

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



***“Síntesis y Caracterización de los Derivados de
Difenilalilfosfina de los Agregados Metálicos $[Ru_3(CO)_{12}]$ y
 $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ ”***

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Sacha Alejandra Oropeza
Reyes, para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, Diciembre de 2009

Yo Profesor. Dr. Rubén Machado, Investigador del Laboratorio de Metales en Transición del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC).

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Síntesis y Caracterización de los Derivados de Difenilalilfosfina de los Agregados Metálicos $[Ru_3(CO)_{12}]$ y $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ ”

Que presenta la Br. Sacha Alejandra Oropeza Reyes, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Metales en Transición del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC), bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Diciembre de 2009

Dr. Rubén Machado

(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: *“Síntesis y Caracterización de los Derivados de Difenilalilfosfina de los Agregados Metálicos $[Ru_3(CO)_{12}]$ y $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ ”*. Presentado por la Br. Sacha Alejandra Oropeza Reyes, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Rubén Machado

(Director)

Dra. Mary Lorena Araujo

(Jurado)

Dr. Alexander Briceño

(Jurado)

*Este trabajo va dedicado con todo mi cariño
a todos mis familiares y amigos,
pero en especial a mi gran tutora ,
Dra. Lindora de O´rnelas,
que donde quiera que este
me ayudo con su apoyo,
cariño, confianza y sabiduría
a culminar uno de mis grandes sueños
Muchas Gracias profe, siempre la recordaremos.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar gracias a ese ser especial mi Dios querido, por darme la vida y permitirme compartir y conocer el amor de los míos y los sueños que me han brindado. Gracias por ser siempre mi guía.

Gracias a mis padres Sara Reyes y Eduardo Oropeza y a mi hermanito Juan Carlos Oropeza Reyes, por su amor incondicional, esfuerzo y apoyo. Por estar ahí siempre los necesito, por ser mis grandes amigos y porque gracias a ellos soy la persona que soy y he podido realizar uno mas de mis sueños. Los quiero muchísimo, son lo más importante en mi vida.

Un agradecimiento a esa persona especial, Rubén Antonio Vielma Albarrán, por ser más que mi compañero, mi amigo y mi novio, por acompañarme en todo este tiempo de carrera y por mostrarme su apoyo incondicional, por comprenderme y brindarme todo su cariño . Siempre serás especial para mí, Te quiero mucho.

Gracias a toda mi familia, a mi abuelita Carlota y a todos mis tíos, tías y primos que siempre han confiado en mí y por tener siempre los mejores deseos para mi. Gracias por todo, los adoro.

Gracias a la Universidad Central de Venezuela, a la casa que vence las sombras, la magna casa de estudios, por abrirme las puertas al mundo del conocimiento y del saber, y por hacerme parte de la grandiosa comunidad ucevista.

A mi tutor el Dr. Rubén Machado, gracias por enseñarme y compartir su gran sabiduría, su confianza, sus consejos, y por su trato siempre especial. Gracias por darme la oportunidad de trabajar a su lado; de corazón es una excelente persona.

A Jennifer Rojas Trejo, mi Jenni gracias por todo, por acompañarme a lo largo de esta carrera, por tu amistad incondicional y por estar siempre ahí aconsejándome y apoyándome en todo lo que puedes. Te quiero mucho.

Agradezco a la Dra. Maria Cristina Goite y a Lic. Yomaira Otero por su valiosa asesoría, por todos los conocimientos que compartieron conmigo y por su valioso tiempo dedicado a esta Tesis. De verdad que gracias muchachas.

A Yokoy León y a Deisy Peña, de verdad que muchísimas gracias, por toda la ayuda brindada, por la disposición y por todo el apoyo que me dieron. Son muy bonitas personas los aprecio mucho.

Agradezco a mis mejores amigas Sayairet Mena, Daniela Jiménez y a mi prima Leidy Gavidia, por todo su apoyo y comprensión, por todo el cariño y por estar siempre ahí, en las buenas y en las malas brindándome sus mejores consejos, por todas las cosas vividas. Las adoro.

Agradezco a mis amigos de la universidad Andreina Ron, Carlos Luís Gonzáles, Luís Castillo, Aracelis Pamphile, Daniel Manaure, Lic. Seila Rodríguez, Karina Benavides, Alvaro Peña, Xavier Matute, Angie Briceño, Manuel Matos, Lic. Alexandra García, Rafael Cardozo, Maribel Hernández, Virginia Lorenzo, Rohany Flores, Gabriela Díaz, Víctor Fernández, Alejandra Granadillo, Natascha Egurrola, Dayezka Hernández, Grenner García, César Muñoz. Por su apoyo a lo largo de toda esta trayectoria y por todos los momentos compartidos, alegrías y tristezas que forman parte de nuestro crecimiento personal. Les agradezco a todas esas personas que de alguna manera hicieron posible la terminación de este trabajo de tesis y que no las mencione, gracias a todos.

A mis suegros Rubén Vielma y Arminda Albarrán, les agradezco por estar siempre pendientes de mi y por toda su confianza, apoyo y cariño. Los quiero mucho.

Gracias a mis niñas Andrea, Valeria, Gabrielita y Danielita por ser esa nueva esperanza de vida que nos llena a todos de alegría. Las quiero muchísimo.

A mis comadres Irania de Lugo y Gabriela de Lugo, y a mis amigos David, Luís Jesús, Douglas, Jairo, Nayarit, Carina, Manuel, gracias a todos por estar siempre pendientes de mi, por su apoyo y por compartir mis sueños cumplidos.

A todos mis profesores que de alguna manera forman parte de lo que ahora soy. En especial a esos profesores que dejan una huella por su invaluable sabiduría, por su confianza y apoyo como la Prof. Lupe Márquez, el Prof. Héctor Franco y la Prof. Mary Lorena Araujo.

Gracias al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), que me dio la confianza y el apoyo para hacer realidad este proyecto.

A mi jurado el Dr. Arce y Dra. Mary Lorena Araujo, le agradezco por el interés que le dieron a este trabajo y por toda la ayuda brindada.

Al laboratorio de Metales de Transición, a todos los compañeros del Lab. y al Señor Julián gracias por toda la disposición y el apoyo prestado.

Al laboratorio de RMN y al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales (análisis por difracción de Rayos X). En especial a Alberto Fuentes, Liz Cubillán, Teresa González y el Dr. Alexander Briceño, por su disposición continua y desinteresada a ayudarme a culminar con éxito este proyecto, gracias por todo su apoyo.

Al laboratorio de Fisicoquímica orgánica por su disposición en todo momento, en especial al Dr. Edgar Ocando y al Lic. James Posada.

Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT), por el aporte financiero brindado a través del proyecto N° 32380

INDICE DE CONTENIDO

I) RESUMEN.....	1
II) INTRODUCCION.....	2
II.1) Agregados metálicos.....	3
II.2) Agregados metálicos en bajo estado de oxidación.....	8
II.3) Carbonilos Metálicos.....	9
II.4) Agregados carbonílicos metálicos del grupo 7 y 8.....	14
II.5) Fosfinas como ligandos en agregados metálicos.....	17
II.6) Ligandos Polifuncionales.....	22
II.7) ANTECEDENTES.....	29
II.7.2) Síntesis y caracterización de los complejos formados por la interacción de alilfosfinas hemilábiles con agregados metálicos de osmio.....	29
II.8) OBJETIVOS.....	32
II.8.1) Objetivo General.....	32
II.8.2) Objetivos Específicos.....	32
III) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	33
III.1) Generalidades.....	33
III.2) Síntesis de los Agregados Metálicos de partida.....	34
III.2.1) Síntesis del agregado $[H_2Os_3(CO)_{10}]$	34
III.3) Síntesis de los Ligandos Polifuncionales.....	34
III.3.1) Síntesis General de las alilfosfinas $[R_1R_2P(C_3H_5)]$ ($R_1 = Ph$; $R_2 = Ph, C_3H_5$).....	34
III.4) Reacciones de los Agregados Metálicos con los Ligandos Polifuncionales.....	35

III.4.1) Reacción del $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ con alildifenilfosfina.....	35
III.4.2) Reacción del $[Ru_3(CO)_2]$ con alildifenilfosfina.....	35
IV) DISCUSION DE RESULTADOS.....	37
IV.1) Caracterización del ligando Alildifenilfosfina.....	37
IV.2) Caracterización de los nuevos agregados carbonílicos de osmio y rutenio con el ligando alildifenilfosfina.....	40
IV.2.1) Estudio de la reactividad del ligando alildifenilfosfina con el agregado carbonílico $[H_2Os_3(CO)_{10}]$	40
IV.2.2) Estudio de la reactividad del ligando alildifenilfosfina con el agregado carbonílico $[Ru_3(CO)_{12}]$	64
V) CONCLUSIONES.....	73
VI) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	76
VII) ANEXOS.....	79

INDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

Fig.II.1.1. Enlace directo metal-metal.....	3
Fig.II.1.2. Poliedros representativos de las estructuras de los agregados metálicos.....	6
Fig.II.3.1. Retrodonación del enlace M-CO.....	9
Fig.II.3.2. a) Formación del enlace σ C-M. b) Formación del enlace π M-C por retrodonación electrónica.....	10
Fig.II.3.3. Formas de coordinación del carbonilo a los centros metálicos.....	11
Fig.II.3.4. Formas de coordinación tipo fluxional.....	12
Fig.II.3.5. Modos de coordinación menos frecuentes del carbonilo a los centros metálicos.....	13
Fig.II.4.1. Estructura de los carbonilos metálicos del grupo 7 de la tabla periódica.....	14
Fig.II.4.2. Estructura de los carbonilos metálicos de Rutenio y Osmio.....	15
Fig.II.4.3. Mecanismo propuesto de reacción para la sustitución de los grupos carbonilos con óxido de trietilamina.....	16
	16

Fig.II.4.4. Esquema de la síntesis del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$	
Fig.II.5.1. Enlace de retrodonación M-P.....	18
Fig.II.5.2. Angulo cónico de Tolman.....	20
Fig.II.6.1. Ligandos homofuncionales e híbridos.....	22
Fig.II.6.2. Modos de enlace de los ligandos híbridos.....	24
Fig.II.6.3 Ejemplo de hemilabilidad del tipo 1.....	25
Fig.II.6.4. Situaciones de hemilabilidad tipo II.....	25
Fig.II.6.5 Ejemplo de hemilabilidad del tipo 2c.....	26
Fig.II.6.6. Situación de Hemilabilidad Tipo III.....	27
Fig.II.6.7 Ejemplo de hemilabilidad del tipo 3.....	27
Fig.II.6.8 Estructura molecular del $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)(\mu_3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)]$ y $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-PCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4)]$	28
Fig.II.7.1.1 Estructura de los complejos (a) $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5))(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4)]$, (b) $[\text{Os}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{PC}_3\text{H}_5)]$	29
Fig.I.7.1.2 Estructura del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$	30
Fig.I.7.1.3 Estructura del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5))(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^2:\eta^1:$	

P(C ₆ H ₅)(C ₃ H ₅) ₂	31
Fig. IV.1.1 Espectro de RMN ³¹ P de Alildifenilfosfina.....	37
Fig IV.1.2 Espectro de RMN ¹ H de Alildifenilfosfina.....	38
Fig IV.1.3 Espectro de RMN ¹³ C de Alildifenilfosfina.....	39
Esquema IV.2.1.1 Interacción entre [H ₂ Os ₃ (CO) ₁₀] y alildifenilfosfina.....	40
Fig.IV.2.1.1 Espectro de IR de [Os ₃ (CO) ₁₁ {η ¹ -P(C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅) ₂ }] (I).....	41
Fig.IV2.1.2 Espectro de RMN ³¹ P Os ₃ (CO) ₁₁ {η ¹ -P(C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅) ₂ } (I).....	42
Fig.IV2.1.3 Espectro de RMN ¹³ P Os ₃ (CO) ₁₁ {η ¹ -P(C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅) ₂ } (I).....	43
Fig.IV.1.2.4 Estructura propuesta para el complejo [Os ₃ (CO) ₁₁ {η ¹ -P(C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅) ₂ }].....	44
Fig.IV.2.1.4 Estructura de Rayos X Os ₃ (CO) ₁₁ {η ¹ -P(C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅) ₂ } (I).....	45
Fig.IV.2.1.6 Espectro de IR de [Os ₃ (μ-H)(CO) ₉ {μ ₃ -η ³ -P(C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅)(C ₃ H ₈)}] (II)..	46
Fig.IV.2.1.7 Espectro de RMN ³¹ P [Os ₃ (μ-H)(CO) ₉ {μ ₃ -η ³ -P(C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅)(C ₃ H ₈)}] (II).....	46
Fig.IV.2.1.7 Espectro de RMN ¹ H [Os ₃ (μ-H)(CO) ₉ {μ ₃ -η ³ -P(C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅)(C ₃ H ₈)}] (II).....	48

Fig.IV.2.1.8 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}]$ (II).....	50
Fig.IV.2.1.9 Estructura de Rayos X $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}]$ (II).....	51
Fig.IV.2.1.10 Espectro de IR de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III).....	53
Fig.IV.2.1.11 Complejo con coordinación $\sigma;\pi$ $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$	53
Fig.IV.2.1.12 Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)...	54
Fig.IV.2.1.13 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III).....	55
Fig.III.2.1.14 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$	56
Fig.IV.2.1.15 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III).....	56
Fig.IV.2.1.16 Estructura de Rayos X de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)...	57
Fig.IV.2.1.17 Espectro de IR de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (IV).....	58
Fig.IV.2.1.18 Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (IV).....	59

Fig.III.2.1.19 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (IV).....	60
Fig.IV.2.1.20 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (IV).....	62
Fig.III.2.1.21 Estructura de Rayos X $\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\sigma;\text{II-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (IV).....	63
Esquema IV.2.2.1 Interacción entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y alildifenilfosfina.....	64
Fig.IV.2.2.1 Espectro de IR de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (I).....	65
Fig.IV.2.2.2 Espectro de RMN ^{31}P de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\sigma\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (I).....	66
Fig.IV.2.2.3 Espectro de RMN ^1H de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\sigma\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (I).....	67
Fig.III.2.2.4 Estructura propuesta para el complejo de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (I).....	68
Fig.IV.2.2.5 Espectro de IR de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ (II).....	69
Fig.IV.2.2.6 Estructura de rayos X del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^1\text{-PC}_{12}\text{H}_{13})_3]$	69
Fig.IV.2.2.7 Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ (II).....	70

Fig.IV.2.2.8 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ (II).....	71
Fig.IV.2.2.9 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ (II).....	72
Tabla IV.1.1.1.- Datos de RMN del ligando alildifenilfosfina.....	79
Tabla IV.2.1.2.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$ (I).....	80
Tabla IV.2.1.3.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$	80
Tabla IV.2.1.4.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\}_1]$ (II).....	83
Tabla IV.2.1.5.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\}_1]$	83
Tabla IV.2.1.6.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$ (III).....	86
Tabla IV.2.1.7.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$	86
Tabla IV.2.1.8.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_1]$ (IV).....	89
Tabla IV.2.1.9.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_1]$	89

Tabla IV.2.2.1.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (I).....	92
Tabla IV.2.2.2.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ (II).....	93

I) RESUMEN

La química de los agregados metálicos ha despertado un gran interés en los últimos años, debido a que pueden funcionar como catalizadores homogéneos y además ayudan a entender los procesos que ocurren en las superficies metálicas de los catalizadores heterogéneos, puesto que estos complejos contienen enlaces directos metal-metal ^[1].

Por esta razón, este trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización de nuevos agregados metálicos con aplicaciones catalíticas, estudiando la reactividad química de fosfinas terciarias frente a agregados metálicos del grupo 8, específicamente $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Los resultados de este trabajo provienen de la interacción del ligando orgánico alildifenilfosfina con los clusters $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

El ligando alildifenilfosfina reacciona con $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, a la temperatura de reflujo del ciclohexano durante 16 horas, originando los complejos minoritarios $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(I)**, $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_3\text{H}_7)\}]$ **(II)** $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(III)** y en mayor proporción el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(IV)**.

Por otro lado, el ligando alildifenilfosfina reacciona rápidamente con el agregado metálico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ bajo reflujo de ciclohexano durante 40 min, dando lugar a la obtención de dos complejos mayoritarios, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(I)** y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(II)**.

II) INTRODUCCION

Desde hace años, la química de los agregados metálicos ha tenido un creciente desarrollo enmarcado en la búsqueda de nuevos complejos que contengan ligandos carbonilo, hidruro y halógenos. ^[1] Estudios de su reactividad química han ayudado considerablemente al entendimiento de los fenómenos de superficie y de su potencial habilidad como catalizadores, directamente como precursores catalíticos en catálisis homogénea o indirectamente para servir como modelos para procesos de quimisorción en catálisis heterogénea. Por esta razón, se dice que los agregados metálicos pueden minimizar las diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea ayudando a combinar la alta selectividad vista en los sistemas homogéneos, con la alta actividad asociada con los catalizadores heterogéneos. ^[2]

El interés en este tipo de complejos surge, principalmente, de la idea que los centros metálicos adyacentes ofrecen la posibilidad de cooperar en la reactividad, generando nuevos catalizadores más activos y más selectivos ^[3]. A pesar de que se han obtenido buenos resultados, la principal desventaja que presentan los agregados metálicos es la tendencia a la ruptura de los enlaces metal-metal, generando fragmentación o agregación de partículas metálicas ^[4-6].

Para minimizar este inconveniente, diversos estudios han recomendado el uso de fosfinas tridentadas capaces de coordinarse a distintos centros metálicos, pudiendo así mantener la integridad del enlace metal-metal, aún en condiciones severas de reacción ^[3]. Una gran variedad de fosfinas terciarias han sido usadas en química organometálica para estabilizar enlaces M-H, M-C, M-olefina y M-M, que además estabilizan metales en un amplio estado formal de oxidación ^[7].

Las fosfinas terciarias también han mostrado influencia directa sobre sistemas catalíticos por sus propiedades electrónicas y estéricas en procesos como polimerización de olefinas, hidroformilación, hidrogenación, epoxidación y carbonilación [7,8].

Uno de los conceptos más importantes en la química inorgánica es el complejo de coordinación desarrollado por Alfred Werner alrededor de la década de 1900. Werner reconocía la existencia de complejos polinucleares, sin embargo, estos complejos eran considerados simplemente como una conjunción de dos o más complejos mononucleares que compartían algunos átomos ligantes. Las propiedades de estos complejos aun se atribuían a las interacciones metal-ligando y no se tenían en cuenta para nada las interacciones directas metal-metal (M-M).

Luego de varios experimentos no fue sino hasta los principios de la década de 1960 cuando se empezó a pensar en la posible generalidad de estas combinaciones químicas. El descubrimiento del ión $[\text{Re}_3\text{C}_{12}]^{3-}$, fue decisivo ya que condujo a la primera discusión general de la existencia de toda una clase de compuestos de "cúmulos de átomos metálicos" [9].

II.1) Agregados metálicos

Un cúmulo de átomos metálicos o agregados metálicos se puede definir como un grupo de dos o más centros metálicos en los que existen numerosos enlaces directos entre los átomos metálicos [9], tal cual como se observa en la figura I.1.1

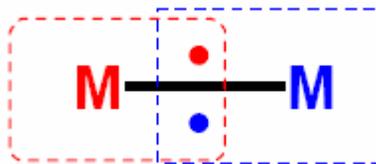


Fig.II.1.1 Enlace directo metal-metal

Los agregados más estables son los que tienen orbitales d, puesto que éstos favorecen el traslape de orbitales de valencia; de esta forma, los metales con estado de oxidación bajo y cargas efectivas pequeñas tienden a dar complejos estables. ^[10]

En estos sistemas, cada metal puede poseer al menos dos enlaces diferentes con otros centros metálicos, de tal manera de formar parte de una estructura cíclica, ya sean poliedros o fragmentos de poliedros. Cada vértice en estas estructuras cíclicas está constituido por un átomo metálico, mientras que los enlaces metal-metal se encuentran representados por las aristas y las caras del poliedro son polígonos de tres o más lados ^[11]. Un agregado metálico también puede ser lineal, siempre que exista un enlace metal-metal, como por ejemplo el dinuclear decacarbonilo de dimanganeso, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

La formación de estructuras poliédricas metálicas está impulsada por dos factores:

- a) Con la creación de polígonos cerrados se logra un número máximo de electrones enlazantes por átomo, el cual es el doble comparado con la cantidad de electrones que posee un complejo dinuclear con enlace M-M simple.

- b) En los polígonos cerrados donde existen enlaces múltiples entre átomos metálicos es posible minimizar la distancia internuclear de tal manera de obtener una máxima deslocalización de los enlaces. Esta distancia es directamente proporcional al número de lados del poliedro metálico formado.

Los poliedros de caras triangulares poseen el número máximo de aristas para un número dado de vértices, lo que representa la máxima cantidad de enlaces metal-metal para un conjunto dado de átomos. Los poliedros con vértices de orden superiores a 5 no se ven favorecidos debido a que representan un número de coordinación superior al esperado para átomos metálicos de bajo estado de oxidación, además de implicar la existencia de ángulos de enlaces poco estables o favorables para la superposición orbital [1]. De aquí se establece entonces, que la estructura de un agregado metálico viene determinada por su nuclearidad y estabilizada por la participación de los orbitales “d” del metal.

Existen dos generalizaciones muy amplias para los enlaces Metal-Metal [9]:

1. La primera indica que es más probable que ocurra la formación de los enlaces M-M cuando los átomos metálicos están en sus estados de oxidación más bajos debido a la naturaleza de los orbitales d. El tamaño de los orbitales d es inversamente proporcional a la carga nuclear efectiva y para estabilizar los agregados metálicos se requiere un traslape efectivo de los orbitales d, una excesiva contracción de los mismo desestabilizara al agregado. Por lo tanto, las cargas grandes, resultantes de altos estados de oxidación son desfavorables, siendo los grupos de compuestos más extensos los cúmulos de carbonilo. Con respecto a los estados de oxidación moderadamente altos (+2 y +3) parecen no extenderse lo suficiente como para obtener una buena superposición. No se ha encontrado enlaces M-M en los estados de oxidación formal +5 o más altos,

debido a que la elevada carga origina una concentración de los orbitales de valencia hasta un grado tal que el traslape con otro conjunto de orbitales de átomos metálicos con una concentración similar, es demasiado pequeño para permitir una formación efectiva de enlace.

2. La segunda generalización establece la tendencia a formar cúmulos de átomos metálicos y a conservarlos predominará en aquellos metales con muy altas energías de atomización, y por consiguiente, muy altos puntos de fusión y ebullición. Así los metales mas refractarios (Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir y Pt) muestra la máxima tendencia a formar cúmulos metálicos.

Las conformaciones estructurales más comunes para las moléculas polinucleares corresponden así a poliedros de caras triangulares principalmente donde sus ángulos y distancias de enlaces estabilizan a la molécula. Estas estructuras se pueden observar en la Fig.I.1.2

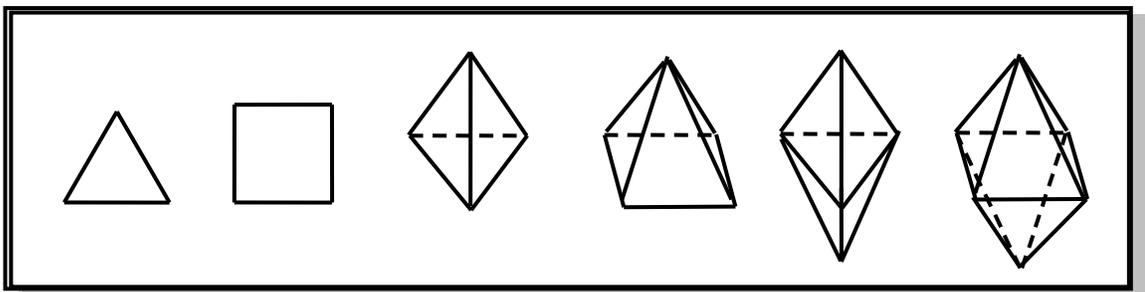


Fig II.1.2. Poliedros representativos de las estructuras de los agregados metálicos.

Los principios que gobiernan el enlace y la geometría molecular de estos agregados son los mismos que rigen el enlace metal – ligando de un ión metálico del bloque “d”. Un ión metálico posee nueve orbitales de valencia, a saber, 1 orbital ns , 3 orbitales np , y 5 orbitales $(n-1)d$, los cuales pueden ser usados para formar los distintos

enlaces. En el caso particular de los agregados metálicos, estos nueve orbitales son usados en la formación de los enlaces metal – metal, metal – ligando y para colocar pares de electrones libres.

Cabe destacar que la estequiometría de muchos complejos, se pueden predecir mediante la aplicación del formalismo de los gases nobles o la regla de los 18 electrones. Este formalismo es muy útil para el diseño de nuevos compuestos metálicos ya que se basa en la tendencia de los átomos de metales de transición de usar todos los orbitales de valencia para formar enlaces, y de esa manera rodearse de los electrones necesarios para alcanzar la configuración del gas noble que le sigue. Así, cuando el metal alcanza una configuración en la capa externa de $ns^2(n-1)d^{10}np^6$, hay 18 electrones en los orbitales de valencia, lo que da lugar a una configuración electrónica de capa cerrada y estable.

Esta regla también nos habla sobre la reactividad y del tipo de reacción que un determinado compuesto puede sufrir, pero solo es aplicable a agregados de baja nuclearidad con menos de 5 átomos metálicos y bajo las siguientes condiciones ^[1]:

- a) Las aristas del poliedro están conformadas por el enlace metal-metal.
- b) Los enlaces metal-metal son del tipo 2 centros-2 electrones.
- c) Los ligandos se comportan como bases Lewis, aportando electrones sin modificar la estructura electrónica del poliedro metálico.

Gracias a la estabilidad que aportan las configuraciones de capa llena y capa semillena de los orbitales s y d, los átomos metálicos poseen la tendencia de rodearse

de ligandos para simular esta situación. Así los átomos metálicos del grupo 3 al 7 suelen asociarse con ligandos dadores σ - dadores π , mientras que los metales del grupo 8 al 12 con ligandos dadores σ - aceptores π [7].

Esta regla es seguida por la mayoría de los agregados carbonílicos de los grupos del cromo, manganeso, hierro y cobalto. El grupo del níquel y cobre pueden dejar vacantes uno o dos orbitales p debido a que están menos accesibles en energía. Existen algunas especies que requieren de formulaciones iónicas para que todos sus átomos alcancen la configuración de 18 electrones, así como también son conocidos diversos ejemplos de compuestos mononucleares y polinucleares que no cumplen esta regla pero aun así son estables. [9]

En la actualidad existen un gran número de compuestos del tipo cúmulo que comprenden carbonilos neutros, sus aniones e hidruros, isocianatos fosfitos y muchas moléculas mixtas del tipo organocarbonilo. Sin embargo, los cúmulos metálicos se pueden agrupar en dos clases: tipo "halogenuro inferior" y tipo "carbonilo". En la primera clase se encuentran aquellos con estados de oxidación formal altos, de +2 a +3, mientras que la segunda clase comprende aquellos metales de transición que tienen estados de oxidación formal bajos, de -1 a +1. Los metales de transición que están en el lado izquierdo de la tabla periódica (metales de transición del principio de la segunda y tercera fila) en general forman complejos del tipo I, mientras que los del lado derecho (metales de transición tardía) tienden a formar los del tipo II. [12]

II.2) Agregados metálicos en bajo estado de oxidación

En esta categoría se ubican aquellos agregados cuyos centros metálicos presentan un estado de oxidación comprendido desde -1 hasta +1. Para disminuir la

densidad de carga negativa sobre los centros metálicos, éstos prefieren enlazarse a ligandos aceptores π , generalmente moléculas CO y fosfinas, ya que son capaces de atraer densidad electrónica del agregado, despoblando los orbitales moleculares esqueletantes. ^[13] La mayoría de los compuestos organometálicos utilizados tienen estados de oxidación intermedios o bajos. El motivo es que la retrodonación se reduce sensiblemente en los compuestos con alto estado de oxidación ya que hay menos electrones (o no hay) en los orbitales no enlazantes d y la carga positiva presente en el metal es mayor, estabilizando los orbitales d de manera tal que los electrones que ocupen estos niveles estarán estabilizados y serán menos susceptibles de ser cedidos al ligando. ^[14] Estos complejos están formados generalmente por los metales de transición del grupo 7-10.

II.3) Carbonilos Metálicos

El CO es uno de los ligandos más comunes y de mayor importancia en la química organometálica, ya que forma complejos de alta estabilidad con átomos metálicos que se encuentran en estados de oxidación formales positivos bajos, cero o negativos. Esta propiedad es asociada con el hecho de que el ligando tiene orbitales vacíos (π^*) de simetría adecuada para solaparse con los orbitales dx llenos del metal ^[14].

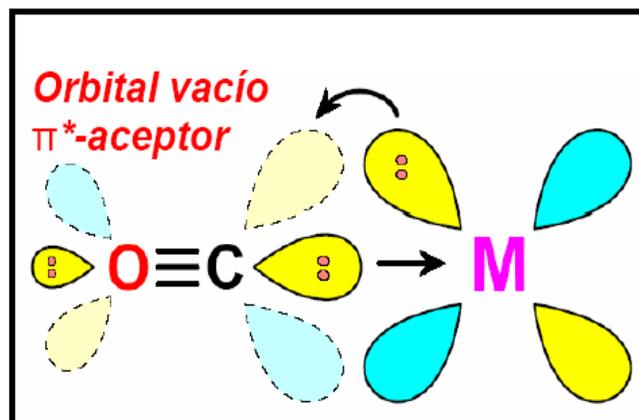


Fig.II.3.1. Retrodonación del enlace M-CO

En la figura II.3.1 se observa como el CO dona al metal densidad electrónica a través del par no enlazante del C y recibe densidad electrónica en su orbital π^* (antienlazante vacío). Este efecto se denomina retrodonación y es una característica especial de los enlaces M-L, donde el L es una molécula insaturada ^[14].

Se puede considerar que los enlaces del CO (y otros ácidos π similares) implican las siguientes contribuciones ^[9]:

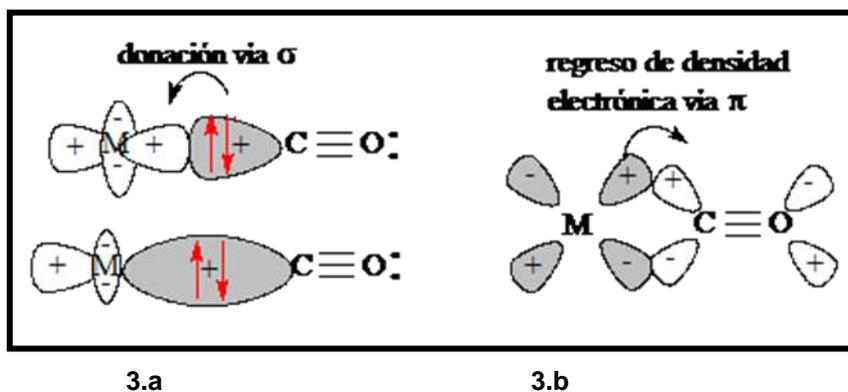


Fig .II.3.2 .a) Formación del enlace σ C-M. b) Formación del enlace π M-C por retrodonación electrónica.

- a) Traslapo de un orbital σ lleno del carbono con un orbital tipo σ en el átomo metálico, tal como se muestra en la Fig. II.3.2.a. El flujo de electrones del carbono al metal ($C \rightarrow M$) conduciría a una acumulación inaceptable de densidad electrónica sobre el ion metálico, cuando este último no posee una carga de +2 o más. El metal tratará de drenar esta carga rechazando los electrones de regreso hasta el ligando, siendo esto posible si el ligando posee orbitales aceptores adecuados.
- b) Un segundo traslapo de un orbital metálico $d\pi$ o $dp\pi$ híbrido con el orbital $p\pi$ vacío del monóxido de carbono, que actúa como un receptor de densidad electrónica, se muestra en la Fig.II.3.2.b.

Este mecanismo de enlace es sinérgico, ya que el desplazamiento de los electrones metálicos hacia los orbitales CO, tratará de hacer a este ligando en su totalidad negativo y aumentar por consiguiente su condición básica por medio del orbital σ del carbono, al mismo tiempo, el desplazamiento de electrones hacia el metal en el enlace σ tiende a hacer positivo al CO, con lo que aumenta la fuerza aceptora de los orbitales π [9].

Debido a su carácter antienlazante, los orbitales π^* del CO tienen una elevada energía, pero pueden estabilizar a los electrones que provienen del metal. Este hecho tiene dos consecuencias de gran importancia [14]:

1. Aumenta la magnitud del desdoblamiento Δ , lo cual explica porque los ligandos π -enlazantes promueven especies de campo fuerte o espín bajo.

2. La retrodonación hace que parte de la densidad electrónica sobre el metal vuelva hacia los ligandos. Esto, consecuentemente, permite que los metales en bajo estado de oxidación o en estado de oxidación (0) formen complejos. Estos metales se encuentran en un estado reducido, es decir, presentan una elevada densidad electrónica, por lo que no pueden aceptar más electrones de los ligandos dadores- σ .

Existen diferentes modos normales de coordinación en los complejos carbonilos metálicos, los cuales se pueden observar en la Fig.II.3.3^[15]:

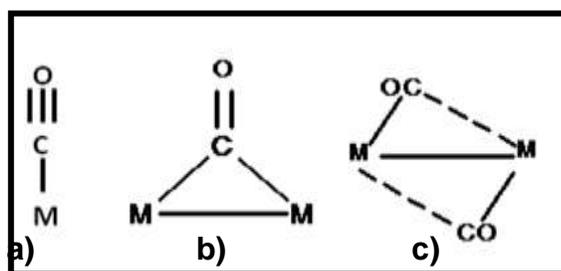


Fig.II.3.3. Formas de coordinación del carbonilo a los centros metálicos

En la Fig II.3.3.a se muestra el grupo carbonilo enlazado en posición terminal al metal, con una frecuencia de vibración entre ν_{CO} 1900 y 2100 cm^{-1} la cual es menor que la frecuencia de vibración CO libre (ν_{CO} 2143 cm^{-1}) producto de la reducción de los órdenes de enlace del CO y consecuentemente del alargamiento del enlace M-C. En este modo de coordinación el ligando aporta dos electrones al metal.

La Fig.II.3.3.b representa la coordinación del grupo carbonilo en forma de puente simétrico, en el cual existen dos enlaces simples M-C y un doble enlace C-O, con una frecuencia de vibración (1700-1850 cm^{-1}). Adicionalmente, el grupo CO dona un electrón a cada uno de los centros metálicos.

La coordinación asimétrica en puente del grupo CO está representada en la Fig.II.3.3.c. En este modo de coordinación las dos distancias M-C son diferentes y los ángulos M-C-O son desiguales. Este modo de coordinación se puede establecer en ambientes químicos muy diversos y por razones estructurales y electrónicas también muy diferentes ^[16]. Adicionalmente un tipo de comportamiento fluxional se muestra a continuación:

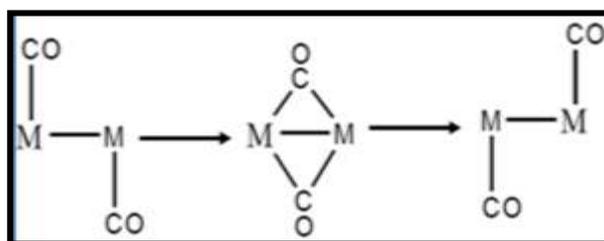


Fig.II.3.4. Formas de coordinación tipo fluxional.

A temperatura ambiente coexisten en equilibrio los complejos mostrados en la Fig.II.3.4, donde uno de ellos posee dos carbonilos puentes y los otros dos terminales. A medida que aumenta la temperatura, las dos formas se interconvierten rápidamente a través de una estructura intermedia en la cual los carbonilos son todos terminales. En este modo de coordinación el ligando aporta 4 electrones al centro metálico ^[15].

Aunque menos frecuentes, hay que tomar en cuenta otras tres variantes del grupo carbonilo formando enlace puente entre los átomos metálicos:

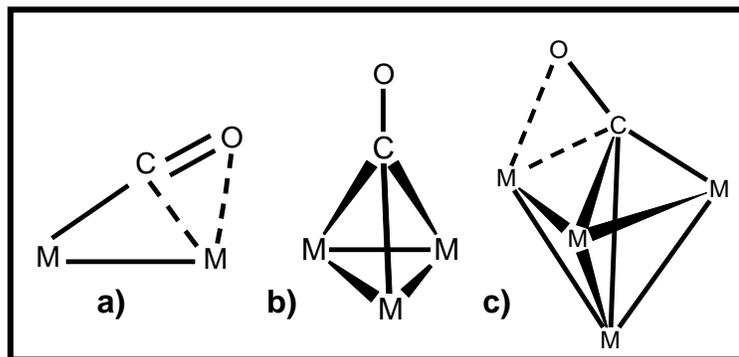


Fig.II.3.5. Modos de coordinación menos frecuentes del grupo carbonilo

Los ligandos carbonílicos dihapto doblemente enlazados de manera terminal a un átomo metálico se muestran en la Fig.II.3.5.a. El ligando CO en este arreglo se encuentra enlazado de manera terminal al átomo metálico, mientras interactúa con otro centro vía π a través del doble enlace carbono-oxígeno. En este modo de coordinación el ligando aporta 4 electrones, dos por parte del carbono enlazado y dos por parte del doble enlace ^[1].

La Fig.II.3.5.b, muestra al grupo carbonilo entre caras faciales. En esta coordinación se puede ver un carbono unido por tres enlaces simples metal-carbono y un enlace simple carbono-oxígeno, este tipo de complejo se describe como $(\mu_3\text{-CO})$, en donde el conteo de electrones cedidos por cada CO es $2/3$ de electrón por metal ^[15]. Esta conformación presenta frecuencias de vibración $(1730\text{-}1500\text{ cm}^{-1})$, mucho menores que las de un grupo carbonilo en puente, y es un ligando dador de dos electrones ^[1].

La Fig.II.3.5.c es una coordinación especial de los grupos carbonilos, la cual se ha encontrado solo en muy pocos compuestos carbonílicos. En este caso, el grupo CO presenta 3 enlaces simples M-C, a la vez interacciona con el cuarto centro metálico

mediante el enlace C-O. Este tipo de complejo se describe como μ_4 -CO y en total este carbonilo es un dador de cuatro electrones ^[15].

II.4) Agregados carbonílicos metálicos del grupo 7 y 8

Los compuestos carbonílicos del grupo 7 de la tabla periódica poseen una fórmula general $[M_2(CO)_{10}]$ (M = Mn, Re) siendo complejos estables que poseen 34 electrones en su capa de valencia, donde cada unidad mononuclear posee solo 17 electrones y debe formar un enlace metal-metal para completar la configuración electrónica de cada átomo metálico. Así, cada centro metálico cumple con la regla de los 18 electrones ^[1]. Estos dinucleares poseen una estructura lineal, donde cada átomo metálico posee 5 grupos carbonilos en posición terminal.

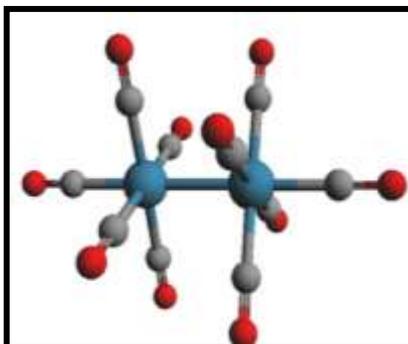


Fig.II.4.1. Estructura de los carbonilos metálicos del grupo 7 de la tabla periódica

El $[Re_2(CO)_{10}]$ es un compuesto muy estable ya que posee como ligando el grupo carbonilo, el cual no es lo suficientemente lábil para la sustitución, por lo que las reacciones con este agregado requieren por lo general condiciones severas de temperaturas elevadas, lo que muchas veces estimula la ruptura del enlace metal-metal ^[17].

Los compuestos carbonílicos del grupo 8 poseen estructuras trinucleares de fórmula $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Fe, Ru, Os$), donde el conteo total da 48 electrones, pudiéndose colocar 16 electrones alrededor de cada metal y con la formación de tres enlaces netos metal – metal que aportan 2 electrones a cada centro. Se completan entonces los 18 electrones por átomo metálico, siendo la estructura triangular la más estable. Los agregados metálicos del grupo 8 presentan diferencias estructurales notables entre los análogos de hierro y rutenio, así como variaciones en la coordinación de los carbonilos a los centros metálicos. El complejo de hierro el triángulo es isósceles con 2 carbonilos en puente en la arista más corta.

Los complejos de rutenio y osmio son un triángulo metálico esencialmente equilátero (Fig.II.4.2). Aquí los ligandos carbonílicos son todos terminales, cuatro de ellos enlazados a cada metal, donde dos están en posición axial y dos ecuatorial. Todos los grupos carbonilos son lineales, aunque los ligandos axiales tienen tendencia a ser curvos debido a las repulsiones de Van Der Waals. ^[18]

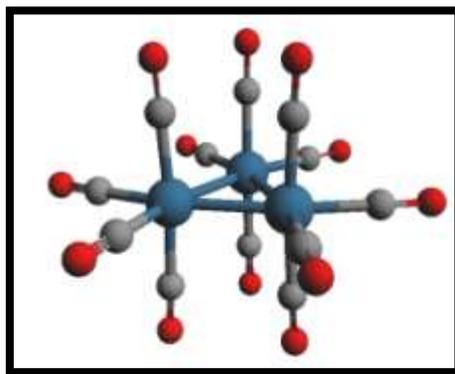


Fig.II.4.2. Estructura de los carbonilos metálicos de Rutenio y Osmio

Debido a la fortaleza del enlace retrodonativo metal-CO, es necesario debilitar el enlace para poder sintetizar derivados de los agregados carbonílicos. Una de las formas más usuales es el uso de los óxidos de trialkilaminas, que permiten llevar a

cabo la sustitución en condiciones suaves de reacción ^[17-19]. Así, el mecanismo de esta reacción (Fig.II.4.3), transcurre por el ataque del oxígeno del óxido de trialquilamina al carbono carbonílico. Una vez que esto ocurre, se produce la ruptura concertada del enlace metal-carbono y oxígeno-nitrógeno. La amina liberada toma el lugar del carbonilo desprendiéndose dióxido de carbono. Como el enlace metal-amina es débil, se puede entonces sustituir por otra molécula coordinante como el acetonitrilo u otro solvente que se encuentre en el medio de reacción.

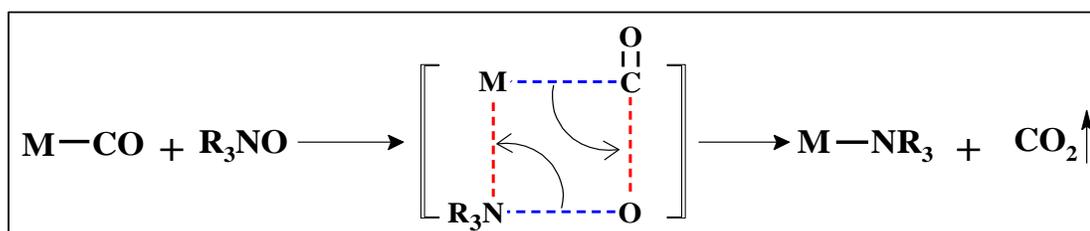


Fig I.4.3. Mecanismo propuesto de reacción para la sustitución de los grupos carbonilos con óxido de trialquilamina.

También es posible la sustitución de uno o varios grupos carbonílicos mediante el tratamiento térmico o fotoquímico en presencia de hidrógeno, olefinas, etc., conllevando a una adición oxidativa del centro metálico ^[20]. Un ejemplo de este tipo de reacción es la hidrogenación de uno de los enlaces metal-metal del complejo dodecacarbonilo de triosmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, obteniéndose como producto al agregado lábil dihidrurodecacarbonilo de triosmio ^[9] $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ (Fig.II.4.4). Este puede ser usado como material de partida para la síntesis de nuevos derivados en condiciones suaves de reacción. En este tipo de reacciones, generalmente el estado de oxidación formal del metal aumenta al igual que su número de coordinación ^[9].

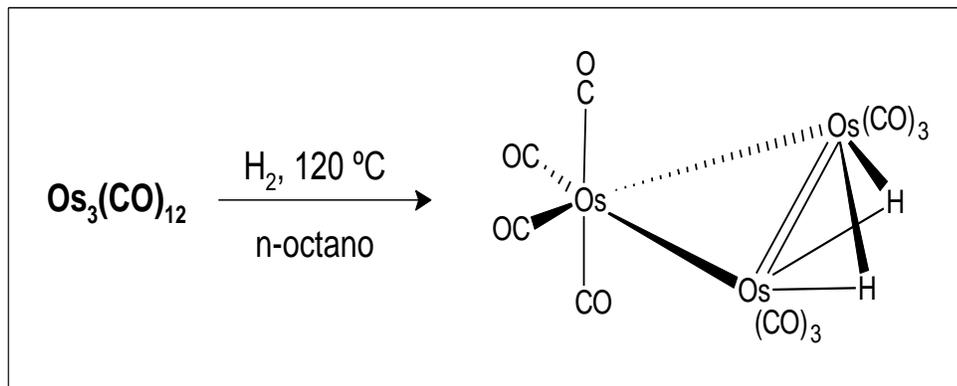


Figura.I.4.4 Esquema de la síntesis del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$.

El agregado metálico $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ difiere de los otros complejos trinucleares de osmio, ya que posee 46 electrones de valencia, de forma que el enlace M-H-M es del tipo tres centros-dos electrones. La unión de estos tres centros puede ser descrita formalmente como si se protonase al enlace metal-metal ^[21]. En este caso los protones comparten el mismo eje intermetálico formándose dos enlaces dativos con la arista más corta. Los átomos de osmio forman un triángulo isósceles, donde en el vértice más distante se ubican dos carbonilos axiales y dos ecuatoriales, mientras que los otros dos centros tienen tres carbonilos coordinados de manera terminal ^[9].

II.5) Fosfinas como ligandos en agregados metálicos

Durante los últimos 20 años el interés en los complejos de fosfinas terciarias como ligandos de los metales de transición ha incrementado exponencialmente, debido a que muchas de ellas son catalizadores homogéneos para procesos tales como: hidrogenación, hidroformilación y polimerización. ^[22] Otras áreas de interés que se han desarrollado serían: hidruros metálicos, ^[23] complejos estables en estados de oxidación inusuales ^[24], alquilos y arilos metálicos y fijación de nitrógeno ^[25].

Las fosfinas terciarias son excelentes agentes coordinantes de iones metálicos y metales de transición en una gran variedad de estados de oxidación y, por tanto, son importantes constituyentes de compuestos activos en catálisis, estudios de relación-estructura enlace y estudios espectroscópicos. [26]

La utilización de fosfinas en catálisis homogénea ofrece la posibilidad de modular, en función de los sustituyentes del átomo de fósforo, la actividad y/o selectividad del complejo metálico en la conversión de los sustratos. Además es posible realizar catálisis asimétrica induciendo quiralidad en los sustituyentes del átomo de fósforo o en el propio átomo de fósforo. En consecuencia, modificando los sustituyentes sobre átomo de fósforo se pueden conseguir grandes cambios en el comportamiento del ligando libre y en sus complejos metálicos. [27]

La relación de los efectos estéricos y electrónicos es de preeminente interés en el diseño de ligandos fosfinas. El concepto ángulo de cono y los efectos electrónicos asociados fueron introducidos por Tolman. [28] Los efectos electrónicos hacen referencia a los cambios en las propiedades moleculares como consecuencia de la transmisión a lo largo del enlace químico. Por otro lado, los efectos estéricos se refieren a los cambios en las propiedades moleculares como resultado de los impedimentos estéricos entre distintas partes de la molécula. Ambos efectos están íntimamente unidos y son difíciles de separar: un cambio en la electronegatividad en los sustituyentes del átomo de fósforo puede afectar a los parámetros geométricos moleculares, y un aumento en los ángulos de enlace puede traducirse en una disminución del carácter "s" del par de electrones libres del átomo de fósforo [29].

Todos estos factores afectan a las características del enlace entre la fosfina y el ión metálico. Aunque los enlaces entre el fósforo y los metales de transición son esencialmente covalentes y de coordinación, las fosfinas se caracterizan por su carácter

dador σ y aceptor π , que le permite ceder un par de electrones al metal (necesariamente en bajo estado de oxidación) mediante una unión covalente σ y además posee orbitales vacíos de simetría y energía adecuadas para aceptar la densidad electrónica del metal formando un tipo de enlace $d\pi-d\pi$ tal como se muestra Fig.II.5.1

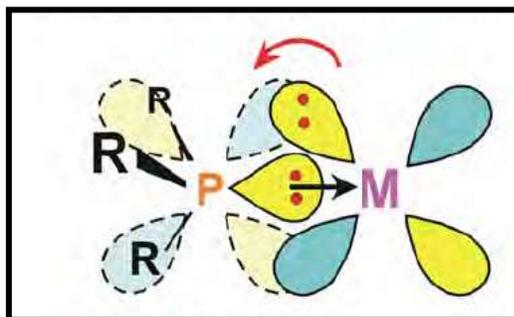


Fig.II.5.1. Enlace de retrodonación M-P

La posibilidad del enlace π con fosfinas, o retrodonación, es muy importante en química organometálica. Aunque tradicionalmente se atribuía a la interacción entre orbitales d llenos del metal de transición con orbitales d vacíos del fósforo, de simetrías y energías adecuada, hoy en día han establecido que los orbitales del átomo de fósforo que realmente participan en este enlace son los orbitales moleculares σ^* apropiados [29]. Las fosfinas son buenos dadores σ , a través del par de electrones libres del átomo del fósforo y son pobres aceptores π , al menos en los que conciernen a las fosfinas más comunes (trialquil y triarilfosfinas). Sin embargo, cabe destacar que con sustituyentes R electroattractores sobre el fósforo, la energía del orbital σ^* (P-R) es más baja, hasta el punto que las fosfinas (PX_3) (R=X: halógeno) son buenos aceptores π . Sustituyentes más electronegativo, (ejemplo PF_3) reducirá bastante el carácter donador σ , de manera que habrá menor transferencia de electrones $P \rightarrow M$ y ayudará a la transferencia $M \rightarrow P$. Por lo tanto el PF_3 y el CO son muy semejantes en su capacidad de enlace π . El poder aceptor π sigue el siguiente orden [29]:



Cualquier cambio en la naturaleza de los sustituyentes de un ligando fosfina puede afectar su comportamiento y al de su derivado del complejo metálico. La medida más conocida del efecto estérico del ligando fosfina es el denominado ángulo de cono (θ), definido por una superficie cónica como se observa en la Fig.II.5.2, suponiendo una longitud de enlace de fósforo a metal de 2,28 Å que envuelva apenas la superficie de Van der Waals de todos los átomos del ligando de todas las orientaciones de rotación con respecto al enlace M-P*.

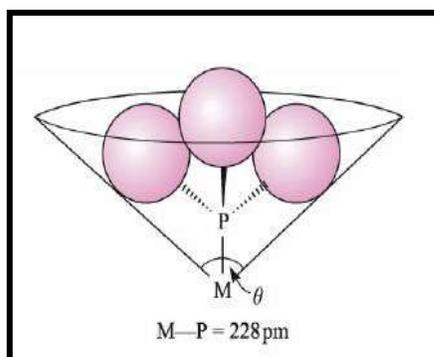


Fig.II.5.2. Ángulo cónico de Tolman

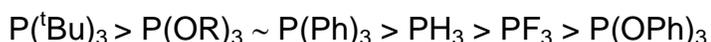
Se podría esperar que compuestos con menores ángulos de cono fueran mejores ligandos, pero como dichos compuestos son bases fuertes, no es siempre fácil distinguir los factores estéricos de los electrónicos. Sin embargo, el aumento del ángulo del cono por medio de grupos voluminosos tiende a: ^[9]

- Formar complejos con números de coordinación más bajos.
- Formar complejos con menor impedimento estérico.

- c) Aumentar las velocidades y equilibrios en las reacciones disociativas de los complejos metálicos.

Por otro lado, la basicidad del ligando fosfina, expresada normalmente como pKa del ácido conjugado (HPR_3^+), es considerada como medida razonable de la habilidad de dicho ligando para donar electrones σ al metal. Tolman confirmó que las trialquilfosfinas son mejores dadores que las triarilfosfinas, además que las fosfinas terciarias, de igual manera, como ligandos son mejores dadores que las fosfinas primarias y secundarias. [29]

En general, los sustituyentes dadores de electrones aumentan la basicidad de las fosfinas y si son muy voluminosos el ángulo cónico (R-P-R) aumenta y con él su carácter "p" del par libre del átomo de fósforo. Para indicar como disminuye la fortaleza del enlace σ entre el metal y el átomo de fósforo se ha establecido la siguiente serie: [29]



Los complejos de metales de transición con fosfinas presentan, en general, geometrías coherentes con la naturaleza y el estado de oxidación del metal, siempre que los factores estéricos lo permitan. Como ejemplo de la importancia de los efectos estéricos que afectan a las propiedades espectroscópicas, estructurales y al comportamiento de los ligandos libres y de sus complejos, a continuación se enumeran una serie de efectos a los que da lugar el aumento de tamaño de los sustituyentes de la fosfina. [29]

- a) Apertura del ángulo alrededor del átomo de fósforo.
- b) Aumento de la basicidad.
- c) Aumento en las longitudes de enlace M-P.
- d) Reducción del carácter s del par libre del átomo del fósforo, con la consiguiente disminución de la constante de acoplamiento $^1J_{PM}$ y del desplazamiento químico del ^{31}P a campo bajo.

Los agregados metálicos y especialmente los carbonílicos tienden a sufrir rupturas del enlace metal-metal; por consiguiente se ha planteado la búsqueda de otros ligandos de manera que, al reaccionar el agregado metálico mantenga su integridad y que además permita la obtención de un posible precursor catalítico con carácter selectivo. ^[30]

Desde hace 25 años se ha venido trabajando con ligandos que aparte de sus propiedades electrónicas y estéricas, posean grupos funcionales químicamente diferentes. Estos ligandos son los llamados ligandos híbridos o polifuncionales. ^[31]

II.6) Ligandos Polifuncionales

Los ligandos polifuncionales o híbridos se definen como ligandos polidentados que contienen en su estructura al menos dos tipos diferentes de grupos funcionales, químicamente capaces de coordinarse a centros metálicos ^[32]. Para que estos ligandos sean potencialmente hemilábiles deben combinar un grupo dador fuerte que se

coordine firmemente al centro metálico; y un grupo dador lábil, que se encuentre débilmente enlazado al centro metálico y que sea fácilmente desplazado con o sin la ayuda de otro grupo funcional. Mientras mayores sean las diferencias entre las propiedades de estos grupos funcionales, mayores serán las diferencias al coordinarse al centro metálico. [32]

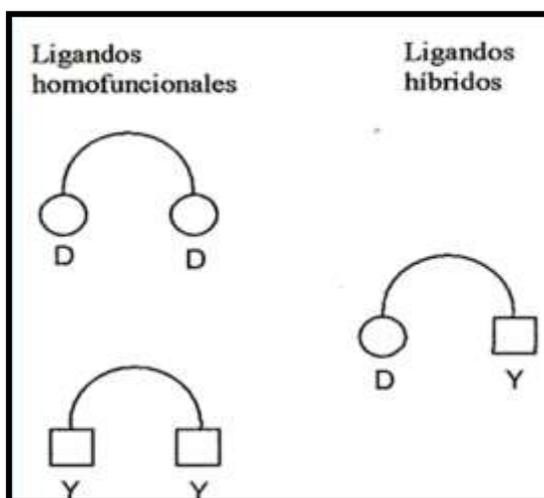


Fig.II.6.1. Ligandos homofuncionales e híbridos

Una de las razones principales para el estudio y diseño de estos ligandos, es que pueden conducir a crear sitios de coordinación vacantes sobre un centro metálico, aplicándose exitosamente en la creación de nuevos sistemas de activación molecular, catálisis homogénea, materiales funcionales o en pequeños sensores moleculares. [33] Asimismo, se ha comprobado que complejos que contienen ligandos polifuncionales han resultado ser catalíticamente activos en reacciones de hidrogenación, carbonilación y descarbonilización, hidroformilación de olefinas y epóxidos, entre otros. [32]

Otra característica importante que debe cumplir un ligando para ser hemilábil es que la reacción de formación y ruptura del quelato formado cuando se coordina los grupos D e Y al centro metálico, sea reversible. Si la formación o ruptura del quelato se

produce de manera irreversible, con o sin ayuda de un reactivo externo, se considera reactividad química pero no hemilabilidad.

Los ligandos híbridos o hemilábiles presentan diferentes modos de coordinación tal y como se observa en la Figura.II.6.2:

- Coordinación monodentada, bien sea por el átomo dador fuerte (●) o el átomo dador lábil (□).
- En forma de quelato, a través de ambos grupos dadores.
- Coordinación en puente, de ambos grupos dadores con o sin la presencia de enlace metal-metal

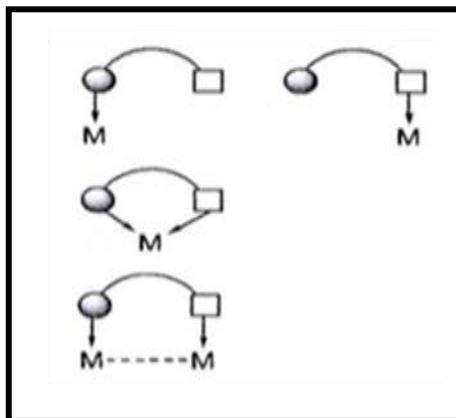


Fig.II.6.2. Modos de enlace de los ligandos híbridos

Tipos de Hemilabilidad:

Existen 3 tipos de hemilabilidad producidas por la ruptura del enlace metal-dador lábil:

Hemilabilidad Tipo I:

Los compuestos de hemilabilidad tipo 1 poseen un centro metálico con un número de coordinación variable, estableciéndose el equilibrio entre el complejo coordinado y el complejo enlazado dentro de la misma molécula ^[32]. En la Fig.II.6.3, se muestran dos ejemplos de este tipo de comportamiento. En el ejemplo (a) el ión Ni(II) alterna los números de coordinación 5 (geometría bipirámide trigonal) y 4 (geometría planocuadrada). En el ejemplo (b) el ión Pt(II) cambia reversiblemente de número de coordinación 6 (geometría octaédrica) a 5 (geometría pirámide de base cuadrada).

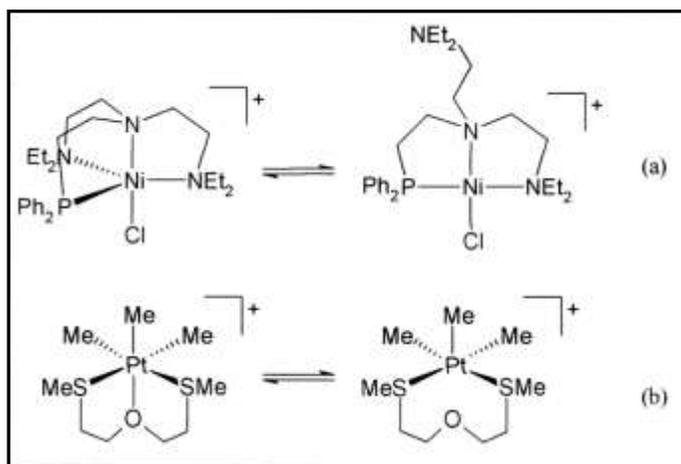


Fig.II.6.3 Ejemplo de hemilabilidad del tipo 1

Hemilabilidad Tipo II:

Estos complejos experimentan competencia intramolecular. En este caso, el metal no posee número de coordinación variable y por lo tanto el equilibrio se establece a través de dos unidades hemilábiles que compiten por un mismo centro metálico como se observa en la Fig.II.6.4. [32]

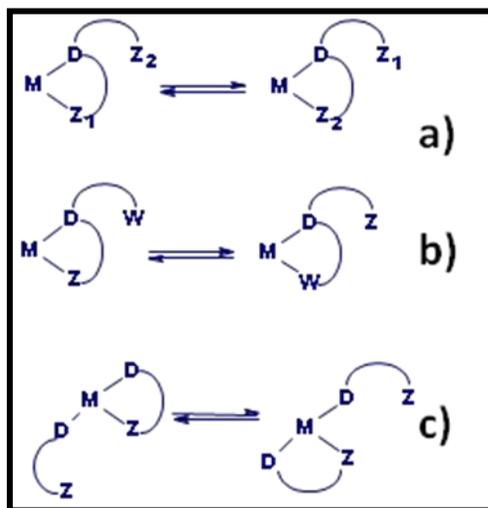


Fig.II.6.4. Situaciones de hemilabilidad tipo II

- Este tipo de hemilabilidad se asocia a un proceso fluxional entre los grupos funcionales de dos cadenas idénticas de un mismo ligando, tal como se muestra en la Fig.II.6.4.a.
- La hemilabilidad del tipo 2b es similar a la 2a, pero los dos grupos funcionales que se coordinan alternativamente al centro metálico son diferentes el uno del otro como se muestra en la Fig.II.6.4.b.
- La Fig.II.6.4.c, muestra el tipo de hemilabilidad que requiere de dos ligandos independientes, pero idénticos, que se alternen en la coordinación al centro metálico a través de sus grupos lábiles.

Un ejemplo de este tipo de hemilabilidad es el que muestra la Fig.II.6.5, en la cual los dos ligandos fosfinas se encuentran coordinados fuertemente al ión Rh(III) a través de los átomos de fósforo, mientras que los oxígenos de los grupos éster de uno y otro ligando se alternan en la coordinación al centro metálico. [32]

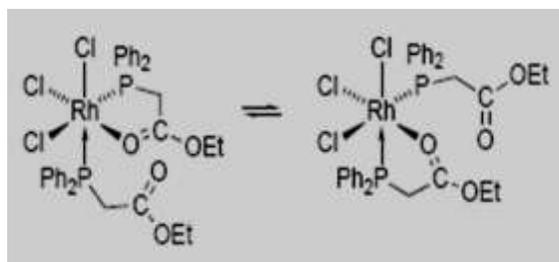


Fig.II.6.5 Ejemplo de hemilabilidad del tipo 2c

Hemilabilidad Tipo III:

En estos complejos interviene una molécula externa que compite con el enlace metal-ligando para la coordinación al centro metálico [Fig.II.6.6]. Este agente externo puede ser un ligando o como cargas que es el caso de reacciones redox. [32]

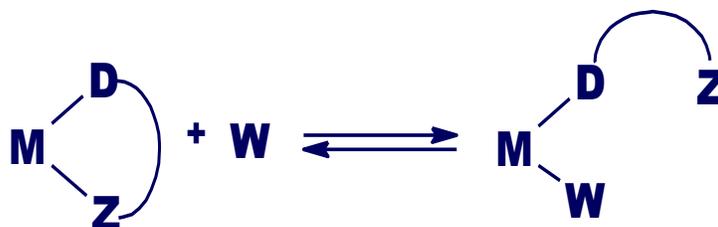


Fig.II.6.6. Situación de Hemilabilidad Tipo III

La Fig.II.6.7 revela que la coordinación de una molécula de monóxido de carbono produce la descoordinación del óxido de fosfina del ión Rh(I). Esta reversibilidad de

moléculas pequeñas como (CO, CO₂, SO₂), puede ser usado como detectores de ellos en fase gas y pueden ser aplicados en sensores moleculares. [32]

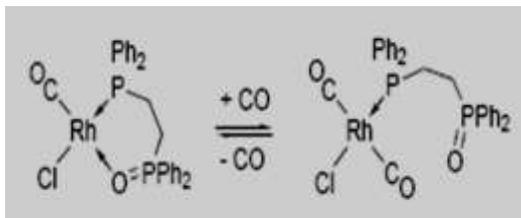


Fig.II.6.7 Ejemplo de hemilabilidad del tipo 3

Adicionalmente, las fosfinas funcionalizadas con grupos alquénlicos han demostrado una rica química de coordinación en agregados metálicos formando puente entre caras o aristas. Por ejemplo, difenilvinilfosfina (Ph₂PCH=CH₂) ha demostrado ser un ligando con propiedades hemilábiles, capaz de coordinarse de modo terminal a través del fósforo o en forma en puente μ_2 y μ_3 a través de una coordinación π del grupo vinilo. [34]

La Fig.II.6.8, muestra la estructura del compuesto [Ru₃(μ -H)(CO)₈(Ph₂PCH=CH₂)(μ_3 -Ph₂PCH=CH₂)], producto de la reacción entre la difenilvinilfosfina con [Ru₃(CO)₁₂]. Cuando se lleva a cabo la termólisis de este complejo en una mezcla tolueno-octano, da lugar a la formación de un complejo dinuclear de rutenio [Ru₂(CO)₆(μ -PPh₂)(μ -PCH=CHC₆H₄)], el cual posee un primer ligando difenilfosfina coordinado en puente a través del átomo de fósforo y un segundo ligando fosfabiciclo enlazado igualmente en puente a través del átomo de fósforo; pasando de un sistema trinuclear octacarbonílico a un sistema dinuclear hexacarbonílico, vía eliminación del hidruro en puente, del grupo vinilo y fenilo y finalmente mediante la pérdida de un átomo de rutenio. [34]

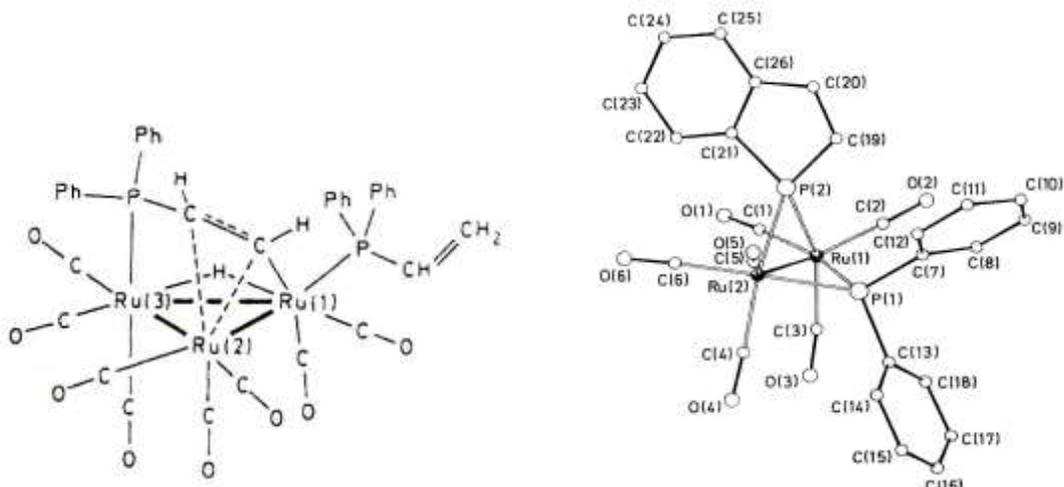


Fig.II.6.8 Estructura molecular del $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)(\mu_3\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)]$ y $[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-PCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4)]$

El uso de estos ligandos hemilábiles representa un aspecto de gran importancia para la química de coordinación y catálisis, debido a que sus propiedades estereoelectrónicas que permite controlar la esfera de coordinación del centro metálico a la cual se unen y sobre una cierta labilidad de al menos uno de los enlaces entre la parte débilmente dadora del ligando y el metal, pueden generar comportamientos dinámicos en solución, permitiendo así enmascarar una posición de coordinación potencialmente disponible para una molécula externa que se desee transformar en el centro metálico. ^[35]

II.7) ANTECEDENTES

II.7.1) Síntesis y caracterización de los complejos formados por la interacción de alilfosfinas hemilábiles con agregados metálicos de osmio

En estudios realizados en nuestro grupo de investigación se evaluó la reactividad de agregados metálicos de Osmio $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ con la difenilalilfosfina $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5)]$ y fenildialilfosfina $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$.^[36]

En la reacción de $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ con $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5)]$ en proporciones equimolares, usando como solvente ciclohexano a la temperatura de reflujo durante 12h, se aislaron dos nuevos compuestos, lo cuales fueron caracterizados e identificados tal como muestra la Fig.II.7.1

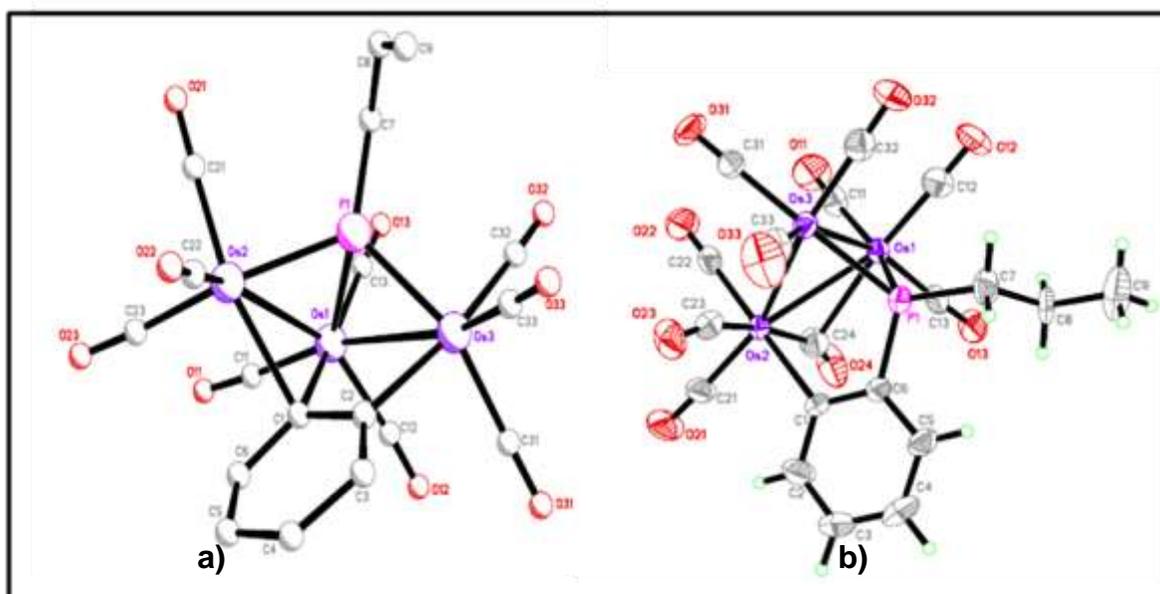


Fig.II.7.1 Estructura de los complejos (a) $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5))(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4)]$,
 $[\text{Os}_3(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{PC}_3\text{H}_5)]$

(b)

En la Fig.II.7.1.a se muestra un complejo que consta de una cadena de tres átomos de osmio, cada uno con tres grupos carbonilos, a esta cadena se encuentra un ligando $P(C_3H_5)$ coordinado triplemente en puente por el átomo de fósforo. De igual manera, se observa que el grupo arilo (C_6H_4) ha quedado ortometalado, presentando dos enlaces σ Os-C y una interacción π entre C(2) y Os(3), actuando como un dador de $4e^-$.

Por otro lado, la Fig.II.7.1.b muestra un complejo con una estructura triangular de átomos de osmio, en donde cada átomo metálico posee tres grupos carbonilo. En esta estructura el fragmento $C_6H_4PCH_2-CH_2-CH_3$ se comporta como un dador de $4e^-$ y está coordinado μ_3 en puente al triángulo metálico, además hay un grupo carbonilo en puente entre las aristas del Os(2) y Os(1).

La reacción del $[H_2Os_3(CO)_{10}]$ con $[P(C_6H_5)(C_3H_5)_2]$ en proporciones equimolares ^[36], da a lugar a un nuevo complejo mayoritario cuya fórmula molecular es $[Os_3(CO)_9[\mu_3-\eta^1:\eta^1:\eta^2-P(C_6H_5)(C_3H_5)_2]]$ (Fig.II.7.2), donde la fosfina se coordina por el par de electrones libres a un centro metálico Os(2), mientras que uno de los grupos alilo ha sufrido una activación C-H quedando unido a Os(1), a la vez que interacciona con Os(3) vía π .

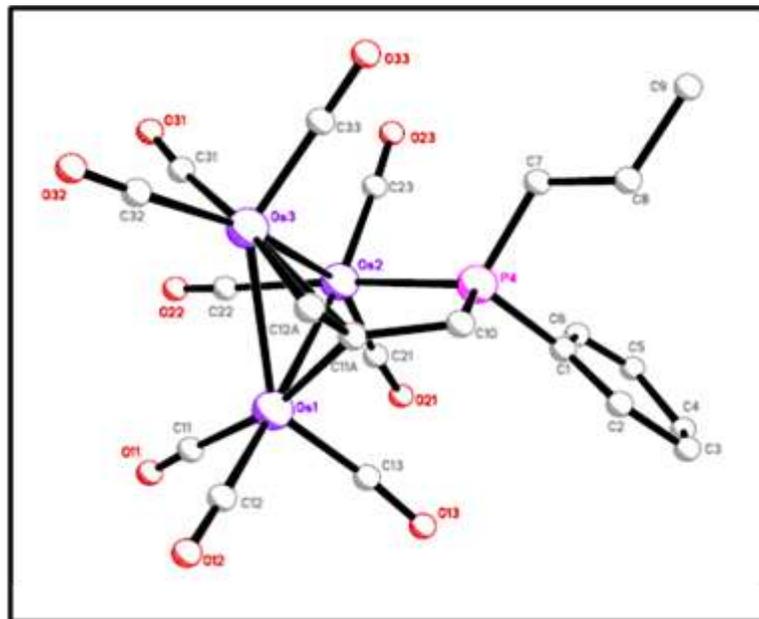


Fig.II.7.2 Estructura del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9][\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^2]\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$

Al cambiar las proporciones molares en la reacción anterior 1:2 $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]:\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ^[36] obtuvieron un nuevo compuesto mayoritario, mostrado en la Fig.II.7.3.

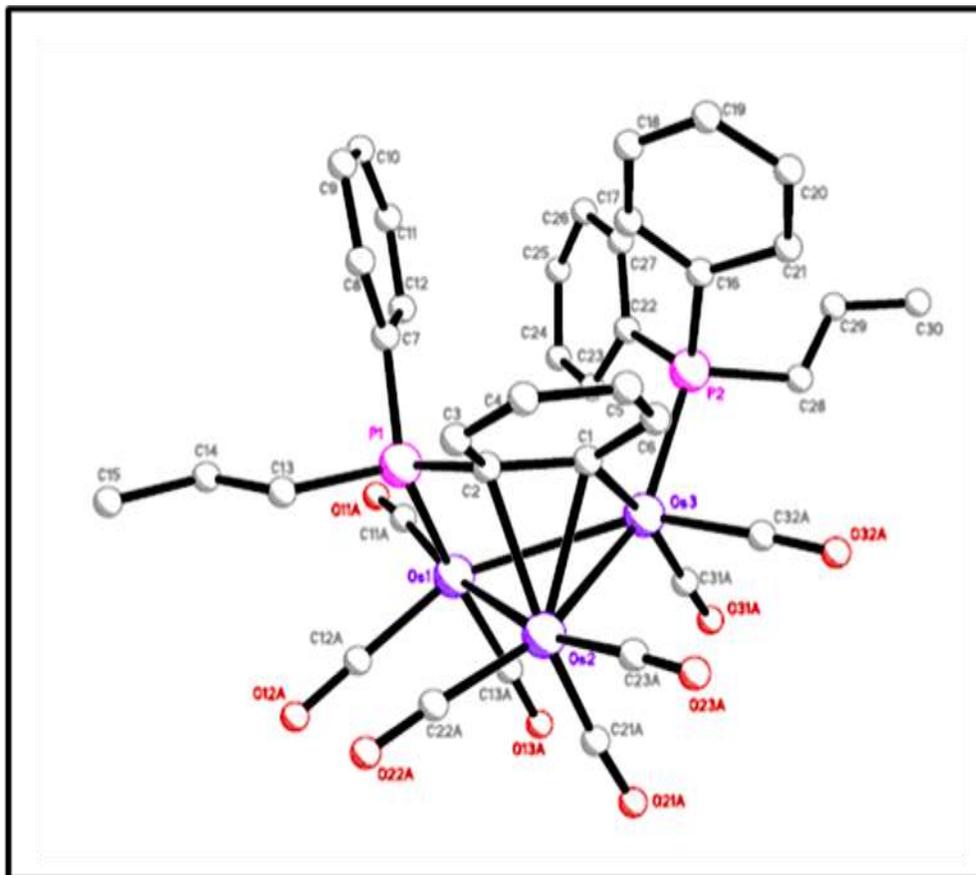


Fig.II.7.2.3 Estructura del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5))(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^2:\eta^1\text{:P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_3\text{H}_5)_2)]$

Esta estructura consta de un triángulo de átomos de osmio ligeramente distorsionado por la coordinación del ligando difenilalilfosfina. El ligando está coordinado a través del átomo de fósforo al átomo de Os(1) y a través de un anillo fenílico ortometalado a los átomos de Os(2) y Os(3), además tiene un enlace σ entre C(1) y Os(3) y una interacción π dadora de $2e^-$ entre C(1)-C(2) y Os(2). Por lo tanto, este ligando en puente es un dador de $5e^-$.

II.8) OBJETIVOS

II.8.1) Objetivo General

- * Sintetizar y caracterizar nuevas estructuras de alta nuclearidad con agregados carbonílicos de Rutenio y Osmio con ligandos hemilábiles con fósforo como heteroátomo.

II.8.2) Objetivos Específicos

- * Sintetizar el agregado lábil de Osmio $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$.
- * Sintetizar el ligando alildifenilfosfina.
- * Estudiar la reactividad del ligando alildifenilfosfina con el agregado lábil $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$.
- * Estudiar la reactividad del ligando alildifenilfosfina con el agregado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.
- * Caracterizar los nuevos complejos de osmio y rutenio con el ligando alildifenilfosfina, mediante RMN ^1H , RMN ^{31}P , RMN ^{13}C , FT-IR y difracción de rayos X de monocristal.

III) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1) Generalidades

Todas las reacciones fueron realizadas empleando técnicas de Schlenk para la manipulación de compuestos sensibles. Los solventes empleados se secaron por métodos convencionales ^[37] y se guardaron bajo atmósfera inerte.

La separación y purificación de los complejos obtenidos con las alilfosfinas se llevaron a cabo mediante cromatografía de capa fina (CCF) sobre gel de sílice, SiO₂ (Merck 60 HF 254, 1 mm de espesor y 20x20 cm² de área).

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) en la zona carbonílica (2200-1750) fueron realizados en solución de ciclohexano y tomados en una celda de fluoruro de cesio de 2 mm. de espesor, empleando un espectrofotómetro Nicolet-FT modelo 5DXC.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H, ³¹P y ¹³C (en una y dos dimensiones) fueron tomados en los espectrómetros Broker modelo AM300 y AM500 de 300 y 500 MHz.

La determinación estructural de los nuevos agregados se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X BRUCKER SMART APEX provisto de radiación de molibdeno ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

III.2 SÍNTESIS DE LOS AGREGADOS METÁLICOS DE PARTIDA.

III.2.1 Síntesis del agregado $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ ^[38].

En un balón de tres bocas de 500 mL, se disuelven 0,5 g de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (0,62 mmol) en 120 mL de n-octano en temperatura de reflujo. Luego se hace pasar una corriente de hidrógeno durante 2 horas, hasta que se observe un cambio de color de amarillo a violeta, tiempo en el cual se detecta por IR la desaparición de las bandas carbonílicas correspondientes al complejo de partida.

La solución resultante se mantiene por 12 horas a 4°C para provocar la precipitación del subproducto $[\text{Os}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}]$. Este subproducto es separado por filtración de la solución. Se evapora el solvente a presión reducida obteniéndose un sólido violeta, el cual se disuelve en una pequeña cantidad de cloroformo y luego se hace pasar por una columna de sílice (suspensión de SiO_2 -0,063-0,200 mm, Merck, en éter de petróleo, longitud: 40 cm). La solución se evapora y se obtiene el sólido violeta oscuro $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, estable al ambiente.

III.3 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS POLIFUNCIONALES

III.3.1 Síntesis General de las alilfosfinas $[\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)]$ ($\text{R}_1 = \text{Ph}$; $\text{R}_2 = \text{Ph}, \text{C}_3\text{H}_5$) ^[39].

Se prepara una solución de 29,3 g (0,242 mol) de bromuro de alilo y 11,8 g (0,484 mol) de magnesio en 200 mL de éter dietílico seco. La solución de bromuro de

alilmagnesio se añade gota a gota a una solución de 0,110 mol de R_2PCl o R_2PCl ($\text{R} = \text{Ph}$) disuelta en 100 mL de éter a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando concluye la adición del bromuro de alilmagnesio, la mezcla es agitada a temperatura ambiente por 2 horas, luego se filtra y el solvente se evapora. Las alilfosfinas se destilan bajo presión reducida, obteniendo un líquido incoloro con un rendimiento del 70-80 %.

III.4 REACCIONES DE LOS AGREGADOS METÁLICOS CON LOS LIGANDOS POLIFUNCIONALES

III.4.1 Reacción del $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ con alildifenilfosfina

A una solución de $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (100 mg, 0,147 mmol) en ciclohexano bajo atmósfera de argón y a temperatura de reflujo, se le añade (33 μL ; 0,147 mmol) de alildifenilfosfina monitoreada por CCF durante 16h. Una vez que el ligando es adicionado la solución cambia de color violeta intenso a amarillo y finalmente prevalece un color naranja intenso. El solvente se elimina al vacío y el residuo sólido se purifica por CCF usando como eluyente pentano, observándose siete bandas principales, correspondiente a los complejos $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (**I**) (8,8 mg; 5%), $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\}]$ (11,8mg; 13,4%) (**II**); $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (7,1mg; 4%) (**III**) y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (32,3mg; 36,5%) (**IV**) y otros tres complejos que ya fueron reportados previamente ^[36].

III.4.3 Reacción del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con alildifenilfosfina

A una solución de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (100 mg, 0,156 mmol) en 50 mL de ciclohexano bajo atmósfera de argón y agitación continua se agrega (34 μL ; 0,156 mmol) del ligando

alildifenilfosfina. La reacción se mantiene a la temperatura de reflujo del solvente y se sigue la evolución por CCF durante 40 min. Una vez que el ligando es adicionado, la solución cambia de color anaranjado a rojo intenso. Cuando la reacción concluye, se evapora el solvente a presión reducida y la mezcla se purifica por cromatografía de capa fina (CCF), empleando como eluyente una mezcla hexano:diclorono (7:3 v/v). Se obtiene 3 bandas principales: una banda de color amarillo intenso correspondiente al agregado de partida, una anaranjada $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ **(I)** (32mg mg; 32,5%), una roja intensa $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ (42 mg, 42,5%) **(II)**.

IV) DISCUSION DE RESULTADOS

IV.1) Caracterización del ligando Alildifenilfosfina

El ligando alildifenilfosfina se caracterizó mediante RMN de ^{31}P , ^1H y ^{13}C , cuyos datos espectroscópicos se encuentran en la Tabla IV.1.1

El espectro de RMN de ^{31}P (Figura IV.1.1, Tabla IV.1.1) muestra una señal en -14,43 ppm, indicando la presencia de un único compuesto.

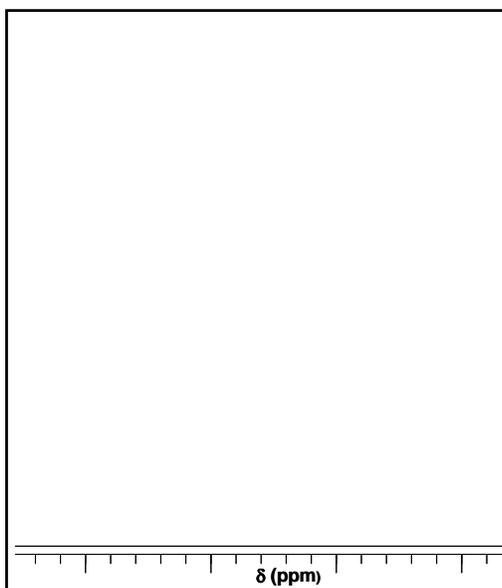


Fig. IV.1.1 Espectro de RMN ^{31}P de Alildifenilfosfina

Así mismo, en el espectro de RMN ^1H (Figura IV.1.2, Tabla IV.1.1) se observan cuatro juegos de señales comprendidas entre 2,96 y 7,53 ppm. El primer juego de señales ubicado en la zona entre 7,34 y 7,53 ppm revela dos señales multiplete de gran complejidad, correspondiente a los protones de los anillos aromáticos. Los protones análogos en ambos anillos son equivalentes química y magnéticamente debido a la existencia de un plano de simetría σ_v . La señal que se encuentra desplazada hacia campo bajo entre 7,47 -7,53 ppm integra para cuatro protones y corresponde a los protones orto H_c del anillo fenílico, mientras que la señal que se encuentra en la zona de 7,34 -7,36 ppm integra para seis protones, correspondiendo H_a y H_b .

En la región de 5,77-5,92 ppm se encuentra una señal multiplete que integra para un protón, la cual corresponde a H_f , mientras que a campo más alto entre 4,97-5,09 ppm se encuentran las señales multiplete de los protones alílicos del ligando (H_g y H_g'). Finalmente la señal más apantallada aparece en 2,97 ppm, observándose un doblete doblete que integra para dos protones pertenecientes a H_e , los cuales se encuentran acoplados con H_f con una constante de $J_{e-f} = 7,38\text{Hz}$.

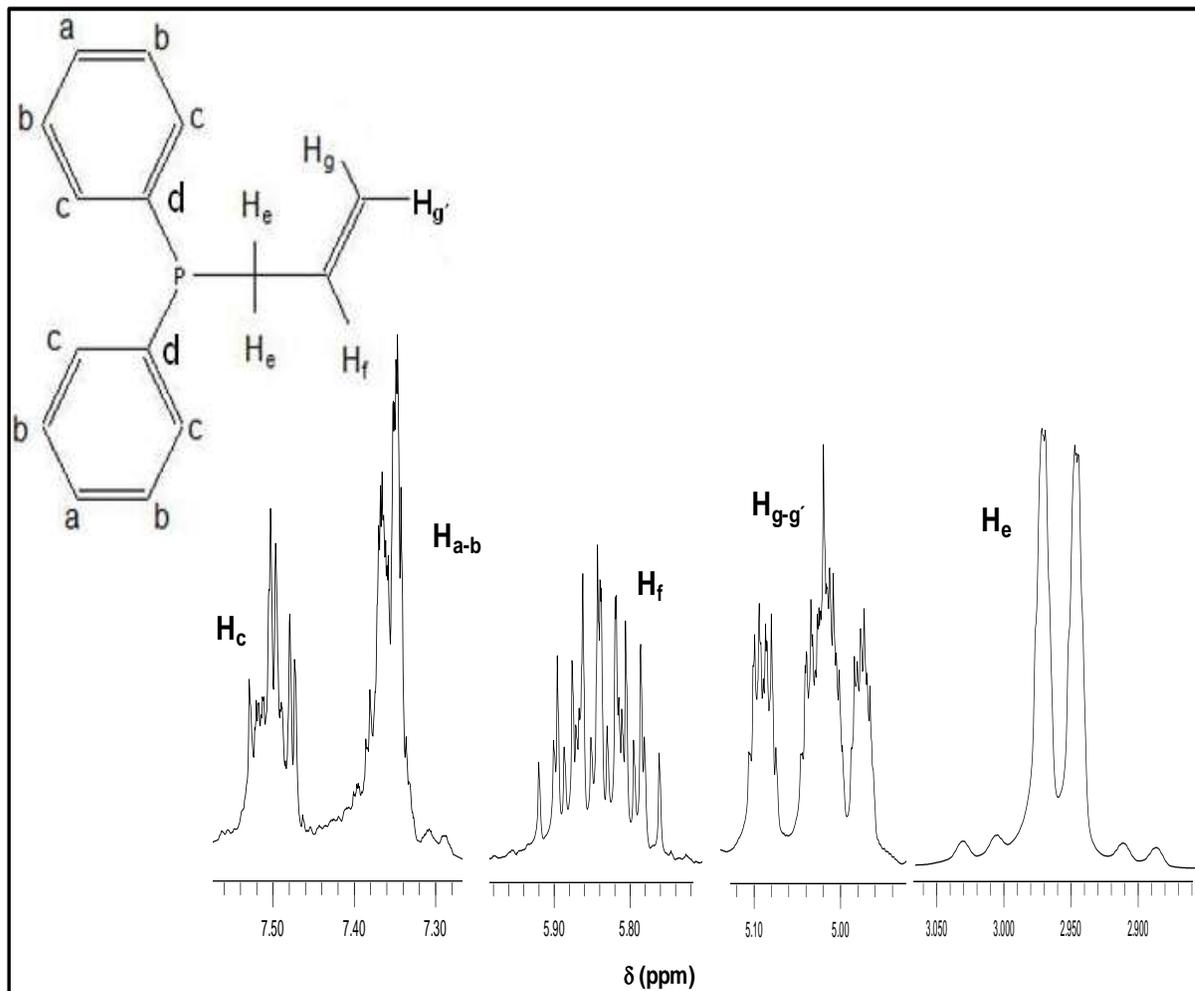


Fig IV.1.2 Espectro de RMN ^1H de Alildifenilfosfina

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura IV.1.3, Tabla IV.1.1) se observan cinco juego de señales entre 33,60 y 138,12 ppm. La señal más desapantallada ubicada a 138,12 ppm pertenece a los carbonos cuaternarios de los anillos aromáticos (C_d), dicha señal aparece como un doblete debido al acoplamiento con el átomo de fósforo con una constante $J_{\text{Cd-P}} = 14,17\text{Hz}$. Seguidamente en la zona de 133,34ppm se observa una señal doblete correspondiente a uno de los carbonos del grupo alilo C_f ($J_{\text{P-Cf}} = 10,1\text{Hz}$). Muy cercano en desplazamiento (132,92 ppm) se encuentra una señal doblete, correspondiente al carbono que se encuentra en posición orto del anillo fenílico (C_c), cuya constante $J_{\text{P-Cc}} = 19,2\text{ Hz}$. Hacia campo más alto, en 128,65 ppm se muestra una

señal singlete asociada al carbono C_a y en 128,36 ppm se encuentra una señal doblete correspondiente al carbono C_b ($J_{P-Cb} = 6,7$ Hz). La señal del carbono C_g se muestra como un doblete en 117,45 ppm, con una constante de acoplamiento de $J_{P-Cg} = 14,9$ Hz. La señal más apantallada se observa en 33,59 ppm como un doblete, asignada al carbono C_e ($J_{P-Ce} = 14,7$ Hz.)

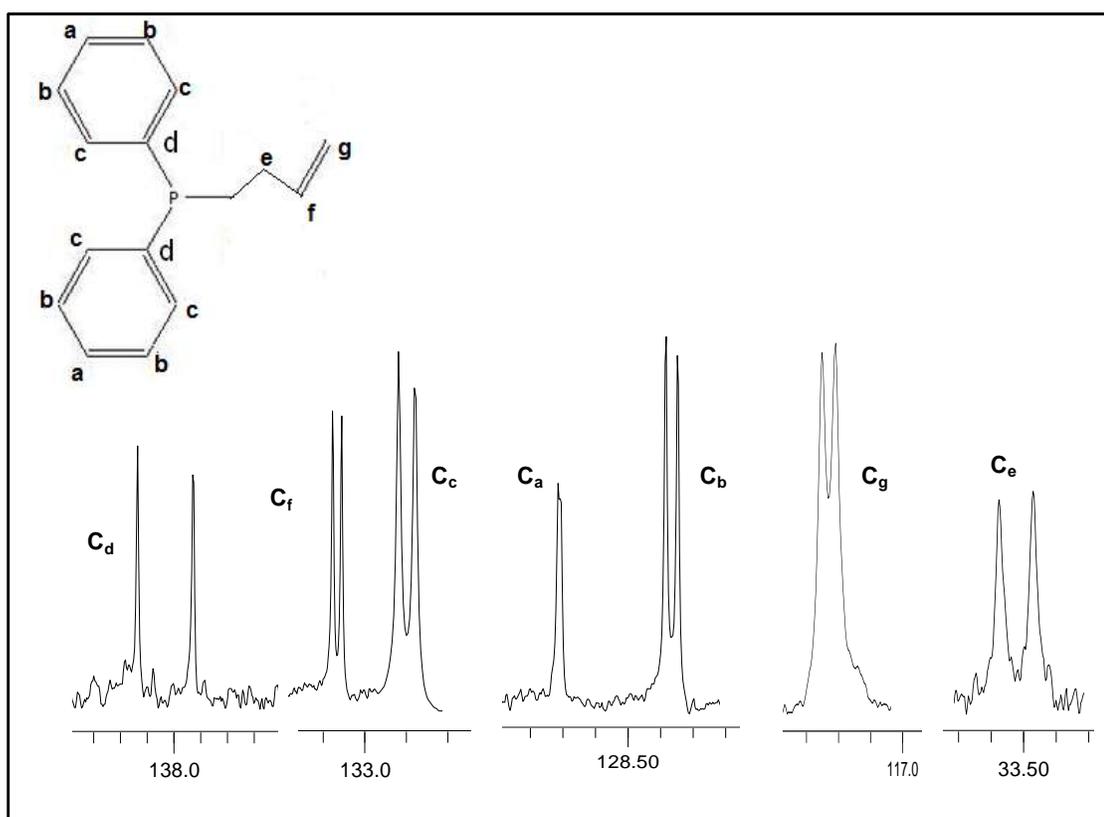
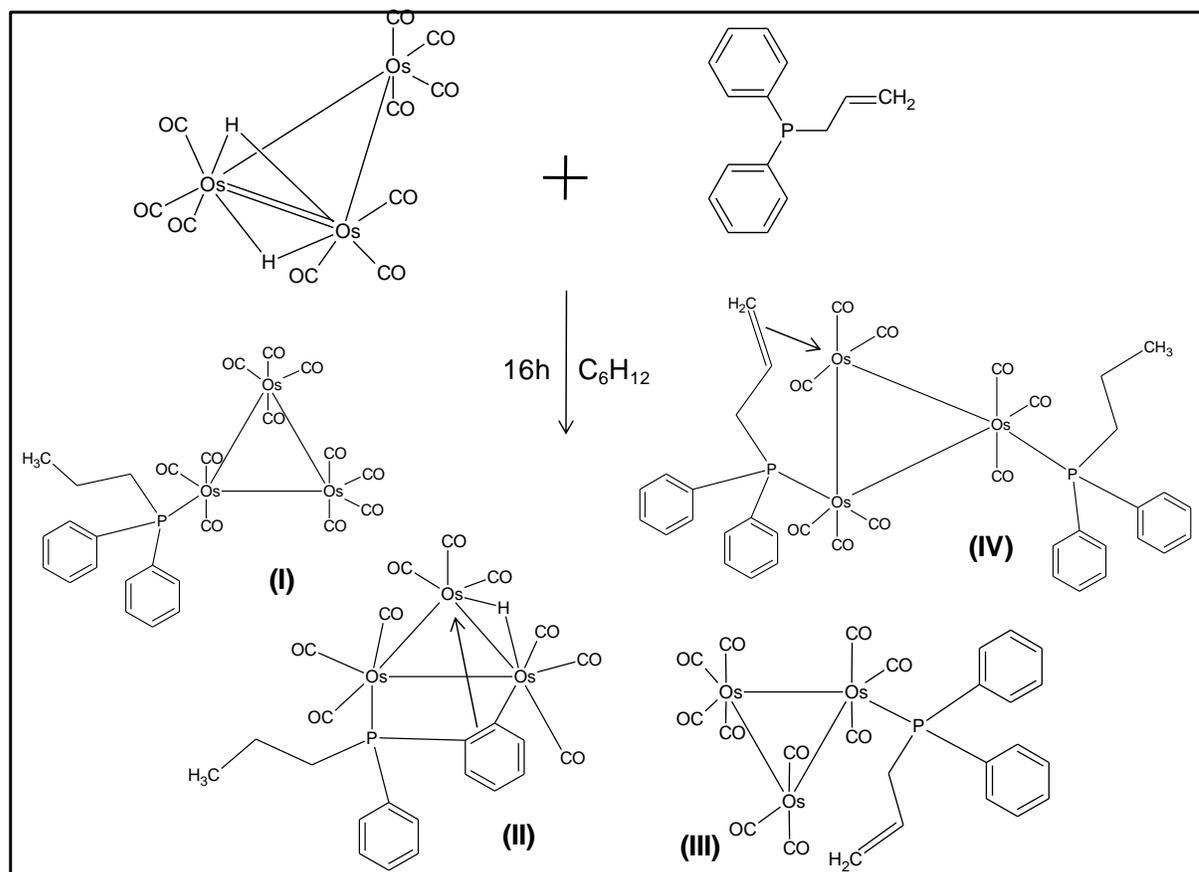


Fig IV.1.3 Espectro de RMN ^{13}C de Alildifenilfosfina

IV.2) Caracterización de los nuevos agregados carbonílicos de osmio y rutenio con el ligando alildifenilfosfina

IV.2.1) Estudio de la reactividad del ligando alildifenilfosfina con el agregado carbonílico $[H_2Os_3(CO)_{10}]$

Al hacer reaccionar la alidifenilfosfina con $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ a temperatura de reflujo de ciclohexano, se obtuvieron cuatro nuevos compuestos, el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(I)**; $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\}]$ **(II)**; $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(III)** y $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(IV)**, tal como lo muestra el Esquema IV.2.1.1.



Esquema IV.2.1.1 Interacción entre $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ y alidifenilfosfina

El agregado $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(I)** presenta un espectro de infrarrojo (Fig IV.2.1.1, Tabla VI.2.1.2) en la región carbonílica similar a los complejos con fosfinas terciarias del tipo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{PR}_3)]$ ^[40], en el cual el átomo de fósforo se encuentra coordinado a uno de los centros metálicos a través del par de electrones libres.

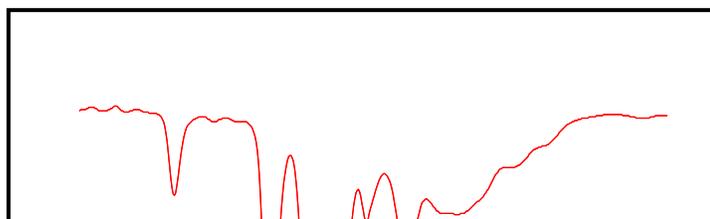


Fig.IV.2.1.1 Espectro de IR de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (I)

El espectro de RMN ^{31}P (Fig.IV.2.1.2, Tabla IV.2.1.1) muestra una señal en -8,25 ppm, bastante desplazada con respecto a la señal del ligando original (-14,43 ppm), lo cual indica la coordinación del átomo de fósforo al agregado carbonílico mediante el par de electrones vía σ . El espectro de RMN ^1H (Fig.IV.2.1.3, Tabla IV.2.1.2) muestra cuatro grupo de señales, tres de ellas pertenecientes al grupo alquílico se encuentran desplazadas a campos altos con respecto al ligando libre. La señal más desapantallada aparece como un multiplete entre 7,44-7,50 ppm, dicha señal integra para diez protones correspondiente a los protones aromáticos (H_a , H_b y H_c).

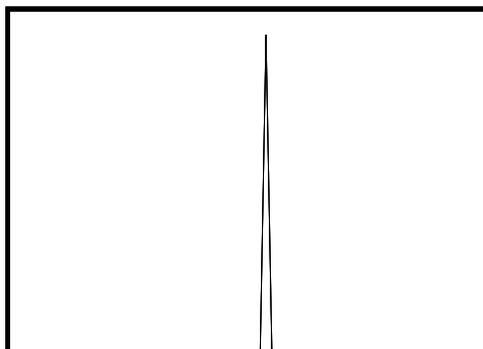


Fig.IV2.1.2 Espectro de RMN ^{31}P $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (**I**)

El espectro de RMN de ^1H evidencia la hidrogenación del grupo alilo, ya que se observan tres señales bastantes desplazadas hacia campo alto con respecto al ligando libre, además la señales integran para un total de siete protones, dos protones adicionales que en el ligando original. La primera señal aparece como un multiplete entre 2,59-2,64 ppm que integra para dos protones, correspondiente a los protones H_e . Seguidamente entre 1,26-1,32 ppm, se muestra una señal multiplete que integra para dos protones, correspondientes H_f . Finalmente a 1,01 ppm, se observa una señal triplete doblete, correspondiente a los protones del grupo metilo (H_g), producto del acoplamiento con H_f ($J_{g-f}= 6,53$ Hz) y con el átomo de fósforo ($J_{P-Hg}= 0,92$ Hz). Por lo tanto, esta gran diferencia observada en el desplazamiento de las tres señales con respecto al ligando original, sostiene la hidrogenación del grupo alilo.

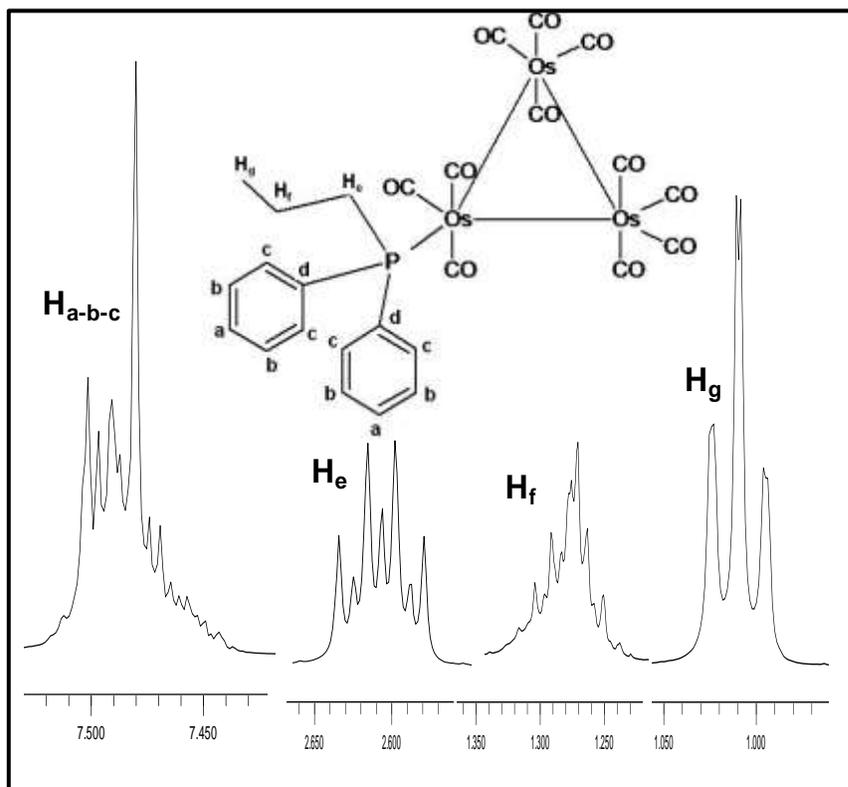


Fig.IV.2.1.3 Espectro de RMN ^{13}P $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (I)

El espectro de RMN ^{13}C (Tabla IV.2.1.2) muestra un leve desplazamiento hacia campo alto de las señales de los carbonos pertenecientes a los anillos aromáticos, esto es debido a la coordinación del ligando al centro metálico. De igual manera, se observa la desaparición de las señales de los carbonos alílicos ($\text{C}_f = 133,34$ y $\text{C}_g = 117,45$) ppm y la aparición de dos señales en campo alto ($\text{C}_f = 17,88$ y $\text{C}_g = 15,09$) ppm, lo cual es consistente con la hidrogenación del grupo alilo.

Debido a las diferencias observadas en los desplazamientos químicos de los protones y los carbonos del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$, se cree que el ligando se ha coordinado vía σ mediante el par de electrones del átomo de fósforo al centro metálico y que el grupo alilo ha sufrido una hidrogenación, tal como se observa en la Fig.IV.2.1.4

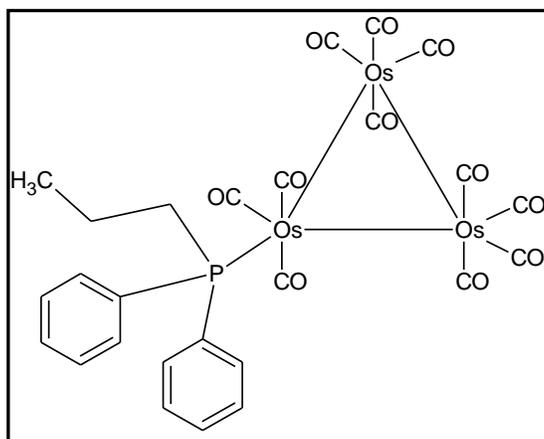


Fig.IV.1.2.4 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$

Por difracción de rayos X se confirma la estructura molecular del agregado carbonílico $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (Fig.IV.2.1.5), donde se observa que el ligando se coordina a través del átomo de fósforo a uno de los centro metálicos. Las distancias y los ángulos de enlaces se resumen en la Tabla IV.2.1.3.

Las distancia de enlace C(14)-C(15) es 1,480(3) Å, más larga que la encontrada para un doble enlace (1,334 Å) ^[41]. Este alargamiento es producto de la hidrogenación del doble enlace terminal. Aunado a ello, el ángulo de enlace C(14)-C(15)-H(15) es 109,5°, lo cual concuerda con un cambio de hibridación sp^2 a sp^3 y efectivamente con un arreglo tetraédrico. ^[42]

Como se puede observar en la estructura (Fig.IV.2.1.5), el ligando se comporta como una dador de dos electrones, a través de una interacción vía σ por el par de electrones libres del átomo de fósforo $\text{P}(1)\text{-Os}(2) = 2,361(4)$ Å. Las distancias Os-Os y

Os-P se encuentran en el intervalo reportado para clusters trinucleares de osmio monosustituidos con fosfinas terciarias [Os-Os = 2,881-2,953 Å; Os-P = 2,285-2,399 Å].^[43] Como resultado de las interacciones estéricas del ligando, la distancia de enlace Os(1)-Os(2) 2,920(10) Å, es más larga que las distancias Os(1)-Os(3) 2,898(11) Å, Os(2)-Os(3) 2,887(12) Å.

Los átomos de los anillos aromáticos poseen ángulos de enlace promedios de 123,76° y distancia internucleares medias de 1,367 Å, indicando que se conserva la aromaticidad en los anillos^[44]. Finalmente en esta estructura están coordinados tres grupos carbonilos al átomo de Os(2) y ocho grupos carbonilos en los otros dos átomos de osmio restantes, conformando un sistema undecarbonílico. Las distancias Os-CO y los ángulos de enlace se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura^[45].

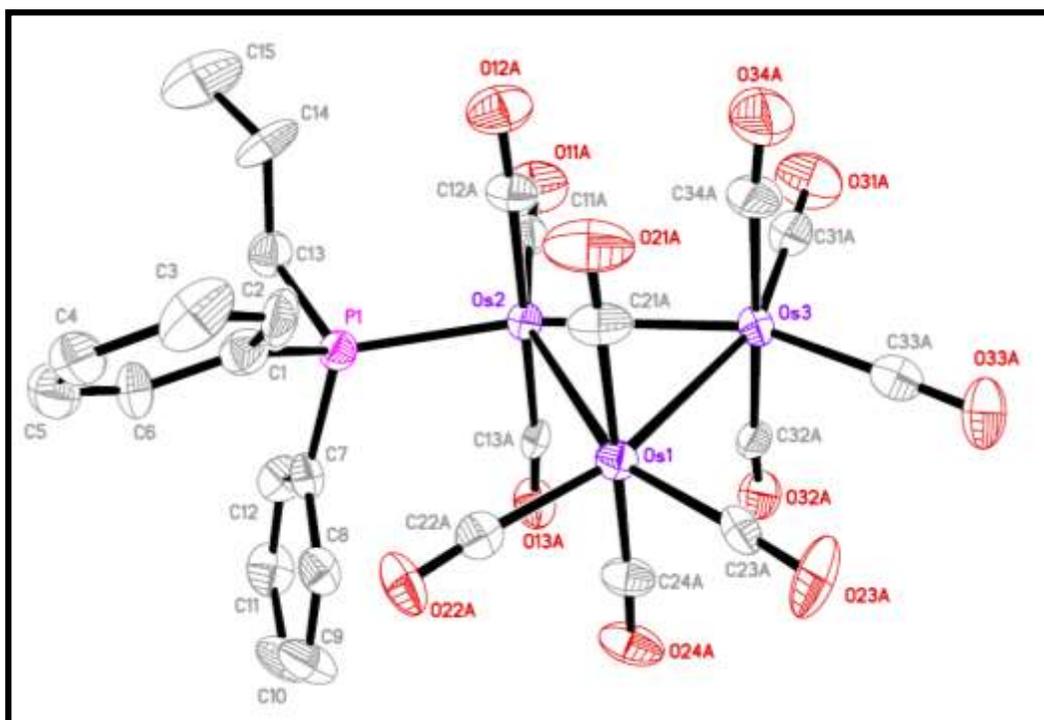


Fig.IV.2.1.4 Estructura molecular de $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (I)

El complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\}]$ (**II**) no presenta ningún patrón conocido en el espectro de infrarrojo con el cual comparar y establecer un posible modo de coordinación del ligando. (Tabla IV.2.1.4). El espectro de RMN ^{31}P (Fig.IV.2.1.7, Tabla IV.2.1.4) muestra una señal singlete desplazada hacia campo alto ($\delta = -2,892$ ppm), lo cual es indicio de que la fosfina se coordinó al triángulo de osmio.

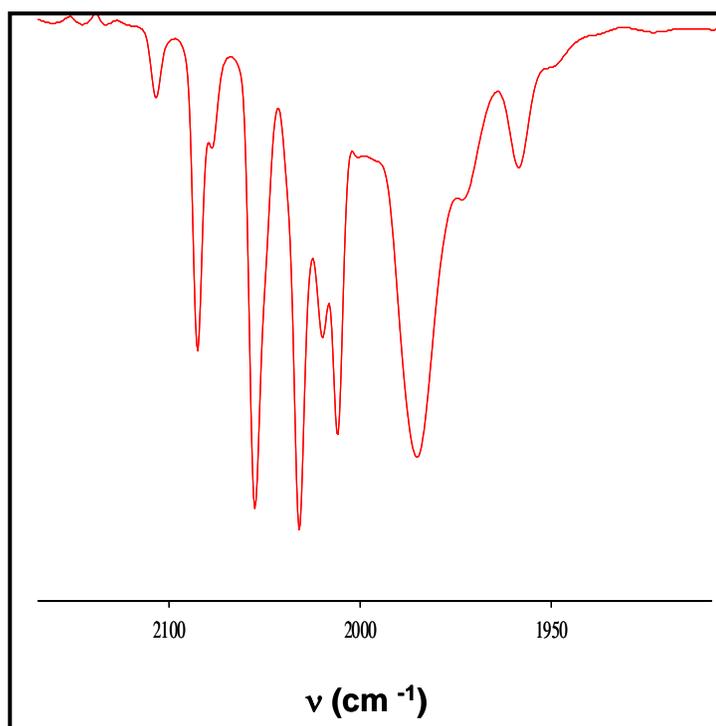


Fig.IV.2.1.6 Espectro de IR de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}]$ (**II**)

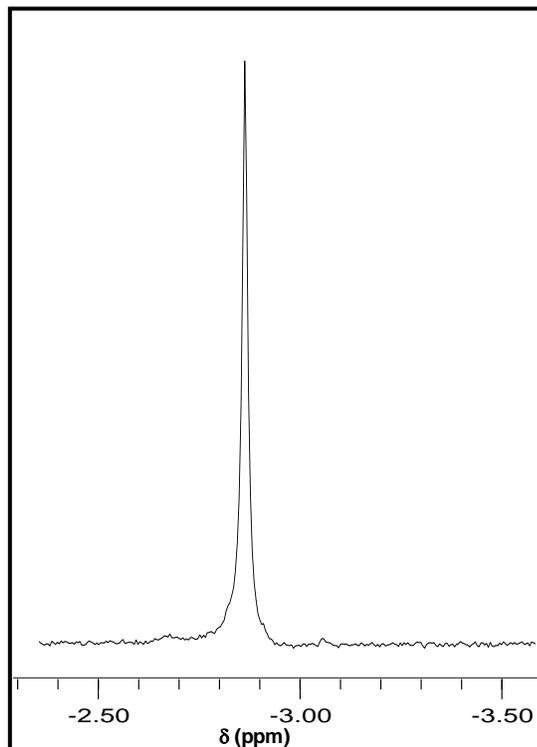


Fig.IV.2.1.7 Espectro de RMN ^{31}P [$\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}$] (II)

El espectro de RMN ^1H (Fig.IV.2.1.8, Tabla IV.2.1.4) revela 11 juegos de señales comprendidas entre la zona de -17,85 y 8,16 ppm, todas ellas acopladas con el átomo de fósforo. En la mayoría de las señales no se distingue patrón de acoplamiento debido a la complejidad de las mismas. La correcta asignación de las señales se logró mediante los experimentos de dos dimensiones COSY, HMQC y HMBC.

Entre 8,12-8,18 ppm se encuentra la señal más desapantallada, la cual aparece como un multiplete que integra para un protón correspondiente H_j . De acuerdo con las correlaciones $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ se observa el acoplamiento de H_j con los protones $\text{H}_l\text{-H}_m\text{-H}_k$. Seguidamente se encuentra la señal del protón H_l , la cual aparece como un multiplete entre 7,90-7,98 ppm, producto del fuerte acoplamiento con $\text{H}_m\text{-H}_j$ y una débil interacción con H_k . En la región 7,36-7,43 ppm se encuentra una señal multiplete que integra para

tres protones, correspondiente a los dos protones en posición meta del anillo fenílico (H_b) y al solapamiento de la señal multiplete del protón H_a . Hacia campo más alto se observan dos señales multipletes, la primera se encuentra entre 7,12-7,17 ppm asignada al protón H_m y la segunda entre 7,05-7,10 ppm asociada a los protones orto del anillo fenílico (H_c). La señal más apantallada en la zona aromática aparece como un multiplete, perteneciente al protón H_k y se ubica entre 6,77 -6,82 ppm.

La gran diferencia encontrada en los desplazamientos químicos de los protones con respecto a los del ligando original, aunado a la falta de un protón en la zona aromática son indicativo de que ocurrió una ortometalación. Este tipo de activaciones C-H son comúnmente observadas, ya que bajo las condiciones termodinámicas se pierde fácilmente un grupo carbonilo, dando a lugar un sitio de coordinación vacante, el cual es rápidamente ocupado mediante la activación de un enlace C-H ^[10].

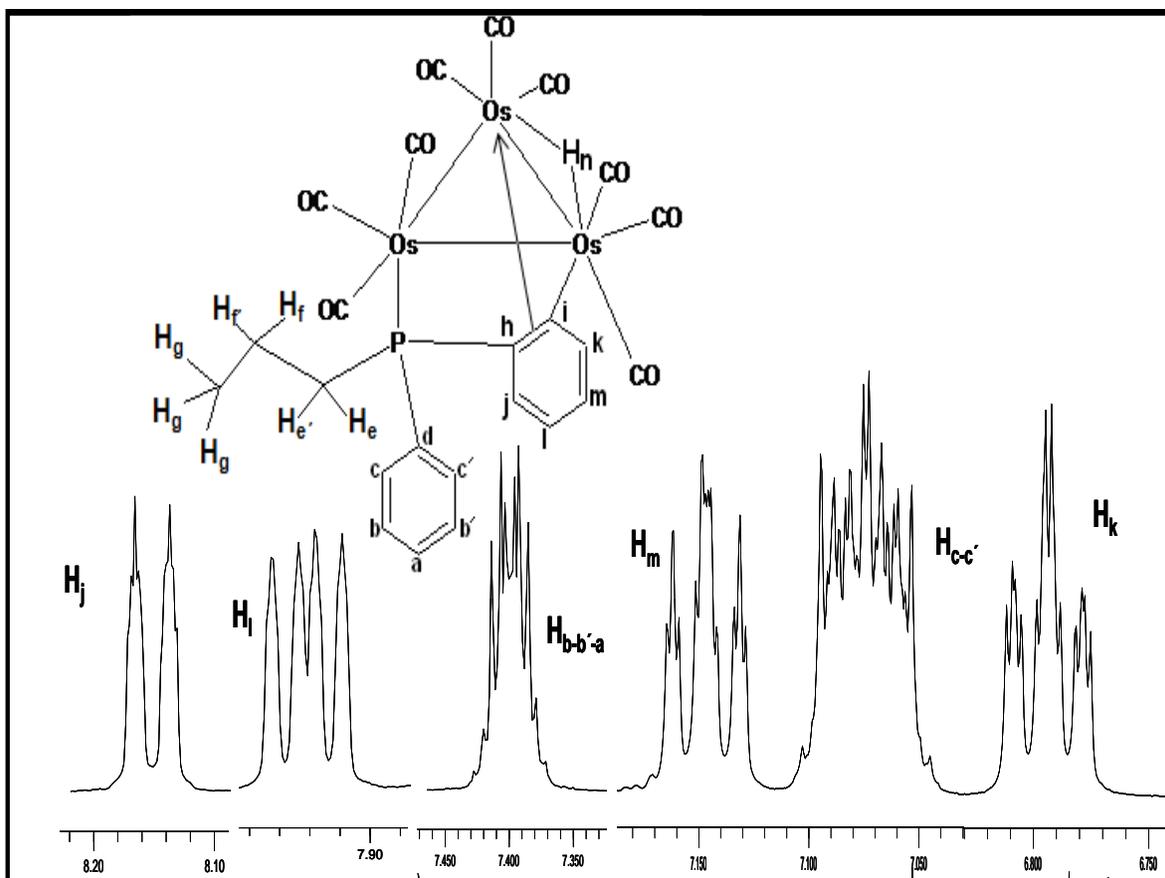


Fig.IV.2.1.7 Espectro de RMN ^1H [$\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}$] (II)

Por otro lado, hacia campo alto se distinguen el grupo de señales de los protones de la parte alifática del complejo. El espectro de RMN ^1H revela que los protones alfa y beta al átomo de fósforo (P-CH_2 , $-\text{CH}_2$) no presentan equivalencia química ni magnética, debido a que poseen ambientes químicos diferentes, por lo que se encuentra una señal para cada protón. El protón H_e se muestra como una señal multiplete entre 3,52-3,65 ppm, producto del acoplamiento con sus protones vecinales ($\text{H}_f\text{-H}_f'$) y con el protón adyacente $\text{H}_{e'}$. Mientras que la señal multiplete del protón $\text{H}_{e'}$ se observa entre 2,62-2,76 ppm, debido al acoplamiento con $\text{H}_f\text{-H}_f'$ y H_e . Seguidamente la señal multiplete del protón H_f se encuentra entre 1,70-1,92 ppm, y por su parte el protón H_f' se muestra entre 1,25-1,40 ppm, estos protones se acoplan con $\text{H}_e\text{-H}_{e'}\text{-H}_g$ y con su protón adyacente. Se cree que los protones que se encuentran más cercanos al átomo de fósforo se desplazan hacia campo más bajo con respecto a los que se están más alejados del mismo. A 1,19 ppm se observa un triplete doblete, correspondiente a los protones del grupo metilo (H_g) producto de la hidrogenación del doble enlace. Dicha señal se acopla con los protones $\text{H}_f\text{-H}_f'$, con una constante de acoplamiento $J_{g-f,f'}$ =

6,83Hz e igualmente interacciona con el átomo de fósforo $J_{P-Hg} = 1,15\text{Hz}$. Finalmente a -17,54 ppm se observa una señal doblete producto del acoplamiento con el átomo de fósforo ($J_{P-Hn} = 16,11\text{Hz}$) característica del hidruro en puente (H_n).

En el RMN ^{13}C (Tabla IV.2.1.4) los carbonos correspondientes al anillo fenílico libre, solo sufrieron un leve desplazamiento con respecto al ligando original, lo cual se atribuye a la coordinación del ligando al agregado carbonílico. Con respecto a los carbonos del anillo fenílico que se encuentra coordinado al centro metálico se observaron grandes desplazamientos, el carbono cuaternario C_h se observa como un doblete a 141,30 ppm ($J_{P-C_h} = 34,38\text{ Hz}$), mientras que la señal doblete de C_i se encuentra a 72,50 ppm ($J_{P-C_i} = 49,30\text{Hz}$). El hecho de que C_i se desplace notablemente hacia campo alto, se debe principalmente a que este carbono se encuentra directamente unido a uno de los centros metálicos. Los carbonos C_j y C_l se observan como dobletes desplazados hacia campo bajo en 151,10 y 144,00 ppm respectivamente ($J_{P-C_j} = 10,82\text{Hz}$ y $J_{P-C_l} = 4,71\text{Hz}$). Por otro lado, a 130,95 ppm se muestra una señal singlete correspondiente a C_m y en 124,15 ppm se observa una señal doblete asignada al carbono C_k con una constante de acoplamiento $J_{P-C_k} = 6,52\text{Hz}$.

Hacia campo alto se distinguen las señales singletes de los carbonos alifáticos. El gran desplazamiento con respecto al ligando libre, confirma la hidrogenación del grupo alilo de igual manera que ocurrió en el complejo **(I)**. Los carbonos C_e , C_f y C_g se muestran a 18,40; 14,85 y 14,55 ppm respectivamente.

Mediante la interpretación de los datos espectroscópico de IR y RMN, resulta difícil proponer la estructura del complejo **(II)** debido a la complejidad de los espectros, sin embargo fue posible obtener la estructura molecular por medio de difracción de rayos X.

La estructura molecular (Fig.IV.2.1.9) para el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}]$, revela que el ligando se encuentra coordinado vía σ a través del par de electrones del átomo de fósforo a uno de los centros metálicos Os(3) y vía π mediante el doble enlace de uno de los anillos fenílicos al átomo de osmio Os(2), además se observa la activación C-H mostrada en el espectro de RMN ^1H . Las distancias y ángulos de enlaces se resumen en la Tabla IV.2.1.5.

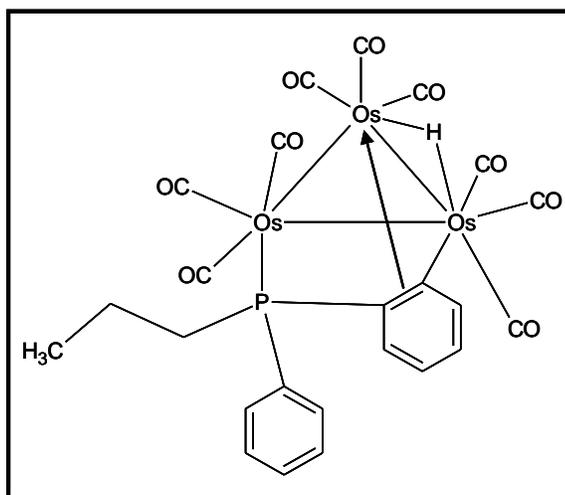


Fig.IV.2.1.8 $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}]$ (II)

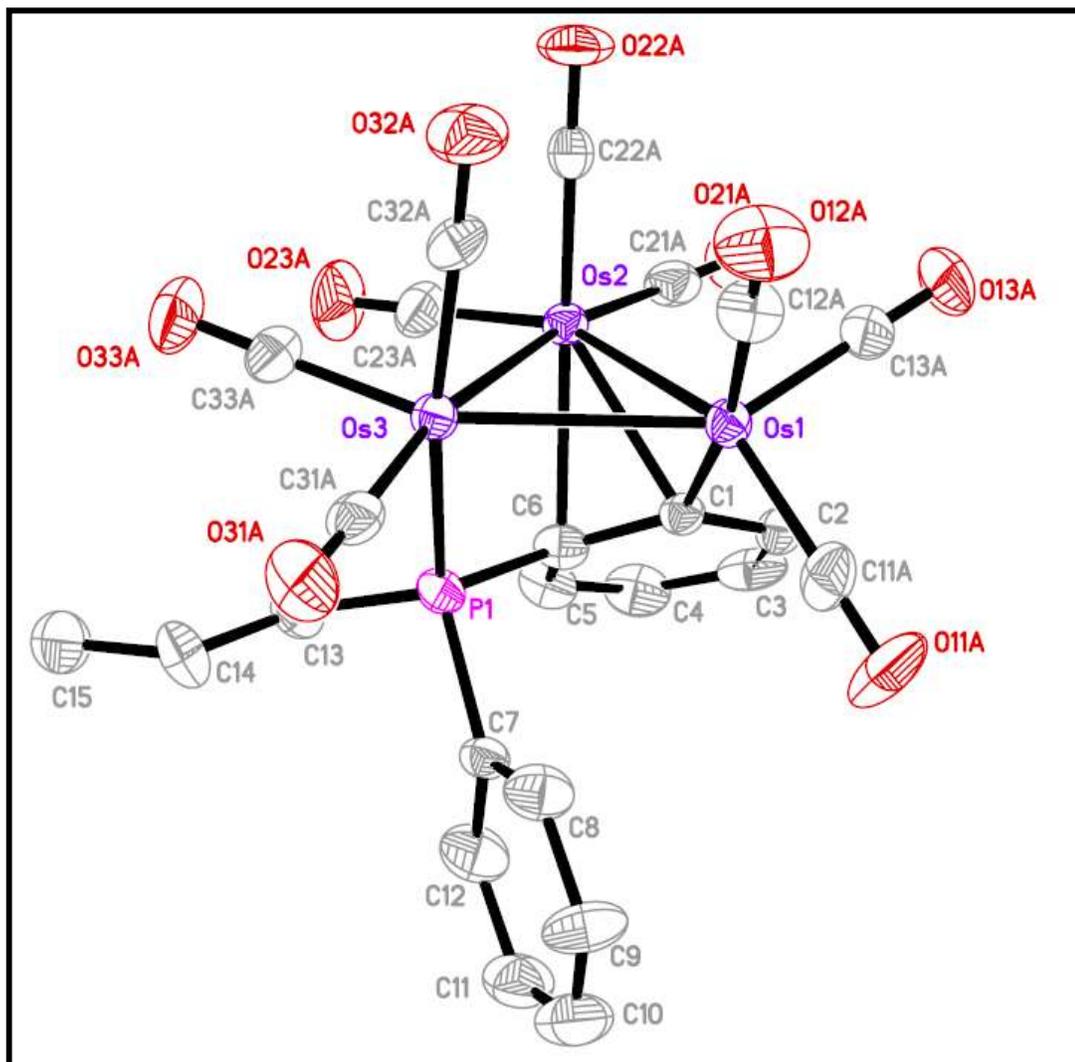


Fig.IV.2.1.9 Estructura molecular de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}]$ (II)

Como se observa en la estructura molecular, ocurrió la ortometalación de uno de los anillos aromáticos producto de la pérdida de un grupo carbonilo y posteriormente la activación del enlace C-H del carbono C(1) con el átomo de Os(1), acompañada de la interacción del par de electrones C(6)=C(1) con el centro metálico adyacente Os(2). La distancia de enlace C(6)-C(1) es 1,434(13) Å, un poco más larga que las encontradas para dobles enlace, lo cual se deba probablemente a la coordinación al triángulo de osmio, conllevando a la disminución de la aromaticidad en el anillo fenílico, ya que ese

par de electrones se encuentra comprometido con el centro metálico, disminuyendo así el carácter de doble enlace entre C₆-C₁. Mientras que las distancias de enlaces de C(5)-C(4) y C(2)-C(3) son 1,320(15) Å y 1,385(15) Å respectivamente, las cuales se encuentran en el orden de doble enlace (1,334 Å) ^[41].

La distancia de enlace C(15)-C(14) es 1,526(15) Å y el ángulo de enlace C(15)-C(14)-H(14) es 109,5°, lo cual confirma la hidrogenación del grupo alilo, ya que la distancia se encuentra en el orden de enlace sencillo y el ángulo de enlace corresponde a una configuración tetraédrica ^[42]. Las distancias internucleares medias para el anillo fenílico libre se encuentran alrededor 1,382 Å y los ángulos de enlace promedios 119,1°, mostrando que se mantiene la aromaticidad en el anillo puesto que son comparables con las esperadas para un enlace doble ^[41].

En este complejo, el ligando aporta un total de 5 electrones a los centros metálicos, distribuidos de la siguiente manera, 2 electrones para Os(3), 2 electrones para Os(2) y finalmente 1 electrón para Os(1). Adicionalmente se observa que cada centro metálico posee tres grupos carbonilos, conformando así un sistema nonacarbonilo, con distancias Os-CO y ángulos de enlace similares a las reportadas en la literatura ^[45].

El complejo [Os₃(CO)₁₀{μ-η³-P(C₃H₅)(C₆H₅)₂}] (**III**) producto de la reacción del [H₂Os₃(CO)₁₀] con el ligando alildifenilfosfina, posee un patrón de bandas en el infrarrojo (Fig.IV.2.1.10) similar al del complejo [Ru₃(CO)₁₀{μ-η³-P(C₃H₅)₃}] ^[41] (Fig.IV.2.1.11, Tabla.III.2.1.6) cuya estructura cristalina es conocida, el cual es producto de la reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con la trialilfosfina bajo reflujo de diclorometano. En este complejo el ligando está coordinado en puente y ecuatorialmente, vía σ a través del átomo de fósforo y vía π mediante el doble enlace del grupo alilo.

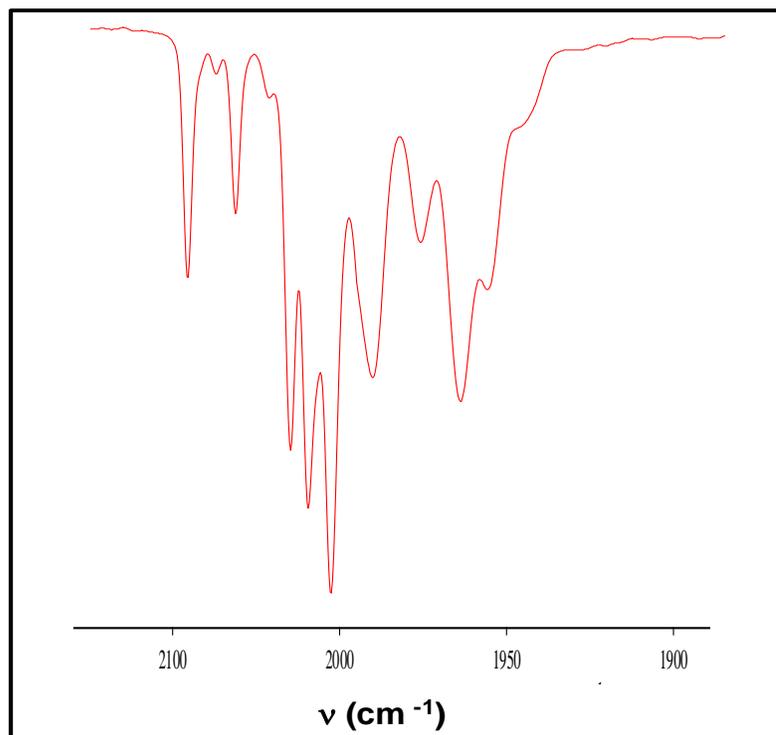


Fig.IV.2.1.10 Espectro de IR de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)

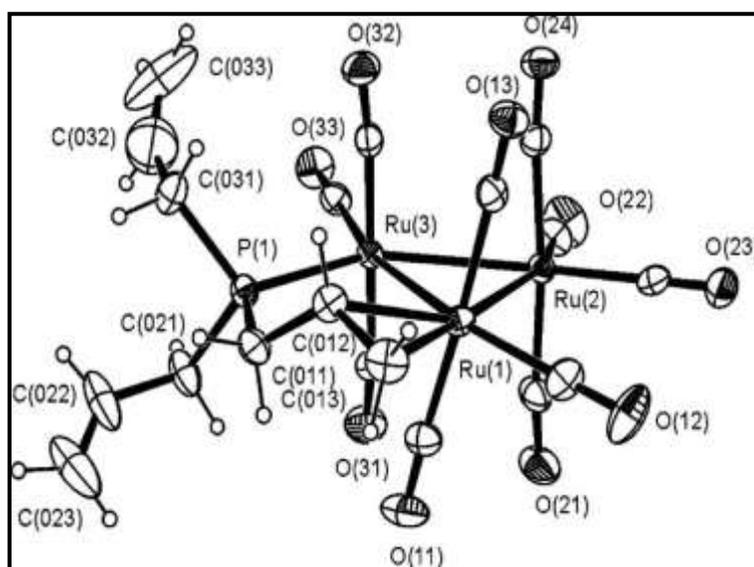


Fig.IV.2.1.11 Complejo con coordinación $\sigma;\pi$ $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$

El espectro de RMN ^{31}P (Fig.IV.2.1.12, Tabla IV.2.1.6) del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III), revela una señal en -21,089 ppm desplazada hacia campo alto con respecto al ligando libre, lo cual es indicativo que el ligando se coordinó al centro metálico.

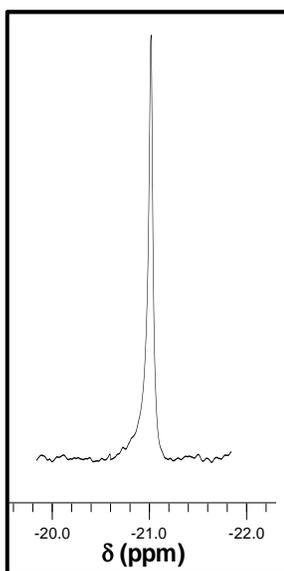


Fig.IV.2.1.12 Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)

En el espectro de RMN ^1H (Fig.IV.2.1.13, Tabla IV.2.1.6) se distinguen seis grupos de señales, comprendidas entre 2,25 y 7,76 ppm. Entre 7,70-7,76 ppm, se observa una señal multiplete que integra para dos protones correspondientes a H_a . Seguidamente se encuentra una señal multiplete de gran complejidad entre 7,28 -7,62 ppm, la cual integra para 9 protones. En esta región se encuentran solapadas las señales de los protones en posición orto y meta de los anillos aromáticos (H_b y H_c) y la señal multiplete del protón H_e . Como se puede observar, la señal de H_e se desplaza notablemente con respecto a la señal del protón adyacente H_e' , ubicado hacia campo más alto (2,35-2,45 ppm), lo cual refleja que ambos protones poseen ambientes químicos muy diferentes. La señal característica del protón H_e' es muy parecida a la reportada en el espectro RMN ^1H (Fig.IV.2.1.14) del complejo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-}$

$P(C_3H_5)_3$ }] ^[41]. En esta referencia se reporta que los protones alílicos son desplazados hacia campo alto, cuando el ligando se encuentra coordinado vía σ mediante el par de electrones del átomo de fósforo y vía π por medio del grupo alilo hacia el centro metálico, por lo cual se propone que el complejo **(III)** posee el mismo modo de coordinación que el complejo $[Ru_3(CO)_{10}\{\mu-\eta^3-P(C_3H_5)_3\}]$ (Fig IV.2.1.11).

A 2,95 ppm se observa una señal ddd (doblete doblete doblete) correspondiente al protón del grupo alilo (H_g), el cual se acopla con H_f y con $H_{g'}$. La señal del protón H_f aparece como un multiplete entre 2,65-2,73 ppm, producto del acoplamiento con los protones H_g , $H_{g'}$, H_e y $H_{e'}$ y finalmente la señal del protón $H_{g'}$ aparece como un doblete en 2,29 ppm, el cual se acopla con H_f , dando a lugar una constante de acoplamiento de $J_{g'-f} = 10,87\text{Hz}$. Es notable destacar que el gran desplazamiento observado para los protones del grupo alilo, se atribuye al hecho de que el par de electrones del doble enlace se encuentra comprometido con el centro metálico, disminuyendo así el carácter de doble enlace y por lo tanto, generando el desplazamiento de los respectivos protones hacia campo alto.

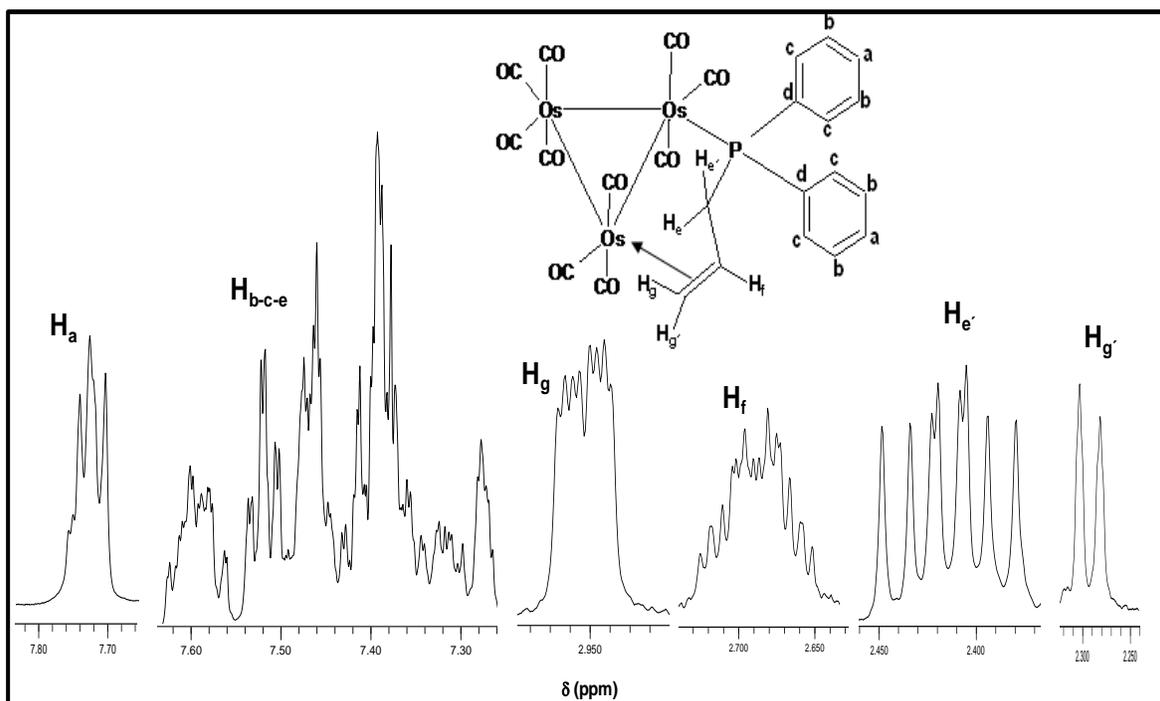


Fig.IV.2.1.13 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)

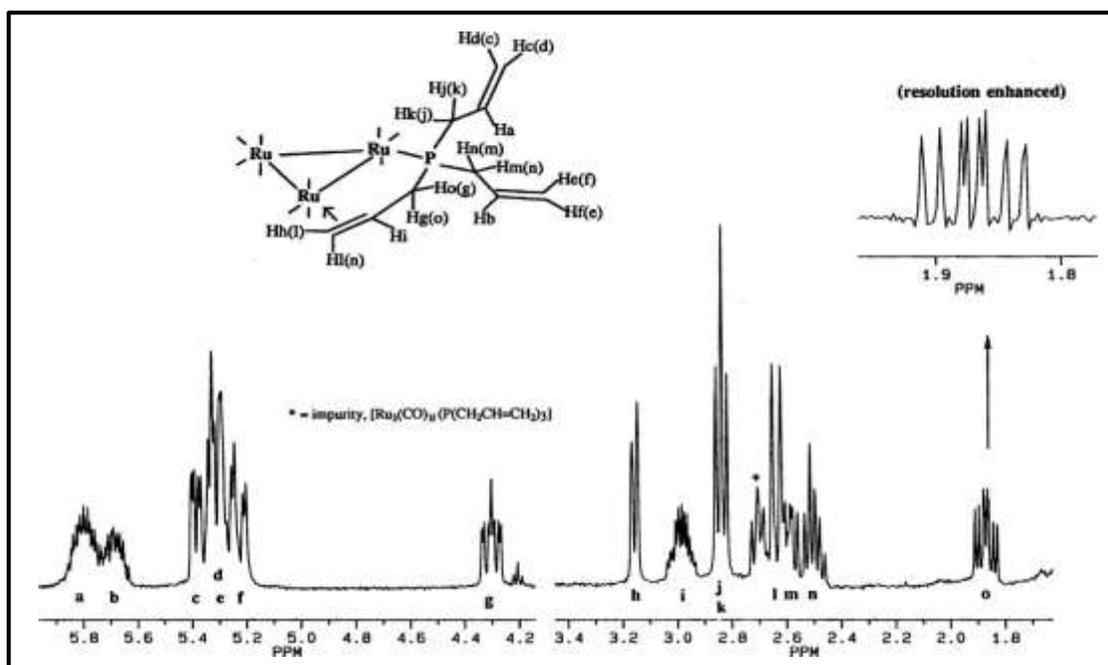


Fig.III.2.1.14 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$

La evidencia espectroscópica de IR y RMN y de acuerdo a los estudios reportados para el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$ ^[41], se propone que el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ presenta una estructura (Fig.IV.2.1.15) en la cual el ligando se encuentra coordinado en puente al agregado metálico, vía σ a través del par de electrones libre del átomo de fósforo y vía π mediante el par de electrones del grupo alilo.

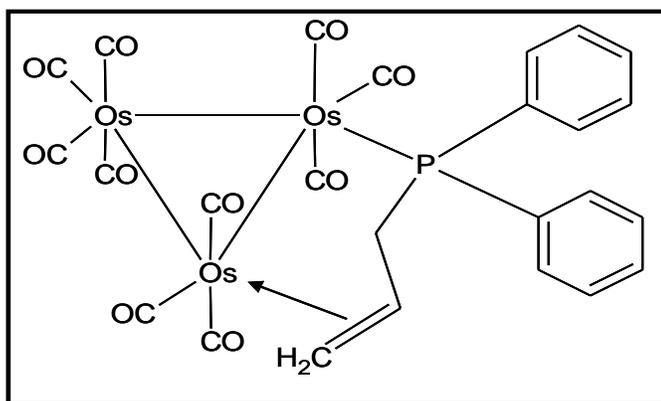


Fig.IV.2.1.15 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)

La geometría del complejo $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\sigma\text{-II-CH}_2\text{=CHCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (III) fue confirmada por difracción de rayos X (Fig.IV.2.1.16). Los parámetros geométricos más resaltantes de distancias y ángulos de enlace se muestran en la Tabla IV.2.1.7.

La estructura molecular demuestra la presencia de un triángulo de osmio con distancias de enlace Os-Os [$\text{Os}(1)\text{-Os}(2) = 2,868(8) \text{ \AA}$, $\text{Os}(2)\text{-Os}(3) = 2,882(8) \text{ \AA}$ y $\text{Os}(3)\text{-Os}(1) = 2,862(9) \text{ \AA}$] coherente según lo reportado por otros autores ^[37]. Esta estructura muestra adicionalmente que el ligando se coordinó vía σ mediante el par de electrones del átomo de fósforo al centro metálico [$\text{P}(1)\text{-Os}(1) = 2,333(2) \text{ \AA}$] y vía π mediante el par de electrones del grupo alilo, con distancias de enlace [$\text{C}(14)\text{-Os}(2) = 2,238(10) \text{ \AA}$ y $\text{C}(15)\text{-Os}(2) = 2,221(10) \text{ \AA}$] similares a las encontradas para el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}$

$\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}$]^[41] [C(12)-Ru(1)= 2,286(7) Å y C(13)-Ru(1)= 2,244(8) Å]. De esta manera, en este complejo el ligando aporta 4 electrones al agregado carbonílico.

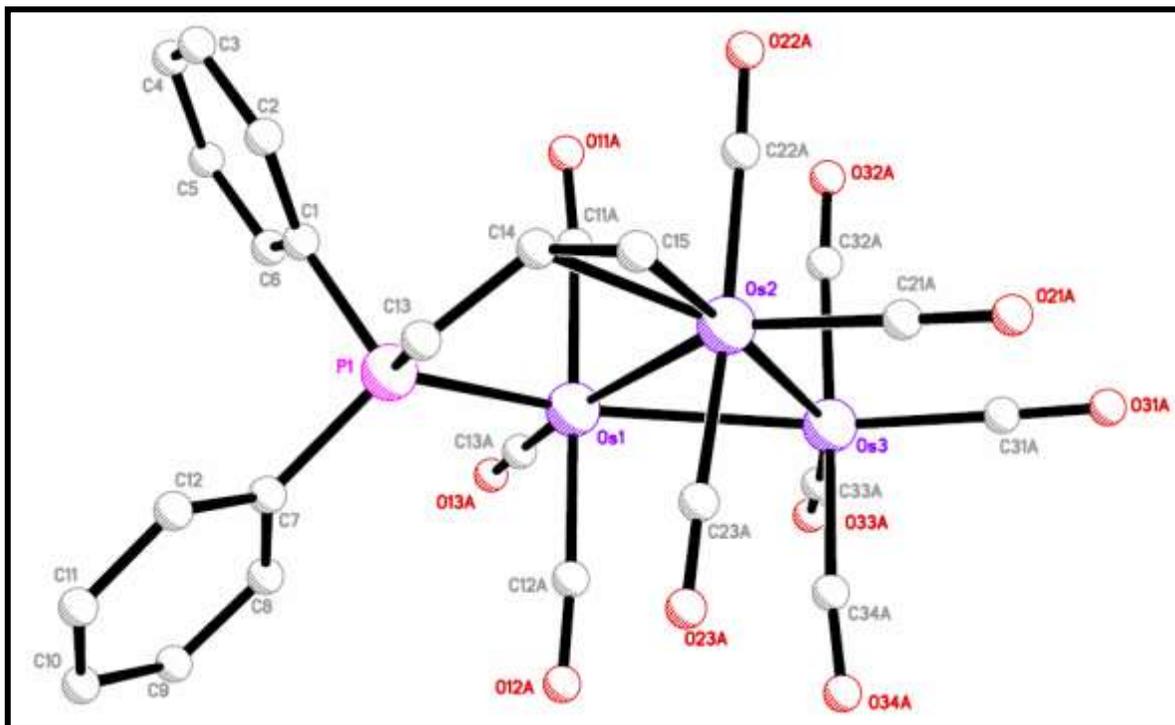


Fig.IV.2.1.16 Estructura molecular de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)

La aromaticidad de los anillos fenílico se conserva, con distancias internucleares medias de 1,374 Å y ángulos de enlace promedio de 120,64°, dichos valores se encuentran dentro del rango reportado para un anillo aromático^[44]. Adicionalmente se observa que los centros metálicos Os(1) y Os(2) poseen tres grupos carbonilos cada uno y el Os(3) posee cuatro grupos carbonilos, conformando así un sistema decacarbonilo con distancias Os-CO y ángulos de enlace muy similares a los reportados en la literatura^[45].

El complejo (IV) $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$, es el producto mayoritario proveniente de la reacción $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ con el ligando

alildifenilfosfina. Este complejo presenta un espectro de infrarrojo (Fig.IV.2.1.17, Tabla IV.2.1.8) en la región carbonílica similar al de los agregados 1,2,3-trisustituidos con fosfinas terciarias ^[46]. El espectro de RMN ³¹P (Fig.IV.2.1.18, Tabla IV.2.1.8) revela dos señales singletes en -6,39 y -22,06 ppm, una de ellas desplazadas hacia campo alto con respecto al ligando original, mientras que la otra señal se desplazó hacia campo bajo. Esto sugiere que el complejo tenga dos fosfinas coordinadas al agregado carbonílico, las cuales no son equivalentes.

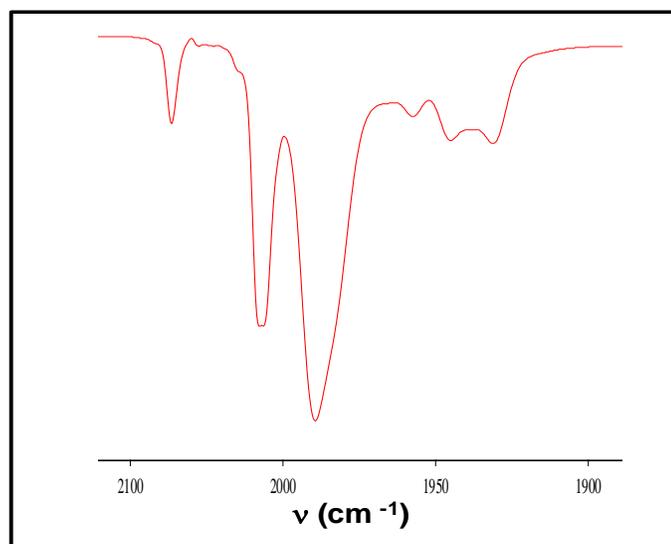


Fig.IV.2.1.17 Espectro de IR de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (**IV**)

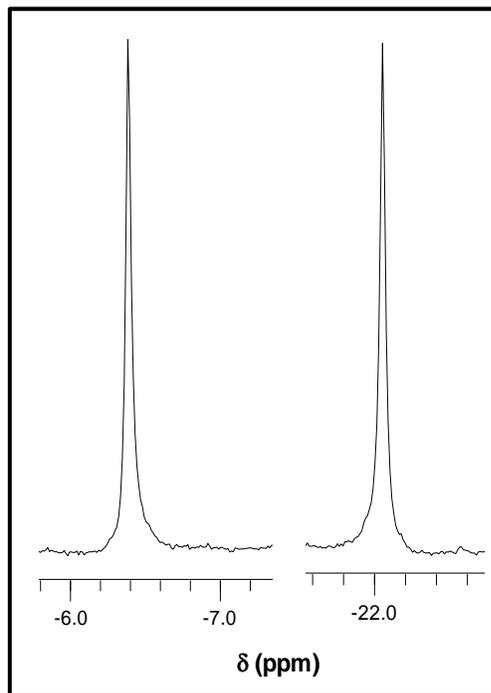


Fig.IV.2.1.18 Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (IV)

El espectro de RMN ^1H (Fig.IV.2.1.19, Tabla IV.2.1.8) indica la presencia de ocho grupos de señales, comprendidas entre 0,90 y 7,80 ppm. Las correctas asignaciones de la señales se lograron mediante correlaciones $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ y $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$.

La señal más desapantallada aparece como un multiplete entre 7,81-7,77 ppm, la cual integra para dos protones correspondientes a H_a . Seguidamente se observa una señal multiplete que integra para diecinueve protones ubicada entre 7,36-7,60 ppm, asignada a los protones en posición orto y meta de los cuatro anillos aromáticos (H_b , H_c , H_b' y H_c') y a los protones H_a' . La señal multiplete del protón H_e' se encuentra solapada en la región donde se ubican las señales de los protones aromáticos (7,36-7,60 ppm), mientras que el protón adyacente H_e se observa como una señal multiplete ubicado entre 2,30-2,40 ppm, producto del acoplamiento con H_e' y H_f , además de la interacción con el átomo de fósforo. El hecho de que estos protones (H_e y H_e') presenten

desplazamientos químicos muy diferentes, se debe a la rigidez de la estructura del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(IV)**, generando que ambos protones presenten ambiente químicos diferentes y esto se evidencia cuando el grupo alilo se encuentra coordinado al centro metálico, tal como se observo en el complejo **(III)** y de acuerdo a lo reportado para el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$. Esto sugiere que uno de los ligandos alildifenilfosfina se encuentre coordinado en puente a través del átomo de fósforo y mediante el par de electrones del grupo alilo.

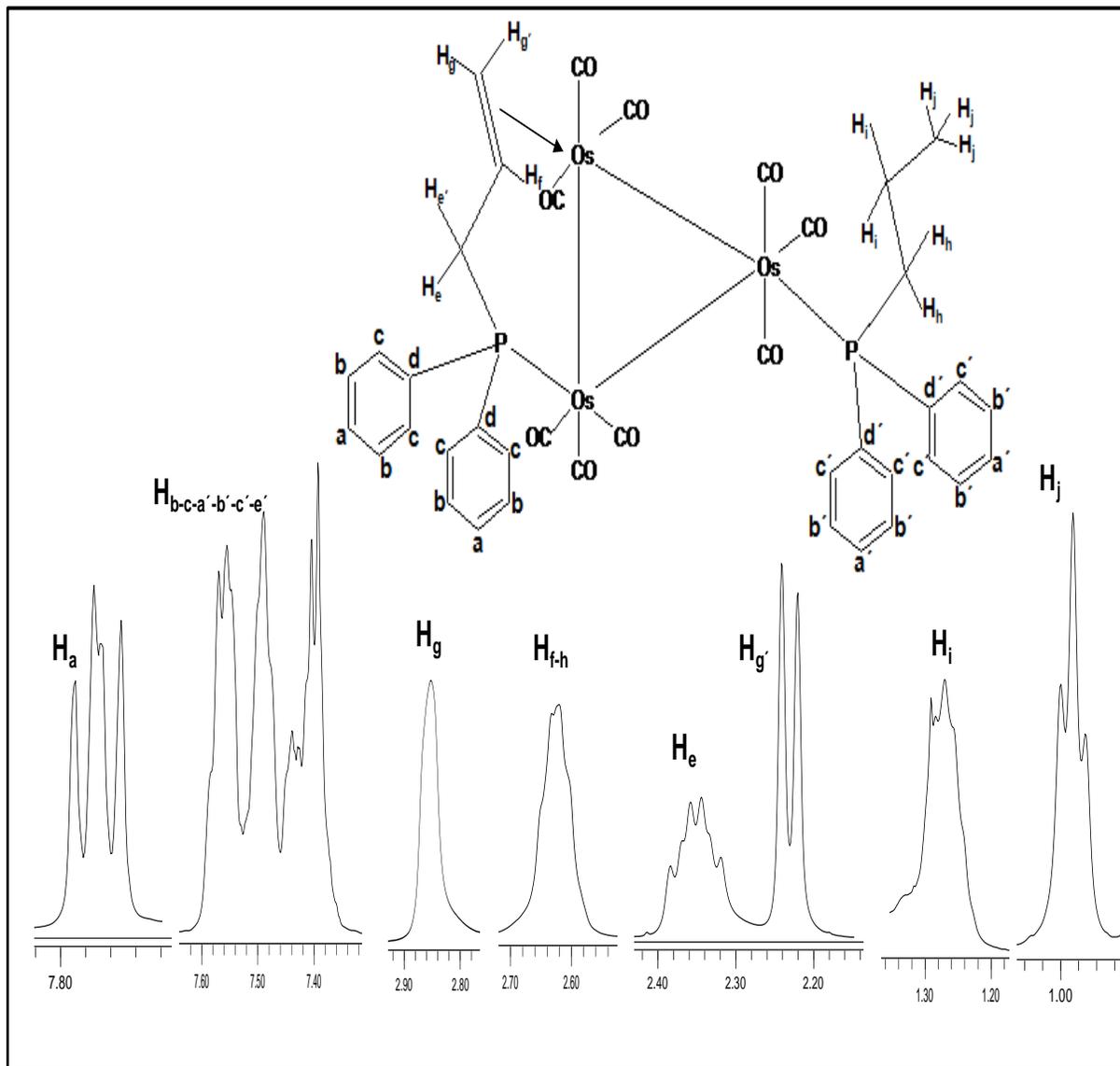


Fig.III.2.1.19 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (IV)

En la región entre 2,80-2,90 ppm, se observa una señal multiplete que integra para un protón asignada a H_g , el cual se acopla fuertemente con H_f y con el átomo de fósforo. Seguidamente entre 2,56-2,68 ppm, se distingue una señal multiplete poco definida, debido al solapamiento de las señales de los protones H_f y H_h . La señal del protón $\text{H}_{g'}$ aparece en 2,22 ppm como un doblete, producto del fuerte acoplamiento con

el protón H_f ($J_{f-g} = 10,55$ Hz). Finalmente hacia campo alto aparecen dos señales, una señal multiplete perteneciente a los protones H_i ($\delta = 1,32-1,22$ ppm) y una señal triplete que integra para tres protones, correspondiente a H_j , ubicada en 0,985 ppm. Esta señal triplete es producto del acoplamiento de los protones H_i con H_j ($J_{i-j} = 6,87$ Hz) y propone la posibilidad de que se haya hidrogenado el grupo alilo de uno de los ligandos, de igual manera que ocurrió en los complejos **(I y II)**.

El espectro de RMN ^{13}C (Tabla, IV.2.1.8), destaca principalmente el gran desplazamiento de los carbonos alílicos hacia campo alto, confirmando así la coordinación de uno de los grupos alilo al centro metálico, vía π y la hidrogenación del otro grupo alilo. Los carbonos C_f y $C_{g-g'}$ se muestran en 26,74 y 24,59 ppm respectivamente, con constantes de acoplamiento ($J_{P-C_{g-g'}} = 14,92$ Hz). Los carbonos C_i y C_j se observan 17,93 y 15,16 ppm respectivamente. El carbono C_j se acopla con el átomo de fósforo con una constante de acoplamiento $J_{P-C_j} = 16,12$ Hz.

Recopilando los datos espectroscópicos de IR y RMN, se propone que la estructura del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (Fig.IV.2.1.20) presenta dos moléculas de alildifenilfosfiina coordinadas al triángulo de osmio. Un primer ligando se encuentra coordinado vía σ a través del par de electrones del átomo de fósforo y vía π mediante el par de electrones del grupo alilo, mientras que el otro ligando se encuentra coordinado solo por medio del par de electrones del átomo de fósforo, adicionalmente se observó la hidrogenación del doble enlace del otro grupo alilo.

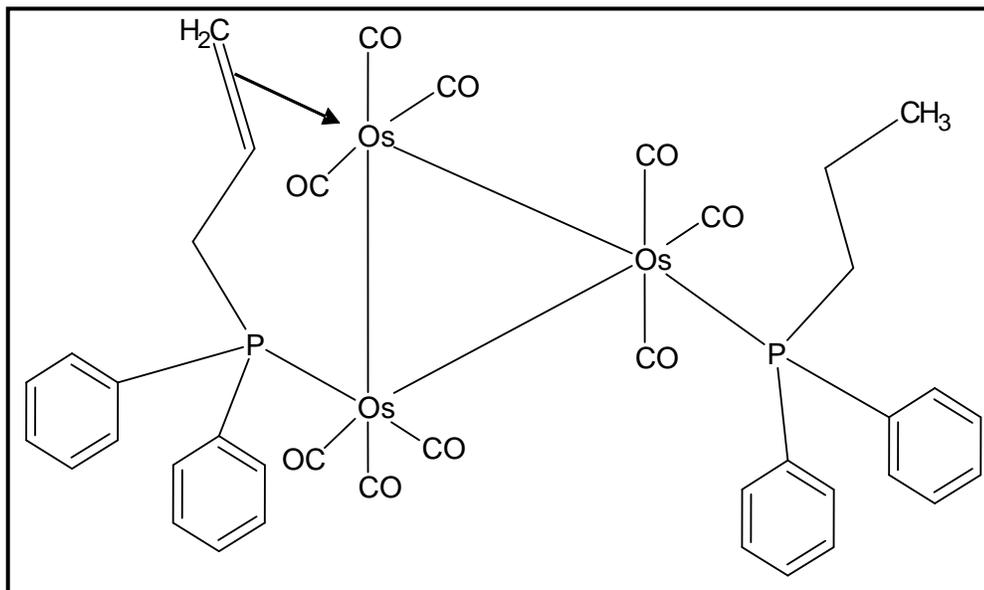


Fig.IV.2.1.20 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$
(IV)

La estructura molecular (Fig.IV.2.1.21) consiste en un triángulo de osmio con dos fosfinas coordinadas, con distancias de enlace Os-Os [Os(1)-Os(2)= 2,897(9) Å, Os(2)-Os(3)= 2,904(9) Å, Os(3)-Os(1)= 2,879(9) Å] y P-Os [P(1)-Os(1)= 2,351(5) Å y P(2)-Os(2)= 2,332(4) Å]. En esta estructura se confirma el modo de coordinación propuesto anteriormente, en la cual un primer ligando se coordina vía σ mediante el par de electrones libres del átomo de fósforo a un centro metálico y vía π mediante el par de electrones del grupo alilo al centro metálico adyacente, con distancias de enlace [C(14)-Os(3)= 2,260(16) Å y C(15)-Os(3)= 2,268(18) Å] similares a las obtenidas en el complejo (III) y comparables con las reportadas para el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}]$. Por otro lado, un segundo ligando se coordina vía σ por medio del par de electrones del átomo de fósforo a un tercer centro metálico. Adicionalmente se confirma que el grupo alilo de este ligando sufrió una hidrogenación, ya que poseen distancias de enlace sencillo y ángulos de enlace que permite una conformación tetraédrica, tal

como se observó en el complejo (II) y con lo reportado en la literatura, [C(29)-C(30) 1,65(3) Å, C(29)-C(30)-C(28) 108,08(19)°] [42].

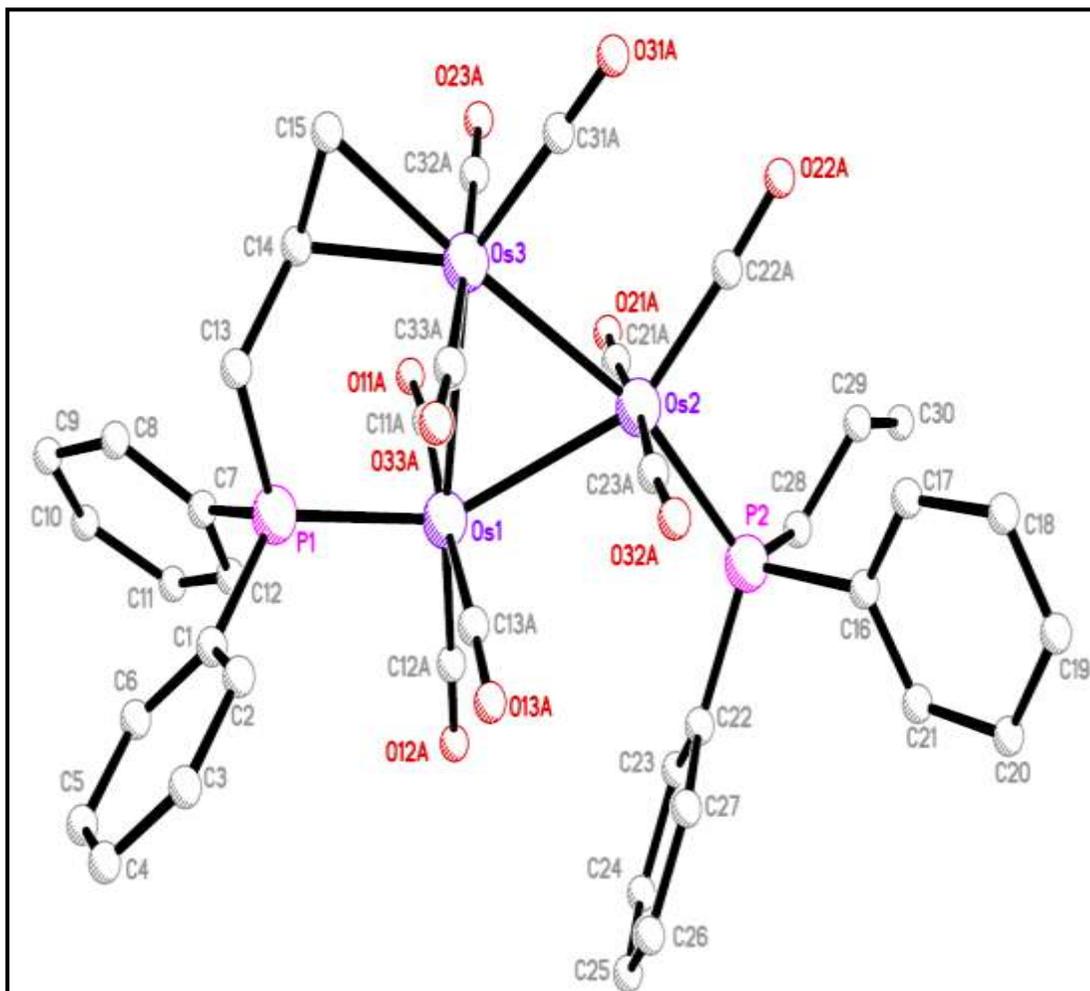


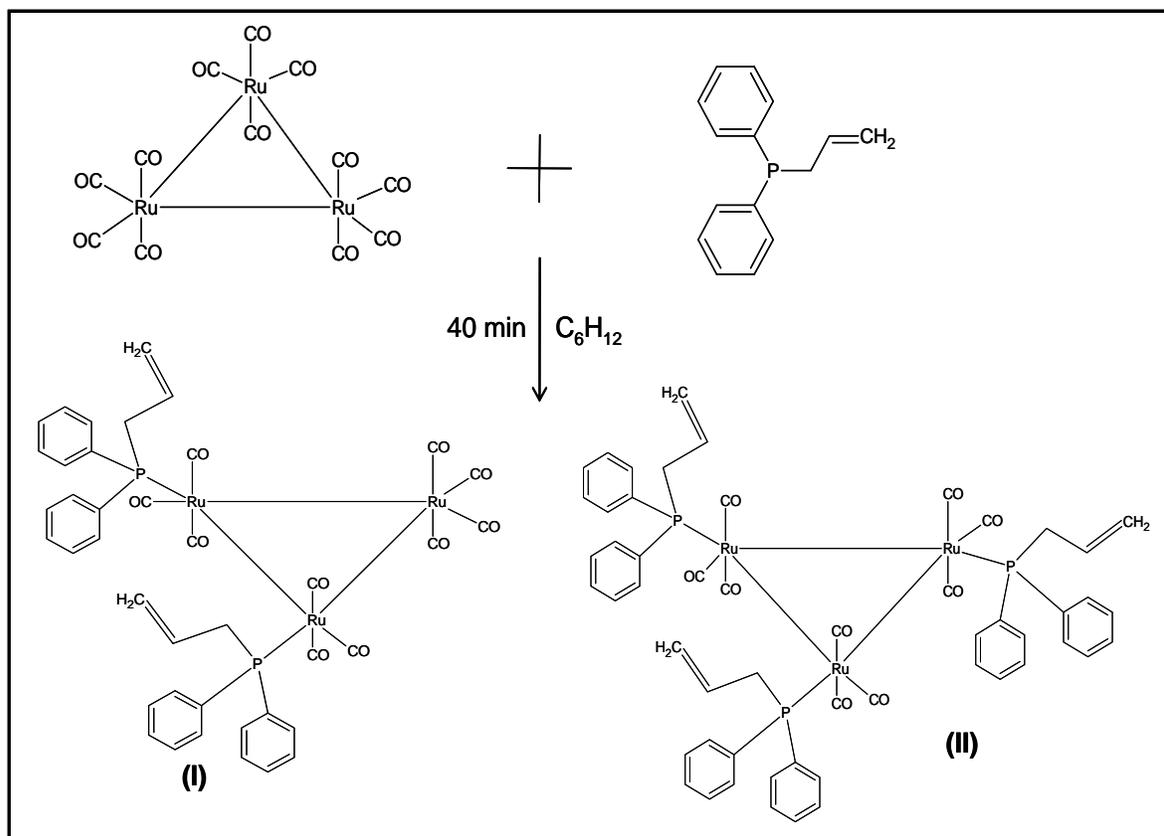
Fig.III.2.1.21 Estructura molecular de $\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\sigma;\text{II-CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ (IV)

Las distancias y ángulos de enlaces se muestran en la Tabla.IV.2.1.9. De acuerdo con las longitudes de enlace medias [1,393 Å] y los ángulos de enlace promedios [120,1°], se observa que los anillos fenílicos no perdieron la aromaticidad, ya que estos valores se encuentran dentro del rango reportado en la literatura [44]. En esta estructura los ligandos aportan en total seis electrones al triángulo metálico, el primer

ligando aporta dos electrones mediante el átomo de fósforo al átomo de Os(1) y dos electrones por medio de la coordinación del grupo alilo al centro metálico adyacente Os(3), mientras que el otro ligando aporta dos electrones al tercer centro metálico Os(2). Finalmente la estructura muestra un sistema nonacarbonilo, ya que cada centro metálico posee tres grupos carbonilos, dos en posición axial y uno ecuatorial, con distancias Os-CO y ángulos de enlace similares a los reportados en la literatura ^[45].

IV.2.2) Estudio de la reactividad del ligando alidifenilfosfina con el agregado carbonílico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

La reacción del agregado carbonílico $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el ligando alidifenilfosfina (Esquema IV.2.2.1) bajo reflujo de ciclohexano, conduce a la formación de dos complejos; $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (**I**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ (**II**). Los complejos fueron caracterizados por IR, RMN ^1H , ^{31}P y ^{13}C , en solución y sus datos espectroscópicos se muestran en las Tablas: IV.2.2.1 y IV.2.2.2.



Esquema IV.2.2.1 Interacción entre $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y alildifenilfosfina

El complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (**I**) presenta un espectro de infrarrojo (Fig.IV.2.2.1) en la región carbonílica similar a los complejos asimétricos 1,2-disustituidos con fosfinas terciarias del tipo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2]$ ^[46,47], sugiriendo la posibilidad de que el complejo (**I**) presente las dos moléculas del ligando coordinadas en la misma orientación espacial a la reportada ^[46].

En el espectro de RMN ³¹P (Fig.IV.2.2.2) se observan dos señales singletes ($\delta = 26,65$ y $27,92$ ppm) desplazadas hacia campos bajos con respecto al ligando libre indicando, al igual que el espectro de IR, que dos moléculas de ligandos alildifenilfosfina se han coordinado al agregado trinuclear de rutenio en las posiciones 1,2 de tal manera que no presentan equivalencia química ni magnética. Se descarta la presencia de un doblete en el RMN ³¹P debido a que la constante de acoplamiento que pudiese observarse es muy grande ($J_{\text{P-P}} = 260$ Hz), comparado con las constantes de acoplamiento reportadas para los compuestos 1,1-disustituidos con fosfinas terciarias ($J_{\text{P-P}} = 45$ Hz) ^[46].

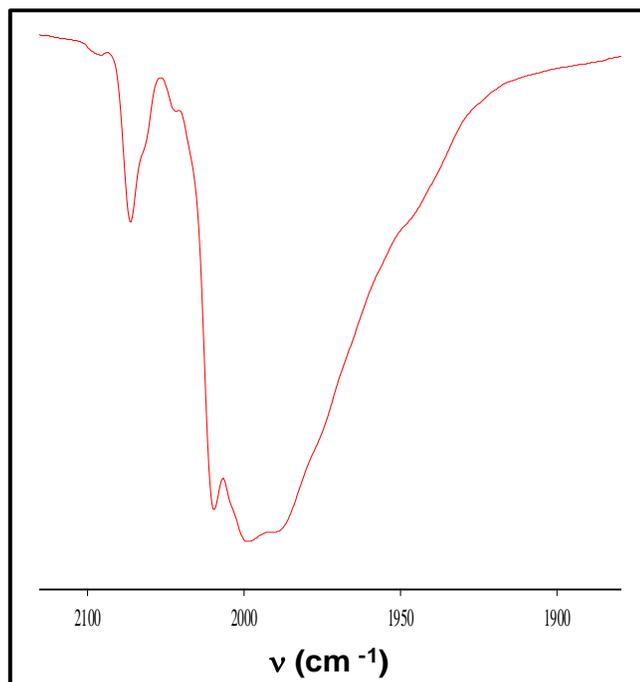


Fig.IV.2.2.1 Espectro de IR de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2$ (I)

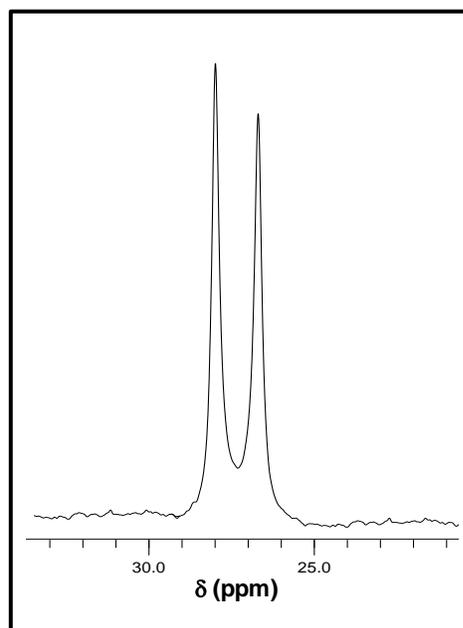


Fig.IV.2.2.2 Espectro de RMN 31P de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\sigma\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2$ (I)

El espectro de RMN ^1H (Fig.IV.2.2.3) muestra cinco grupos de señales ubicadas en la zona entre 3,25 y 7,55 ppm, con desplazamientos similares a los del ligando libre, lo cual confirma que la coordinación está ocurriendo únicamente por el átomo de fósforo.

La señal de los protones aromáticos aparece como un multiplete entre 7,40-7,55 ppm, la cual integra para diez protones. Hacia campo alto entre 5,42-5,58 ppm, se observa una señal multiplete producto del acoplamiento con H_e , H_g y $\text{H}_{g'}$ además de la interacción con el átomo de fósforo, dicha señal integra para un protón correspondiente H_f . Seguidamente se muestra una señal doblete en 5,02 ppm, correspondiente al protón $\text{H}_{g'}$, el cual se acopla con H_f con una constante de acoplamiento $J_{f-g'} = 9,61$ Hz. A 4,89 ppm se distingue una señal doblete que integra para un protón correspondiente a H_g , con una constante de acoplamiento $J_{f-g} = 16,15$ Hz. Finalmente la señal más apantallada aparece como un triplete en 3,28 ppm, la cual integra para dos protones correspondiente a H_e , el cual se acopla con H_f y con el átomo de fósforo.

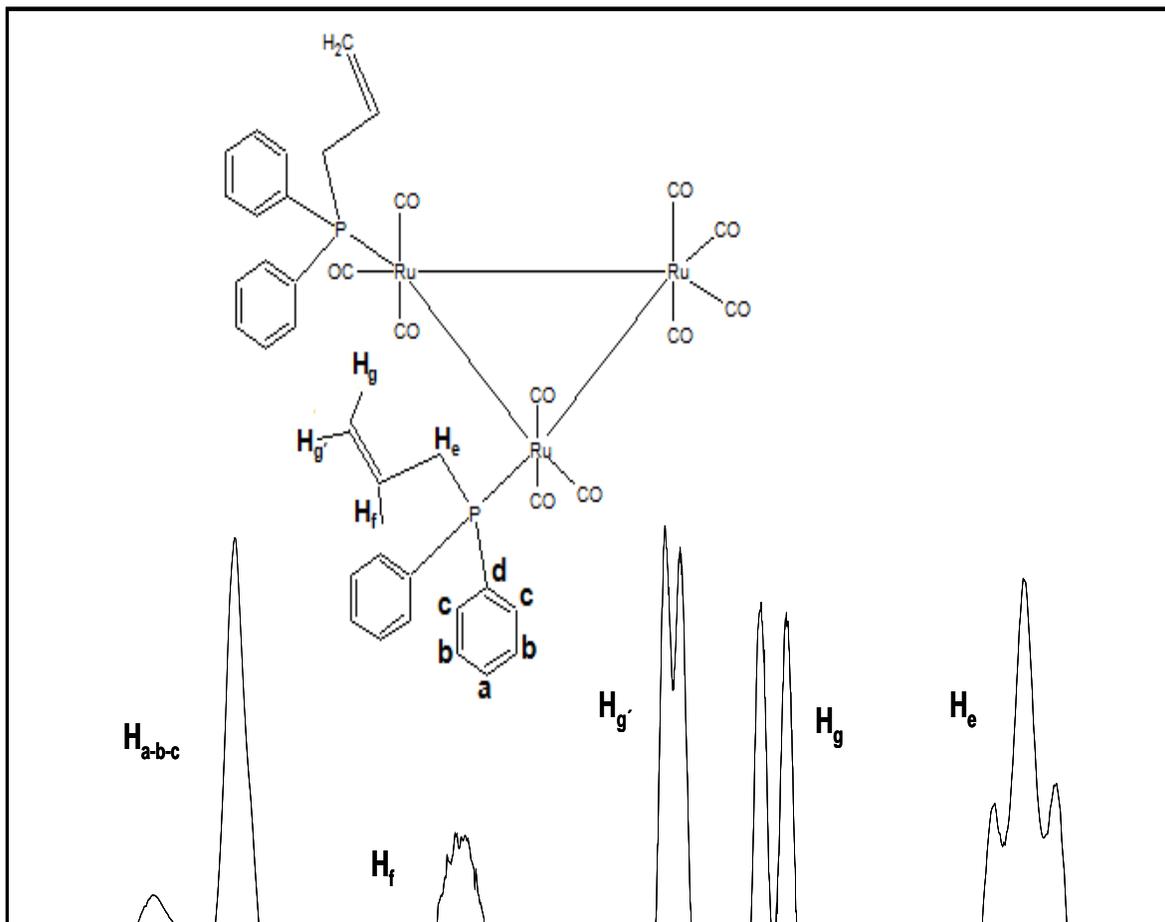


Fig.IV.2.2.3 Espectro de RMN ^1H de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\sigma\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2$ (**I**)

La evidencia espectroscópica acumulada permite proponer la estructura que se muestra en la Fig.IV.2.2.4, donde dos moléculas de ligando se coordinan asimétricamente al agregado metálico vía σ mediante el par de electrones libres del átomo de fósforo. En esta estructura se puede observar que los ligandos se enlazan uno a cada centro metálico con orientaciones espaciales diferentes, lo cual hace que no sean equivalentes tal y como lo muestran los espectro de RMN.

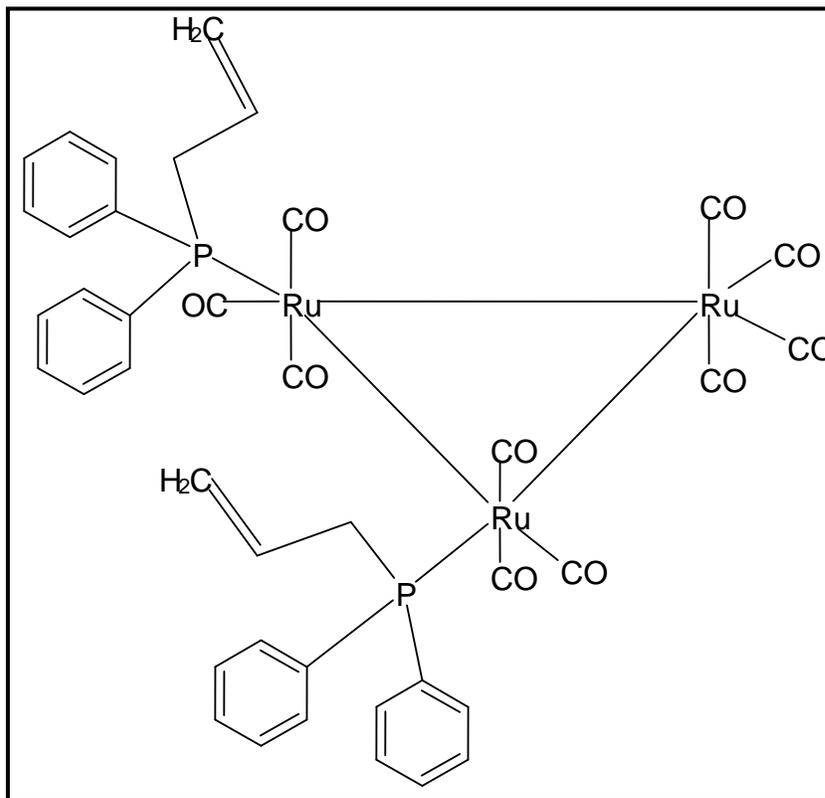


Fig.III.2.2.4 Estructura propuesta para el complejo de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2$ (I)

El espectro de IR (Fig.IV.2.2.5, Tabla IV.2.2.2) del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ (II) presenta un patrón similar a los complejos trisustituidos $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ ^[47] $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ ^[48] y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PC}_{12}\text{H}_{13})_3]$ ^[49] cuya estructura cristalina es conocida (Fig.IV.2.2.6), en donde los ligandos alildifenilfosfina se encuentran coordinados uno a cada centro metálico vía σ a través del par de electrones libres del átomo de fósforo. En el espectro de RMN ³¹P (Fig.IV.2.2.7, Tabla IV.2.2.2) se observa una señal singlete, desplazada a campo bajo con relación al ligando libre (28,63 ppm), indicando que el átomo de fósforo se ha coordinado al metal.

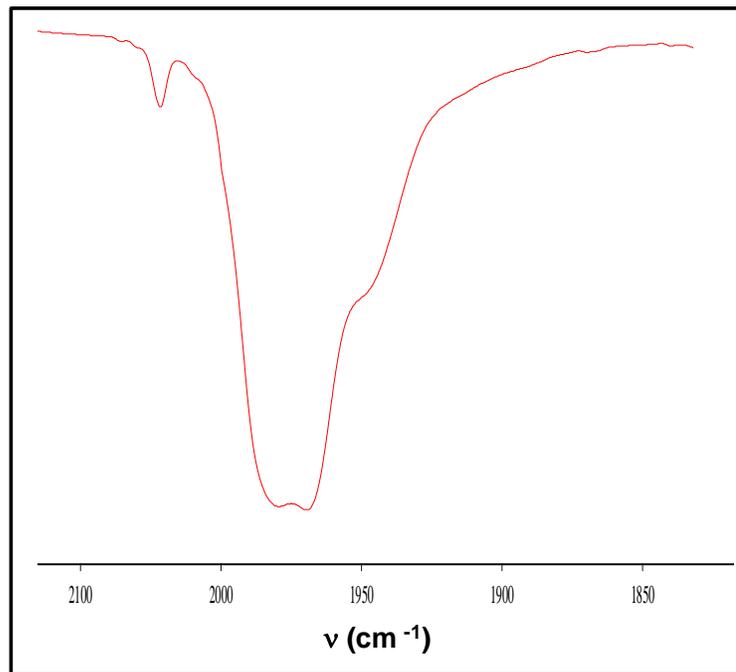


Fig.IV.2.2.5 Espectro de IR de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^3\text{-}(\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\}_3]$ (II)

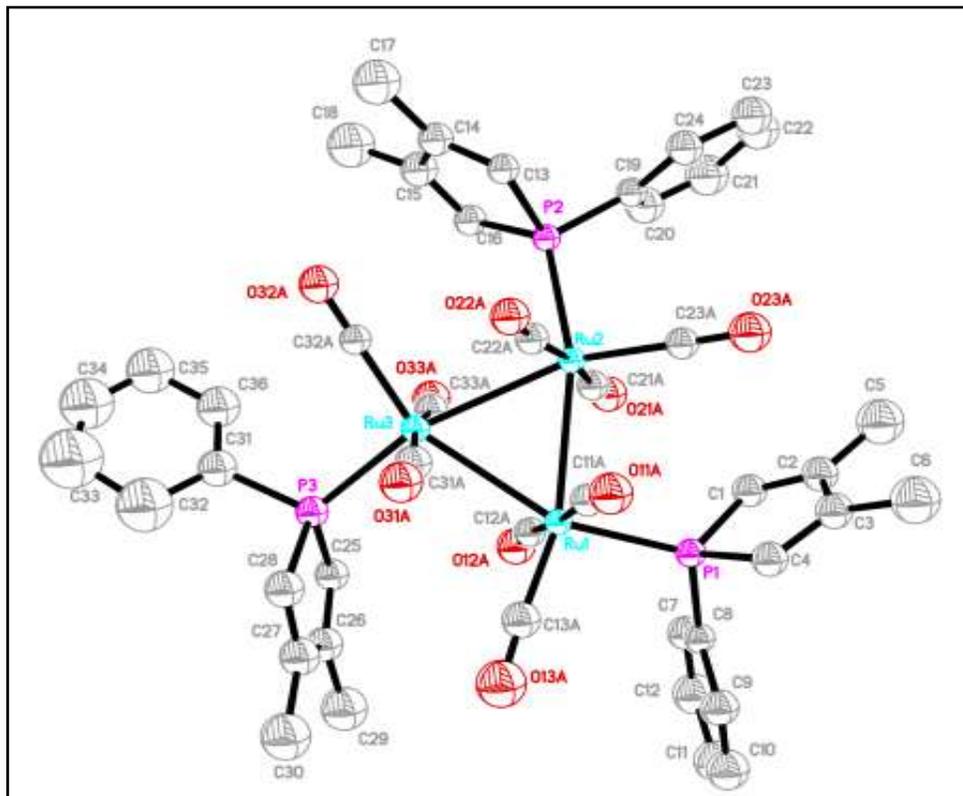


Fig.IV.2.2.6 Estructura de rayos X del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\eta^1\text{-PC}_{12}\text{H}_{13})_3]$

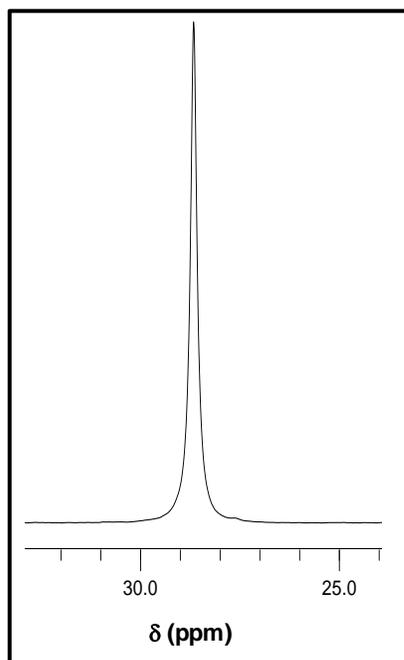


Fig.IV.2.2.7 Espectro de RMN ^3P de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ (II)

Los espectros de RMN ^1H (Fig.IV.2.2.8, Tabla IV.2.2.2) y RMN ^{13}C (Tabla III.2.2.2) revela que todos los protones y carbonos están ligeramente desplazados con respecto al ligando libre. En el espectro de RMN ^1H se observa la señal de los protones aromáticos (H_a , H_b y H_c) entre 7,38-7,40 ppm, la cual aparece como un multiplete. Entre 5,50-5,60 ppm se observa la señal multiplete del protón H_f , el cual se acopla con los protones H_e , H_g , $\text{H}_{g'}$ y con el átomo de fósforo. Seguidamente en 5,00 ppm se observa una señal doblete asignada al protón geminal al grupo alilo H_f ($J_{f-g}= 9,63$ Hz) y en 4,90 ppm se observa la señal doblete correspondiente al protón H_g , el cual se acopla fuertemente con H_f y débilmente con $\text{H}_{g'}$, además de interactuar con el átomo de fósforo ($J_{f-g}= 19,83$ Hz y $J_{g-g'}= 2,89$ Hz). Finalmente la señal triplete de los protones H_e se observa en 3,34 ppm, dicha señal es producto del acoplamiento con el protón H_f y con el átomo de fósforo. La equivalencia química y magnética son evidencia de que la coordinación del ligando es únicamente vía σ a través del átomo de fósforo.

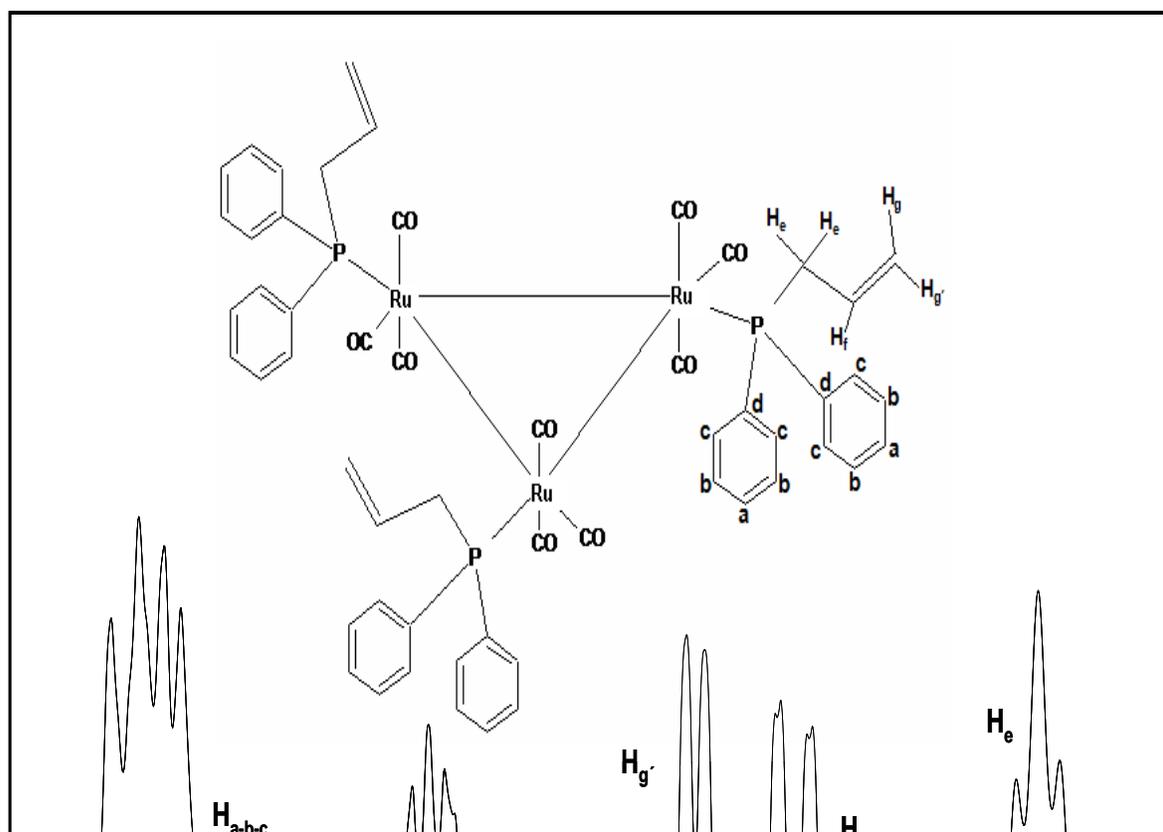


Fig.IV.2.2.8 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ (II)

La evidencia espectroscópica lleva a suponer que el ligando se ha coordinado al agregado vía σ a través del par de electrones libre del átomo de fósforo, en donde existe un ligando alildifenilfosfina coordinado a cada centro metálico, conllevando a que el compuesto presente un eje de simetría C_3 , es por ello que en el espectro de RMN ^{31}P y ^1H se observa un solo juego de señales, por lo tanto, las señales son química y magnéticamente equivalente y corresponden para las tres moléculas de ligando (Fig.IV.2.1.9).

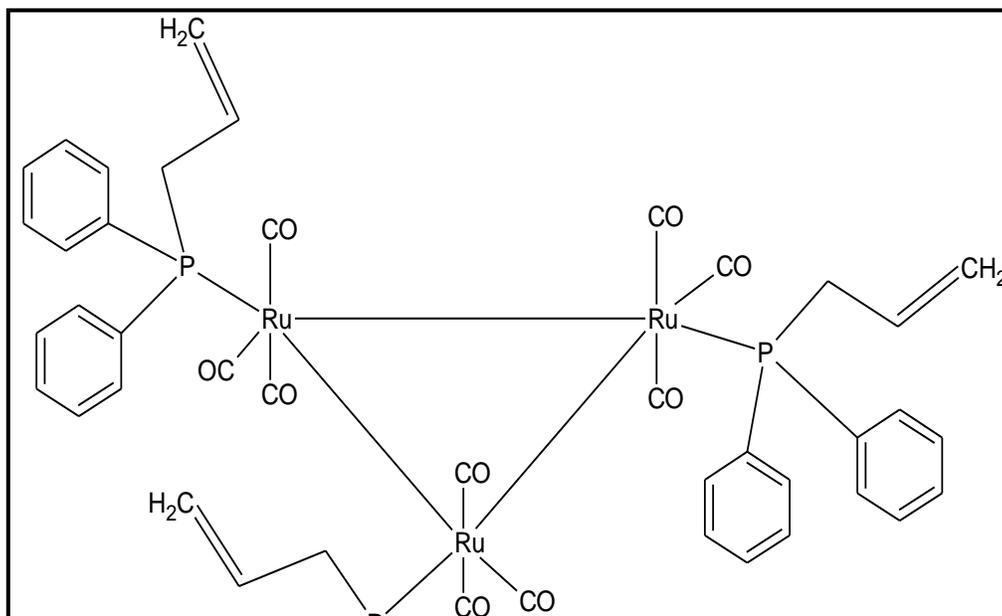


Fig.IV.2.2.9 Estructura propuesta para el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ **(II)**

V) CONCLUSIONES

El ligando alildifenilfosfina reacciona con el agregado metálico $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, bajo reflujo de ciclohexano para generar los complejos minoritarios $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ **(I)**; $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_8)\}]$ **(II)**; $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-}$

$P(C_3H_5)(C_6H_5)_2\}$] (**III**) y el producto mayoritario $[Os_3(CO)_9\{\mu-\eta^3-P(C_3H_5)(C_6H_5)_2\}\{\eta^1-P(C_3H_7)(C_6H_5)_2\}]$ (**IV**).

La estructura molecular del primer complejo $[Os_3(CO)_{11}\{\eta^1-P(C_3H_7)(C_6H_5)_2\}]$ (**I**) establecido por difracción de R-X, muestra al ligando coordinado ecuatorialmente vía σ a través del par de electrones del átomo de fósforo, aportando dos electrones al centro metálico. Adicionalmente se observa la hidrogenación del grupo alilo.

El complejo $[Os_3(\mu-H)(CO)_9\{\mu_3-\eta^3-P(C_6H_4)(C_6H_5)(C_3H_8)\}]$ (**II**) es producto de la ortometalación de uno de los anillos fenílicos del ligando, en donde ocurrió una activación C-H, dando lugar a la formación de un enlace Os-C. Además se revela una coordinación vía π a través del par de electrones del doble enlace del grupo fenilo y la presencia del ligando hidruro en puente entre dos átomos de osmio. El átomo de fósforo del ligando alildifenilfosfina se ha enlazado al tercer centro metálico mediante el par de electrones libres.

El ligando se coordina ecuatorialmente vía σ y vía π al agregado metálico de osmio para generar el complejo $[Os_3(CO)_{10}\{\mu-\eta^3-P(C_3H_5)(C_6H_5)_2\}]$ (**III**). En este complejo el ligando aporta cuatro electrones al centro metálico, dos por parte del átomo de fósforo y dos mediante el doble enlace del grupo alilo. Este complejo resulta de gran interés, debido a que se logró la coordinación firme del ligando alildifenilfosfina mediante el átomo de fósforo y la interacción débil del grupo alilo con el agregado

metálico, el cual puede su vez descoordinarse del centro metálico generando un sitio activo de coordinación vacante para posteriores transformaciones químicas.

El complejo mayoritario $\text{Os}_3[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (**IV**), muestra la interacción de dos moléculas de ligando con el agregado metálico de osmio, ambos ligandos se encuentran coordinados vía σ a través del par de electrones libres del átomo de fósforo. El primer ligando muestra una interacción vía π a través del par de electrones del doble enlace del grupo alilo, mientras que en el otro ligando el grupo alilo es hidrogenado. En este complejo los ligandos aportan en total seis electrones al centro metálico.

La reacción del agregado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el ligando alildifenilfosfina bajo reflujo de ciclohexano conduce a la formación de los complejos; $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (**I**) y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ (**II**).

Los datos espectroscópicos de IR y RMN ^1H , ^{31}P y ^{13}C sugieren que el complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (**I**) posee 2 moléculas del ligando alildifenilfosfina coordinadas asimétricamente a dos centros metálicos del agregado carbonílico, por lo cual las señales de fósforo no presentan equivalencia química ni magnética. La interacción ocurre mediante el par de electrones libre del átomo de fósforo, aportando en total cuatro electrones al agregado trinuclear, dos electrones por cada ligando.

La evidencia espectroscópica de IR y de RMN de ^{31}P , ^1H y ^{13}C , permite proponer la estructura del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3]$ (**II**), en el cual se muestra la coordinación de tres ligandos al agregado, uno a cada centro metálico. La coordinación en cada caso es mediante el par de electrones libres del átomo de fósforo. En el compuesto se puede observar que existe un eje de simetría C_3 , que conlleva a que las señales de los ligandos en el espectro de RMN ^{31}P y ^1H sean química y magnéticamente equivalentes.

VI) REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

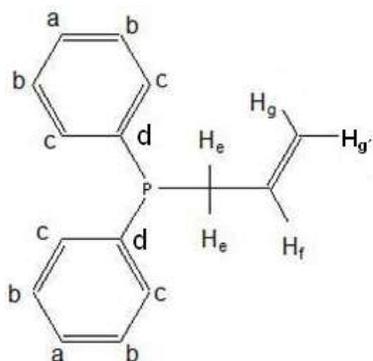
- [1] Jhonson, B.F.G. **Transition metal clusters**. John Wiley & Sons. London, England.1980.
- [2] Adams, R. **Acc. Chem. Res.** 1983, 16, 67-72.
- [3] Harding, M.; Nicholls, B y Smith, A. **J. Organomet. Chem.** 1982, 226, C17-C20.
- [4] Bruce, M.; Horn, E.; Shawkataly, O.; Snow, E.; Tienkink, E. y Williams, M. J. **Organometallic Chem.** 1986, 316, 187-211.
- [5] MacLaughlin, S.; Carty, A. y Taylor, N. **Canadian Journal of Chemical**, 1982, 60, 87-91.
- [6] Doyle, M.J; Kouwenhoven,C.A; Schaap,C. y Van Oort, B. **J.Organomet. Chem.** 1979, 174, C55.
- [7] Garrou, P. **Chemical Reviews**. 1985, 85, 171-185.
- [8] Van. G F; MacLaughlin, S. **Journal of Organomet Chemistry**. 1987, 326, C65-C70.
- [9] Cotton y Wilkinson, **Química Inorgánica Avanzada**. Ed. Limusa, México, 1988. (a) 1298, (b) 1299, (c) 1262.
- [10] Shriver, D; Kaesz, H; Adams, R. **The Chemistry of Metal Cluster Complexes**. VCH. 1990.
- [11] King, R. B. **PROG. INORG**. 1972, 15, 287.
- [12] Huheey, J. E; Keiter, E. A. y Keiter, R. L. **Química Inorgánica Principios y Reactividad**, 4 Ed. 1993.
- [13] N. V. Sidwick, R. W. Bailey. **Proc. Soc. London Ser.** 1934, A144, 521.
- [14] Crabtree, R. H; Peris, E. **Química Organometálica de los Metales de Transición**, Publicacions de la Universtitat Jaume I, 1997.
- [15] Astruc, D; Astruc, F. **Química Organometálica**. Colletion Grenoble Sciences. 2003.

- [16] Cotton, A. F. **Prog. Inorg. Chem.** 1976, 21, 1.
- [17] Nagashima, H; Fukahori, T; Auki, **J. Am. Chem. Soc.** 1993, 115, 10430.
- [18] Bardwell, D. A; Barigelletti, F; Cleary, R.L. **Inorg. Chem.** 1995, 34, 2438.
- [19] Shvo, V; Hayum, E. **J. Chem. Soc. Chem Commun.**, (1974), 336.
- [20] Churchill, M. R; Hollandre, F. J. **Inorg. Chem.** 1977, 16, 2655.
- [21] Orpen A. G y col., **J. Chem. Soc. Commun.** 1978, 723.
- [22] Garrou, P. E. **Chemical Reviews.** 1985, 84, 3.
- [23] Humphries, A. P; Kesz, J. A. **Prog. Inorg. Chem.** 1979, 25, 145.
- [24] Craig, D. P. **Biorg. Mem. R. Soc.** 1972, 18, 445.
- [25] Chatt, J; Dilworth, J. R; Richards R. L. **Chem. Rev.** 1978, 78, 589.
- [26] Mayer, H. A; Kaska, W. C. **Chem. Rev.** 1994, 94, 1239.
- [27] Bosnich, B; Fyzuk. **Top. Into. Organometallic. Stereochem.** 1981, 12, 119.
- [28] Tolman, C. A. **J. Am. Chem. Soc.** 1970, 92, 2953.
- [29] Tolman, C. A. **Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallics Chemistry and Homogenous Catalysis.** 1977, 77, 313.
- [30] Roberts, D; Steinmetz, M. **Organometallics.** 1983, 2, 846-855.
- [31] Rauchfuss, T. y Jeffrey. **J. Inorganic Chemistry.** 1979, 18, 2658-2666.
- [32] Braustein, P. y Naud, F. **Angew. Chem. Int. Ed.** 2001, 40, 680-699.
- [33] Angell, S.; Rogers, C.; Zhang, Y.; Wolf, M. y Jones, W. **Coord. Chem. Rev.** 2006.
- [34] Gobetto, R. y Sappa, E. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** 1990, 807-811.
- [35] Braustein. P. **Functional ligands and complexes for new structures, homogeneous catalysts and nanomaterials.** Universite Louis Pasteur. 2004.
- [36] Martínez, M. J. **Síntesis y caracterización de nuevos agregados metálicos de los grupos 7 y 8 con ligandos polifuncionales.** IVIC. Por presentar.
- [37] Perrin, D; Armarego, W. L; Perrin, D. R **Purification of Laboratory Chemicals,** Pergamon Press, Oxford. 1988.
- [38] Kaez, H. D; Knox, S. A; Koepke, J. W. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** 1971, 477.
- [39] Ocano-Marvarez, E; Martin, M. **Heteroatom Chem.** 1991, 2, 651.
- [40] Pomeroy R.K y col., **J. Clust. Sci.** 2000, 11, 285.

- [41] Thapper, A; Saparr, E y col. **Inorganic Chemistry Communications**. 2004, 7, 443-446.
- [42] Elschenbroich, C y Salzer, A. **Organometallics (A Concise Introduction)**, Editorial VCH, 1^{ra} Edición. 1999. 289 .
- [43] Bruce, M. I y Liddell, M. J. **J. Organomet. Chem.** 1988, 347, 181.
- [44] Inrgartinger, H y Kallfass, P. **Acta Cryst. C**. 1987, C43, 1582.
- [45] Kakizawa, T. Hashimoto, H y Tobita, H. **Journal of Organometallic Chemistry**. 2006. 691, 726-736.
- [46] Deeming, A. Donovan, S. Kabir, S y Manning, P. **J. Chem. Soc. Dalton. Trans.** 1985. 1037.
- [47] Shojale, A; Atwood, **J. Organometallics**, 1985, 4, 187.
- [48] Leadbeater, N; Raithby, P. **J. Coord. Chem.** 2001, 53, 311.
- [49] Otero, Y. **Síntesis y caracterización de nuevos agregados metálicos de los grupos 7 y 8 con ligando heterocíclicos que contienen fósforo**. IVIC. Por presentar.

VII) ANEXOS

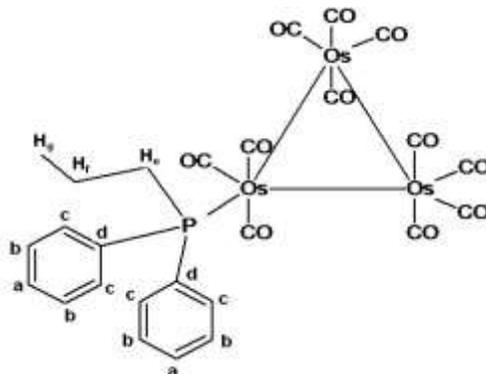
Tabla IV.1.1.1.- Datos de RMN del ligando alildifenilfosfina



δ (ppm) RMN ^{31}P ^a	δ (ppm) RMN ^1H ^a	$J_{\text{P-H}}$ (Hz)	δ (ppm) RMN ^{13}C ^a	$J_{\text{P-C}}$ (Hz)
		$J_{\text{P-Ha-b-c}} = \text{---}$	138,12 [d, C _d]	
	7,53-7,47 [m, H _c]	$J_{\text{P-He}} = \text{---}$ 1,15	133,34 [d, C _f]	$J_{\text{P-Cd}'} = 14,17$
	7,36-7,34 [m, H _a]	$J_{\text{P-Hf}} = \text{---}$	132,92 [d, C _d]	$J_{\text{P-Cf}'} = 10,10$
-14,43 [s]	5,92-5,77 [m, H _i]	$J_{\text{P-Hg}} = \text{---}$	129,62 [d, C _c]	$J_{\text{P-Cc}} = 19,20$
	5,09-4,97 [m, H _{g-g'}]	$J_{\text{Hg-Hf}} = \text{---}$	128,65 [s, C _a]	$J_{\text{P-Cb}} = 6,70$
	2,97 [dd, H _e]	$J_{\text{He-Hf}} = \text{---}$	128,36 [d, C _b]	$J_{\text{P-Cg}} = 14,90$
			117,45 [d, C _g]	$J_{\text{P-Ce}} = 14,70$
			33,59 [d, C _e]	

^a CDCl₃.

Tabla IV.2.1.2.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (I)



ν CO ^a (cm ⁻¹)	δ (ppm) RMN ³¹ P ^b	δ (ppm) RMN ¹ H ^b	$J_{\text{P-H}}$ (Hz) $J_{\text{H-H}}$ (Hz)	δ (ppm) RMN ¹³ C ^b	$J_{\text{P-C}}$ (Hz)
2106,75 (d)	-8,25 [s]	7,50-7,44 [m, H _{a-b-c}] 2,60-2,54 [m, H _e] 1,30-1,20 [m, H _f] 1,01[t, H _g]	$J_{\text{P-Ha-b-c}}$ =---	135,08 [d, C _d]	$J_{\text{P-Cd}}$ = 52,35
2054,05 (m)			$J_{\text{P-He}}$ =---	131,84 [d, C _c]	$J_{\text{P-Cc}}$ = 10,16
2033,40 (m)			$J_{\text{P-Hf}}$ =---	130,63 [s, C _a]	$J_{\text{P-Ca}}$ = ---
2018,75 (f)			$J_{\text{P-Hg}}$ = 0,92	128,62 [d, C _b]	$J_{\text{P-Cb}}$ = 10,26
2000,86 (d)			$J_{\text{Hg-Hf}}$ = 6,53	38,50 [d, C _e]	$J_{\text{P-Ce}}$ = 33,89
1988,95 (d)			$J_{\text{He-Hf}}$ = ---	17,88 [s, C _f]	$J_{\text{P-Cf}}$ = ---
				15,09 [d, C _g]	$J_{\text{P-Cg}}$ = 16,38

^aC₆H₁₂, ^bCDCl₃.

Tabla IV.2.1.3.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$

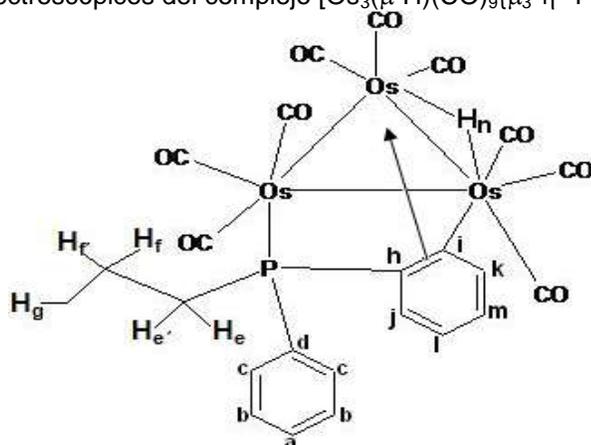
$M = 1077.95$
 $a = 8.809(3) \text{ \AA}$
 $b = 30.820(9) \text{ \AA}$
 $c = 11.649(4) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90.00^\circ$
 $\beta = 109.534(7)^\circ$
 $\gamma = 90.00^\circ$
 $U = 2980.7(17) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $T = 293(2) \text{ }^\circ\text{K}$
 $R = 0.0579$
 Reflexiones = 5273

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)	Angulos de enlace (°)
Os1- C23A 1.926(18)	C23A Os1 C22A 99.6(6)	C1 P1 Os2 122.4(6)
Os1 -C22A 1.935(16)	C23A Os1 C24A 92.4(7)	C7 P1 Os2 112.6(5)
Os1 -C24A 1.956(15)	C22A Os1 C24A 90.8(6)	C13 P1 Os2 113.6(6)
Os1 -C21A 1.963(15)	C23A Os1 C21A 91.4(7)	O11A C11A Os2 177.6(15)
Os1 -Os3 2.8980(11)	C22A Os1 C21A 90.7(7)	O12A C12A Os2 175.6(16)
Os1 -Os2 2.9202(10)	C24A Os1 C21A 175.6(6)	O13A C13A Os2 173.8(13)
Os2 -C11A 1.899(15)	C23A Os1 Os3 97.5(4)	O21A C21A Os1 175.9(14)
Os2 -C13A 1.923(13)	C22A Os1 Os3 162.9(4)	O22A C22A Os1 173.7(14)
Os2 -C12A 1.935(14)	C24A Os1 Os3 88.8(4)	O23A C23A Os1 177.2(15)
Os2 -P1 2.361(4)	C21A Os1 Os3 88.5(5)	O24A C24A Os1 175.7(11)
Os2 -Os3 2.8868(12)	C23A Os1 Os2 156.9(4)	O31A C31A Os3 179.1(18)
Os3 -C33A 1.92(2)	C22A Os1 Os2 103.4(4)	O32A C32A Os3 174.3(14)
Os3 -C31A 1.917(18)	C24A Os1 Os2 88.9(4)	O33A C33A Os3 178.2(15)
Os3 -C32A 1.962(14)	C21A Os1 Os2 86.7(5)	O34A C34A Os3 174.2(18)
Os3 -C34A 1.984(15)	Os3 Os1 Os2 59.49(3)	C2 C1 C6 116.7(15)
P1 -C1 1.831(14)	C11A Os2 C13A 90.2(6)	C2 C1 P1 121.4(13)
P1 -C7 1.850(15)	C11A Os2 C12A 89.5(6)	C6 C1 P1 121.9(13)
P1 -C13 1.868(15)	C13A Os2 C12A 179.4(7)	C3 C2 C1 119.6(18)
O11A- C11A 1.103(17)	C11A Os2 P1 97.5(5)	C3 C2 H2A 120.2
O12A -C12A 1.127(17)	C13A Os2 P1 87.1(4)	C1 C2 H2A 120.2
O13A -C13A 1.170(17)	C12A Os2 P1 92.5(5)	C2 C3 C4 121(2)
O21A -C21A 1.112(18)	C11A Os2 Os3 96.6(5)	C2 C3 H3A 119.4
O22A -C22A 1.109(17)	C13A Os2 Os3 90.7(4)	C4 C3 H3A 119.4
O23A -C23A 1.117(19)	C12A Os2 Os3 89.8(5)	C5 C4 C3 117.2(15)
O24A -C24A 1.125(17)	P1 Os2 Os3 165.71(8)	C5 C4 H4A 121.4
O31A -C31A 1.14(2)	C11A Os2 Os1 156.5(4)	C3 C4 H4A 121.4
O32A -C32A 1.089(16)	C13A Os2 Os1 88.6(4)	C6 C5 C4 122.0(19)
O33A -C33A 1.16(2)	C12A Os2 Os1 91.9(5)	C6 C5 H5A 119.0
O34A -C34A 1.099(19)	P1 Os2 Os1 105.93(9)	C4 C5 H5A 119.0
C1 -C2 1.37(2)	Os3 Os2 Os1 59.87(3)	C5 C6 C1 122.9(18)
C1 -C6 1.38(2)	C33A Os3 C31A 106.5(7)	C5 C6 H6A 118.5
C2 -C3 1.39(2)	C33A Os3 C32A 91.5(6)	C1 C6 H6A 118.5
C2 -H2A 0.9300	C31A Os3 C32A 88.3(7)	C8 C7 C12 119.0(13)
C3 -C4 1.38(3)	C33A Os3 C34A 90.9(7)	C8 C7 P1 118.4(11)
C3 -H3A 0.9300	C31A Os3 C34A 89.6(7)	C12 C7 P1 122.3(11)
C4 -C5 1.34(3)	C32A Os3 C34A 177.1(7)	C9 C8 C7 120.0(15)
C4 -H4A 0.9300	C33A Os3 Os2 154.5(5)	C9 C8 H8A 120.0
C5 -C6 1.32(2)	C31A Os3 Os2 98.9(5)	C7 C8 H8A 120.0
C5 -H5A 0.9300	C32A Os3 Os2 87.2(4)	C10 C9 C8 122.5(16)
C6 -H6A 0.9300	C34A Os3 Os2 91.2(6)	C10 C9 H9A 118.8
C7 -C8 1.38(2)	C33A Os3 Os1 94.0(5)	C8 C9 H9A 118.8
C7 -C12 1.39(2)	C31A Os3 Os1 159.5(5)	C9 C10 C11 118.2(15)
C8 -C9 1.36(2)	C32A Os3 Os1 91.1(4)	C9 C10 H10A 120.9
C8 -H8A 0.9300	C34A Os3 Os1 90.3(5)	C11 C10 H10A 120.9
C9 -C10 1.35(2)	Os2 Os3 Os1 60.636(19)	C10 C11 C12 121.6(15)

C9 -H9A 0.9300 C10- C11 1.36(2) C10 -H10A 0.9300 C11 -C12 1.39(2)	C1 P1 C7 101.8(6) C1 P1 C13 100.6(7) C7 P1 C13 103.6(7)	C10 C11 H11A 119.2 C12 C11 H11A 119.2 C7 C12 C11 118.6(14)
--	---	--

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)	Angulos de enlace (°)
C11 -H11A 0.9300 C12 -H12A 0.9300 C13 -C14 1.48(2) C13 -H13A 0.9700 C13 -H13B 0.9700 C14 -C15 1.48(3) C14 -H14A 0.9700 C14 -H14B 0.9700 C15 -H15A 0.9600 C15 -H15B 0.9600 C15 -H15C 0.9600	C7 C12 H12A 120.7 C11 C12 H12A 120.7 C14 C13 P1 114.5(12) C14 C13H13A 108.6 P1 C13 H13A 108.6 C14 C13 H13B 108.6 P1 C13 H13B 108.6 H13A C13 H13B 107.6 C15 C14 C13 111.4(19) C15 C14 H14A 109.4	C13 C14 H14A 109.4 C15 C14 H14B 109.3 C13 C14 H14B 109.4 H14A C14 H14B 108.0 C14 C15 H15A 109.5 C14 C15 H15B 109.5 H15A C15 H15B 109.5 C14 C15 H15C 109.5 H15A C15 H15C 109.5 H15B C15 H15C 109.5

Tabla IV.2.1.4.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\}]$ (II)



ν CO ^a (cm ⁻¹)	δ (ppm) RMN ³¹ P ^b	δ (ppm) RMN ¹ H ^b	J _{P-H} (Hz) J _{H-H} (Hz)	δ (ppm) RMN ¹³ C ^b	J _{P-C} (Hz)
2106,72 (d)				135,08 [d, C _d]	J _{P-Cd} = 52,35
2084,92 (f)		8,16-8,10 [m, H _j]	J _{P-Ha-b-c} = ---	131,84 [d, C _c]	J _{P-Cc} = 10,16
2055,88 (f)		7,95-7,85 [m, H _i]	J _{P-He} = ---	130,63 [s, C _a]	J _{P-Ca} = ---
2031,54 (f)	-2,892 [d]	7,40-7,30 [m, H _{b-k}]	J _{P-Hf} = ---	128,62 [d, C _b]	J _{P-Cb} = 10,26
2019,37 (d)		7,15-7,09 [m, H _m]	J _{P-Hg} = 0,92	38,50 [d, C _e]	J _{P-Ce} = 33,89
2011,53 (m)		7,08-7,00 [m, H _c]	J _{Hg-Hf} = 6,53	17,88 [s, C _f]	J _{P-Cf} = ---
1984,60 (f)		6,80-6,70 [m, H _a]	J _{He-Hf} = ----	15,09 [d, C _g]	J _{P-Cg} = 16,38
1957,97 (d)					

^aC₆H₁₂, ^bC₃D₆O.

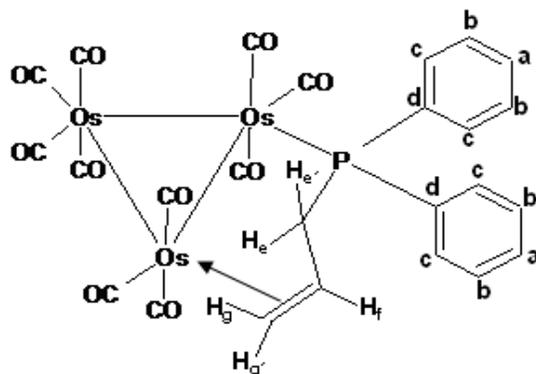
Tabla IV.2.1.5.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\}]$

$M = 1277.14$
 $a = 13.011(3)\text{Å}$
 $b = 12.777(3)\text{Å}$
 $c = 16.265(4)\text{Å}$
 $\alpha = 90.00^\circ$
 $\beta = 99.725(7^\circ)$
 $\gamma = 90.00^\circ$
 $V = 2665.0(10)\text{Å}^3$
 $Z = 2$
 $T = 293(2)\text{°K}$
 $R = 0.0423$
 Reflexiones = 28797

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)	Angulos de enlace (°)
P1 - C6 1.810(10)	C6 P1 C7 103.5(4)	C3 C2 C1 121.9(9)
P1 - C7 1.821(9)	C6 P1 C13 107.7(5)	C3 C2 H2A 119.1
P1- C13 1.827(10)	C7 P1 C13 104.1(4)	C1 C2 H2A 119.1
P1- Os3 2.347(2)	C6 P1 Os3 105.6(3)	C2 C3 C4 120.8(9)
Os1- C13A 1.901(11)	C7 P1 Os3 120.5(3)	C2 C3 H3A 119.6
Os1- C11A 1.926(11)	C13 P1 Os3 114.4(4)	C4 C3 H3A 119.6
Os1 -C12A 1.931(10)	C13A Os1 C11A 98.7(4)	C5 C4 C3 120.1(10)
Os1- C1 2.133(8)	C13A Os1 C12A 91.3(5)	C5 C4 H4A 120.0
Os1 -Os2 2.7639(6)	C11A Os1 C12A 93.8(5)	C3 C4 H4A 120.0
Os1 -Os3 2.9887(7)	C13A Os1 C1 90.3(4)	C4 C5 C6 122.6(10)
Os2 -C22A 1.899(9)	C11A Os1 C1 95.1(4)	C4 C5 H5A 118.7
Os2 -C21A 1.913(11)	C12A Os1 C1 170.6(4)	C6 C5 H5A 118.7
Os2 -C23A 1.918(12)	C13A Os1 Os2 89.5(3)	C1 C6 C5 120.1(8)
Os2- C1 2.356(8)	C11A Os1 Os2 149.9(3)	C1 C6 P1 116.7(7)
Os2 -C6 2.397(9)	C12A Os1 Os2 115.0(3)	C5 C6 P1 119.9(7)
Os2 -Os3 2.8563(7)	C1 Os1 Os2 55.7(2)	C1 C6 Os2 70.9(5)
Os3 -C33A 1.894(11)	C13A Os1 Os3 144.1(3)	C5 C6 Os2 118.2(7)
Os3 -C32A 1.924(9)	C11A Os1 Os3 117.2(3)	P1 C6 Os2 96.9(4)
Os3 -C31A 1.926(11)	C12A Os1 Os3 87.0(3)	C8 C7 C12 118.1(9)
C1 -C6 1.434(13)	C1 Os1 Os3 86.3(2)	C8 C7 P1 121.5(7)
C1 -C2 1.466(12)	Os2 Os1 Os3 59.387(18)	C12 C7 P1 120.3(8)
C2 -C3 1.386(15)	C22A Os2 C21A 92.6(4)	C7 C8 C9 121.0(10)
C2 -H2A 0.9300	C22A Os2 C23A 98.6(4)	C7 C8 H8A 119.5
C3 -C4 1.391(17)	C21A Os2 C23A 95.8(5)	C9 C8 H8A 119.5
C3 -H3A 0.9300	C22A Os2 C1 138.1(4)	C10 C9 C8 120.5(12)
C4 -C5 1.320(15)	C21A Os2 C1 84.9(3)	C10 C9 H9A 119.8
C4 -H4A 0.9300	C23A Os2 C1 123.3(4)	C8 C9 H9A 119.8
C5 -C6 1.440(13)	C22A Os2 C6 166.1(4)	C11 C10 C9 119.4(12)
C5 -H5A 0.9300	C21A Os2 C6 97.7(4)	C11 C10 H10A 120.3
C7 -C8 1.368(14)	C23A Os2 C6 89.5(4)	C9 C10 H10A 120.3
C7 -C12 1.393(14)	C1 Os2 C6 35.1(3)	O11A C11A Os1 177.7(11)
C8 -C9 1.405(14)	C22A Os2 Os1 92.5(3)	C10 C11 C12 120.9(11)
C8 -H8A 0.9300	C21A Os2 Os1 104.2(3)	C10 C11 H11A 119.5
C9 -C10 1.364(18)	C23A Os2 Os1 156.6(3)	C12 C11 H11A 119.5
C9- H9A 0.9300	C1 Os2 Os1 48.4(2)	O12A C12A Os1 177.2(10)
C10- C11 1.35(2)	C6 Os2 Os1 76.1(2)	C7 C12 C11 120.1(12)
C10 -H10A 0.9300	C22A Os2 Os3 90.0(3)	C7 C12 H12A 120.0
C11A -O11A 1.114(13)	C21A Os2 Os3 168.2(3)	C11 C12 H12A 120.0
C11 -C12 1.409(18)	C23A Os2 Os3 95.1(3)	C14 C13 P1 111.9(7)
C11 -H11A 0.9300	C1 Os2 Os3 85.5(2)	C14 C13 H13A 109.2
C12A -O12A 1.144(12)	C6 Os2 Os3 78.0(2)	P1 C13 H13A 109.2
C12 -H12A 0.9300	Os1 Os2 Os3 64.227(16)	C14 C13 H13B 109.2
C13 -C14 1.530(15)	C33A Os3 C32A 89.6(4)	P1 C13 H13B 109.2
C13 -H13A 0.9700	C33A Os3 C31A 96.0(5)	H13A C13 H13B 107.9?
C13 -H13B 0.9700	C32A Os3 C31A 95.3(4)	O13A C13A Os1 178.6(10)
C13A -O13A 1.134(12)	C33A Os3 P1 92.4(3)	C15 C14 C13 113.3(10)
C14 -C15 1.526(15)	C32A Os3 P1 166.8(3)	C15 C14 H14A 108.9
C14 -H14A 0.9700	C31A Os3 P1 97.5(3)	C13 C14 H14A 108.9
C14 -H14B 0.9700	C33A Os3 Os2 91.1(3)	C15 C14 H14B 108.9
C21A -O21A 1.134(12)	C32A Os3 Os2 92.5(3)	C13 C14 H14B 108.9 .
C22A -O22A 1.127(11)	C31A Os3 Os2 169.5(3)	H14A C14 H14B 107.7
C23A -O23A 1.124(14)	P1 Os3 Os2 74.45(6)	O21A C21A Os2 176.0(11)
C31A -O31A 1.131(13)	C33A Os3 Os1 147.1(3)	O22A C22A Os2 176.5(9)
C32A -O32A 1.145(11)	C32A Os3 Os1 87.1(3)	O23A C23A Os2 179.6(12)

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)	Angulos de enlace (°)
C33A -O33A 1.158(13) C15 -H15A 0.9600 C15 -H15B 0.9600 C15 -H15C 0.9600	C31A Os3 Os1 116.9(3) P1 Os3 Os1 84.16(6) Os2 Os3 Os1 56.385(12) C6 C1 C2 114.4(8) C6 C1 Os1 126.1(6) C2 C1 Os1 119.3(6) C6 C1 Os2 74.0(5) C2 C1 Os2 119.6(6) Os1 C1 Os2 75.8(2)	O31A C31A Os3 178.3(10) O32A C32A Os3 178.4(9) O33A C33A Os3 177.5(10) C14 C15 H15A 109.5 C14 C15 H15B 109.5 H15A C15 H15B 109.5 C14 C15 H15C 109.5 H15A C15 H15C 109.5 H15B C15 H15C 109.5

Tabla IV.2.1.6.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (III)



$\nu \text{ CO}^a$ (cm^{-1})	δ (ppm) RMN $^{31}\text{P}^b$	δ (ppm) RMN $^1\text{H}^b$	$J_{\text{P-H}}$ (Hz) $J_{\text{H-H}}$ (Hz)
2100,94 (m)			$J_{\text{P-Ha-b-c}} = \text{---}$
2072,08 (d)		7,6-7,70 [m, H_a]	$J_{\text{P-He-e'}} = \text{---}$
2030,06 (f)		7,62-7,28 [m, H_{b-c-e}]	$J_{\text{P-Hf}} = \text{---}$
2028,49 (f)		2,95 [d, H_g]	$J_{\text{P-Hg-g'}} = \text{---}$
2014,85 (f)	-21,089 [d]	2,73-2,65 [m, H_f]	$J_{\text{Hf-Hg'}} = 10,87$
1994,51 (m)		2,45-2,35 [m, $\text{H}_{e'}$]	$J_{\text{Hf-Hg}} = \text{---}$
1980,15 (d)		2,29 [d, H_g]	$J_{\text{Hf-He-e'}} = \text{---}$
1968,12 (m)		6,80-6,70 [m, H_a]	$J_{\text{He-He}} = \text{---}$
1960,05 (d)			$J_{\text{Hg-Hg}} = \text{---}$

$^a\text{C}_6\text{H}_{12}$, $^b\text{CDCl}_3$.

Tabla IV.2.1.7.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$

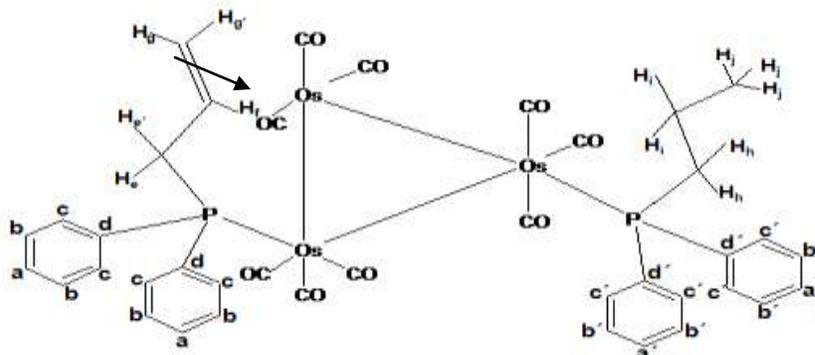
$M = 1075.93$
 $a = 9.186(3)\text{\AA}$
 $b = 13.018(4)\text{\AA}$
 $c = 13.121(4)\text{\AA}$
 $\alpha = 108.498(6)^\circ$
 $\beta = 110.110(5)^\circ$
 $\gamma = 92.099(4)^\circ$
 $U = 1378.6(7)\text{\AA}^3$
 $Z = 2$
 $T = 293(2)\text{K}$
 $R = 0.0427$
 Reflexiones = 15505

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)	Angulos de enlace (°)
P1 -C13 1.813(11)	C13 P1 C1 106.8(5)	C33A Os3 Os1 94.5(5)
P1 -C1 1.826(10)	C13 P1 C7 103.9(5)	C34A Os3 Os1 90.5(3)
P1 -C7 1.831(10)	C1 P1 C7 100.9(4)	C32A Os3 Os1 87.5(3)
P1 -Os1 2.333(2)	C13 P1 Os1 109.3(3)	C31A Os3 Os2 103.8(4)
Os1 -C13A 1.914(11)	C1 P1 Os1 115.5(3)	C33A Os3 Os2 154.4(5)
Os1 -C12A 1.923(13)	C7 P1 Os1 119.1(4)	C34A Os3 Os2 90.5(4)
Os1 -C11A 1.939(12)	C13A Os1 C12A 89.5(4)	C32A Os3 Os2 86.4(4)
Os1 -Os3 2.8623(9)	C13A Os1 C11A 89.2(5)	Os1 Os3 Os2 59.92(2)
Os1 -Os2 2.8686(8)	C12A Os1 C11A 178.7(4)	C6 C1 C2 118.3(10)
Os2 -C21A 1.903(11)	C13A Os1 P1 104.2(3)	C6 C1 P1 118.6(8)
Os2 -C23A 1.927(13)	C12A Os1 P1 90.6(3)	C2 C1 P1 123.0(9)
Os2 -C22A 1.953(12)	C11A Os1 P1 89.7(3)	C1 C2 C3 120.1(14)
Os2 -C15 2.221(10)	C13A Os1 Os3 105.8(3)	C1 C2 H2A 119.9
Os2 -C14 2.238(10)	C12A Os1 Os3 88.0(3)	C3 C2 H2A 119.9
Os2 -Os3 2.8820(8)	C11A Os1 Os3 92.3(3)	C4 C3 C2 121.7(15)
Os3 -C31A 1.897(14)	P1 Os1 Os3 149.97(6)	C4 C3 H3A 119.2
Os3 -C33A 1.909(15)	C13A Os1 Os2 165.1(3)	C2 C3 H3A 119.2
Os3 -C34A 1.963(14)	C12A Os1 Os2 95.1(3)	C3 C4 C5 120.1(12)
Os3 -C32A 1.963(14)	C11A Os1 Os2 86.1(3)	C3 C4 H4A 120.0
O11A -C11A 1.138(14)	P1 Os1 Os2 89.91(6)	C5 C4 H4A 120.0
O12A -C12A 1.145(14)	Os3 Os1 Os2 60.383(16)	C4 C5 C6 117.3(14)
O13A -C13A 1.110(12)	C21A Os2 C23A 90.9(4)	C4 C5 H5A 121.3
O21A -C21A 1.155(13)	C21A Os2 C22A 92.1(4)	C6 C5 H5A 121.3
O22A -C22A 1.127(14)	C23A Os2 C22A 175.9(4)	C1 C6 C5 122.4(13)
O23A -C23A 1.140(14)	C21A Os2 C15 90.0(4)	C1 C6 H6A 118.8
O31A -C31A 1.145(15)	C23A Os2 C15 86.1(4)	C5 C6 H6A 118.8
O32A -C32A 1.104(16)	C22A Os2 C15 91.1(4)	C12 C7 C8 117.5(10)
O33A -C33A 1.133(16)	C21A Os2 C14 126.8(4)	C12 C7 P1 122.0(9)
O34A -C34A 1.126(15)	C23A Os2 C14 92.7(4)	C8 C7 P1 120.5(8)
C1 -C6 1.359(15)	C22A Os2 C14 83.2(4)	C9 C8 C7 121.4(11)
C1 -C2 1.374(16)	C15 Os2 C14 37.5(4)	C9 C8 H8A 119.3
C2 -C3 1.371(19)	C21A Os2 Os1 147.6(4)	C7 C8 H8A 119.3
C2 -H2A 0.9300	C23A Os2 Os1 83.0(3)	C10 C9 C8 119.8(13)
C3 -C4 1.33(2)	C22A Os2 Os1 95.9(3)	C10 C9 H9A 120.1
C3 -H3A 0.9300	C15 Os2 Os1 121.1(3)	C8 C9 H9A 120.1
C4 -C5 1.40(2)	C14 Os2 Os1 85.4(2)	C9 C10 C11 118.6(11)
C4 -H4A 0.9300	C21A Os2 Os3 88.6(4)	C9 C10 H10A 120.7
C5 -C6 1.388(17)	C23A Os2 Os3 89.7(3)	C11 C10 H10A 120.7
C5 -H5A 0.9300	C22A Os2 Os3 93.2(3)	C12 C11 C10 121.5(12)
C6 -H6A 0.9300	C15 Os2 Os3 175.6(3)	C12 C11 H11A 119.3
C7 -C12 1.364(15)	C14 Os2 Os3 144.4(2)	C10 C11 H11A 119.3
C7 -C8 1.397(15)	Os1 Os2 Os3 59.702(18)	O11A C11A Os1 174.7(10)
C8 -C9 1.383(15)	C31A Os3 C33A 101.8(6)	O12A C12A Os1 173.6(10)
C8 -H8A 0.9300	C31A Os3 C34A 90.4(5)	C7 C12 C11 121.0(12)
C9 -C10 1.37(2)	C33A Os3 C34A 90.8(6)	C7 C12 H12A 119.5
C9 -H9A 0.9300	C31A Os3 C32A 90.8(5)	C11 C12 H12A 119.5
C10 -C11 1.378(19)	C33A Os3 C32A 91.8(6)	O13A C13A Os1 179.3(9)
C10 -H10A 0.9300	C34A Os3 C32A 176.9(5)	C14 C13 P1 111.5(7)
C11 -C12 1.372(16)	C31A Os3 Os1 163.7(4)	C14 C13 H13A 109.3
C11 -H11A 0.9300	P1 C13 H13A 109.3	Os2 C15 H15A 116.4
C12 -H12A 0.9300	C14 C13 H13B 109.3	C14 C15 H15B 116.4

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)	Angulos de enlace (°)
C13 -C14 1.478(15) C13 -H13A 0.9700 C13 -H13B 0.9700 C14 -C15 1.434(14) C14 -H14A 0.9800 C15 -H15A 0.9700 C15 -H15B 0.97000	P1 C13 H13B 109.3 H13A C13 H13B 108.0 C15 C14 C13 123.7(10) C15 C14 Os2 70.6(6) C13 C14 Os2 116.1(7) C15 C14 H14A 113.2 C13 C14 H14A 113.2 Os2 C14 H14A 113.2 C14 C15 Os2 71.9(6) C14 C15 H15A 116.4	Os2 C15 H15B 116.4 H15A C15 H15B 113.4 O21A C21A Os2 177.0(11) O22A C22A Os2 175.0(10) O23A C23A Os2 175.3(10) O31A C31A Os3 178.5(14) O32A C32A Os3 175.1(11) O33A C33A Os3 178.6(15) O34A C34A Os3 173.3(11)

Tabla IV.2.1.8.- Datos espectroscópicos
 $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$ (IV)

del complejo



$\nu \text{ CO}^a$ (cm^{-1})	δ (ppm) RMN $^{31}\text{P}^b$	δ (ppm) RMN $^1\text{H}^b$	$J_{\text{P-H}}$ (Hz) $J_{\text{H-H}}$ (Hz)	δ (ppm) RMN $^{13}\text{C}^b$	$J_{\text{P-C}}$ (Hz)
		7,81-7,77 [m, H _a]	$J_{\text{P-Ha-b-c}} = \text{---}$ $J_{\text{P-Ha'-b'-c'}} = \text{---}$	136-128	
2072,96 (d)		7,60-7,36 [m, H _{eb-c-b'-c'-e'}]	$J_{\text{P-He-e'}} = \text{---}$	[C _{aromáticos}]	$J_{\text{P-Ce-e'}} = 43,95$
2015,62 (m)		2,90-2,80 [m, H _g]	$J_{\text{P-Hf}} = \text{---}$	51,82 [d, C _{e-e'}]	$J_{\text{P-Cf}} = \text{---}$
1989,04 (f)	-6,39 [s]	2,68-2,56 [m, H _{f,h}]	$J_{\text{P-Hg-Hg'}} = \text{---}$	26,74 [s, C _f]	$J_{\text{P-Cg-g'}} = 14,92$
1957,13 (d)	-22,06 [s]	2,40-2,30 [m, H _{e'}]	$J_{\text{Hf-Hg}} = \text{---}$	24,59 [d, C _{g-g'}]	$J_{\text{P-Ch}} = 34,48$
1944,69 (d)		2,22 [d, H _{g'}]	$J_{\text{Hf-He-e'}} = \text{---}$	40,52 [d, C _h]	$J_{\text{P-Ci}} = \text{---}$
1930,88 (d)		1,32-1,22 [m, H _i]	$J_{\text{Hh-Hi}} = \text{---}$	17,93 [s, C _i]	$J_{\text{P-Cj}} = 16,12$
		0,985 [t, H _j]	$J_{\text{Hf-Hg'}} = 10,55$ $J_{\text{Hi-Hj}} = 6,87$	15,16 [d, C _j]	

^aC₆H₁₂, ^bCDCl₃.

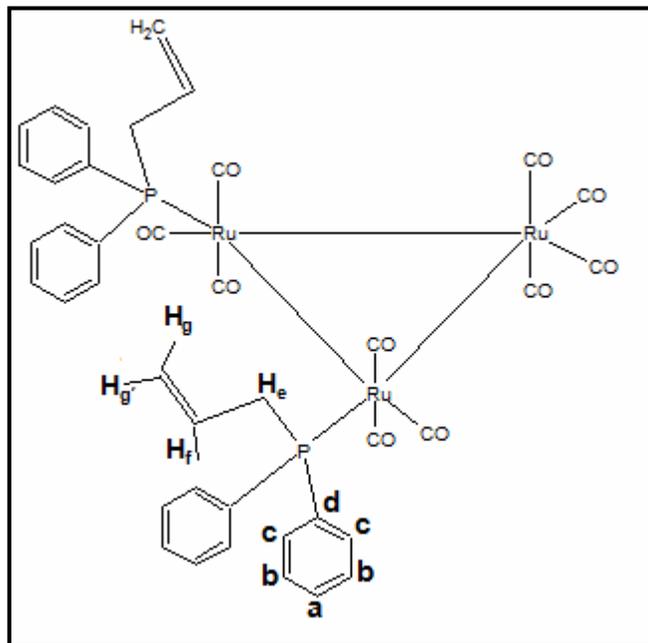
Tabla IV.2.1.9.- Parámetros geométricos seleccionados para el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^3\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$

M= 1305.20
a= 8.5361(12)
b= 19.602(3)
c= 27.501(4)
 $\alpha = 90.00$
 $\beta = 90.00$
 $\gamma = 90.00$
U= 4601.6(12)
Z= 5
T= 293(2)
R= 0.0632

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)	Angulos de enlace (°)
Os1 -C12A 1.827(17)	C12A Os1 C11A 92.6(9)	C13 P1 C1 99.2(9)
Os1 -C11A 1.892(19)	C12A Os1 C13A 88.0(9)	C7 P1 C1 102.2(4)
Os1 -C13A 1.91(2)	C11A Os1 C13A 176.6(9)	C13 P1 Os1 111.3(7)
Os1 -P1 2.351(5)	C12A Os1 P1 100.2(6)	C7 P1 Os1 115.4(4)
Os1 -Os3 2.8786(9)	C11A Os1 P1 91.2(6)	C1 P1 Os1 120.6(5)
Os1 -Os2 2.8967(9)	C13A Os1 P1 92.0(6)	C28 P2 C22 105.2(8)
Os2 -C22A 1.85(2)	C12A Os1 Os3 169.8(6)	C28 P2 C16 99.2(9)
Os2 -C21A 1.857(17)	C11A Os1 Os3 82.7(6)	C22 P2 C16 102.4(8)
Os2 -C23A 1.923(19)	C13A Os1 Os3 96.2(6)	C28 P2 Os2 115.7(7)
Os2 -P2 2.332(4)	P1 Os1 Os3 89.02(13)	C22 P2 Os2 116.2(5)
Os2 -Os3 2.9039(9)	C12A Os1 Os2 110.7(6)	C16 P2 Os2 116.0(6)
Os3 -C31A 1.92(2)	C11A Os1 Os2 89.9(6)	O11A C11A Os1 171.3(18)
Os3 -C33A 1.93(2)	C13A Os1 Os2 86.7(6)	O12A C12A Os1 173.4(19)
Os3 -C32A 1.93(3)	P1 Os1 Os2 148.95(13)	O13A C13A Os1 175.9(18)
Os3 -C14 2.260(16)	Os3 Os1 Os2 60.37(2)	O22A C22A Os2 176.6(19)
Os3 -C15 2.268(18)	C22A Os2 C21A 89.4(8)	O32A C23A Os2 172.9(15)
P1 -C13 1.82(2)	C22A Os2 C23A 96.2(8)	O31A C31A Os3 177(2)
P1 -C7 1.828(10)	C21A Os2 C23A 174.3(8)	O23A C32A Os3 176(2)
P1 -C1 1.809(11)	C22A Os2 P2 97.8(6)	O33A C33A Os3 173.4(16)
P2 -C28 1.816(18)	C21A Os2 P2 90.6(5)	O21A C21A Os2 176.4(15)
P2 -C22 1.84(2)	C23A Os2 P2 89.1(5)	C2 C1 C6 120.0
P2 -C16 1.872(17)	C22A Os2 Os1 154.1(6)	C2 C1 P1 119.9(3)
O11A -C11A 1.17(2)	C21A Os2 Os1 85.0(5)	C6 C1 P1 120.1(3)
O12A -C12A 1.15(2)	C23A Os2 Os1 89.7(5)	C3 C2 C1 120.0
O13A -C13A 1.16(2)	P2 Os2 Os1 107.53(11)	C4 C3 C2 120.0
O21A -C21A 1.22(2)	C22A Os2 Os3 95.9(6)	C5 C4 C3 120.0
O22A -C22A 1.16(2)	C21A Os2 Os3 94.7(5)	C4 C5 C6 120.0
O23A -C32A 1.15(3)	C23A Os2 Os3 84.2(5)	C5 C6 C1 120.0
O32A -C23A 1.18(2)	P2 Os2 Os3 165.32(12)	C12 C7 C8 116.5
O31A -C31A 1.11(2)	Os1 Os2 Os3 59.51(2)	C12 C7 P1 121.6(6)
O33A -C33A 1.16(2)	C31A Os3 C33A 91.9(8)	C8 C7 P1 121.8(6)
C1 -C2 1.3900	C31A Os3 C32A 91.9(9)	C9 C8 C7 126.6
C1 -C6 1.3900	C33A Os3 C32A 176.3(8)	C8 C9 C10 112.0
C2 -C3 1.3900	C31A Os3 C14 127.8(8)	C9 C10 C11 125.0
C3 -C4 1.3900	C33A Os3 C14 90.8(8)	C12 C11 C10 116.4
C4 -C5 1.3900	C32A Os3 C14 86.8(9)	C7 C12 C11 121.7
C5 -C6 1.3900	C31A Os3 C15 90.9(8)	C14 C13 P1 111.5(15)
C7 -C12 1.4146	C33A Os3 C15 88.6(8)	C15 C14 C13 124(2)
C7 -C8 1.4244	C32A Os3 C15 91.2(8)	C15 C14 Os3 71.7(10)
C8 -C9 1.4042	C14 Os3 C15 37.2(7)	C13 C14 Os3 113.6(14)
C9 -C10 1.4294	C31A Os3 Os1 145.6(6)	C14 C15 Os3 71.1(10)
C10 -C11 1.4593	C33A Os3 Os1 80.7(5)	C17 C16 C21 118.2(18)
C11 -C12 1.4224	C32A Os3 Os1 96.3(6)	C17 C16 P2 124.1(15)
C13 -C14 1.53(3)	C14 Os3 Os1 86.1(6)	C21 C16 P2 117.5(14)
C14 -C15 1.44(3)	C15 Os3 Os1 122.2(5)	C16 C17 C18 124(2)
C16 -C17 1.35(3)	C31A Os3 Os2 87.3(6)	C19 C18 C17 118(2)
C16 -C21 1.39(3)	C33A Os3 Os2 94.1(5)	C18 C19 C20 120(2)
C17 -C18 1.37(3)	C32A Os3 Os2 86.2(6)	C21 C20 C19 116(2)
C18 -C19 1.35(3)	C14 Os3 Os2 144.4(6)	C20 C21 C16 122(2)
C19 -C20 1.50(4)	C15 Os3 Os2 176.7(6)	C23 C22 C27 118.2(18)
C20 -C21 1.36(3)	Os1 Os3 Os2 60.12(2)	C23 C22 P2 122.0(15)
C22 -C23 1.38(2)	C13 P1 C7 106.2(9)	C27 C22 P2 119.8(13)
C22 -C27 1.39(3)	C22 C23 C24 119.9(19)	
C23 -C24 1.45(3)	C25 C24 C23 118.6(19)	

Distancias de enlace (Å)	Angulos de enlace (°)
C24 -C25 1.41(3) C25 -C26 1.35(3) C26 -C27 1.40(3) C28 -C29 1.45(3) C29 -C30 1.65(3)	C26 C25 C24 121(2) C25 C26 C27 119(2) C22 C27 C26 123(2) C29 C28 P2 116.0(14) C28 C29 C30 108.8(19)

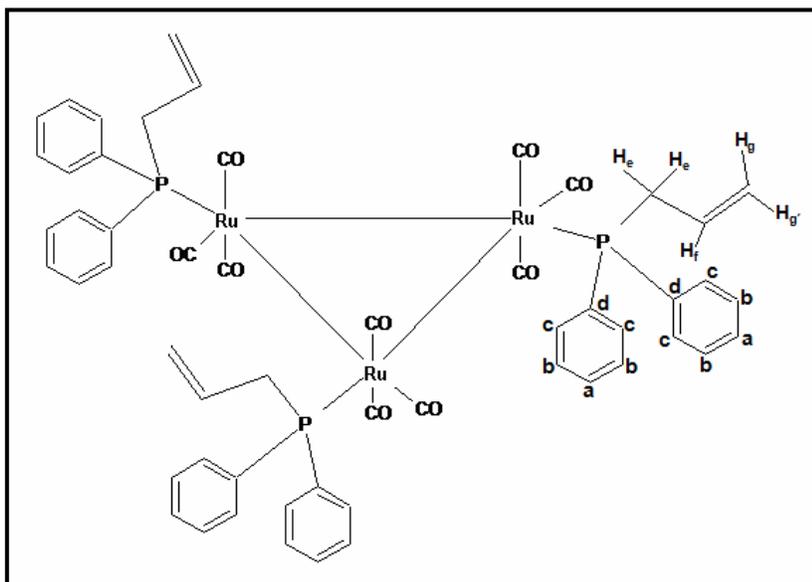
Tabla IV.2.2.1.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (**I**)



$\nu \text{ CO}^a$ (cm^{-1})	δ (ppm) RMN $^{31}\text{P}^b$	δ (ppm) RMN $^1\text{H}^b$	$J_{\text{P-H}}$ (Hz) $J_{\text{H-H}}$ (Hz)	δ (ppm) RMN $^{13}\text{C}^b$	$J_{\text{P-C}}$ (Hz)
			$J_{\text{P-Ha-b-c}} = \text{---}$		
			$J_{\text{P-He}} = \text{---}$	135,09 [d, C_d]	$J_{\text{P-Cd}} = 43,10$
2072,55 (m)		7,55-7,40 [m, $\text{H}_{\text{a-b-c}}$]	$J_{\text{P-Hf}} = \text{---}$	132,21 [d, C_c]	$J_{\text{P-Cc}} = 9,83$
		5,58-5,42 [m, H_f]	$J_{\text{P-Hg}} = \text{---}$	130,50 [s, C_a]	$J_{\text{P-Ca}} = \text{---}$
2019,12 (f)	26,65 [s]	5,02 [d, $\text{H}_{\text{g'}}$]	$J_{\text{H}_g\text{-H}_f} = 9,61$	129,30 [d, C_i]	$J_{\text{P-Cf}} = 5,41$
1998,30 (f)	27,92 [s]	4,89 [d, H_g]	$J_{\text{H}_g\text{-H}_f} = 16,15$	128,38 [d, C_b]	$J_{\text{P-Cb}} = 8,37$
		3,28 [t, H_e]	$J_{\text{H}_g\text{-H}_g'} = \text{---}$	120,77 [d, C_g]	$J_{\text{P-Cg}} = 9,77$
			$J_{\text{He-Hf}} = \text{---}$	39,21 [d, C_e]	$J_{\text{P-Ce}} = 26,70$

^a C_6H_{12} , ^b CDCl_3 .

Tabla IV.2.2.2.- Datos espectroscópicos del complejo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\eta^1\text{-P}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\}_3] (\text{II})$



$\nu \text{ CO}^a$ (cm^{-1})	δ (ppm) RMN $^{31}\text{P}^b$	δ (ppm) RMN $^1\text{H}^b$	$J_{\text{P-H}}$ (Hz) $J_{\text{H-H}}$ (Hz)	δ (ppm) RMN $^{13}\text{C}^b$	$J_{\text{P-C}}$ (Hz)
			$J_{\text{P-Ha-b-c}} = \text{---}$		
			$J_{\text{P-He}} = \text{---}$	135,96 [d, C_d]	$J_{\text{P-Cd}} = 41,16$
2043,07 (d)		7,40-7,38 [m, $\text{H}_{\text{a-b-c}}$]	$J_{\text{P-Hf}} = \text{---}$	132,48 [d, C_c]	$J_{\text{P-Cc}} = 10,32$
1978,96 (f)		5,60-5,50 [m, H_f]	$J_{\text{P-Hg}} = \text{---}$	131,00 [d, C_f]	$J_{\text{P-Cf}} = 9,23$
1969,12 (f)	28,63 [s]	5,00 [d, $\text{H}_{g'}$]	$J_{\text{H}_g\text{-H}_f} = 9,63$	129,47 [s, C_a]	$J_{\text{P-Ca}} = \text{---}$
1950,00 (d)		4,90 [d, H_g]	$J_{\text{H}_g\text{-H}_f} = 19,83$	128,02 [d, C_b]	$J_{\text{P-Cb}} = 9,78$
		3,34 [t, H_e]	$J_{\text{H}_g\text{-H}_{g'}} = 2,89$	120,05 [d, C_g]	$J_{\text{P-Cg}} = 10,88$
			$J_{\text{He-Hf}} = \text{---}$	38,84 [d, C_e]	$J_{\text{P-Ce}} = 23,92$

^a C_6H_{12} , ^b CDCl_3 .

