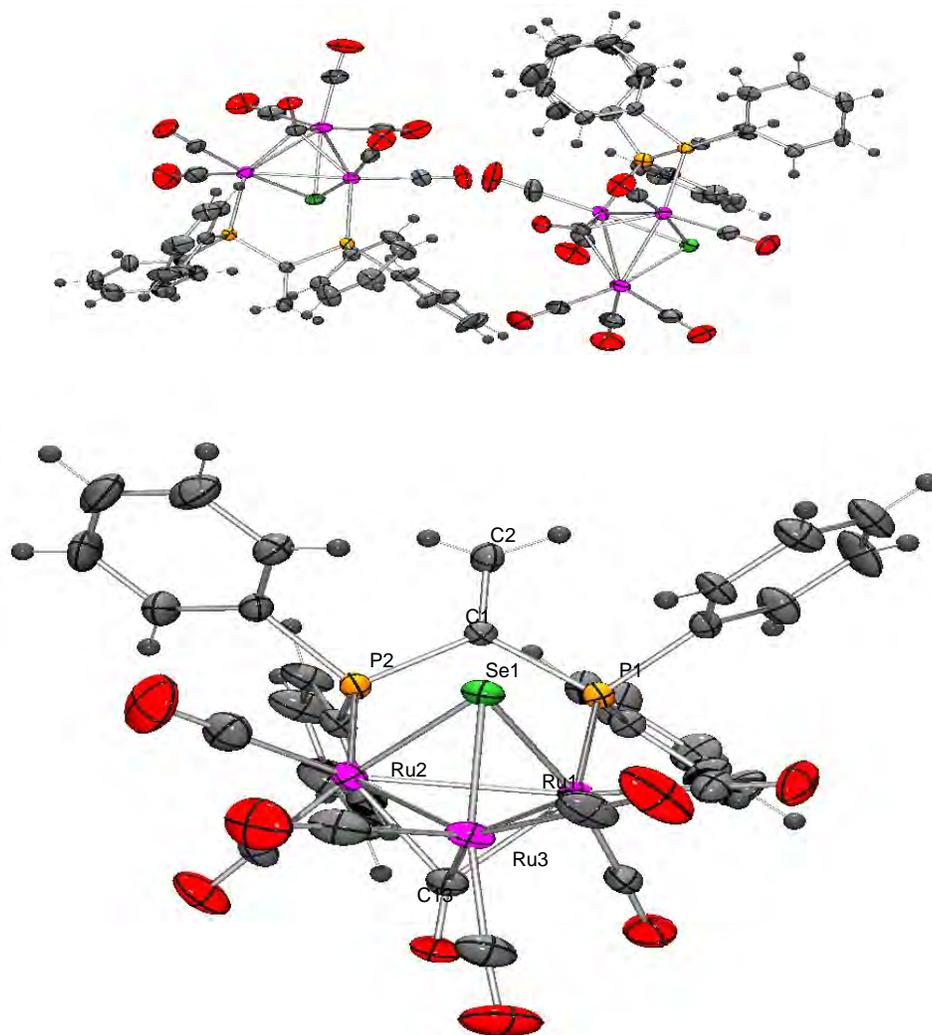


Figura 4.36 Estructura molecular del compuesto 14b.

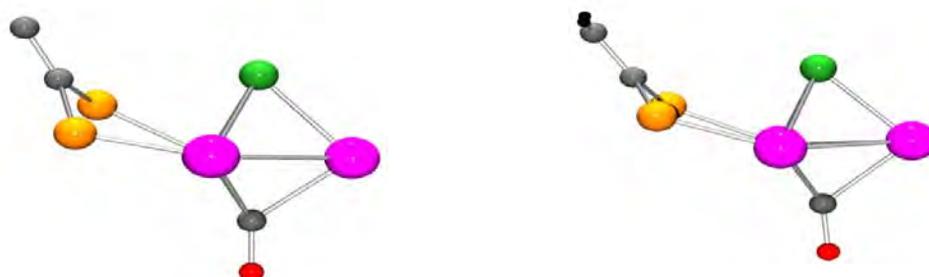


Figura 4.37. Confómeros del compuesto 14b a) alternado y b) eclipsado.

Tabla 4.7. Distancias y ángulos de enlace y diedros seleccionados para la estructura del compuesto **14b**. *dos conjuntos de valores que corresponden a las dos moléculas no equivalentes en la unidad asimétrica

Distancias de enlace (Å)*		Ángulos de enlace (°)*	
Ru1-Ru2	2.8255(8)	Ru3-Ru1-Ru2	59.751(15)
	2.8202(7)		60.163(16)
Ru2-Ru3	2.8157(7)	Ru3-Ru2-Ru1	60.15(2)
	2.8198(7)		59.662(17)
Ru1-Ru3	2.8271(8)	Ru2-Ru3-Ru1	60.096(18)
	2.8056(7)		60.175(17)
Ru1-Se1	2.4827(7)	P1-Ru1-Se1	87.77(4)
	2.5010(8)		89.76(3)
Ru2-Se1	2.4898(7)	P2-Ru2-Se1	96.79(4)
	2.4848(8)		91.05(4)
Ru3-Se1	2.4848(7)	P1-Ru1-Ru2	96.85(4)
	2.4816(7)		95.99(3)
Ru1-C13	2.192(5)	P1-Ru1-Ru3	142.73(4)
	2.170(5)		144.47(4)
Ru2-C13	2.127(5)	P2-Ru2-Ru1	85.58(3)
	2.126(5)		90.27(3)
Ru3-C13	2.242(5)	P2-Ru2-Ru3	143.85(3)
	2.253(5)		55.351(19)
Ru1-P1	2.3591(14)	Ru1-Se1-Ru2	69.25(2)
	2.3523(13)		68.892(18)
Ru2-P2	2.3163(13)	Ru1-Se1-Ru3	69.38(2)
	2.3233(13)		68.54(2)
C1-C2	1.312(7)	Ru3-Se1-Ru2	68.95(2)
	1.329(6)		69.191(18)
Ángulos diedros (°)		Ru1-C13-Ru3	79.22(17)
			78.72(18)
P1-Ru1-Ru2-Ru3	57.42	Ru2-C13-Ru1	81.69(18)
	-152.02		82.06(18)
P2-Ru2-Ru1-Ru3	167.97	Ru2-C13-Ru3	80.21(18)
	157.58		80.12(17)
P1-Ru1-Ru2-P2	18.89		
	5.56		

4.9. Conclusiones.

- Se obtuvo al complejo **7** a partir de la reactividad de los **C1** y **C2** frente a los ligantes **LNa3**, py_2Se_2 (**DL3**) pyHSe (**L^b3**), empleando diferentes condiciones de reacción, por lo que esto indica que la fragmentación de los cúmulos y la obtención del complejo mononuclear es el camino termodinámicamente favorecido en estas reacciones.
- La reactividad de **C1** y **C2** frente al ligante **LNa3** en THF a temperatura ambiente, permitió la formación del complejo **7** y de los compuestos análogos **8a**, **8b**, **9a**, **9b** y **10b** los cuales presentan la coordinación del fragmento $\mu\text{-}\kappa^2\text{Se-Spy}$ a los centros metálicos, estos últimos no pudieron ser aislados para su caracterización, sin embargo, los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ de las mezclas de reacción nos permitieron identificar y proponer la formación de estas especies, las cuales podrían ser intermediarios en la formación del complejo **7**.
- No se observó reactividad de los cúmulos **C1** y **C2** frente al ligante **DL3** bajo condiciones moderadas de reacción, 60°C por 5 horas en THF, sin embargo, la reacción del **C2** frente al ligante **DL3** bajo condiciones drásticas de reacción, 80°C por 20 minutos en tolueno, permitió obtener al complejo **7** y a productos minoritarios que no fueron caracterizados.
- La hidrogenación térmica de **C1** y **C2** frente a 2,2'-dipiridildiselenuro (**DL3**), permitió obtener los compuestos **11a**, **11b**, **12a**, **12b** y **7**. No fue posible obtener a los cúmulos que contienen al fragmento $\mu\text{-}\kappa\text{Se-Sepy}$ coordinado a los centros metálicos del cúmulo, ya que se forman los productos de hidrogenación térmica (**12a** y **12b**) y debido a la ruptura del enlace Se-C se observó la formación de selenuros puente μ_3 (**11a** y **11b**).
- La reactividad del cúmulo **C1** frente al ligante pyHSe (**L^b3**) permitió la obtención del complejo **7** con mejores rendimientos que en las reacciones anteriores, sin embargo también se obtuvieron compuestos minoritarios que no fueron identificados.
- La reactividad de **C2** frente a los ligantes **L^b3** y **L^b5**, en THF a temperatura ambiente, permitió la formación de los complejos análogos con geometría octaédrica distorsionada **7** y **7'**, además en ambas reacciones se observó la formación de una especie dinuclear (**13**).

- La reactividad de **C1** y **C2** frente a 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (**L7**), en THF a 60°C, permitió la formación de los compuestos análogos **14a** y **14b**, los cuales presentan la formación de un selenuro puente debido a la ruptura del enlace Se=P y un carbonilo puente μ_3 . Ambos compuestos no presentan la coordinación del fragmento 4,5-bis(difenilfosfina)-1,2,3-triazol.
- Fue posible determinar la estructura molecular en estado sólido de los compuestos **7**, **7'**, **14a** y **14b** por difracción de rayos X de monocristal, lo cual permitió determinar sus estructuras moleculares y la nuclearidad de estos compuestos.

4.10. Parte experimental

Materiales y reactivos

- Todas las reacciones se llevaron a cabo empleando técnicas convencionales Schlenk. La evaporación de disolventes se realizó a presión reducida en una línea de doble vacío-nitrógeno.
- El material de vidrio y cánulas empleado en las reacciones fue previamente lavado con acetona y secado en la estufa a 100 °C durante 12 horas, para asegurar las mejores condiciones anhidras.
- Los disolventes empleados, CH₂Cl₂ y hexano, fueron secados utilizando hidruro de calcio como agente desecante y finalmente el THF fue secado con benzofenona y sodio metálico. Los disolventes se dejaron en agitación por 12 horas con sus respectivos agentes desecantes, previo a su posterior destilación y recuperación.
- Los reactivos empleados son grado reactivo de la marca Aldrich y fueron utilizados sin requerir ningún tipo de purificación.

Equipos e instrumentación

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X de monocristal y espectrometría de masas.

- Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system, empleando una película en celdas de ZnSe.

- Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en los equipos Bruker Avance 300 MHz, Bruker Avance III 400 MHz y Bruker Avance III HD 500 MHz (LURMN) en el Instituto de Química de la UNAM México, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich.
- Los espectros de masas de los compuestos fueron obtenidos en un espectrómetro de masas The MStation JMS-700 en el Instituto de Química de la UNAM México.
- El análisis estructural en estado sólido del compuesto **14b** se realizó difractor marca Bruker, modelo Smart Apex. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo utilizando el programa SHELXL en el Instituto de Química de la UNAM, Ciudad de México.
- El análisis estructural en estado sólido del compuesto **7** se realizó en un difractor Xcalibur, Atlas, Gemini. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL en el área académica de química de la UAEH, Pachuca.
- El análisis estructural en estado sólido de los compuestos **7** y **14a** se realizó en un difractor Bruker-APEX-II. El refinamiento de la estructura se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL en el CINVESTAV, Ciudad de México

Reacción de C1 con 2-piridin-2-selenolato de sodio

Una vez sintetizado el ligante aniónico 2-piridin-2-selenolato de sodio (0.037 mmol) se evapora el disolvente (C_6H_6) y se adiciona *in situ* el cúmulo C1 (30 mg, 0.031 mmol) en una relación 1:1.2 [$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})$] : 2-piridin-2-selenolato de sodio) y se deja en agitación a 30°C por 1 hora, se observa un cambio de coloración de naranja rojizo a naranja. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida, se adiciona THF (20-30 ml) y se filtra vía cánula, finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. La mezcla de reacción se separa por cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla de hexano : CH_2Cl_2 (5:5). Se obtuvieron 7 fracciones, la segunda fracción corresponde al compuesto **C1** (2.8 mg, 9.3%), la tercera fracción corresponde al complejo mononuclear **7** (1.1 mg, 8.2%), el resto de las fracciones no fueron identificadas debido a que se

obtuvieron en cantidades traza. Sin embargo en los espectros de la mezcla de reacción, fue posible identificar a los compuestos **8a** y **9a**.

HRMS(ESI-TOF:[M+H]⁺ C₁₂H₈N₂O₂RuSe₂ 471.1941 uma (calculado), 473 uma (experimental) (**7**)

Reacción de **C2** con 2-piridin-2-selenolato de sodio

Una vez sintetizado el ligante aniónico 2-piridin-2-selenolato de sodio (0.037 mmol) se evapora el disolvente (C₆H₆) y se adiciona *in situ* el cúmulo **2** (30 mg, 0.031 mmol) en una relación 1:1.2 ([Ru₃(CO)₁₀(dppm)] : 2-piridin-2-selenolato de sodio) y se deja en agitación a 30°C por 1 hora, se observa un cambio de coloración de naranja rojizo a naranja. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida, se adiciona THF (20-30 ml) y se filtra vía cánula, finalmente se evapora el disolvente a presión reducida. La mezcla de reacción se separa por cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla de hexano : CH₂Cl₂ (5:5). Se obtuvieron 9 fracciones, la segunda fracción corresponde al compuesto **C2** (2.3 mg, 7.8%), la tercera fracción corresponde al complejo mononuclear **7** (1.4 mg, 9.4%), el resto de las fracciones no fueron identificadas debido a que se obtuvieron en cantidades traza. Sin embargo en los espectros de la mezcla de reacción, fue posible identificar a los compuestos **8b** y **9b** y **10b**.

Reacción de **C2** con piridin-2-(1H)-selenona L^{b3}.

Una vez sintetizado el ligante piridin-2-(1H)-selenona (0.049 mmol) se evapora el disolvente de la mezcla de reacción (THF:éter) y se adiciona *in situ* el cúmulo **2** (40 mg, 0.041 mmol) en una relación 1:1.2 ([Ru₃(CO)₁₀(dppm)] : piridin-2-(1H)-selenona) y se deja en agitación a temperatura ambiente por 40 minutos, se observa un cambio de coloración de naranja rojizo a naranja. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se separa por cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla de hexano : CH₂Cl₂ (5:5). Se obtuvieron 5 fracciones, la segunda fracción corresponde al compuesto **C2** (22 mg, 8.8%), la tercera fracción corresponde al complejo mononuclear **7** (9.5 mg, 49.3%), la cuarta fracción corresponde al compuesto dinuclear **13** (10.5 mg, 40.9%), el resto de las fracciones no fueron identificadas debido a que se obtuvieron en cantidades traza.

Reacción de C2 con 5-piridin-2-(1H)-selenona L^b5.

Una vez sintetizado el ligante piridin-2-(1H)-selenona (0.049 mmol) se evapora el disolvente de la mezcla de reacción (THF:éter) y se adiciona *in situ* el cúmulo 2 (40 mg, 0.041 mmol) en una relación 1:1.2 ([Ru₃(CO)₁₀(dppm)] : piridin-2-(1H)-selenona) y se deja en agitación a temperatura ambiente por 40 minutos, se observa un cambio de coloración de naranja rojizo a naranja. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se separa por cromatografía de capa fina, utilizando una mezcla de hexano : CH₂Cl₂ (5:5). Se obtuvieron 7 fracciones, la segunda fracción corresponde al compuesto **2** (22 mg, 8.8%), la tercera fracción corresponde al complejo mononuclear **7** (9.5 mg, 49.3%), la cuarta fracción corresponde al compuesto dinuclear **13** (10.5 mg, 40.9%), el resto de las fracciones no fueron identificadas debido a que se obtuvieron en cantidades traza.

MS(ESI-TOF:[M+H]⁺) C₁₄H₁₂N₂O₂RuSe₂ 499.2473 uma (calculado), 500 uma (experimental) (**7**)

MS(ESI-TOF:[M+H]⁺) C₃₃H₂₄O₇P₂Ru₂ 796.6270 uma (calculado), 802 uma (experimental) (**13**)

Síntesis de los compuestos [Ru₃(CO)₇(μ₃-CO)(μ₃-Se)(μ-dppm)] **14a y [Ru₃(CO)₇(μ₃-CO)(μ₃-Se)(μ-κ²P₂-dppee)] **14b**.**

En un matraz balón de tres bocas de 50 mL provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven (20.0 mg, 0.021 mmol) de [Ru₃(CO)₁₀(dppm)] (**C1**) y 12.3 mg de 4,5-bis(difenilfosfinoselenuro)-1,2,3-triazol en 20 mL de THF, se deja en agitación durante una hora a 60°C, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a amarillo. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en capa fina, utilizando una mezcla hexano: CH₂Cl₂ (80:20 v/v) como eluyente. Se obtuvieron 3 fracciones, la primera fracción corresponde a materia prima que no reaccionó (**C1**) (3.8 mg, 12.5%), la segunda fracción corresponde al compuesto [Ru₃(CO)₇(μ₃-CO)(μ₃-Se)(μ-κ²P₂-dppm)] (**14a**) (16.1 mg, 74.9%)

En un matraz balón de tres bocas de 50 mL provisto de una barra magnética de agitación, se disuelven (20.0 mg, 0.021 mmol) de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppee})]$ (**C2**) y 12.1 mg de 4,5-bis(difenilfosfinoselenuro)-1,2,3-triazol en 20 mL de THF, se deja en agitación durante una hora a 60°C, después de ese tiempo se presenta un cambio de coloración de naranja/rojizo a amarillo. Al término de la reacción la solución se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en capa fina, utilizando una mezcla hexano: CH_2Cl_2 (80:20 v/v) como eluyente. Se obtuvieron 3 fracciones, la primera fracción corresponde a materia prima que no reaccionó (**C2**) (3.8 mg, 12.5%), la segunda fracción corresponde al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-}\kappa^2\text{P}_2\text{-dppee})]$ (**14b**) (16.1 mg, 74.9%).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lozano-Diz, E.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *Polyhedron*. **2001**, 20, 2771.
- [2] Bin-Shawkataly, O.; Syaida, S.; Mustaqim M.; Abdul, I. *Polyhedron*. **2016**, 117, 193.
- [3] Bruce, M.I.; Hambley, T.W.; Nicholson, B.K.; Snow, M. R. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 235, 83.
- [4] Chacon, S.T.; Cullen W.R.; Bruce, M. I.; Bin Shawkata, O.; Einstein, F W B.; Jones, R. H.; Willis, A. C. *Can. J.Chem.* **1990**, 68, 2001.
- [5] Cotton, F.A.; Hanson, B.E. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3369.
- [6] Torabi, A.; Humphreys, A.; Koutsantoinis, G.; Skeleton, B.; White, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**. 655, 227.
- [7] Hardig M. M.; Maginn S. J.; Smith A. K. *Acta Cryst.* **1988**, C44, 237.
- [8] Clucas, J. A; Dawson, R. H.; Dolby, P. A.; Harding, M. M.; Pearson K.; Smith A. K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 153.
- [9] Sánchez Cabrera, G.; García Báez, E. V.; Rosales Hoz, M. J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 599, 313.
- [10] Bruce, M.I.; Matison, J.G.; Nicholson, B.K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 321.
- [11] Connelly N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1966**, 96, 877.
- [12] Shen, J. K.; Gao, J. C.; Shi, Q. Z.; Basolo, F. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 69.
- [13] Watson, W. H.; Chen, T.; Richmond, M. G. *J. Chem. Crystallogr.* **2004**, 247, 797.
- [14] Kabir, S. E.; Hogarth, G. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1285.
- [15] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Química inorgánica avanzada*; Ed. Limusa, Mexico, **1999**, pp 112-115.

- [16] Kedarnath, G. Jain, V. K. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1409.
- [17] Cheng, Y.; Emge T. J.; Brennan J. G. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3711.
- [18] Kienitz, C. O.; Thöne, C.; Jones, P. G. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3990.
- [19] Fan, D.; Afzaal, M.; Mallik, M.A.; Nguyen, C.Q.; O'Brien, P.; Thomas, P.J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1878.
- [20] Malik, M.A.; Afzaal, M.; O'Brien, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4417.
- [21] Dhau, J. S.; Singh, A.; Singh A.; Sooch B. S.; Brandão, P.; Félix V. J. *Organomet. Chem.* **2014**, 766, 57.
- [22] Phadnis, P. P.; Kunwar, A.; Kumar, M.; Mishra, R.; Wadawale A.; Priyadarsini K. I.; Jain, V. K. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 852
- [23] Kumar, A.; Rao, G.K.; Saleem, F.; Singh, A.K. *Dalton Trans.* **2012** 41, 11949.
- [24] Rodriguez, A.; Romero, J.; García-Vázquez, J. A.; Durán M. L.; Sousa-Pedrares, A.; Sousa, Antonio; Zubieta, J. *inorganica Chim. Acta.* **1999**, 284, 133.
- [25] Klayman, D. L.; Scott Griffin, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 197.
- [26] Bhasin, K.K., Singh, J. *J. Organomet. Chem.* 2002, **658**, 71.
- [27] Bhasin, K. K.; Bhandal, B. S.; Singh, J.; Singh, N.; Singh, K. N., Singh, P. *Synth. Commun.* 2002, 32, 1319.
- [28] Dhau, J. S.; Singh, A.; Dhir, R. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2008.
- [29] Phosphorus, Sulfur and Silicon, 2002, Vol. 177:2579–2587, K. K. Bhasin, P. Venugopalan, and J. Singh
- [30] Bhasin, K. K.; Arora, V. *Organometal. Chem.* **2004**; 18, 359.
- [31] Pappalardo, G. C.; Grassi, A. *J. Chem. Phys.* **1986**, 109, 125.
- [32] Bhasin, K. K.; Arora, V; Sharma, S. K.; Venugopalan, P. *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, 19, 161.
- [33] Mautner, H. G., Chu, S. H.; Lee, C. M. *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3671.

- [34] Donahue, C. J.; Martin, V. A.; Schoenfelner, B. A.; Kosinsk, E. C. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1588.
- [35] Laube, J.; Jäger, S.; Thöne, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1983.
- [36] <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/index.htm>
- [37] <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row4/se.html>
- [38] Hodage A. S.; Prabhu, C. P.; Phadnis P. P.; Wadawale A.; Priyadarsini, K.I.; Jain, V. K. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 720, 19.
- [39] Raper, E. S.; *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 475.
- [40] Hernández-Cruz, M. G., **2012**, Tesis doctoral. “Estudio de la coordinación de ligantes aminosulfurados con cúmulos tri- y tertanucleares de rutenio”, UAEH. México.
- [41] Cruz Acosta, A., **2016**, Tesis de licenciatura. “Estudios de reactividad del cúmulo trinuclear $[Ru_3(CO)_{10}(dppee)]$ con 2-mercaptopiridinas”, UAEH. México.
- [42] Lugan, N., Bonnet, J. J., & Ibers, J. A. *Organomet.* **1988**, 7, 1538.
- [43] Clucas, J. A.; Foster, D. F.; Harding, M. M.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 277.
- [44] Lugan, N.; Bonnet, J. J.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4484.
- [45] Pérez-Sánchez, S. G., **2013**, Tesis de licenciatura. “Activación de enlaces P-C por hidrogenación térmica y su reactividad con el ligante 3,5-bis(trifluorometil)bencentiol del cúmulo trinuclear $[Ru_3(CO)_{10}(dppee)]$ ”, UAEH. México.
- [46] Hernández-Cruz, M. G.; Sánchez-Cabrera, G.; Hernández-Sandoval, M.; Leyva, M. A.; Rosales-Hoz, M. J.; Ordoñez-Flores, B. A.; Salazar, V.; Guevara-Lara, A.; Zuno-Cruz, F. J. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2177.
- [47] Begum, N.; Hyder, M. I.; Hassan, M. R.; Kabir, S. E.; Bennett, D. W.; Haworth, D. T.; Siddiquee, T. A.; Rokhsana, D.; Sharmin, A.; Rosenberg, E. *Organometallics*, **2008**, 27, 1550.

- [48] Kabir, S. E.; Ahmed S. J.; Hyder, M. I.; , Miah, M. A.; Bennett, D. W.; Haworth, D. T.; Siddiquee, T. A.; Rosenberg, E. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3412.
- [49] Azam, K. A.; Hanif, K. M.; Ghosh, A. C.; Kabir, S. E.; Karmakar, S. R.; Malik, K. M. A.; Parvin, S.; Rosenberg, E. *Polyhedron*, **2002**, 21, 885.
- [50] Ahmed, S. J.; Hyder, M. I.; Kabir, S. E.; Miah, M. A.; Deeming, A. J.; Nordlander, Ebbe. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 309.
- [51] Bailey, P. J.; Conole, G.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; McPartlin, M.; Mode, A.; Powell, H. R.; Wilkinson, D. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1527.
- [52] Deeming, A. J.; Vaish, R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, C8.
- [53] Deeming, A. J.; Karim, M. *Polyhedron*. 1991,10, 837.
- [54] Sousa-Pedrares, A.; Durán, M. L.; Romero, J.; García-Vázquez, J. A.; Monteagudo, J. C.; Sousa, A.; Dilworth, J. R. *Inorganica Chim. Acta.* **2006**, 359, 863.
- [55] Kandala, S., Richmond, M. G., *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 5976.
- [56] Shriver, D. F., Kaesz, H. D., Adams, R. D.; *The Chemistry of Metal Clusters Complexes*; Ed. VCH Publisher, New York, EUA, **1990**, pp 38-40

APÉNDICE

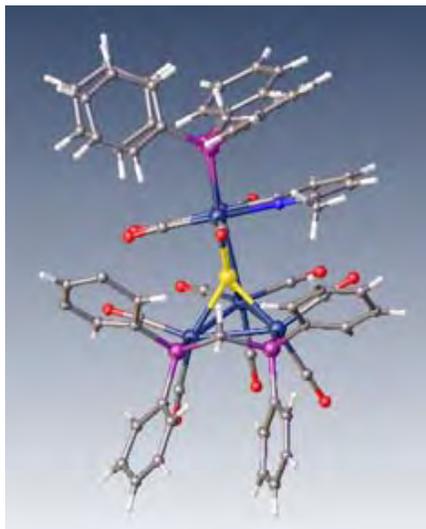


Tabla A1: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 3a.

Fórmula empírica	C ₆₇ H ₅₁ NO ₁₁ SRu ₅ P
Peso molecular	1707.38
Color y forma del cristal	Agujas rojas
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensiones de la celda	a. = 20.1693(13) Å
	b = 21.8899(12) Å β = 105.524(2)
	c = 20.6740(13) Å
Volumen [Å ³]	8794.7(9)
Z	4
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	1.289
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	0.980
F (000)	3376.0
Difractrómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	294
Intervalo de índice	-23 ≤ h ≤ 23, -25 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 23
Rango 2θ para los datos colectados [°]	4.472 to 49.55
Reflexiones colectadas	172546
Reflexiones independientes o únicas	14457 [R _{int} = 0.1241, R _{sigma} = 0.0676]
Datos / restricciones / parámetros	14457/0/809
GOOF en F ²	1.038
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0837, wR ₂ = 0.2565
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1494, wR ₂ = 0.3089
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	1.58/-1.39

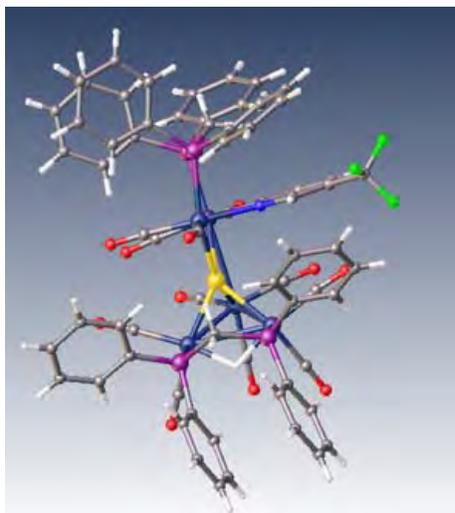


Tabla A2: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 3b.

Fórmula empírica	$C_{67}H_{48}NO_{11}P_4SRu_5F_3$
Peso molecular	1761.35
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda	$a = 13.1383(10) \text{ \AA}$
	$b = 20.6808(17) \text{ \AA} \quad \beta = 91.395(2)$
	$c = 23.9148(18) \text{ \AA}$
Volumen [\AA^3]	6496.0(9)
Z	4
Densidad calculada ρ [Mg/m^3]	1.801
Coefficiente de Absorción μ [mm^{-1}]	1.336
F (000)	3744.0
Difractómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Intervalo de índice	$-14 \leq h \leq 15, -25 \leq k \leq 26, -28 \leq l \leq 29$
Rango 2θ para los datos colectados [$^\circ$]	4.96 to 53.716
Reflexiones colectadas	128800
Reflexiones independientes o únicas	11124 [$R_{\text{int}} = 0.0611, R_{\text{sigma}} = 0.0347$]
Datos / restricciones / parámetros	11124/0/833
GOOF en F^2	1.065
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0327, wR_2 = 0.0666$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0553, wR_2 = 0.0770$
Dif. más larga Pico/hueco/ $e\text{ \AA}^{-3}$	1.07/-0.67

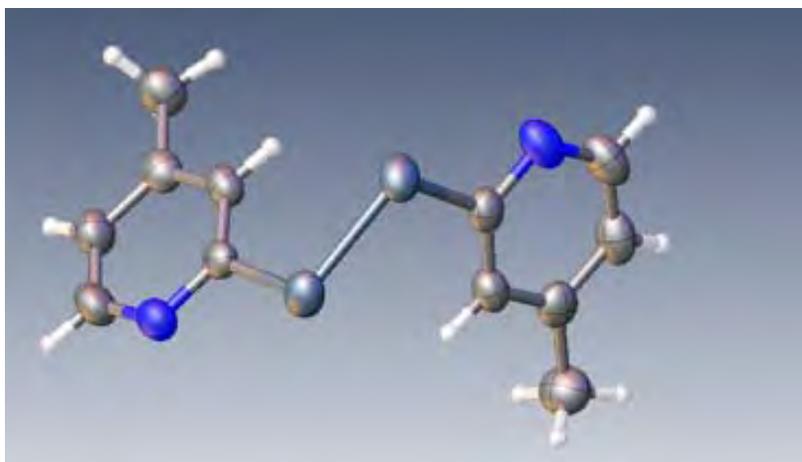


Tabla A3: Datos cristalográficos y de colección del compuesto DL4.

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ Se ₂
Peso molecular	342.16
Tamaño del cristal	0.5 × 0.45 × 0.06 mm ³
Color y forma del cristal	Prisma amarillo opaco
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
Dimensiones de la celda	a = 10.5445(3) Å
	b = 13.2357(3) Å β = 94.3690(10)
	c = 9.2035(3) Å
Volumen [Å ³]	7049.7(4)
Z	4
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	1.774
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	5.748
F (000)	664.0
Difractrómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	298.15
Intervalo de índice	-14 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -10 ≤ l ≤ 12
Rango 2θ para los datos colectados [°]	4.948 to 57.398
Reflexiones colectadas	24345
Reflexiones independientes o únicas	3299 [R _{int} = 0.1012, R _{sigma} = 0.0660]
Datos / restricciones / parámetros	3299/0/147
GOOF en F ²	1.009
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0429, wR ₂ = 0.0845
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0942, wR ₂ = 0.1011
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	0.51/-0.91

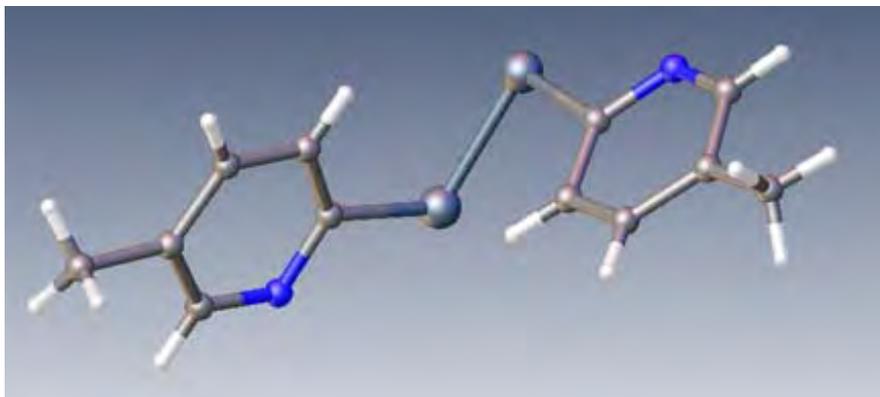


Tabla A4: Datos cristalográficos y de colección del compuesto DL5.

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ Se ₂
Peso molecular	342.16
Color y forma del cristal	Prisma amarillo opaco
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensiones de la celda	a.= 6.6580(5)Å
	b = 6.1940(4) Å β = 92.996(8)
	c = 31.395(3) Å
Volumen [Å ³]	1292.95(19)
Z	5
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	1.600
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	4.548
F (000)	625.0
Difratrómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	293
Intervalo de índice	-7 ≤ h ≤ 8, -5 ≤ k ≤ 7, -39 ≤ l ≤ 37
Rango 2θ para los datos colectados [°]	11.29 to 155.492
Reflexiones colectadas	5799
Reflexiones independientes o únicas	2721 [R _{int} = 0.0260, R _{sigma} = 0.0289]
Datos / restricciones / parámetros	2721/0/147
GOOF en F ²	1.182
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0541, wR ₂ = 0.1539
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0650, wR ₂ = 0.1617
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	0.37/-0.35

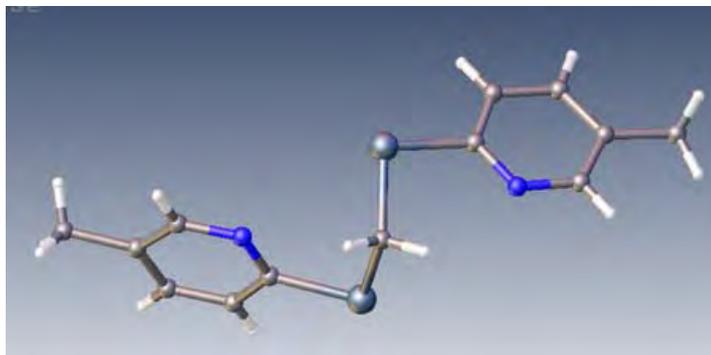


Tabla A5: Datos cristalográficos y de colección del compuesto DML5.

Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ Se ₂
Peso molecular	355.17
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensiones de la celda	a.= 15.611(2)Å
	b = 11.0462(16)Å β = 92.164(4)
	c = 8.2014(10)Å
Volumen [Å ³]	1413.3(3)
Z	4
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	1.669
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	5.212
F (000)	692.0
Difratrómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	298.15
Intervalo de índice	-20 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 10
Rango 2θ para los datos colectados [°]	4.518 to 59.146
Reflexiones colectadas	29956
Reflexiones independientes o únicas	3962 [R _{int} = 0.0840, R _{sigma} = 0.0633
Datos / restricciones / parámetros	3962/0/156
GOOF en F ²	0.917
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.1236
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1276, wR ₂ = 0.1645
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	0.76/-0.48

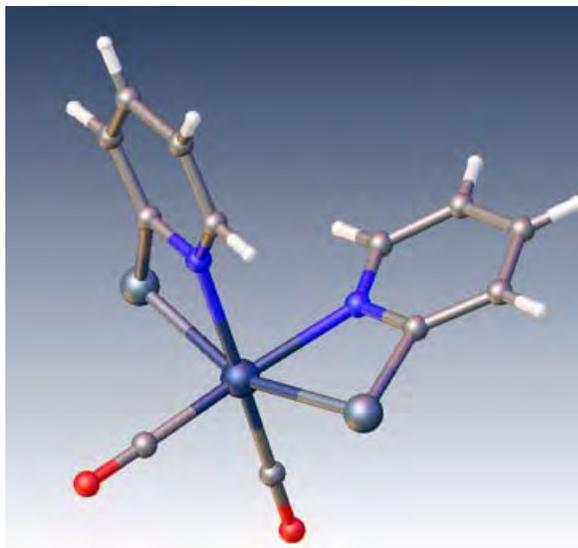


Tabla A6: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 7.

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₂ Se ₂ Ru
Peso molecular	471.19
Color y forma del cristal	Prisma naranja
Sistema cristalino	hexagonal
Grupo espacial	P6 ₅ 22
Dimensiones de la celda	a. = 13.83230(10) Å
	b = 13.83230(10) Å
	c = 15.5737(3)
Volumen [Å ³]	2580.54(6)
Z	8
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	2.426
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	16.287
F (000)	1776.0
Difractómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	293(2)
Intervalo de índice	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 19
Rango 2θ para los datos colectados [°]	7.38 to 155.254
Reflexiones colectadas	54138
Reflexiones independientes o únicas	1847 [R _{int} = 0.0635, R _{sigma} = 0.0122]
Datos / restricciones / parámetros	1847/0/87
GOOF en F ²	1.288
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1347
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0426, wR ₂ = 0.1358
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	0.91/-1.10
Flack parameter	-0.019(4)

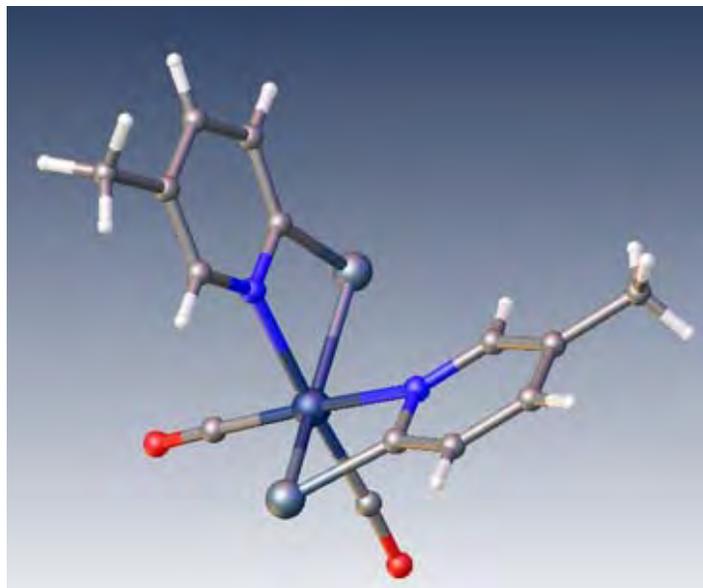


Tabla A7: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 7'.

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ Se ₂ RuO ₂
Peso molecular	499.25
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	ortorrombico
Grupo espacial	<i>pbcn</i>
Dimensiones de la celda	a. = 16.0708(16) Å
	b = 8.4338(8)
	c = 11.7914(12) Å
Volumen [Å ³]	1598.2(3)
Z	4
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	2.075
Coeficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	5.539
F (000)	952.0
Difractómetro	Xcalibur, Atlas, Gemini
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	299.25
Intervalo de índice	-20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14
Rango 2θ para los datos colectados [°]	5.07 to 53.584
Reflexiones colectadas	27030
Reflexiones independientes o únicas	1462 [R _{int} = 0.0412, R _{sigma} = 0.0178]
Datos / restricciones / parámetros	1462/0/97
GOOF en F ²	1.157
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0296, wR ₂ = 0.0802
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0391, wR ₂ = 0.0867
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	0.68/-0.71

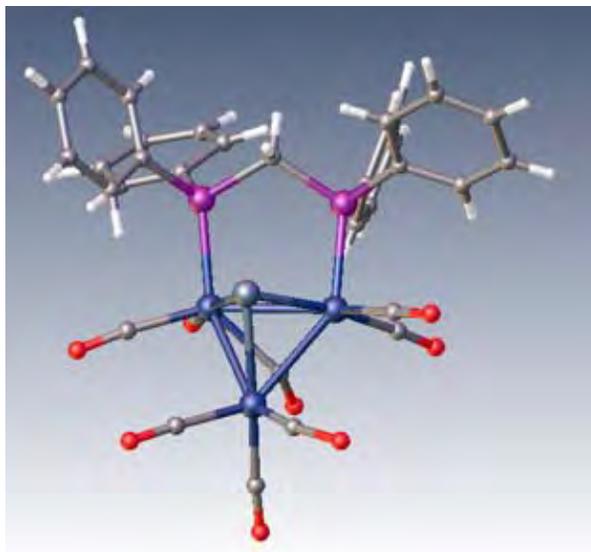


Tabla A8: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 14a.

Fórmula empírica	C ₃₃ H ₂₂ O ₈ P ₂ SeRu ₃
Peso molecular	990.61
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	<i>p</i> -1
Dimensiones de la celda	a.= 9.32(4)Å α = 96.63(12)
	b = 10.15(3)Å β = 103.2(3)
	c = 19.06(7)Å γ = 94.70(18)
Volumen [Å ³]	1733(12)
Z	2
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	1.899
Coeficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	2.482
F (000)	960.0
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	146.0
Intervalo de índice	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25
Rango 2θ para los datos colectados [°]	4.352 to 58.454
Reflexiones colectadas	103857
Reflexiones independientes o únicas	8628 [R _{int} = 0.1871, R _{sigma} = 0.0953]
Datos / restricciones / parámetros	8628/0/425
GOOF en F ²	1.019
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.1943, wR ₂ = 0.5036
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.2370, wR ₂ = 0.5229
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	7.08/-3.62

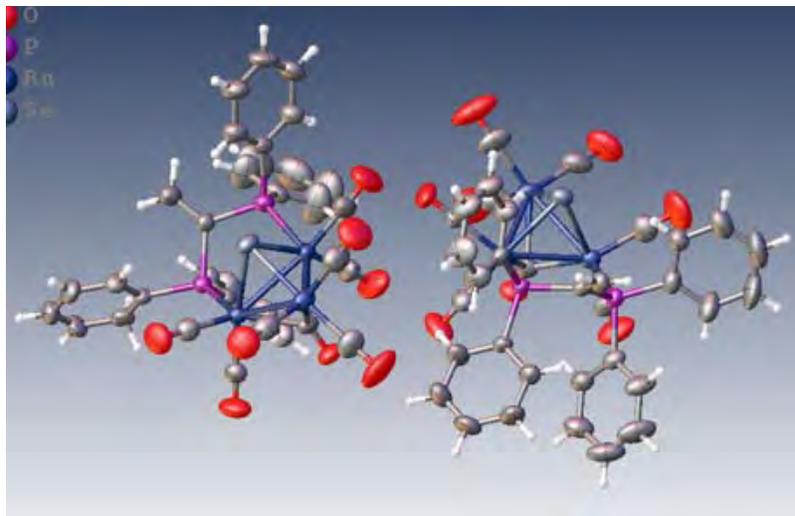
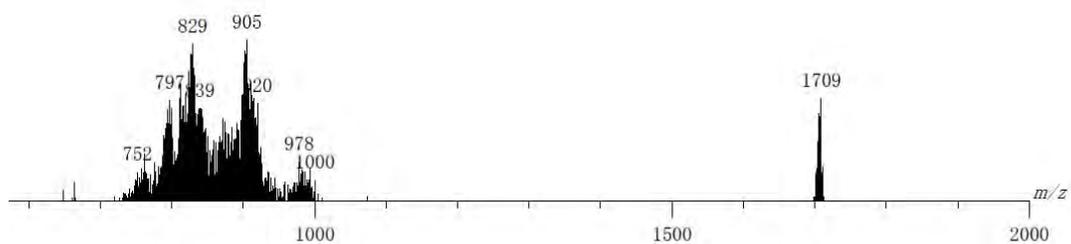
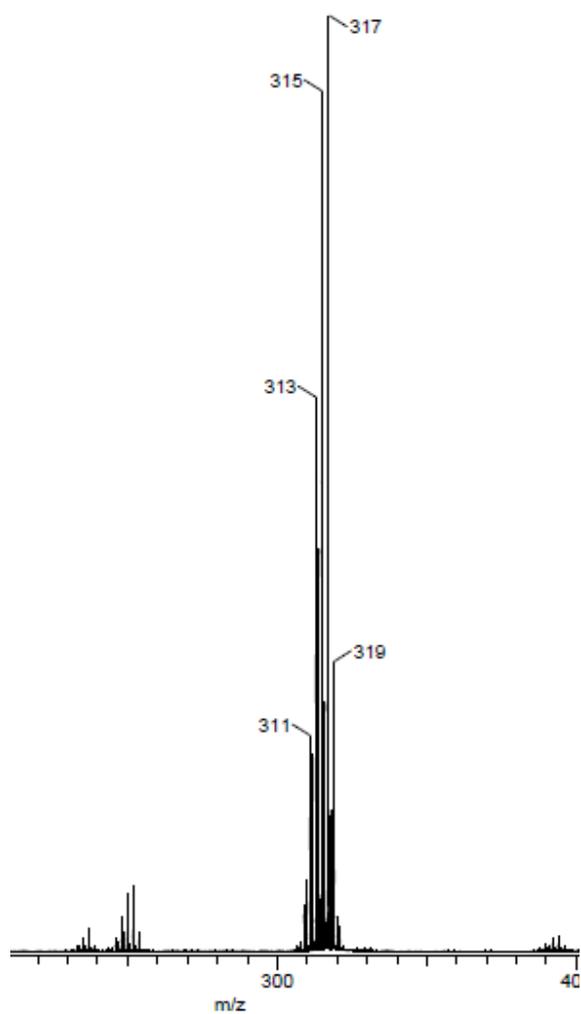


Tabla A9: Datos cristalográficos y de colección del compuesto 14b.

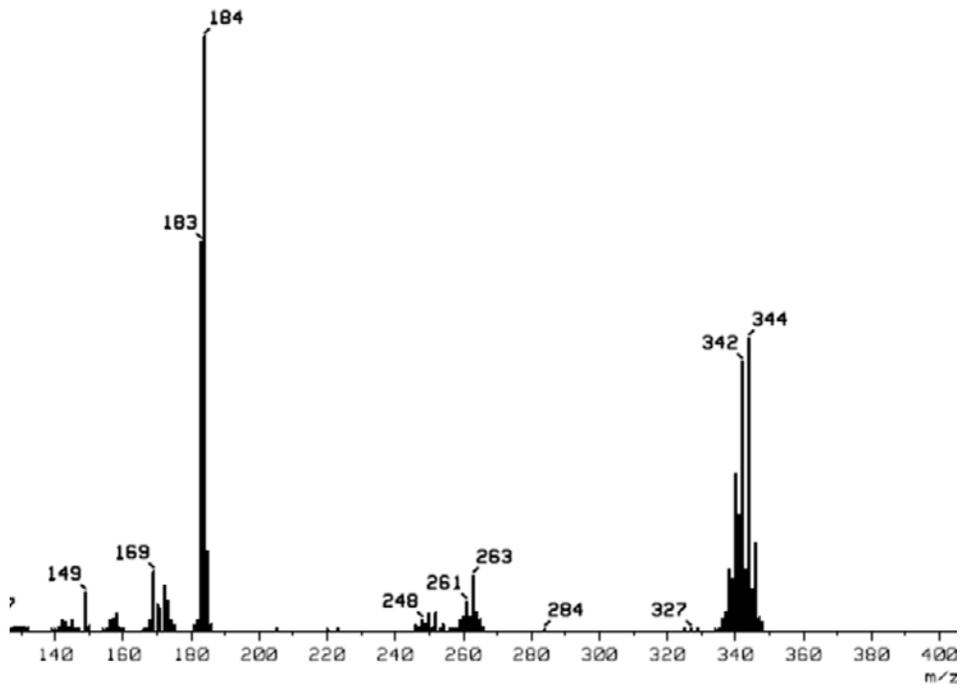
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₂₂ O ₇ P ₂ Se ₂ Ru ₃
Peso molecular	1053.57
Color y forma del cristal	Prisma amarillo
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
Dimensiones de la celda	a. = 13.271(3) Å
	b = 13.976(3) Å β = 94.260(6)
	c = 38.453(8) Å
Volumen [Å ³]	7112(3)
Z	8
Densidad calculada ρ [Mg/m ³]	1.968
Coefficiente de Absorción μ [mm ⁻¹]	3.440
F (000)	4048.0
Radiación y longitud de onda	MoKα (λ = 0.71073)
Temperatura [K]	298.15
Intervalo de índice	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -47 ≤ l ≤ 47
Rango 2θ para los datos colectados [°]	4.238 to 52.044
Reflexiones colectadas	122829
Reflexiones independientes o únicas	14011 [R _{int} = 0.1223, R _{sigma} = 0.0818]
Datos / restricciones / parámetros	14011/0/878
GOOF en F ²	1.002
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.0590
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1058, wR ₂ = 0.0707
Dif. más larga Pico/hueco/ eÅ ⁻³	0.53/-0.59



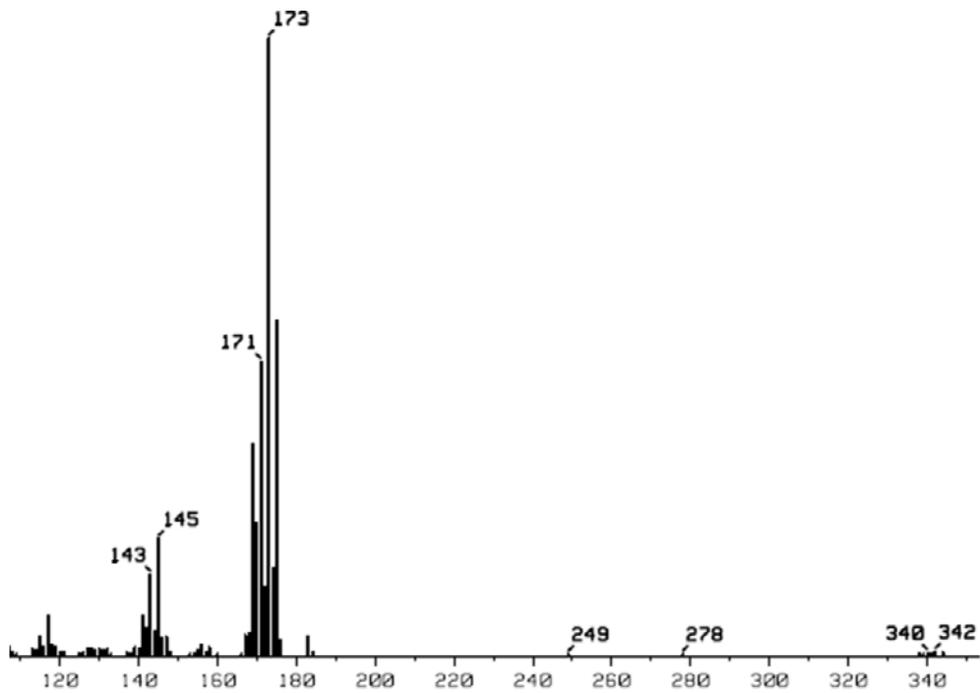
Espectro de masas del compuesto 3a.



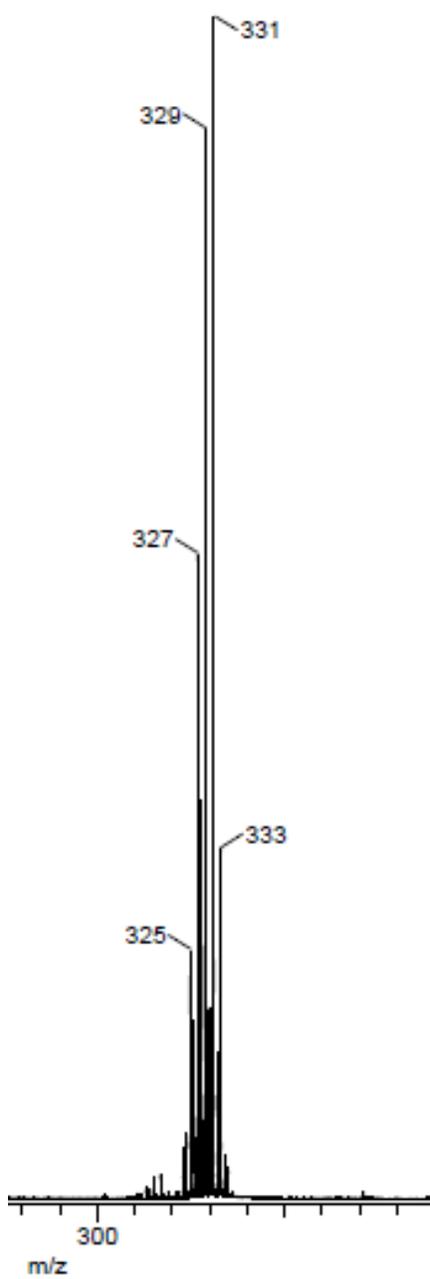
Espectro de masas del compuesto DL3.



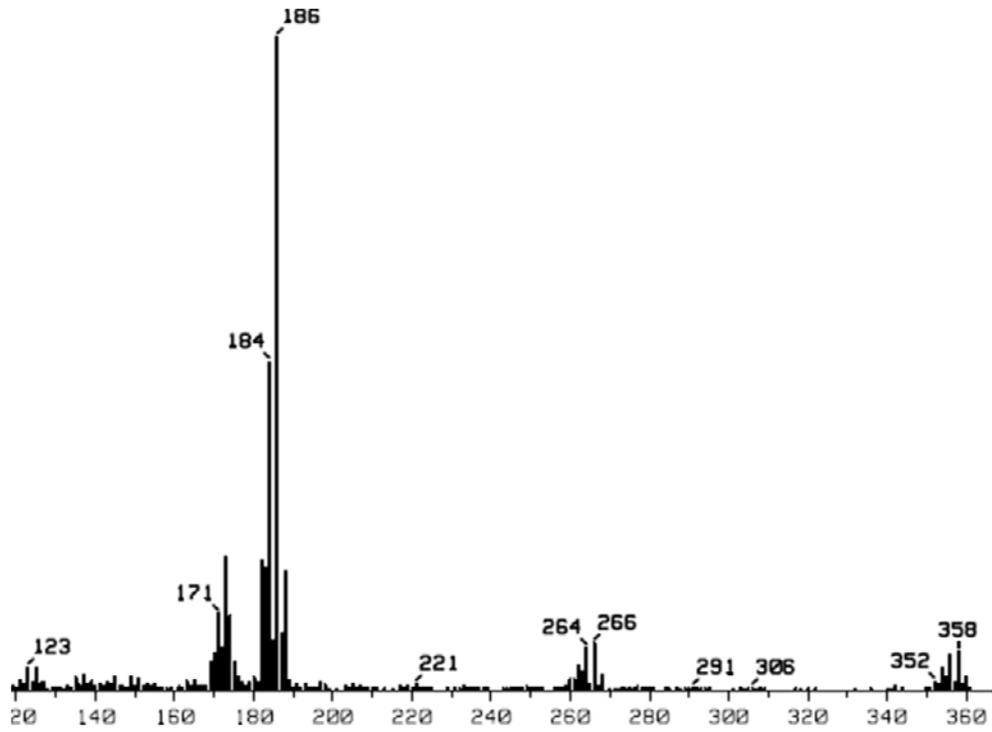
Espectro de masas del compuesto DL4.



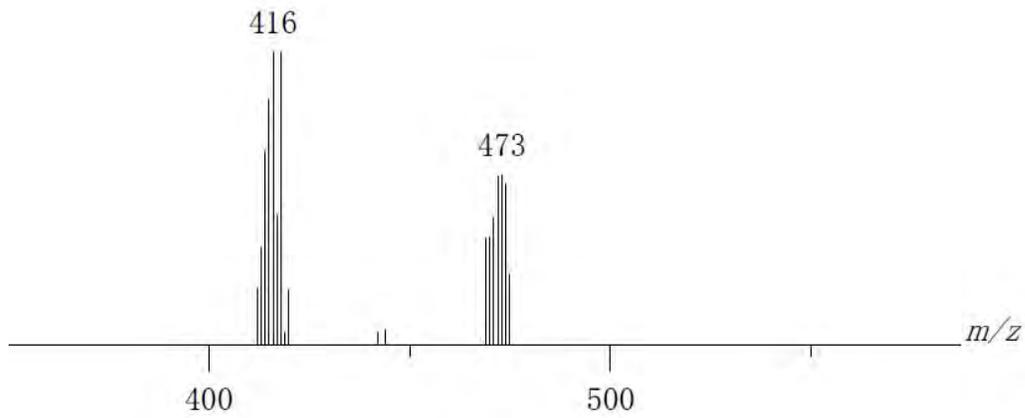
Espectro de masas del compuesto DL5.



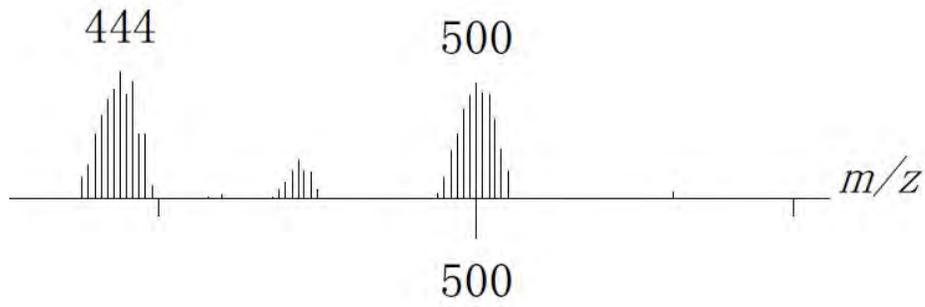
Espectro de masas del compuesto DML3.



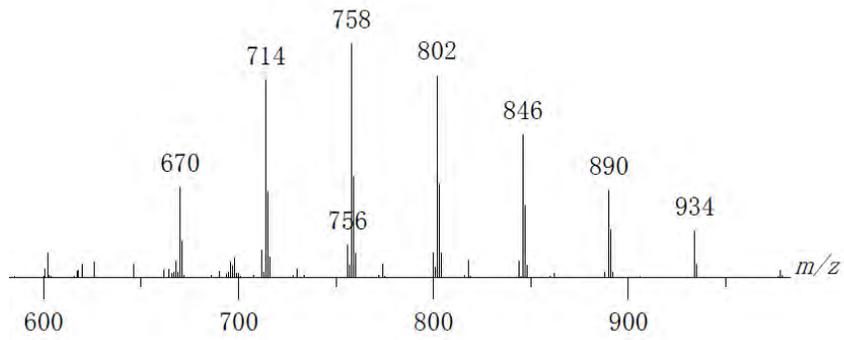
Espectro de masas del compuesto DML5.



Espectro de masas del compuesto 7.



Espectro de masas del compuesto 7'.



Espectro de masas del compuesto 13.