

**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE
CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**



**Clusters Carbonílicos de Rutenio y Osmio con Carbenos Heterocíclicos:
Síntesis y Reactividad**

**Autor: Prof. María Gabriela Sánchez Vega
Tutor: Dr. Javier Cabeza de Marco**

Bárbula, octubre de 2009

**UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE
CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**



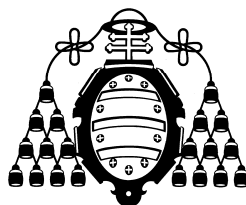
**Clusters Carbonílicos de Rutenio y Osmio con Carbenos Heterocíclicos:
Síntesis y Reactividad**

Trabajo presentado ante el Ilustre Consejo de Facultad, de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo, por la Prof. María G. Sánchez Vega, como credencial de mérito para ascender a la categoría de Profesor Asociado.

Bárbula, octubre de 2009

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

UNIVERSIDAD DE OVIEDO



**CLUSTERS CARBONÍLICOS DE RUTENIO Y OSMIO CON CARBENOS
HETEROCÍCLICOS: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD**

Memoria presentada por

María Gabriela Sánchez Vega

para optar al título de Doctora por la Universidad de Oviedo



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Vicerrectorado de Convergencia Europea, Postgrado y Títulos Propios

L₂

AUTORIZACIÓN PARA PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Datos del alumno:

Apellidos: SANCHEZ VEGA

DNI: X5613779P

Domiciliado en: OVIEDO

Calle: RAFAEL MARIA DE LABRA, 5-2º D

Curso: 2006/2007

Nombre: MARIA GABRIELA

Teléfono: 610884353

C.P. 33010

Datos Académicos:

Programa de Doctorado cursado: Química organometálica (Mención de Calidad)

Departamento responsable: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

Departamento en que presenta la tesis doctoral: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

Título definitivo de la Tesis: CLUSTERS CARBONILICOS DE RUTENIO Y OSMIO CON CARBENOS HETEROCICLICOS: SINTESIS Y REACTIVIDAD.

Autorización del director/es de la tesis

D/D*: JAVIER ANGEL CABEZA DE MARCO

Departamento: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

Resolución

El Departamento QUIMICA ORGANICA E INORGANICA en su reunión de fecha 16 de Mayo de 2007, acordó **dar su conformidad para** la presentación de la tesis doctoral a la Comisión de Doctorado, en cumplimiento de lo establecido en el RD 56/2005 de 21 de Enero.

Asimismo el director/directores de la tesis doctoral, cumplen con el requisito establecido en el artículo 32.1.b del Reglamento de Tercer Ciclo de estudios universitarios, la obtención y expedición del título de Doctor y otros cursos de Postgrado, aprobado por Consejo de Gobierno de fecha 11 de julio de 2005 (BOPA 10.08.2005), y emiten el informe que se adjunta sobre la calidad científica de la misma, en cumplimiento de lo establecido en el R.D. 56/2005 y en el art. 35.1.a.bis del Reglamento de Tercer Ciclo de estudios universitarios, mencionado anteriormente.

Oviedo, 16 de Mayo de 2007

Director de la Tesis

El Director del Departamento



Fdo: JAVIER ANGEL CABEZA DE MARCO

Fdo: VICENTE GOTOR SANTAMARIA

EXMO. SR. VICERRECTOR DE CONVERGENCIA EUROPEA, POSTGRADO Y TITULOS PROPIOS



INFORME SOBRE LA CALIDAD CIENTÍFICA DE LA TESIS DOCTORAL

Alumno: MARIA GABRIELA SANCHEZ VEGA

Título de la Tesis Doctoral: CLUSTERS CARBONÍLICOS DE RUTENIO Y OSMIO CON CARBENOS HETEROCICLICOS: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD.

La presente memoria describe la síntesis eficiente de clusters carbonílicos de rutenio y osmio a los que se han incorporado carbenos N-heterocíclicos (CNHs) de características diferentes como ligandos terminales. La preparación de estos compuestos está acompañada por estudios de su reactividad y de su estabilidad térmica. Estos últimos han puesto de manifiesto que los CNHs coordinados sobre clusters pueden sufrir procesos relevantes de activación de enlaces C-H y C-N. El mecanismo de uno de estos procesos ha sido establecido analizando su superficie de energía potencial mediante la Teoría del Funcional de la Densidad. Tanto la síntesis de este tipo de compuestos como los estudios de reactividad realizados no tienen precedentes.

El aspecto preparativo y la caracterización de todos los compuestos se han realizado utilizando el instrumental y los métodos sintéticos y analíticos mas adecuados para cada caso.

En la actualidad, hay decenas de laboratorios que investigan con CNHs, tanto en el campo de la Química Orgánica como en el de la Inorgánica. Sin embargo, hasta el momento, nadie ha estudiado la reactividad de estos compuestos con clusters carbonílicos. Por ello, esta tesis doctoral representa una contribución importante en un tema de actualidad, muy competitivo, que está en primera línea de la Química Organometálica.

Oviedo, 15 de mayo de 2007

El Director de la Tesis

Fdo: JAVIER ANGEL CABEZA DE MARCO

SR. DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

RESUMEN

La presente memoria describe la síntesis eficiente de una familia de clusters carbonílicos de rutenio y osmio de varias nuclearidades a los que se han incorporado carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs) de características diferentes como ligandos terminales. La preparación de estos compuestos está acompañada por estudios de su reactividad y de su estabilidad térmica. Estos últimos han puesto de manifiesto que los CNHs coordinados sobre clusters pueden sufrir procesos relevantes de activación de enlaces C–H y C–N que demuestran que estos compuestos son poco estables a temperaturas moderadas. El mecanismo de uno de estos procesos ha sido establecido analizando su superficie de energía potencial mediante la Teoría del Funcional de la Densidad. Tanto la síntesis de este tipo de compuestos como los estudios de reactividad realizados no tienen precedentes.

SUMMARY

The present work describes the efficient preparation of a family of ruthenium and osmium carbonyl clusters of various nuclearities that contain *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) as terminal ligands. The synthesis of these complexes is accompanied by studies on their reactivity and thermal stability. The latter have revealed that cluster-coordinated NHCs can undergo C–H and C–N bond-activation processes that demonstrate the instability of these kind of complexes at moderate temperatures. The mechanism of one of these processes has been theoretically investigated by analyzing its potential energy surface using the Density Functional Theory. The synthetic and reactivity studies described in this work are unprecedented.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de esta tesis ha involucrado muchos cambios y esfuerzos. Sin duda alguna, en estos momentos quiero mostrar mi agradecimiento a las personas que me han ofrecido su apoyo incondicional.

Quiero dar las gracias al Dr. Javier Cabeza, por su paciencia y dedicación en el desarrollo de este trabajo.

Hubiera sido imposible sobrellevar el día a día del laboratorio sin las risas y la música de Pablo, sin los mimos de Martita, sin la fortaleza de Lorena, sin la tolerancia de Iván y sin los consejos oportunos de Nacho y José.

En este camino he encontrado muchos compañeros que son invalorable e irrepetibles: Marta P., Malu, María, Marie, Lara, Gabriel, Cristina e Inma. A ellos, todo mi cariño.

Este trabajo ha sido ejecutado gracias a la financiación de la Universidad de Carabobo (Venezuela), del Ministerio de Educación y Ciencia (España) y del Gobierno del Principado de Asturias.

Al Dr. Ignacio del Río y al Dr. Daniel Miguel, por la resolución de las estructuras de rayos X que se recogen en este trabajo.

Al Dr. Enrique Pérez Carreño, por los cálculos teóricos.

No puede faltar resaltar el apoyo constante de toda mi familia, a pesar de la distancia que nos separa.

Para terminar, quiero agradecer a Miguel Ángel cada palabra de apoyo, amor y tolerancia en esta faceta de mi vida.

Y a mi Dios, por permitirme esta oportunidad de crecimiento, tanto profesional como personal.

ABREVIATURAS

a	ancha
Ac	acetato
ampy	2-imido-6-metilpiridina
Ar	Arilo
atm	atmósfera
Bzxa	1-benzoxazolil
bipy	2,2'-bipiridina
bipyMe ₂	6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina
c	cuatriplete
CNH	carbeno <i>N</i> -heterocíclico
cm	centímetro
CH ₂ pyMelm	1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno
d	débil (IR), doblete (RMN)
1,2-dce	1,2-dicloroetano
Dioxi	$\overline{\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O}}$
Dipph ₂ Im	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
Dmad	dimetilacetilendicarboxilato
DmpyH	1,4-dimetilpirid-2-ilideno
DmpyH ₂	1-4-dimetilpiridinio
Et	etilo
ESI	ionización por electrospray
f	fuerte
FAB	bombardeo de átomos rápidos
g	gramo
h	hora, hombro (IR)
{ ¹ H}	desacoplado de protón
Hampy	2-amido-6-metilpiridina
Hz	hertzio
IR	infrarrojo
<i>J</i>	constante de acoplamiento
m	media (IR), multiplete (RMN)
md	muy débil

Me	metilo
Me ₂ Im	1,3-dimetilimidazol-2-ilideno
Mes ₂ Im	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno
Meoxa	1-metiloxazol-2-ilideno
Me ₂ bipy	6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina
MS	espectro de masas
OTf	triflato
pag	página
p.e.	punto de ebullición
Ph	fenilo
Ph ₂ Im	1,3-difenilimidazol-2-ilideno
PhMeIm	1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno
py	piridina
q	quintuplete
Ref.	referencia
RMN	resonancia magnética nuclear
Rto.	rendimiento
s	segundo, singlete (RMN)
sep	septuplete
t	triplete
THF	tetrahidrofurano
TLC	cromatografía de capa fina
Tp ^{Me2}	hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato
δ	desplazamiento químico

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ASPECTOS GENERALES	3
1.2. OBJETIVOS	15
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
2.1. REACCIONES DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ CON CARBENOS <i>N</i>-HETEROCÍCLICOS	19
2.1.1. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	19
2.1.2. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno	21
2.1.3. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	26
2.1.4. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno	29
2.1.5. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con <i>N</i> -metiloxazol-2-ilideno	32
2.1.6. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,4-dimetilpirid-2-ilideno	34
2.1.7. Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	40
2.1.8. Conclusiones sobre reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	42
2.2. REACCIONES DE $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ CON CARBENOS <i>N</i>-HETEROCÍCLICOS	44
2.2.1. Conclusiones sobre reacciones de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	47
2.3. OTRAS REACCIONES DE CLUSTERS DE RUTENIO Y OSMIO CON CARBENOS <i>N</i>-HETEROCÍCLICOS	48
2.3.1. Reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	48
2.3.2. Reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	51

2.3.3. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	53
2.3.4. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-difenilimidazol-2-ilideno y con 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno	57
2.3.5. Conclusiones sobre otras reacciones de compuestos de rutenio y osmio con carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	58
2.4. TERMÓLISIS DE $[\text{M}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$ (M = Ru, Os) Y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$	60
2.4.1. Termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$	60
2.4.2. Termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{Meoxa})(\text{CO})_{11}]$	65
2.4.3. Termólisis de $[\text{Os}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$	66
2.4.4. Mecanismo de la transformación de 1 en 21 (cálculos DFT)	69
2.4.5. Termólisis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$	75
2.4.6. Conclusiones sobre termólisis de $[\text{M}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$ (M = Ru, Os) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$	79
2.5. REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9]$ (21)	80
2.5.1. Reacción del complejo 21 con trifenilfosfina	80
2.5.2. Reacción del complejo 21 con ácido tetrafluorobórico	84
2.5.3. Reacción del complejo 21 con hidruro de trifenilestaño y con hidruro de tributilestaño	85
2.5.4. Reacción del complejo 21 con dimetilacetilendicarboxilato	89
2.5.5. Termólisis del compuesto 21	92
2.5.6. Conclusiones sobre reactividad de 21	97
3. PARTE EXPERIMENTAL	99
3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	101
3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo	101
3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	101
3.1.3. Análisis elemental	101
3.1.4. Difracción de rayos X	102
3.1.5. Espectrometría de masas	103
3.1.6. Cálculos DFT	103

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA	103
3.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS RECOGIDOS EN ESTA MEMORIA	105
3.3.1. Reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con carbenos N-heterocíclicos	105
3.3.1.1. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	105
3.3.1.2. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-bis(2,6- diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno	106
3.3.1.3. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	107
3.3.1.4. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1-(2-piridimetil)-3-metilimidazol-2- ilideno	108
3.3.1.5. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con N-metiloxazol-2-ilideno	109
3.3.1.6. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,4-dimetilpirid-2-ilideno	110
3.3.1.7. Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	112
3.3.2. Reacciones de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con carbenos N-heterocíclicos	113
3.3.2.1. Reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con 1-fenil-3-metilimidazol-2- ilideno	113
3.3.2.2. Reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	114
3.3.2.3. Reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-difenilimidazol-2-ilideno	115
3.3.2.4. Reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con 1-(benzoxazol-2-il)-3- metilimidazol-2-ilideno	116
3.3.3. Otras reacciones de clusters de rutenio y osmio con carbenos N-heterocíclicos	117
3.3.3.1. Reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ con 1,3-dimetilimidazol- 2-ilideno	117
3.3.3.2. Reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\kappa^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ con 1,3- dimetilimidazol-2-ilideno	118
3.3.3.3. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno	119
3.3.3.4. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-difenilimidazol-2-ilideno	121
3.3.3.5. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1-fenil-3-metilimidazol-2- ilideno	122
3.3.4. Termólisis de $[\text{M}_3(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$ (M = Ru, Os) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$	123
3.3.4.1. Termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$	123
3.3.4.2. Reacción del complejo 21 con monóxido de carbono	125

3.3.4.3. Termólisis de $[Ru_3(Meoxa)(CO)_{11}]$	125
3.3.4.4. Termólisis de $[Os_3(Me_2Im)(CO)_{11}]$	126
3.3.4.5. Termólisis de $[Ru_4(\mu-H)_4(PhMeIm)(CO)_{11}]$	127
3.3.4.6. Termólisis de $[Ru_4(\mu-H)_4(Ph_2Im)(CO)_{11}]$	128
3.3.5. Reactividad de $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-MeCHIm)(CO)_9]$ (21)	129
3.3.5.1. Reacción del complejo 21 con trifenilfosfina	129
3.3.5.2. Reacción del complejo 21 con ácido tetrafluorobórico	131
3.3.5.3. Reacción del complejo 21 con hidruro de trifenilestaño	131
3.3.5.4. Reacción del complejo 21 con hidruro de tributilestaño	133
3.3.5.5. Reacción del complejo 21 con dimetilacetilendicarboxilato	134
3.3.5.6. Termólisis de 21	135
4. REFERENCIAS	139
5. APÉNDICES	153
5.1. DATOS CRISTALOGRAFICOS	155
5.2. ÍNDICE ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS	177

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ASPECTOS GENERALES

En los últimos años, el interés por la utilización de carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs) como ligandos se ha incrementado notablemente,¹ ya que muchos de los complejos metálicos que forman, principalmente con los metales de transición de los grupos 8-10 de la tabla periódica, han resultado ser excelentes catalizadores en procesos de síntesis orgánica en fase homogénea, sobre todo en reacciones de acoplamiento C—C y metátesis de olefinas.²

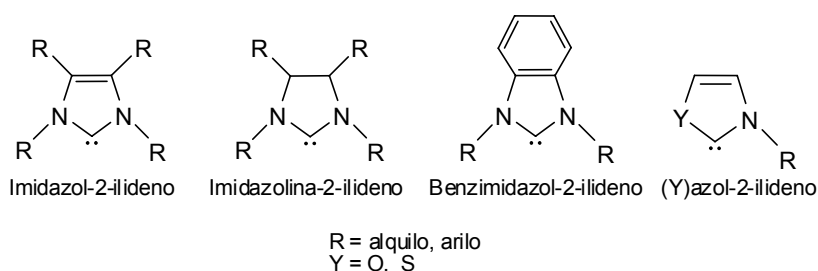


Figura 1. Tipos más comunes de carbenos *N*-heterocíclicos.

Los CNHs más comunes son carbenos cíclicos de cinco miembros con el carbono carbénico en posición 2 (2-ilideno), como los que se muestran en la Figura 1. A este tipo de carbenos también pertenecen los derivados de tri- y tetrazoles, y de pirazoles.³ Relacionados con estos tipos de carbenos *N*-heterocíclicos están los carbenos provenientes de oxafuranos, tiazoles y oxazoles que son ciclos de cinco miembros, denominados dioxi-carbenos, oxi-tio-carbenos y amino-oxi-carbenos, respectivamente.⁴

Aparte de estos CNHs, la bibliografía recoge también ejemplos de CNHs hexacíclicos. Algunos ejemplos de este tipo son los carbenos derivados de borazinas,⁵ azolinas y dihidroquinazolinas⁶ que se muestran en la Figura 2 (los carbenos no son necesariamente estables en su forma libre).

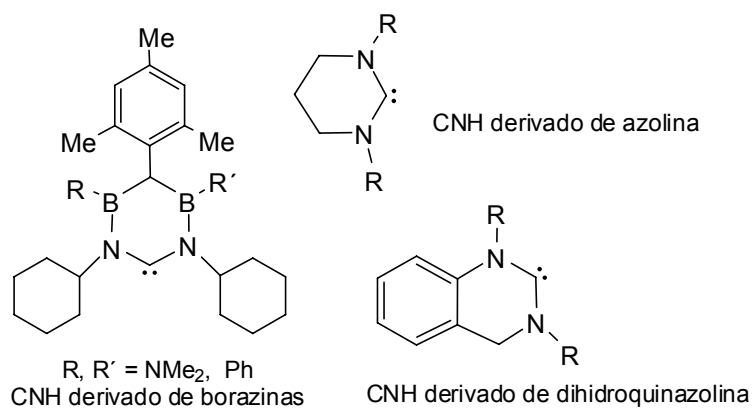


Figura 2. Ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos hexacíclicos.

La desprotonación de sales de quinolinio⁷ y piridinio⁸ genera especies carbénicas de las que se han descrito varios complejos mononucleares.⁹ En la Figura 3 se muestran algunos ejemplos de este tipo de carbenos, que no son estables en su forma libre.

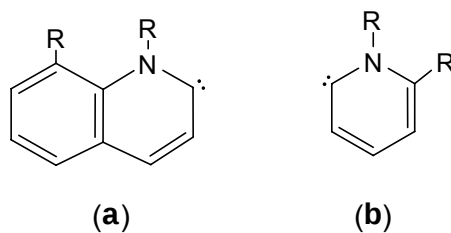
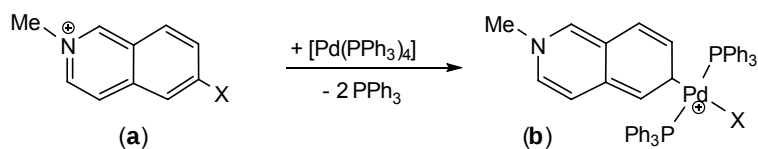


Figura 3. Ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos derivados de quinolina (a) y piridina (b) (R = Me, Ph, H).

A esta familia de carbenos hexacíclicos también pertenecen los CNHs “remotos”. Estos CNHs son compuestos donde el átomo carbénico se sitúa alejado del átomo de nitrógeno.^{7a} Los carbenos remotos se obtienen mediante procesos de adición oxidante, tal y como se puede observar en la Esquema 1.



Esquema 1. Preparación de un CNH remoto.

Otro tipo de CNH son los carbenos quelatos. La unidad carbénica de estos carbenos quelatos puede ser un ciclo de cinco o seis miembros. Estos pueden ser bi-, tri- y tetradentados, dependiendo de los grupos *N*-sustituyentes que posean. Los carbenos bidentados suelen tener un sustituyente que contiene un heteroátomo disponible para coordinarse¹⁰ o es un biscarbena¹¹ (Figura 4a). Cuando el CNH posee dos grupos sustituyentes coordinables,¹² o es un triscarbena,¹³ estamos en presencia de un ligando tridentado. También se conocen CNHs tridentados derivados de boro, denominados tris(carbena)boratos¹⁴ (Figura 4b). Los CNHs tetradentados suelen ser macrociclos con carbenos y heteroátomos coordinables, como el que se representa en la Figura 4c.¹⁵ Todos estos carbenos no son estables en su forma libre.

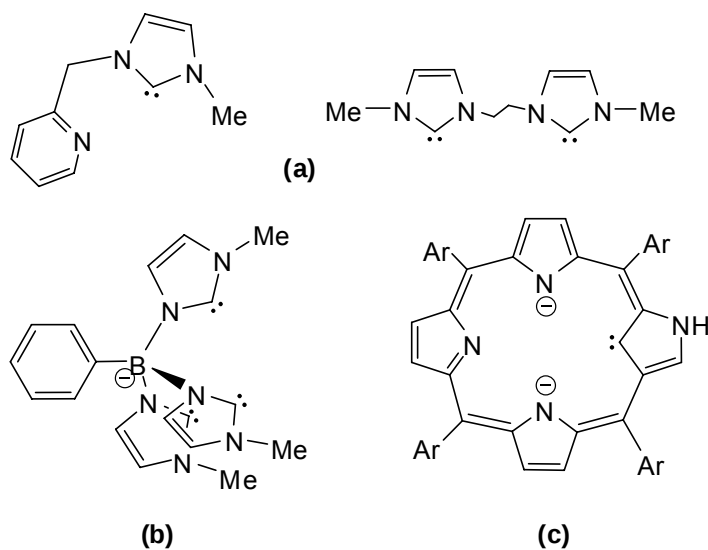
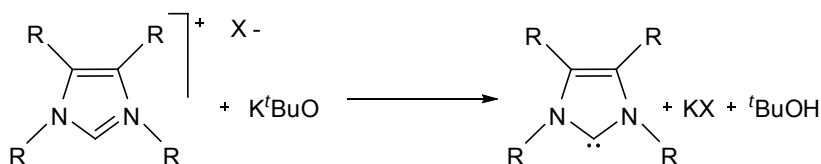
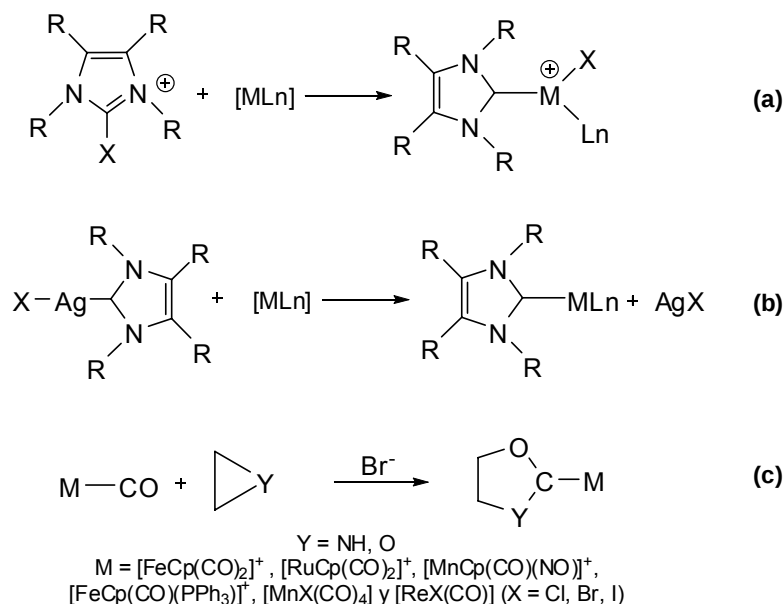


Figura 4. CNHs quelatos: bidentados (a), tridentados (b), tetradentados (c).

Existen varios métodos para la preparación de CNHs.^{1d,4,11,16,17} El más empleado para los CNHs de tipo imidazol-2-ilideno, que son los más utilizados, consiste en la desprotonación de la sal de imidazolio correspondiente, como se muestra en el Esquema 2.¹⁷ Este método también es válido para desprotonar otras sales de azolio. Los CNHs con R voluminosos son estables en total ausencia de aire y humedad y pueden ser aislados en condiciones estrictamente inertes (caja seca).



Esquema 2. Método de preparación de CNHs por desprotonación de una sal de imidazolio.



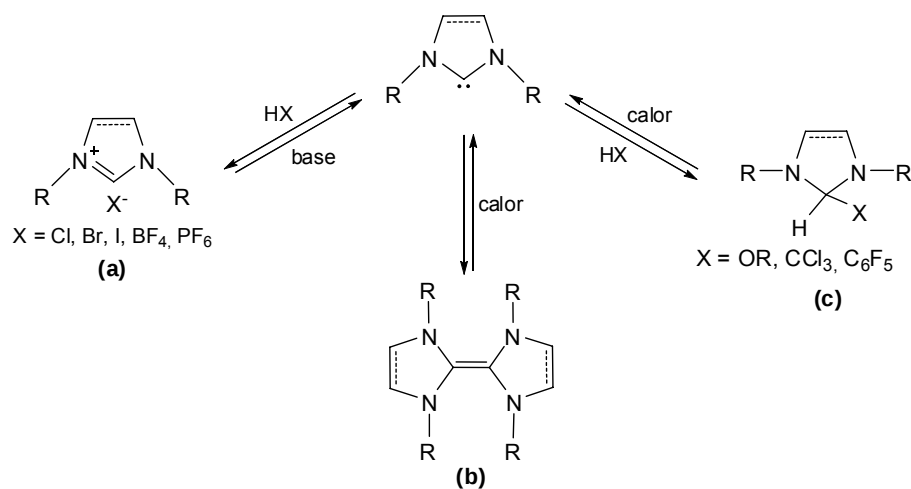
Esquema 3. Métodos generales de preparación de complejos con CNHs.

a) Reacciones de adición oxidante de azolios o haloazolios al metal. b) Transferencia de carbenos. c) Preparación de amino-oxi-carbenos y dioxi-carbenos.

Otros métodos para la preparación de complejos con CNHs consisten en llevar a cabo reacciones de adición oxidante de azolios o haloazolios al metal,^{16a} procesos de transferencia de carbenos a partir de complejos de plata,^{16b} o procesos que implican reacciones de complejos carbonílicos con oxiranos y aziridinas, generando amino-oxi-carbenos y dioxi-carbenos (Esquema 3).⁴

Características electrónicas y estéricas de los CNHs. Estabilidad

La interacción de los átomos de nitrógeno de estos ligandos con el átomo de carbono carbénico, al que ceden densidad electrónica a través de los pares de electrones no compartidos, reduce formalmente la insaturación del carbono carbénico y contribuye de forma importante a la estabilidad del ligando.¹⁸ En compuestos de coordinación, estos carbenos se comportan fundamentalmente como ligandos σ -dadores, pudiendo sustituir fácilmente a ligandos clásicos dadores de dos electrones, como aminas, éteres y fosfinas.¹⁹

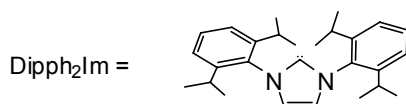
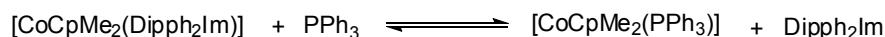


Esquema 4. Algunas reacciones típicas de CNHs.

Los CNHs derivados de imadazoles son los que han sido más estudiados. En ausencia de complejos metálicos, se ha establecido que estos CNHs, dependiendo de las condiciones en que se encuentren, pueden sufrir reacciones que conducen a compuestos como los que se muestran en el Esquema 4.^{1a,17,20,21} El CNH, en presencia de HX, puede formar dos especies distintas, es decir, regenerar la sal de imidazolio (**a**) o el producto de adición (**c**). Si se coloca una disolución de CNH a temperatura ambiente durante un tiempo prolongado se forma el dímero insaturado **b**, que al aumentar la temperatura puede regenerar el CNH libre. Esta reacción de dimerización depende en gran medida del tamaño de los *N*-sustituyentes R. Cuanto más voluminosos sean estos sustituyentes más protegido estará el carbono carbénico de cualquier ataque y, en consecuencia, más difícilmente formará el dímero **b**. Estas reacciones no son exclusivas de CNHs derivados de imadazoles.

Nolan y colaboradores¹⁸ han propuesto que el factor dominante en la estabilización de los CNHs es la cesión del par de electrones libre de los átomos de nitrógeno al carbono carbénico. Sin embargo, es preciso considerar otros factores como, por ejemplo, el estérico. El volumen de los sustituyentes juega un papel muy importante en la energía de disociación del enlace M–CNH (EDE), ya que grupos R muy voluminosos dificultan el solapamiento del par libre del carbono carbénico con los orbitales del centro metálico, disminuyendo de esta forma la EDE, por lo que la disociación del enlace M–CNH se ve favorecida.¹⁸

En vista de lo importante que resulta el efecto estérico en estos ligandos, Baird y colaboradores²² realizaron un estudio utilizando el carbeno 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (Dipph₂Im) coordinado a cobalto (Esquema 5). La fácil disociación del Dipph₂Im de este complejo es atribuida al considerable impedimento estérico que causan los grupos 2,6-diisopropilfenil, los cuales protegen al carbono carbénico.²² Otro punto importante que se deriva de este estudio es que existe una considerable restricción en la rotación alrededor del enlace M–C(carbénico), lo que también favorece la disociación del Dipph₂Im.



Esquema 5. Equilibrio de sustitución de Dipph₂Im por PPh₃ en el complejo
[CoCpMe₂(Dipph₂Im)]

A pesar de los estudios antes expuestos, es importante resaltar que el enlace M—CNH, en general, es bastante estable, por lo que el CNH no se sustituye fácilmente.²³ Esto ha permitido que complejos derivados de CNHs hayan resultado ser excelentes catalizadores en una gran cantidad de reacciones de acoplamiento en síntesis orgánica.^{24,25,26}

Las fosfinas se han comparado frecuentemente con los CNHs.¹⁹ Sin embargo, estudios teóricos y experimentales han demostrado que los CNHs son muy poco o nada π -aceptores.²⁷ A las fosfinas y a los CNHs se les pueden incorporar diferentes sustituyentes con propiedades estéricas y electrónicas predefinidas. Sin embargo, en las fosfinas, estos sustituyentes se suelen unir directamente al átomo dador, el fósforo, por lo que los efectos estéricos y electrónicos no pueden generalmente ser separados. Sin embargo, en los CNHs los grupos sustituyentes se unen a los átomos de nitrógeno. Esto permite separar las propiedades estéricas y electrónicas del ligando CNH, ya que los sustituyentes tienen un efecto limitado sobre la densidad electrónica del carbono carbénico,²⁸ que posee suficiente habilidad σ dadora para minimizar este hecho.²⁹

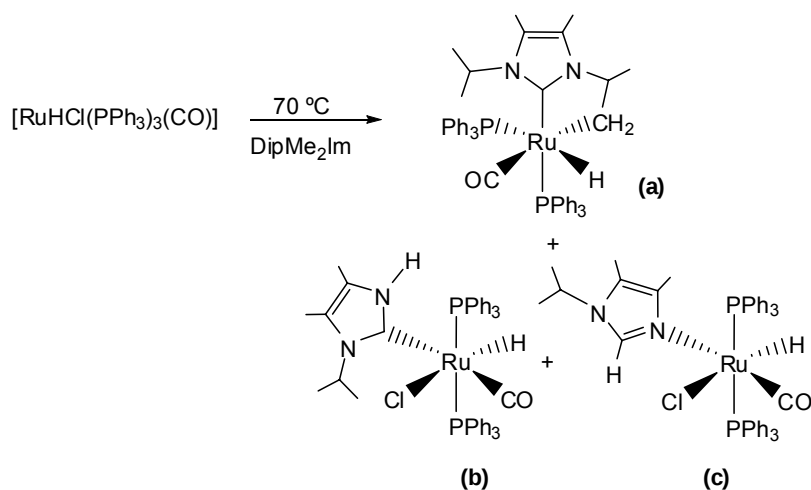
Otros aspectos importantes que diferencian fosfinas y CNHs es que los tres sustituyentes de las fosfinas se proyectan sobre el metal formando un cono, mientras que los *N*-sustituyentes de los CNHs se proyectan hacia adelante para formar una cavidad que puede incluir el metal, permitiendo, a pesar del fuerte impacto causado por la topología de los sustituyentes, que el carbono carbénico se coordine al centro metálico.³⁰ Es evidente que el

factor estérico juega un papel muy importante en la coordinación de un CNH a un centro metálico.

Degradación de los CNHs

En general, los complejos que contienen CNHs son bastante estables. Por ejemplo, Faller y Crabtree^{21e} han encontrado que complejos de rodio del tipo $[\text{RhCl}(\text{CNH})(\text{PR}_3)(\text{CO})]$ pueden ser aislados por cromatografía de sílica gel al aire, mientras que todos sus análogos con fosfinas rápidamente se descomponen.^{21e} También se han aislado complejos carbénicos que han sobrevivido al tratamiento con ácidos fuertes al aire, reacción que los compuestos con fosfinas no toleran sin descomponerse.³¹ El incremento de la estabilidad de estos complejos se debe a la baja labilidad que presenta el enlace $\text{M}-\text{CNH}$.²¹

Sin embargo, la bibliografía recoge algunos ejemplos de degradación de CNHs.^{21e} Esta ocurre, en la mayor parte de los casos, a través de la activación de enlaces $\text{C}-\text{E}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{N}, \text{H}$) de los grupos sustituyentes que se encuentran sobre los átomos de nitrógeno del CNH.^{21e} La facilidad con que ocurren algunas de estas activaciones se puede explicar por el incremento de densidad electrónica que experimenta el metal como consecuencia de la fuerte donación σ del carbeno. La coordinación del CNH favorece la adición oxidante de enlaces $\text{C}-\text{E}$ al metal, particularmente si este está en un estado de oxidación bajo. Este proceso minimiza, a su vez, los impedimentos estéricos ejercidos por el CNH.²¹ La activación $\text{C}-\text{N}$ de grupos R en CNHs se ve favorecida al incrementar la temperatura de reacción y cuando los grupos R unidos a los átomos de nitrógeno son muy voluminosos.³² Algunos ejemplos de activaciones $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$ y $\text{C}-\text{C}$ se muestran en el Esquema 6.^{32f}



Esquema 6. Reacción del DipMe_2Im con $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]$.

En esta reacción se observan diferentes tipos de coordinaciones y activaciones de enlaces.³³ Podemos ver una activación C—H (compuesto **a**), una activación C—N (compuesto **b**) y una transferencia de protón de N a C (compuesto **c**).

Otros ejemplos de activaciones de enlaces C—H, que ocurren en los grupos sustituyentes del CNH, están representados por los complejos de iridio que se muestran en el Figura 5.³⁴

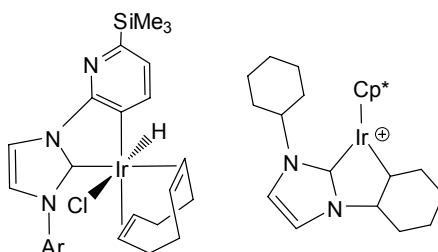


Figura 5. Productos de activaciones de enlaces C—H de CNHs.

CNHs y clusters metálicos

A pesar de la gran variedad de complejos metálicos que presentan ligandos CNHs, tanto en lo relativo a la naturaleza del metal, como a su estado de oxidación, hasta la fecha de comienzo de este trabajo sólo se habían descrito en la bibliografía dos clusters metálicos con este tipo de ligandos. Se trata de los clusters de plata no carbonílicos, sintetizados por Youngs³⁵ y Catalano,³⁶ que se exponen en las Figuras 6 y 7, respectivamente.

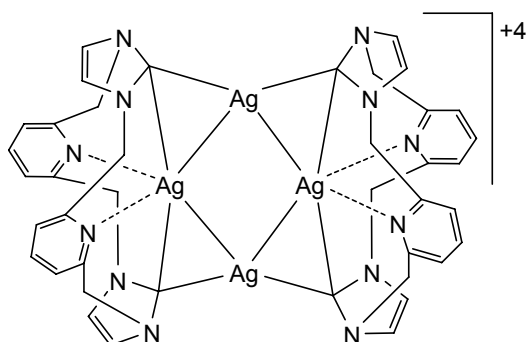


Figura 6. Cluster de plata con CNHs descrito por Youngs.

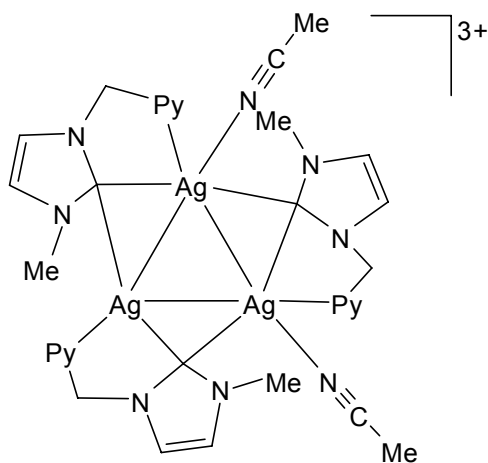


Figura 7. Derivado trinuclear $[Ag_3(CH_2pyMelm)_3(NCMe)_2]^{3+}$ descrito por Catalano.

Aunque en la literatura no se han descrito, hasta la elaboración de esta tesis, más clusters con CNHs, sí existen algunos clusters trinucleares de osmio con aminocarbenos no cíclicos³⁷ (Figura 8) y clusters de osmio,⁴ rutenio⁴ e iridio³⁸ con dioxicarbenos (Figura 9), que están relacionados con los CNHs.

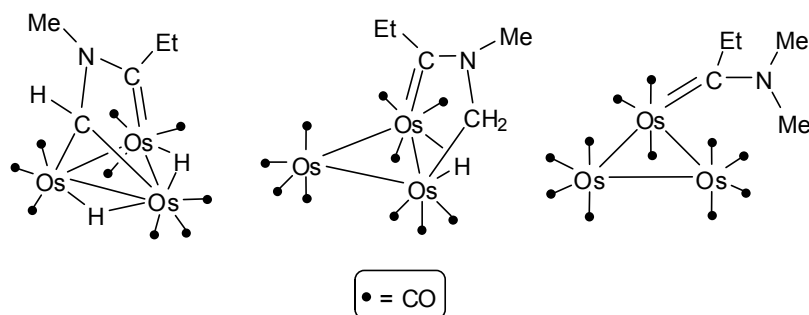


Figura 8. Ejemplos de clusters de osmio con aminocarbenos.

Los clusters de rutenio y osmio derivados de dioxicarbenos se preparan por reacción de oxirano con $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Os, Ru$), en presencia de bromuro, en $BrCH_2CH_2OH$ como disolvente a 100 °C y 500 psi de presión de CO. En el caso de la reacción con osmio se genera la monosustitución formal de un CO por el dioxicarbene (Figura 9) y en el de rutenio se forma el clúster trinuclear $[Ru_3(Dioxi)_2(CO)_{10}]$.⁴

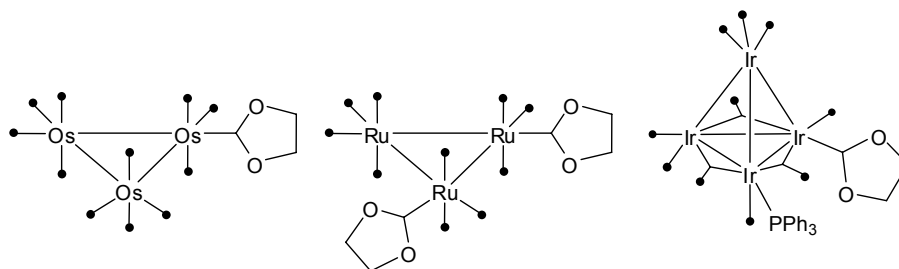
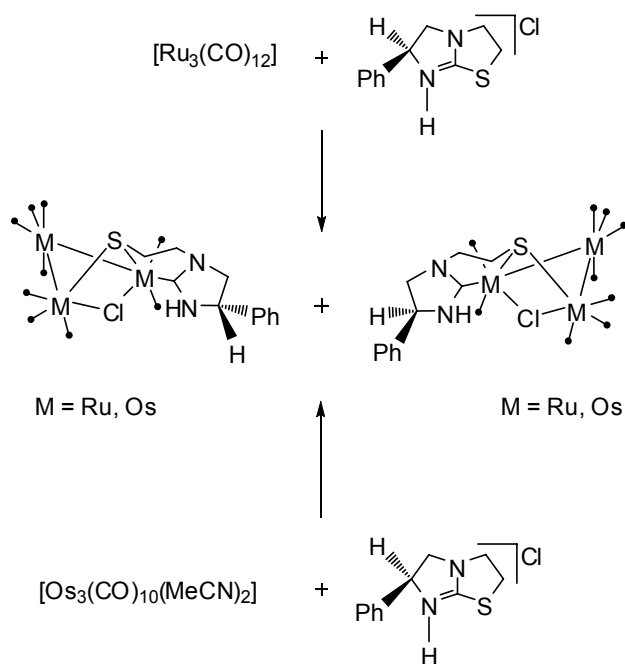


Figura 9. Ejemplos de clusters con dioxicarbenos.

Paralelamente al desarrollo del trabajo descrito en esta memoria, en nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo experimentos que

involucran reacciones de cloruro de levamisolio con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{MeCN})_2]$, así como de triflato de metillevamisolio con $[\text{M}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$). Estas reacciones dan lugar a los clusters $[\text{M}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S}\sim\text{CH})(\text{CO})_9]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{S}\sim\text{CH} = 1\text{-etilentiolato-3-H-4-(S)-fenilimidazolin-2-ilideno}$) y $[\text{M}_3(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S}\sim\text{CMe})(\text{CO})_9]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{S}\sim\text{CMe} = 1\text{-etilentiolato-3-metil-4-(S)-fenilimidazolin-2-ilideno}$), respectivamente.³⁹ Estos clusters contienen CNHs que se generan por activación del enlace C—S de las sales de imidazolio correspondientes (Esquema 7).³⁹



Esquema 7. Clusters de rutenio y osmio derivados del levamisolio que contienen CNHs.

1.2. OBJETIVOS

Debido a que al comienzo de esta tesis no se habían descrito en la bibliografía clusters de rutenio y osmio con ligandos CNHs y aprovechando nuestra experiencia en clusters carbonílicos de metales de transición, decidimos proponernos, como primer objetivo de esta tesis, el estudio de la reactividad de los clusters $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con ligandos CNHs. De entre los CNHs que se describen en la bibliografía, se eligió trabajar con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno y 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, ya que la preparación de sus precursores, es sencilla y presentan volúmenes muy distintos. También se han utilizado los carbenos 1-(benzoxazol-2-il)-3-metilimidazol-2-ilideno y *N*-metiloxazol-2-ilideno. Este último es un CNH con heteroátomos diferentes. Con el fin de observar el comportamiento de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con CNHs con sustituyentes R coordinables, decidimos utilizar también el carbeno 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno. Las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con CNHs se continuaron con estudios que involucran la reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ frente a carbenos, tales como 1,3-difenilimidazol-2-ilideno, 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno y 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno. Para completar un estudio de síntesis de complejos carbonílicos con CNHs que abarcara una amplia gama de reactivos y productos, decidimos también realizar reacciones de CNHs con complejos carbonílicos de rutenio de alta nuclearidad, tales como $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ y $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$, así como con el clúster trinuclear insaturado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$.

Con el fin de estudiar la estabilidad térmica de los clusters resultantes de las reacciones anteriores, se estudió la termólisis de una selección de los mismos. La eficiente preparación del clúster $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9]$ (**21**), por calentamiento de $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**1**), nos llevó a estudiar el mecanismo de esta reacción mediante cálculos teóricos (DFT).

Una vez realizados los estudios de síntesis y termólisis, nos planteamos estudiar la reactividad del derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-$

MeCHlm)(CO)₉] (**21**), por varios motivos: la eficiencia de su preparación, la presencia de fragmentos C-dadores distintos en el mismo y la presencia de dos ligandos hidruro. En principio, todos estos ligandos podrían involucrarse en procesos de inserción de nuevos ligandos insaturados en enlaces M—C y/o M—H.

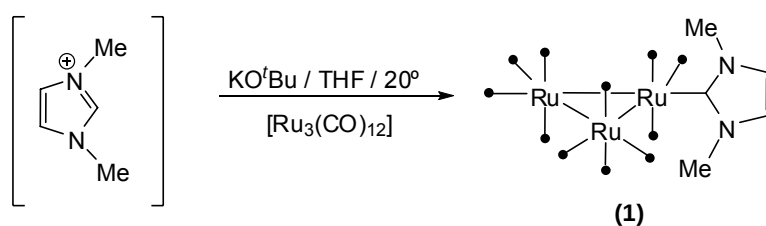
La presente memoria incluye, además de resultados de síntesis y reactividad, una importante cantidad de estudios estructurales de clusters que contienen CNHs, basados fundamentalmente en difracción de rayos X, RMN y espectroscopia IR, así como algunos estudios teóricos utilizando métodos DFT.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. REACCIONES DE $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ Y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ CON CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS

2.1.1. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

La desprotonación del yoduro de 1,3-dimetilimidazolio⁴⁰ con *tert*-butoxido de potasio, seguida de la adición de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a temperatura ambiente, en THF como disolvente, generó el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**1**, Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis del compuesto **1**.

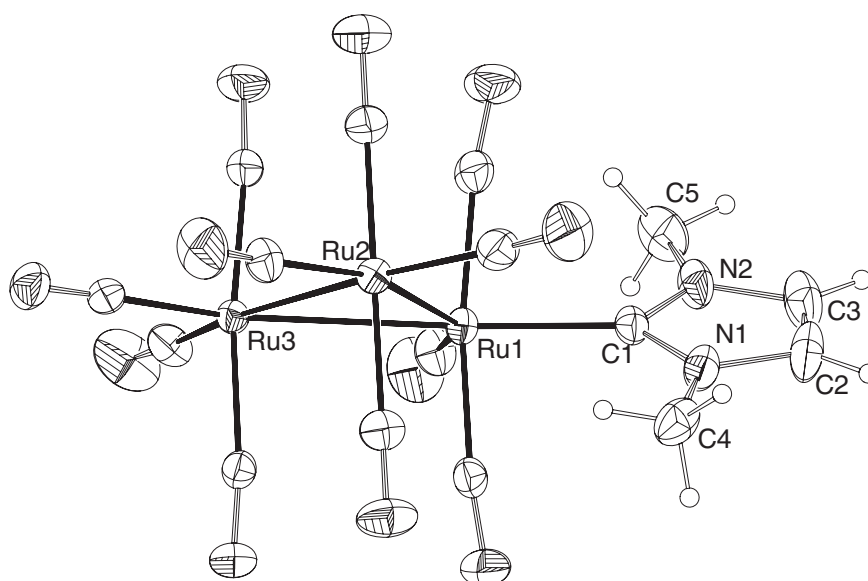


Figura 10. Estructura del compuesto **1**.

Tabla 1. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **1**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.917(1)	N(1)—C(4)	1.450(6)
Ru(1)—Ru(3)	2.884(1)	N(2)—C(1)	1.360(5)
Ru(2)—Ru(3)	2.888(1)	N(2)—C(3)	1.391(6)
Ru(1)—C(1)	2.115(4)	N(2)—C(5)	1.454(6)
N(1)—C(1)	1.360(5)	C(2)—C(3)	1.311(8)
N(1)—C(2)	1.389(6)		

La estructura del compuesto **1** fue determinada por difracción de rayos X. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 1. La Figura 10 muestra al ligando Me₂Im ocupando una posición ecuatorial. El plano definido por los átomos de este ligando forma un ángulo de 41.65(6)° con el plano Ru₃, minimizando así las interacciones estéricas entre los grupos metilo y los carbonilos que están enlazados a los átomos de rutenio. El enlace C(1)—Ru(1) tiene una longitud de 2.115(4) Å, parecida a la observada en complejos mononucleares de rutenio con ligandos CNHs.^{40,41} El ángulo Ru(2)—Ru(1)—CO_{trans} es 147.6(1)°, menor que el ángulo Ru—Ru—CO_{trans} en [Ru₃(CO)₁₂], 156.9(1)°. Esta disminución del ángulo se debe al gran volumen del CNH, que se sitúa en la otra posición ecuatorial sobre el mismo átomo de rutenio que el carbonilo en cuestión, provocando el desplazamiento de este carbonilo.

Las señales del espectro de IR del complejo **1** en la zona de carbonilos corresponden a carbonilos terminales. Este espectro es similar al encontrado en la bibliografía para el clúster trinuclear [Ru₃(PPh₃)(CO)₁₁].⁴² En su espectro de ¹H-RMN se observa una señal singlete a 7.02 ppm, correspondiente a los protones del fragmento HC=CH del Me₂Im.⁴¹ A 3.80 ppm se observa otra señal singlete, correspondiente a los protones de los grupos metilo, no observándose la presencia de hidruros. En el espectro de ¹³C{¹H}-RMN se pueden ver tres señales, a 204.9 (NCN), 123.6 (CH) y 40.2 ppm (Me). Los grupos CO no se aprecian, lo que indica que se encuentran involucrados en un proceso fluxional cerca de la coalescencia.

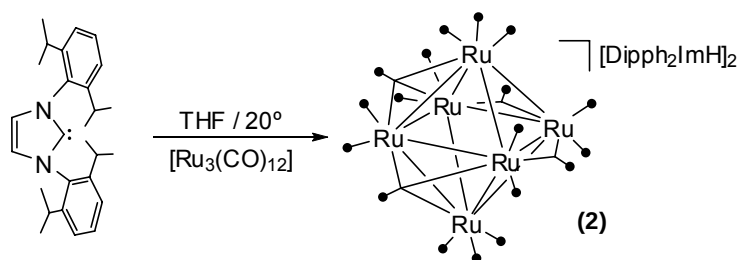
Los singletes de los espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN asignados al fragmento $\text{HC}=\text{CH}$ y a los metilos del complejo **1** implican que, en disolución, el giro alrededor del enlace $\text{C}(1)\text{—Ru}(1)$ no está totalmente impedido a temperatura ambiente, aunque la proximidad del CNH a algunos ligandos carbonilo probablemente impida el libre giro.

Aunque los CNHs han sido comparados con fosfinas, es importante resaltar que estas últimas no reaccionan con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a temperatura ambiente. Curiosamente, los derivados trisustituídos de fórmula $[\text{Ru}_3(\text{PR}_3)_3(\text{CO})_9]$ son usualmente los productos de reacciones a altas temperaturas, incluso trabajando con defecto de fosfina, lo que indica que la segunda y tercera sustitución tienen energías de activación más bajas que la primera sustitución.⁴² En reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con exceso de Me_2Im no se observaron productos di- o trisustituídos, inclusive a altas temperaturas.

2.1.2. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno

El 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno es estable en su forma ilideno. Por ello, para esta reacción se partió del carbeno libre y no de la sal de imidazolio.

La reacción de DippH_2Im con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en THF dio lugar al clúster hexanuclear dianiónico $[\text{DippH}_2\text{ImH}]_2[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**2**, Esquema 9), siendo este el único producto que se pudo aislar (36%) y caracterizar.



Esquema 9. Síntesis del compuesto 2.

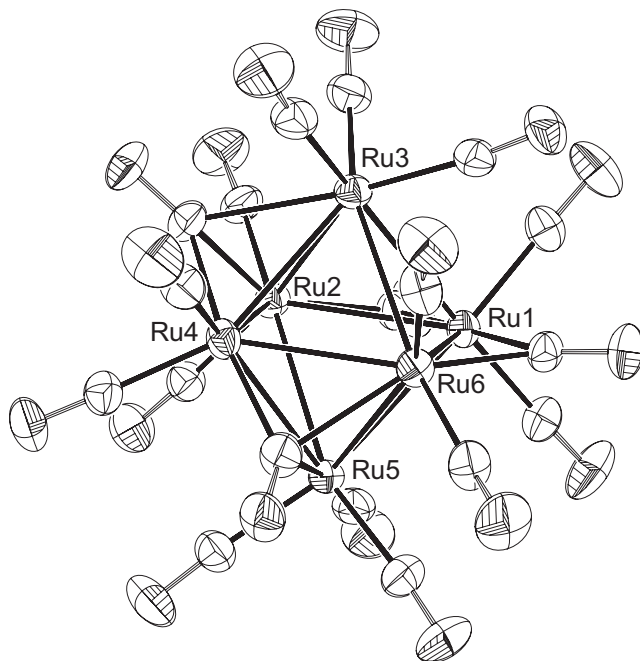


Figura 11. Estructura del dianión del compuesto 2.

Tabla 2. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto 2.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(6)	2.7965(5)	Ru(2)—Ru(5)	2.8753(5)
Ru(1)—Ru(5)	2.9092(5)	Ru(3)—Ru(6)	2.8886(6)
Ru(1)—Ru(2)	2.8055(5)	Ru(3)—Ru(4)	2.8294(6)
Ru(1)—Ru(3)	2.9017(5)	Ru(4)—Ru(6)	2.8101(6)
Ru(2)—Ru(3)	2.8520(5)	Ru(4)—Ru(5)	2.8282(5)
Ru(2)—Ru(4)	2.8054(6)	Ru(5)—Ru(6)	2.8670(6)

La estructura del compuesto **2** (Figura 11) se elucidó por difracción de rayos X. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 2. Se trata de un compuesto iónico, formado por un dianión que posee un esqueleto metálico octaédrico y por dos cationes $[\text{Dipph}_2\text{ImH}]^+$. En el dianión se pueden observar cuatro carbonilos puente, dos sobre las caras $\text{Ru}(2)\text{—Ru}(3)\text{—Ru}(4)$ y $\text{Ru}(4)\text{—Ru}(5)\text{—Ru}(6)$ y dos sobre las aristas $\text{Ru}(1)\text{—Ru}(2)$ y $\text{Ru}(1)\text{—Ru}(6)$. La estructura se completa con 14 carbonilos terminales.

Este clúster dianiónico ya ha sido descrito en la bibliografía.^{44,45,46} Su preparación original implica la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en THF con una disolución acuosa saturada de KOH.⁴⁶

El espectro de ^1H -RMN de **2** muestra que el carbeno se ha convertido en un catión imidazolio. Una señal singlete ancha a 8.38 ppm indica la presencia del protón N—CH—N . A 7.83 ppm se observa un doblete ($J = 1.5$ Hz), que se asigna a los protones del fragmento CH=CH del Dipph_2ImH . Hay dos señales a 7.63 (t, 2 H, $J = 7.5$ Hz) y 7.40 ppm (d, 4 H, $J = 7.5$ Hz), que corresponden a los protones aromáticos de los fenilos sustituidos. A 2.44 ppm ($J = 7.5$ Hz) hay un septuplete, que se asigna a los protones de los C—H de los grupos isopropilo. También se observan dos señales dobletes a 1.36 y 1.23 ppm ($J = 7.5$ Hz), correspondientes a los protones de los metilos de los isopropilos. Esta observación indica que los grupos isopropilo no giran libremente.

El hecho de que no se consiguiera preparar un derivado del Dipph_2Im análogo a **1** nos hizo pensar que, tal vez, la coordinación de este carbeno tan voluminoso al fragmento $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]$ no fuese posible por impedimentos estéricos. Para comprobar esto, se calculó la estructura de $[\text{Ru}_3(\text{Dipph}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**A**) mediante cálculos teóricos, utilizando métodos DFT. La estructura optimizada se muestra en la Figura 12. En esta figura podemos observar que la disposición de los grupos diisopropilfenilo del ligando es tal que se minimizan las posibles interacciones de los mismos con los ligandos carbonilo. Además, el CO ecuatorial que se sitúa *cis* con

respecto al carbeno no es colineal con el enlace Ru—Ru que tiene en *trans*, siendo el ángulo Ru—Ru—C de 129.2°. Este mismo ángulo en el clúster análogo **1** es de 147.6(1)°. La distancia del enlace Ru—C(carbeno) de **A** es de 2.189 Å, 0.074 Å más larga que la encontrada para **1**. Estas observaciones son sin duda consecuencia del volumen de los grupos Dipph.

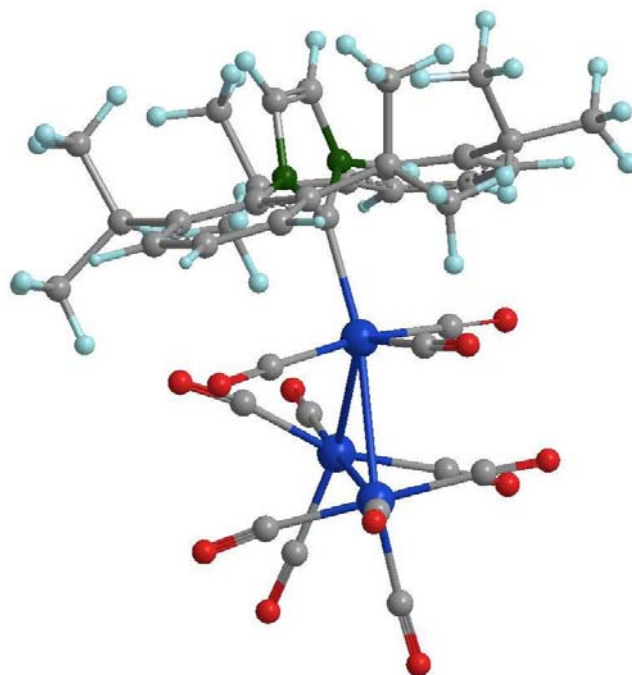


Figura 12. Estructura de la molécula hipotética $[\text{Ru}_3(\text{Dipph}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**A**), calculada por métodos DFT.

Si observamos otra perspectiva de la molécula **A** (Figura 13), podemos apreciar que el anillo de cinco miembros del ligando Dipph_2Im forma un ángulo de 32.1° con el plano Ru_3 y que los anillos de los grupos Dipph están perpendiculares al plano del anillo carbénico, minimizando de esta manera las interacciones con los grupos carbonilo. Estos resultados teóricos indican que la molécula **A**, análoga a **1**, puede existir, pero no nos indican que pueda prepararse de manera análoga a la utilizada para sintetizar el compuesto **1**.

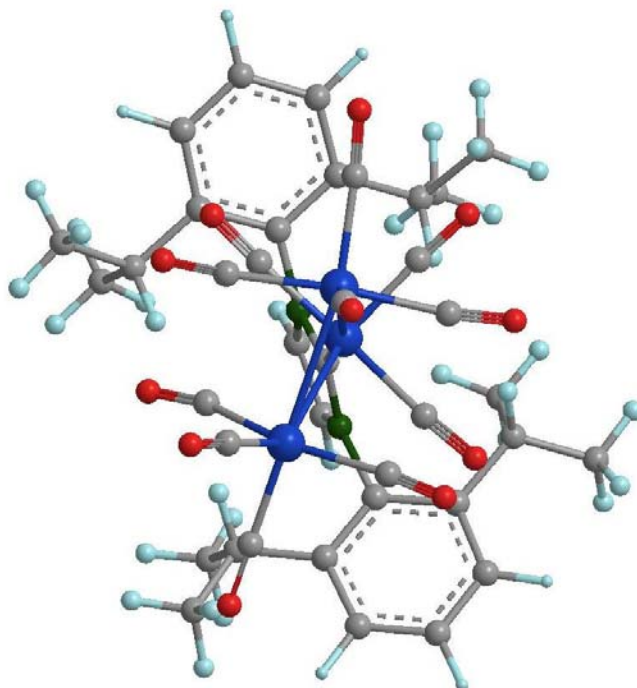


Figura 13. Otra vista de la molécula hipotética $[\text{Ru}_3(\text{Dipph}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (A), calculada por métodos DFT.

El compuesto iónico **2** es un resultado inesperado, ya que los cálculos DFT demuestran que el Dipph_2Im sí puede coordinarse al fragmento $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]$. Nuestra propuesta para explicar el resultado obtenido en la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el Dipph_2Im es la siguiente: el Dipph_2Im es muy voluminoso y por ello le cuesta desplazar un CO del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. También es muy básico por lo que puede reaccionar fácilmente con la humedad presente en el medio, generando la especie catiónica $[\text{Dipph}_2\text{ImH}]^+$ y el anión OH^- . Este OH^- puede reaccionar con el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ formando el dianión hexanuclear **2**, de acuerdo con la reacción descrita en la bibliografía por Lewis y colaboradores.⁴⁶

Para confirmar esto, decidimos realizar una serie de experimentos que nos permitieran verificar si estos procesos se llevaban efectivamente a cabo. Los experimentos realizados fueron: 1) En la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$

con Dipph_2Im se añadió agua al disolvente (10 μL de agua en 15 ml de THF), observándose que la velocidad de formación de **2** aumentaba, incrementándose también el rendimiento del mismo (75%). 2) En una reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con Dipph_2Im en THF se extremaron los cuidados para eliminar al máximo las trazas de agua, observándose que la velocidad de formación de **2** disminuía. Sin embargo, aún en estas condiciones, se apreció la formación de algo de **2** (18%) y no del compuesto **A**.

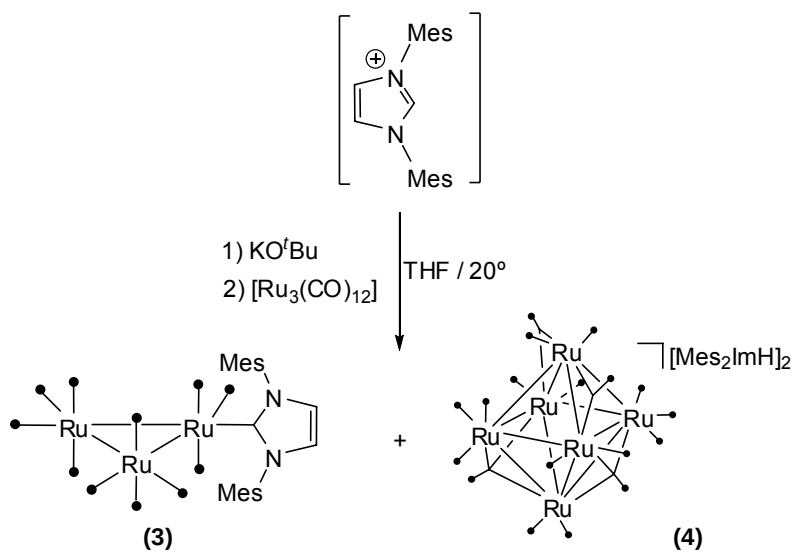
Sin duda, la preferencia del carbeno Dipph_2Im por el protón del agua frente al clúster de rutenio es debida al efecto estérico de los grupos R Dipph . Baird y colaboradores han descrito estudios teóricos que sugieren que el Dipph_2Im , en complejos mononucleares, se disocia fácilmente por el considerable impedimento estérico de los grupos Dipph .²² Crabtree y Faller³¹ han demostrado que para que la coordinación de un CNH a un centro metálico ocurra con facilidad, el tamaño de los grupos sustituyentes R no debe ser muy grande, de manera que la posición 2 en el CNH no esté muy protegida.^{31,47} Todos estos estudios ponen de manifiesto los obstáculos que tiene que vencer el carbeno Dipph_2Im para poder coordinarse.

2.1.3. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno

La desprotonación del cloruro de 1,3-dimesitilimidazolio⁴⁰ con *tert*-butóxido de potasio, seguida de la adición de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ a temperatura ambiente y en THF como disolvente, generó una mezcla del derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**3**) y del derivado hexanuclear dianiónico $[\text{Mes}_2\text{ImH}]_2[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**4**) (Esquema 10), que se aislaron con rendimientos del 43 y 31%, respectivamente.

La estructura del compuesto **3** (Figura 14) se determinó por difracción de rayos X. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 3. Las distancias metal-metal en el clúster **3** son de alrededor de 2.9 Å, correspondiéndose con las encontradas para muchos clusters de rutenio. El ligando Mes_2Im se coordina a través del C(1) al Ru(1), en posición ecuatorial. La distancia $\text{Ru}(1)\text{—C}(1)$, 2.145(3) Å, es 0.03 Å más larga que la

encontrada para el compuesto **1**. Esto es posiblemente consecuencia de que los grupos Mes son mas voluminosos que los grupos Me.



Esquema 10. Síntesis de los compuestos **3** y **4**.

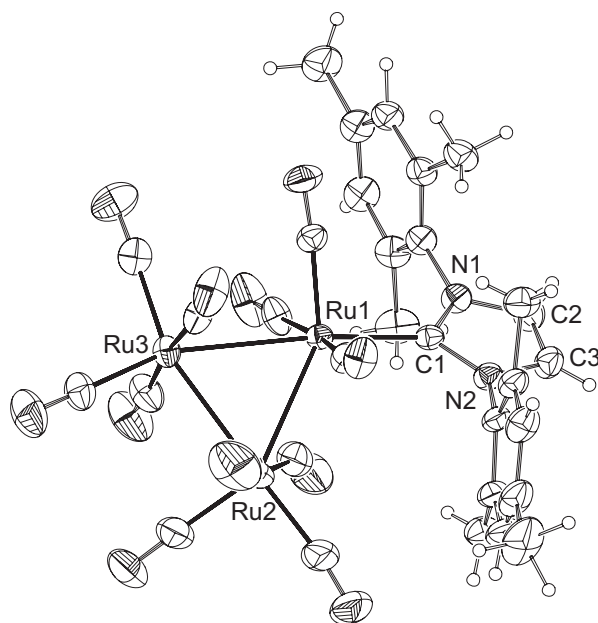


Figura 14. Estructura del compuesto **3**.

Tabla 3. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **3**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.8860(3)	N(1)—C(2)	1.386(5)
Ru(1)—Ru(3)	2.8306(4)	N(2)—C(1)	1.364(4)
Ru(2)—Ru(3)	2.8802(3)	N(2)—C(3)	1.387(4)
Ru(1)—C(1)	2.145(3)	C(2)—C(3)	1.327(6)
N(1)—C(1)	1.363(4)		

En la estructura de rayos X de **3** también se observa que el CO ecuatorial que se sitúa *cis* con respecto al carbeno no es colineal con el enlace Ru—Ru que tiene en *trans*, ya que el ángulo Ru(1)—Ru(2)—CO_{trans} es de 140.8(1)°, menor que el encontrado para el cluster **1**. El ángulo observado entre el plano Ru₃ y el plano definido por el ciclo de cinco miembros del ligando es de 35.68(1)°, también menor que el observado en **1**. Estas disminuciones en los ángulos citados se deben a que los grupos mesitilo son muy voluminosos.

El derivado trinuclear **3** es análogo a **1**, hecho que se puede confirmar al comparar sus espectros de IR en la zona de vibraciones de tensión de carbonilos.

El espectro de ¹H-RMN del compuesto **3** muestra una señal singlete a 7.02 ppm, que corresponde a los protones aromáticos de los grupos Mes, una señal singlete a 6.97 ppm, que se asigna a los dos protones del fragmento HC=CH del Mes₂Im,⁴¹ y dos señales singletes a 2.37 y 2.09 ppm, que corresponden a los protones de los grupos Me. En el espectro de ¹³C{¹H}-RMN se pueden ver cinco señales, a 194.6 (NCN), 140.0 (C sp²), 136.9 (C sp²), 136.0 (C sp²), 129.7 (CH sp²), 124.9 (HC=CH), 20.9 (grupos *p*-Me) y 17.9 ppm (grupos *o*-Me).

De igual forma que el compuesto **1**, el compuesto **3** también presenta singletes en los espectros de ¹H-RMN y ¹³C{¹H}-RMN para el fragmento HC=CH del Mes₂Im. Esto pone de manifiesto, nuevamente, que

el giro alrededor del enlace C(1)—Ru(1) no está totalmente impedido a temperatura ambiente.

El segundo producto de esta reacción, el compuesto aniónico hexanuclear **4**, es similar a **2**. Esta similitud se confirma al comparar sus espectros de IR en la zona de tensión de carbonilos.

El espectro de ^1H -RMN de **4** confirma la presencia de un ión imidazolio, mostrando una señal singlete ancha a 8.61 ppm, que corresponde al protón N—CH—N. Además de esta señal, se observa un doblete a 7.58 ppm, que se asigna a los protones del fragmento CH=CH, una señal singlete a 7.07 ppm, que corresponde a los protones aromáticos de los grupos Mes y dos señales singletes más, a 2.37 y 2.13 ppm, que se asignan a los protones de los metilos de los grupos Mes.

La formación de este compuesto indica que los grupos Mes generan suficiente impedimento estérico sobre el carbeno como para que el agua, a pesar de actuar en muy pequeña cantidad en el medio de reacción, compita con algún éxito con el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por la reacción con el carbeno.

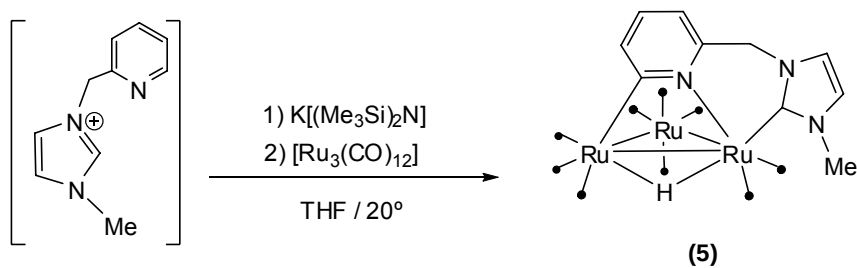
El hecho de que el tamaño de los grupos Mes sea menor que el de los grupos Dipph parece permitir que en la reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con el Mes_2Im se genere el derivado trinuclear **3**, además del compuesto iónico **4**.

2.1.4. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno

Con el fin de explorar la reactividad de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con carbenos heterocíclicos que contienen sustituyentes R coordinables, decidimos utilizar el 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno.

La desprotonación del ioduro de 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazolio con bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (el cambio en la base utilizada para desprotonar al ligando se debe a que el rendimiento de la reacción mejoró

considerablemente con este reactivo), seguida de la adición de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ en THF a temperatura ambiente, generó una mezcla de compuestos, de los cuales sólo pudo ser caracterizado el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^3\text{-CH}_2\text{pyMelm})(\text{CO})_9]$ (**5**, Esquema 11), que se aisló con un rendimiento del 19%.



Esquema 11. Síntesis del compuesto **5**.

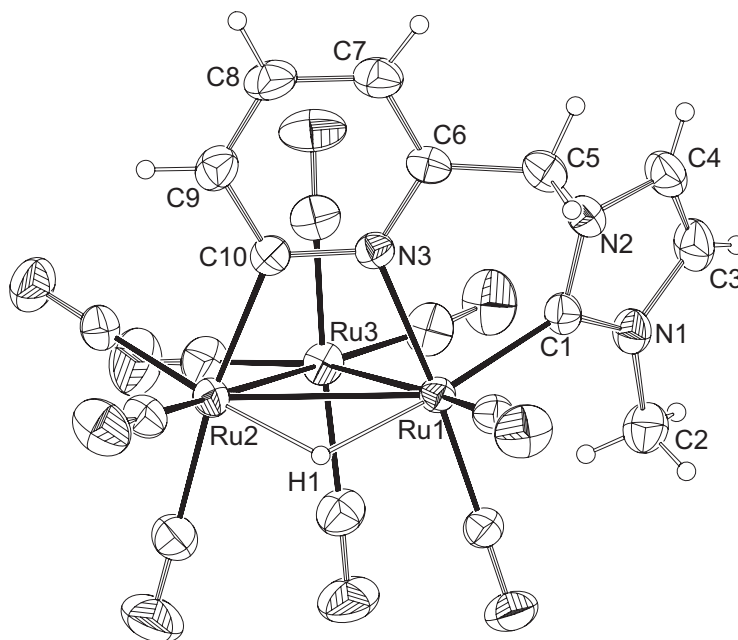


Figura 15. Estructura del compuesto **5**.

Tabla 4. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **5**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.9062(3)	Ru(2)—H(1)	1.75(4)
Ru(1)—Ru(3)	2.8919(3)	N(3)—C(10)	1.343(4)
Ru(2)—Ru(3)	2.8698(3)	N(1)—C(1)	1.350(4)
Ru(1)—C(1)	2.059(3)	N(1)—C(3)	1.381(5)
Ru(1)—N(3)	2.120(2)	N(2)—C(1)	1.354(4)
Ru(2)—C(10)	2.098(3)	N(2)—C(4)	1.382(4)
Ru(1)—H(1)	1.83(4)	C(3)—C(4)	1.311(5)

La estructura del compuesto **5** se elucidó por difracción de rayos X (Figura 15). Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 4. Su esqueleto metálico es un triángulo de rutenios al que el ligando CH₂pyMelm se une a través del C(1) y el N(3) a Ru(1) y por el C(10) a Ru(2). También tiene un hidruro que se encuentra puenteando la arista Ru(1)—Ru(2), consecuencia de la metalación que sufre el anillo piridínico en el C(10). La esfera de coordinación se completa con nueve carbonilos terminales.

Las señales del espectro de IR de **5** en la zona de vibraciones de tensión de carbonilos corresponden a carbonilos terminales. En su espectro de ¹H-RMN encontramos una señal doblete a 7.24 ppm, que corresponde a C(7)H, una señal triplete a 7.15 ppm, correspondiente al protón C(8)H, dos singletes anchos a 7.06 y 6.94 ppm, que corresponden a los protones del fragmento HC(3)=C(4)H del CNH, una señal doblete a 6.80 ppm que se asigna al protón C(9)H, dos señales dobletes a 4.93 y 4.82 ppm, que corresponden a los protones del fragmento C(5)H₂, un singlete a 3.79 ppm, correspondiente a los protones del grupo Me, y otra señal singlete a -15.65 ppm, correspondiente al hidruro puente H(1). Este espectro confirma la metalación del anillo piridínico.

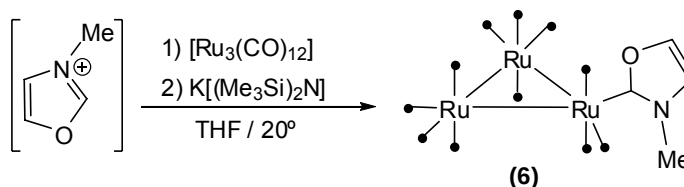
La metalación del anillo piridínico del compuesto **5** parece estar provocada por el hecho de que la coordinación de los átomos C(1) y N(3) del ligando a Ru(1) debe situar el enlace C—H adyacente a N(3) cerca del átomo Ru(2), generando una interacción lo bastante fuerte como para que

se active dicho enlace. En la bibliografía se recogen muchos ejemplos de metalaciones de anillos piridínicos.⁴⁸ La coordinación quelato del nuevo ligando CH₂pyMelm, observada en **5**, es similar a la encontrada para este ligando en compuestos mononucleares no carbonílicos,⁴⁹ con la diferencia de que estos últimos no presentan la metalación de anillo piridínico. Un ejemplo de uno de estos compuestos es el derivado de paladio [PdClMe(CH₂pyMelm)].⁴⁹

2.1.5. Reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con *N*-metiloxazol-2-ilideno

Después de preparar clusters con carbenos derivados de imidazoles, decidimos intentar la síntesis de nuevos clusters que contuvieran carbenos heterocíclicos con diferentes heteroátomos en su esqueleto.

La reacción del triflato de *N*-metiloxazolio con [Ru₃(CO)₁₂] y bis(trimetilsilil)amiduro de potasio produjo la desprotonación del metiloxazolio en la posición 2 y la formación del compuesto trinuclear [Ru₃(Meoxa)(CO)₁₁] (**6**, Esquema 12), análogo a los clusters **1** y **3** de los apartados anteriores.



Esquema 12. Síntesis del compuesto **6**.

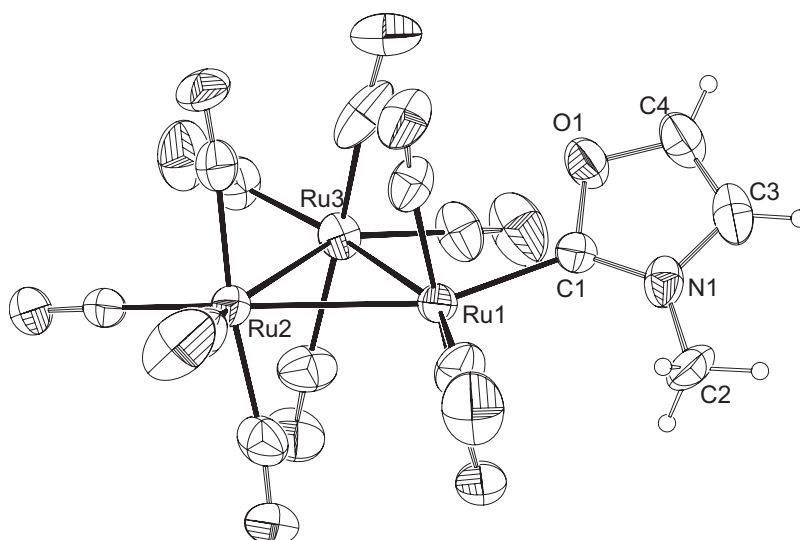


Figura 16. Estructura del compuesto **6**.

Tabla 5. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **6**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.850(2)	O(1)—C(1)	1.357(11)
Ru(1)—Ru(3)	2.857(2)	O(1)—C(4)	1.361(12)
Ru(2)—Ru(3)	2.845(2)	C(3)—C(4)	1.356(18)
Ru(1)—C(1)	2.075(8)	N(1)—C(3)	1.382(15)
N(1)—C(1)	1.303(11)	N(1)—C(2)	1.416(13)

Se realizó un estudio de difracción de rayos X sobre el compuesto **6** (Figura 16). Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 5. Este estudio muestra un esqueleto metálico que se puede describir como un triángulo de rutenios. El ligando CNH se coordina a través del carbono carbénico C(1) al Ru(1), desplazando a un carbonilo en posición ecuatorial del $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. La esfera de coordinación se completa con once carbonilos terminales. La distancia C(1)—Ru(1) es de 2.075(8) Å. Si la comparamos con las distancias encontradas en los clusters análogos **1** y **3**, observamos que es más corta que la de estos, 2.115(4) y 2.145(3) Å, respectivamente. Es evidente que la influencia de los grupos R en cada caso es significativa, mientras más voluminoso es el R más largo es este enlace.

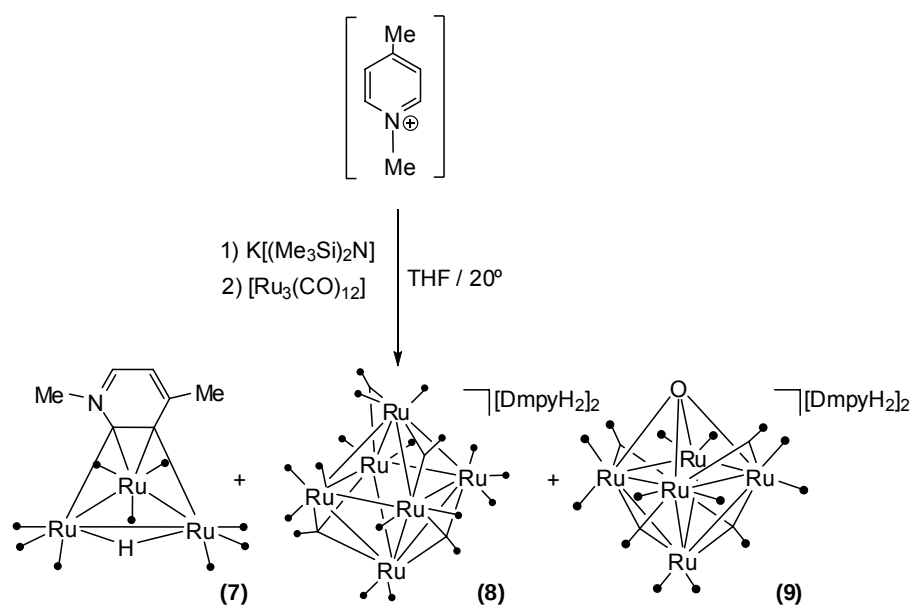
El espectro IR del compuesto **6** revela la presencia de carbonilos terminales y es análogo a los encontrados para los derivados **1** y **3**. El espectro de ^1H -RMN, por otro lado, evidencia la presencia del carbeno, encontrándose señales a 7.80 ppm y 7.06 ppm, que corresponden a los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del carbeno, y a 3.88 ppm, que corresponde a los protones del grupo Me.

En la bibliografía se recogen algunos ejemplos de clusters tri- y tetranucleares con dioxicarbenos.⁵⁰ Los clusters trinucleares que se conocen obedecen a la fórmula $[\text{M}_3(\text{Dioxi})(\text{CO})_{11}]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Fe}$) y para prepararlos se necesitan el carbonilo de partida, una alta presión de oxirano y muchas horas de reacción a temperatura ambiente.^{50a} Con carbenos de tipo oxazol-2-ilideno sólo se han descrito compuestos mononucleares,⁵¹ por lo que el clúster **6** es el primer ejemplo de este tipo de compuestos.

2.1.6. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,4-dimetilpirid-2-ilideno

En la bibliografía se recogen algunos ejemplos de complejos mononucleares que contienen CNHs derivados de piridinas.^{7a,7b,8,52} Dado que no hay clusters con este tipo de ligandos, decidimos llevar a cabo reacciones de sales de piridinio (posibles precursoras de CNHs) con bases en presencia de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.

El tratamiento de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con triflato de 1,4-dimetilpiridinio en presencia de bis(trimetilsilil)amiduro de potasio generó los compuestos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-Dmpy})(\text{CO})_9]$ (**7**), $[\text{DmpyH}_2]_2[\text{Ru}_6(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**8**) y $[\text{DmpyH}_2]_2[\text{Ru}_5(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_{11}]$ (**9**) (Esquema 13), que fueron aislados con rendimientos de 9%, 47% y 13%, respectivamente.



Esquema 13. Síntesis de los compuestos 7, 8 y 9.

La estructura del compuesto **7** se determinó por difracción de rayos X (Figura 17). Una selección de distancias intermetálicas se recoge en la Tabla 6. El esqueleto metálico del clúster **7** está formado por un triángulo de rutenios al que el nuevo ligando, Dmpy, se coordina de forma puente a los tres átomos metálicos, y lo hace a través de C(1) a Ru(1) y Ru(3) y de C(2) a Ru(1) y Ru(2). Si comparamos la distancia del enlace C(1)—C(2), 1.43(2) Å, con la del enlace doble C(4)—C(5), 1.38(2) Å, observamos que la primera es algo más larga, sin embargo, es más corta que la distancia del enlace sencillo C(3)—C(6), 1.49(2) Å. Estas diferencias indican que el enlace C(1)—C(2) es un enlace doble coordinado vía π a Ru(1) y vía σ a los átomos Ru(2) y Ru(3). También se observa un hidruro puente en la arista Ru(2)—Ru(3). La esfera de coordinación se completa con nueve carbonilos terminales.

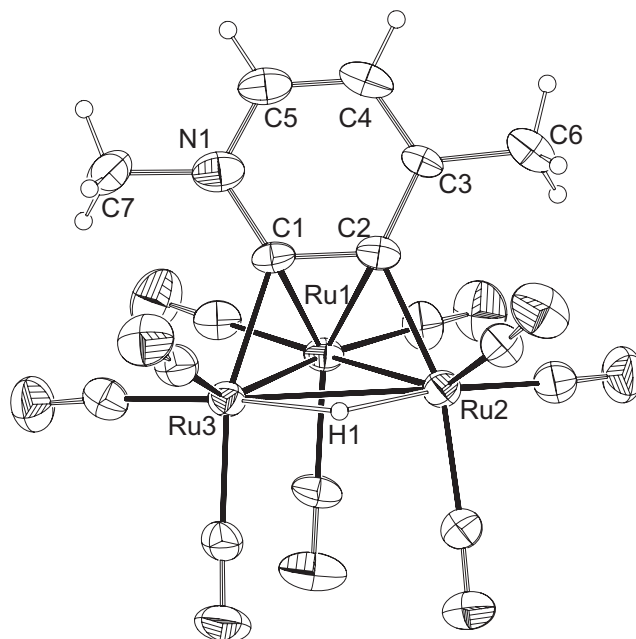


Figura 17. Estructura del compuesto 7.

Tabla 6. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto 7.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.735(1)	C(3)—C(6)	1.49(2)
Ru(1)—Ru(3)	2.731(1)	C(3)—C(4)	1.36(2)
Ru(2)—Ru(3)	2.932(1)	C(4)—C(5)	1.38(2)
Ru(1)—C(1)	2.291(9)	C(5)—N(1)	1.35(2)
Ru(1)—C(2)	2.301(9)	N(1)—C(7)	1.49(2)
Ru(2)—C(2)	2.090(1)	N(1)—C(1)	1.41(1)
Ru(3)—C(1)	2.108(9)	Ru(2)—H(1)	1.85(1)
C(1)—C(2)	1.43(1)	Ru(3)—H(1)	1.85(1)
C(2)—C(3)	1.41(1)		

El espectro IR del compuesto 7 en la zona de tensión de ligandos carbonilo sólo muestra bandas de carbonilos terminales. Su espectro de ^1H -RMN muestra dos dobletes a 7.95 (1 H) y 6.84 (1 H) ppm, ambas con la misma constante de acoplamiento (5.9 Hz). Estas señales corresponden a los protones de las posiciones 5 y 6 del anillo piridínico. También se observan dos singletes a 4.05 y 2.54 ppm, que corresponden a los protones de los dos grupos Me. Una señal singlete a -17.76 ppm indica la presencia

de un hidruro. Este espectro también confirma la pérdida de dos hidrógenos del DmpyH_2 .

Adicionalmente a la coordinación del carbono carbénico generado por la desprotonación de la sal de piridinio, ocurre una activación C—H en el carbono adyacente. Esta adición oxidante genera un hidruro que actúa de puente sobre una de las aristas del clúster. Este tipo de activación C—H en anillos piridínicos ha sido observado a temperaturas generalmente superiores a la ambiente,^{1d,53} ya que estos procesos suelen tener altas energías de activación. Sin embargo, en nuestro caso, esta activación C—H ocurre a temperatura ambiente. Esto puede deberse a que la gran basicidad del carbeno coordinado se transmite a los átomos de rutenio, lo que favorece el proceso de adición oxidante del enlace C—H.

La bibliografía recoge algunos ejemplos de carbenos derivados de piridinas. Todos son complejos mononucleares que han sido sintetizados a altas temperaturas.^{8,19,52} Por ejemplo, el derivado $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})]$ es producto de la reacción de $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ con quinolina a 85° durante 10 h^{7a} y el derivado $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrPh}_2(\text{NHC}_5\text{H}_3\text{-o-Me})]$ es producto de la reacción de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrPh}_2(\text{N}_2)]$ con 2-picolina a 90° durante 6 h.⁸ Es interesante que en esta última reacción, el carbeno formado es muy sensible a la presencia de trazas de agua en el medio de reacción y, debido a esto, se forma en pequeñas cantidades un complejo donde la 2-picolina se coordina a través del átomo de nitrógeno.⁸ Estas condiciones son muy diferentes a las utilizadas en nuestra reacción, es decir, en ninguna de las reacciones encontradas en la bibliografía se generan carbenos derivados de piridinas por desprotonación de sales de piridinio a temperatura ambiente.

El segundo producto de esta reacción es el compuesto iónico **8**, de fórmula $[\text{DmpyH}_2]_2[\text{Ru}_6(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (Esquema 13). La estructura de **8** fue elucidada por difracción de rayos X y es análoga a la de los compuestos **2** y **4**.

El espectro de IR de **8** es similar al encontrado para los compuestos **2** y **4**. Su espectro de ^1H -RMN se corresponde con el esperado para el catión 1,4-dimetilpiridinio.

El tercer producto de esta reacción también es un compuesto iónico, de fórmula $[\text{DmpyH}_2]_2[\text{Ru}_5(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_{11}]$ (**9**). Su estructura se elucidó por difracción de rayos X (Figura 18). Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 7. El esqueleto metálico del dianión se puede describir como una pirámide de base cuadrada distorsionada, con un átomo de oxígeno puenteando los cuatro átomos de rutenio que forman la base. Se observan, además, cuatro carbonilos puentes, dos sobre las caras $\text{Ru}(2)\text{--Ru}(3)\text{--Ru}(5)$ y $\text{Ru}(1)\text{--Ru}(4)\text{--Ru}(5)$ y dos sobre las aristas $\text{Ru}(1)\text{--Ru}(2)$ y $\text{Ru}(3)\text{--Ru}(4)$. La estructura se completa con once carbonilos terminales.

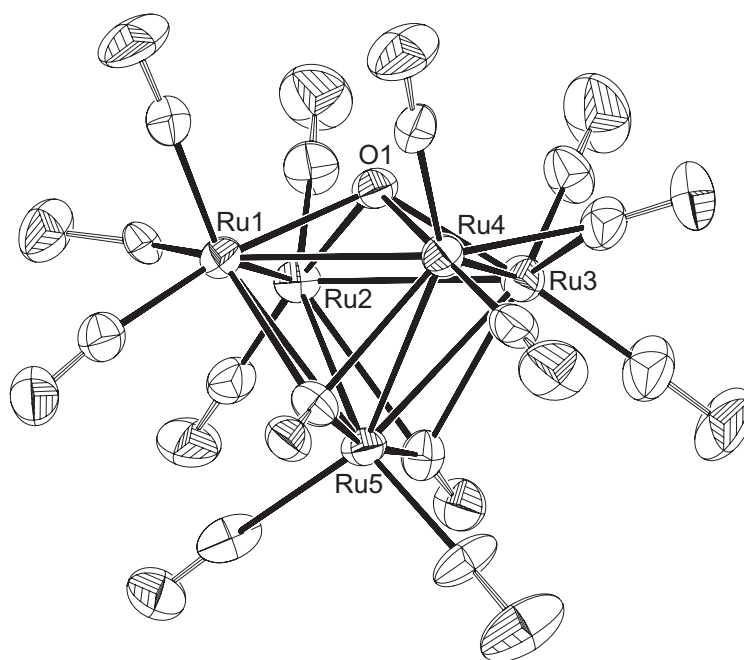


Figura 18. Estructura del dianión del compuesto **9**.

Tabla 7. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **9**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(4)	2.762(1)	Ru(3)—Ru(5)	2.887(1)
Ru(1)—Ru(5)	2.844(1)	Ru(4)—Ru(5)	2.863(1)
Ru(1)—Ru(2)	2.709(1)	O(1)—Ru(1)	2.178(8)
Ru(2)—Ru(3)	2.810(1)	O(1)—Ru(2)	2.165(8)
Ru(2)—Ru(5)	2.859(1)	O(1)—Ru(3)	2.138(7)
Ru(3)—Ru(4)	2.687(1)	O(1)—Ru(4)	2.150(8)

En nuestro grupo de investigación se han preparado recientemente clusters de rutenio con ligandos μ_4 -oxo y μ_5 -oxo⁵⁴ y se ha determinado que estos ligandos proceden de trazas de agua existentes en el medio de reacción^{54,55} y no de ligandos carbonilo, ya que la transformación de un ligando carbonilo en un ligando oxo, debería generar un compuesto con un ligando carburo, hecho que no ha sido observado nunca. En la bibliografía existen algunos ejemplos más de compuestos que tienen un ligando μ_4 -oxo.⁵⁶ Los ligandos oxo son poco frecuentes en complejos carbonílicos.

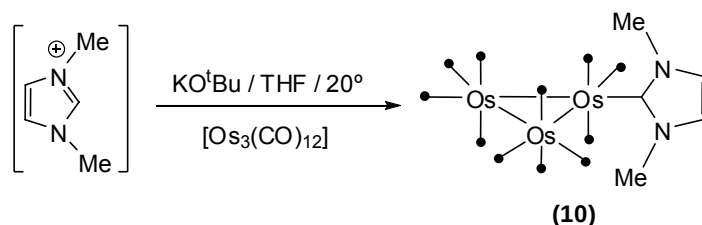
Observando los rendimientos de los compuestos **7** (9%), **8** (47%) y **9** (13%), podemos decir que la reacción del carbeno 1,4-dimetilpirid-2-ilideno con el agua del medio de reacción está favorecida con respecto a la reacción de sustitución de un carbonilo de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ por el carbeno. Una explicación a esto es que el carbono carbénico del 1,4-dimetilpirid-2-ilideno se encuentra poco protegido estéricamente y es además muy básico, por lo que es muy inestable y puede reaccionar fácilmente con agua protonándose. En esta reacción debe generarse el ión OH^- que, a su vez, reacciona con $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ formando los dianiones de los compuestos **8** y **9**.

También hemos realizado experimentos con otras sales de piridinio como precursores de CNHs, como 1,2,6-trimetilpiridinio y 1,2-dimetilpiridinio, pero en las reacciones realizadas se produjeron mezclas de compuestos que no pudieron ser caracterizados.

2.1.7. Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

Frecuentemente se ha observado que clusters análogos de rutenio y osmio se comportan de forma diferente frente a un mismo ligando. Esto es debido a factores cinéticos que favorecen la ruptura del enlace Ru—CO con respecto a la ruptura del enlace Os—CO. Por ello, decidimos estudiar la reactividad de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ frente al carbeno Me_2Im .

Siguiendo el procedimiento experimental usado para la síntesis de **1**, pero añadiendo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ en lugar de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, se obtuvo el derivado trinuclear $[\text{Os}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**10**, Esquema 14), con buen rendimiento (78%).



Esquema 14. Síntesis del compuesto **10**.

La estructura de **10** se elucidó por difracción de rayos X (Figura 19). Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 8. Como se puede ver en la Figura 19, una vez más, el CNH se ha coordinado en posición ecuatorial. Las distancias Os—Os del triángulo metálico son de alrededor de 2.9 Å, similares a las encontradas para su análogo $[\text{Os}_3(\text{Dioxi})(\text{CO})_{11}]$ (**B**) que tiene un dioxicarbeno.^{50a} La distancia Os(1)—C(1) es 2.116(9) Å. Esta distancia es similar a la observada en los compuestos **1**, **3**, **6** y **B**.^{50a}

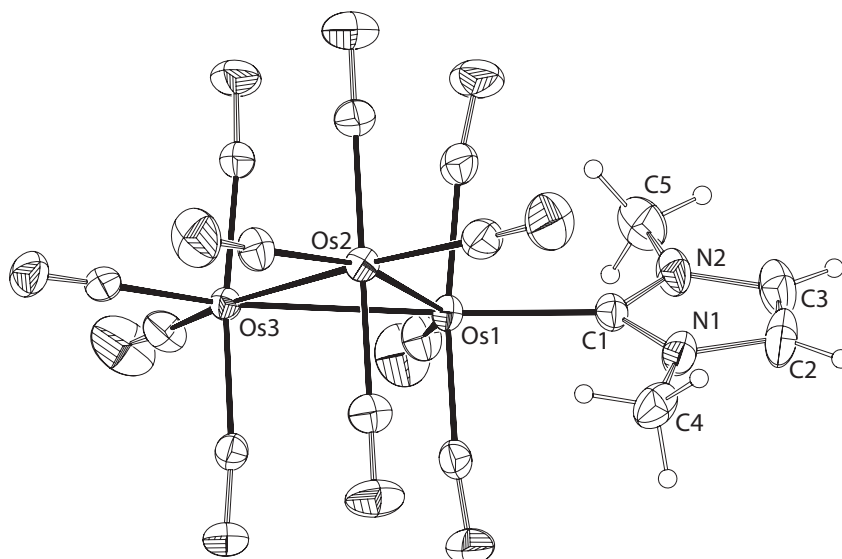


Figura 19. Estructura del compuesto **10**.

Tabla 8. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **10**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Os(1)—Os(2)	2.933(9)	N(2)—C(1)	1.38(1)
Os(1)—Os(3)	2.901(1)	C(2)—C(3)	1.32 (2)
Os(2)—Os(3)	2.908(1)	N(1)—C(2)	1.37(2)
Os(1)—C(1)	2.116(9)	N(2)—C(3)	1.39(2)
N(1)—C(1)	1.35(1)		

El espectro IR del compuesto **10** muestra bandas correspondientes a carbonilos terminales con el mismo patrón que el observado para los derivados $[\text{Os}_3(\text{Dioxi})(\text{CO})_{11}]^{50a}$ y $[\text{Os}_3(\text{PPh}_3)(\text{CO})_{11}]$.⁵⁷ El espectro de ^1H -RMN de **10** muestra un singlete a 7.00 ppm, que corresponde a los protones del fragmento $\text{HC}=\text{CH}$, y otra señal singlete a 3.96 ppm, que corresponde a los grupos Me. Este espectro indica que el giro del enlace $\text{Os}(1)\text{—C}(1)$ no se encuentra totalmente impedido en disolución.

Los resultados de un estudio teórico realizado con derivados de fórmula $[\text{Os}_3(\text{PR}_3)(\text{CO})_{11}]$,⁵⁷ análogos a **10**, demuestran que el ángulo $\text{cis Os—Os—P}_{\text{eq}}$ aumenta al incrementar el volumen que ocupa la fosfina utilizada. En consecuencia, el CO que ocupa la otra posición ecuatorial sobre el mismo átomo de osmio al que se coordina la fosfina se desplaza de

tal forma que ya no se sitúa *trans* al enlace Os—Os, como se apreciaba en el $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, sino que se encuentra aproximadamente a 132° , dependiendo de la fosfina empleada (PR_3 , $\text{R} = \text{OPh}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$, C_6H_{11}).⁵⁷ Este desplazamiento del CO se ha detectado también en la estructura de **10**, en la que el ángulo observado es de $149.4(3)^\circ$. Esto indica que el CNH se presenta menor impedimento estérico que este grupo de fosfinas.⁵⁷

El hecho de que el clúster **10**, análogo a **1**, se obtenga en las mismas condiciones de reacción que **1** nos inclina a pensar que la facilidad con que ocurre la sustitución de un ligando carbonilo, tanto en el $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ como en el $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, se debe a la fuerte basicidad del Me_2Im .

Es importante resaltar que también hemos llevado a cabo reacciones entre $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y otros CNHs. Los carbenos utilizados fueron Mes_2Im , Meoxa, DmpyH, CH_2pyMelm y DippH_2Im . La mayoría de estos experimentos simplemente no mostraron reacción. Este hecho puede deberse a que los enlaces Os—CO son menos lábiles que los enlaces Ru—CO, y, dado que el carbeno Me_2Im es el más básico de todos estos carbenos, este sí puede desplazar un ligando carbonilo del $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ y coordinarse. Otras reacciones con los carbenos anteriores en las que se utilizó $[\text{Os}_3(\text{MeCN})(\text{CO})_{11}]$ como compuesto de partida generaron mezclas de productos que no pudieron ser caracterizados.

2.1.8. Conclusiones sobre reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con carbenos *N*-heterocíclicos

- Las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con ilidenos derivados de imidazol y oxazol, en THF a temperatura ambiente, permiten preparar los clusters **1**, **3**, **5**, **6** y **10**, que son los primeros clusters trinucleares que contienen carbenos *N*-heterocíclicos.
- Los singletes de los espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN asignados al fragmento $\text{HC}=\text{CH}$ y a los metilos de los complejos **1**,

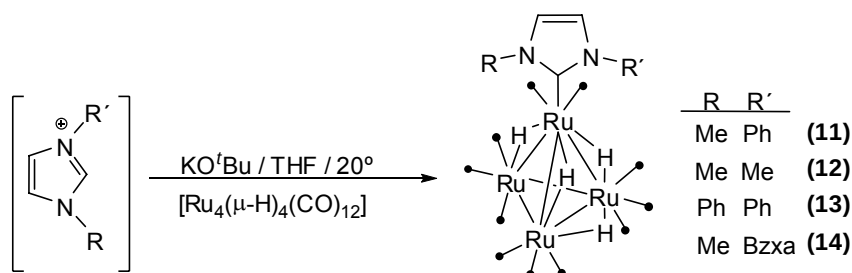
3 y **10** implican que, a pesar de que los compuestos son asimétricos en estado sólido, el giro alrededor del enlace C(carbeno)—M (M = Os, Ru) no está totalmente impedido en disolución a temperatura ambiente.

- Debido al marcado efecto estérico de los grupos R de los carbenos Mes₂Im y Dipph₂Im, la reacción de estos ilidenos con el agua del medio ocurre más fácilmente que la reacción de sustitución de un carbonilo de [Ru₃(CO)₁₂] por el carbeno, generando los compuestos dianiónicos hexanucleares **2** y **4**.
- La reacción del 1,4-dimetilpirid-2-ilideno con [Ru₃(CO)₁₂] conduce a los derivados iónicos [DmpyH₂]₂[Ru₆(μ-CO)₂(μ₃-CO)₂(CO)₁₄] (**8**) y [DmpyH₂]₂[Ru₅(μ₄-O)(μ-CO)₂(μ₃-CO)₂(CO)₁₁] (**9**), además del derivado neutro [Ru₃(μ-H)(μ₃-Dmpy)(CO)₉] (**7**). La reacción del carbeno 1,4-dimetilpirid-2-ilideno con agua está favorecida con respecto a la reacción de sustitución de un carbonilo de [Ru₃(CO)₁₂] por el carbeno.

2.2. REACCIONES DE $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ CON CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS

Con el objetivo de establecer el comportamiento de carbenos *N*-heterocíclicos frente a clusters de rutenio de mayor nuclearidad, decidimos utilizar el clúster tetranuclear $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ como compuesto de partida. La reactividad de este clúster con otros ligandos dadores de dos electrones, como fosfinas y fosfitos, ya ha sido estudiada.^{58,59}

Basándonos en la información adquirida con las reacciones descritas en el capítulo anterior, estudiamos la reactividad de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con una serie de CNHs. Las reacciones se realizaron a temperatura ambiente, desprotonando la sal de imidazolio correspondiente con *tert*-butóxido de potasio en THF y tratando la suspensión resultante con $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$. Todas estas reacciones condujeron a derivados tetranucleares monosustituídos, de fórmula $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$, CNH = PhMelm (**11**), Me₂Im (**12**), Ph₂Im (**13**) y BzxaMelm (**14**) (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesis de los clusters tetranucleares $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$.

En las reacciones de los carbenos simétricos Ph₂Im y Me₂Im con $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ se formaron dos productos, uno que contiene CNH, que corresponde a los complejos **12** (30%) y **13** (32%) (Esquema 15), respectivamente, y otro que corresponde a un complejo carbononílico sin CNH que no pudo caracterizarse. En las reacciones de los carbenos asimétricos PhMelm y BzxaMelm con $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ se obtuvieron mezclas de compuestos, de las cuales se separaron y caracterizaron los

compuestos **11** y **14**. El compuesto **11** se obtuvo con buen rendimiento, 52%, en comparación con su análogo **14** (18%).

La Figura 20 muestra la estructura de rayos X de **11**. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 9. En la figura se puede observar que el esqueleto metálico del clúster **11** es un tetraedro de rutenios, donde todas las distancias intermetálicas son del orden de 2.9 Å. El ligando PhMelm se une a través del C(1) al Ru(1). Este clúster tiene cuatro hidruros que se localizan sobre las aristas Ru(1)—Ru(2), Ru(1)—Ru(3), Ru(1)—Ru(4) y Ru(2)—Ru(3). Además, posee once carbonilos terminales que completan su esfera de coordinación.

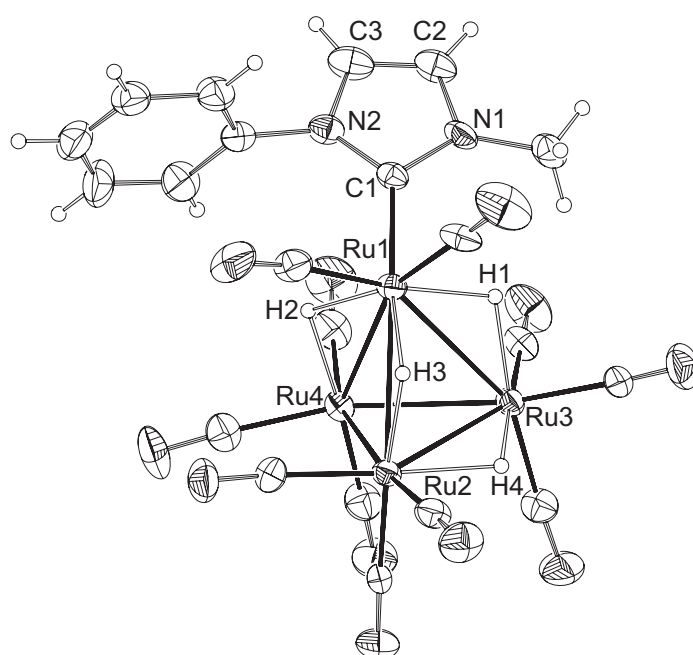


Figura 20. Estructura del compuesto **11**.

Tabla 9. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **11**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.980(1)	Ru(1)—C(1)	2.09(1)
Ru(1)—Ru(3)	3.042(1)	N(1)—C(1)	1.38(1)
Ru(1)—Ru(4)	2.992(1)	N(2)—C(1)	1.36(2)
Ru(2)—Ru(3)	2.923(1)	C(2)—C(3)	1.34(2)
Ru(2)—Ru(4)	2.790(1)	N(1)—C(2)	1.39(2)
Ru(3)—Ru(4)	2.777(1)	N(2)—C(3)	1.37(2)

La gran similitud de los espectros de IR de los complejos **11-14** confirma que todos ellos poseen la misma estructura. Además, el patrón de bandas de estos espectros es similar al descrito en la bibliografía para los clusters $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$, $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, PMe_2Ph , $\text{P}(\text{OMe})_3$ y $\text{P}(\text{OEt})_3$, cuyas estructuras de difracción de rayos X son conocidas.⁵⁹

Los espectros de ^1H -RMN de los clusters **11-14** muestran un singlete ancho en la zona de hidruros que integra para cuatro hidrógenos, correspondiente a los cuatro hidruros. Esta señal ancha también se aprecia en compuestos análogos a **11-14** con fosfinas.⁵⁹ El hecho de observar una señal singlete para los cuatro hidruros se debe a la ocurrencia de un proceso fluxional en disolución a temperatura ambiente que consiste en la rotación de los hidruros por todas las aristas del clúster. Este proceso ha sido estudiado anteriormente con clusters derivados de fosfinas.⁵⁹ Los singletes observados para los fragmentos $\text{CH}=\text{CH}$ en los espectros de ^1H -RMN de los clusters **12** y **13** inclinan a pensar que estas moléculas presentan simetría en disolución, debido a que tanto los hidruros como los carbonilos sufren procesos fluxionales a temperatura ambiente.⁵⁹ Estos datos, sumados a los resultados de los espectros de masas y análisis elemental, confirman las estructuras propuestas para los clusters tetranucleares **11-14**.

Se ha descrito que las reacciones de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con fosfinas a temperaturas moderadas dan lugar a derivados monosustituídos de fórmula $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{11}\text{L}]$ ($\text{L} = \text{fosfinas}$) con rendimientos muy bajos.^{59b} Sin embargo, en las reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con fosfinas, en condiciones

muy similares a las anteriores, sólo se observan derivados di- o trisustituídos.⁴²

Es curioso que el carbeno Ph₂Im haya reaccionado con el clúster tetranuclear [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] y no hayamos observado dicho comportamiento con el [Ru₃(CO)₁₂]. Es posible que la coordinación del Ph₂Im al fragmento [Ru₃(CO)₁₁] esté más impedida estéricamente que la coordinación del mismo al fragmento [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₁], dado que la cantidad de ligandos CO en cada átomo de rutenio en [Ru₃(CO)₁₂] es mayor que en [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂], 4 CO y 3 CO, respectivamente. Los carbenos PhMelm y BzxaMelm tampoco reaccionaron con el clúster [Ru₃(CO)₁₂] y sí lo hicieron con el tetranuclear [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂]. En este caso, estos carbenos no son tan voluminosos, pero sí son menos básicos, que el Me₂Im, lo que disminuye su capacidad para desplazar un ligando carbonilo del [Ru₃(CO)₁₂] y coordinarse.

2.2.1. Conclusiones sobre reacciones de [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] con carbenos *N*-heterocíclicos

- Las reacciones de [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] con carbenos derivados de imidazolios, en THF a temperatura ambiente, permiten preparar los clusters isoestructurales **11-14**. Estos clusters son los primeros clusters tetranucleares con CNHs.
- Parece que la sustitución de un CO en [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] por un CNH es más fácil que en [Ru₃(CO)₁₂], ya que al tener menos ligandos CO por metal, los átomos metálicos del [Ru₄(μ-H)₄(CO)₁₂] son más accesibles al ligando entrante que los del [Ru₃(CO)₁₂].

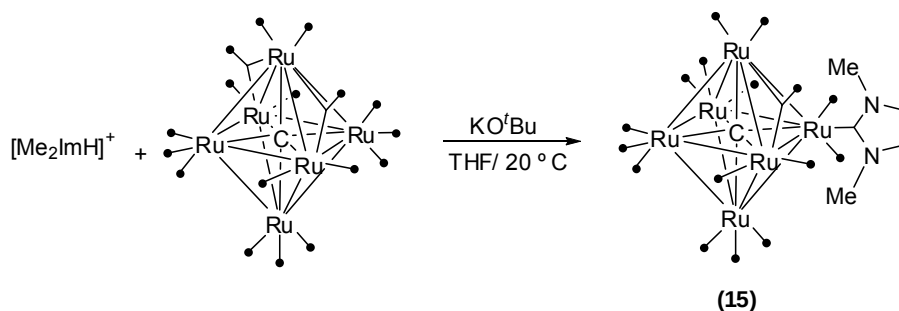
2.3. OTRAS REACCIONES DE CLUSTERS DE RUTENIO Y OSMIO CON CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS

Con el objetivo de ampliar la gama de clusters carbonílicos con CNHs, en este capítulo se describen los resultados obtenidos de reacciones de CNHs con complejos carbonílicos de rutenio de nuclearidad 6, así como con el clúster trinuclear insaturado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$.

2.3.1. Reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

En la bibliografía, ya ha sido descrita la sustitución de un ligando CO en el clúster hexanuclear $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ por algunos ligandos dadores de dos electrones como fosfinas y arsinas.^{60,61} Con estos precedentes, y dado que no hay clusters de nuclearidad 6 con CNHs, decidimos estudiar la reactividad de este clúster hexanuclear con este tipo de ligandos.

La reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno, en THF a temperatura ambiente, generó una gran mezcla de compuestos. Uno de ellos es el derivado $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{15}]$ (**15**, Esquema 16), que se obtuvo con un rendimiento de 39%. Los demás productos de esta reacción no pudieron ser caracterizados.



Esquema 16. Síntesis del compuesto 15.

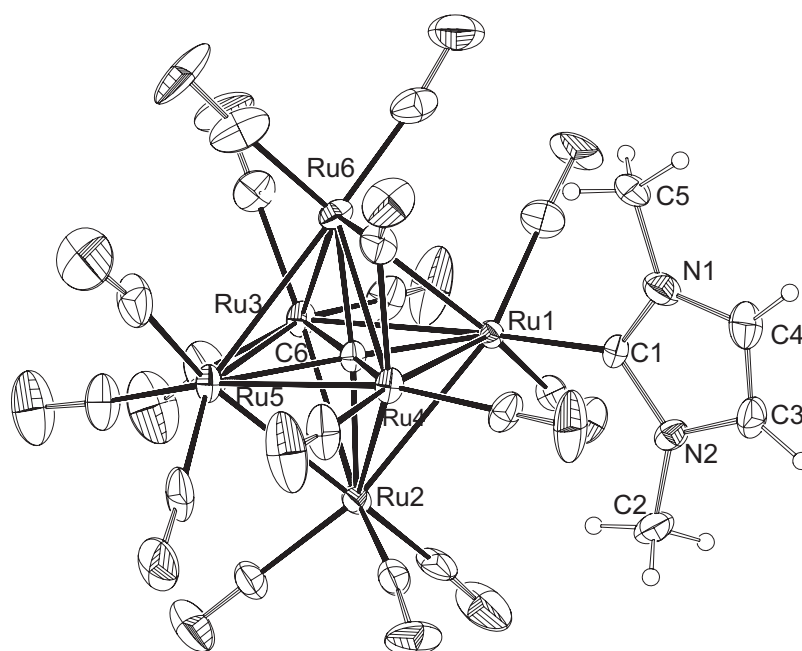


Figura 21. Estructura del compuesto **15**.

Tabla 10. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **15**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.943(1)	Ru(1)—C(6)	2.02(1)
Ru(1)—Ru(3)	2.906 (1)	Ru(2)—C(6)	2.05(1)
Ru(1)—Ru(4)	3.006(1)	Ru(3)—C(6)	2.05(1)
Ru(1)—Ru(6)	2.971(1)	Ru(4)—C(6)	2.06(1)
Ru(2)—Ru(3)	2.917(1)	Ru(5)—C(6)	2.11(1)
Ru(2)—Ru(4)	2.989 (1)	Ru(6)—C(6)	2.07(1)
Ru(2)—Ru(5)	2.828(1)	Ru(1)—C(1)	2.09(1)
Ru(3)—Ru(5)	2.872(1)	N(1)—C(1)	1.31(2)
Ru(3)—Ru(6)	2.890(1)	N(2)—C(1)	1.39(2)
Ru(4)—Ru(5)	2.855(1)	N(1)—C(4)	1.37(2)
Ru(4)—Ru(6)	2.819(1)	N(2)—C(3)	1.36(2)
Ru(5)—Ru(6)	2.924(1)	C(4)—C(3)	1.34(2)

La estructura de **15** se muestra en la Figura 21. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 10. El esqueleto metálico de **15** se puede describir como un octaedro de rutenios. El ligando Me₂Im se une a través del C(1) al Ru(1), con una distancia de enlace de 2.09(1) Å. El clúster

posee un ligando carburo que se sitúa en el centro del octaedro, puenteando los seis átomos metálicos. La esfera de coordinación se completa con quince carbonilos terminales y uno puente.

En la bibliografía se recogen varios ejemplos de complejos que proceden de la sustitución de un CO del $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ por otro ligando.^{60,61} Sin embargo, son muy pocos los que obedecen a la distribución de carbonilos $\{(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{15}\}$,⁶² como es el caso del clúster **15**, ya que la mayor parte tienen dos carbonilos puentes.^{60,61,63}

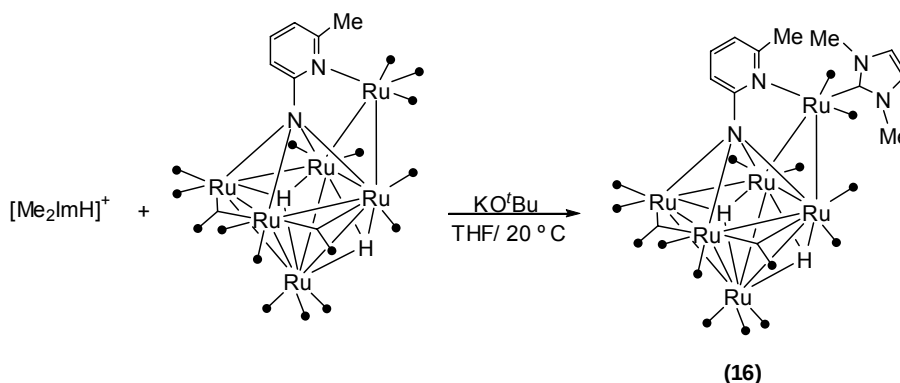
El espectro IR del compuesto **15** confirma que contiene carbonilos terminales y puente. El patrón de estas bandas es similar al encontrado para su análogo con fosfina $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{15}]$, del que se conoce su estructura de rayos X.⁶² El espectro de ^1H -RMN de **15** muestra dos singletes a 7.08 y 3.56 ppm, que corresponden a los protones del fragmento $\text{HC}=\text{CH}$ y a los protones de los metilos del Me_2Im . Una vez más, se pone en evidencia la existencia de giro del enlace $\text{C}(1)\text{—Ru}(1)$ en disolución a temperatura ambiente.

La química del clúster hexanuclear $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ con fosfinas ya ha sido estudiada.⁶¹ Los rendimientos de estas reacciones son del 70%, a una temperatura mínima de reacción de 40 °C.^{60,61} Sin embargo, el derivado **15** se obtiene con un rendimiento del 39% a temperatura ambiente. El bajo rendimiento de **15** con respecto a sus análogos con fosfinas se debe a que en la reacción se produce una gran mezcla de compuestos, mientras que en las reacciones con fosfinas sólo se aprecian dos productos, el monosustituido (70%) y el disustituido (15%).^{60,61} Con estos datos, intentamos optimizar la reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno, realizándola a 40 °C. Sin embargo, se obtuvo una mezcla de productos que no pudieron ser caracterizados, entre los que no se encontraba el compuesto **15**.

2.3.2. Reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

En la bibliografía, la mayor parte de los estudios de reactividad de clusters hexanucleares de rutenio con fosfinas recaen en complejos octaédricos, sobre todo en derivados del compuesto $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$.⁶⁴ Una excepción a esta observación es el clúster hexanuclear $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$, que posee un esqueleto metálico que no es octaédrico. Recientemente, en nuestro grupo de investigación se han estudiado las reacciones de este clúster con trifenilfosfina y se ha observado que la sustitución de un CO está cinéticamente dirigida hacia una posición *cis* al nitrógeno piridínico.⁶⁵ Para comprobar si este efecto se mantiene con CNHs, decidimos estudiar la reactividad de $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ con estos ligandos.

La reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno, en THF a temperatura ambiente, condujo a una gran mezcla de compuestos. Uno de ellos es el derivado $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{13}]$ (**16**, Esquema 17), que se aisló con un rendimiento de 14%. El resto de los productos no pudieron ser caracterizados.



Esquema 17. Síntesis del compuesto **16**.

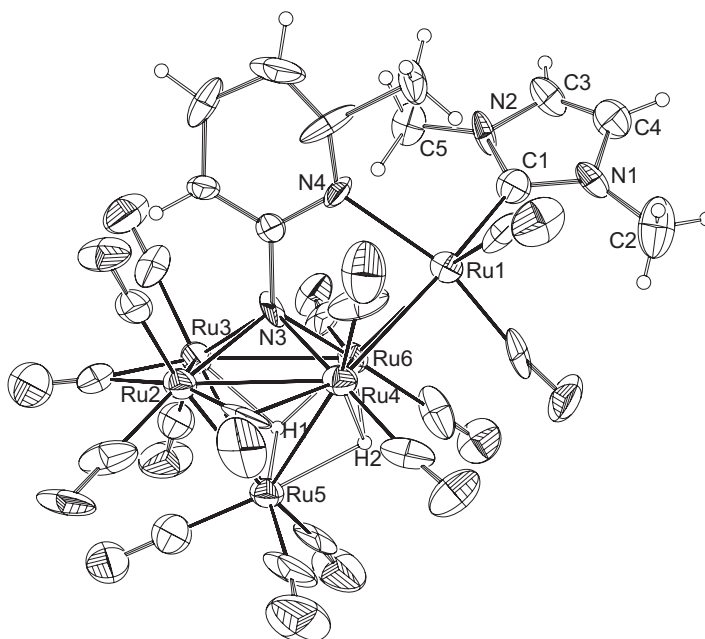


Figura 22. Estructura del compuesto **16**.

Tabla 11. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **16**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(6)	2.849(1)	Ru(1)—N(4)	2.267(1)
Ru(1)—Ru(4)	2.814 (1)	N(3)—Ru(2)	2.255(1)
Ru(2)—Ru(3)	2.739(1)	N(3)—Ru(3)	2.292(1)
Ru(2)—Ru(4)	2.740(1)	N(3)—Ru(4)	2.096(1)
Ru(2)—Ru(5)	2.828(1)	N(3)—Ru(6)	2.170(1)
Ru(3)—Ru(5)	2.847(1)	N(1)—C(1)	1.347(3)
Ru(3)—Ru(6)	2.675(1)	N(2)—C(1)	1.319(3)
Ru(4)—Ru(5)	2.918(1)	N(1)—C(4)	1.450(6)
Ru(4)—Ru(6)	2.770(1)	N(2)—C(3)	1.415(6)
Ru(5)—Ru(6)	2.879(1)	C(4)—C(3)	1.297(2)
Ru(1)—C(1)	2.159(1)		

La Figura 22 muestra la estructura de rayos X de **16**. Una selección de distancias interatómicas se recoge en la Tabla 11. El esqueleto metálico de **16** es análogo al del compuesto de partida⁶⁵ y se puede describir como una pirámide de base cuadrada de rutenios, puenteada en una de las aristas de la base por otro átomo de metálico, Ru(1). El Me₂Im se coordina a través del carbono carbénico al Ru(1) en una posición *cis* al fragmento

piridínico. El ligando ampy, los carbonilos y los hidruros permanecen en los mismos sitios de coordinación que en el compuesto hexanuclear de partida.

El espectro IR de **16** es análogo al encontrado para el compuesto $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\text{PPh}_3)(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{13}]$, sintetizado recientemente por nuestro grupo de investigación.⁶⁵

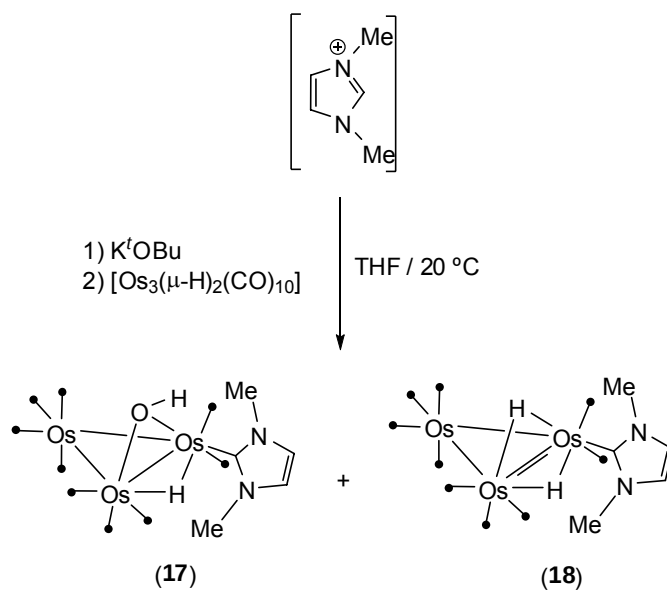
El espectro de ^1H -RMN de **16** muestra dos dobletes a 7.58 y 7.38 ppm, que corresponden a los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del Me_2Im , y las señales características del ligando ampy junto con las de los grupos Me del CNH. Este espectro confirma que no hay libre giro alrededor del enlace $\text{C}(1)\text{—Ru}(1)$. Los datos de los espectros de ^1H -RMN, IR y masas de **16** son compatibles con la estructura de rayos X expuesta en la Figura 22.

En nuestro caso, el CNH se coordina a este clúster de la misma forma que lo hace la fosfina, por lo que se comprueba que la sustitución de un CO en el clúster $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ está cinéticamente dirigida hacia la posición *cis* al nitrógeno piridínico y parece ser independiente del ligando entrante.

2.3.3. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

El clúster trinuclear $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$, al ser insaturado, es mucho más reactivo que el $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, formando con facilidad aductos con ligandos dadores de dos electrones.⁶⁶

Siguiendo el método usado para la síntesis del compuesto **10**, pero partiendo de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$, se obtuvieron los derivados trinucleares $[\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_9]$ (**17**, 14%) y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_9]$ (**18**, 22%), que se muestran en el Esquema 18 y que fueron separados por métodos cromatográficos.



Esquema 18. Síntesis de los compuestos **17** y **18**.

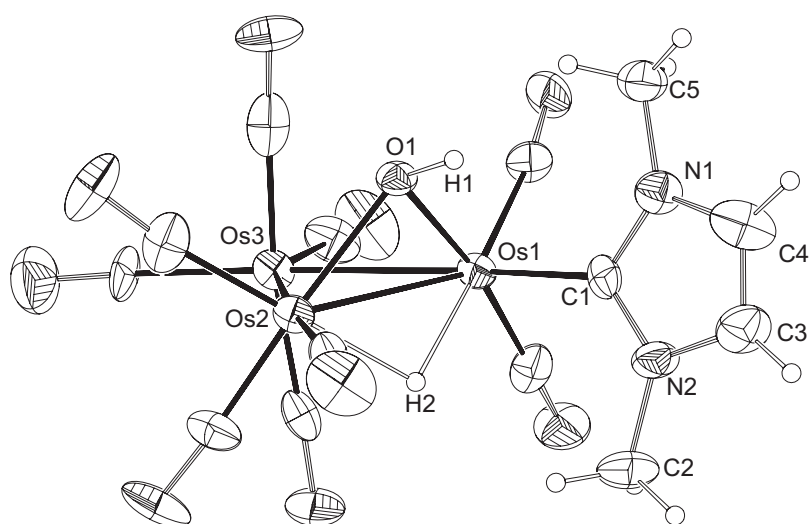


Figura 23. Estructura del compuesto **17**.

Tabla 12. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **17**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Os(1)—Os(2)	2.817(1)	O(1)—H(1)	1.10(2)
Os(1)—Os(3)	2.833(1)	N(1)—C(1)	1.37(3)
Os(2)—Os(3)	2.829(1)	N(2)—C(1)	1.36(3)
Os(1)—C(1)	2.07(3)	C(3)—C(4)	1.31(4)
Os(1)—O(1)	2.13(1)	N(1)—C(4)	1.40(4)
Os(2)—O(1)	2.14(1)	N(2)—C(3)	1.42(4)
Os(1)—H(2)	1.851(7)	N(1)—C(5)	1.45(3)
Os(2)—H(2)	1.852(1)	N(2)—C(2)	1.45(3)

La estructura de rayos X del compuesto **17** se muestra en la Figura 23. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 12. El esqueleto metálico de este compuesto se puede describir como un triángulo de osmios al que el ligando Me_2Im se coordina a través del carbono carbénico C(1), uniéndose a Os(1) en posición ecuatorial. La distancia Os(1)—C(1) es de 2.07(3) Å. También se aprecian un grupo OH, que puentea la arista Os(1)—Os(2), y un hidruro puente sobre misma arista. La esfera de coordinación se completa con nueve carbonilos terminales. El ángulo formado entre el plano del ligando Me_2Im y el plano Os_3 es de 75.88(1)°.

Los compuestos **17** y **18** comparten el mismo espectro de IR en la zona de tensión de carbonilos. Sin embargo, cuando se realizó el espectro IR del compuesto **17** en estado sólido (nujol), encontramos una banda a 3599 cm^{-1} , característica de los grupos OH y similar a la descrita en la bibliografía para el clúster $[\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$.⁶⁷

El espectro de ^1H -RMN del derivado **17** muestra un singlete a 6.98 ppm, que corresponde a los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del Me_2Im , una señal singlete a 3.90 ppm, que corresponde a los grupos Me del Me_2Im y otra señal singlete a -12.22 ppm, que se asigna al hidruro puente. La señal correspondiente al protón del grupo OH no se aprecia. Este espectro indica la existencia de libre giro alrededor del enlace C(1)—Os(1).

Para explicar la formación del compuesto **17** expondremos, en primer lugar, que es sabido que el clúster insaturado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ en presencia de agua forma el compuesto trinuclear de fórmula $[\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ a temperatura ambiente en THF.⁶⁷ El Me_2Im debe reaccionar con este compuesto, sustituyendo un ligando carbonilo para dar el derivado **17**. Este clúster es saturado, ya que el grupo OH aporta formalmente tres electrones al clúster, completando los 48 electrones. El bajo rendimiento con que se obtuvo este compuesto radica en que el agua está en cantidad de trazas. Es importante resaltar que extremando los cuidados para minimizar la presencia de agua en esta reacción el compuesto **17** no se forma.

Como explicamos anteriormente, los compuestos **17** y **18** comparten el espectro de IR en la zona de tensión de carbonilos, evidenciando que poseen estructuras parecidas. El espectro de ^1H -RMN de **18** revela que el ligando Me_2Im se ha coordinado de la misma forma que la observada para el compuesto **17** [7.06 (s, 1 H, CH), 3.68 (s, 3 H, Me)]. Sin embargo, este espectro muestra la presencia de dos hidruros en lugar de uno, a los que corresponde una señal singlete a -11.16 ppm. El espectro IR en estado sólido (nujol) del derivado **18** confirma que no tiene el OH. Con todos estos datos espectroscópicos, junto con los datos de masas y análisis elemental, podemos concluir que la estructura de **18** tiene dos hidruros que puentean la misma arista. El hecho de que en lugar del OH haya un hidruro trae como consecuencia que el clúster **18** sea insaturado, como sus análogos $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_9]$,⁶⁸ $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_9]$,⁶⁹ $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_9]$ ⁶⁸ y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PMePh}_2)(\text{CO})_9]$,⁶⁸ los cuales tienen el mismo patrón de IR. Dado que se conocen sus estructuras de rayos X, podemos decir que el compuesto **18** también la comparte.

Como ya ha sido descrito en la bibliografía, el clúster $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ tiende a dar reacciones de adición, y no de sustitución de un CO, frente a ligandos como CNPh, CNMe y CN^tBu .^{66d,68} Sin embargo, también se recogen algunos ejemplos donde el clúster conserva su insaturación y sufre la sustitución de un CO para dar lugar a derivados de

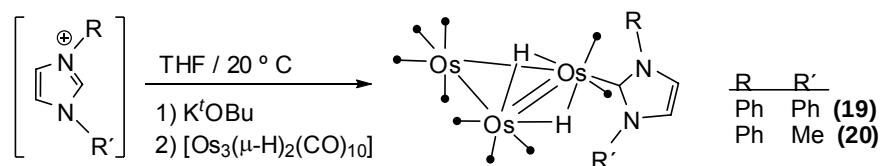
fórmula $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{CN}^t\text{Bu}$, CNPh , CNMe).^{66d,68} Estos últimos se obtienen a la temperatura de reflujo del octano, a diferencia del derivado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_9]$, que se obtiene a temperatura ambiente en una reacción casi instantánea del $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con PPh_3 .⁶⁹ Como se puede apreciar, las reacciones de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con fosfinas y con CNHs son similares. En ambas reacciones, el $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ sufre una reacción de sustitución de un CO y no una adición. Esto es debido a que tanto las fosfinas como los CNHs son muy voluminosos, favoreciéndose el desplazamiento de un ligando CO frente a la reacción de adición.

2.3.4. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-difenilimidazol-2-ilideno y con 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno

En vista de que el clúster insaturado $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ reaccionó fácilmente con el Me_2Im , decidimos realizar otras reacciones con CNHs que tuviesen grupos R de distintos volúmenes que los grupos Me y con CNHs que tuviesen grupos R diferentes, como son los carbenos 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-difenilimidazol-2-ilideno y 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno.

La reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con Mes_2Im generó una mezcla de productos que no pudieron ser caracterizados.

Las reacciones de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con los carbenos 1,3-difenilimidazol-2-ilideno y 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno, obtenidos in situ desprotonando la sal de imidazolio correspondiente con *tert*-butóxido de potasio, generaron los derivados trinucleares de fórmula $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PhRIm})(\text{CO})_9]$ (**19** y **20**), que se muestran en el Esquema 19.



Esquema 19. Síntesis de los compuestos **19** y **20**.

El patrón de los espectros IR en la zona de tensión de carbonilos de los compuestos **19** y **20** es similar al observado para los derivados **18**, $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_9]$,⁶⁸ $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PPh}_3)(\text{CO})_9]$,⁶⁹ $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{CO})_9]$ ⁶⁸ y $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PMePh}_2)(\text{CO})_9]$,⁶⁸ lo que implica que comparten la misma estructura.

En el espectro de ^1H -RMN de **19** se observan dos multipletes a 7.46 ppm (4 H, CH) y 7.32 ppm (1 H, CH), que corresponden a los protones aromáticos, un singlete a 7.22 ppm, que corresponde a los protones del fragmento CH=CH del Ph_2Im y otra señal singlete a -11.10 ppm, que se asigna a los hidruros puente del clúster.

El espectro de ^1H -RMN de **20** muestra las señales correspondientes al PhMeIm . Los datos de los espectros de IR, masas y ^1H -RMN, junto con los datos de análisis elemental de los compuestos **19** y **20**, confirman las estructuras propuestas en el Esquema 19.

En estas reacciones no se observaron productos análogos a **17**, ya que se extremaron los cuidados para eliminar al máximo las trazas de agua. Este hecho indica que no hay impedimentos estéricos en el clúster $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ que obstaculicen la coordinación de los CNHs utilizados.

2.3.5. Conclusiones sobre otras reacciones de compuestos de rutenio y osmio con carbenos *N*-heterocíclicos

- Las reacciones de $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$ y $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ con Me_2Im permiten preparar los clusters $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{15}]$ (**15**) y $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\eta^2\text{-ampy})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{13}]$ (**16**). Estos son los primeros clusters hexanucleares derivados de CNHs.
- El derivado trinuclear $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_9]$ (**17**) se forma a consecuencia de la reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con trazas de

agua del medio de reacción y la posterior reacción del intermedio formado con Me₂Im.

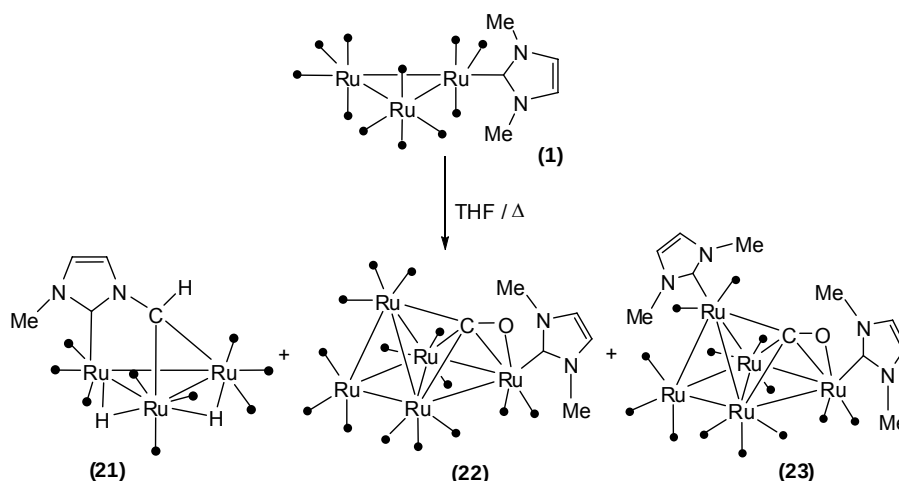
- Las reacciones del clúster trinuclear insaturado [Os₃(μ-H)₂(CO)₁₀] con CNHs conducen a los clusters insaturados [Os₃(μ-H)₂(CNH)(CO)₉] (**18-20**), los cuales son productos de la sustitución de un ligando CO, por lo que mantienen la insaturación del compuesto de partida.

2.4. TERMÓLISIS DE $[M_3(CNH)(CO)_{11}]$ ($M = Ru, Os$) Y $[Ru_4(\mu-H)_4(CNH)(CO)_{11}]$

En los capítulos anteriores se recoge la síntesis de una gran variedad de clusters que contienen CNHs. Todos ellos se prepararon a temperatura ambiente. En algunas reacciones, utilizando temperaturas superiores a la ambiente, se observó que algunos productos se transformaban en otros. Esto nos llevó plantearnos estudiar las reacciones de termólisis de algunos de ellos, ya que estas reacciones podrían implicar procesos de degradación de CNHs coordinados, un tema de gran interés en la actualidad porque está relacionado con la degradación de catalizadores que contienen estos ligandos.²

2.4.1. Termólisis de $[Ru_3(Me_2Im)(CO)_{11}]$

El calentamiento de una disolución del compuesto **1** en THF a la temperatura de reflujo durante 3 h generó el derivado trinuclear $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-MeCHIm)(CO)_9]$ (**21**) y pequeñas cantidades de los clusters pentanucleares $[Ru_5(Me_2Im)(\mu_4-CO)(CO)_{14}]$ (**22**) y $[Ru_5(Me_2Im)_2(\mu_4-CO)(CO)_{13}]$ (**23**) (Esquema-20), que fueron separados por métodos cromatográficos.



Esquema 20. Termólisis del compuesto **1**.

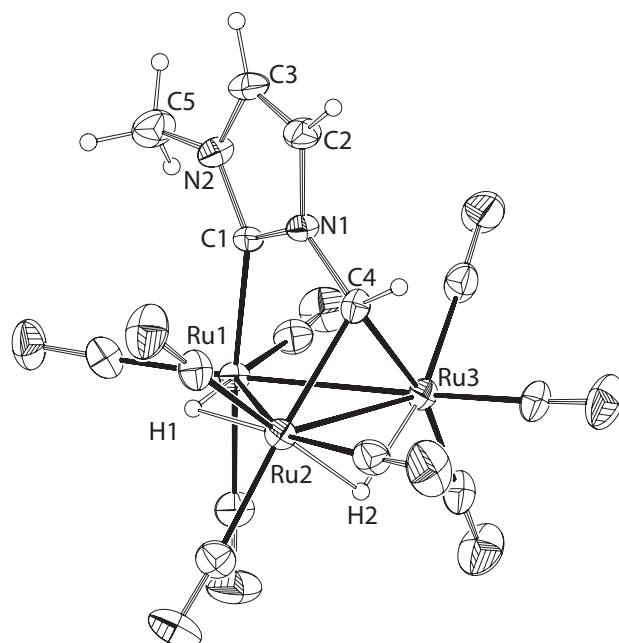


Figura 24. Estructura del compuesto **21**.

Tabla 13. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **21**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	3.036(2)	C(2)—N(1)	1.378(7)
Ru(1)—Ru(3)	2.822(1)	C(3)—N(2)	1.373(8)
Ru(2)—Ru(3)	2.784(1)	C(4)—N(1)	1.434(7)
C(1)—Ru(1)	2.089(5)	C(4)—Ru(3)	2.106(5)
C(1)—N(1)	1.334(7)	C(4)—Ru(2)	2.121(6)
C(1)—N(2)	1.341(7)	C(5)—N(2)	1.464(8)
C(2)—C(3)	1.332(9)		

La estructura de rayos X del complejo **21** se muestra en la Figura 24. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 13. El ligando MeCHIm está unido a los tres átomos de rutenio, de forma que el fragmento C(4)—H está puente a la arista Ru(2)—Ru(3) y el átomo de carbono carbénico C(1) se une al Ru(1). Dos aristas del clúster poseen ligandos hidruro puentes. El clúster se completa con nueve carbonilos terminales. Las distancias intermetálicas de este clúster trinuclear son diferentes, Ru(1)—Ru(2) 3.036(2) Å, Ru(1)—Ru(3) 2.822(1) Å y Ru(2)—Ru(3) 2.784(1) Å, aunque siguen estando en el rango esperado para enlaces

intermetálicos de orden uno. Estas diferencias se deben a la forma en que se coordina el ligando MeCHIm y a la presencia de dos hidruros no equivalentes. Las distancias C(4)—Ru(2) y C(4)—Ru(3) son de 2.121(6) y 2.106(5) Å, respectivamente. Este compuesto está estructuralmente relacionado con el clúster de osmio $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu_3\text{-HCN(Me)C(Et)}\}(\text{CO})_9]$, el cual contiene un ligando aminocarbeno.³⁷

El espectro de IR del complejo **21** indica que no tiene carbonilos puente. Su espectro de ^1H -RMN muestra un singlete a 6.88 ppm, correspondiente a C(4)—H, dos dobletes a 6.86 y 6.41 ppm con la misma constante de acoplamiento ($J = 1.8$ Hz), que corresponden al fragmento HC=CH del carbeno, y una señal singlete a 3.55 ppm, que se asigna al grupo metilo del nuevo ligando MeCHIm. En la zona de hidruros se pueden ver dos señales dobletes a -12.64 y -16.63 ppm, ambas con la misma constante de acoplamiento ($J = 2.6$ Hz). El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN muestra una señal a 170.3 ppm, que se asigna al NCN, tres señales a 119.9, 119.6 y 104.7 ppm, correspondientes a grupos CH y una señal a 37.9 ppm, que pertenece al grupo metilo.

Recientemente, en nuestro grupo de investigación se ha logrado una doble activación C—H de un grupo metilo por un clúster metálico.⁷⁰ Sin embargo, en ese caso, el grupo metilo activado pertenece al ligando 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina y la coordinación de este ligando en forma quelato facilita la interacción de uno de sus metilos con los átomos metálicos. Curiosamente, la activación C—H que observamos en el Me₂Im no está inducida por un efecto quelato del ligando, sino que la alta basicidad del mismo parece ser la responsable de que los átomos metálicos del clúster sufran una adición oxidante por parte de enlaces C(sp³)—H.

En la bibliografía, el número de trabajos que describen la doble adición oxidante de enlaces C—H de un grupo metilo unido a un átomo de nitrógeno es muy pequeño^{70,71} comparado con los trabajos que describen la activación de enlaces C—H de grupos C—Me.^{70,72} Adicionalmente, hay

también algunas publicaciones que han descrito la adición oxidante de dos enlaces C—H de grupos metilo unidos a metales.⁷³

Los clusters **22** y **23** son los productos minoritarios de esta termólisis y se forman por condensación de fragmentos metálicos resultantes de la misma.

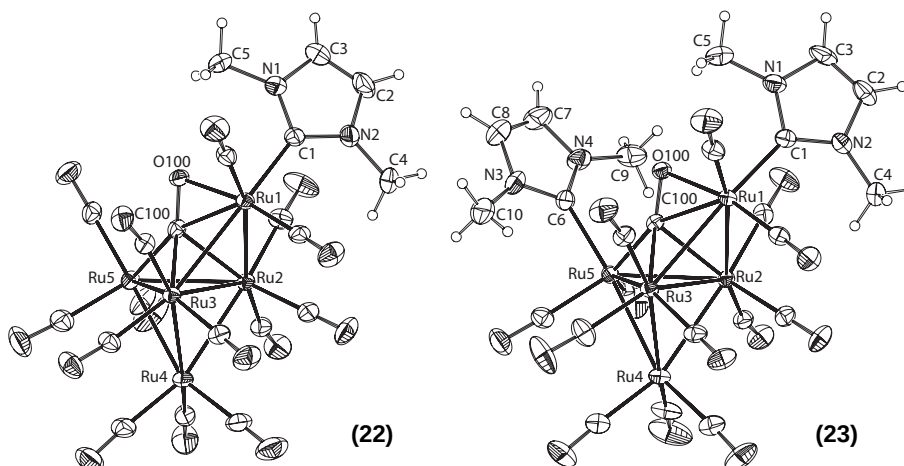


Figura 25. Estructuras de los complejos **22** y **23**.

La estructura de rayos X de **22** se puede observar en la Figura 25. Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 14. El esqueleto metálico de **22** es un tetraedro puenteado en una arista por un átomo de rutenio, Ru(1). Este clúster muestra al ligando Me₂Im unido a través del carbono carbénico, C(1), a Ru(1). También se observa la presencia de un carbonilo puente, C(100)—O(100), entre cuatro átomos de rutenio. Este tipo de carbonilo puente es muy inusual y sólo se encuentran algunos ejemplos descritos en la bibliografía,⁷⁴ tales como los clusters [W₃Ru₂Cp*₃(μ₃-CPh)(μ-CO)(μ₄-CO)(CO)₇] y [W₃Ru₂Cp*₃(μ₃-CC^tBu)(μ-CO)(μ₄-CO)(CO)₇].^{74c} Si observamos las distancias de los enlaces que forma C(100) con Ru(2), Ru(3) y Ru(5), vemos que son del orden de 2.1 Å. Sin embargo, la distancia C(100)—Ru(1) es de 2.342(4) Å y la O(100)—Ru(1) es de 2.123(3) Å. Esto es debido a que la interacción de este carbonilo con Ru(1) es de naturaleza π y los otros tres enlaces son de naturaleza σ. El

enlace C(100)—O(100) es de 1.251(5) Å. Esta distancia es más larga que la encontrada para enlaces C—O unidos vía σ a rutenio, lo que ratifica el carácter π de la interacción CO(100)—Ru(1). Las distancias de los enlaces Ru—Ru del esqueleto metálico son todas de 2.8 Å aproximadamente y confirman, por tanto, la existencia de enlaces intermetálicos de orden uno.

Tabla 14. Selección de distancias interatómicas (Å) de los compuestos **22** y **23**.

Enlace	22	23
Ru(1)—Ru(2)	2.8866(7)	2.8785(9)
Ru(1)—Ru(3)	2.8641(6)	2.8459(9)
Ru(2)—Ru(3)	2.7655(6)	2.7643(9)
Ru(2)—Ru(4)	2.7920(6)	2.8016(9)
Ru(2)—Ru(5)	2.8314(7)	2.815(1)
Ru(3)—Ru(4)	2.8145(7)	2.8303(9)
Ru(3)—Ru(5)	2.8159(6)	2.8248(8)
Ru(4)—Ru(5)	2.7768(6)	2.782(1)
Ru(1)—C(1)	2.072(4)	2.074(5)
Ru(1)—C(100)	2.342(4)	2.411(4)
Ru(1)—O(100)	2.123(3)	2.150(3)
Ru(2)—C(100)	2.181(4)	2.218(4)
Ru(3)—C(100)	2.176(4)	2.186(4)
Ru(5)—C(100)	2.010(4)	1.984(4)
N(1)—C(1)	1.353(6)	1.352(6)
N(1)—C(3)	1.372(6)	1.394(7)
N(1)—C(5)	1.459(6)	1.458(7)
N(2)—C(1)	1.353(6)	1.359(6)
N(2)—C(2)	1.386(6)	1.379(6)
N(2)—C(4)	1.447(6)	1.456(6)
C(2)—C(3)	1.326(8)	1.325(8)
C(100)—O(100)	1.251(5)	1.274(5)
C(6)—Ru(5)	—	2.106(5)
N(3)—C(6)	—	1.358(6)
N(3)—C(8)	—	1.382(8)
N(3)—C(10)	—	1.467(8)
N(4)—C(6)	—	1.351(6)
N(4)—C(7)	—	1.387(7)
N(4)—C(9)	—	1.467(7)
C(7)—C(8)	—	1.332(9)

La estructura de rayos X de **23** es similar a la de **22** (Figura 25). Una selección de distancias intermetálicas se recoge en la Tabla 14. Estos dos clusters comparten el mismo esqueleto metálico y la presencia del ligando carbonilo puente entre cuatro átomos de rutenio. La única diferencia entre ellos radica en la sustitución de un carbonilo por un Me₂Im adicional en el Ru(5) del clúster **23**. Dicha sustitución no altera las distancias intermetálicas del clúster.

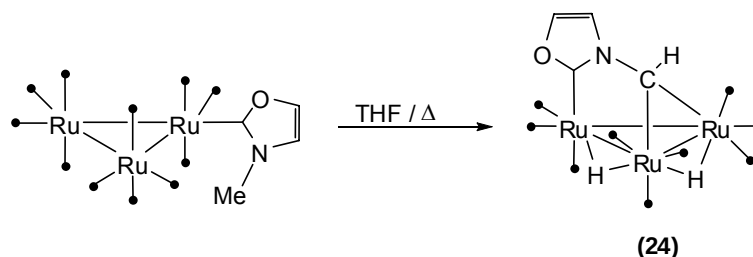
El espectro de IR de **22** en la región de vibración de tensión de carbonilos presenta bandas que corresponden a carbonilos terminales y una banda a 1558 cm⁻¹, característica del μ_4 -CO.⁷⁴ El espectro de ¹H-RMN muestra claramente la ausencia de ligandos hidruro. En este espectro se observan dos singletes a 4.13 y 3.93 ppm, correspondientes a los protones de los grupos Me y otra señal singlete a 7.10 ppm, que se asigna a los protones del fragmento HC=CH del carbeno.

El espectro de IR en la zona de carbonilos del complejo **23** es similar a **22**. El espectro de ¹H-RMN muestra un multiplete a 6.99 ppm, correspondiente a cuatro C—Hs, y tres singletes a 3.89, 3.85 y 3.51 ppm, que integran para 3 H, 3 H y 6 H, respectivamente, asignadas a cuatro grupos Me. Estos datos espectroscópicos evidencian la existencia de dos unidades de ligando Me₂Im en el clúster, como se observa en su estructura de rayos X.

Los clusters **22** y **23** son consecuencia de la habilidad que tienen los carbonilos metálicos para sufrir agregaciones en condiciones térmicas.

2.4.2. Termólisis de [Ru₃(Meoxa)(CO)₁₁]

Una disolución de [Ru₃(Meoxa)(CO)₁₁] (**6**) en THF se calentó a la temperatura de reflujo durante 2 h, generando el derivado trinuclear [Ru₃(μ -H)₂(μ_3 -CHoxa)(CO)₉] (**24**, Esquema 21).



Esquema 21. Termólisis del compuesto **6**.

El patrón de bandas del espectro de IR en la zona de tensión de carbonilos de **24** es similar al encontrado para el clúster **21**, lo que implica que la estructura de **24** es análoga a la de **21**.

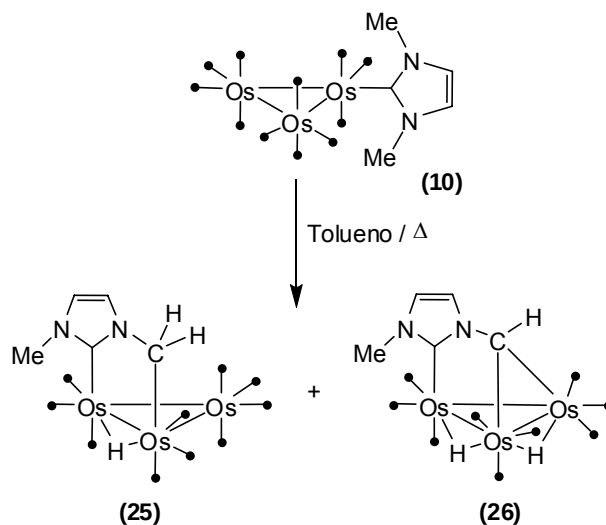
El espectro de ^1H -RMN de **24** muestra dos dobletes a 7.39 y 7.03 ppm con la misma constante de acoplamiento ($J = 1.2$ Hz), que corresponden a los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del carbeno, una señal singlete a 6.52 ppm, que corresponde a los protones del grupo $\text{N}-\text{CH}$, y dos dobletes a -12.56 y -16.67 , con la misma constante de acoplamiento ($J = 2.3$ Hz), que se asignan a dos hidruros. Todos estos datos, sumados a los resultados del espectro de masas y análisis elemental, confirman la estructura propuesta para el clúster **24** en el Esquema 21.

A pesar de que el Meoxa es diferente del Me_2Im , observamos el mismo tipo de activación $\text{C}-\text{H}$. Este hecho es consecuencia de la gran basicidad de estos carbenos, que inducen al metal a sufrir con facilidad una adición oxidante intramolecular por parte de los enlaces $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H}$ del grupo Me unido al átomo de nitrógeno.

2.4.3. Termólisis de $[\text{Os}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$

Una disolución de $[\text{Os}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**10**) se calentó en tolueno a la temperatura de reflujo durante 3 h. Esta reacción condujo a una mezcla de los clusters trinucleares $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-MeCH}_2\text{Im})(\text{CO})_{10}]$ (**25**) y $[\text{Os}_3(\mu\text{-$

$\text{H})_2(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9]$ (**26**, Esquema 22), que fueron aislados con rendimientos del 31 y 57%, respectivamente.



Esquema 22. Termólisis del compuesto **10**.

El espectro de IR del clúster trinuclear **25** revela bandas típicas de carbonilos terminales y es análogo al espectro descrito en la bibliografía para el clúster $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{Et})\}(\text{CO})_{10}]$, que contiene un ligando aminocarbano.⁷⁵

El espectro de ^1H -RMN de **25** muestra dos dobletes a 6.80 y 6.77 ppm, que corresponden a los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del CNH, dos dobletes a 4.21 y 3.47 ppm, que corresponden a los protones de un fragmento CH_2 , una señal singlete a 3.76 ppm, que corresponde a los protones de un grupo Me y otra señal singlete a -16.13 ppm, correspondiente a un hidruro. Este espectro pone de manifiesto la activación de un enlace $\text{C}-\text{H}$ de uno de los metilos del CNH original.

Calentando una disolución del derivado trinuclear **25**, en tolueno a la temperatura de reflujo durante 4 h, obtuvimos como único producto el derivado **26**. Este compuesto es análogo al clúster de rutenio **21**. Por lo

tanto, la termólisis de **25** ha producido la activación de un segundo enlace C—H, esta vez del fragmento CH₂ presente en el compuesto.

El espectro de IR de **26** es similar a los de los compuestos **21** y [Os₃(μ-H)₂{μ₃-CHN(Me)C(Et)}(CO)₉],⁷⁵ que son clusters estructuralmente análogos a **26**.

El espectro de ¹H-RMN de **26** revela que las señales correspondientes a los protones del fragmento CH₂ ya no están, apreciándose una nueva señal singlete a 6.74 ppm, que corresponde al protón del fragmento N—CH. Dos dobletes a -14.35 y -16.81 ppm, también confirman la doble activación C—H del grupo metilo. Todos estos datos, junto con los resultados de los espectros de masas y análisis elementales realizados a los clusters **25** y **26**, apoyan las estructuras propuestas en el Esquema 22.

El análogo de rutenio del compuesto **25** no se observa experimentalmente en la termólisis de **1**. Sin embargo, en la termólisis de **10**, **25** se ha aislado con un rendimiento de 31%. El hecho de que no hayamos podido observar experimentalmente el análogo de rutenio del complejo **25**, radica en que la energía de activación necesaria para sustituir carbonilos en clusters de osmio es mucho mayor que en clusters de rutenio.

2.4.4. Mecanismo de la transformación de **1** en **21** (cálculos DFT)

En vista de que las termólisis de los clusters trinucleares $[M_3(Me_2Im)(CO)_{11}]$ ($M = Ru, Os$) generaron dihidruros de fórmula $[M_3(\mu-H)_2(\mu-MeCHIm)(CO)_9]$, resultantes de la doble activación CH de un grupo metilo, y de que no se han realizado estudios que determinen el mecanismo por el que transcurre este tipo de procesos, decidimos estudiar el mecanismo por el cual el clúster de rutenio **1** se transforma en **21**, estudiando la superficie de energía potencial del sistema mediante cálculos DFT. Para ello se utilizaron datos estructurales (rayos-X) de **1** y **21** y se supuso que la doble activación C—H ocurre secuencialmente a través de un intermedio monohidruro estructuralmente análogo al complejo de osmio $[Os_3(\mu-H)(\mu-MeCHIm)(CO)_{10}]$ (**25**). Los cálculos se realizaron asumiendo que la reacción transcurre en fase gas (no se tuvo en cuenta el efecto del disolvente).

El mecanismo obtenido está representado en la Figura 26. Las energías mostradas en esta figura son relativas a la del compuesto **1**. Cada energía corresponde a la de la especie representada más la energía de las moléculas de CO que se hayan liberado hasta la formación de dicha especie. La Tabla 15 recoge una selección de distancias interatómicas calculadas para los intermedios y estados de transición involucrados en esta transformación.

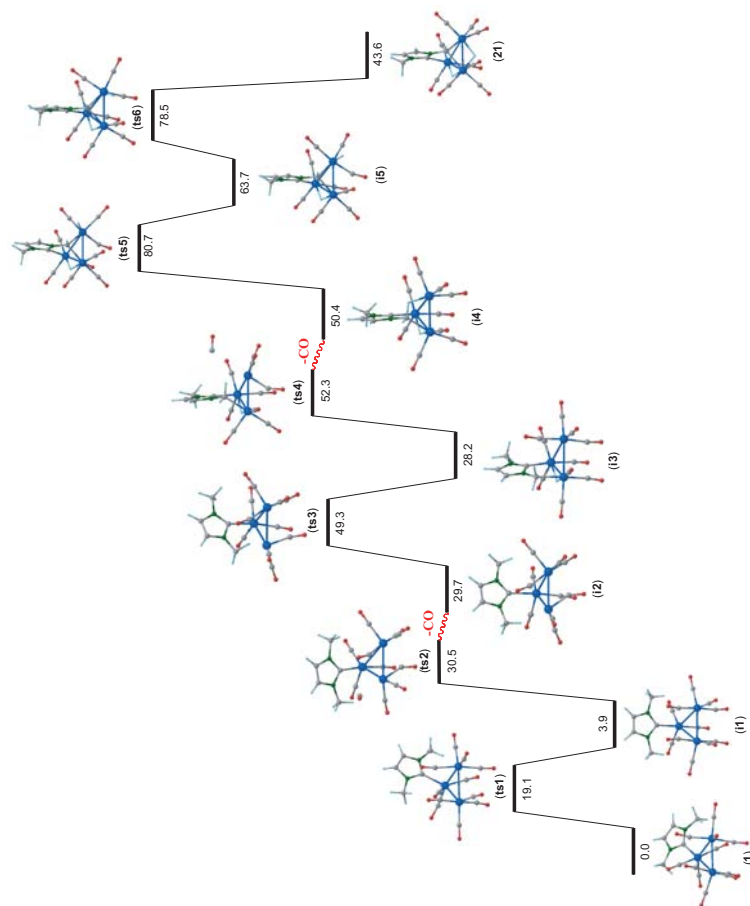


Figura 26. Mecanismo de la transformación de 1 en 21. Las energías se miden en kcal/mol e incluyen 0 (1, ts1, i1, ts2), 1 (i2, ts3, i3, ts4) y 2 (i4, ts5, i5, ts6, 21) moléculas de CO libre.

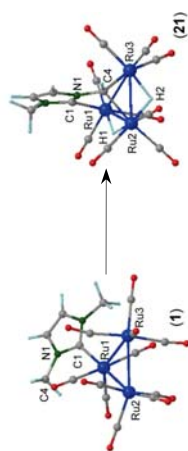


Tabla 15. Selección de distancias interatómicas de las especies involucradas en la transformación de **1** en **21** (cálculos DFT).

	1	ts1	i1	ts2	i2	ts3	i3	ts4	i4	ts5	i5	ts6	21
Ru(1)—Ru(3)	3.001	3.044	2.998	3.033	3.011	2.942	2.969	2.872	2.929	3.081	2.966	2.992	2.891
Ru(1)—Ru(2)	2.932	3.093	2.998	2.873	2.836	2.942	3.025	3.121	3.079	3.098	3.116	3.075	3.126
Ru(3)—Ru(2)	2.030	2.989	2.944	2.899	2.868	2.941	2.999	2.870	2.707	2.809	2.874	2.808	2.868
C(1)—Ru(1)	2.155	2.137	2.216	2.209	2.198	2.149	2.139	2.129	2.129	2.107	2.105	2.113	2.112
C(4)—Ru(3)	6.271	5.212	5.761	5.881	5.140	4.178	3.787	2.677	2.503	2.193	2.248	2.200	2.131
C(4)—Ru(2)	6.015	4.894	4.307	4.034	3.484	2.421	2.200	2.229	2.177	2.099	2.081	2.101	2.152
H(1)—C(4)	1.091	1.088	1.085	1.086	1.091	1.452	2.771	2.904	2.850	2.764	2.751	2.791	2.798
H(2)—C(4)	1.091	1.091	1.092	1.092	1.092	1.088	1.092	1.110	1.152	2.125	2.739	2.373	2.674
H(1)—Ru(1)	3.735	3.610	3.142	3.202	3.065	1.997	1.786	1.786	1.771	1.775	1.822	1.763	1.786
H(1)—Ru(2)	5.852	4.135	3.365	3.160	2.495	1.737	1.801	1.802	1.830	1.838	1.793	1.824	1.807
H(2)—Ru(3)	7.326	6.094	6.329	6.594	5.506	4.443	3.694	2.177	1.945	1.618	1.610	1.613	1.814
H(2)—Ru(2)	7.077	5.894	4.715	4.548	3.833	2.727	2.774	2.924	2.879	3.494	3.393	2.699	1.804

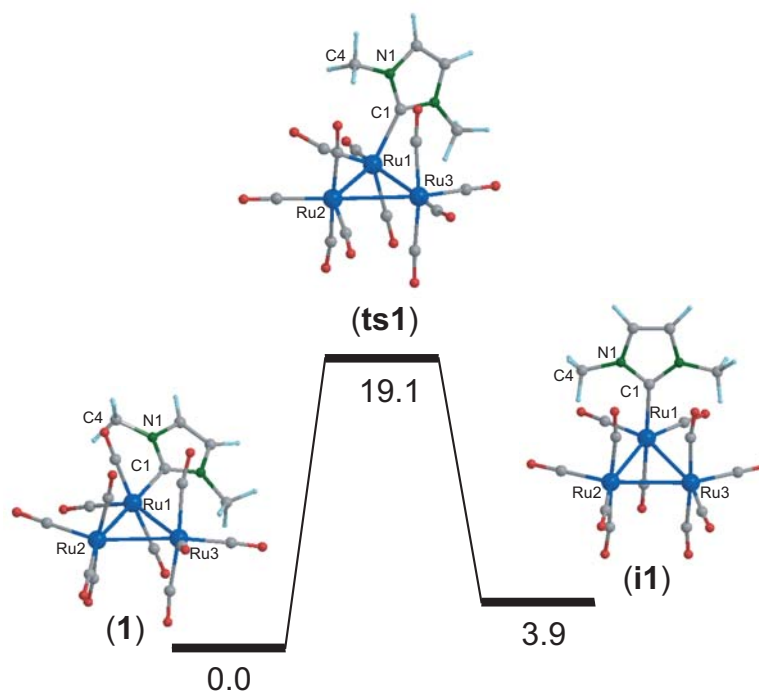


Figura 27. Mecanismo (DFT) para la etapa I de la transformación de **1** en **21**.

El mecanismo completo lo hemos dividido en tres etapas. La etapa I se puede observar en la Figura 27 y consiste en la transformación de **1**, donde el carbeno está en una posición ecuatorial, en un intermedio, **i1**, en el que el carbeno ocupa una posición axial. Esta transformación se realiza en un solo paso a través de un estado de transición energéticamente accesible (19.1 kcal/mol), que implica el giro trigonal del carbeno y dos COs unidos al átomo Ru(1). El intermedio **i1** sólo está 3.9 kcal/mol más alto en energía que el compuesto **1**.

La etapa II implica la transformación de **i1** en **i3** (Figura 28). Este proceso se inicia con un giro del CNH sobre el enlace C(1)—Ru(2), dirigiendo el metilo C(4) hacia la arista Ru(1)—Ru(2), y con la pérdida de un ligando CO, originalmente unido a Ru(2). Este paso (**ts2**) tiene un coste energético de 26.6 kcal/mol y provoca una interacción agóstica del H(1) con Ru(1), 3.065 Å, y con Ru(2), 2.495 Å, que se aprecia en el intermedio **i2**. El

i2 es insaturado y se estabiliza gracias a esa interacción agóstica y a que uno de los carbonilos del Ru(2) se posiciona hacia Ru(3) en forma de semi-puente. Posteriormente, el intermedio **i2** sufre la adición oxidante del enlace C(4)—H(1) a través de un estado de transición (**ts3**) en el que H(1) interacciona con Ru(1) y Ru(2), 1.997 y 1.737 Å, respectivamente, y C(4) interacciona con Ru(2), 2.421 Å. Este paso tiene una energía de activación de 19.6 kcal/mol. El intermedio formado, **i3**, es estructuralmente análogo al derivado monohidruro de osmio **25**.

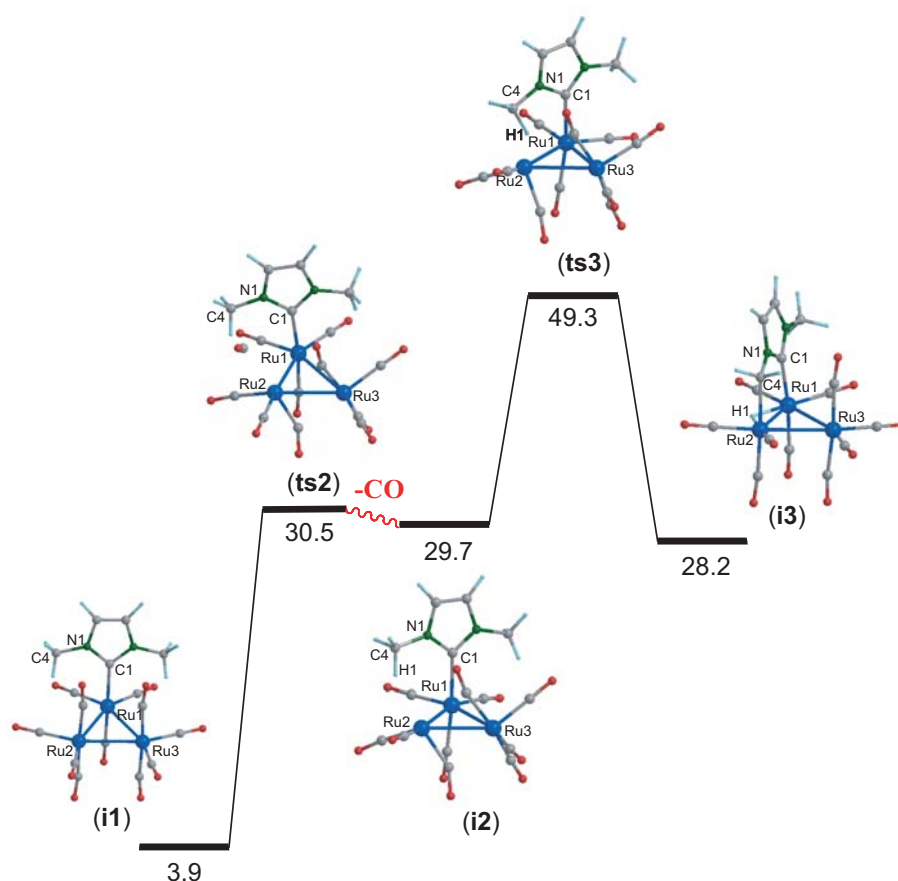


Figura 28. Mecanismo (DFT) para la etapa II de la transformación de **1** en **21**.

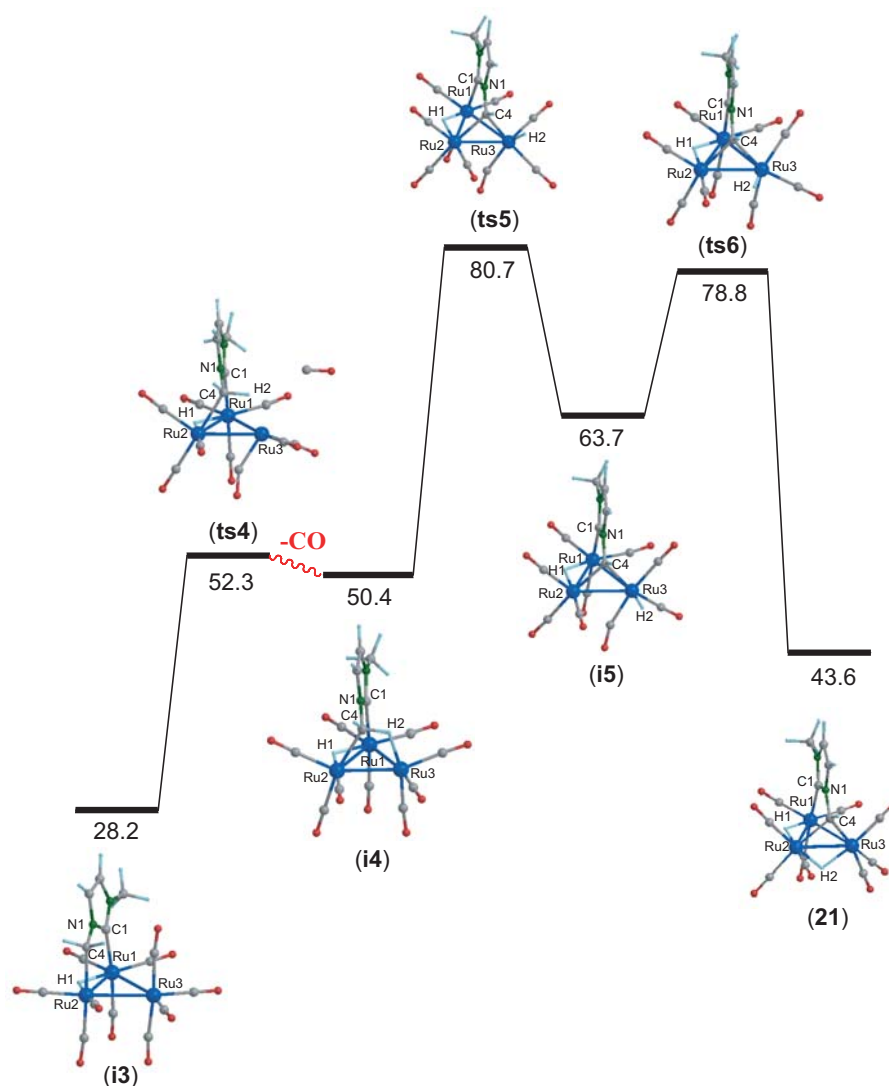


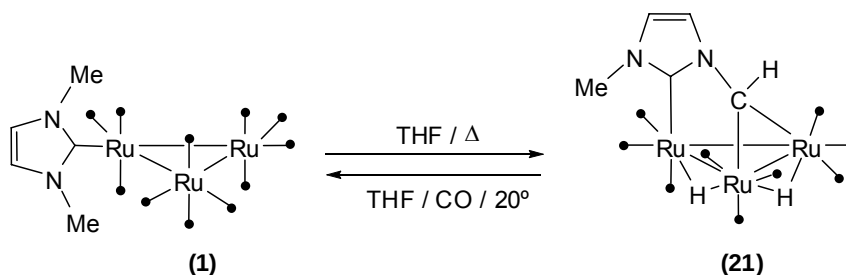
Figura 29. Mecanismo (DFT) de la etapa III de la transformación de **1** en **21**.

En la etapa III (Figura 29) se aprecia que el CNH de **i3** gira, acercando el átomo C(4) hacia Ru(3). Esto causa el desplazamiento de un segundo CO (**ts4**) y forma una interacción agóstica entre H(2) y Ru(3), 1.945 Å, en **i4**. Esta interacción agóstica evoluciona hacia la adición oxidante del enlace C(4)—H(2) sobre Ru(3), **ts5**, para dar el intermedio **i5**, que tiene el hidruro H(2) en una posición terminal sobre Ru(3) y el átomo C(4) puenteando la arista Ru(2)—Ru(3). Las distancias de C(4) a Ru(2) y Ru(3) en **i5** son 2.081 y 2.248 Å, respectivamente. Este es el paso

energéticamente más costoso de el mecanismo de transformación de **1** en **21**, 30.3 kcal/mol. Posteriormente, el hidruro H(2) de **i5** se posiciona hacia Ru(2), pasando por el estado de transición **ts6**, y acabando en una posición puente sobre la arista Ru(2)—Ru(3), para formar **21**.

Las distancias interatómicas y los ángulos calculados por métodos DFT para los clusters **1** y **21** son muy similares a los encontrados experimentalmente por difracción de rayos X de monocristal, lo que avala la calidad de estos cálculos.

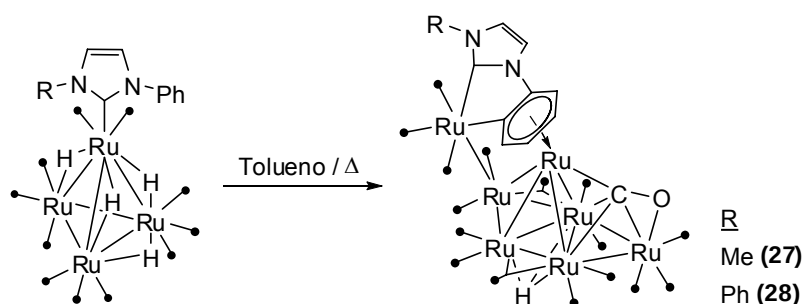
La exposición de una disolución del complejo **21** a una atmósfera de monóxido de carbono, en THF a temperatura ambiente, conduce nuevamente al complejo **1** de forma cuantitativa (Esquema 23). De acuerdo con el mecanismo mostrado en la Figura 26, este proceso está termodinámicamente favorecido, particularmente si en el medio de reacción hay un exceso de monóxido de carbono.



Esquema 23. Reacción del compuesto **21** con CO.

2.4.5. Termólisis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CNH})(\text{CO})_{11}]$

La termólisis de los clusters tetranucleares $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{PhMelm})(\text{CO})_{11}]$ (**11**) y $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{Ph}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**13**), en tolueno a reflujo, condujo a la formación de los clusters heptanucleares $[\text{Ru}_7(\mu_3\text{-H})\{\mu_2(\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Melm}\}(\mu_4\text{-CO})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**27**) y $[\text{Ru}_7(\mu_3\text{-H})\{\mu_2(\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4)\text{PhIm}\}(\mu_4\text{-CO})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**28**), respectivamente (Esquema 24).



Esquema 24. Síntesis de los compuestos **27** y **28**.

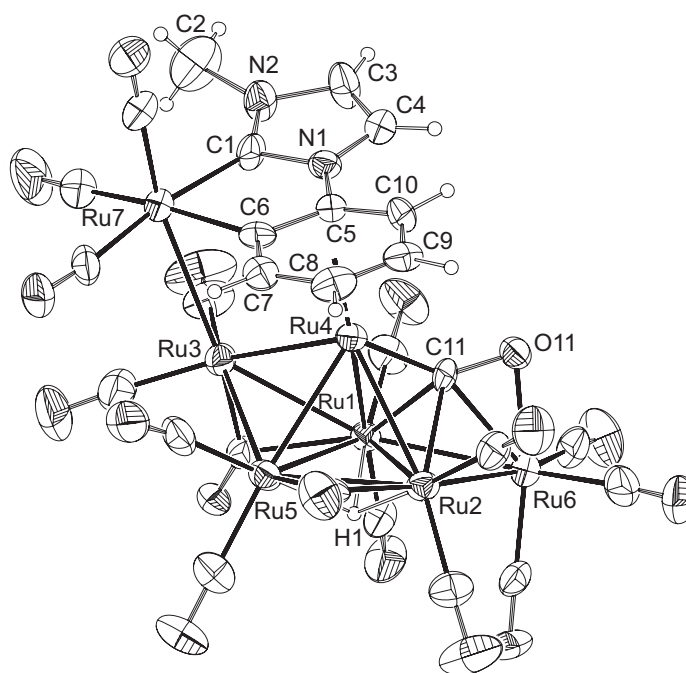


Figura 30. Estructura del compuesto **27**.

La estructura de **27** se elucidó por difracción de rayos X y se muestra en la Figura 30. Una selección de distancias interatómicas se recoge en la Tabla 16. El esqueleto metálico de **27** está formado por dos tetraedros que comparten una cara, Ru(1)—Ru(4)—Ru(5), con la arista Ru(1)—Ru(2) puenteada por el átomo Ru(6) y el vértice Ru(3) extendido por el átomo Ru(7). El nuevo ligando (C₆H₄)Melm se coordina a través de C(1) y C(6) a Ru(7) y a través de los seis átomos de carbono del fenilo metalado a

Ru(4). También se observa un carbonilo puente a cuatro átomos de rutenio, C(11)—O(11), similar al encontrado en los derivados **22** y **23** del capítulo anterior, dos carbonilos puente en las aristas Ru(2)—Ru(5) y Ru(1)—Ru(3) y un hidruro que puentea la cara Ru(1)—Ru(2)—Ru(5). La distancia del enlace C(1)—Ru(7) es de 2.07(2) Å, muy similar a la observada en los derivados hexanucleares con CNHs citados en el apartado 2.3 de esta memoria.

Tabla 16. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **27**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	2.862(2)	N(1)—C(4)	1.53(2)
Ru(1)—Ru(3)	2.832(2)	N(1)—C(5)	1.39(2)
Ru(1)—Ru(4)	2.781(2)	N(2)—C(1)	1.37(2)
Ru(1)—Ru(5)	2.927(2)	C(3)—C(4)	1.36(3)
Ru(1)—Ru(6)	2.802(2)	C(5)—C(6)	1.43(2)
Ru(2)—Ru(4)	2.821(2)	C(6)—C(7)	1.42(2)
Ru(2)—Ru(5)	2.694(2)	C(7)—C(8)	1.42(2)
Ru(2)—Ru(6)	2.755(2)	C(8)—C(9)	1.39(3)
Ru(3)—Ru(4)	2.819(2)	C(9)—C(10)	1.36(3)
Ru(3)—Ru(5)	2.757(2)	C(10)—C(5)	1.39(2)
Ru(3)—Ru(7)	2.896(2)	C(6)—Ru(7)	2.08(2)
Ru(4)—Ru(5)	2.756(2)	Ru(4)—C(5)	2.25(2)
Ru(7)—C(1)	2.07(2)	Ru(4)—C(6)	2.35(2)
Ru(1)—C(11)	2.22(2)	Ru(4)—C(7)	2.34(2)
Ru(2)—C(11)	2.22(2)	Ru(4)—C(8)	2.26(2)
Ru(4)—C(11)	1.87(2)	Ru(4)—C(9)	2.20(2)
Ru(6)—C(11)	2.34(2)	Ru(4)—C(10)	2.27(2)
Ru(6)—O(11)	2.11(1)	C(11)—O(11)	1.293(2)
N(1)—C(1)	1.36(2)		

El espectro de IR de **27** muestra bandas características de carbonilos terminales y puentes, apreciándose una vez más la banda a 1560 cm^{-1} , correspondiente al carbonilo que se sitúa puente entre cuatro átomos de rutenio.

El espectro de ^1H -RMN de **27** muestra dos dobletes a 6.96 y 6.75 ppm, con una constante de acoplamiento de 2.1 Hz, que corresponden a los protones del fragmento CH=CH del anillo carbénico, un conjunto de señales que corresponden a los protones del grupo fenilo metalado, un singlete a

3.88 ppm, que corresponde a los protones del grupo metilo, y una última señal singlete a -18.56 ppm, que corresponde al hidruro.

El patrón del espectro de IR en la zona de tensión de carbonilos del compuesto **28** es igual al encontrado para el compuesto **27**, lo que sugiere que sus estructuras son semejantes.

El espectro de ^1H -RMN de **28** muestra dos multipletes a 7.60 y 7.37 ppm, que corresponden a los protones del fenilo no coordinado, dos dobletes a 7.10 y 6.97 ppm, con una constante de acoplamiento de 2.2 Hz, que corresponden a los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del anillo carbénico, un conjunto de señales que corresponden a los protones del fenilo coordinado y una señal singlete a -18.60 ppm, que evidencia la presencia de un ligando hidruro. Todos estos datos, sumados a los de su espectro de masas y análisis elemental, confirman la estructura propuesta para el clúster **28**.

Los clusters **27** y **28** se generan, muy probablemente, por la gran basicidad del CNH y por la alta temperatura de trabajo (110°). Estas condiciones favorecen la eliminación de COs y la formación de especies insaturadas que evolucionan agregándose, activando enlaces $\text{C}-\text{H}$ (*o*-metalación) y coordinando anillos aromáticos.

Además de las termólisis de **11** y **13**, también se intentó la termólisis del compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**12**). Sin embargo, este es bastante estable a la temperatura de reflujo del tolueno. Tras 4 h de reacción, sólo se observó una incipiente descomposición a un sólido negro.

2.4.6. Conclusiones sobre termólisis de $[M_3(CNH)(CO)_{11}]$ ($M = Ru, Os$) y $[Ru_4(\mu-H)_4(CNH)(CO)_{11}]$

- Las termólisis de clusters de tipo $[M_3(CNH)(CO)_{11}]$ [$CNH = Me_2Im$ (**1** y **10**), Meoxa (**6**), $M = Ru$ (**1**, **6**), Os (**10**)] generan los derivados $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-CHMeIm)(CO)_9]$ (**21**), $[Ru_5(Me_2Im)(\mu_4-CO)(CO)_{14}]$ (**22**) y $[Ru_5(Me_2Im)_2(\mu_4-CO)(CO)_{13}]$ (**23**), $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-CHoxa)(CO)_9]$ (**24**), $[Os_3(\mu-H)(\mu_2-MeCH_2Im)(CO)_{10}]$ (**25**) y $[Os_3(\mu-H)_2(\mu_3-MeCHIm)(CO)_9]$ (**26**), respectivamente. En todas estas reacciones se forman productos que se derivan de la doble activación C—H de un grupo metilo unido a un átomo de nitrógeno del CNH original.
- El mecanismo de la transformación de $[Ru_3(Me_2Im)(CO)_{11}]$ (**1**) en $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-CHMeIm)(CO)_9]$ (**21**) se ha determinado estudiando la superficie de energía potencial de esta reacción mediante métodos DFT.
- Las termólisis de clusters de tipo $[Ru_4(\mu-H)_4(CNH)(CO)_{11}]$ ($CNH = PhMeIm$, **11** y Ph_2Im , **13**) generan los derivados heptanucleares de fórmula $[Ru_7(\mu_3-H)\{\mu_2-(\eta^6-\eta^1-C_6H_4)RIm\}(\mu_4-CO)(\mu-CO)_2(CO)_{14}]$ [$R = Me$ (**27**) y Ph (**28**)]. La habilidad que tienen los carbonilos metálicos para sufrir agregaciones y adiciones oxidantes en condiciones térmicas es la responsable de la formación de estos clusters.
- Los compuestos **22**, **23**, **27** y **28** contienen un carbonilo puente entre cuatro átomos de rutenio. Este tipo de carbonilos es muy inusual.⁷⁴

2.5. REACTIVIDAD DE $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9]$ (**21**)

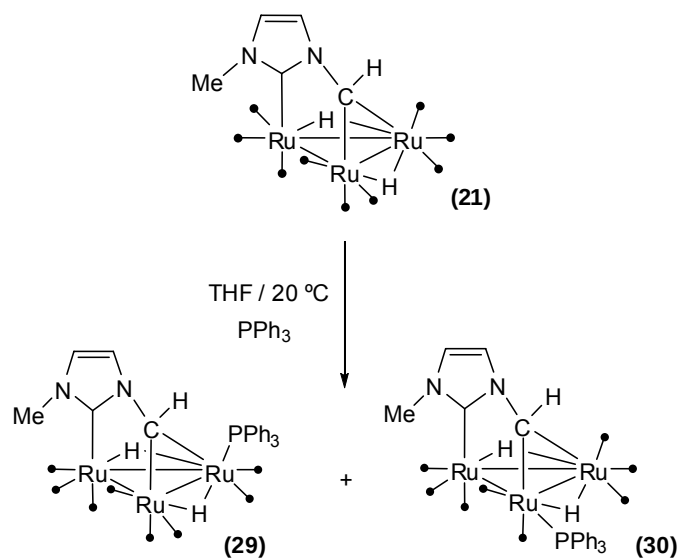
La eficiente preparación del clúster **21** y la presencia en el mismo de dos fragmentos C-dadores en su ligando trípode, sin precedentes en la bibliografía de CNHs, nos llevaron a explorar su reactividad. Se han estudiado reacciones frente a ligandos dadores de dos electrones (fosfinas), frente a ácidos, frente a reactivos que suelen participar en reacciones de adición oxidante (hidrosilanos e hidroestannanos) y frente a alquinos (que frecuentemente se insertan en enlaces M—H y M—C). También se ha estudiado su termólisis.

2.5.1. Reacción del complejo **21** con trifenilfosfina

Las reacciones de sustitución simple de carbonilos por fosfinas son frecuentemente utilizadas para determinar las posiciones de los posibles sitios activos de un clúster.^{65,76,77}

La reacción de **21** con dos equivalentes de trifenilfosfina se llevó a cabo en THF a temperatura ambiente, conduciendo a una mezcla de dos isómeros monosustituídos de fórmula $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_8]$ (**29** y **30**, Esquema 25). Es importante resaltar que no se observó la formación de derivados di- o trisustituídos utilizando un exceso de trifenilfosfina.

A pesar de numerosos intentos, la mezcla **29/30** no pudo ser separada por métodos cromatográficos, ya que los dos isómeros se interconvierten entre sí. Este hecho se confirmó tras realizar una cromatografía (TLC) de esta mezcla, utilizando hexano como eluyente, y extraer las dos fracciones amarillas encontradas, los espectros de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN indicaron que los dos compuestos estaban presentes en cada muestra.



Esquema 25. Reacción del compuesto **21** con trifenilfosfina.

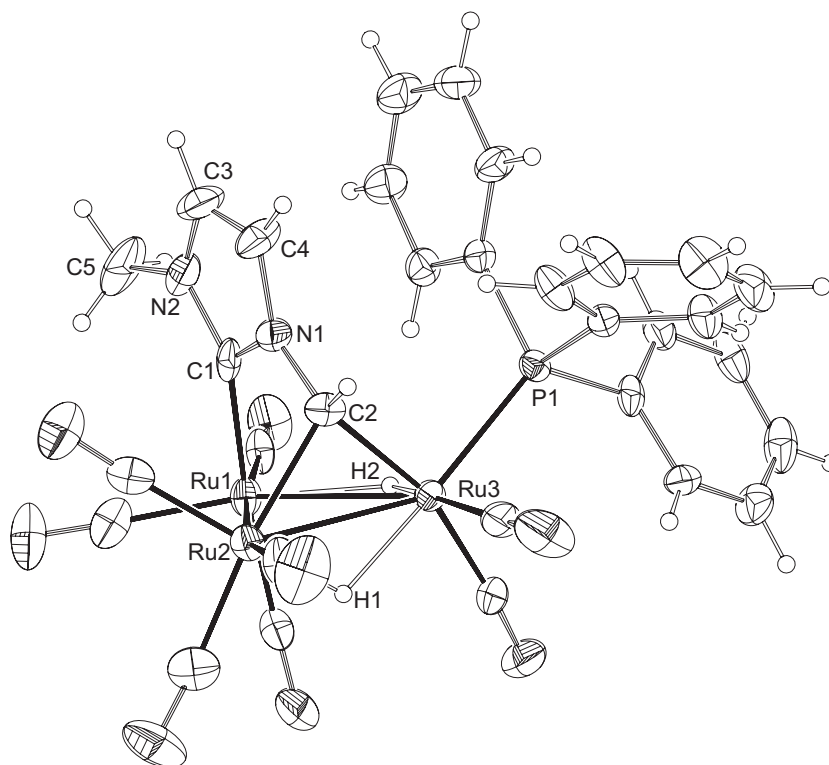


Figura 31. Estructura del compuesto **29**.

Tabla 17. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **29**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	3.036(2)	N(1)—C(1)	1.369(9)
Ru(1)—Ru(3)	2.822(2)	N(1)—C(2)	1.441(9)
Ru(2)—Ru(3)	2.784(2)	N(1)—C(4)	1.37(1)
Ru(1)—C(1)	2.027(9)	N(2)—C(1)	1.38(1)
Ru(2)—C(2)	2.111(8)	N(2)—C(5)	1.462(9)
Ru(3)—C(2)	2.109(8)	N(2)—C(3)	1.35(1)
Ru(3)—P(1)	2.347(2)	C(3)—C(4)	1.32(1)

Una disolución en diclorometano-hexano de la mezcla de los dos isómeros **29/30** se evaporó lentamente, precipitando de esta forma algunos cristales. Se realizó un estudio de difracción de rayos X sobre uno de estos cristales. La estructura resultante se corresponde con la del isómero **29** (Figura 31). Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 17. Este clúster mantiene la misma estructura que el compuesto de partida **21**, conservando su esqueleto metálico, el modo de coordinación del ligando CHMelm y los hidruros. La trifenilfosfina se coordina al átomo de Ru(3) y se sitúa *cis* a H(2) y *trans* a H(1). La estructura se completa con ocho carbonilos terminales.

El espectro IR de la mezcla **29/30** sólo presenta bandas correspondientes a carbonilos terminales. Dado que los dos compuestos no pudieron separarse eficientemente, no fue posible identificar las bandas correspondientes a cada uno.

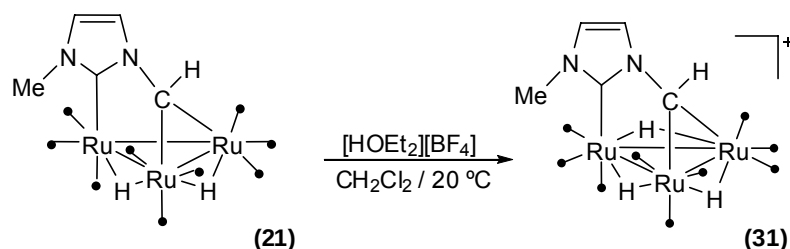
Un análisis por RMN de ^1H y ^{31}P de los cristales de **29** permitió identificar las señales correspondientes a cada compuesto, ya que al realizar los espectros inmediatamente, las intensidades de las señales de cada complejo estaban en proporción de 8:1, permitiendo hacer una asignación de las mismas. Las señales correspondientes al clúster **29** muestran que se ha coordinado un ligando trifenilfosfina y que se sitúa *cis* a un hidruro ($J_{\text{H-P}} = 12 \text{ Hz}$) y *trans* a otro ($J_{\text{H-P}} = 30 \text{ Hz}$). Las señales asignadas al compuesto **30** indican la presencia de un ligando trifenilfosfina y que sólo hay un acoplamiento hidruro-fósforo, con una constante de 12 Hz, que es

típico de una disposición *cis* de estos ligandos.⁷⁶ Esto implica que, en **30**, la fosfina se ha coordinado *cis* a un hidruro en posición ecuatorial sobre un átomo de rutenio distinto del elegido para la coordinación de este ligando en **29**, tal y como se muestra en el Esquema 25. También se observa un acoplamiento entre los dos ligandos hidruro ($J_{H-H} = 6$ Hz). Esto, junto con los resultados de masas y análisis elemental, corrobora la estructura propuesta para el clúster **30**, pero no descarta completamente que la fosfina esté coordinada al mismo átomo de rutenio que el fragmento carbeno. Sin embargo, esta última posibilidad estaría más impedida estéricamente por la proximidad del grupo metilo del CNH.

La reactividad de **21** frente a trifenilfosfina es similar a la observada con los complejos $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-Hampy})(\text{CO})_9]^{76}$ y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-Hampy})(\text{CO})_9]^+$,⁷⁶ en los que las posiciones más lábiles están *cis* al fragmento amiduro y *cis* al hidruro.⁷⁷ En el complejo **21**, el ligando trifenilfosfina también se coordina en posición *cis* al fragmento CHMelm puente y *cis* a uno de los hidruros, lo que indica que el ligando CHMelm tiene un efecto *cis*-labilizador semejante al del ligando Hampy. La posición menos lábil en estos clusters derivados de Hampy se ubica en el átomo de rutenio unido al nitrógeno piridínico.⁷⁷ Sin embargo, estas observaciones difieren de las obtenidas para el complejo análogo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-HNNMe}_2)(\text{CO})_9]^+$, derivado de la 1,1-dimetilhidracina, en el que la reacción con trifenilfosfina ocurre sobre el átomo de rutenio unido al fragmento NMe_2 ,⁷⁸ el cual es más duro que el ligando ampy. Todos estos argumentos refuerzan que las posiciones activas del clúster **21** son las posiciones ecuatoriales *cis* al fragmento C—H y *cis* a un hidruro. Y además, también apoyan la estructura propuesta para el complejo **30**.

2.5.2. Reacción del complejo **21** con ácido tetrafluorobórico

El compuesto **21** se protona con ácido tetrafluorobórico, en diclorometano a temperatura ambiente, dando lugar al derivado trihidruro iónico $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9][\text{BF}_4]$ (**31**, Esquema 26).



Esquema 26. Reacción del compuesto **21** con ácido tetrafluorobórico.

El espectro de IR en la región de carbonilos de **31** muestra bandas a frecuencias más altas que en el caso del complejo **21**, lo cual confirma un mayor estado de oxidación formal de los átomos metálicos.

El espectro de ^1H -RMN de **31** muestra las señales características del ligando MeCHIm y dos señales en la zona de hidruros, a -12.00 (s, a, 1 H) y -18.87 (d, $J = 1.9$ Hz, 2 H) ppm, que confirman la presencia de los tres ligandos hidruro y la simetría de este compuesto.

A pesar de los muchos intentos realizados, no ha sido posible obtener cristales adecuados del clúster **31**. Sin embargo, todos los datos espectroscópicos y su análisis elemental, corroboran la estructura propuesta para el clúster **31** en el Esquema 26.

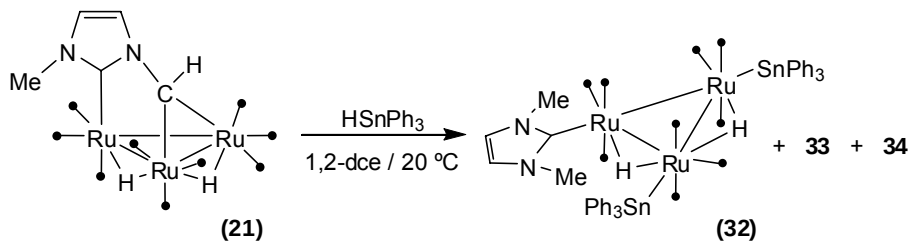
La protonación de **21** y la estabilidad del complejo **31** implican que el clúster **21** es bastante básico. La basicidad de **21** esta debida a que el carbeno es un ligando fuertemente σ -dador y poco o nada π -aceptor, lo que aumenta la densidad electrónica del clúster, favoreciendo su protonación y generando un complejo catiónico estable. El $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, por ejemplo, no se

protona con facilidad. Sin embargo, el $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{Hampy})(\text{CO})_9]$ sí lo hace, ya que el ligando Hampy es también muy básico.^{76,77}

2.5.3. Reacciones del complejo **21** con hidruro de trifenilestaño y con hidruro de tributilestaño

Estos reactivos, junto con los silanos relacionados, se eligieron como modelos de sustratos para procesos de adición oxidante.

El clúster **21** no reacciona con los silanos HSiEt_3 y HSiPh_3 , ni siquiera a la temperatura de reflujo del disolvente (1,2-dce). Sin embargo, sí reacciona con HSnPh_3 en 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente, dando lugar a los clusters $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{Me}_2\text{Im})(\text{SnPh}_3)_2(\text{CO})_9]$ (**32**), $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3\text{Sn}_2$ (**33**) y $\text{C}_{67}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3\text{Sn}_3$ (**34**, Esquema 27), y con HSnBu_3 , en las mismas condiciones de reacción, dando lugar al complejo $\text{C}_{49}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3\text{Sn}_3$ (**35**). En ambas reacciones, a pesar de añadirse un exceso del estannano correspondiente, siempre queda compuesto de partida sin reaccionar.



Esquema 27. Reacción del compuesto **21** con hidruro de trifenilestaño.

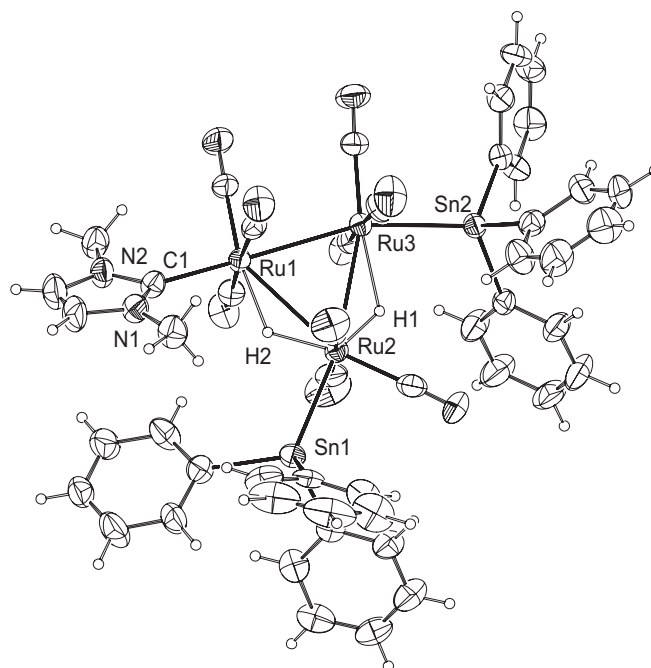


Figura 32. Estructura del compuesto **32**.

Tabla 18. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **32**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	3.083(1)	N(1)—C(2)	1.47(2)
Ru(1)—Ru(3)	2.909(1)	N(1)—C(4)	1.40(2)
Ru(2)—Ru(3)	3.059(1)	N(2)—C(1)	1.37(2)
Ru(1)—C(1)	2.14(1)	N(2)—C(5)	1.45(2)
Ru(2)—Sn(1)	2.675(1)	N(2)—C(3)	1.37(2)
Ru(3)—Sn(2)	2.670(1)	C(3)—C(4)	1.32(2)
N(1)—C(1)	1.34(2)		

De los tres productos aislados en la reacción con trifenilestannano, sólo se logró conseguir cristales adecuados para difracción de rayos X de **32**. La estructura del mismo se puede observar en la Figura 32. Una selección de distancias interatómicas se recoge en la Tabla 18. El clúster consiste en un triángulo de átomos de rutenio con un ligando Me₂Im integro unido a uno de los metales, Ru(1), en posición ecuatorial. El clúster también contiene dos hidruros puente, uno de ellos, el H(1), sobre la arista Ru(1)—Ru(2), y el otro, el H(2), sobre la arista Ru(2)—Ru(3). Dos grupos SnPh₃ se coordinan en posiciones ecuatoriales a Ru(2) y Ru(3), de tal forma

que Sn(1) se une a Ru(2) formando un ángulo de $83(2)^\circ$ con H(2) y de $155.2(2)^\circ$ con H(1), mientras que Sn(2) se une a Ru(3) formando un ángulo de $82(2)^\circ$ con H(1). La esfera de coordinación del clúster se completa con nueve carbonilos terminales.

El espectro de IR de **32** muestra bandas características de carbonilos terminales. El espectro de ^1H -RMN revela que el giro del enlace $\text{Me}_2\text{Im}-\text{Ru}$ no está impedido, ya que se aprecian singletes para los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ y los grupos Me. Además de esto, en este espectro se ven dos señales singletes correspondientes a ligandos hidruros [-15.31 (s, sat., $J_{\text{H-Sn}} = 22.2$ Hz y 36.5 Hz, 1 H) y -17.39 (s, sat., $J_{\text{H-Sn}} = 40.1$ Hz, 1 H)] y se confirma la presencia de dos grupos SnPh_3 . Observando las constantes de acoplamiento $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ de los satélites de las señales correspondientes a los hidruros, se aprecia que hay un hidruro que se acopla con un solo estaño (40.1 Hz) y que el otro lo hace con los dos estaños (22.2 y 36.5 Hz). Este hecho está de acuerdo con lo descrito en la bibliografía para clusters de fórmula $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-NO})(\text{SnR}_3)_2(\text{CO})_9]^-$, donde $\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$, cuya estructura ya es conocida.^{79,80} Para ellos, las constantes de acoplamiento $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ medidas en los satélites de las señales de los hidruros son de 28.6 y 23.4 Hz para el acoplamiento *cis* y de 12.8 Hz para el acoplamiento *trans*. Los complejos de fórmula $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-L})(\text{SnR}_3)(\text{CO})_9]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$; $\text{L} = \text{NO}, \text{N}=\text{CPh}_2$) presentan $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ *cis* de 37 y 39 Hz.⁸⁰ Estos datos confirman que la constante de acoplamiento $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ para una disposición *cis* del hidruro al estaño es mayor que para una disposición *trans*,^{79,80} al contrario de lo observado en clusters que contienen hidruros y fosfinas.^{76,77}

El clúster **33**, otro de los productos de esta reacción tiene una composición idéntica a la de **32**; tal y como indica su espectro de masas. Sin embargo, su espectro de IR es distinto del de **32**, lo que indica que la disposición espacial de sus ligandos CO es diferente. En su espectro de ^1H -RMN, en la zona de hidruros, encontramos dos tipos de acoplamientos H-Sn. Un hidruro se acopla con dos estaños, uno en *cis* y otro en *trans*, y otro lo hace con un estaño en *trans*, de acuerdo con las constantes de

acoplamiento $J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$ medidas en los satélites de las señales correspondientes a los hidruros [-15.79 (d, sat., $J = 2.1$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 35.3$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 25.4$ Hz, 1 H), -16.55 (d, sat., $J = 2.1$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 21.5$ Hz, 1 H)] y basándonos en los resultados discutidos para el compuesto **32**. El espectro de ^1H -RMN de **33** también indica que no hay libre giro en el enlace $\text{Me}_2\text{Im}-\text{Ru}$, ya que se aprecian dos dobletes para los protones del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ y dos singletes para los protones de cada grupo Me. Esto sugiere que el CNH y un grupo SnPh_3 se coordinan a un mismo átomo metálico. Desafortunadamente, estos datos no son suficientes para proponer inequívocamente una estructura para este compuesto.

El clúster **34**, otro de los productos de esta reacción, presenta un espectro de IR que avala la presencia de carbonilos terminales. Su espectro de ^1H -RMN indica que también contiene un ligando Me_2Im íntegro y que no hay libre giro en el enlace $\text{Me}_2\text{Im}-\text{Ru}$. También revela la presencia de tres hidruros y tres grupos SnPh_3 . Dado que no hay suficientes datos para asignar la ubicación de los grupos SnPh_3 , no podemos proponer una única estructura.

El compuesto **33** es el precursor del compuesto **34**, ya que al hacer reaccionar el compuesto **33** (aislado) con un equivalente de HSnPh_3 se forma **34**. Hecho que no ocurre con el derivado **32**.

El clúster **35**, obtenido en la reacción de **21** con HSnBu_3 , es análogo a **34**, ya que el patrón de bandas en la zona para carbonilos es similar para ambos. Su espectro de ^1H -RMN indica que no hay libre giro del enlace $\text{Me}_2\text{Im}-\text{Ru}$ y también revela la presencia de tres hidruros y tres grupos SnBu_3 . Los satélites que se observan en las señales de los hidruros indican que un hidruro se ubica *cis* a un Sn y *trans* a otro [-13.66 (d, sat., $J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 25.9$ y 35.4 Hz, 1 H)] y que los otros dos hidruros presentan acoplamientos *cis* con estaño [-14.41 (d, sat. a, $J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 32.9$ Hz, 1 H), -16.55 (s, sat. a, $J_{\text{H-Sn}} = 34.2$ Hz, 1 H)]. Estos datos no son suficientes para establecer la ubicación de los grupos SnBu_3 , por lo que no es posible proponer una única estructura.

Curiosamente, en todos los intentos realizados para cristalizar el clúster **35** nos encontramos con que el compuesto perdía HSnBu_3 y se transformaba parcialmente en el compuesto **1**.

Las condiciones requeridas para que el complejo **21** reaccione con estannanos terciarios son similares a la encontrada en la bibliografía para el clúster $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-Hampy})(\text{CO})_9]$.⁷⁷ Este último debe su reactividad al efecto *cis*-labilizador del ligando ampy sobre el clúster, ya que este facilita la sustitución de un ligando carbonilo y la reacción de adición oxidante del estannano. Sin embargo, el derivado **32** presenta el ligando Me_2Im íntegro, que procede de la migración de dos hidruros al fragmento C—H de **21**. Esto genera vacantes coordinativas que facilitan la adición oxidante del estannano.

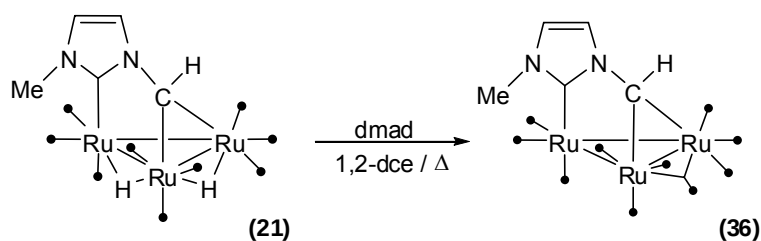
2.5.4. Reacción del complejo **21** con dimetilacetilendicarboxilato

Los alquinos son especies muy atractivas en la química de clusters dada su versátil reactividad,⁸¹ ya que se unen fácilmente a los átomos metálicos y pueden sufrir procesos de inserción y de acoplamiento con otros ligandos. Estos hechos, junto con la ausencia de estudios previos de reactividad de alquinos con clusters que contienen CNHs, nos llevaron a estudiar la reactividad del compuesto **21** frente a este tipo de sustratos.

En este apartado se describe la reactividad de **21** frente a dimetilacetilendicarboxilato (dmad). Se probaron también otros alquinos como difenilacetileno, fenilacetileno, 1-hexino, etc., pero con ellos se obtuvieron mezclas complicadas de productos que no hemos podido separar y/o caracterizar.

Cuando se trató **21** con un equivalente de dmad en 1,2-dce a la temperatura de reflujo, el compuesto de partida no se llegó a consumir completamente, comprobándose por RMN de ^1H la ausencia de dmad y la presencia de maleato de dimetilo⁸² en el medio de reacción. Dicho alqueno procede de la hidrogenación del alquino con los dos hidruros de **21**. Por tanto, se hizo reaccionar **21** con dos equivalentes de dmad en 1,2-dce a la

temperatura de reflujo. Tras un calentamiento de 2 h, se obtuvo el derivado trinuclear $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-MeCHIm})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9]$ (**36**, Esquema 28) con un rendimiento del 27%. Se repitió la reacción, pero esta vez, añadiendo 4 equivalentes de dmad, y a pesar del exceso, no conseguimos hacer reaccionar todo el compuesto de partida.



Esquema 28. Síntesis del compuesto **36**.

La estructura del clúster **36** se determinó por difracción de rayos X y se puede observar en la Figura 33. Una selección de distancias interatómicas se recoge en la Tabla 19. El esqueleto metálico de **36** es un triángulo de rutenios al que el ligando MeCHIm se une con el mismo tipo de coordinación que la observada en el compuesto de partida. La esfera de coordinación del clúster se completa con nueve carbonilos terminales y uno puente. El compuesto no tiene hidruros.

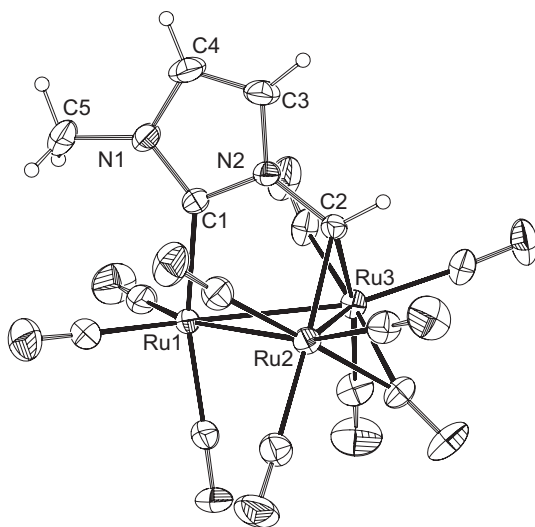


Figura 33. Estructura del compuesto **36**.

Tabla 19. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **36**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(1)—Ru(2)	3.083(1)	N(1)—C(2)	1.47(2)
Ru(1)—Ru(3)	2.909(1)	N(1)—C(4)	1.40(2)
Ru(2)—Ru(3)	3.059(1)	N(2)—C(1)	1.37(2)
Ru(1)—C(1)	2.14(1)	N(2)—C(5)	1.45(2)
Ru(2)—Sn(1)	2.675(1)	N(2)—C(3)	1.37(2)
Ru(3)—Sn(2)	2.670(1)	C(3)—C(4)	1.32(2)
N(1)—C(1)	1.34(2)		

El espectro de IR de **36** presenta bandas características de carbonilos terminales y puentes. Su espectro de ^1H -RMN evidencia que se mantiene el ligando del compuesto de partida y que no contiene hidruros.

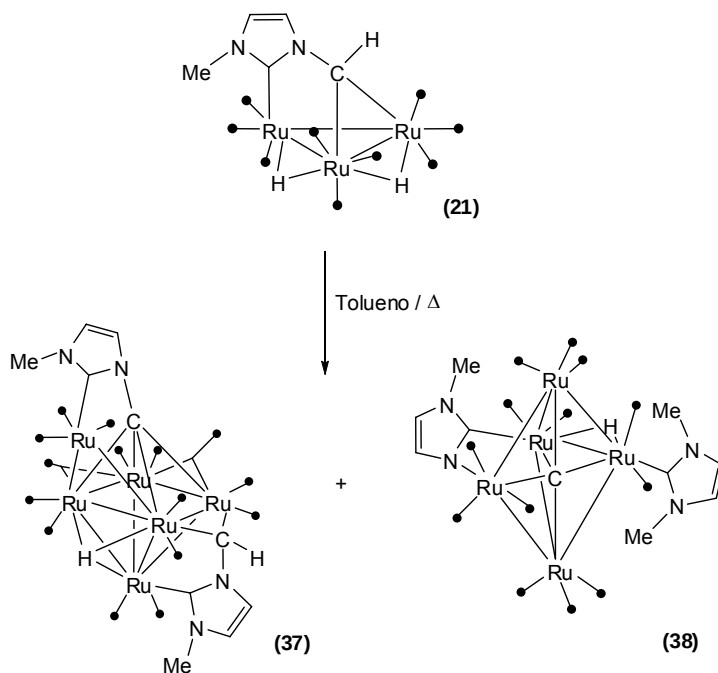
El maleato de dimetilo liberado durante la reacción de **21** con dmad proviene necesariamente de la eliminación reductora de una especie intermedia que contiene un hidruro y un alqueno. Con la intención de detectar esa especie, se realizó la reacción a temperatura ambiente. Sin embargo, esta resultó ser extremadamente lenta. A esa temperatura se detectó la presencia de pequeñas cantidades de maleato de dimetilo, sin que se observasen especies con hidruros diferentes al compuesto de partida, lo que indica que probablemente las especies hidruro-alqueno, que necesariamente se han de formar, son inestables incluso a temperatura ambiente. En la bibliografía, refiriéndonos a clusters de rutenio, existen varios complejos estables con un hidruro y un alqueno, por ejemplo algunos derivados de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{-Hampy})(\text{CO})_9]$.⁸³ Sin embargo, nosotros no pudimos conseguir ningún derivado-alqueno.

La formación de **36**, además de la hidrogenación del dmad, debe implicar la transferencia de monóxido de carbono de unas especies a otras, ya que **36** tiene un CO más que **21** y **36** no es el único producto de reacción que contiene COs. Desafortunadamente, no se pudo caracterizar ningún otro producto.

2.5.5. Termólisis del compuesto 21

En casi todas las reacciones de **21** discutidas hasta el momento se ha trabajado a temperatura ambiente o ligeramente superior. A estas temperaturas se aislaron casi siempre complejos trinucleares. Sin embargo, es bien conocido que los clusters de rutenio sufren procesos de descarbonilación a altas temperaturas, generando especies insaturadas que evolucionan agregándose y/o sufriendo procesos de adición oxidante que alivian esa insaturación. Por ello, nos interesó saber cuáles serían los productos formados en la termólisis de **21** en ausencia de cualquier otro ligando, ya que posiblemente involucrarían la activación de enlaces C—H y/o C—N del CNH que este complejo contiene.

El calentamiento de **21** en tolueno a la temperatura de reflujo condujo a una mezcla de productos de la que se aislaron y caracterizaron los clusters $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})(\mu_5\text{-MeClm})(\mu_3\text{-MeCHIm})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{13}]$ (**37**) y $[\text{Ru}_5(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-H})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-Melm})(\text{CO})_{13}]$ (**38**, Esquema 29).



Esquema 29. Termólisis del compuesto **21**.

Para determinar la estructura del compuesto **37** se realizó un estudio de difracción de rayos X de monocristal (Figura 34). Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 20. El cluster **37** posee un esqueleto metálico de pirámide de base cuadrada extendida en una de las aristas de la base por un átomo de rutenio, Ru(3), al que un ligando MeCIm se coordina de tal forma que actúa de puente entre los átomos de rutenio de la base y el Ru(3), a través del carbono carbínico C(2) y el carbono carbénico C(1), respectivamente. También se observa la presencia de un ligando MeCHIm puenteando la cara Ru(2)—Ru(5)—Ru(6) de la pirámide a través de C(6) y C(7), de la misma manera que en el compuesto **21**. Un ligando hidruro se encuentra puente a la cara formada por los átomos Ru(1), Ru(2) y Ru(6). La esfera de coordinación se completa con 13 carbonilos terminales y 2 puentes.

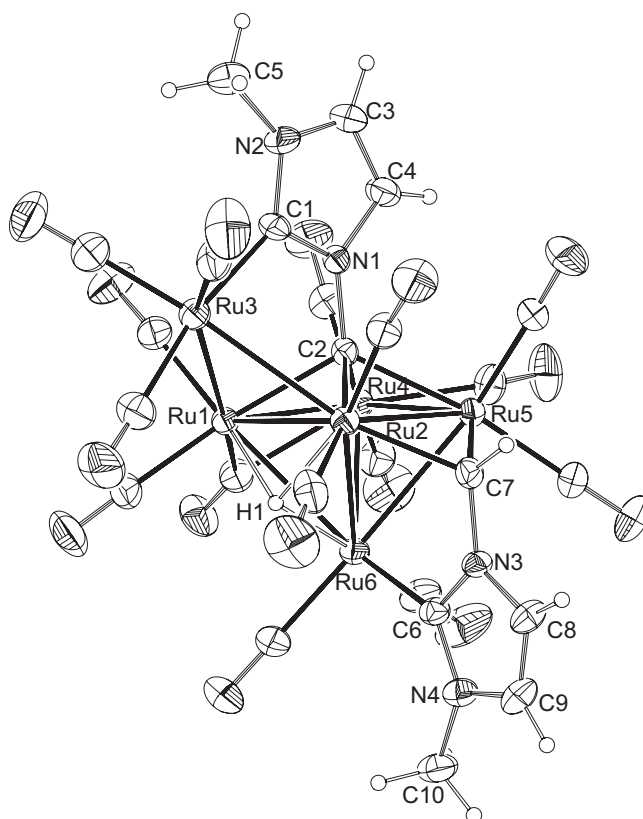


Figura 34. Estructura del complejo **37**.

Tabla 20. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **37**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(3)—Ru(2)	2.783(1)	Ru(5)—C(7)	2.130(8)
Ru(3)—Ru(1)	2.811(1)	Ru(6)—C(6)	2.035(8)
Ru(3)—Ru(4)	2.746(1)	N(1)—C(1)	1.34(1)
Ru(3)—Ru(6)	2.854(1)	N(1)—C(2)	1.453(9)
Ru(2)—Ru(1)	2.869(1)	N(1)—C(4)	1.40(1)
Ru(2)—Ru(5)	2.666(1)	N(2)—C(1)	1.35(1)
Ru(2)—Ru(6)	2.950(1)	N(2)—C(5)	1.46(1)
Ru(4)—Ru(5)	2.722(1)	N(2)—C(3)	1.37(1)
Ru(4)—Ru(6)	2.863(1)	N(3)—C(7)	1.43(1)
Ru(5)—Ru(6)	2.848(1)	N(3)—C(6)	1.347(9)
Ru(3)—C(1)	2.110(8)	N(3)—C(8)	1.39(1)
Ru(2)—C(2)	2.127(7)	N(4)—C(6)	1.34(1)
Ru(2)—C(7)	2.099(7)	N(4)—C(10)	1.46(1)
Ru(1)—C(2)	2.161(7)	N(4)—C(9)	1.40(1)
Ru(4)—C(2)	2.186(7)	C(3)—C(4)	1.35(1)
Ru(5)—C(2)	2.185(7)	C(8)—C(9)	1.32(1)

El espectro IR del compuesto **37** muestra una banda a 1829 cm^{-1} , que indica la presencia de carbonilos puente, y un conjunto de bandas asignadas a carbonilos terminales. El espectro de ^1H -RMN indica la presencia de los ligandos MeCHIm y MeCIm, ya que muestra un singlete a 10.45 ppm, asignado al CH exocíclico de MeCHIm, un conjunto de cuatro dobletes, a 6.91, 6.41, 6.35 y 5.89 ppm ($J = 2.3\text{ Hz}$), que se atribuyen a los protones de los fragmentos CH=CH de cada uno de los ligandos CNHs, dos señales singletes a 3.68 y 3.25 ppm, correspondientes a dos grupos metilo, y otra señal singlete, a -15.43 ppm , perteneciente a un ligando hidruro.

La estructura de rayos X de **38** se muestra en la Figura 35. Una selección de distancias interatómicas se recoge en la Tabla 21. El compuesto contiene un esqueleto metálico en forma de bipirámide trigonal distorsionada con dos aristas ecuatoriales abiertas, Ru(2)—Ru(1) y Ru(1)—Ru(4). Un ligando MeIm actúa de puente entre los átomos Ru(1) y Ru(2), a través del carbono carbénico C(1) y del átomo N(1). Un ligando Me₂Im se une al Ru(4) por medio del carbono carbénico C(6), con una distancia de enlace de 2.10(2) Å. También se observa un carburo, C(5),

punteando los cinco átomos del esqueleto metálico. Todas las distancias C(5)—Ru son aproximadamente de 2.0 Å. La estructura se completa con un hidruro, que puentea la arista Ru(4)—Ru(2), y con 13 carbonilos terminales.

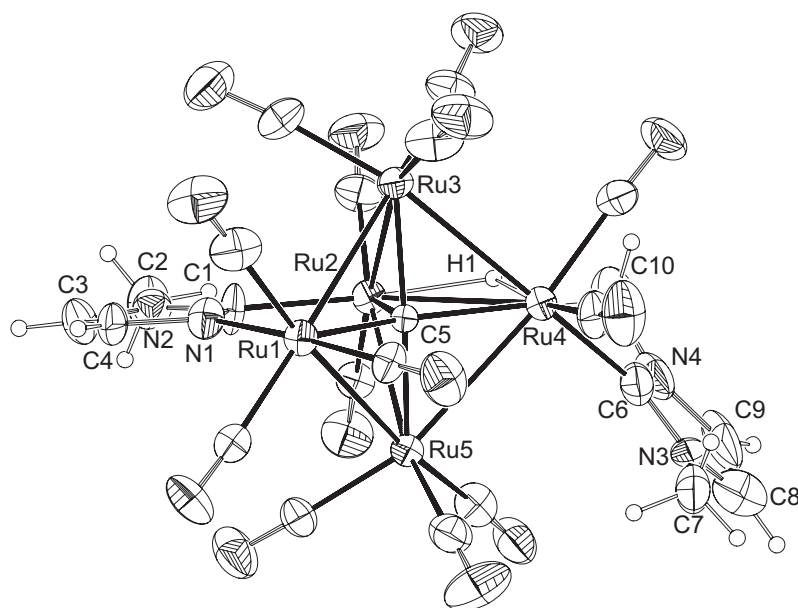


Figura 35. Estructura del compuesto **38**.

Tabla 21. Selección de distancias interatómicas (Å) del compuesto **38**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru(2)—Ru(5)	2.855(2)	Ru(4)—C(5)	2.08(1)
Ru(2)—Ru(4)	2.897(1)	Ru(3)—C(5)	1.97(1)
Ru(2)—Ru(3)	2.813(2)	Ru(4)—C(6)	2.10(2)
Ru(1)—Ru(5)	2.872(2)	Ru(1)—N(1)	2.14(1)
Ru(1)—Ru(3)	2.898(2)	C(1)—N(2)	1.39(3)
Ru(5)—Ru(4)	2.887(1)	C(1)—N(1)	1.28(3)
Ru(4)—Ru(3)	2.875(2)	C(4)—C(3)	1.38(3)
Ru(2)—C(1)	2.09(2)	C(6)—N(3)	1.36(3)
Ru(2)—C(5)	2.09(1)	C(6)—N(4)	1.39(3)
Ru(1)—C(5)	2.10(1)	C(9)—C(8)	1.33(3)
Ru(5)—C(5)	1.98(1)		

El espectro de IR de **38** revela la presencia de carbonilos terminales. El espectro de ^1H -RMN muestra las señales de los protones de los anillos de los dos CNHs, así como las señales de los tres metilos y la de un hidruro.

El compuesto **37** es similar al clúster $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})(\mu_5\text{-CbipyMe})(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_{13}]$ que fue preparado con anterioridad por nuestro grupo de investigación,⁷⁰ en cuanto al esqueleto metálico, al ligando puente tipo carbino y al hidruro puente en una cara. La activación de tres enlaces C—H de un grupo metilo unido a un metal ya ha sido publicada.⁸⁴ Sin embargo, la adición oxidante de todos los enlaces C—H de un grupo metilo unido a un átomo de nitrógeno no tiene precedentes. Ligandos tipo carbino puente a cuatro átomos metálicos son bastantes escasos^{85,32} y ninguno de ellos se deriva de un grupo metilo unido a un átomo de nitrógeno.

Sin duda, el carburo de **38** procede de la adición oxidante de un enlace N—C, evidenciada por la presencia del ligando Melm, que se encuentra coordinado por N(1) y C(1) al cluster. Existen pocos ejemplos de este tipo de activaciones de enlaces N—C en química organometálica.^{86,87} Este compuesto tiene una estructura relacionada con la del clúster $[\text{Ru}_5(\mu\text{-H})(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-bipyMe})(\text{CO})_{13}]$, derivado de la Me_2bipy .⁷⁰ Sin embargo, hay que resaltar que este compuesto se deriva de la activación de un enlace C—C y no de un enlace N—C.

Ciertamente, el compuesto **21** es el precursor de **37** y **38**. Observando detalladamente estos compuestos, nos planteamos la posibilidad de que **37** fuera el precursor de **38**. Sin embargo, al calentar el compuesto **37** a la temperatura de reflujo del tolueno observamos que no hay transformación a **38**. Por lo tanto, la formación de **37** y **38** debe implicar, entre otros procesos, la condensación del compuesto **21** con otras especies carbonílicas de rutenio presentes en el medio de reacción.

La formación de los complejos **37** y **38** pone en evidencia que los CNHs pueden sufrir procesos importantes de degradación en reacciones en

las que están involucrados los complejos de los que forman parte, lo que corrobora que este tipo de ligandos no son tan estables como se creía.²¹

2.5.6. Conclusiones sobre reactividad de **21**

- La reacción de **21** con un equivalente de trifenilfosfina genera una mezcla de dos isómeros trinucleares monosustituídos de fórmula $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_8]$ (**29** y **30**) que están en equilibrio en disolución a temperatura ambiente. Estos clusters muestran que las posiciones activas del clúster **21** son las que se encuentran *cis* al fragmento C—H.
- El compuesto **21** se protona fácilmente, dando lugar al derivado iónico $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9][\text{BF}_4]$ (**31**). Esto ocurre porque el CNH cede suficiente densidad electrónica al clúster, aumentando su basicidad.
- El clúster **21** no reacciona con los silanos HSiEt_3 y HSiPh_3 . Sin embargo, sí reacciona con los estannanos HSnPh_3 y HSnBu_3 , en 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente, dando lugar a los clusters trinucleares $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{Me}_2\text{Im})(\text{SnPh}_3)_2(\text{CO})_9]$ (**32**), $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3\text{Sn}_2$ (**33**) y $\text{C}_{67}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3\text{Sn}_3$ (**34**) y $\text{C}_{49}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3\text{Sn}_3$ (**35**), respectivamente. En estas reacciones se produce la adición oxidante de enlaces H—Sn y la recuperación del carbeno Me_2Im a partir del ligando MeCHIm y dos hidruros.
- El clúster **21** hidrogena el *dmad*, formando maleato de dimetilo y generando el derivado trinuclear sin hidruros $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-MeCHIm})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9]$ (**36**).
- La termólisis del compuesto **21** genera los derivados $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})(\mu_5\text{-MeCIm})(\mu_3\text{-MeCHIm})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{13}]$ (**37**) y $[\text{Ru}_5(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-H})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-MeIm})(\text{CO})_{13}]$ (**38**). Estos complejos son

ejemplos significativos de degradación de CNHs coordinados, ya que estas reacciones implican activaciones de enlaces C—H y C—N.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT PARAGON 1000, utilizando celdas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Para los IR en disolución, se barrió la zona comprendida entre 2200 y 1600 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la vibración de tensión del enlace CO. Para los IR en sólido, la zona de barrido se estableció entre 4000 y 600 cm^{-1} . El error en la determinación de la posición de las absorciones es de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. La intensidad relativa de las señales se indica entre paréntesis.

3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se registraron a 293 K, salvo que se indique lo contrario, en espectrómetros BRUKER AC-200, BRUKER DPX-300, BRUKER NAV-400 y BRUKER AV-400. Se emplearon tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno. Como referencias, se emplearon: (a) para RMN de ^1H , la señal residual del disolvente utilizado, (b) para RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la propia del disolvente y (c) para RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la del H_3PO_4 (85 % en agua). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm). Las constantes de acoplamiento entre los diferentes núcleos aparecen indicadas como J y sus valores vienen dados en hertzios.

3.1.3. Análisis elemental

Los análisis de C, H y N ($\pm 0.05 \%$) se llevaron a cabo con un microanalizador PERKIN ELMER 2400.

3.1.4. Difracción de rayos X

La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos **3**, **9**, **15**, **17**, **32**, **36** y **38** se realizó en un difractómetro Nonius Kappa-CCD. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica utilizando SORTAV⁸⁸ salvo para los compuestos **3** y **38** en los que se utilizó XABS2.⁹⁰ La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos **2**, **5**, **7**, **8**, **11**, **16** y **27** se realizó en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica utilizando CrysAlis RED.⁸⁹ Las estructuras de estos compuestos se resolvieron utilizando el programa DIRDIF-96.⁸⁸ Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con el programa SHELXL-97.⁹⁰

La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos **1**, **6**, **10**, **21-23**, **29** y **37** se realizó en un difractómetro Bruker AXS SMART1000-CCD. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción utilizando SADABS.⁹¹ Las estructuras se resolvieron por métodos directos y se refinaron utilizando el programa SHELXTL.⁹²

En todos los casos, los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente (con alguna excepción). Los hidrógenos no unidos a metales se fijaron sobre los átomos correspondientes. Las posiciones de los hidruros se obtuvieron de mapas de diferencia de densidad electrónica, a excepción de los hidruros en los compuestos **7**, **15**, **17** y **38**, que se calcularon utilizando el programa XHYDEX.⁹³ Todos los hidrógenos se refinaron isotrópicamente.

Las estructuras fueron dibujadas mediante el paquete de programas PLATON.⁹⁴ El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento de resolución de las estructuras.⁹⁵

3.1.5. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de los compuestos **1-7**, **14**, **20**, **22-27**, **30-38** fueron realizados con un espectrómetro VG Autospec de doble foco mediante la técnica de ionización de bombardeo de átomos rápidos (FAB+ o FAB-). Los espectros de masas de los compuestos **8-13**, **15-19**, **21**, **28** y **29** fueron realizados con un espectrómetro micrOTOF, utilizando la técnica de ionización de electrospray (ESI+ o ESI-). Los datos mostrados se refieren al isotópomo más abundante del ión de mayor masa (generalmente el ión molecular).

3.1.6. Cálculos DFT

Estos cálculos se llevaron a cabo con el programa GAUSSIAN98,⁹⁶ utilizando el funcional de Becke⁹⁷ (DFT-Hartree-Fock) y la corrección B3LYP.⁹⁸ Las bases de cálculo usadas fueron la LanL2DZ⁹⁹ para rutenio y la 6-31G(d,p) para los demás átomos. Los estados de transición se localizaron usando el método QST2/QST3 de GAUSSIAN. Todos los intermedios y estados de transición se confirmaron calculando sus frecuencias analíticas.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno seco, empleando técnicas de Schlenk y líneas de vacío convencionales, y fueron monitorizadas por espectroscopia IR en disolución (zona de vibración de tensión de los ligandos carbonilo) y por cromatografía de capa fina cualitativa (gel de sílice). Los disolventes fueron secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno antes de ser utilizados, empleando sodio (THF, éter dietílico, hexano, tolueno) o hidruro de calcio (diclorometano, 1,2-dce, acetonitrilo) como agentes deshidratantes.¹⁰⁰ El término hexano corresponde a una mezcla de hidrocarburos saturados de punto de ebullición comprendido entre 50 y 65 °C. El término pentano corresponde a una mezcla de hidrocarburos saturados de punto de

ebullición comprendido entre 30 y 40 °C. Los compuestos de partida $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{15}]$,¹⁰¹ $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$,¹⁰² $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\kappa^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$,¹⁰³ y las sales $[\text{R}_2\text{ImH}][\text{A}]$ (R = Mes, Dpph, Ph, y A = Cl, Br, I),¹⁰⁴ $[\text{RMelImH}][\text{A}]$ (R = Me, Ph, y A = OTF, I),⁴⁰ $[\text{DmpyH}_2][\text{OTF}]$,⁷ $[\text{MeoxaH}][\text{OTF}]$,⁴⁰ $[\text{CH}_2\text{pyMelIm}][\text{I}]$,¹⁰⁵ se prepararon como se describe en la bibliografía. Todos los demás reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales y se emplearon sin purificación previa.

3.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS RECOGIDOS EN ESTA MEMORIA

3.3.1. Reacciones de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con carbenos *N*-heterocíclicos

3.3.1.1. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de yoduro de 1,3-dimetilimidazolio (350 mg, 1.564 mmol) en 50 ml de THF se añadió *tert*-butoxido de potasio (176 mg, 1.564 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (1.000 g, 1.564 mmol) y se agitó durante 2 h. El color del crudo cambió de naranja a granate. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en una columna (20 x 3 cm) de gel de sílice. Con hexano/diclorometano (4:1) se eluyó una primera fracción, de color naranja, correspondiente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, y una segunda fracción, de color naranja-rojizo, correspondiente al complejo $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**1**) (578 mg, 55 %).

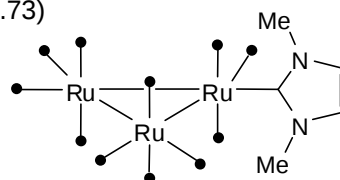
Datos de **1**:

Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3$ (707.73)

Calculado: C 27.16, H 1.14, N 3.96

Encontrado: C 27.10, H 1.09, N 3.90

(FAB⁺)-MS: $m/z = 709 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2093 (m), 2038 (f), 2019 (f), 2005 (mf), 1975 (d), 1949 (d).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.02 (s, 1 H, CH), 3.80 (s, 3 H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3): 204.9 (NCN), 123.6 (CH), 40.2 (Me).

3.3.1.2. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno

1,3-Bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno (48 mg, 0.125 mmol) se disolvió en 15 ml de THF. Luego se añadió $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (80 mg, 0.125 mmol) y esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. El color cambió de naranja a granate. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se redisolvió en 3 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con diclorometano/acetona/hexano (1:1:2). De las bandas resultantes se extrajo la cuarta, de color marrón-naranja, correspondiente al compuesto $[\text{DippH}_2\text{ImH}]_2[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**2**) (43 mg, 36 %).

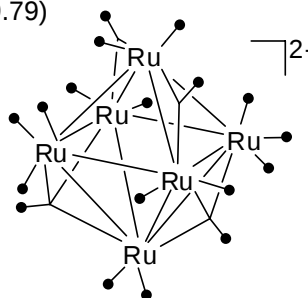
Datos de **2**:

Análisis elemental: $\text{C}_{72}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Ru}_6$ (1889.79)

Calculado: C 45.76, H 3.95, N 2.96

Encontrado: C 45.71, H 3.90, N 2.91

(FAB-)-MS: $m/z = 1112 [\text{M}^{2-} + \text{H}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2044 (d), 1998 (f), 1981 (mf), 1928 (d), 1758 (d, a).

^1H -RMN (CDCl_3): 8.38 (s, a, 1 H, CH), 7.83 (d, $J = 1.5$ Hz, 2 H, CH), 7.63 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, CH), 7.40 (d, $J = 7.5$ Hz, 4 H, CH), 2.44 (sep, $J = 7.5$ Hz, 4 H, CH), 1.36 (d, $J = 7.5$ Hz, 12 H, Me), 1.23 (d, $J = 7.5$ Hz, 12 H, Me).

3.3.1.3. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de cloruro de 1,3-dimesitilimidazolio (107 mg, 0.313 mmol) en 50 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (37 mg, 0.313 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (200 mg, 0.313 mmol) y se agitó durante 3 h. El color cambió de naranja a granate. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo sólido se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en una columna (20 x 3 cm) de gel de sílice. Con hexano/diclorometano (4:1) se eluyó una primera fracción, de color naranja, correspondiente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, y una segunda fracción, de color naranja-rojizo, correspondiente al complejo $[\text{Ru}_3(\text{Mes}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**3**) (152 mg, 43 %). Por último, con diclorometano/THF (4:1) se eluyó una tercera fracción, de color marrón-amarillo, que correspondió al compuesto $[\text{Mes}_2\text{ImH}]_2[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-CO})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**4**) (109 mg, 31 %).

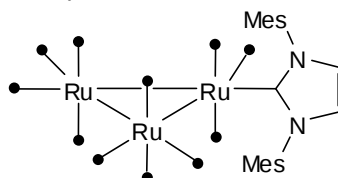
Datos de **3**:

Análisis elemental: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3$ (915.75)

Calculado: C 41.97, H 2.64, N 3.06

Encontrado: C 41.91, H 2.59, N 3.01

(FAB⁺)-MS: $m/z = 917 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2090 (m), 2035 (f), 2020 (f), 2008 (mf), 1971 (d, a).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.02 (s, 2 H, CH), 6.97 (s, 1 H, CH), 2.37 (s, 3 H, Me), 2.09 (s, 6 H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN (CDCl}_3\text{):}$ 194.6 (NCN), 140.0 (C sp²), 136.9 (C sp²), 136.0 (C sp²), 129.7 (CH), 124.9 (HC=CH), 20.9 (p-Me), 17.9 (o-Me).

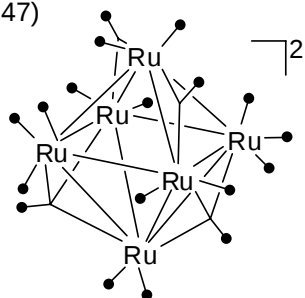
Datos de 4:

Análisis elemental: C₆₀H₅₀N₄O₁₈Ru₆ (1721.47)

Calculado: C 41.86, H 2.93, N 3.25

Encontrado: C 41.81, H 2.88, N 3.20

(FAB-)-MS: $m/z = 1112 [\text{M}^{2-} + \text{H}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2046 (d), 1998 (f), 1981 (mf), 1930 (d), 1754 (d, a).

$^1\text{H}\text{-RMN (CDCl}_3\text{):}$ 8.61 (s, a, 1 H, CH), 7.58 (d, $J = 1.2$ Hz, 2 H, CH), 7.07 (s, a, 4 H, CH), 2.37 (s, 6 H, Me), 2.13 (s, 12 H, Me).

3.3.1.4. Reacción de [Ru₃(CO)₁₂] con 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de yoduro de 1-(2-piridilmetil)-3-metilimidazolio (24 mg, 0.078 mmol) en 25 ml de THF se añadió bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (160 μL , 0.5 M en tolueno, 0.080 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 40 min. Posteriormente, se adicionó [Ru₃(CO)₁₂] (50 mg, 0.078 mmol) y se agitó durante 22 h a temperatura ambiente. El color cambió de naranja a marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en una columna (20 x 3 cm) de gel de sílice. Con hexano/diclorometano (1:1) se eluyó una primera fracción, de color naranja,

correspondiente al compuesto de partida y una segunda fracción, de color amarillo, correspondiente al complejo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^3\text{-(CH}_2\text{pyMeIm)(CO)}_9)]$ (**5**) (11 mg, 19 %).

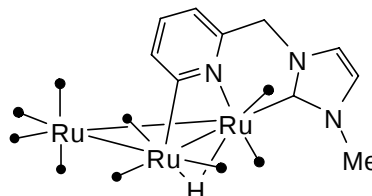
Datos de 5:

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

Calculado: C 31.32, H 1.52, N 5.77

Encontrado: C 31.27, H 1.47, N 5.72

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



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2073 (m), 2031 (f), 2004 (mf), 1961 (d, h).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.24 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, CH), 7.15 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, CH), 7.06 (s, a, 1 H, CH), 6.94 (s, a, 1 H, CH), 6.80 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, CH), 4.93 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, CH_2), 4.82 (d, $J = 7.4$ Hz, 1 H, CH_2), 3.79 (s, 3 H, Me), -15.65 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.1.5. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con *N*-metiloxazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de triflato de *N*-metiloxazolio (70 mg, 0.313 mmol) en 20 ml de THF se añadió $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (200 mg, 0.313 mmol). Posteriormente, se adicionó bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (0.6 ml, 0.5 M en tolueno, 0.300 mmol) y esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. El color cambió de naranja a granate oscuro. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 80 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en diclorometano, la muestra se soportó sobre gel de sílice y se cromatografió en una columna de gel de sílice (20 x 3 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción, de color naranja, correspondiente a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Con hexano/diclorometano (4:1) se eluyó una segunda fracción, de color

nararanja, que correspondió al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{Meoxa})(\text{CO})_{11}]$ (**6**) (81 mg, 38 %).

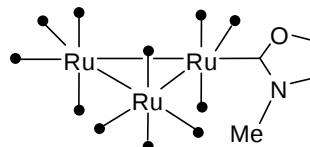
Datos de 6:

Análisis elemental: $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{NO}_{12}\text{Ru}_3$ (694.41)

Calculado: C 25.94, H 0.73, N 2.02

Encontrado: C 25.89, H 0.68, N 1.97

(FAB+)-MS: $m/z = 696 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2094 (d), 2039 (f), 2025 (f), 2006 (f), 1976 (h).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.80 (d, $J = 0.7$ Hz, 1 H, CH), 7.06 (d, $J = 0.7$ Hz, 1 H, CH), 3.88 (s, 3 H, Me).

3.3.1.6. Reacción de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,4-dimetilpirid-2-ilideno

Sobre una suspensión de triflato de 1,4-dimetilpiridinio (27 mg, 0.095 mmol) en 20 ml de THF se añadió $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (60 mg, 0.094 mmol). Posteriormente, se adicionó bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (190 μL , 0.5 M en tolueno, 0.095 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 6 h. El color cambió de naranja a granate oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se trató con 4 ml de diclorometano, quedando un aceite rojo y una disolución granate. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con diclorometano/éter dietílico (1:1.5). De las bandas resultantes se extrajo la segunda, de color naranja-rojizo, que correspondió al compuesto $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-Dmpy})(\text{CO})_9]$ (**7**) (6 mg, 9 %). El residuo aceitoso rojo se lavó con hexano varias veces para eliminar trazas de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. El sólido formado resultó ser una mezcla de dos compuestos, que fue separada por cristalización (difusión líquido-líquido, diclorometano-hexano). Se obtuvieron dos tipos de cristales (granates y naranjas) que se separaron manualmente. Los cristales granates correspondieron al compuesto $[\text{DmpyH}_2]_2[\text{Ru}_6(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**8**) (30

mg, 47 %) y los cristales naranjas condujeron al compuesto $[\text{DmpyH}_2]_2[\text{Ru}_5(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_{11}]$ (**9**) (7 mg, 13 %).

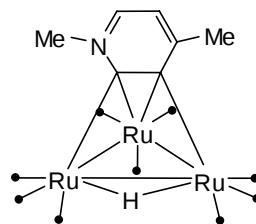
Datos de 7:

Análisis elemental: $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_9\text{Ru}_3$ (662.45)

Calculado: C 29.01, H 1.37, N 2.11

Encontrado: C 28.96, H 1.33, N 2.06

(ESI⁺)-MS: $m/z = 664 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2077 (m), 2048 (f), 2027 (f), 2013 (mf), 1986 (m, h), 1945 (d, h).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.95 (d, $J = 5.9$ Hz, 1 H, CH), 6.84 (d, $J = 5.9$ Hz, 1 H, CH), 4.05 (s, 3 H, Me), 2.54 (s, 3 H, Me), -17.76 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

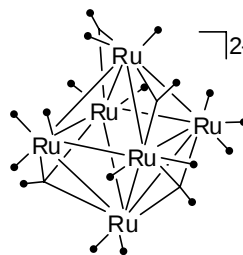
Datos de 8:

Análisis elemental: $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Ru}_6$ (1326.92)

Calculado: C 28.96, H 1.52, N 2.11

Encontrado: C 28.91, H 1.49, N 2.06

(ESI⁻)-MS: $m/z = 1112 [\text{M}^{2-} + \text{H}^+]$



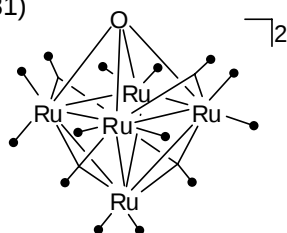
IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2044 (d), 1998 (f), 1981 (mf), 1926 (d), 1760 (d, a).

^1H -RMN (CDCl_3): 8.91 (d, $J = 4.6$ Hz, 2 H, CH), 8.05 (d, $J = 4.6$ Hz, 2 H, CH), 4.53 (s, 3 H, Me), 2.71 (s, 3 H, Me).

Datos de **9**:**Análisis elemental:** C₂₈H₂₀N₂O₁₅Ru₅ (1129.81)

Calculado: C 29.77, H 1.78, N 2.48

Encontrado: C 29.72, H 1.74, N 2.43

(ESI+)-MS: $m/z = 109 [M^+]$ **(ESI-)-MS:** $m/z = 915 [M^{-2} + H^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2033 (d), 1976 (mf), 1941 (d), 1925 (m), 1770 (d).

^1H -RMN (CDCl_3): 8.91 (d, $J = 4.5$ Hz, 2 H, CH), 8.05 (d, $J = 4.5$ Hz, 2 H, CH), 4.53 (s, 3 H, Me), 2.71 (s, 3 H, Me).

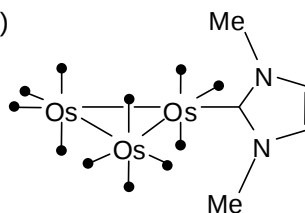
3.3.1.7. Reacción de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de ioduro de 1,3-dimetilimidazolio (58 mg, 0.258 mmol) en 50 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (29 mg, 0.258 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (200 mg, 0.258 mmol) y se agitó durante 4 h. El crudo permaneció de color amarillo. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en una columna de gel de sílice (20 x 3 cm). Con hexano/diclorometano (3:1) se eluyó una primera fracción, de color amarillo claro, correspondiente a $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, y una segunda fracción, de color amarillo oscuro, correspondiente al complejo $[\text{Os}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**10**) (190 mg, 78 %).

Datos de **10**:**Análisis elemental:** C₁₆H₈N₂O₁₁Os₃ (974.94)

Calculado: C 19.59, H 0.82, N 2.85

Encontrado: C 19.54, H 0.77, N 2.80

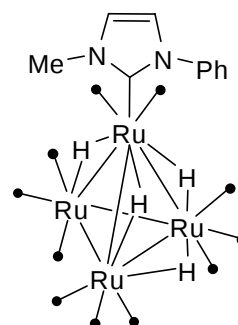
(ESI⁺)-MS: *m/z* = 976 [M⁺]**IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂):** 2102 (m), 2068 (f), 2048 (f), 2011 (mf), 1979 (d), 1941 (d).**¹H-RMN (CDCl₃):** 7.00 (s, 1 H, CH), 3.96 (s, 3 H, Me).**3.3.2. Reacciones de [Ru₄(μ -H)₄(CO)₁₂] con carbenos *N*-heterocíclicos****3.3.2.1. Reacción de [Ru₄(μ -H)₄(CO)₁₂] con 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno**

Sobre una suspensión de cloruro de 1-fenil-3-metilimidazolio (14 mg, 0.067 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butoxido de potasio (9 mg, 0.067 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó [Ru₄(μ -H)₄(CO)₁₂] (50 mg, 0.067 mmol) y se agitó durante 2 h. El color cambió de amarillo a naranja. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con hexano/diclorometano (1:1). De las bandas resultantes se extrajo la primera, de color naranja, correspondiente al compuesto [Ru₄(μ -H)₄(PhMelm)(CO)₁₁] (**11**) (32 mg, 52 %).

Datos de **11**:**Análisis elemental:** $C_{21}H_{14}N_2O_{11}Ru_4$ (874.72)

Calculado: C 28.84, H 1.61, N 3.20

Encontrado: C 28.79, H 1.56, N 3.15

(ESI+)-MS: $m/z = 876 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2082 (d), 2050 (mf), 2025 (f), 2000 (m), 1982 (h), 1949 (h).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.54 (m, 3 H, CH), 7.38 (m, 2 H, CH), 7.10 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 7.07 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 3.90 (s, 3 H, Me), -17.99 (s, a, 4 H, $\mu\text{-H}$).

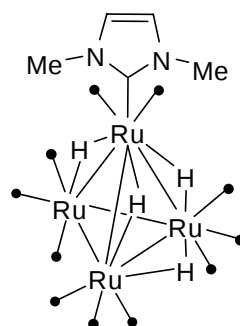
3.3.2.2. Reacción de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de ioduro de 1,3-dimetilimidazolio (16 mg, 0.067 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (9 mg, 0.067 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ (50 mg, 0.067 mmol) y se agitó durante 2 h. El color cambió de amarillo a naranja. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con hexano/diclorometano (1:1). De las bandas resultantes de la cromatografía se extrajo la primera, de color naranja, correspondiente al compuesto $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**12**) (17 mg, 30 %).

Datos de **12**:**Análisis elemental:** C₁₆H₁₂N₂O₁₁Ru₄ (812.55)

Calculado: C 23.53, H 1.48, N 3.43

Encontrado: C 23.48, H 1.43, N 3.38

(ESI⁺)-MS: $m/z = 814 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2082 (d), 2049 (mf), 2025 (f), 1999 (m), 1984 (h), 1957 (h).

¹H-RMN (CDCl₃): 6.97 (s, 1 H, CH), 3.80 (s, 3 H, Me), -17.88 (s, a, 2 H, $\mu\text{-H}$).

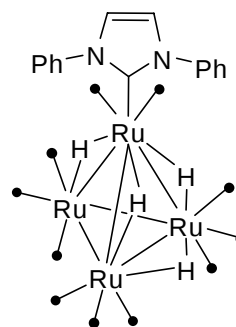
3.3.2.3. Reacción de [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(CO)₁₂] con 1,3-difenilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de cloruro de 1,3-difenilimidazolio (18 mg, 0.067 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (9 mg, 0.067 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(CO)₁₂] (50 mg, 0.067 mmol) y se agitó durante 2 h. El color cambió de amarillo a naranja. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con hexano/diclorometano (1:2). De las bandas resultantes se extrajo la primera, de color naranja, correspondiente al compuesto [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(Ph₂Im)(CO)₁₁] (**13**) (21 mg, 32 %).

Datos de **13**:**Análisis elemental:** C₂₆H₁₆N₂O₁₁Ru₄ (936.69)

Calculado: C 33.34, H 1.72, N 2.99

Encontrado: C 33.29, H 1.67, N 2.94

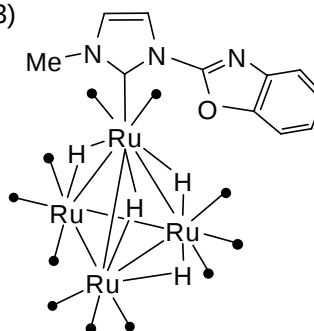
(ESI+)-MS: $m/z = 938 [M^+]$ **IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂):** 2081 (d), 2050 (mf), 2024 (f), 1999 (m), 1980 (h), 1948 (h).**¹H-RMN (CDCl₃):** 7.59 (m, 3 H, CH), 7.49 (m, 2 H, CH), 7.18 (s, 1 H, CH), -18.10 (s, a, 2 H, $\mu\text{-H}$).**3.3.2.4. Reacción de [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(CO)₁₂] con 1-(benzoxazol-2-il)-3-metilimidazol-2-ilideno**

Sobre una suspensión de cloruro de 1-(benzoxazol-2-il)-3-metilimidazolio (17 mg, 0.067 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (9 mg, 0.067 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente se adicionó [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(CO)₁₂] (50 mg, 0.067 mmol) y se agitó durante 4 h. El color cambió de amarillo a naranja oscuro. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 40 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con hexano/diclorometano (1:1). De las bandas resultantes se extrajo la primera, de color naranja, correspondiente al compuesto [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(BzxaMeIm)(CO)₁₁] (**14**) (11 mg, 18 %).

Datos de 14:**Análisis elemental:** C₂₂H₁₃N₃O₁₂Ru₄ (915.63)

Calculado: C 28.86, H 1.43, N 4.59

Encontrado: C 28.80, H 1.38, N 4.54

(FAB+)-MS: $m/z = 917 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2080 (d), 2051 (mf), 2027 (f), 2002 (m), 1984 (h), 1950 (h).

¹H-RMN (CDCl₃): 7.39 (s, a, 1 H, CH), 7.14 (m, 3 H, CH), 6.92 (s, a, 1 H, CH), 6.84 (s, a, 1 H, CH), 3.70 (s, 3 H, Me), -17.96 (s, a, 4 H, μ -H).

3.3.3. Otras reacciones de clusters de rutenio y osmio con carbenos *N*-heterocíclicos

3.3.3.1. Reacción de [Ru₆(μ_6 -C)(μ -CO)₂(CO)₁₅] con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de yoduro de 1,3-dimetilimidazolio (9 mg, 0.036 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (6 mg, 0.036 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó [Ru₆(μ_6 -C)(μ -CO)₂(CO)₁₅] (40 mg, 0.036 mmol) y se agitó durante 1 h. El color permaneció rojo-granate. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 30 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con THF/diclorometano/hexano (1:1:2). De las bandas resultantes se extrajo la primera, de color naranja, correspondiente al

compuesto $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_{15}]$ (**15**) (18 mg, 39 %). Las demás bandas no se pudieron caracterizar.

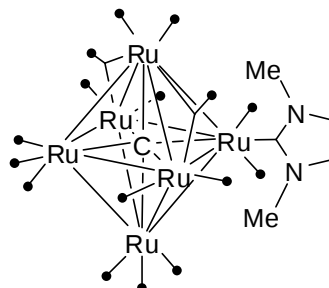
Datos de **15**:

Análisis elemental: $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Ru}_6$ (1162.72)

Calculado: C 22.73, H 0.69, N 2.41

Encontrado: C 22.68, H 0.65, N 2.36

(ESI⁺)-MS: $m/z = 1164 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2081 (d), 2052 (m), 2040 (m), 2025 (mf), 1973 (d, a), 1829 (d), 1733 (d).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.08 (s, 1 H, CH), 3.56 (s, 3 H, Me).

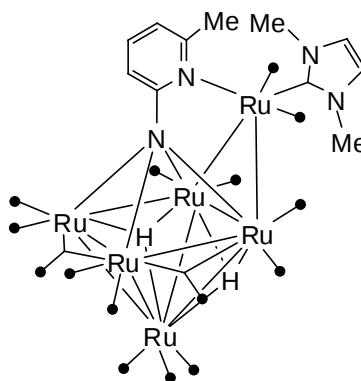
3.3.3.2. Reacción de $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\kappa^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de yoduro de 1,3-dimetilimidazolio (11 mg, 0.048 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butoxido de potasio (9 mg, 0.048 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\kappa^2\text{-ampy})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (40 mg, 0.048 mmol) y se agitó durante 1 h. El color rojo-granate no cambió. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 25 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con diclorometano/hexano/éter dietílico (2:2:1). De las bandas resultantes se extrajo la quinta, de color verde, correspondiente al compuesto $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\mu_5\text{-}\kappa^2\text{-ampy})(\text{Me}_2\text{Im})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{13}]$ (**16**) (6 mg, 14 %). Las demás bandas no se pudieron caracterizar.

Datos de 16:**Análisis elemental:** C₂₆H₁₆N₄O₁₅Ru₆ (1230.84)

Calculado: C 25.37, H 1.31, N 4.55

Encontrado: C 25.32, H 1.26, N 4.50

(ESI⁺)-MS: $m/z = 1232 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2069 (m), 2054 (d), 2032 (mf), 2017 (f, h), 1987 (md, a), 1967 (d, a), 1941 (d, a), 1847 (d, a), 1815 (d, a).

¹H-RMN (CDCl_3): 7.58 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, CH), 7.38 (d, $J = 2.0$ Hz, 1 H, CH), 7.33 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H, CH), 6.71 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, CH), 5.78 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, CH), 4.22 (s, 3 H, Me), 2.99 (s, 3 H, Me), 2.89 (s, 3 H, Me), -11.46 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$), -13.60 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.3.3. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de yoduro de 1,3-dimetilimidazolio (14 mg, 0.071 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (8 mg, 0.071 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (50 mg, 0.071 mmol) y se agitó durante 2 h. El color cambió de morado a amarillo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo sólido se trató con 25 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del

filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con acetona/hexano/diclorometano (1:2:2). De las bandas resultantes, se extrajo la primera, de color amarillo, que corresponde al compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_9]$ (**17**) (8 mg, 14 %), y la tercera, de color morado-rojo, que corresponde al compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_9]$ (**18**) (12 mg, 22 %).

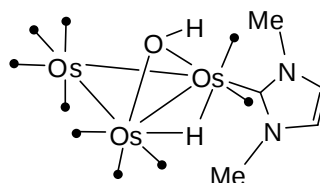
Datos de **17**:

Análisis elemental: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Os}_3$ (936.93)

Calculado: C 17.95, H 1.08, N 2.99

Encontrado: C 17.90, H 1.03, N 2.94

(ESI+)-MS: $m/z = 938 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2087 (m), 2046 (f), 2001 (mf), 1991 (h), 1957 (h), 1923 (d).

IR, $\nu(\text{OH})$ (nujol): 3599 (m, a).

^1H -RMN (CDCl_3): 6.98 (s, 2 H, CH), 3.90 (s, 6 H, Me), -12.22 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

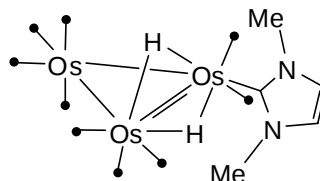
Datos de **18**:

Análisis elemental: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Os}_3$ (920.93)

Calculado: C 18.26, H 1.09, N 3.04

Encontrado: C 18.21, H 1.04, N 2.99

(ESI+)-MS: $m/z = 922 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2088 (m), 2046 (f), 2003 (mf), 1996 (h), 1982 (h), 1933 (d).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.06 (s, 1 H, CH), 3.68 (s, 3 H, Me), -11.16 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.3.4. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1,3-difenilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de yoduro de 1,3-difenilimidazolio (13 mg, 0.062 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (7 mg, 0.062 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (40 mg, 0.062 mmol) y se agitó durante 2 h. El color cambió de morado a amarillo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 25 ml de diclorometano y se filtró. El disolvente del filtrado se evaporó y el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con acetona/hexano/diclorometano (1:2:2). De las bandas resultantes, se extrajo la tercera, de color morado-rojo, que correspondió al compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{Ph}_2\text{Im})(\text{CO})_9]$ (**19**) (10 mg, 19 %).

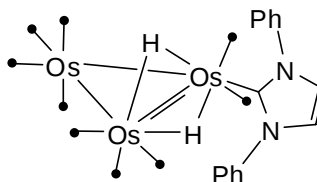
Datos de **19**:

Análisis elemental: $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{Os}_3$ (1045.07)

Calculado: C 27.58, H 1.35, N 2.68

Encontrado: C 27.53, H 1.30, N 2.63

(ESI⁺)-MS: $m/z = 1046 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2085 (m), 2044 (f), 2000 (mf), 1991 (h), 1957 (h), 1927 (d).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.46 (m, 4 H, CH), 7.32 (m, 1 H, CH), 7.22 (s, 1 H, CH), -11.10 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.3.5. Reacción de $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ con 1-fenil-3-metilimidazol-2-ilideno

Sobre una suspensión de ioduro de 1-fenil-3-metilimidazolio (10 mg, 0.062 mmol) en 10 ml de THF se añadió *tert*-butóxido de potasio (7 mg, 0.062 mmol), agitándose la mezcla a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se adicionó $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ (40 mg, 0.062 mmol) y se agitó durante 2 h. El color cambia de morado a amarillo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se trató con 25 ml de diclorometano y se filtró. Tras evaporar nuevamente el disolvente del filtrado, el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con acetona/hexano/diclorometano (1:2:2). De las bandas resultantes, se extrajo la tercera, de color morado-rojo, que correspondió al compuesto $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{PhMelm})(\text{CO})_9]$ (**20**) (9 mg, 20 %).

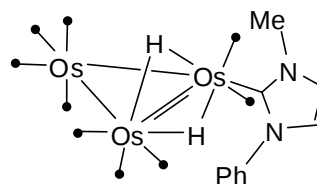
Datos de **20**:

Análisis elemental: $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9\text{Os}_3$ (983.93)

Calculado: C 23.22, H 1.23, N 2.85

Encontrado: C 23.17, H 1.18, N 2.80

(ESI⁺)-MS: $m/z = 985 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2085 (m), 2049 (f), 2000 (mf), 1995 (h), 1954 (h), 1929 (d).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.47 (m, 4 H, CH), 7.31 (m, 1 H, CH), 7.19 (s, a, 1 H, CH), 7.22 (s, a, 1 H, CH), 3.81 (s, 3 H, Me), -11.15 (s, a, 2 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.4. Termólisis de $[M_3(CNH)(CO)_{11}]$ ($M = Ru, Os$) y $[Ru_4(\mu-H)_4(CNH)(CO)_{11}]$

3.3.4.1. Termólisis de $[Ru_3(Me_2Im)(CO)_{11}]$

Una disolución de $[Ru_3(Me_2Im)(CO)_{11}]$ **1** (500 mg, 0.706 mmol) en 60 ml de THF se calentó a la temperatura de reflujo durante 3 h. El color cambió de naranja a granate. El disolvente se evaporó a sequedad y el residuo resultante se redisolvió en 10 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en una columna de gel de sílice (25 x 3 cm). La primera fracción se eluyó con una mezcla de hexano/diclorometano (5:1), resultando ser el complejo **1** (muy minoritario). La segunda fracción, de color naranja intenso, se eluyó con la misma mezcla y correspondió al complejo $[Ru_3(\mu-H)_2(\mu_3-MeCHIm)(CO)_9]$ (**21**) (290 mg, 58 %). Posteriormente, con una mezcla hexano/diclorometano (2:1), se eluyeron dos fracciones de color granate, correspondientes a los complejos $[Ru_5(Me_2Im)(\mu_4-CO)(CO)_{14}]$ (**22**) (31 mg, 7 %) y $[Ru_5(Me_2Im)_2(\mu_4-CO)(CO)_{13}]$ (**23**) (42 mg, 9 %).

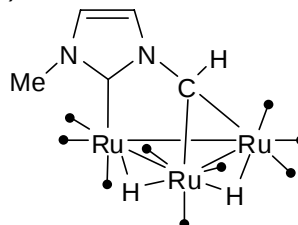
Datos de **21**:

Análisis elemental: $C_{14}H_8N_2O_9Ru_3$ (651.43)

Calculado: C 25.81, H 1.24, N 4.30

Encontrado: C 25.76, H 1.19, N 4.25

(FAB+)-MS: $m/z = 653 [M^+]$



IR, $\nu(CO)$ (CH_2Cl_2): 2093 (m), 2063 (f), 2038 (mf), 2010 (m), 1998 (m), 1984 (m), 1965 (d,a).

1H -RMN ($CDCl_3$): 6.88 (s, 1 H, CH), 6.86 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H, CH), 6.41 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H, CH), 3.55 (s, 3 H, Me), -12.64 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H, $\mu-H$), -16.63 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H, $\mu-H$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN (CD}_2\text{Cl}_2\text{):}$ 170.3 (NCN), 119.9 (CH), 119.6 (CH), 104.7 (CH), 37.9 (Me).

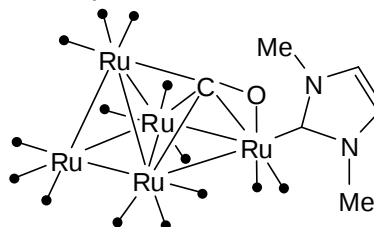
Datos de 22:

Análisis elemental: $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{15}\text{Ru}_5$ (1021.63)

Calculado: C 23.51, H 0.79, N 2.74

Encontrado: C 23.46, H 0.74, N 2.69

(FAB+)-MS: $m/z = 1023 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2080 (m), 2038 (mf), 2024 (mf), 2010 (m), 1990 (d), 1558 (m).

$^1\text{H}\text{-RMN (CDCl}_3\text{):}$ 7.10 (s, a, 2 H, CH), 4.13 (s, 3 H, Me), 3.93 (s, 3 H, Me).

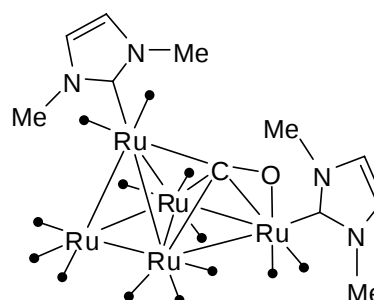
Datos de 23:

Análisis elemental: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Ru}_5$ (1089.75)

Calculado: C 26.45, H 1.48, N 5.14

Encontrado: C 26.40, H 1.43, N 5.09

(FAB+)-MS: $m/z = 1091 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2061 (m), 2024 (mf), 2005 (mf), 1990 (d), 1558 (m).

$^1\text{H}\text{-RMN (CDCl}_3\text{):}$ 6.99 (m, 4 H, 4 CH), 3.89 (s, 3 H, Me), 3.85 (s, 3 H, Me), 3.51 (s, 6 H, Me).

3.3.4.2. Reacción del complejo 21 con monóxido de carbono

Una disolución de **21** (50 mg, 0.081 mmol) en 15 ml de THF a temperatura ambiente se agitó durante 30 min bajo atmósfera de monóxido de carbono (1 atm). Posteriormente, esta disolución se llevó a sequedad y el residuo se lavó con hexano (2 x 10 ml). El sólido naranja aislado correspondió al compuesto $[\text{Ru}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**1**) (52 mg, 91 %).

3.3.4.3. Termólisis de $[\text{Ru}_3(\text{Meoxa})(\text{CO})_{11}]$

Una disolución de $[\text{Ru}_3(\text{Meoxa})(\text{CO})_{11}]$ **6** (20 mg, 0.031 mmol) en 10 ml de THF se calentó a la temperatura de reflujo durante 2 h. El color cambió de naranja a granate. El disolvente se evaporó a sequedad y el residuo resultante se redisolvió en 10 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en una columna de gel de sílice (25 x 3 cm). Con hexano/diclorometano (3:1), se eluyó un poco de **6** y una segunda fracción, de color naranja, que correspondió al complejo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CHoxa})(\text{CO})_9]$ (**24**) (8 mg, 44 %).

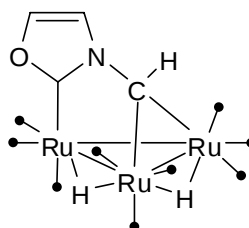
Datos de 24:

Análisis elemental: $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{NO}_{10}\text{Ru}_3$ (638.39)

Calculado: C 24.46, H 0.79, N 2.19

Encontrado: C 24.41, H 0.74, N 2.14

(FAB+)-MS: $m/z = 640 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2098 (d), 2069 (f), 2044 (mf), 2026 (m), 2019 (m), 1997 (h), 1974 (h).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.39 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H, CH), 7.03 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H, CH), 6.52 (s, 1 H, CH), -12.56 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$), -16.67 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.4.4. Termólisis de $[\text{Os}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$

Una disolución de $[\text{Os}_3(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**10**) (20 mg, 0.02 mmol) en 15 ml de tolueno se calentó a la temperatura de reflujo durante 3 h. El color amarillo no cambió. Al enfriar el crudo de reacción precipitó un sólido amarillo lima (minoritario) correspondiente al compuesto de partida. El sobrenadante se decantó y luego se evaporó hasta sequedad. El residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo varias veces con acetona/hexano/diclorometano (1:2:2). De las bandas resultantes, se lograron separar dos. La primera, amarilla, correspondió al complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\mu_2\text{-MeCH}_2\text{Im})(\text{CO})_{10}]$ (**25**) (6 mg, 31 %). La segunda, amarilla, correspondió al complejo $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9]$ (**26**) (12 mg, 57 %).

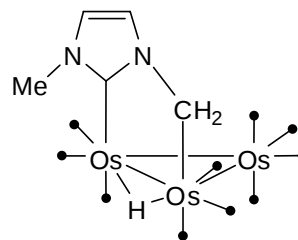
Datos de **25**:

Análisis elemental: $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Os}_3$ (946.92)

Calculado: C 19.03, H 0.85, N 2.96

Encontrado: C 18.98, H 0.80, N 2.91

(FAB⁺)-MS: $m/z = 948 [\text{M}^+]$



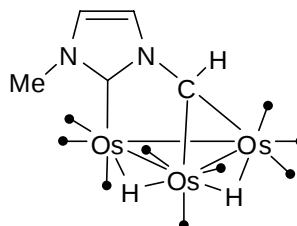
IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2102 (d), 2048 (f), 2021 (h), 2011 (mf), 1978 (d), 1966 (d), 1942 (d, a).

^1H -RMN (CDCl_3): 6.80 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 6.77 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 4.21 (d, $J = 13.5$ Hz, 1 H, CH), 3.76 (s, 3 H, Me), 3.47 (d, $J = 13.5$ Hz, 1 H, CH), -16.13 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

Datos de 26:**Análisis elemental:** C₁₄H₈N₂O₉Os₃ (918.91)

Calculado: C 18.30, H 0.88, N 3.05

Encontrado: C 18.25, H 0.83, N 3.01

(FAB+)-MS: $m/z = 920 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2096 (d), 2065 (mf), 2054 (f), 1984 (h), 2045 (mf), 2038 (mf), 2010 (f, a), 1998 (f, a), 1977 (m, a), 1957 (h).

¹H-RMN (CDCl₃): 6.90 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, CH), 6.74 (s, 1 H, CH), 6.35 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, CH), 3.59 (s, 3 H, Me), -14.35 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$), -16.81 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$).

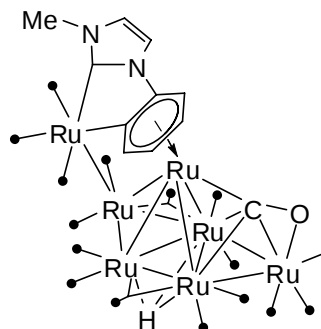
3.3.4.5. Termólisis de [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(PhMelm)(CO)₁₁]

Una disolución de [Ru₄($\mu\text{-H}$)₄(PhMelm)(CO)₁₁] (**11**) (10 mg, 0.012 mmol) en 10 ml de tolueno se calentó a la temperatura de reflujo durante 2 h. El color cambió de naranja a granate. El disolvente se evaporó a sequedad y el residuo resultante se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con diclorometano/éter dietílico (2:1). De las bandas resultantes, se extrajo la primera, de color morado-granate, correspondiente al complejo [Ru₇($\mu_3\text{-H}$){ $\mu_2\text{-(}\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{)Melm}$ }($\mu_4\text{-CO}$)($\mu\text{-CO}$)₂(CO)₁₄] (**27**) (4 mg, 43 %).

Datos de 27:**Análisis elemental:** $C_{27}H_{10}N_2O_{17}Ru_7$ (1341.86)

Calculado: C 24.17, H 0.75, N 2.09

Encontrado: C 24.12, H 0.70, N 2.04

(ESI+)-MS: $m/z = 1343 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2091 (d), 2074 (mf), 2023 (mf), 1998 (m), 1962 (d), 1938 (d), 1814(d), 1560 (m).

^1H -RMN (CDCl_3): 6.96 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H, CH), 6.75 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H, CH), 5.91 (d, $J = 5.3$ Hz, 1 H, CH), 5.60 (d, $J = 5.3$ Hz, 1 H, CH), 5.47 (t, $J = 5.3$ Hz, 1 H, CH), 4.98 (t, $J = 5.3$ Hz, 1 H, CH), 3.88 (s, 3 H, Me), -18.56 (s, 1H, $\mu\text{-H}$).

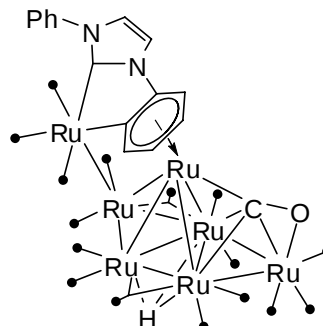
3.3.4.6. Termólisis de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{Ph}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$

Una disolución de $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{Ph}_2\text{Im})(\text{CO})_{11}]$ (**13**) (10 mg, 0.012 mmol) en 10 ml de tolueno se calentó a la temperatura de reflujo durante 2 h. El color cambió de naranja a granate. El disolvente se evaporó a sequedad y el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con diclorometano/éter dietílico (2:1). De las bandas resultantes, se extrajo la primera, de color morado-granate, correspondiente al complejo $[\text{Ru}_7(\mu_3\text{-H})\{\mu_2\text{-(}\eta^6\text{-}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{)PhIm}\}(\mu_4\text{-CO})(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{14}]$ (**28**) (4 mg, 42 %).

Datos de 28:**Análisis elemental:** C₃₂H₁₂N₂O₁₇Ru₇ (1403.93)

Calculado: C 27.38, H 0.86, N 2.00

Encontrado: C 27.33, H 0.81, N 1.95

(ESI+)-MS: $m/z = 1405 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2091 (d), 2074 (mf), 2023 (mf), 1997 (m), 1964 (d), 1943 (d), 1815(d), 1560 (m).

¹H-RMN (CDCl₃): 7.60 (m, 3 H, CH), 7.37 (m, 2 H, CH), 7.10 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H, CH), 6.97 (d, $J = 2.2$ Hz, 1 H, CH), 5.88 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H, CH), 5.66 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H, CH), 5.50 (t, $J = 5.2$ Hz, 1 H, CH), 5.01 (t, $J = 5.2$ Hz, 1 H, CH), -18.60 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.5. Reactividad de [Ru₃($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-MeCHIm}$)(CO)₉] (21)**3.3.5.1. Reacción del complejo 21 con trifenilfosfina**

A una disolución de **21** (40 mg, 0.061 mmol) en 15 ml de THF se añadió trifenilfosfina (53.1 mg, 0.201 mmol), y se dejó a temperatura ambiente durante 35 min. El color cambió de naranja a rojo. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo resultante se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel), eluyendo con una mezcla diclorometano/hexano (1:2). De las bandas resultantes, se extrajo la tercera, de color amarillo, correspondiente a una mezcla 1:1 (¹H RMN) de dos isómeros de fórmula [Ru₃($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-$

MeCHIm)(PPh₃)(CO)₈] (**29** y **30**) (18 mg, 17 %). Una disolución concentrada en diclorometano de esta mezcla de isómeros, se dejó evaporar lentamente, precipitando de esta forma algunos cristales del complejo **29**. Un análisis por RMN de ¹H y ³¹P de los mismos permitió identificar las señales correspondientes a cada complejo.

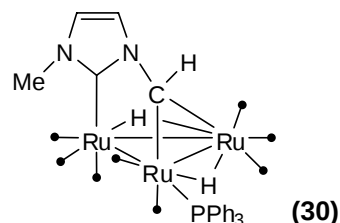
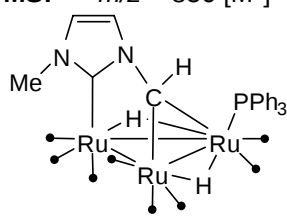
Datos de **29** y **30**:

Análisis elemental: C₃₁H₂₃N₂O₈PRu₃ (885.69)

Calculado: C 43.56, H 2.71, N 3.28

Encontrado: C 43.51, H 2.66, N 3.23

(FAB+)-MS: $m/z = 856 [M^+]$



IR, ν(CO) (CH₂Cl₂) (29** y **30**):** 2077 (m), 2045 (mf), 2024 (mf), 1994 (f), 1829 (d).

¹H-RMN (CDCl₃) (29**):** 7.37 (m, 15 H, CH), 6.57 (s, 1 H, CH), 5.92 (s, a, 2 H, CH), 3.26 (s, 3 H, Me), -11.91 (dd, $J_{H-H} = 3$ Hz, $J_{H-P} = 30$ Hz, 1 H, μ-H), -16.79 (dd, $J_{H-H} = 3$ Hz, $J_{H-P} = 12$ Hz, 1 H, μ-H).

³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃) (29**):** 45.42 (s).

¹H-RMN (CDCl₃) (30**):** 7.40 (m, 15 H, CH), 6.95 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 6.89 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 6.40 (s, 1 H, CH), 3.54 (s, 3 H, Me), -11.78 (dd, $J_{H-H} = 6$ Hz, $J_{H-P} = 12$ Hz, 1 H, μ-H), -16.09 (d, $J_{H-H} = 6$ Hz, 1 H, μ-H).

³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃) (30**):** 29.41 (s).

3.3.5.2. Reacción del complejo 21 con ácido tetrafluorobórico

A una disolución de **21** (40 mg, 0.061 mmol) en 10 ml de diclorometano se añadió HBF_4 (disolución al 54 % en éter dietílico, 6 μL , 0.072 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. El color cambió de naranja a amarillo pálido. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. La adición de 10 ml de hexano indujo la precipitación de un sólido amarillo. El sobrenadante se decantó, se lavó con éter dietílico (3 x 5 ml), se secó a vacío y se identificó como $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-MeCHIm})(\text{CO})_9][\text{BF}_4]$ (**31**) (20 mg, 45 %).

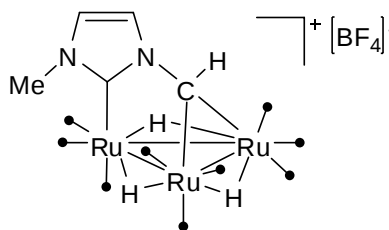
Datos de 31:

Análisis elemental: $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (739.24)

Calculado: C 22.75, H 1.23, N 3.79

Encontrado: C 22.70, H 1.17, N 3.74

(FAB+)-MS: $m/z = 653 [\text{M}^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2168 (d), 2138 (m), 2114 (m), 2101 (mf), 2083 (m), 2051 (f).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.13 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 7.08 (s, 1 H, CH), 6.76 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 3.69 (s, 3 H, Me), -12.00 (s, a, 1 H, $\mu\text{-H}$), -18.87 (d, $J = 1.9$ Hz, 2 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.5.3. Reacción del complejo 21 con hidruro de trifenilestaño

A una disolución de **21** (50 mg, 0.082 mmol) en 20 ml de 1,2-dce se añadió HSnPh_3 (84 mg, 0.239 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 20 min. El color cambió de naranja a rojo brillante. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en una columna de gel de sílice (25 x 3 cm). Las

dos primeras fracciones se eluyeron con hexano y correspondieron a $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y a **21**, respectivamente. Con hexano/diclorometano/éter dietílico (7:1:1) se eluyó una tercera fracción, de color amarillo, que correspondió al compuesto $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3\text{Sn}_2$ (**33**) (12 mg, 12 %), una cuarta fracción, de color amarillo, correspondiente al complejo $\text{C}_{67}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3\text{Sn}_3$ (**34**) (10 mg, 8 %) y una quinta fracción, de color rojo, correspondiente al complejo $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{Me}_2\text{Im})(\text{SnPh}_3)_2(\text{CO})_9]$ (**32**) (30 mg, 29 %).

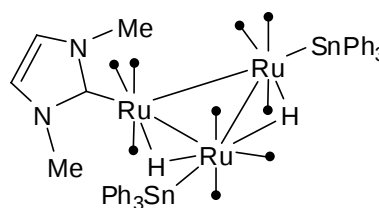
Datos de **32**:

Análisis elemental: $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3\text{Sn}_2$ (1353.49)

Calculado: C 44.37, H 2.98, N 2.07

Encontrado: C 44.35, H 2.97, N 2.06

(FAB+)-MS: $m/z = 1325 [(\text{M} - \text{CO})^+]$



IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2062 (m), 2027 (mf), 1992 (m), 1984 (m).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.69 (m, 5 H, CH), 7.31 (m, 25 H, CH), 6.80 (s, 2 H, CH), 3.51 (s, 6 H, Me), -15.31 (s, sat., $J_{\text{H-Sn}} = 22.2$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 36.5$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$), -17.39 (s, sat., $J_{\text{H-Sn}} = 40.1$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$).

Datos de **33**:

Análisis elemental: $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3\text{Sn}_2$ (1353.49)

Calculado: C 44.43, H 3.11, N 2.16

Encontrado: C 44.41, H 3.10, N 2.14

(FAB+)-MS: $m/z = 1296 [(\text{M} - 2\text{CO})^+]$

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2104 (f), 2050 (f), 2038 (h), 2026 (mf), 1976 (m), 1960 (m).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.73 (m, 6 H, CH), 7.36 (m, 25 H, CH), 6.82 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, CH), 6.60 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, CH), 3.32 (s, 3 H, Me), 3.27 (s, 3 H, Me), -15.79 (d, sat., $J = 2.1$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 35.3$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 25.4$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$), -16.55 (d, sat., $J = 2.1$ Hz, $J_{\text{H-Sn}} = 21.5$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$).

Datos de 34:

Análisis elemental: $\text{C}_{67}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3\text{Sn}_3$ (1676.51)

Calculado: C 48.00, H 3.37, N 1.67

Encontrado: C 47.98, H 3.36, N 1.66

(FAB+)-MS: $m/z = 1678$ [M^+]

IR, $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2103 (d), 2077 (m), 2031 (mf), 2059 (m).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.50 (m, 45 H, CH), 6.76 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 6.58 (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H, CH), 3.51 (s, 3 H, Me), 3.29 (s, 3 H, Me), -13.98 (d, sat. a, $J = 1.5$ Hz, 1 H, $\mu\text{-H}$), -14.83 (m, 2 H, $\mu\text{-H}$).

3.3.5.4. Reacción del complejo 21 con hidruro de tributilestano

A una disolución de **21** (40 mg, 0.062 mmol) en 20 ml de 1,2-dce, se añadió HSnBu_3 (97%, 33 μL , 0.121 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El color cambió de naranja a rojo brillante. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo resultante se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (silica gel), eluyendo con una mezcla diclorometano/hexano (1:3). De las bandas resultantes, se extrajo la primera, de color amarillo, que corresponde al compuesto **21**, y la segunda, de color amarillo, correspondiente a $\text{C}_{49}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3\text{Sn}_3$ (**35**) (25 mg, 60 %).

Datos de **35**:**Análisis elemental:** C₄₉H₉₂N₂O₈Ru₃Sn₃ (1496.60)

Calculado: C 39.32, H 6.20, N 1.87

Encontrado: C 39.31, H 6.21, N 1.88

(FAB⁺)-MS: $m/z = 1439 [(M - Bu)^+]$ **IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂):** 2100 (d), 2060 (m), 2020 (mf), 1940 (m).

¹H-RMN (CDCl₃): 6.90 (s, 2 H, CH), 4.09 (s, 3 H, Me), 4.07 (s, 3 H, Me), 1.31 (m, 54 H), 0.89 (m, 27 H), –13.66 (d, sat., $J_{H-H} = 2.1$ Hz, $J_{H-Sn} = 25.9$ Hz, $J_{H-Sn} = 35.4$ Hz, 1 H, μ -H), –14.41 (d, sat., $J_{H-H} = 2.1$ Hz, $J_{H-Sn} = 32.9$ Hz, 1 H, μ -H), –16.55 (s, sat., $J_{H-Sn} = 34.2$ Hz, 1 H, μ -H).

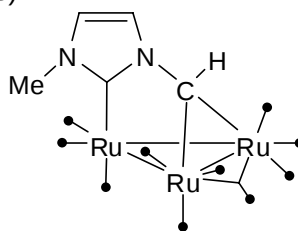
3.3.5.5. Reacción del complejo **21 con dimetilacetilendicarboxilato**

A una disolución de **21** (40 mg, 0.062 mmol) en 10 ml de 1,2-dce, se añadió dmad (17 mg, 0.121 mmol). La disolución se calentó a la temperatura de reflujo durante 2 h. El color cambió de amarillo a rojo brillante. El disolvente se evaporó a vacío, el residuo resultante se redisolvió en 20 ml de diclorometano y la disolución se soportó en gel de sílice. Esta disolución se cromatografió en una columna de gel de sílice (25 x 3 cm). Con hexano se eluyó la primera fracción, correspondiente al compuesto **21**. Con hexano/diclorometano (8:1) se eluyó una segunda fracción, de color rojo, que correspondió al compuesto [Ru₃(μ_3 -MeCHIm)(μ -CO)(CO)₉] (**36**) (13 mg, 27 %). Las fracciones restantes no se pudieron caracterizar.

Datos de **36**:**Análisis elemental:** C₁₅H₆N₂O₁₀Ru₃ (677.43)

Calculado: C 26.59, H 0.89, N 4.14

Encontrado: C 26.54, H 0.84, N 4.09

(FAB+)-MS: *m/z* = 679 [M⁺]

IR, ν(CO) (CH₂Cl₂): 2082 (m), 2043 (mf), 2034 (f), 1996 (f), 2008 (f), 1989 (h), 1854 (m, a).

¹H-RMN (CDCl₃): 7.29 (s, 1 H, CH), 7.21 (d, *J* = 1.5 Hz, 1 H, CH), 6.61 (d, *J* = 1.5 Hz, 1 H, CH), 3.85 (s, 3 H, Me).

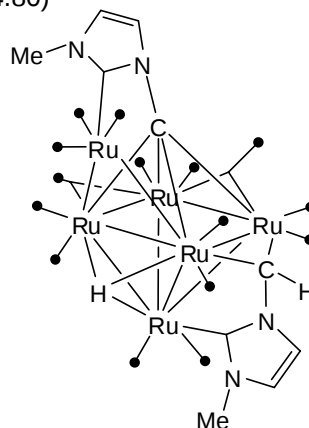
3.3.5.6. Termólisis de [Ru₃(μ-H)₂(μ₃-MeCHIm)(CO)₉] (21**)**

Una disolución de **21** (70 mg, 0.112 mmol) en 15 ml de tolueno se calentó a la temperatura de reflujo durante 4 h. El color cambió de naranja a verde oliva. El disolvente se evaporó y el residuo resultante se redisolvió en 2 ml de diclorometano. Esta disolución se cromatografió en capa fina (sílica gel). Con una mezcla acetona/diclorometano/hexano (1:2:6) se eluyeron seis bandas, la primera, amarilla, condujo al complejo [Ru₅(μ₅-C)(μ-H)(μ-MeIm)(Me₂Im)(CO)₁₃] (**38**) (41 mg, 46 %). La segunda banda, de color naranja, correspondió al compuesto de partida **21**. Las bandas 3-5 (minoritarias) se desvanecieron en la placa, por lo que no pudieron ser caracterizadas. La sexta banda, de color verde, condujo al complejo [Ru₆(μ₃-H)(μ₅-MeCIm)(μ₃-MeCHIm)(μ-CO)₂(CO)₁₃] (**37**) (35 mg, 51 %).

Datos de 37:**Análisis elemental:** C₂₅H₁₂N₄O₁₅Ru₆ (1214.80)

Calculado: C 24.72, H 0.99, N 4.61

Encontrado: C 24.67, H 0.94, N 4.56

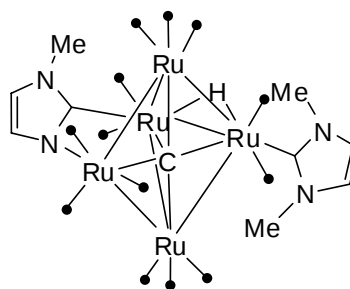
(FAB+)-MS: $m/z = 1216 [M^+]$ **IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂):** 2077 (m), 2045 (mf), 2024 (mf), 1994 (f), 1829 (d).

¹H-RMN (CDCl₃): 10.45 (s, 1 H, CH), 6.91 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, CH), 6.41 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, CH), 6.35 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, CH), 5.89 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, CH), 3.68 (s, 3 H, Me), 3.25 (s, 3 H, Me), -15.43 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

Datos de 38:**Análisis elemental:** C₂₃H₁₄N₄O₁₃Ru₅ (1059.73)

Calculado: C 26.07, H 1.33, N 5.29

Encontrado: C 26.02, H 1.28, N 5.24

(FAB+)-MS: $m/z = 1061 [M^+]$ **IR, $\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂):** 2086 (m), 2063 (f), 2047 (f), 2036 (mf), 2020 (f), 1989 (m), 1930 (d).

^1H -RMN (CDCl_3): 7.09 (m, 2 H, 2 CH), 6.53 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, CH), 6.37 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, CH), 3.81 (s, 3 H, Me), 3.80 (s, 3 H, Me), 3.52 (s, 3 H, Me), -20.31 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$).

4.REFERENCIAS

- [1] Selección de revisiones sobre complejos con ligandos CNH: a) W. A. Herrmann y C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 2162. b) A. Arduengo, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 913. c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï y G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 39. d) D. Enders y H. Gielen, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617–618**, 70.
- [2] Publicaciones sobre aplicaciones catalíticas de complejos que tienen ligandos CNH: a) M. T. Trnka y R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18. b) M. C. Perry y K. Burgess, *Tetrahedron: Asymm.*, 2003, **14**, 951. c) E. Peris y R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2239. d) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang y S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **653**, 69.
- [3] a) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel y S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **107**, 1119. b) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel y S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 1021.
- [4] M. M. Singh y R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **100**, 57.
- [5] K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez y R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4142.
- [6] C. Präsang, B. Donnadieu y G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10182.
- [7] a) O. Schuster y H. Raubenheimer, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7997. b) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez y E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13044.
- [8] E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano y E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13058.
- [9] a) D. Lavorato, J. K. Terlouw, T. K. Dargel, W. Koch, G. A. McGibbon y H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11898. b) D. Lavorato, J. K. Terlouw, T. K. Dargel, W. Koch, G. A. McGibbon y H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* 1998, **179–180**, 7.
- [10] M. Poyatos, A. Maise-François, S. Bellemin-Laponnaz y L. H. Gade, *Organometallics*, 2006, **25**, 2634.

- [11] A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse y P. R. Tooze, *Chem. Commun.*, 2002, 482.
- [12] a) N. Matsumura, J.-I. Kawano, N. Fukunishi y H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3623. b) D. Sellmann, W. Prechtel, F. Knoch y M. Moll, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 538.
- [13] a) W. A. Herrmann, C. Köcher, M. Elison, J. Fischer y G. R. Artus, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 772. b) H. V. R. Dias y W. Jin, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 1365.
- [14] a) I. Nieto, F. Lee-Cervantes y J. Smith, *Chem. Comm.*, 2005, 3811. b) R. E. Cowley, R. P. Bontchev, E. N. Duesler y J. Smith, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9771.
- [15] A. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 1028.
- [16] a) T. Weskamp, V. P. W. Böhm y W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **600**, 12. b) H. M. J. Wang y I. J. B. Lin, *Organometallics*, 1998, **17**, 972.
- [17] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1290.
- [18] S. Díez-González y S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 874.
- [19] a) W. A. Herrmann, G. M. Lobmaier, M. Elison, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **520**, 231. b) W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo y J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **593-594**, 489. c) W. A. Herrmann, F. C. Munck, G. R. J. Artus, O. Runte y R. Anwender, *Organometallics*, 1997, **16**, 682.
- [20] A. J. Arduengo, R. L. Harlow y M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
- [21] a) L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile y H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5407. b) N. M. Scout y S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 1815. c) J. C. Garrison y W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3978. d) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5451. e) C. M. Crudden y D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2247. f) Ref. 2c.

- [22] R. W. Simms, M. J. Drewitt y M. C. Baird, *Organometallics*, 2002, **21**, 2958.
- [23] a) K. Öfele y C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 529. b) K. Öfele y M. Herberhold, *Z. Naturforsch.*, 1973, **28**, 306. c) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann y G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5865.
- [24] a) P. Knochel, M. I. Calaza y E. Hupe, en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2^a ed.; A. de Meijere y F. Diederich, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004, **Vol. 2**, 619. b) E. Negishi, X. Zeng, Z. Tan, M. Qian, Q. Hu y Z. Huang, en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2^a ed.; A. de Meijere y F. Diederich, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004, **Vol. 2**, 815. c) E. Negishi, Z. Tan, M. Qian, Q. Hu, Z. Huang y G. Wang, *Aldrichim. Acta*, 2005, **38**, 71.
- [25] *Metal-Catalyzed Cross-coupling Reactions*, 2^a ed.; A. Meijere y F. Diederich, Eds., Wiley-VCH: Weinheim, 2004, **Vols. 1 y 2**.
- [26] a) F. Bellina, A. Carpita y R. Rossi, *Synthesis*, 2004, 2419. b) N. Miyaura, en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2^a ed.; A. de Meijere y F. Diederich, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004, **Vol. 1**, 41. c) M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2201.
- [27] a) D. A. Nixon y A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4180. b) J. Cioslowski, *J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, 1993, **27**, 309. c) A. J. Arduengo III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Nixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner y R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6641. c) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, D. A. Nixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster y T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6812.
- [28] a) R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scout, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff y S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2485. b) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller y R. H. Crabtree, *Organometallics*, 2003, **22**, 1663.

- [29] C. J. O'Brien, E. A. Kantchev, G. A. Chass, N. Hadei, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, D. H. Setiadi, T.-H. Tang y D.-C. Fang, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 9723.
- [30] C. J. O'Brien, E. A. Kantchev y M. G. Organ, *Aldrichim. Acta*, 2006, **39**, 97.
- [31] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller y R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10473.
- [32] a) R. Corberán, M. Sanaú y E. Peris, *Organometallics*, 2006, **25**, 4002. b) K. Godula, B. Sezen y D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3648. c) R. Corberán, M. Sanaú y E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3974. d) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo y S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3516. e) F. Hanasaka, Y. Tanabe, K. Fujita y R. Yamaguchi, *Organometallics*, 2006, **25**, 826. f) M. Tayebani, S. Gambarotta y G. Yap, *Organometallics*, 1998, **17**, 3639. g) B. L. Lin, C. R. Clough y G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2890. h) O. V. Ozerov, C. Guo, V. A. Papkov y B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4792. i) M. Torrent, D. G. Musaev y K. Morokuma, *Organometallics*, 2000, **19**, 4402. j) W. Weng, C. Guo, C. Moura, L. Yang, B. M. Foxman y O. V. Ozerov, *Organometallics*, 2005, **24**, 3487.
- [33] S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey y J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13702.
- [34] M. Prinz, M. Grosche, E. Herdtweck y W. A. Herrmann, *Organometallics*, 2000, **19**, 1692.
- [35] J. C. Garrison, R. S. Simons, C. A. Tessier y W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **673**, 1.
- [36] V. J. Catalano y A. L. Moore, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6558.
- [37] R. D. Adams y G. Chen, *J. Cluster Sci.*, 1991, **2**, 29.
- [38] R. Ros, A. Tassan, R. Scopelliti, G. Bondietti y R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 583.

- [39] J. A. Cabeza, I. da Silva, I. del Río y M. G. Sánchez-Vega, *Dalton Trans.*, 2006, 3966.
- [40] U. Zoller, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 7413.
- [41] T. J. Seiders, D. W. Ward y R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 3225.
- [42] M. I. Bruce y R. C. Wallis, *J. Chem.*, 1982, **35**, 709.
- [43] M. I. Bruce, G. Shaw y F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2094.
- [44] E. J. Forbes, N. Goodhand, D. L. Jones y T. A. Hamor, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **182**, 143.
- [45] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin y W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 735.
- [46] C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, M. McPartlin y W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 383.
- [47] L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Maccioni, E. Clot, O. Eisenstein y R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16299.
- [48] a) A. Eisenstadt, C. M. Giandomenico, M. F. Frederick y R. M. Laine, *Organometallics*, 1985, **4**, 2033. b) M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. W. Skelton y A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **513**, 201. c) D. S. McGuinness y K. J. Cavell, *Organometallics*, 2000, **19**, 741 y otras ref. allí citadas.
- [49] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller y R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, 2001, 2274.
- [50] a) S.-J. Wang, L. L. Miller, R. A. Jacobson y R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta.*, 1988, **145**, 129. b) G. Bondietti, R. Ros y R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **213**, 301. c) Ref. 38.
- [51] a) Ref. 9. b) M. M. Singh y R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2699. c) W. P. Giering, M. Rosenblum y J. Tancrede, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972,

- 94**, 7170. d) W. Danzer, W. P. Fehlhammer, A. T. Liu, G. Thiel y W. Beck, *Chem. Ber.*, 1982, **115**, 1682.
- [52] R. Cordone y H. Tube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 8101.
- [53] a) A. Eisenstadt, C. M. Giandomenico, M. F. Frederick y R. M. Laine, *Organometallics*, 1985, **4**, 2033. b) M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. W. Skelton y A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **513**, 201.
- [54] J. A. Cabeza, I. del Río, P. García-Álvarez y D. Miguel, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 6020.
- [55] a) Y. Wakatsuki y T. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 2357. b) T. Chihara, K. Sawamura, H. Ikezawa, H. Ogawa e Y. Wakatsuki, *Organometallics*, 1996, **15**, 415.
- [56] a) V. S. Sridevi y W. K. Leong, *Organometallics*, 2006, **25**, 283. b) C. S. Yi, T. N. Zeczycki e I. A. Guzei, *Organometallics*, 2006, **25**, 1047. c) N. Lugan; G. Lavigne, J. M. Soulie, S. Fabre, P. Kalck, J. Y. Saillard y J. F. Halet, *Organometallics*, 1995, **14**, 1712. d) L. V. Rybin, S. V. Osintseva, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky y Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **479**, C25. e) G. Lavigne, N. Lugan, P. Kalck, J. M. Soulié, O. Lerouge, J. Y. Saillard y J. F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10669. f) C. K. Schauer, E. J. Voss, M. Sabat y D. F. Schriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 7662.
- [57] B. Bonelli, S. Brait, S. Deabate, E. Garrone, R. Giordano, E. Sappa y F. Verre, *J. Cluster Sci.*, 2000, **11**, 307.
- [58] a) M. I. Bruce, E. Horn, O. B. Shawkataly, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink y M. L. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **316**, 187. b) R. K. Pomeroy, en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), Pergamon Press: Oxford, 1995, **Vol. 7**, p. 845.
- [59] a) M. G. Ballinas-López, E. V. García-Báez y M. J. Rosales-Hoz, *Polyhedron*, 2003, **22**, 3403. b) S. Aime, M. Botta, R. Gobetto, L. Milone, D. Osella, R. Gellert y E. Rosenberg, *Organometallics*, 1995, **14**, 3693.

- [60] B. F. G. Johnson, J. Lewis, K. Wong y M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **185**, C17.
- [61] a) P. J. Bailey, C. Grainne, S. R. Drake, B. F. G. Johnson, M. Kessler, J. Lewis y M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **383**, 441. b) S.C. Brown, J. Evans y M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 2263.
- [62] S. Hermans y B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.*, 2000, 1955.
- [63] A. Trushar, C. Grainne, S. R. Drake, B. F. G. Johnson, M. Kessler, J. Lewis y M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 669.
- [64] a) I. O. Koshevoy, M. Haukka, T. A. Pakkanen, S. P. Tunik y P. Vainiotalo, *Organometallics*, 2005, **24**, 3516. b) R. D. Adams, B. Captain, W. Fu y M. D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **651**, 124. c) B. F. G. Johnson, T. Khimyak, W. F. Wansel, G. Phillips, S. Hermans y J. R. Adams, *J. Cluster. Sci.*, 2004, **15**, 315. d) S. Hermans, T. Khimyak, N. Feeder, S. J. Teat y B. F. G. Johnson, *Dalton Trans.*, 2003, 672. e) G. Phillips, S. Hermans, J. R. Adams y B. F. G. Johnson, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **352**, 110. f) D. S. Shephard, B. F. G. Johnson, A. Harrison, S. Parsons, S. P. Smidt, L. J. Yellowlees y D. J. Reed, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **563**, 113. g) C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, A. Waller y G. P. A. Yap, *Polyhedron*, 1998, **17**, 2921. h) C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, A. Waller y G. P. A. Yap, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **565**, 105. i) T. Adatia, G. Conole, S. R. Drake, B. F. G. Johnson, M. Kessler, J. Lewis y M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 669. j) K. Lee, H. F. Hsu y J. R. Shapley, *Organometallics*, 1997, **16**, 3876. k) A. J. Blake, P. J. Dyson, S. L. Ingham, B. F. G. Johnson y C. M. Martin, *Transition Met. Chem.*, 1995, **20**, 577. l) S. C. Brown, J. Evans y M. Webster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 2263.
- [65] J. A. Cabeza, I. del Río, P. García-Álvarez, D. Miguel, V. Riera, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5450.
- [66] a) H. D. Kaesz, S. A. R. Knox, J. W. Koepke y R. B. Saillant, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 477. b) J. R. Shapley, J. B. Keister, M. R.

- Churchill y B. G. DeBoer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4145. c) A. G. Deeming y S. Hasso, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **114**, 313. d) R. D. Adams y N. M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2579.
- [67] S. A. R. Knox, J. W. Koepke, M. A. Andrews y H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 3942.
- [68] R. D. Adams y N. M. Golembeski, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1909.
- [69] A. J. Deeming y S. Hasso, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **88**, C21.
- [70] J. A. Cabeza, I. da Silva, I. del Río, L. Martínez-Méndez, D. Miguel y V. Riera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3464.
- [71] C. J. C. Tazelaar, S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen y J. H. Teuben, *Organometallics*, 2004, **23**, 936.
- [72] a) M. P. Cifuentes, T. P. Jeynes, M. G. Humphrey, B. W. Skelton y A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **494**, 267. b) W.-Y. Yeh, Y.-C. Liu, S.-M. Peng y G.-H. Lee, *Organometallics*, 2003, **22**, 2361. c) J. A. Bandy, M. L. H. Green y D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2477. d) J. R. Shapley, M. Tachikawa, M. R. Churchill y R. A. Lashewycz, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **162**, C39. e) R. Zoet, G. van Koten, K. Vrieze, J. Jansen, K. Goubitz y C. H. Stam, *Organometallics*, 1988, **7**, 1565. f) M. Akther, K. A. Azam, S. E. Kabir, K. M. A. Malik y R. Mann, *Polyhedron*, 2003, **22**, 355. g) S. E. Kabir, M. Day, M. Irving, T. McPhillips, H. Minassin, E. Rosenberg y K. I. Hardcastle, *Organometallics*, 1991, **10**, 3997. h) M. Day, W. Freeman, K. I. Hardcastle, M. Isomaki, S. E. Kabir, T. McPhillips, E. Rosenberg, L. G. Scot y E. Wolf, *Organometallics*, 1992, **11**, 3376. i) R. D. Adams, G. Chen e Y. Chi, *Organometallics*, 1992, **11**, 1473.
- [73] Ver, por ejemplo: a) A. Herzog, H. W. Roesky, F. Jager, A. Steiner y M. Noltemeyer, *Organometallics*, 1996, **15**, 909. b) A. Herzog, H. W. Roesky, Z. Zak y M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 967. c) R. Andrés, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, A. Martín, M. Mena y C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 115. d) R. Andrés, M. V. Galakhov, A.

- Martín, M. Mena y C. Santamaría, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 551. e) D. S. Richeson, S.-H. Hsu, N. H. Fredd, G. V. Duyne y H. K. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 8273.
- [74] a) C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.*, 1984, **23**, 219. b) C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Organometallics*, 1984, **3**, 756. c) S. Pei-Chiun, C. Yun, S. Chi-Jung, P. Shie-Ming y L. Gene-Hsiang, *Organometallics*, 1997, **16**, 1870.
- [75] R. D. Adams, G. Chen y J. T. Tanner, *Organometallics*, 1990, **9**, 1530.
- [76] a) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera, C. Bois y Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **384**, C25. b) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera, C. Bois y Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3347. c) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera, M. A. Pellinghelli y A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4611. d) P. L. Andreu, J. A. Cabeza y V. Riera, *Inorg. Chim. Acta.*, 1991, **186**, 225. e) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera y J. L. Cuyás, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **427**, 363. f) J. A. Cabeza, R. J. Franco, A. Llamazares, V. Riera, E. Pérez-Carreño y J. F. van der Maelen, *Organometallics*, 1994, **13**, 55. g) J. A. Cabeza, I. del Río, V. Riera, S. García-Granda y S. B. Sanni, *Organometallics*, 1997, **16**, 3914. h) I. del Río, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1996.
- [77] a) J. A. Cabeza, S. Triki, A. Llamazares, V. Riera y L. Ouahab, *Organometallics*, 1992, **11**, 3334. b) J. A. Cabeza, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1559.
- [78] L. Martínez Méndez, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1996.
- [79] J. A. Cabeza, R. J. Franco y V. Riera, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5952.
- [80] R. J. Franco, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1996.
- [81] a) P. R. Raithby y M. J. Rosales, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1985, **29**, 169. b) J. A. Cabeza, A. Llamazares, V. Riera, P. Briard y L. Ouahab, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **480**, 205. c) P. Nombel, N. Lugan, B.

- Donnadieu y G. Lavigne, *Organometallics*, 1999, **18**, 187. d) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas y A. Llamazares, *Synlett.*, 1995, 579. e) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, A. Llamazares, V. Riera, S. García-Granda y J. F. Van der Maelen, *Organometallics*, 1995, **14**, 3120. f) P. Nombel, N. Lugan, F. Mulla y G. Lavigne, *Organometallics*, 1994, **13**, 4673. g) S. Álvarez, P. Briard, J. A. Cabeza, I. del Río, J. M. Fernández-Colinas, F. Mulla, L. Ouahab y V. Riera, *Organometallics*, 1994, **13**, 4360. h) P. J. Low y M. I. Bruce, *Adv. Organomet. Chem.*, 2002, **48**, 72. i) G. Gervasio, P. J. King, D. Marabello y E. Sappa, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **350**, 215.
- [82] Spectral Database for Organic Compounds SDBS. SDBS N° 2180HPM-00-009.
- [83] a) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, A. Llamazares, V. Riera, S. García-Granda y J. F. Van der Maelen, *Organometallics*, 1994, **13**, 4352. b) J. A. Cabeza, S. García-Granda, A. Llamazares, V. Riera y J. F. Van der Maelen, *Organometallics*, 1993, **12**, 157.
- [84] a) J. E. Kickham, F. Güerin, J. C. Stewart y D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3263. b) J. E. Kickham, F. Güerin, J. C. Stewart, D. W. Stephan y E. Urbanska, *Organometallics*, 2001, **20**, 1175.
- [85] a) J. B. Bonanno, T. P. Henry, D. R. Neithamer, P. T. Wolczanski y E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5132. b) Y. W. Chan, M. W. Renner y A. L. Balch, *Organometallics*, 1983, **2**, 1888. c) M. Gandelman y D. Milstein, *Chem. Commun.*, 2000, 1603. d) M. Aresta, E. Quaranta, A. Dibenedetto, P. Giannoccaro, I. Tommasi, M. Lanfranchi y A. Tiripicchio, *Organometallics*, 1997, **16**, 834.
- [86] a) M. Torrent, D. G. Musaev y K. Morokuma, *Organometallics*, 2000, **19**, 4402. b) M. Tayebani, S. Gambarotta y G. Yap, *Organometallics*, 1998, **17**, 3639.

- [87] a) O. V. Ozerovt, C. Guo, V. A. Papkov y B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4792. b) O. V. Ozerovt, C. Guo, L. Fan y B. M. Foxman, *Organometallics*, 2004, **23**, 5573.
- [88] P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. García-Granda, R. O. Gould, R. Israël y J. M. M. Smits, *The DIRDIF-96 Program System*, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, 1996.
- [89] Crysalis RED, *Oxford Diffraction Limited, Ltd.*, 2006.
- [90] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Version 97-2*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [91] G. M. Sheldrick, *SADABS, Empirical Absorption Correction Program*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [92] G. M. Sheldrick, *SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Version 5.1, Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 1998.
- [93] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2509.
- [94] Spek, A. L. *PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool*, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands, 2003.
- [95] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
- [96] M. J. Frisc, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petesson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuk, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. González, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L.

Andrés, M. Head-Gordon, E. R. Replogle y J. A. Pople, *Gaussian 98*, revision A.7; *Gaussian Inc.*, Pittsburgh, PA, 1998.

- [97] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [98] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Phys. Rev.*, 1988, **37**, 785.
- [99] a) P. J. Hay y W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1995, **82**, 270. b) W. R. Wadt y P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1995, **82**, 284. c) P. J. Hay y W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1995, **82**, 299.
- [100] D. D. Perrin y W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1988.
- [101] P. J. Bailey, M. J. Duer, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. Conoloe, M. McPartlin, H. R. Powell y C. E. Anson, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **383**, 441.
- [102] G. R. Crooks, B. F. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams y G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2761.
- [103] J. A. Cabeza, I. del Río, P. García-Alvarez, V. Riera, M. Suárez y S. García-Granda, *Dalton Trans.*, 2003, 2808.
- [104] A. J. Arduengo III., R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall y M. Unverzagt, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 14523.
- [105] A. Caballero, E. Díez-Barra, F. A. Jalón, S. Merino y J. Tejeda, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **617-618**, 395.

5. APÉNDICES

5.1. DATOS CRISTALOGRAFICOS

5.1.2. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 1

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **1** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 22.

Tabla 22. Datos cristalográficos del compuesto 1

Fórmula	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₁₁ Ru ₃
Peso molecular	707.73
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.512(5)
<i>b</i> [Å]	22.95(1)
<i>c</i> [Å]	11.753(6)
α [°]	90
β [°]	110.20(1)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2155(2)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1352
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.181
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.10 x 0.02
Temperatura (K)	296(2)
Límites de θ (°)	1.77 a 23.33
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−9/8, −25/25, −9/13
No. de reflexiones	9508
Reflexiones únicas	3108
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	2888
GOF sobre <i>F</i> ²	1.111
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0259
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0552
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.378/−0.408

5.1.2. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 2

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color marrón-naranja obtenido mediante evaporación lenta de una disolución del complejo **2** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 23.

Tabla 23. Datos cristalográficos del compuesto 2

Fórmula	C ₇₂ H ₇₄ N ₄ O ₁₈ Ru ₆
Peso molecular	1889.79
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.5169(1)
<i>b</i> [Å]	14.0030(1)
<i>c</i> [Å]	27.2135(4)
α [°]	87.424(1)
β [°]	87.655(1)
γ [°]	86.000(1)
<i>V</i> [Å ³]	3991.06(8)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1944
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.624
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.10 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	3.17 a 70.04
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0/12, -16/16, -32/33
No. de reflexiones	38006
Reflexiones únicas	14793
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	12419
GOF sobre <i>F</i> ²	1.032
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0560
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.182
Máx/mín residuos (e/Å ³)	2.451/-1.273

5.1.3. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 3

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **3** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 24.

Tabla 24. Datos cristalográficos del compuesto 3

Fórmula	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₁₁ Ru ₃
Peso molecular	915.76
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	13.6171(1)
<i>b</i> [Å]	15.1982(1)
<i>c</i> [Å]	16.7505(1)
α [°]	90
β [°]	90.604(1)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3466.41(4)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1800
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.755
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.11 x 0.03
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	3.93 a 74.58
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0/12, -16/16, -32/33
No. de reflexiones	21074
Reflexiones únicas	6887
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	6048
GOF sobre <i>F</i> ²	1.116
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0329
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0981
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.405/-1.661

5.1.4. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 5

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **5** en diclorometano/metanol a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 25.

Tabla 25. Datos cristalográficos del compuesto 5

Fórmula	C ₁₉ H ₁₁ N ₃ O ₉ Ru ₃
Peso molecular	728.52
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.8048(1)
<i>b</i> [Å]	15.4284(1)
<i>c</i> [Å]	17.3768(1)
α [°]	90
β [°]	102.304(1)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2306.31(3)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1400
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.098
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.13 x 0.11 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	3.87 a 74.64
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−10/10, −18/19, −1/21
No. de reflexiones	15115
Reflexiones únicas	4496
Refl. con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3854
GOF sobre <i>F</i> ²	1.079
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0195
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0554
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.357/−0.438

5.1.5. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 6

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **6** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 26.

Tabla 26. Datos cristalográficos del compuesto 6

Fórmula	C ₁₅ H ₅ NO ₁₂ Ru ₃
Peso molecular	694.41
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.332(4)
<i>b</i> [Å]	11.889(7)
<i>c</i> [Å]	11.904(7)
α [°]	84.78(5)
β [°]	73.10(5)
γ [°]	70.62(5)
<i>V</i> [Å ³]	1064(1)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	704
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.324
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.15 x 0.14 x 0.04
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	3.88 a 74.49
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−8/10, −13/14, − 14/14
No. de reflexiones	8476
Reflexiones únicas	3765
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	2866
GOF sobre <i>F</i> ²	1.122
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0485
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.1654
Máx/mín residuos (e/Å ³)	2.141/−1.026

5.1.6. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 7

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color rojo obtenido enfriando una disolución del complejo **7** en diclorometano/tolueno a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 26.

Tabla 26. Datos cristalográficos del compuesto 7

Fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_9\text{Ru}_3$
Peso molecular	662.45
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	$P-1$
a [Å]	9.630(2)
b [Å]	9.910(2)
c [Å]	12.358(3)
α [°]	80.472(1)
β [°]	71.785(1)
γ [°]	79.735(1)
V [Å ³]	10.94.7(4)
Z	2
$F(000)$	644
D_{calcd} (g/cm ³)	2.046
Radiación (λ , Å)	Mo $K\alpha$ (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.13 x 0.11 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	1.75 a 25.24
Mín/máx h, k, l	-10/11, -11/11, 0/14
No. de reflexiones	10691
Reflexiones únicas	3640
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	2783
GOF sobre F^2	1.113
R_1 (sobre $F, I > 2\sigma(I)$)	0.0604
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.1989
Máx/mín residuos (e/Å ³)	2.031/-1.240

5.1.7. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 8

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color granate obtenido mediante evaporación lenta de una disolución del complejo **8** en diclorometano/éter dietílico a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 27.

Tabla 27. Datos cristalográficos del compuesto 8

Fórmula	C ₃₂ H ₂₀ N ₂ O ₁₈ Ru ₆
Peso molecular	1326.92
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.704(1)
<i>b</i> [Å]	12.406(2)
<i>c</i> [Å]	15.407(7)
α [°]	75.00(3)
β [°]	79.79(2)
γ [°]	62.46(1)
<i>V</i> [Å ³]	1911.5(9)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	1268
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.305
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.10 x 0.03
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	2.98 a 74.06
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−14/14, −15/14, −18/18
No. de reflexiones	18022
Reflexiones únicas	7362
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	6571
GOF sobre <i>F</i> ²	1.113
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0341
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.1143
Máx/mín residuos (e/Å ³)	1.649/−1.555

5.1.8. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 9

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante evaporación lenta de una disolución del complejo **9** en diclorometano/éter dietílico a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 28.

Tabla 28. Datos cristalográficos del compuesto 9

Fórmula	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₁₅ Ru ₅
Peso molecular	1129.81
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.3856(3)
<i>b</i> [Å]	39.472(1)
<i>c</i> [Å]	9.4818(2)
α [°]	90
β [°]	100.590(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3452.9(2)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2168
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.173
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.16 x 0.05 x 0.01
Temperatura (K)	566(2)
Límites de θ (°)	4.48 a 70.12
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−10/10, −47/35, −11/11
No. de reflexiones	11957
Reflexiones únicas	5699
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	3035
GOF sobre <i>F</i> ²	0.918
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0570
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.1320
Máx/mín residuos (e/Å ³)	1.189/−1.115

5.1.9. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 10

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **10** en diclorometano/tolueno a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 29.

Tabla 29. Datos cristalográficos del compuesto 10

Fórmula	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₁₁ Os ₃
Peso molecular	974.84
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.472(3)
<i>b</i> [Å]	22.858(8)
<i>c</i> [Å]	11.767(4)
α [°]	90
β [°]	110.195(7)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2139(1)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1736
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	3.028
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.38 x 0.18 x 0.09
Temperatura (K)	296(2)
Límites de θ (°)	1.78 a 23.29
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−9/8, −25/21, −12/13
No. de reflexiones	9429
Reflexiones únicas	3073
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	2844
GOF sobre <i>F</i> ²	1.083
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0293
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0774
Máx/mín residuos (e/Å ³)	1.961/−1.051

5.1.10. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 11

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano/pentano en una disolución del complejo **11** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 30.

Tabla 30. Datos cristalográficos del compuesto 11

Fórmula	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₁₁ Ru ₄
Peso molecular	874.72
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	30.6398(2)
<i>b</i> [Å]	11.2946(1)
<i>c</i> [Å]	16.2455(1)
α [°]	90
β [°]	102.18(1)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	5498.77(7)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	3344
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.113
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.27 x 0.22 x 0.17
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	1.36 a 25.67
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0/37, -13/0, -19/19
No. de reflexiones	39158
Reflexiones únicas	10419
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	8480
GOF sobre <i>F</i> ²	1.146
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0701
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.2042
Máx/mín residuos (e/Å ³)	1.994/-1.423

5.1.11. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 15

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color granate obtenido mediante difusión lenta de pentano en una disolución del complejo **15** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 31.

Tabla 31. Datos cristalográficos del compuesto 15

Fórmula	C ₂₂ H ₈ N ₂ O ₁₆ Ru ₆
Peso molecular	1162.72
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> [Å]	12.4825(1)
<i>b</i> [Å]	15.3874(1)
<i>c</i> [Å]	15.8562(1)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3045.55(4)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2184
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.536
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.13 x 0.11 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	4.00 a 75.07
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−15/15, −18/19, −19/16
No. de reflexiones	30502
Reflexiones únicas	5971
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	5725
GOF sobre <i>F</i> ²	1.046
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0782
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.1967
Máx / mín residuos (e/Å ³)	3.289/−3.026

5.1.12. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 16

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color verde obtenido enfriando una disolución del complejo **16** en cloroformo deuterado/diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 32.

Tabla 32. Datos cristalográficos del compuesto 16

Fórmula	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{Ru}_6$
Peso molecular	1230.84
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_12_12$
a [Å]	12.1194(2)
b [Å]	35.5288(9)
c [Å]	17.8552(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	7688.2(3)
Z	8
$F(000)$	4725
D_{calcd} (g/cm ³)	2.1735
Radiación (λ , Å)	Mo $K\alpha$ (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.13 x 0.11 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	1.15 a 25.77
Mín/máx h, k, l	-10/10, -18/19, -1/21
No. de reflexiones	44073
Reflexiones únicas	14208
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	7183
GOF sobre F^2	1.079
R_1 (sobre $F, I > 2\sigma(I)$)	0.0756
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.2449
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.357/-0.438

5.1.13. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 17

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **17** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 33.

Tabla 33. Datos cristalográficos del compuesto 17

Fórmula	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₁₀ Os ₃
Peso molecular	936.93
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	8.0218(3)
<i>b</i> [Å]	11.6403(4)
<i>c</i> [Å]	11.8048(5)
α [°]	90.847(2)
β [°]	96.086(2)
γ [°]	107.698(2)
<i>V</i> [Å ³]	1042.91(7)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	842
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	3.018
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.20 x 0.07 x 0.03
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	1.74 a 27.93
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−10/10, −14/14, 0/15
No. de reflexiones	9911
Reflexiones únicas	4029
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	3147
GOF sobre <i>F</i> ²	1.128
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0778
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.2428
Máx/mín residuos (e/Å ³)	3.351/−3.882

5.1.14. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 21

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **21** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 34.

Tabla 34. Datos cristalográficos del compuesto 21

Fórmula	C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₉ Ru ₃
Peso molecular	651.43
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.455(8)
<i>b</i> [Å]	9.915(8)
<i>c</i> [Å]	18.84 (2)
α [°]	90
β [°]	95.80(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1943(3)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1240
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.227
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.24 x 0.36 x 0.40
Temperatura (K)	296(2)
Límites de θ (°)	1.96 a 23.31
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−11/7, −11/10, −18/20
No. de reflexiones	8293
Reflexiones únicas	2793
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	2477
GOF sobre <i>F</i> ²	1.331
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0344
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0724
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.732/−0.793

5.1.15. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 22

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color granate obtenido mediante evaporación de una disolución del complejo **22** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 35.

Tabla 35. Datos cristalográficos del compuesto 22

Fórmula	C ₂₀ H ₈ N ₂ O ₁₅ Ru ₅
Peso molecular	1021.63
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.474(3)
<i>b</i> [Å]	16.127(4)
<i>c</i> [Å]	15.21(2)
α [°]	90
β [°]	96.326(4)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2797(1)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1928
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.426
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.26 x 0.22 x 0.20
Temperatura (K)	296(2)
Límites de θ (°)	1.79 a 23.29
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−8/12, −17/17, −16/16
No. de reflexiones	12031
Reflexiones únicas	4010
Refl. con <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3620
GOF sobre <i>F</i> ²	1.110
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0265
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0522
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.374/−0.333

5.1.16. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 23

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color granate obtenido mediante la evaporación lenta de una disolución del complejo **23** en diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 36.

Tabla 36. Datos cristalográficos del compuesto 23

Fórmula	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Ru}_5$
Peso molecular	1089.76
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	$P-1$
a [Å]	11.22(1)
b [Å]	11.49(1)
c [Å]	14.45(2)
α [°]	80.84(2)
β [°]	81.99(2)
γ [°]	66.97(2)
V [Å ³]	1686(4)
Z	2
$F(000)$	1040
D_{calcd} (g/cm ³)	2.146
Radiación (λ , Å)	Mo $K\alpha$ (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.28 x 0.19 x 0.09
Temperatura (K)	296(2)
Límites de θ (°)	1.43 a 23.33
Mín/máx h, k, l	-6/12, -12/12, -6/16
No. de reflexiones	7343
Reflexiones únicas	4688
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	4140
GOF sobre F^2	0.992
R_1 (sobre $F, I > 2\sigma(I)$)	0.0339
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.0763

Máx/mín residuos ($e/\text{\AA}^3$)

0.527/–0.562

5.1.17. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 27

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color granate obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **27** en diclorometano/tolueno a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 37.

Tabla 37. Datos cristalográficos del compuesto 27

Fórmula	$\text{C}_{27}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{17}\text{Ru}_7$
Peso molecular	1341.86
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a [$\text{\AA}$]	16.8183(5)
b [$\text{\AA}$]	13.2795(5)
c [$\text{\AA}$]	19.0421(6)
α [$^{\circ}$]	90
β [$^{\circ}$]	108.590(3)
γ [$^{\circ}$]	90
V [$\text{\AA}^3$]	4030.9(2)
Z	4
$F(000)$	2520
D_{calcd} (g/cm^3)	2.211
Radiación (λ , $\text{\AA}$)	Cu $K\alpha$ (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.16 x 0.10 x 0.05
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ ($^{\circ}$)	2.77 a 70.64
Mín/máx h, k, l	–20/16, –15/15, –22/23
No. de reflexiones	21739
Reflexiones únicas	7516
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	4266
GOF sobre F^2	0.985
R_1 (sobre F , $I > 2\sigma(I)$)	0.0836
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.2450
Máx/mín residuos ($e/\text{\AA}^3$)	2.275/–1.672

5.1.18. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 29

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante evaporación de una disolución del complejo **29** en diclorometano a 25 °C. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 38.

Tabla 38. Datos cristalográficos del compuesto 29

Fórmula	C ₃₁ H ₂₃ N ₂ O ₈ PRu ₃
Peso molecular	885.69
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.588(3)
<i>b</i> [Å]	12.887(4)
<i>c</i> [Å]	12.969(3)
α [°]	101.502(5)
β [°]	104.626(6)
γ [°]	96.007(5)
<i>V</i> [Å ³]	1655.4(8)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	868
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.777
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.09 x 0.03
Temperatura (K)	296(2)
Límites de θ (°)	1.63 a 23.33
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−11/7, −14/14, −14/14
No. de reflexiones	7518
Reflexiones únicas	4751
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	2652
GOF sobre <i>F</i> ²	0.891
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0442
<i>wR</i> ₂ (sobre <i>F</i> ² , todos los datos)	0.0986
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.671/−0.582

5.1.19. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 32

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color rojo obtenido mediante evaporación de una disolución del complejo **32** en diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 39.

Tabla 39. Datos cristalográficos del compuesto 32

Fórmula	$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3\text{Sn}_2$
Peso molecular	1353.51
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a [Å]	19.9871(5)
b [Å]	9.5179(3)
c [Å]	28.4447(7)
α [°]	90
β [°]	110.216(1)
γ [°]	90
V [Å ³]	5077.8(2)
Z	4
$F(000)$	2016
D_{calcd} (g/cm ³)	2.632
Radiación (λ , Å)	Cu K α (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.10 x 0.05 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	2.36 a 69.13
Mín/máx h, k, l	0/23, $-11/0$, $-34/30$
No. de reflexiones	17266
Reflexiones únicas	8656
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	4518
GOF sobre F^2	0.999
R_1 (sobre F , $I > 2\sigma(I)$)	0.0546
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.1587
Máx/mín residuos (e/Å ³)	1.201/ -1.129

5.1.20. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 36

Para el estudio de rayos X se ha utilizado un monocristal de color rojo obtenido evaporando lentamente una disolución del complejo **36** en diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 40.

Tabla 40. Datos cristalográficos del compuesto 36

Fórmula	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$
Peso molecular	677.43
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a [Å]	12.4159(4)
b [Å]	9.9250(3)
c [Å]	16.3455(6)
α [°]	90
β [°]	93.859(2)
γ [°]	90
V [Å ³]	2009.7(2)
Z	4
$F(000)$	1288
D_{calcd} (g/cm ³)	2.239
Radiación (λ , Å)	Cu $K\alpha$ (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.21 x 0.20 x 0.07
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	4.33 a 68.25
Mín/máx h, k, l	0/14, 0/11, -19/19
No. de reflexiones	7262
Reflexiones únicas	3649
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	3351
GOF sobre F^2	1.066
R_1 (sobre $F, I > 2\sigma(I)$)	0.0398
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.1012
Máx/mín residuos (e/Å ³)	0.656/-0.925

5.1.21. Datos cristalográficos del compuesto 37·CH₂Cl₂

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color verde obtenido evaporando lentamente una disolución del complejo **37** en diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 41.

Tabla 41. Datos cristalográficos del compuesto 37·CH₂Cl₂

Fórmula	C ₂₆ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₁₅ Ru ₆
Peso molecular	1299.73
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.653(6)
<i>b</i> [Å]	11.238(6)
<i>c</i> [Å]	16.363(5)
α [°]	80.91(1)
β [°]	74.52(1)
γ [°]	78.89(1)
<i>V</i> [Å ³]	1841(2)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	1232
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	2.345
Radiación (λ , Å)	Mo K α (0.71073)
Tamaño cristal (mm)	0.21 x 0.20 x 0.07
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	1.30 a 23.40
Mín/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−11/11, −10/12, −18/17
No. de reflexiones	8317
Reflexiones únicas	5288
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	4431
GOF sobre F^2	1.054
<i>R</i> ₁ (sobre <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0502
<i>wR</i> ₂ (sobre F^2 , todos los datos)	0.1109
Máx/mín residuos (e/Å ³)	2.035/−1.256

5.1.22. DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 38

Para el estudio de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido evaporando lentamente una disolución del complejo **38** en diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos cristalográficos correspondientes aparecen en la Tabla 42.

Tabla 42. Datos cristalográficos del compuesto 38

Fórmula	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Ru}_5$
Peso molecular	1059.73
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	$P-1$
a [Å]	9.6546(3)
b [Å]	17.0975(5)
c [Å]	20.3049(8)
α [°]	109.541(2)
β [°]	94.075(2)
γ [°]	91.866(2)
V [Å ³]	3143.0(2)
Z	4
$F(000)$	2016
D_{calcd} (g/cm ³)	2.240
Radiación (λ , Å)	Cu $K\alpha$ (1.54180)
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.10 x 0.03
Temperatura (K)	293(2)
Límites de θ (°)	2.32 a 68.77
Mín/máx h, k, l	0/11, -20/20, -24/24
No. de reflexiones	14254
Reflexiones únicas	11388
Refl. con $I > 2\sigma(I)$	6952
GOF sobre F^2	1.265
R_1 (sobre $F, I > 2\sigma(I)$)	0.1160
wR_2 (sobre F^2 , todos los datos)	0.3575
Máx/mín residuos (e/Å ³)	2.500/-2.014

5.2. ÍNDICE ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS

