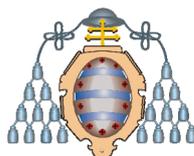


**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA**  
**PROGRAMA DE DOCTORADO: QUÍMICA ORGANOMETÁLICA**  
**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**



**SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS TRINUCLEARES DE RUTENIO**  
**QUE CONTIENEN LIGANDOS CATIÓNICOS N-HETEROCÍCLICOS**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por

**Vanesa Pruneda Díaz**



## ABREVIATURAS

a	ancha
acac	acetilacetato
Ar	arilo
atm	atmósfera
bipy	bipiridina
c	cuatriplete
CNH	carbeno N-heterocíclico
cm	centímetro
COD	ciclooctadieno
Cp	ciclopentadienilo
Cp*	pentametilciclopentadienilo
d	débil (IR), doblete (RMN)
DFT	teoría del funcional de la densidad
dvte	disolvente
1,2-dce	1,2-dicloroetano
e	electrón
E	potencial
Et	etilo
ESI-TOF	ionización por electrospray-analizador de tiempo de vuelo
f	fuerte
FAB	bombardeo de átomos rápidos
g	gramo
h	hora, hombro (IR)
Hnaft	naftiridina
Hpiraz	pirazina
Hpirim	pirimidina
Hquinox	quinoxalina
Hquinaz	quinazolina
HnaftMe	N-metilnaftiridinio
HpirazMe	N-metilpirazinio
HpirimMe	N-metilpirimidinio
HquinoxMe	N-metilquinoxalinio

H <sub>2</sub> ampy	2-amino-6-metilpiridina
i	intermedio
{ <sup>1</sup> H}	desacoplado de protón
Hz	hertzio
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -propilo
IR	infrarrojo
<i>J</i>	constante de acoplamiento
m	media (IR), multiplete (RMN)
md	muy débil
Me	metilo
Mes	mesitilo
MS	espectro de masas
Ph	fenilo
phen	fenantrolina
ppm	partes por millón
Pr	propilo
py	piridina
RMN	resonancia magnética nuclear
s	segundo, singlete (RMN)
salofeno	( <i>N,N'</i> - <i>o</i> -fenilenbis(salicilidenaminato)) <sup>2-</sup>
SCE	electrodo saturado de calomelanos
t	tripleto
T	temperatura
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butilo
terpy	terpiridina
THF	tetrahidrofurano
THT	tetrahidrotiofeno
TLC	cromatografía de capa fina
tmeda	Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>
ts	estado de transición
V	voltio
δ	desplazamiento químico

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ASPECTOS GENERALES</b>	<b>3</b>
<b>1.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>7</b>
<b>1.3. PLANTEAMIENTO INICIAL Y EVOLUCIÓN POSTERIOR DE ESTE TRABAJO</b>	<b>22</b>
<b>1.4. OBJETIVOS</b>	<b>25</b>
<b>2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>27</b>
<b>2.1. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE QUINOXALINA Y PIRAZINA</b>	<b>29</b>
2.1.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinoxMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>2</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>4</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	29
2.1.2. Reactividad de <b>2</b> <sup>+</sup> y <b>4</b> <sup>+</sup> con bases nucleófilas	33
2.1.3. Reducción de <b>2</b> <sup>+</sup> y <b>4</b> <sup>+</sup>	42
2.1.4. Cálculos DFT	48
<b>2.2. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE QUINAZOLINA Y PIRIMIDINA</b>	<b>53</b>
2.2.1. Síntesis de clusters derivados de quinazolina	53
2.2.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ ( <b>13</b> · $\text{BF}_4$ ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ ( <b>14</b> · $\text{BF}_4$ )	56
2.2.3. Reactividad de <b>13</b> <sup>+</sup> y <b>14</b> <sup>+</sup> con bases nucleófilas	57
2.2.4. Reducción de <b>13</b> <sup>+</sup> y <b>14</b> <sup>+</sup>	60
2.2.5. Cálculos DFT	64
<b>2.3. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE 1,5-NAFTIRIDINA</b>	<b>68</b>

---

<b>2.4. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE PIRAZINAS C-ALQUIL SUSTITUIDAS</b>	<b>75</b>
2.4.1. Síntesis de clusters catiónicos derivados de pirazinas $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-RpirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	75
2.4.2. Reactividad de <b>20b<sup>+</sup></b> - <b>26b<sup>+</sup></b> con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	76
2.4.3. Reactividad de <b>20b<sup>+</sup></b> - <b>26b<sup>+</sup></b> con bases nucleófilas	89
2.4.4. Reducción de <b>20b<sup>+</sup></b> - <b>26b<sup>+</sup></b>	95
<b>2.5. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE PIRIMIDINAS C-ALQUIL SUSTITUIDAS</b>	<b>96</b>
2.5.1. Síntesis de clusters derivados de 2-metilpirimidina	96
2.5.1.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>53</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	96
2.5.1.2. Reactividad de <b>53<sup>+</sup></b> con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	96
2.5.1.3. Reactividad de <b>53<sup>+</sup></b> con bases nucleófilas	97
2.5.1.4. Reducción de <b>53<sup>+</sup></b>	100
2.5.2. Síntesis de clusters derivados de 4-metilpirimidina	103
2.5.2.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(4\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>59</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	103
2.5.2.2. Reactividad de <b>59<sup>+</sup></b> con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ y con cobaltoceno	104
2.5.2.3. Reactividad de <b>59<sup>+</sup></b> con bases nucleófilas	104
2.5.3. Síntesis de clusters derivados de 5-metilpirimidina	106
2.5.3.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>63</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(5\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>64</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	106
2.5.3.2. Reactividad de <b>63<sup>+</sup></b>	107
2.5.3.3. Reactividad de <b>64<sup>+</sup></b> con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	107
2.5.3.4. Reactividad de <b>64<sup>+</sup></b> con bases nucleófilas	107
2.5.3.5. Reducción de <b>64<sup>+</sup></b>	108
<b>2.6. COMENTARIOS GENERALES SOBRE LA REACTIVIDAD OBSERVADA</b>	<b>113</b>
<b>3. CONCLUSIONES</b>	<b>115</b>
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>119</b>

<b>4.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS</b>	<b>121</b>
4.1.1. Espectroscopia de infrarrojo	121
4.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	121
4.1.3. Análisis elemental	121
4.1.4. Difracción de rayos X	121
4.1.5. Espectrometría de masas	122
4.1.6. Cálculos DFT	122
4.1.7. Estudios electroquímicos	123
<b>4.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN</b>	<b>123</b>
<b>4.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS RECOGIDOS EN ESTA MEMORIA</b>	<b>124</b>
4.3.1. Clusters derivados de quinoxalina y pirazina	124
4.3.1.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinox})(\text{CO})_{10}]$ ( <b>1a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinox})_2(\text{CO})_8]$ ( <b>1b</b> )	124
4.3.1.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinoxMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>2</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	125
4.3.1.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>4</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	126
4.3.1.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-H-quinoxMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>5</b> )	127
4.3.1.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-H-quinoxMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>6</b> )	128
4.3.1.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-H-pirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>7a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-H-pirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>7b</b> )	129
4.3.1.7. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-Me-pirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>8a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-Me-pirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>8b</b> )	130
4.3.1.8. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1', \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-3,3'bis(quinoxMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>9</b> )	131
4.3.1.9. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{-N}^1, \text{N}^1', \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-5,5'bis(pirazMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>10</b> )	132
4.3.2. Clusters derivados de quinazolina y pirimidina	133
4.3.2.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\text{CO})_{10}]$ ( <b>11a</b> ) y $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\text{CO})_{19}]$ ( <b>11b</b> )	133
4.3.2.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirim})(\text{CO})_{10}]$ ( <b>12a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirim})(\text{CO})_{10}]$ ( <b>12b</b> )	135

4.3.2.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ ( <b>13</b> · $\text{BF}_4$ )	136
4.3.2.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ ( <b>14</b> · $\text{BF}_4$ )	137
4.3.2.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(6-HpirimMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>15a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(4-HpirimMe)}\}(\text{CO})_9]$ ( <b>15b</b> )	137
4.3.2.6. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1; \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-4,6'}\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>16a</b> ), $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1; \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-4,6'}\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>16b</b> ) y $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1; \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-4,4'}\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>16c</b> )	139
4.3.3. Clusters derivados de 1,5-naftiridina	141
4.3.3.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-1,5-naft})(\text{CO})_{10}]$ ( <b>17</b> )	141
4.3.3.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-1,5-naftMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ ( <b>18</b> · $\text{BF}_4$ )	142
4.3.3.3. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_4\text{-}\kappa^8\text{N}_2, \text{C}_4\text{-8,8'}\text{-bis(1,5-naftMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>19a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(6-O-1,5-naftMe)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>19b</b> )	143
4.3.4. Clusters derivados de C–alquil pirazinas	145
4.3.4.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-Mepiraz)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>20</b> ) y de su isómero $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-Mepiraz)}\}(\text{CO})_{10}]$	145
4.3.4.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5,6-Me}_2\text{piraz)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>21</b> ) y de su isómero $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5,6-Me}_2\text{piraz)}\}_2(\text{CO})_8]$	146
4.3.4.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,6-Me}_2\text{piraz)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>22</b> )	147
4.3.4.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,5-Me}_2\text{piraz)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>23</b> )	148
4.3.4.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,5,6-Me}_3\text{piraz)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>24</b> )	148
4.3.4.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-Etpiraz)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>25</b> )	150
4.3.4.7. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5,6-Et}_2\text{piraz)}\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>26</b> ) y de su isómero $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5,6-Et}_2\text{piraz)}\}_2(\text{CO})_8]$	151
4.3.4.8. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-MepirazMe)}\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>20b</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	152
4.3.4.9. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5,6-Me}_2\text{pirazMe)}\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>21b</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	153
4.3.4.10. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,6-Me}_2\text{pirazMe)}\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>22b</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	154
4.3.4.11. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,5-Me}_2\text{pirazMe)}\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>23b</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	155
4.3.4.12. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,5,6-Me}_3\text{pirazMe)}\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>24b</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	155
4.3.4.13. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-EtpirazMe)}\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>25b</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	156

4.3.4.14. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>26b</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	157
4.3.5. Reacciones de <b>20b<sup>+</sup></b> – <b>26b<sup>+</sup></b> con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	158
4.3.5.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{-pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>27</b> )	158
4.3.5.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{-6-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>28</b> )	159
4.3.5.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{-3,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>29</b> )	160
4.3.5.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{CH}_3\text{-pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>30</b> )	160
4.3.5.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-CH}_2\text{-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>31</b> )	161
4.3.5.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-CH}_2\text{-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>32a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{-3-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>32b</b> )	162
4.3.6. Reacciones de <b>20b<sup>+</sup></b> – <b>26b<sup>+</sup></b> con K-selectride	163
4.3.6.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>33a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>33b</b> )	163
4.3.6.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>34a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>34b</b> )	165
4.3.6.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-3,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>35</b> )	166
4.3.6.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-3,5-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>36</b> )	166
4.3.6.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>37a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>37b</b> )	167
4.3.6.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-5-EtpirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>38a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-5-EtpirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>38b</b> )	168
4.3.6.7. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-5,6-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>39a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-5,6-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>39b</b> )	170
4.3.7. Reacciones de <b>20b<sup>+</sup></b> – <b>26b<sup>+</sup></b> con MeLi	172
4.3.7.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>40</b> )	172
4.3.7.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>41a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Me-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>41b</b> )	172
4.3.7.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-3,5-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>42</b> )	174

4.3.7.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>43a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Me-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>43b</b> )	174
4.3.7.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-5-EtpirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>44</b> )	175
4.3.7.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-5,6-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>45</b> )	176
4.3.8. Reacciones de <b>20b<sup>+</sup></b> – <b>26b<sup>+</sup></b> con PhLi	177
4.3.8.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Ph-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>46</b> )	177
4.3.8.2. Síntesis $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Ph-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>47a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Ph-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>47b</b> )	178
4.3.8.3. Síntesis $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Ph-3,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>48</b> )	180
4.3.8.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Ph-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>49</b> )	181
4.3.8.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Ph-5-EtpirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>50a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Ph-5-EtpirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>50b</b> )	182
4.3.8.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Ph-5,6-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>51a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Ph-5,6-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>51b</b> )	183
4.3.9. Clusters derivados de 2-metilpirimidina	185
4.3.9.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>52</b> )	185
4.3.9.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>53</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	186
4.3.9.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-CH}_2\text{-pirimMe})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>54</b> )	186
4.3.9.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^5, \text{C}^6\text{-}(4\text{-H-2-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>55</b> )	187
4.3.9.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^5, \text{C}^6\text{-}(4\text{-Ph-2-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>56</b> )	188
4.3.9.6. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{N}^1', \text{C}^5, \text{C}^5', \text{C}^6, \text{C}^6'\text{-}4,4'\text{-bis}(2\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>57</b> )	189
4.3.10. Clusters derivados de 4-metilpirimidina	191
4.3.10.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(4\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>58a</b> ), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>58b</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^2\text{-}(4\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>58c</b> )	191
4.3.10.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(4\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>59</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	192

---

4.3.10.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-H-5-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>60</b> )	193
4.3.10.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2,5\text{-Me}_2\text{pirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>61</b> )	194
4.3.11. Clusters derivados de 5-metilpirimidina	195
4.3.11.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(5\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>62a</b> ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ ( <b>62b</b> )	195
4.3.11.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>63</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	197
4.3.11.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( <b>64</b> · $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )	197
4.3.11.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4\text{-H-5-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>65</b> )	198
4.3.11.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4,5\text{-Me}_2\text{pirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>66</b> )	199
4.3.11.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4\text{-Ph-5-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$ ( <b>67</b> )	200
4.3.11.7. Síntesis de los isómeros $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2\text{-}4,6\text{-bis}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>68a</b> y <b>68b</b> ) y $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2\text{-}4,4\text{-bis}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{18}]$ ( <b>68c</b> )	201
<b>5. REFERENCIAS</b>	<b>205</b>
<b>6. APÉNDICES</b>	<b>219</b>
6.1. DATOS CRISTALOGRAFICOS	221
6.2. ÍNDICE ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS	254



## **1. INTRODUCCIÓN**

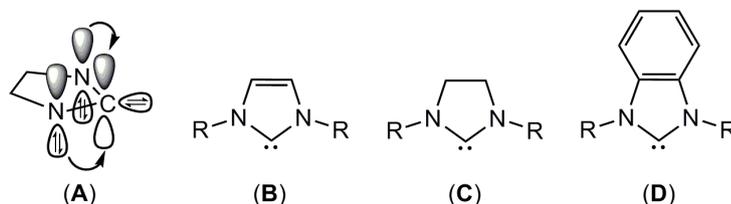


## 1.1. ASPECTOS GENERALES

Los primeros complejos metálicos con un ligando CNH fueron preparados por Wanzlick y Öfele en 1968.<sup>[1]</sup> Sin embargo, la química de este tipo de ligandos no llamó especialmente la atención hasta que Arduengo, en 1991, aisló y cristalizó el primer CNH estable, el 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno.<sup>[2]</sup> A partir de este trabajo, la química organometálica de CNHs experimentó un enorme desarrollo.<sup>[3]</sup>

En 1995, Herrmann publicó la primera aplicación de CNHs como ligandos en catálisis de metales de transición.<sup>[4]</sup> Este fue el punto de partida de un gran número de publicaciones sobre aplicaciones catalíticas, ya que complejos organometálicos con ligandos de este tipo han resultado ser excelentes catalizadores de reacciones importantes en síntesis orgánica.<sup>[5]</sup> Las altas actividades catalíticas de estos complejos se atribuyen al excelente carácter  $\sigma$ -dador y pobre  $\pi$ -aceptor de los CNHs.<sup>[6]</sup> Entre los ejemplos más representativos se encuentran los catalizadores de segunda generación para metátesis de olefinas, desarrollados por Grubbs<sup>[7]</sup> y Nolan,<sup>[8]</sup> o los introducidos por Organ para reacciones de acoplamiento cruzado.<sup>[9]</sup>

Los CNHs más comunes están constituidos por ciclos de 5 miembros y 2 átomos de nitrógeno ( $\text{CNH}_{5\text{M}-2\text{N}}$ ), principalmente derivados de imidazoles, donde el carbono carbénico está situado en posición 2 (Figura 1).<sup>[1-10]</sup>

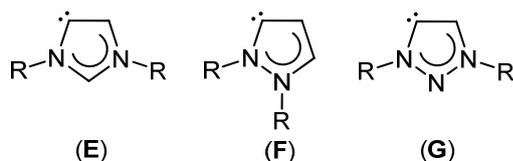


**Figura 1.** Orbitales clave del grupo  $\text{N}_2\text{C}$  (A) y estructuras de los  $\text{CNH}_{5\text{M}-2\text{N}}$  más comunes: imidazol-2-ilideno (B), imidazolin-2-ilideno (C) y benzimidazol-2-ilideno (D).

La interacción de los pares de electrones  $\pi$  de los nitrógenos con el orbital p vacío del carbono carbénico aumenta la estabilidad del mismo y forma un sistema  $\pi$  de 3c-4e en el cual los enlaces N—C presentan carácter de enlace múltiple parcial (Figura 1, A).<sup>[10]</sup> Por otra parte, la posibilidad de utilizar

grupos alquilo voluminosos juega un papel muy importante en la protección del carbeno libre frente a su dimeración.<sup>[11]</sup> Asimismo, se ha observado que el uso de sustituyentes aromáticos con grupos cloruro o metilo, así como la sustitución de los hidrógenos de los átomos C4 y C5 del anillo por otros grupos, lleva a un extraordinario aumento de la estabilidad del carbeno.<sup>[12]</sup>

A principios de este milenio, Crabtree sintetizó los primeros complejos con CNHs anormales, es decir, aquellos en los que el carbono carbénico solamente tiene un N en posición  $\alpha$  (Figura 2).<sup>[13,14]</sup>

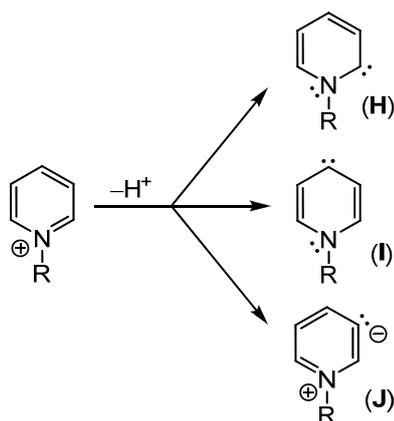


**Figura 2.** CNHs anormales derivados de imidazol (E), pirazol (F) y 1,2,3-triazol (G).

La excelentes propiedades que presentan los  $\text{CNH}_{5\text{M}-2\text{N}}$ , normales y anormales, en lo que respecta a estabilidad y actividad catalítica de sus complejos, el amplio abanico de posibilidades que ofrece el poder modificarlos estérica- y electrónicamente (variando sus sustituyentes), el hecho de que el carbono carbénico pueda ocupar distintas posiciones dentro del anillo o el poder preparar carbenos bidentados simplemente introduciendo cadenas laterales que contengan átomos dadores<sup>[15]</sup> han tenido como consecuencia que la mayor parte de la investigación realizada con CNHs esté basada en  $\text{CNH}_{5\text{M}-2\text{N}}$ .

Dentro de la gran familia formada por los CNHs, solamente una pequeña fracción de la misma está constituida por heterociclos de 6 miembros, siendo la mayor parte de éstos derivados de piridina (piridilidenos o piridinilidenos,  $\text{CNH}_{6\text{M}-1\text{N}}$ ).

Existen dos tipos de CNHs derivados de piridinas: los pirid-2-ilidenos, donde el carbono carbénico está situado en *orto* al nitrógeno (H, Esquema 1) y los pirid-4-ilidenos, en los que el carbeno está situado en *para* (I, Esquema 1). Estos últimos se denominan carbenos remotos porque el átomo carbénico no está situado junto al átomo de nitrógeno. Formalmente, estos CNHs resultan de la desprotonación de los correspondientes cationes piridinio (Esquema 1).



**Esquema 1.** CNHs derivados de piridina: normal (pirid-2-ilideno, **H**) y remoto (pirid-4-ilideno (**I**) y forma zwitteriónica resultado de la desprotonación en *meta* (**J**) de un catión piridinio.

El derivado que resulta de la desprotonación en *meta* (**J**, Esquema 1) presenta una estructura zwitteriónica y sus datos espectroscópicos, así como las fortalezas y distancias de enlace M—C de los compuestos obtenidos con este tipo de ligandos, corroboran que no presenta carácter carbénico.<sup>[16]</sup> Los piridilidenos forman parte de una pequeña familia formada por CNHs con poca estabilización por parte de los heteroátomos.<sup>[17]</sup>

La existencia del pirid-2-ilideno **H** (R = H) ya fue propuesta 70 años atrás por Hammick<sup>[18]</sup> y ha sido generado en fase gas por Schwarz,<sup>[19a]</sup> que también demostró que el derivado de piridina **J** (R = H) solamente es estable en la escala de los microsegundos.<sup>[19b]</sup> Ésta ha sido la única caracterización realizada hasta la fecha de un piridilideno libre, debido a que son extraordinariamente reactivos y, en consecuencia, muy inestables. Estudios teóricos han demostrado que los carbenos derivados de piridinas son generalmente mejores  $\sigma$ -dadores y  $\pi$ -aceptores que los carbenos derivados de imidazoles.<sup>[20]</sup> Asimismo, estudios cinéticos han demostrado que los piridilidenos poseen un gran efecto *trans* en reacciones de sustitución de ligandos.<sup>[20a,21]</sup> Por otra parte, Raubenheimer ha publicado que complejos de paladio con pirid-4-ilidenos han resultado ser mejores catalizadores que sus análogos con imidazol-2-ilidenos en reacciones de acoplamiento C—C.<sup>[22]</sup>

Estas fantásticas propiedades que están demostrando poseer los carbenos derivados de piridinas son la causa de que estén ganando

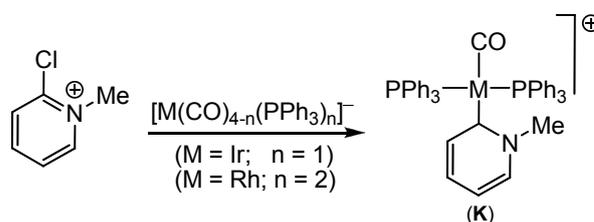
popularidad dentro del campo de investigación de los CNHs. Sin embargo, los piridilidenos poseen la desventaja de que la síntesis de sus complejos no es tan sencilla como la de complejos con  $\text{CNH}_{5\text{M}-2\text{N}}$ . Hasta la fecha, se han publicado varias rutas indirectas para preparar complejos con CNH de ciclos de 6 miembros, sin embargo, están limitadas en su mayoría a tipos de complejos particulares, lo que impide su generalización como métodos sintéticos.

A continuación se expone una revisión bibliográfica sobre las rutas utilizadas hasta la actualidad (2012) para preparar complejos de metales de transición con CNHs de heterociclos nitrogenados aromáticos de seis miembros, carbenos en los que está basada gran parte de esta tesis doctoral.

## 1.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: MÉTODOS SÍNTÉTICOS DE COMPLEJOS CON $\text{CNH}_{6M-1N}$

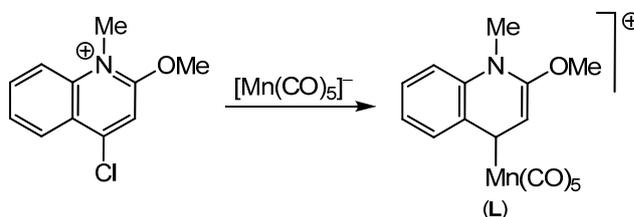
### 1.2.1. ADICIÓN OXIDANTE DE ENLACES C—X

Los primeros complejos de metales de transición con un ligando piridilideno (**K**, Esquema 2) fueron preparados por el grupo de investigación de Stone, en 1974, por adición oxidante de sales de cloropiridinio a complejos de rodio e iridio con bajos estados de oxidación. En este trabajo también se observó una reactividad análoga utilizando  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  como precursor.<sup>[23]</sup>



**Esquema 2.** Síntesis de los primeros complejos con ligandos piridilideno.

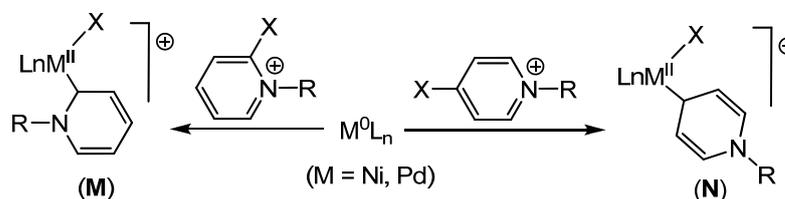
Con  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  pero utilizando sales de cloropiridinio con el Cl en posición 4, en lugar de en posición 2, Raubenheimer preparó el complejo **L** (Esquema 3), que posee un CNH remoto derivado de quinolina.<sup>[24]</sup>



**Esquema 3.** Síntesis del complejo **L**, que posee un CNH remoto.

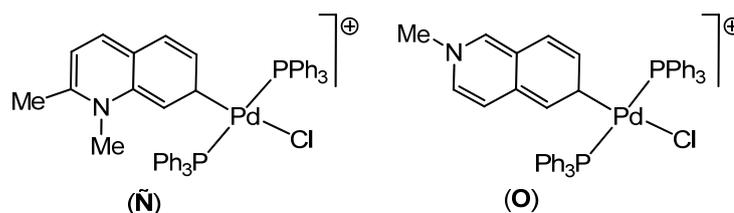
Precisamente, Raubenheimer, en colaboración con los grupos de investigación de Herrmann y Frenking, ha sido el que ha aportado los trabajos más extensos sobre síntesis de complejos de metales de transición con CNHs derivados de ciclos de seis miembros utilizando el método de adición oxidante de sales halogenadas.<sup>[25,26]</sup> La mayoría de estos compuestos son complejos catiónicos de paladio(II) y níquel(II) y han sido preparados por adición oxidante

de sales halogenadas derivadas de piridinos, quinolinios y acridinios al metal adecuado en estado de oxidación cero. Este método sintético da lugar a complejos con carbenos normales (Esquema 4, **M**), así como a complejos con carbenos remotos (Esquema 4, **N**).<sup>[22,26]</sup>



**Esquema 4.** Síntesis de complejos con ligandos piridilideno normales (**M**) y remotos (**N**), derivados de cationes halopiridinio.

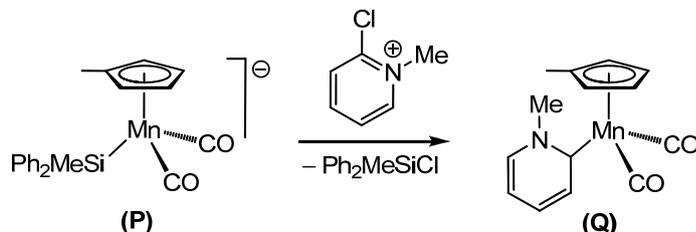
Un estudio análogo utilizando quinolinas e isoquinolinas halogenadas en el anillo no nitrogenado dio lugar a un nuevo tipo de carbenos en los que el heteroátomo y el carbono carbénico están localizados en diferentes anillos aromáticos, lo que supuso una extensión del concepto carbeno remoto (Figura 3).<sup>[27]</sup>



**Figura 3.** Complejos con CNHs remotos derivados de quinolina (**Ñ**) e isoquinolina (**O**) con el carbeno situado en el anillo no nitrogenado.

Por otro lado, Raubenheimer amplió este trabajo con estudios de regioselectividad, utilizando para ello sales de piridinio y quinolinio doblemente halogenadas en posiciones 2 y 4 y en posiciones 4 y 7, demostrando que en todos los casos la metalación se lleva a cabo exclusivamente en posición *para*.<sup>[26d]</sup> Finalmente, este amplio trabajo se completó con cálculos teóricos y con pruebas catalíticas en reacciones de acoplamiento C—C, que demostraron que los  $CNH_{6M-1N}$  forman complejos que presentan mayor fortaleza de enlace M—C, así como mejores propiedades catalíticas, que sus análogos derivados de  $CNH_{5M-2N}$ .<sup>[22,25]</sup>

Utilizando éste método de adición oxidante de enlaces C—X, el grupo de investigación de Stone consiguió preparar complejos neutros de Cr, Fe y Ru con ligandos piridilideno por reacción de aniones carbonílicos de estos metales con cationes 2-cloro-N-metilpiridinio.<sup>[23,28]</sup> Debido a la escasez de este tipo de aniones  $[ML_n]^{2-}$ , Schubert ideó el uso de complejos metálicos  $[M(ER_3)L_n]^-$  (E = Si, Sn) como precursores de los mismos en reacciones con sales de halopiridinio (Esquema 5).<sup>[29]</sup>



**Esquema 5.** Síntesis de complejos con piridilidenos (**Q**) a partir de precursores metálicos aniónicos con grupos  $SiR_3$  (**P**).

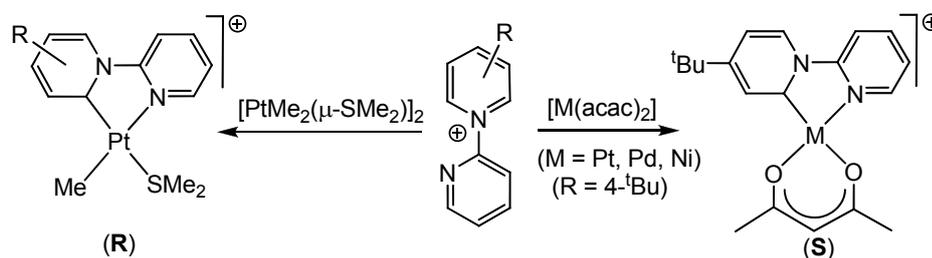
Aunque gracias al método sintético de adición oxidante de sales halogenadas se ha conseguido preparar un importante número de complejos con CNHs derivados de piridinas, este procedimiento presenta el inconveniente de que está restringido a complejos metálicos que puedan sufrir fácilmente reacciones de adición oxidante.

### 1.2.2. ACTIVACIÓN DE ENLACES C—H

Este método ha sido muy utilizado para preparar complejos metálicos con CNHs funcionalizados mediante ciclometalación de sales de piridinio sustituidas con otros fragmentos coordinables. El hecho de que los carbenos finales sean a su vez ligandos quelatos favorece la estabilidad de los productos.

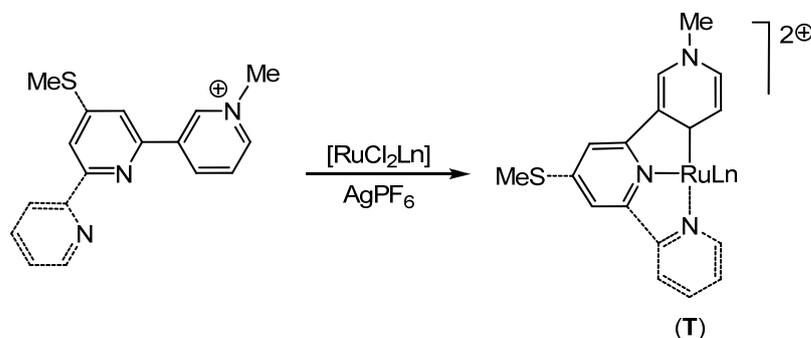
En este contexto, Bercaw publicó en el año 2004 la síntesis de una serie amplia de complejos planocuartados de Pt(II) que contienen ligandos del tipo N-(pirid-2-il)-R-pirid-2-ilideno (R = H, 4-<sup>t</sup>Bu, 4-NMe<sub>2</sub>, 5-NMe<sub>2</sub>) por ciclometalación de sales de N-(pirid-2-il)piridinio con  $[PtMe_2(\mu-SMe_2)]_2$  (Esquema 6, **R**).<sup>[21]</sup> Esta familia de compuestos se amplió sustituyendo el ligando SMe<sub>2</sub> de los compuestos **R** por dimetilsulfóxido y monóxido de carbono.

Asimismo, sustituyendo el precursor metálico por otro de tipo  $[M(\text{acac})_2]$ , el grupo de Bercaw consiguió preparar compuestos de Ni, Pd y Pt (Esquema 6, **S**) con pirid-2-ilidenos análogos a los anteriores (con  $R = 4\text{-}^t\text{Bu}$ ).<sup>[30]</sup>



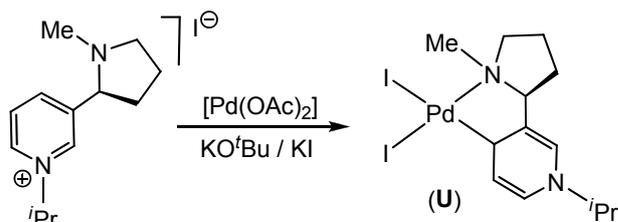
**Esquema 6.** Síntesis de complejos planocuadrados de Pt, Pd y Ni con *N*-(pirid-2-il)pirid-2-ilidenos.

Un año más tarde, Tanaka preparó complejos ciclometalados de rutenio con CNHs remotos derivados de 2,3'-bipiridina<sup>[31a]</sup> y 2,2':6',3''-terpiridina (Esquema 7).<sup>[31b,c]</sup>



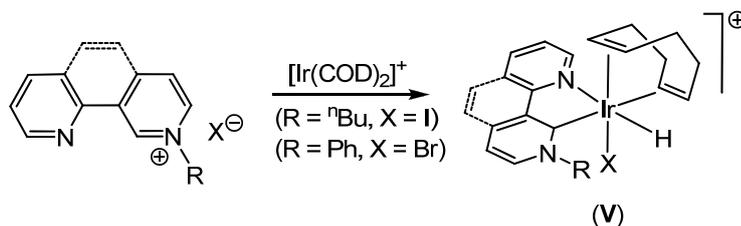
**Esquema 7.** Síntesis de complejos con CNHs remotos derivados de 2,3'-bipy y 2,2':6',3''-terpy (enlaces punteados).

Albrecht, en el año 2005, describió la ciclometalación de cationes piridinio sustituidos con un N-heterociclo alifático. De este modo, utilizando la sal quiral derivada de nicotina que se muestra en el Esquema 8 (líquido iónico a temperatura ambiente) y en presencia de una base fuerte, obtuvo selectivamente el compuesto de Pd **U**, que posee un piridilideno remoto quiral y que además presenta una buena actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki.<sup>[32]</sup>



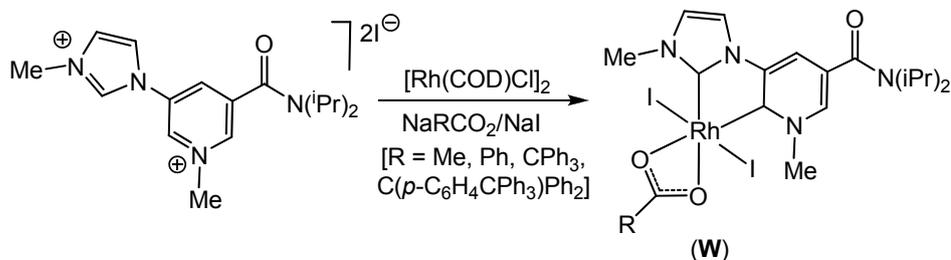
**Esquema 8.** Síntesis del complejo **U**, el cual posee un ligando pirid-4-ilideno quiral.

En el año 2008, Li publicó la síntesis de complejos mononucleares de Ir(III) con carbenos quelatos derivados de 2,3'-bipiridina y de varias fenantrolinas, mediante reacciones de adición oxidante de enlaces C—H de sus sales N-cuaternizadas al complejo catiónico  $[\text{Ir}(\text{COD})_2]^+$  (Esquema 9).<sup>[33]</sup>



**Esquema 9.** Síntesis de los complejos **V**, que contienen CNHs derivados de 2,3'-bipy y 1,9-phen. Utilizando 1,7-phen se obtuvieron derivados con CNHs remotos.

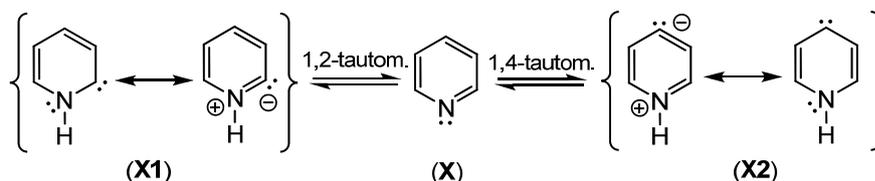
Muy recientemente, en 2012, el grupo de investigación de Colbran, utilizando un dicatión derivado de nicotilamida ha preparado los primeros complejos metálicos con un ligando quelato bis(carbena) mixto formado por un fragmento pirid-2-ilideno unido a un imidazol-2-ilideno (Esquema 10, **W**).<sup>[34]</sup>



**Esquema 10.** Síntesis de complejos de Rh con un ligando quelato bis(carbena) mixto.

### 1.2.3. TAUTOMERIZACIÓN

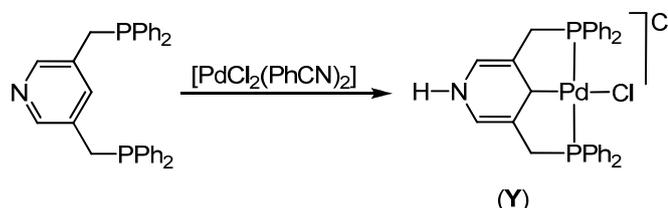
La mayoría de los complejos con CNHs preparados por este método son complejos de paladio, iridio y osmio en los que una piridina sufre un reordenamiento de uno de sus átomos de hidrógeno inducido por el metal, normalmente a alta temperatura, para transformarse en el correspondiente ligando piridilideno (Esquema 11).



**Esquema 11.** 1H-pirid-2-ilideno (**X1**) y 1H-pirid-4-ilideno (**X2**) como tautómeros de piridina (**X**).

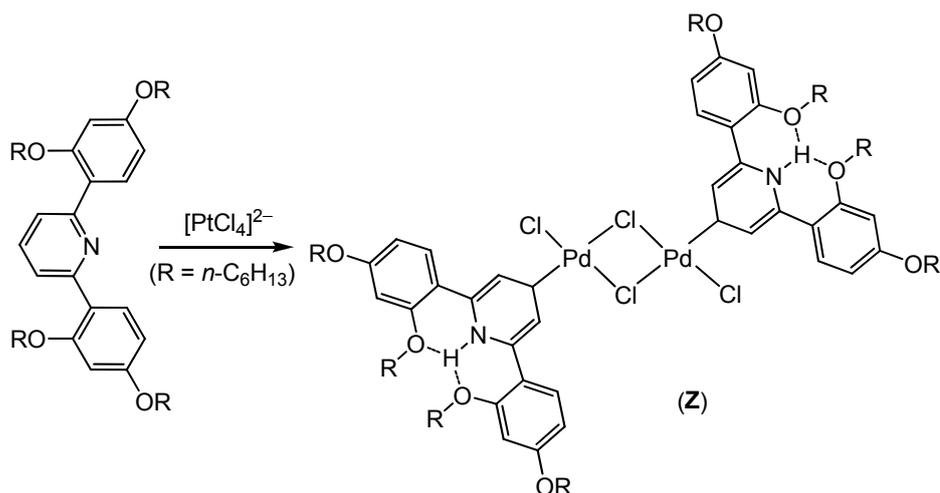
El primer complejo con un ligando piridilideno sintetizado por tautomerización de piridina fue preparado por Taube en 1987 y es el  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(1\text{H-lutidin-4-ilideno})]^{2+}$  (lutidina = 2,6-dimetilpiridina), que se forma en disolución por transformación de su precursor  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\eta^2\text{-lutidina})]^{2+}$ .<sup>[35]</sup>

Casi 10 años más tarde, Milstein publicó la síntesis de un complejo de Pd con un ligando pirid-4-ilideno pincer formado por ciclometalación de la 3,5-difosfinopiridina que se muestra en el Esquema 12 con  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ .<sup>[36]</sup>



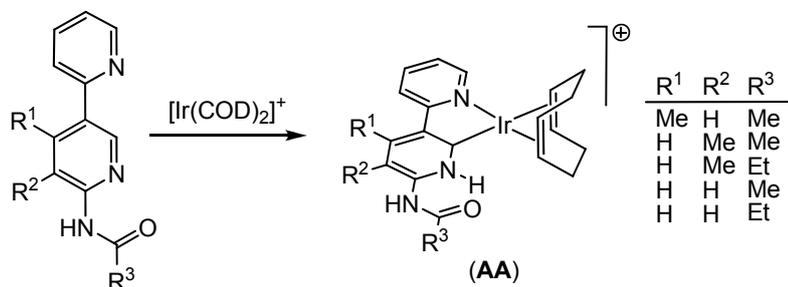
**Esquema 12.** Síntesis de un complejo de Pd con un pirid-4-ilideno pincer.

El grupo de investigación de Rourke publicó, en 1998, la reacción entre  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  y el ligando derivado de 2,6-difenilpiridina que se muestra en el Esquema 13, observando que, en lugar de producirse la coordinación tipo pincer  $C,N',C''$  esperada, se produjo exclusivamente la coordinación en la posición 4 de la piridina, dando lugar al complejo binuclear **Z**, que posee dos pirid-4-ilidenos.<sup>[37]</sup>



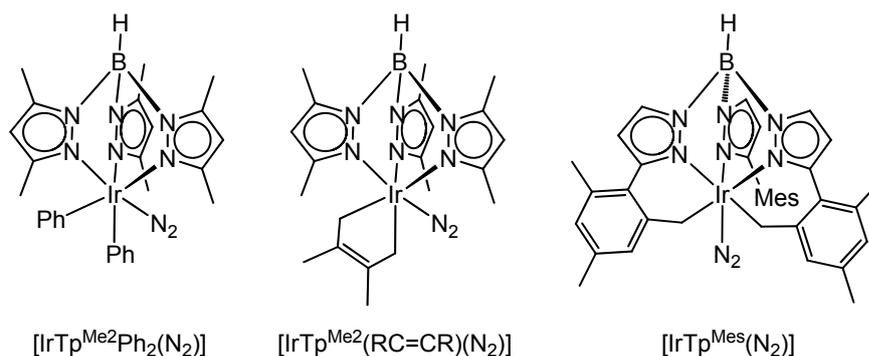
**Esquema 13.** Síntesis del complejo binuclear de Pd **Z**.

Li publicó, simultáneamente al trabajo anteriormente comentado de síntesis de complejos de Ir con piridilidenos mediante adición oxidante de enlaces C—H de sales derivadas de 2,3'-bipy al complejo catiónico  $[\text{Ir}(\text{COD})_2]^+$  (Esquema 8),<sup>[32]</sup> un trabajo análogo utilizando derivados de 2,3'-bipy neutros. De este modo, obtuvo una serie de compuestos (**AA**, Esquema 14) en los que el Ir(I) induce una tautomerización en el fragmento 3'-piridilo que da lugar a un carbeno estabilizado por el efecto quelato y por un enlace de hidrógeno con un grupo amido.<sup>[38]</sup>



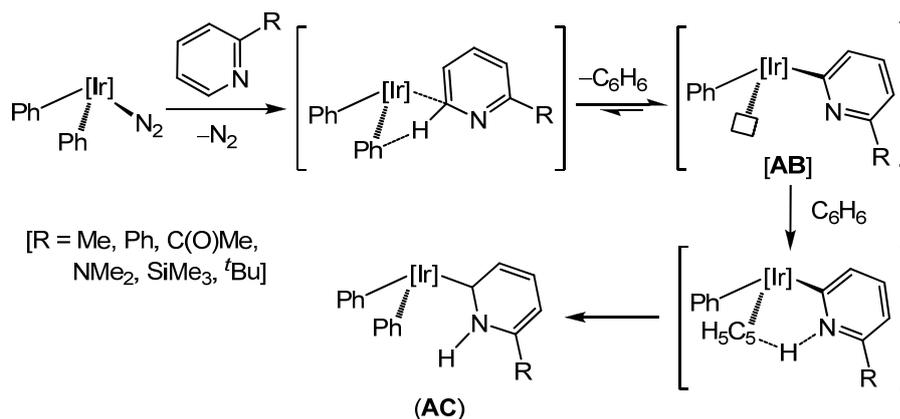
**Esquema 14.** Síntesis de los complejos de Ir derivados de 2,3'-bipy **AA**.

Una de las aportaciones más importantes a este método es la del grupo de Carmona que ha estudiado la química de una serie de tris(pirazolil)boratos de Ir que contienen un ligando lábil  $\text{N}_2$  (Figura 4). Estos complejos son capaces de coordinar una amplia variedad de derivados de piridinas y, posteriormente, a elevadas temperaturas, transformarlos en su tautómero piridilideno.<sup>[39]</sup>



**Figura 4.** Tris(pirazolil)boratos de Ir utilizados por Carmona.

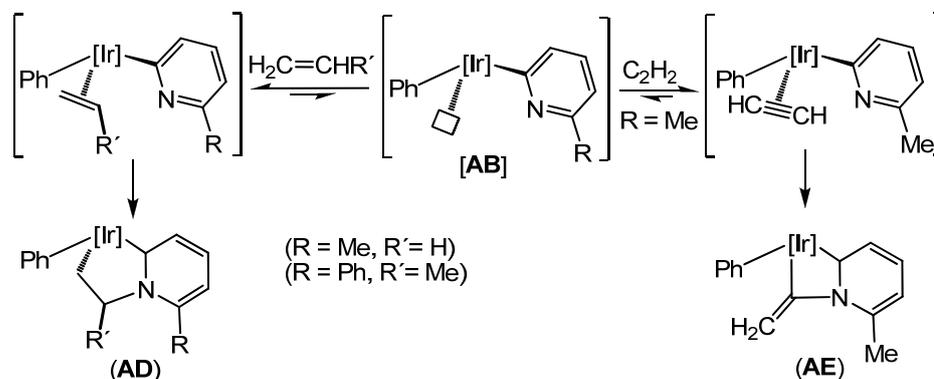
Su primer artículo sobre estos estudios de tautomerización fue publicado en el año 2006.<sup>[39a]</sup> En el mismo se detalla la síntesis de complejos de Ir con ligandos pirid-2-ilideno por reacción del complejo  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}\text{Ph}_2(\text{N}_2)]$  (Figura 4) con 2-Me y 2-Ph piridina en benceno a elevada temperatura. Este trabajo se amplió en los últimos años variando los sustituyentes de las piridinas así como la proporción de las mismas y llevando a cabo estudios mecanísticos del proceso de tautomerización (Esquema 15).<sup>[39f]</sup>



**Esquema 15.** Mecanismo del proceso de tautomerización de 2-R-piridinas inducido por el complejo  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}\text{Ph}_2(\text{N}_2)]$ .

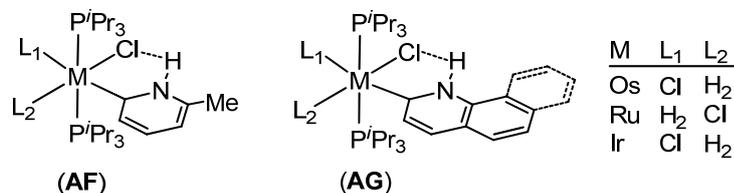
El grupo de Carmona consiguió extender el uso de estos precursores de Ir a otros N-heterociclos, preparando de este modo complejos con carbenos derivados de 2,2'-bipy,<sup>[39c]</sup> 1,10-phen,<sup>[39c]</sup> 2,2':6',2''-terpy,<sup>[39d]</sup> quinolina<sup>[39f]</sup> e incluso de piridina no sustituida.<sup>[39b]</sup>

Finalmente, también se ha estudiado la reactividad de alguno de estos complejos que tienen pirid-2-ilidenos terminales, observándose que son capaces de reaccionar con hidrocarburos insaturados ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  y  $C_2H_3Me$ ) para dar complejos con ligandos piridilidenos metalacíclicos (**AD** y **AE**, Esquema 16).<sup>[39e]</sup> El hidrocarburo se coordina al intermedio **[AB]** y es activado a través de un ataque nucleófilo por parte del nitrógeno del grupo piridilo.



**Esquema 16.** Síntesis de complejos con carbenos metalacíclicos formados por reacción de complejos de tipo **AC** con alquenos (**AD**) y alquinos (**AE**). El intermedio **[AB]** se forma en el primer paso de la reacción, en el que el complejo **AC** pierde  $C_6H_6$ .

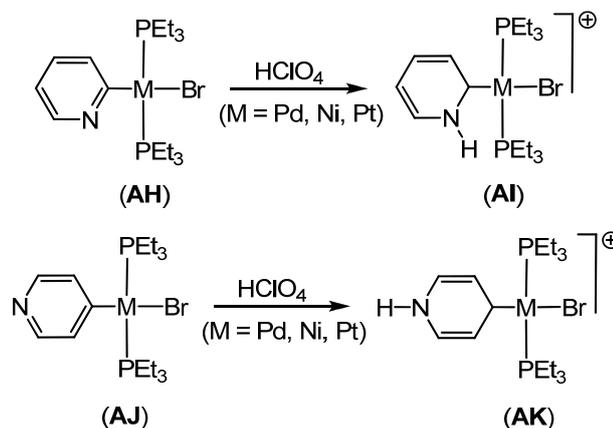
Por último, el grupo de Esteruelas también ha contribuido de forma importante a la síntesis de complejos con ligandos piridilidenos mediante tautomerización de piridinas y otros heterociclos.<sup>[40]</sup> En su trabajo se han utilizado los complejos  $[MH_2Cl_2(P^iPr_3)_2]$ <sup>[40a-d]</sup> ( $M = Os, Ru$ ) y  $[IrHCl_2(P^iPr_3)_2]$ <sup>[40e]</sup> y se ha demostrado que estos son capaces de promover la tautomerización de quinolina,<sup>[40a,e]</sup> 8-Me-quinolina,<sup>[40a,e]</sup> benzoquinolina,<sup>[40c,e]</sup> 2-Me-piridina<sup>[40b,e]</sup> y 2-Et-piridina,<sup>[40b]</sup> formando complejos con pirid-2-ilidenos estabilizados por un enlace de hidrógeno  $Cl \cdots H-N$  intramolecular (Figura 5). La estabilidad de estos compuestos, así como el mecanismo de estas reacciones, han sido estudiados minuciosamente.<sup>[40d]</sup>



**Figura 5.** Complejos de Os, Ru e Ir con carbenos derivados de 2-Me-py (**AF**), quinolina (**AG**) y benzoquinolina (**AG**, enlaces punteados).

### 1.2.4. N-ALQUILACIÓN DE GRUPOS PIRIDILO METALADOS

Este método empezó a ser utilizado a principios de los 80 por los grupos de Isobe<sup>[41]</sup> y Crociani,<sup>[42]</sup> que consiguieron preparar complejos de níquel, paladio y platino con ligandos piridilideno, tanto normales como remotos, a través de la protonación o alquilación del nitrógeno del grupo piridilo del correspondiente complejo precursor (Esquema 17).

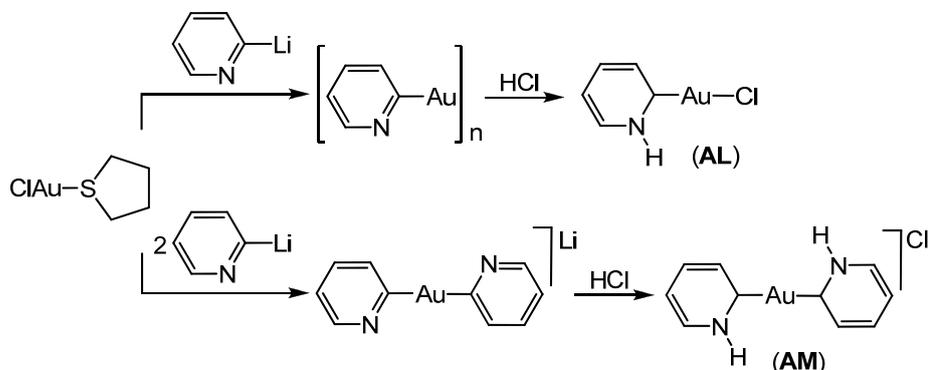


**Esquema 17.** Síntesis de complejos de Pd, Ni y Pt con pirid-2-ilidenos (AI) y pirid-4-ilidenos (AK) mediante protonación de grupos pirid-2-ilo y pirid-4-ilo, respectivamente.

Los grupos piridilo de los compuestos **AH** y **AJ** presentan basicidades de Brønsted elevadas, que tienden a aumentar cuando el grupo piridilo se coordina a través de la posición 2 y cuando el metal es Pt.<sup>[41b,42f]</sup> El complejo [PtCl(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(2-py)], que cumple las dos condiciones anteriores, es capaz de activar CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, formando el complejo cationico [PtCl(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>(N-CH<sub>2</sub>Cl-pirid-2-ilideno)]<sup>+</sup>.<sup>[42e]</sup> En otro de sus artículos, se muestra que ligandos piridilideno también pueden prepararse a partir de N-alquilpiridilos que posean un oxígeno exocíclico, al producirse el ataque del grupo alquilo a dicho oxígeno dando lugar a un grupo MeO<sup>-</sup>.<sup>[42b]</sup> Finalmente, Crociani extendió este trabajo de complejos con piridilidenos variando los sustituyentes<sup>[42d,f-h]</sup> así como llevando a cabo estudios de reactividad de alguno de estos compuestos.<sup>[42c,j,k]</sup>

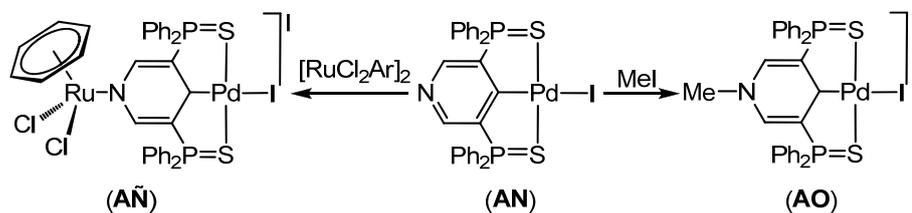
Raubenheimer publicó, en 1993, la síntesis de los primeros complejos de Au con ligandos piridilideno. Estos complejos de Au(I) se preparan por litación de 2-Br-py, seguida de una trasmetalación al complejo de Au y, finalmente, de una protonación con HCl (Esquema 18).<sup>[43]</sup> En función de la relación

estequiométrica metal/ligando utilizada en la transmetalación se obtiene un oligómero (1 eq de ligando) o un bis(piridil)aurato (2 eq), cuyas protonaciones dan lugar a los complejos mononucleares monopiridilideno **AL** y dipiridilideno **AM** de Au(I), respectivamente.



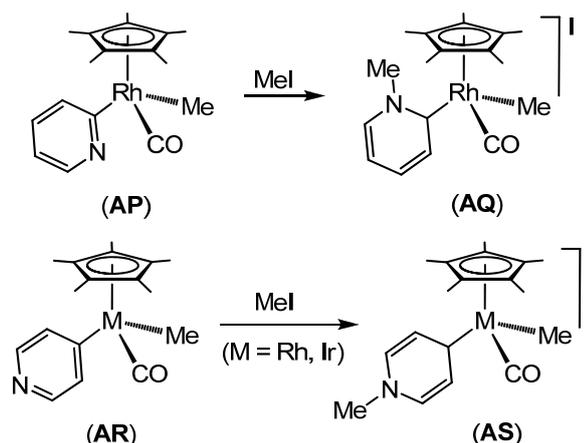
**Esquema 18.** Síntesis de los primeros complejos de Au con ligandos pirid-2-ilideno.

Metilando el grupo piridilo del complejo de Pd **AN** que se muestra en el Esquema 19, el grupo de investigación de Yamamoto consiguió preparar el compuesto **AO**, que posee un ligando pirid-4-ilideno. Utilizando el mismo precursor de Pd, pero utilizando el complejo de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$  en lugar del MeI, se preparó el complejo binuclear **AÑ**, cuyo ligando pirid-4-ilideno está doblemente metalado.<sup>[44]</sup>



**Esquema 19.** Síntesis de complejos de Pd con pirid-4-ilidenos por metilación (**AO**) y metalación (**AÑ**) de grupos pirid-4-ilo.

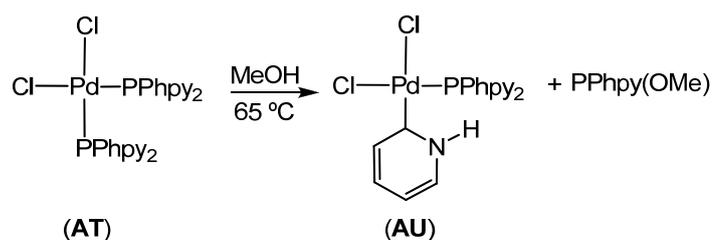
El grupo de investigación de Maitlis consiguió preparar mediante este método complejos de Rh e Ir de los tipos **AQ** y **AS** (Esquema 20) por metilación del grupo piridilo del correspondiente complejo precursor (**AP** y **AR**) con MeI.<sup>[45]</sup>



**Esquema 20.** Síntesis de un complejo de Rh(III) con un pirid-2-ilideno (**AQ**) y de complejos de Rh(III) e Ir (III) con pirid-4-ilidenos (**AS**) mediante metilación de grupos pirid-2-ilo y pirid-4-ilo, respectivamente.

### 1.2.5. OTROS MÉTODOS

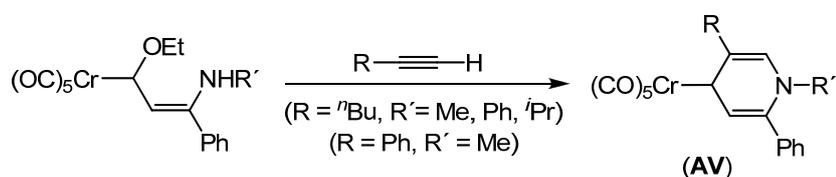
Los métodos sintéticos descritos anteriormente son los que han dado lugar a la mayoría de los complejos con ligandos piridilideno recogidos en la bibliografía, pero existen varios complejos cuyas síntesis no pueden englobarse en ninguno de los procedimientos anteriores. En este contexto, Evans obtuvo inesperadamente, en 1987, un complejo de Pd con un ligando pirid-2-ilideno (**AU**) al calentar el complejo **AT** (Esquema 21) en metanol.<sup>[46a]</sup> El compuesto obtenido es el resultado de la transferencia al centro metálico de un sustituyente piridilo del ligando fosfina promovida por la presencia de un agente nucleófilo.<sup>[46b]</sup>



**Esquema 21.** Síntesis de un complejo con un ligando pirid-2-ilideno por activación de un enlace C—P.

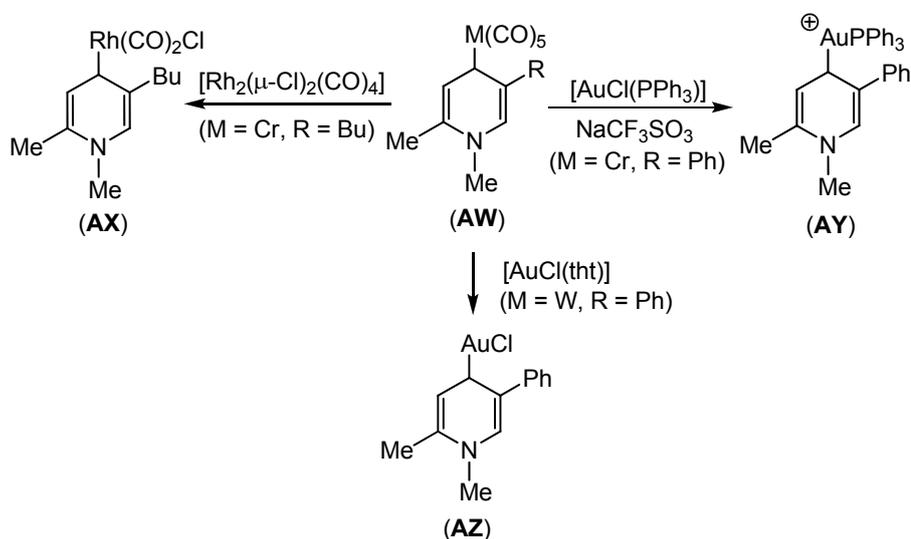
Por otra parte, el grupo de investigación de Auman comunicó, a principios de los noventa, la síntesis de complejos de Cr con ligandos pirid-4-

ilideno mediante cicloadición de alquinos a carbenos de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados (Esquema 22). Estos son los primeros ejemplos de complejos de metales del grupo 6 con pirid-4-ilidenos.<sup>[47]</sup>



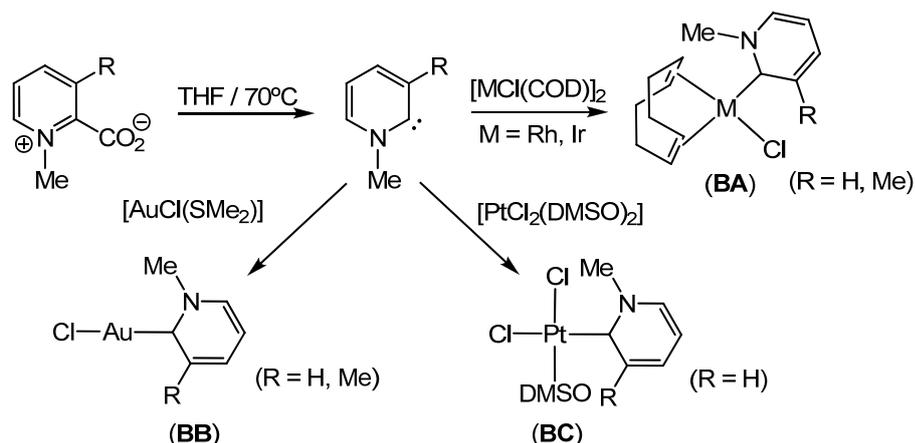
**Esquema 22.** Síntesis de complejos de Cr con pirid-4-ilidenos (**AV**) mediante cicloadición de alquinos a carbenos de Fischer.

Siguiendo este método, Raubenheimer preparó varios compuestos de Cr y W del tipo **AV** y descubrió que son capaces de transferir el ligando carbeno a fragmentos de Au(I) y Rh(I) (Esquema 23), obteniendo de este modo los primeros complejos de Rh(I) y de Au con un piridilideno remoto.<sup>[48]</sup>



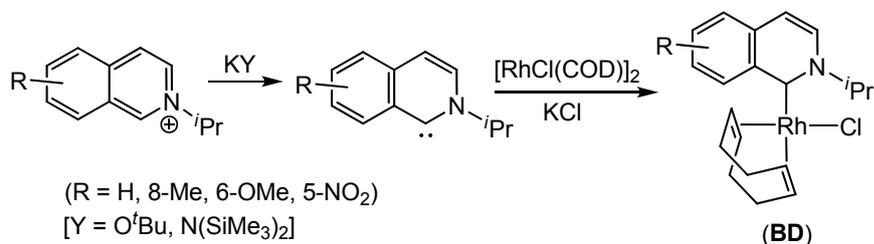
**Esquema 23.** Síntesis de complejos de Rh (**AX**) y Au (**AY**, **AZ**) por transferencia de ligando a partir de complejos de Cr y W.

En 2010, Conejero publicó la preparación de complejos de Rh, Ir, Ni y Au por reacción de sus precursores con pirid-2-ilidenos que, a su vez, fueron preparados *in situ* por descomposición térmica de los correspondientes carboxilatos de piridinio (Esquema 24).<sup>[49]</sup>



**Esquema 24.** Síntesis de complejos con pirid-2-ilidenos de Rh e Ir (**BA**), Au (**BB**) y Pt (**BC**) por descarboxilación de carboxilatos de piridinos.

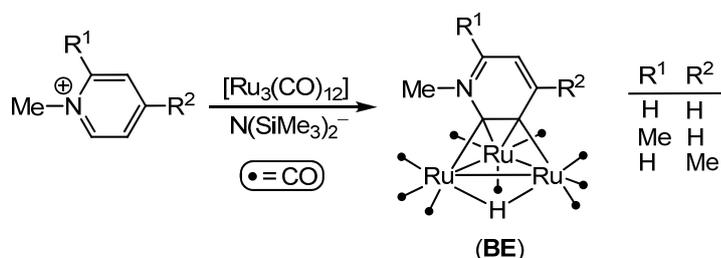
Lassaletta publicó, en el año 2007, la síntesis de varios carbenos derivados de isoquilonina mediante desprotonación de sales de isoquinolinio con bases fuertes,  $\text{KO}^t\text{Bu}$  o  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ . Al hacer reaccionar *in situ* estos carbenos con el complejo  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  sintetizó complejos de Rh con isoquinolinilidenos (**BD**, Esquema 25).<sup>[20a]</sup> Estos carbenos ejercen una importante influencia *trans* y poseen una excelente capacidad  $\sigma$ -dadora. Por otra parte, la conjugación entre el anillo benzo y el carbono carbénico se ve favorecida por la coplanaridad del biciclo, lo que posibilita la modificación de las propiedades electrónicas del carbeno por simple modificación de los sustituyentes en el anillo adyacente al que contiene el carbono carbénico.



**Esquema 25.** Síntesis de complejos con isoquinolinilidenos.

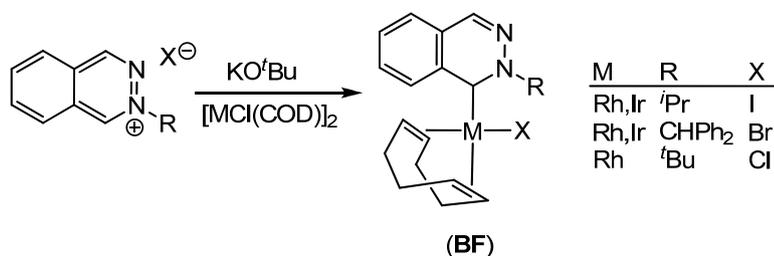
Las últimas investigaciones realizadas por nuestro grupo antes de comenzar esta tesis doctoral se centraron en la síntesis de clusters trinucleares de rutenio con ligandos piridilideno, ya que no existían ejemplos de clusters con este tipo de carbenos.<sup>[50]</sup> Carbenos del tipo pirid-2-ilideno, preparados *in situ*

por desprotonación de cationes piridinio con  $K[N(\text{SiMe}_3)_2]$ , reaccionan en disolución con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  para dar clusters trinucleares del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2\text{C}^3\text{-N-Me-py-2-ilideno})(\text{CO})_9]$  (py = piridina, 2-Me-piridina, 4-Me-piridina y quinolina)<sup>[50b]</sup> (**BE**, Esquema 26).<sup>[50]</sup> Curiosamente, la gran basicidad de estos carbenos, unida al carácter polinuclear del clúster de rutenio, favorece la ortometalación del ligando inicial  $\kappa^1\text{C}^2\text{-pirid-2-ilideno}$ , que se transforma en un ligando  $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{C}^2\text{C}^3\text{-pirid-3-il-2-ilideno}$ , coordinado como puente a una cara.



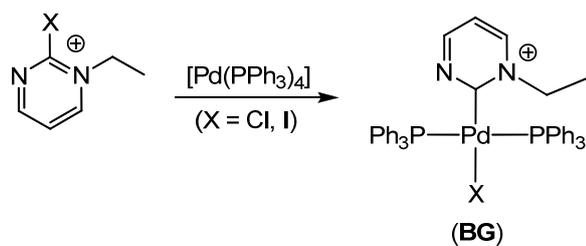
**Esquema 26.** Síntesis de clusters de Ru con ligandos pirid-2-ilidenos.

Durante la realización de esta tesis doctoral se publicó la síntesis de los primeros complejos con carbenos derivados de heterociclos aromáticos de seis miembros y dos nitrógenos.<sup>[56]</sup> El grupo de investigación de Lassaletta publicó en 2010, la síntesis de complejos con carbenos derivados de ftalazina, por reacción de haluros de ftalazinio con complejos del tipo  $[\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})(\text{COD})]_2$ , generados *in situ* por tratamiento de  $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$  con  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (M = Rh e Ir, Esquema 27).<sup>[56a]</sup>



**Esquema 27.** Síntesis de los primeros complejos con ftalazinilidenos (**BF**).

Ese mismo año, Ganter preparó los primeros complejos con carbenos derivados de pirimidina del tipo  $[\text{PdX}(\text{pirimidin-2-ilideno})(\text{PPh}_3)_2]$  (X = Cl, I) (**BG**, Esquema 28) mediante adición oxidante de cationes N-alquil-2-halopirimidinio a  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ .<sup>[56b]</sup>



**Esquema 28.** Síntesis de los primeros complejos con pirimidin-2-ilidenos (**BG**).

### 1.3. PLANTEAMIENTO INICIAL Y EVOLUCIÓN POSTERIOR DE ESTE TRABAJO

Ocurre con frecuencia que los resultados que se van obteniendo durante el desarrollo de un proyecto de investigación aconsejan la modificación de los objetivos iniciales del trabajo, orientándolo hacia aspectos no previstos originalmente. Este es el caso de la presente tesis doctoral.

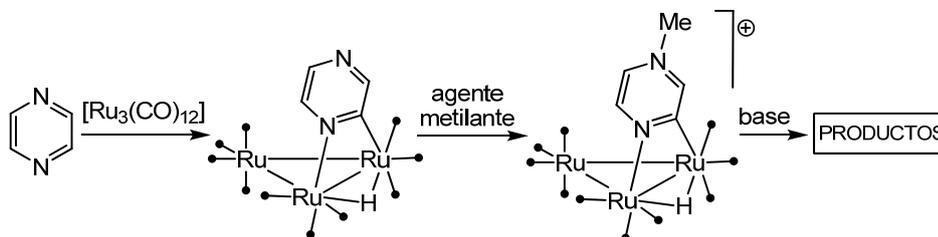
En las fechas en las que se comenzó esta tesis no se conocían complejos metálicos con CNHs derivados de heterociclos aromáticos de seis miembros con más de un átomo de nitrógeno. Todos los complejos publicados hasta ese momento con CNHs derivados de ciclos de 6 miembros y 2 nitrógenos estaban basados en 1,3-dialquil- y 1,3-diaril-3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-ilidenos.<sup>[52]</sup> Estos hechos y los interesantes resultados de nuestro grupo de trabajo resumidos en el Esquema 26, nos hicieron plantearnos como objetivo inicial de esta tesis la preparación de clusters carbonílicos de rutenio con carbenos derivados de heterociclos aromáticos de seis miembros con dos o más átomos de nitrógeno en su anillo (pirazina, quinoxalina, pirimidina...) utilizando el método sintético mostrado en el Esquema 26.<sup>[50]</sup>

Sin embargo, los clusters deseados no pudieron prepararse porque, aunque todos los heterociclos seleccionados pudieron metilarse satisfactoriamente, la etapa de desprotonación de los cationes metilados correspondientes con bases fuertes, como  $\text{KO}^t\text{Bu}$  o  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ , en presencia de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , no se realizó con éxito en ninguno de los casos.

A la vista de estos hechos, razonamos que la coordinación previa de estos cationes al clúster metálico aumentaría su acidez. Sin embargo, no conseguimos hacer reaccionar estos cationes N-heterocíclicos con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  ni siquiera a temperaturas superiores a 100 °C.

Estos últimos resultados nos llevaron a replantearnos el método de síntesis cambiando el orden de las etapas, realizando en primer lugar la coordinación de los ligandos N-heterocíclicos neutros a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Como a los clusters resultantes les queda un nitrógeno libre, el tratamiento de los

mismos con un agente metilante conduciría a la cuaternización de este átomo de nitrógeno y, consecuentemente, a los clusters catiónicos deseados. Una vez obtenidos éstos, se llevaría a cabo una última etapa de desprotonación de los mismos, lo que podría llevarnos a derivados trinucleares con los ligandos  $\text{CNH}_{6\text{M}-2\text{N}}$  correspondientes (Esquema 29).



**Esquema 29.** Ejemplo del método sintético propuesto utilizando pirazina como ligando.

La preparación de los clusters catiónicos derivados de estos ligandos se llevó a cabo con éxito; sin embargo, no se pudo aislar ningún producto estable de la etapa de desprotonación de los mismos con bases fuertes no nucleófilas como  $\text{KO}^t\text{Bu}$  o  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ . No obstante, el tratamiento de estos clusters catiónicos con K-selectride y MeLi dio lugar a productos neutros muy interesantes que resultan de la adición nucleófila de la base correspondiente a uno de los átomos de carbono del anillo de los ligandos.<sup>[53,54]</sup> Estos resultados nos condujeron a otros no menos interesantes. En primer lugar, descubrimos que los clusters catiónicos pueden reducirse, química y electroquímicamente, para dar derivados hexanucleares que resultan de la formación intermolecular de un nuevo enlace C—C entre átomos de carbono de los ligandos heterocíclicos.<sup>[54,55]</sup> En segundo lugar, descubrimos que cuando los ligandos catiónicos N-heterocíclicos poseen grupos C—alquilo en el anillo, estos ligandos coordinados sí que reaccionan con bases fuertes, sufriendo la desprotonación de sus grupos alquilo para dar clusters con ligandos C—alquilideno.<sup>[56]</sup>

Los productos obtenidos en todas estas reacciones poseen ligandos insaturados no aromáticos que, en función de la posición de los dos nitrógenos en el N-heterociclo, presentan o no, carácter de ligandos carbénicos.

Los resultados presentados en esta memoria están avalados por una importante cantidad de estudios estructurales, basados en difracción de rayos

X y espectroscopias de IR, RMN y masas, así como por cálculos DFT que racionalizan muchas de las reactividades observadas.

## 1.4. OBJETIVOS

Resumiendo lo expuesto en el apartado anterior, los objetivos que se han logrado con este trabajo de investigación, unos planteados inicialmente y otros surgidos a raíz de los resultados obtenidos durante el transcurso del mismo, han sido los siguientes:

- I. Preparar clusters de rutenio con ligandos catiónicos derivados de N-heterociclos con ciclos de 6 miembros y 2 nitrógenos (quinoxalina, pirazina, quinazolina, pirimidina, 1,5-naftiridina...).
- II. Estudiar la reactividad de los mismos frente a bases y agentes nucleófilos, así como su reducción química y electroquímica.
- III. Ampliar la familia de clusters catiónicos referidos en el apartado I a derivados con sustituyentes C–alquilo en los ligandos.
- IV. Estudiar la reactividad de estos clusters C–alquilados con bases, nucleófilos y reductores.
- V. Completar los trabajos de síntesis y reactividad con estudios estructurales y cálculos teóricos que avalen y racionalicen los resultados obtenidos experimentalmente.

## **2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



## 2.1. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE QUINOXALINA Y PIRAZINA

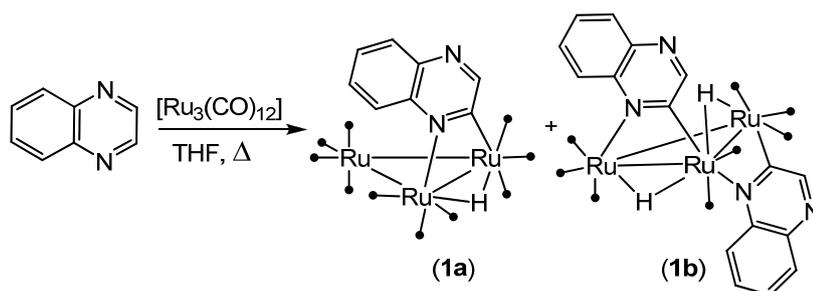
Para preparar clusters trinucleares catiónicos de rutenio derivados de ligandos N-heterocíclicos de 6 miembros y 2 nitrógenos utilizamos un método sintético basado en dos etapas: (a) síntesis de compuestos precursores neutros del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-L})(\text{CO})_{10}]$  (HL = heterociclo con 2 átomos de nitrógeno), que tienen un átomo de nitrógeno no coordinado, por reacción del heterociclo correspondiente con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y (b) tratamiento de los mismos con un agente metilante.

Empezamos nuestro estudio con los N-heterociclos quinoxalina y pirazina, que poseen sus átomos de nitrógeno en posiciones 1 y 4 del mismo anillo.

### 2.1.1. SÍNTESIS DE $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinoxMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( $2\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) Y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ )

#### 2.1.1.1. Síntesis de $2\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$

La reacción de 1.1 equivalentes de quinoxalina con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , en THF a reflujo, dio lugar a una mezcla de los clusters trinucleares  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinox})(\text{CO})_{10}]$  (**1a**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinox})_2(\text{CO})_8]$  (**1b**), que se aislaron mediante TLC en gel de sílice (Esquema 30). El seguimiento de la reacción por IR y TLC cualitativa reveló que el compuesto **1b** comienza a formarse cuando todavía queda una importante cantidad de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  presente en la disolución.



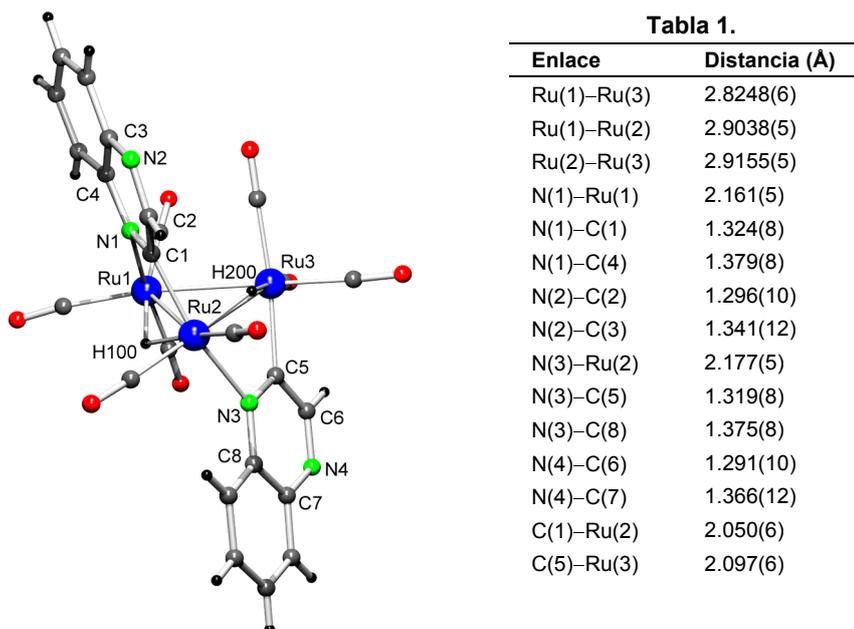
Esquema 30. Síntesis de **1a** y **1b**.

Las estructuras propuestas para **1a** y **1b** están avaladas por sus espectros FAB–MS, que muestran los picos del ion molecular correspondiente. Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –RMN de **1a** indican la presencia de una quinoxalina metalada, un ligando hidruro resultado de la metalación, y diez carbonilos. La existencia de una señal tipo singlete a 8.79 ppm indica que la metalación se ha producido en el  $\text{C}^2$  del ligando. El espectro de IR del complejo **1a** en la zona de carbonilos muestra únicamente señales correspondientes a carbonilos terminales y tiene un perfil similar al de otros clusters con ligandos ortometalados y diez carbonilos, de estructuras análogas, del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-L})(\text{CO})_{10}]$  (HL= picolina,<sup>[57a]</sup> isoquinolina,<sup>[57b]</sup> varias diazinas,<sup>[57a]</sup> piridina,<sup>[57a,c]</sup> quinolina,<sup>[57a,b,d]</sup> fenantridina<sup>[57d]</sup> y piperidina<sup>[57e]</sup>). El compuesto **1a** es el primer ejemplo de coordinación de quinoxalina a un clúster carbonílico.

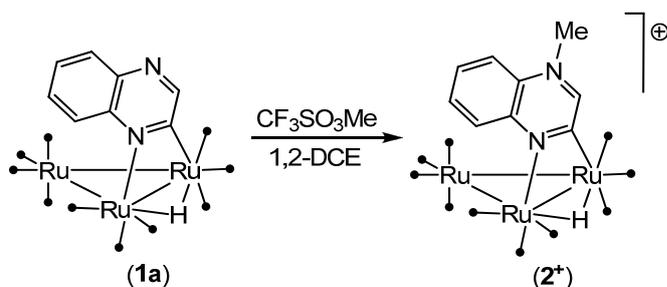
El compuesto **1b** se forma a consecuencia de la entrada de un segundo ligando quinoxalina en **1a**. Sus espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –RMN corroboran la presencia de dos quinoxalinas ortometaladas no equivalentes, así como de dos hidruros, tampoco equivalentes. Su espectro de IR tiene un perfil similar al de otros compuestos publicados, del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-L})_2(\text{CO})_8]$  (HL = piridina,<sup>[57b,c]</sup> quinolina<sup>[57b,d]</sup>).

La estructura propuesta para **1b** en el Esquema 30 se determinó inequívocamente por difracción de rayos X de monocristal y se muestra en la Figura 6. En la Tabla 1 se recoge una selección de distancias de enlace. La estructura puede ser descrita como un fragmento trinuclear  $\text{Ru}_3(\text{CO})_8$  en el que dos de sus aristas están doblemente coordinadas a un hidruro y a los átomos  $\text{N}^1$  y  $\text{C}^2$  de los ligandos quinoxalina metalados. Ambos ligandos heterocíclicos están casi perpendiculares al triángulo metálico y están colocados en caras opuestas del mismo. Esta estructura es análoga a la observada en el compuesto derivado de quinolina  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-L})_2(\text{CO})_8]$  (HL = quinolina), la cual también fue determinada por difracción de rayos X.<sup>[57b]</sup>

La reacción de metilación de **1a** con triflato de metilo a temperatura ambiente dio lugar de forma instantánea al derivado  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1,\text{C}^2\text{-quinoxMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (**2**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), que fue aislado con rendimiento cuantitativo (92%, Esquema 31).



**Figura 6.** Estructura molecular y tabla de distancias interatómicas de **1b**.



**Esquema 31.** Síntesis de **2<sup>+</sup>**.

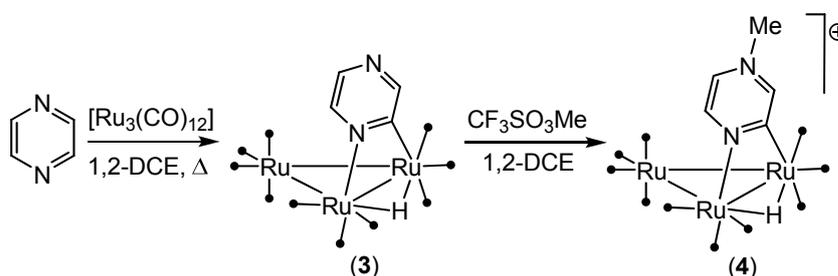
El espectro de IR del compuesto  $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$  en la zona de vibración de tensión de los enlaces CO indica que posee el mismo número y disposición de grupos carbonilo que **1a**. Por otra parte, todas las bandas han sufrido un desplazamiento con respecto a las del compuesto de partida hacia frecuencias más altas, debido a que **2<sup>+</sup>** es un compuesto catiónico, mientras que el compuesto **1a** es neutro. En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, realizados en acetona- $d_6$ , se observa un desplazamiento de las señales correspondientes al ligando orgánico hacia campos más bajos. Los altos desplazamientos químicos a los que aparece el grupo metilo (4.90 ppm en  $^1\text{H}$ -

RMN y 45.4 ppm  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN) confirman que la metilación se ha llevado a cabo en el átomo de nitrógeno no coordinado de **1a**.

### 2.1.1.2. Síntesis de $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$

La síntesis del clúster neutro  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-piraz})(\text{CO})_{10}]$  (**3**) fue publicada por el grupo de investigación de Lewis en 1985.<sup>[57a]</sup>

Este complejo sufre una descarbonilación espontánea a temperatura ambiente que da lugar a un material polimérico muy insoluble, lo que imposibilita la obtención del compuesto puro con un buen rendimiento. Ya que el interés de este trabajo no se centra en la síntesis de este complejo, sino en la de su derivado catiónico  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  ( $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), minimizando la formación del material polimérico, se hizo reaccionar pirazina con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  en 1,2-DCE a la temperatura de reflujo y, en lugar de aislar el clúster neutro, se añadió triflato de metilo directamente al crudo de reacción justo en el momento en el que el polímero comenzaba a precipitar. El compuesto catiónico  $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$  se obtuvo con un rendimiento del 29% después de separarlo del  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  que quedó sin reaccionar, del material polimérico y del triflato de metilpirazinio que se forma como subproducto de la reacción (Esquema 32).



**Esquema 32.** Síntesis de  $4^+$ .

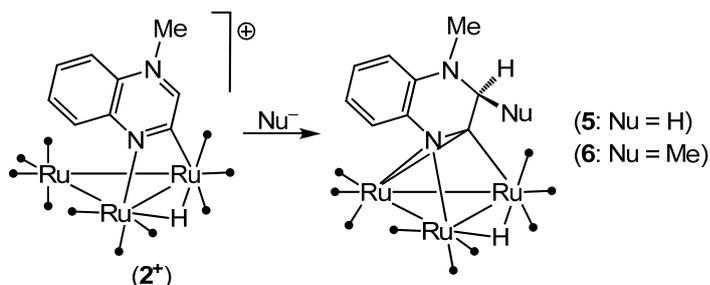
Igual que para el compuesto  $2^+$ , las bandas de IR de los grupos carbonilo de  $4^+$ , así como las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de su ligando, sufren un desplazamiento hacia la zona alta de los espectros con respecto a las señales de su precursor neutro **3**. En este caso, en el espectro de masas de  $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$  se puede ver un pico que corresponde al fragmento catiónico  $[(\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3)^+]$ .

## 2.1.2. REACTIVIDAD DE 2<sup>+</sup> Y 4<sup>+</sup> CON BASES NUCLEÓFILAS

Como comentamos en la Introducción, ningún producto de las reacciones de 2<sup>+</sup> y 4<sup>+</sup> con KO<sup>t</sup>Bu pudo ser aislado y/o caracterizado. En ambos casos se observó reacción, pero los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de los crudos de reacción mostraron la presencia de varios complejos. Todos los intentos de aislarlos mediante técnicas cromatográficas resultaron infructuosos. El uso de bases más nucleófilas, como K-selectride y MeLi, condujo a los resultados que se describen a continuación.

### 2.1.2.1. Reacción de 2·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> con K-selectride y MeLi

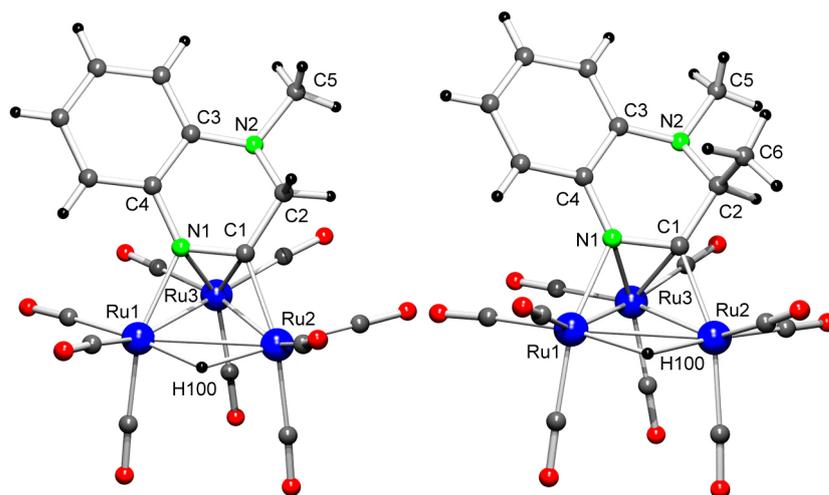
El compuesto 2·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> reacciona instantáneamente con K-selectride y MeLi, para dar los compuestos nonacarbónicos neutros [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(3-HquinoxMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**5**) y [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(3-MequinoxMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**6**), respectivamente (Esquema 33).



**Esquema 33.** Síntesis de **5** y **6**.

Las estructuras de ambos compuestos fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal (Figura 7). En la Tabla 2 se recoge una selección de distancias de enlace.

Los compuestos **5** y **6** presentan la misma estructura. Ésta consiste en un triángulo de átomos de rutenio con el ligando orgánico unido a Ru1 y a Ru3 a través del átomo de nitrógeno N1 y a Ru2 y Ru3 a través del átomo de carbono C1. Este tipo de coordinación es la responsable de que las distancias Ru1—Ru3 y Ru2—Ru3 sean ca. 0.2 Å más cortas que la distancia Ru1—Ru2.



**Figura 7.** Estructuras moleculares de los compuestos **5** (izqda) y **6** (dcha).

**Tabla 2.** Selección de distancias interatómicas (Å) en **5** y **6**.

Enlace	5	6
Ru1–Ru2	2.9185(4)	2.9097(5)
Ru1–Ru3	2.6836(4)	2.6980(5)
Ru2–Ru3	2.7551(4)	2.7393(5)
N1–Ru1	2.124(3)	2.115(4)
N1–Ru3	2.244(3)	2.241(5)
N1–C1	1.355(5)	1.383(7)
N1–C4	1.439(4)	1.404(7)
N2–C2	1.453(6)	1.475(7)
N2–C3	1.382(6)	1.402(8)
N2–C5	1.476(5)	1.450(7)
C1–Ru2	2.049(3)	2.049(5)
C1–Ru3	2.245(3)	2.225(6)
C1–C2	1.512(5)	1.512(7)
C2–C6	–	1.473(10)
C3–C4	1.413(5)	1.425(8)

Asimismo, las distancias N1–Ru1 y C1–Ru2 son ca. 0.2 Å más cortas que las distancias N1–Ru3 y C1–Ru3. Por tanto, el ligando orgánico de **5** y **6** se comporta como un ligando dador de 5 electrones, coordinándose mediante un enlace  $\sigma$  a Ru1 (N1–Ru1), un enlace  $\sigma$  a Ru2 (C1–Ru2) y un enlace  $\pi$  a Ru3 a través del doble enlace N1=C1. La estructura la completan un hidruro, que se coordina puente a la arista Ru1–Ru2, y nueve carbonilos terminales.

A pesar de que los ligandos orgánicos de los compuestos **5** y **6** no tienen precedentes, este tipo de coordinación  $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,C}$  a centros trimetálicos de rutenio ya había sido observada previamente en otros clusters del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,C-L})(\text{CO})_9]$  (HL = piperidina,<sup>[57e]</sup>  $\text{R}_1\text{CH}=\text{NR}_2$ <sup>[58]</sup>).

En estas reacciones, el nucleófilo ataca al carbono  $\text{C}^2$  del ligando transformándolo en un carbono  $\text{sp}^3$ , rompiendo la aromaticidad del heterociclo. Esto origina una desviación del carbono  $\text{C}^2$  respecto al plano formado por el resto de los átomos del ligando de 0.65(1) Å en **5** y 0.57(1) Å en **6**. El plano que contiene el ligando heterocíclico (excluyendo el  $\text{C}^2$ ) forma un ángulo dihedral con el plano que contiene el triángulo de rutenios de 57.08(5)° en **5** y de 55.58(8)° en **6**.

El hecho de que el ligando orgánico en **5** y **6** se coordine puente entre tres metales se debe a que la transformación del  $\text{C}^2$  en un átomo de carbono con hibridación  $\text{sp}^3$  conlleva la pérdida de la aromaticidad del heterociclo y la formación de un doble enlace localizado entre los átomos  $\text{N}^1$  y  $\text{C}^1$ . Este doble enlace es capaz de desplazar un grupo carbonilo axial de la unidad  $\text{Ru}(\text{CO})_4$ , dando lugar a un ligando que se coordina puente a una cara.

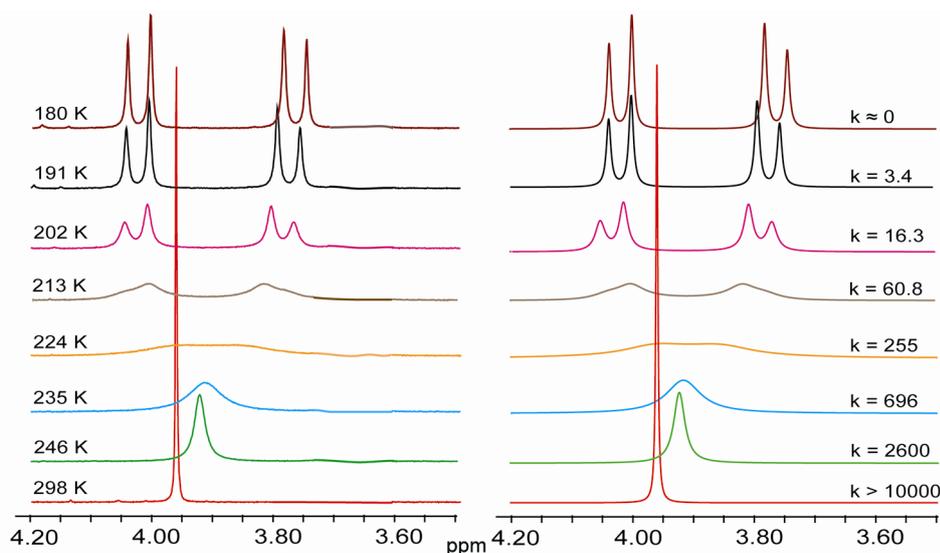
La posición *exo* del grupo metilo unido al  $\text{C}^2$  del ligando en **6** y la ausencia del correspondiente isómero con el grupo metilo en posición *endo* indican que el ataque de los nucleófilos al cluster  $\mathbf{2}^+$  siempre tiene lugar a través de la cara *exo* del ligando heterocíclico. Esto es debido a que la cara *endo* está estéricamente impedida por uno de los grupos carbonilo axiales de la unidad  $\text{Ru}(\text{CO})_4$ .

Los compuestos **5** y **6** son compuestos nonacarbonílicos, por lo que sus espectros de IR de en la zona de vibración de los enlaces CO, iguales entre sí, no presentan un patrón similar al de los compuestos **1a** y **2**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , sino que muestran un perfil característico de compuestos como los que aparecen en el Esquema 26, preparados paralelamente por nuestro grupo de trabajo y cuyas estructuras son análogas.<sup>[50]</sup> Por otra parte, las bandas aparecen a frecuencias más bajas que en el caso del compuesto **2**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , indicando que son derivados neutros.

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de **5** y **6**, la señal del hidruro aparece aproximadamente a  $-17.7$  ppm. Este desplazamiento, respecto a las aproximadamente  $-14.0$  ppm a las que aparece el hidruro de sus precursores con diez carbonilos (**1a** y **2**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), es característico de un clúster con nueve carbonilos del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N,C-L})(\text{CO})_9]$ .<sup>[57e]</sup>

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **5** aparece un singlete a 3.96 ppm que corresponde a los dos protones del grupo  $\text{CH}_2$ . Sin embargo, en la Figura 7 se puede observar que los dos protones del grupo  $\text{CH}_2$  son diastereotópicos en estado sólido y, por tanto, no equivalentes. Este hecho indica la existencia de un proceso fluxional en disolución que hace equivalentes estos dos átomos de hidrógeno. Con el objeto de obtener más información acerca de este proceso dinámico, se realizó un estudio de  $^1\text{H}$ -RMN a diferentes temperaturas y se llevó a cabo un estudio teórico mediante cálculos DFT.

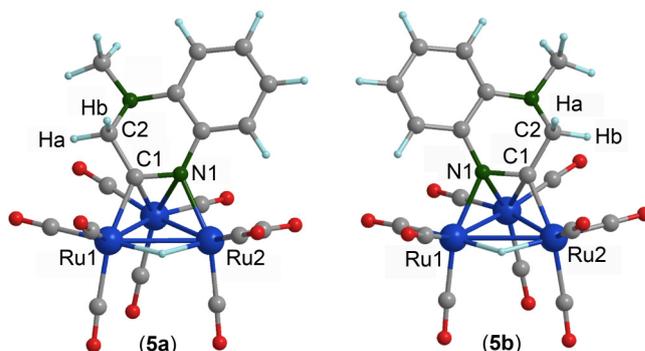
En la Figura 8 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de **5**, en la zona del grupo  $\text{CH}_2$ , medidos a distintas temperaturas. Este proceso fluxional se frena a medida que bajamos la temperatura, de forma que a 180 K se obtienen dos dobletes correspondientes a un sistema AB. La simulación de estos espectros



**Figura 8.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los protones del grupo  $\text{CH}_2$  del compuesto **5**, experimentales (izqda) y simulados (dcha), a diferentes temperaturas. Las constantes de intercambio ( $\text{s}^{-1}$ ) fueron obtenidas mediante un "line shape analysis" por simulación de los espectros experimentales.

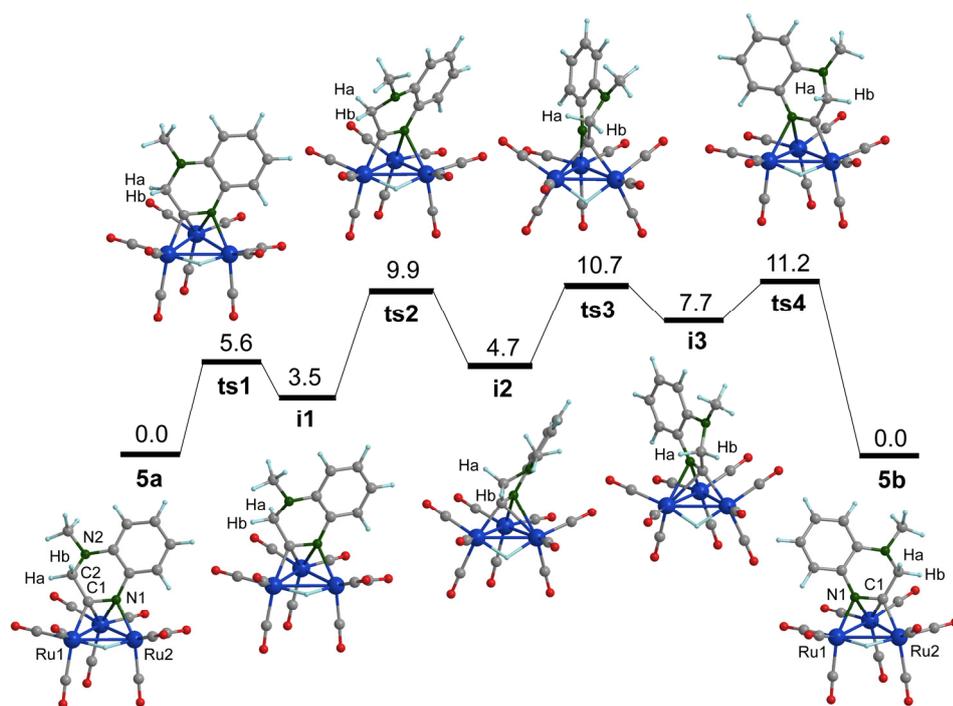
permitió calcular los parámetros de activación del proceso fluxional,  $\Delta H^\ddagger = 10.7$  ( $\pm 0.2$ ) kcal mol<sup>-1</sup> y  $\Delta S^\ddagger = 0.8$  ( $\pm 0.9$ ) cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

El mecanismo del proceso dinámico que hace equivalentes los átomos de hidrógeno del grupo CH<sub>2</sub> ha sido deducido mediante cálculos DFT en fase gas (Figura 10). El proceso implica la interconversión de los dos enantiómeros del compuesto **5** (**5a** y **5b**) mostrados en la Figura 9.



**Figura 9.** Enantiómeros del compuesto **5**.

La primera etapa del proceso fluxional (**5a**→**i1**) es el desplazamiento del grupo CH<sub>2</sub> de un lado del ligando heterocíclico al otro, ya que esta etapa es la que presenta la menor barrera energética (5.6 kcal mol<sup>-1</sup>). En el estado de transición **ts1**, el átomo de carbono C2 es coplanar con el resto de átomos del ligando. Las siguientes tres etapas (**i1**→**i2**→**i3**→**5b**) implican una rotación de 180° del ligando sobre el triángulo de rutenios. La barrera de energía más alta del proceso global está asociada al estado de transición **ts4**,  $\Delta G^\ddagger = 11.2$  kcal mol<sup>-1</sup>, el cual corresponde a  $\Delta H^\ddagger = 10.8$  kcal mol<sup>-1</sup> y  $\Delta S^\ddagger = -1.2$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Aunque estos parámetros corresponden a un modelo teórico en fase gas, son muy parecidos a los parámetros de activación obtenidos experimentalmente del estudio de <sup>1</sup>H-RMN a temperatura variable. El bajo valor de  $\Delta H^\ddagger$  es coherente con el hecho de que el proceso dinámico ocurre fácilmente a temperatura ambiente. El bajo valor de  $\Delta S^\ddagger$  es el esperado para un proceso intramolecular. La existencia de este proceso dinámico implica que los enantiómeros **5a** y **5b** no pueden ser aislados individualmente.



**Figura 10.** Perfil energético (energías relativas de Gibbs en  $\text{kcal mol}^{-1}$  a 298.15 K) y estructuras optimizadas por DFT de las especies intermedias y de los estados de transición implicados en el proceso dinámico que hace equivalentes los átomos de hidrógeno ( $H_a$  y  $H_b$ ) del grupo  $\text{CH}_2$  de **5**.

Esta rotación del ligando puente sobre una cara del triángulo de rutenios también puede darse en el compuesto **6** y en cualquier otro clúster trinuclear que posea un ligando coordinado de forma análoga.

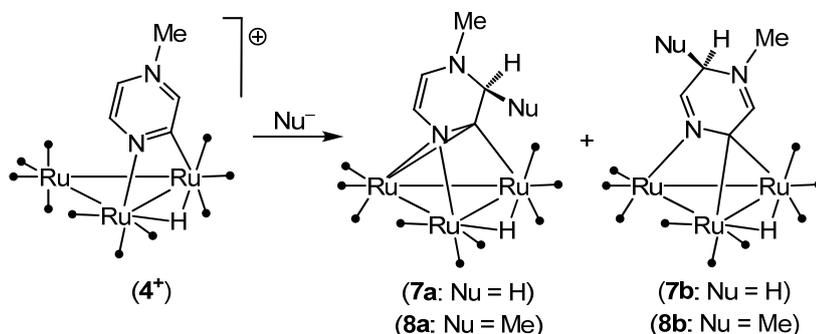
En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **5** y **6** se aprecian solamente dos señales anchas en la zona de carbonilos, hecho experimental común en compuestos que sufren procesos fluxionales.

Los compuestos **5** y **6** son productos de la adición nucleófila del  $\text{H}^-$  y del  $\text{Me}^-$  al carbono  $\text{C}^3$  del ligando heterocíclico del clúster  $\mathbf{2}^+$ .

#### 2.1.2.2. Reacciones de $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ con K-selectride y MeLi

Al igual que ocurre con  $2\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ , el compuesto  $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$  reacciona instantáneamente con K-selectride y MeLi. Sin embargo, en estos casos las reacciones no son selectivas y dan lugar a una mezcla de los productos

nonacarbonílicos neutros  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-HpirazMe})\}(\text{CO})_9]$  (**7a**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-HpirazMe})\}(\text{CO})_9]$  (**7b**) (reacción con K-selectride) y de  $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$  (**8a**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$  (**8b**) (reacción con MeLi) (Esquema 34).



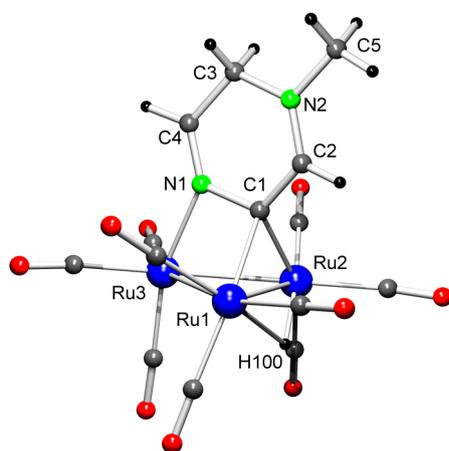
**Esquema 34.** Reacciones de  $4^+$  con K-selectride y MeLi.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de la reacción de  $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$  con K-selectride muestra la presencia de dos productos mayoritarios en relación 1:2. Estos productos se caracterizan porque sus señales de hidruro aparecen a desplazamientos químicos de  $-18.00$  y  $-14.50$  ppm, respectivamente. Del mismo modo, el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de la reacción de  $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$  con MeLi muestra la presencia de dos productos mayoritarios en relación 2:1, cuyas señales de hidruro aparecen a  $-17.68$  y  $-14.47$  ppm, respectivamente. Desafortunadamente, todos los intentos de aislar los dos compuestos de cada reacción mediante métodos cromatográficos resultaron infructuosos. Sólo pudimos obtener el compuesto mayoritario de cada reacción (**7b** y **8a**).

La estructura del compuesto **8a** fue deducida de la interpretación de sus datos analíticos y espectroscópicos. En primer lugar, su composición fue establecida por microanálisis y espectrometría de masas. En segundo lugar, este compuesto presenta un perfil de IR en la zona de los carbonilos análogo al de los compuestos nonacarbonílicos **5** y **6**, por lo que indica que tiene el mismo número y disposición de grupos CO. Asimismo, la señal del hidruro aparece a  $-17.68$  ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, desplazamiento al que aparecen los hidruros de **5** y de **6**. Por lo tanto, el ligando orgánico del compuesto **8a** presenta un modo de coordinación similar al de los ligandos de los compuestos **5** y **6**. Por otra parte, la presencia de dos señales correspondientes a 2 CHs

que se acoplan entre sí con una  $J$  de 5.2 Hz es indicativa de que estos grupos están situados en posiciones adyacentes en el anillo y, por tanto, de que el metiluro ha atacado al carbono C<sup>3</sup> del heterociclo.

La estructura molecular del compuesto **7b** fue determinada mediante difracción de rayos X (Figura 11, Tabla 3).



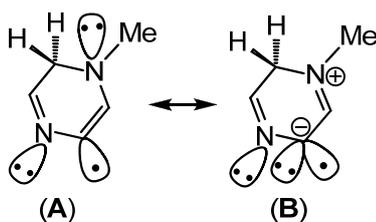
**Tabla 3.**

Enlace	Distancia (Å)
Ru1–Ru2	2.7744(5)
Ru1–Ru3	2.7551(5)
Ru2–Ru3	2.7621(4)
N1–Ru3	2.102(3)
N1–C1	1.443(6)
N1–C4	1.281(6)
N2–C2	1.304(6)
N2–C3	1.447(8)
N2–C5	1.447(8)
C1–Ru1	2.160(4)
C1–Ru2	2.158(4)
C1–C2	1.410(6)
C3–C4	1.499(7)

**Figura 11.** Estructura molecular y tabla de distancias interatómicas del compuesto **7b**

El clúster consiste en un fragmento triangular Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> que presenta un hidruro puente a dos rutenios en una de sus aristas, con el ligando orgánico actuando como puente sobre una de sus caras. En la estructura se puede observar que el hidruro del K-selectride ha atacado al átomo de carbono C<sup>5</sup> (C3 en la Figura 11) del ligando heterocíclico. Este ligando tiene sus cuatro carbonos y sus dos átomos de nitrógeno en un plano que es perpendicular al triángulo de átomos de rutenio. El ligando se une a Ru3 a través del átomo de nitrógeno N1 y a Ru1 y Ru2 a través del átomo de carbono C1. Las distancias N1–Ru3, C1–Ru1 y C1–Ru2 son características de enlaces  $\sigma$  N–Ru y C–Ru. Por lo tanto, el ligando orgánico del compuesto **7b** se coordina al centro metálico mediante tres enlaces  $\sigma$ , a diferencia de los ligandos de los compuestos **5**, **6**, **7a** y **8a**, que lo hacen a través de dos enlaces  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ . Un análisis de las distancias N1–C4 y N2–C2 revela que éstas son ca. 0.2 Å más cortas que el resto de distancias del anillo lo que indica la presencia de dos dobles enlaces localizados. Por tanto, la forma resonante que más

contribuye a la estructura del ligando heterocíclico del compuesto **7b** es la forma zwitteriónica representada como **B** en el Esquema 35, que corresponde a un ligando dador de 5 electrones. La forma resonante **A**, que es un ligando dador de 3 electrones, daría lugar a un clúster insaturado de 46 electrones. Una pequeña contribución de la forma resonante **A** se observa en el hecho de que la longitud del enlace N2—C2 es 0.02 Å más larga que la distancia N1—C4, en que el enlace C1—C2 es 0.09 Å más corto que el enlace C3—C4, y en que no hay ninguna distancia Ru—Ru mayor de 2.8 Å.<sup>[59]</sup>



**Esquema 35.** Formas resonantes del ligando heterocíclico del compuesto **7b**.

El espectro de IR del compuesto **7b** en la zona de vibración de los enlaces CO no presenta un patrón similar a ninguno de los compuestos obtenidos anteriormente, lo que corrobora que este compuesto presenta una estructura diferente a la de los compuestos estudiados hasta ahora.

En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN (en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) de **7b** se aprecia una señal singlete a 4.18 ppm, que integra por dos protones y que corresponde al grupo CH<sub>2</sub>. La existencia de un plano de simetría (no cristalográfico) en la molécula hace equivalentes los dos protones de este grupo. Este plano es el mismo que contiene todos los átomos de carbono y de nitrógeno del ligando. La señal correspondiente al hidruro aparece a -14.50 ppm, a diferencia de las de los hidruros del resto de compuestos con nueve carbonilos estudiados hasta ahora que aparecen a aproximadamente -17.5 ppm.

El ligando orgánico de este compuesto y su modo de coordinación no tienen precedentes.

Las estructuras propuestas en el Esquema 34 para los compuestos **8b** y **7a** (que no pudieron ser aislados) se han deducido de sus espectros de IR y <sup>1</sup>H-RMN y de la comparación de los mismos con los de **8a** y **7b**.

### 2.1.3. REDUCCIÓN DE 2<sup>+</sup> Y 4<sup>+</sup>

Después de los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de 2<sup>+</sup> y 4<sup>+</sup> con K-selectride y MeLi, decidimos utilizar un agente nucleófilo distinto, el PhLi, esperando la formación de clusters análogos a los obtenidos en el apartado anterior. Sin embargo, cuando llevamos a cabo la reacción de 2·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> con PhLi no se observó el ataque del grupo Ph<sup>-</sup> sobre un carbono del anillo, sino que se obtuvo, con bajo rendimiento (5%), el compuesto hexanuclear  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^{1'}, \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-3,3'-bis(quinoxMe)}\}(\text{CO})_{18}]$  (**9**), mostrado en la Figura 12.

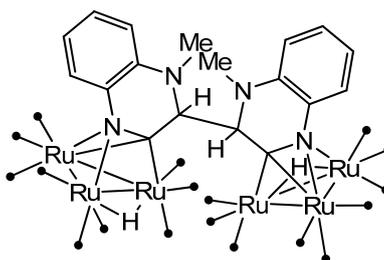


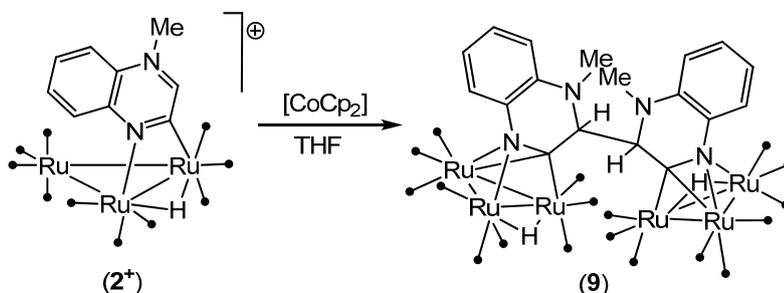
Figura 12. Compuesto 9.

Este derivado hexanuclear es el resultado de la reducción de 2<sup>+</sup> con un electrón cedido por el Ph<sup>-</sup>, que a su vez se oxida a Ph—Ph. Esta reducción tiene que producir un radical trinuclear neutro que se dimeriza espontáneamente mediante la formación de un enlace C—C intermolecular. Aunque se buscó, analizando por GC la disolución resultante de esta reacción, no se consiguió encontrar bifenilo entre los productos de reacción, posiblemente por encontrarse en cantidades inferiores al límite de detección del equipo.

La obtención del compuesto **9** nos llevó a estudiar la reducción química de nuestros clusters catiónicos. Para este trabajo, seleccionamos el cobaltoceno, bis(ciclopentadienil)cobalto(II), como agente reductor por ser éste un compuesto comercial y de elevado poder reductor en disolventes orgánicos (−1.33 V vs ferroceno, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).<sup>[60]</sup> Además, el cobaltoceno es un compuesto molecular neutro, cuyo producto de oxidación es un catión fácilmente separable de la mezcla de reacción, el [CoCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### 2.1.3.1. Reacción de $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ con cobaltoceno

La reacción del complejo  $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$  con cobaltoceno dio lugar a una mezcla de compuestos de la que se aisló, mediante TLC en gel de sílice, el clúster hexanuclear  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^{1'}, \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-}3,3'\text{-bis}(\text{quinoxMe})\}(\text{CO})_{18}]$  (**9**) con un rendimiento del 44% (Esquema 36).



Esquema 36. Síntesis de **9**.

Ya que la formación de **9** implica una reducción del clúster catiónico  $2^+$ , hemos llevado a cabo un estudio de voltamperometría cíclica para intentar racionalizar este proceso. En la Figura 13, se muestran los voltamogramas cíclicos de  $2^+$  a dos velocidades diferentes de barrido. Estos voltamogramas muestran una reducción irreversible ( $E_{1/2} = -0.62$  V versus SCE) y una onda de oxidación de las especies reducidas  $2^{\cdot+}$  muy débil, incluso a velocidades de barrido rápidas, indicando que las especies radicales  $2^{\cdot+}$  son muy inestables y se dimerizan rápidamente.

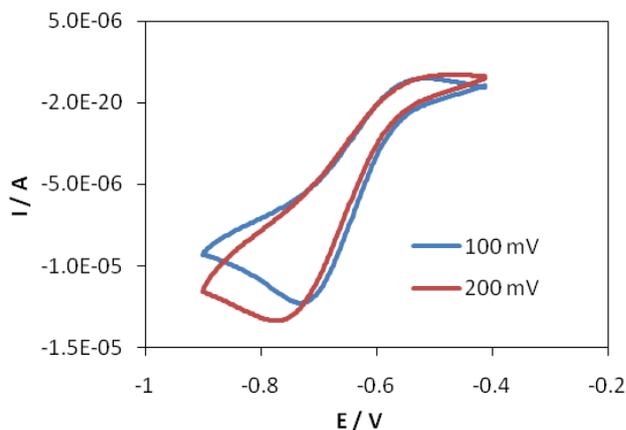
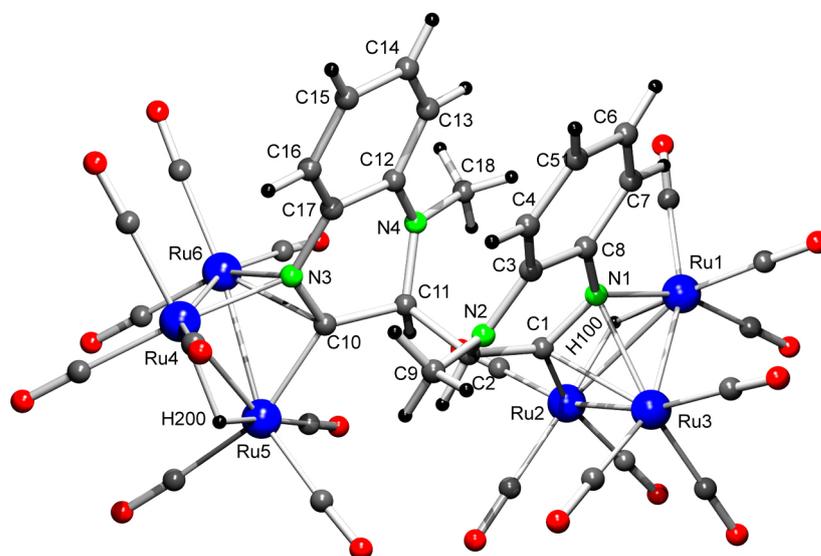


Figura 13. Voltamogramas cíclicos de  $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$  (disolución  $5 \cdot 10^{-3}$  M, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), adquiridos a  $20^\circ\text{C}$  y a diferentes velocidades de barrido.

Por otra parte, la estructura de **9** se determinó de forma inequívoca mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 14). Una selección de distancias de enlace se recoge en la Tabla 4.



**Figura 14.** Estructura molecular del compuesto **9**.

**Tabla 4.** Selección de distancias interatómicas (Å) de **9**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru1–Ru2	2.9092(10)	Ru4–Ru5	2.9190(10)
Ru1–Ru3	2.6863(10)	Ru4–Ru6	2.7124(11)
Ru2–Ru3	2.7422(10)	Ru5–Ru6	2.7414(10)
N1–Ru1	2.112(7)	N3–Ru4	2.121(8)
N1–Ru3	2.239(7)	N3–Ru6	2.231(7)
N1–C1	1.361(12)	N3–C10	1.380(11)
N1–C8	1.424(11)	N3–C17	1.429(12)
N2–C2	1.462(11)	N4–C11	1.469(12)
N2–C3	1.372(12)	N4–C12	1.390(12)
N2–C9	1.442(12)	N4–C18	1.438(12)
C1–Ru2	2.046(9)	C10–Ru5	2.056(9)
C1–Ru3	2.249(9)	C10–Ru6	2.244(8)
C1–C2	1.522(12)	C10–C11	1.512(12)
C2–C11	1.587(12)	C12–C13	1.406(14)
C3–C4	1.404(13)	C12–C17	1.396(13)
C3–C8	1.411(13)	C13–C14	1.373(15)
C4–C5	1.355(14)	C14–C15	1.400(16)
C5–C6	1.407(14)	C15–C16	1.384(16)
C6–C7	1.383(15)	C16–C17	1.389(14)
C7–C8	1.388(13)		

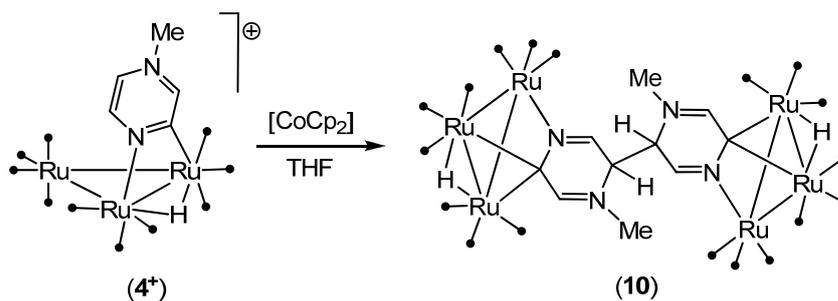
La estructura consiste en dos triángulos de átomos de rutenio unidos entre sí por un ligando orgánico, producto formal de la reducción y posterior acoplamiento de los dos ligandos originales a través de los átomos de carbono C<sup>3</sup>. La estructura presenta un eje C<sub>2</sub> no cristalográfico que pasa por el centro del enlace C2—C11, dando lugar a una estructura *rac*. La larga distancia del enlace C2—C11, 1.587(12) Å, refleja el fuerte impedimento estérico que existe entre las dos unidades. Los átomos de carbono C2 y C11 del ligando presentan hibridación sp<sup>3</sup> y se desvían del plano de su anillo benzo 0.654(8) Å. Los planos que contienen el triángulo de rutenios y el fragmento quinoxalina (excluyendo el átomo de carbono sp<sup>3</sup>) forman un ángulo dihedral de 53.3(1)°. Cada unidad trinuclear tiene un ligando hidruro coordinado como puente a una arista y un ligando orgánico que se coordina como puente a una cara. El modo de coordinación del ligando a cada unidad trinuclear es análogo al observado en los compuestos **5** y **6**, coordinándose a dos rutenios mediante dos enlaces σ a través de los átomos de N<sup>1</sup> y C<sup>2</sup>, y al tercer rutenio mediante un enlace π, a través del doble enlace N<sup>1</sup>=C<sup>2</sup>. Por lo tanto, la formación del complejo **9** no solo implica un proceso de dimerización reductiva del clúster catiónico **2**<sup>+</sup>, sino que también implica la pérdida de una molécula de CO de cada unidad trinuclear y un reordenamiento del ligando orgánico de cada subunidad, que pasa de colocarse como puente a una arista y ser dador de 3 electrones en **2**<sup>+</sup> a colocarse como puente a una cara y dar 5 electrones en **9**.

Los datos analíticos y espectroscópicos del compuesto **9** avalan la estructura propuesta. El perfil de su espectro de IR así como el desplazamiento químico al que aparece la señal del hidruro en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN son semejantes a los de los compuestos **5** y **6**. El grupo CH del carbono sp<sup>3</sup> a través del cual se produce la dimerización se observa a 4.78 ppm y 80.1 ppm en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN, respectivamente.

### 2.1.3.2. Reacción de 4·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> con cobaltoceno

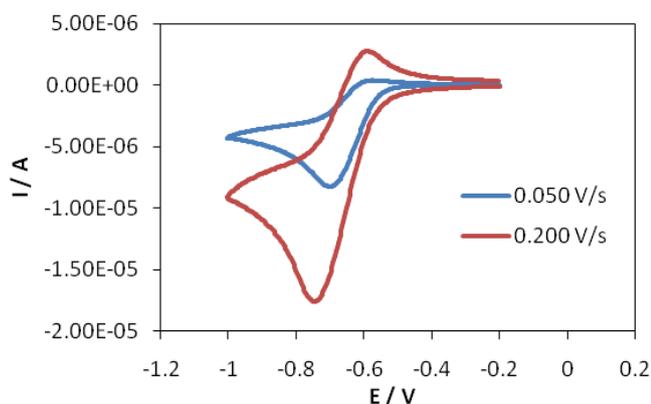
La reducción química del compuesto **4**<sup>+</sup> con cobaltoceno dio lugar a la formación del radical neutro de vida corta **4**<sup>•</sup>, que espontáneamente se dimeriza para dar el compuesto hexanuclear [Ru<sub>6</sub>(μ-H)<sub>2</sub>{μ<sub>6</sub>-κ<sup>4</sup>N<sup>1</sup>,N<sup>1'</sup>,C<sup>2</sup>,C<sup>2'</sup>-5,5'-

bis(pirazMe)}(CO)<sub>18</sub>] (10), que pudo ser aislado y purificado mediante cromatografía de columna en gel de sílice (Esquema 37).



**Esquema 37.** Reacción de 4-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> con cobaltoceno.

Los voltamogramas cíclicos de 4-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> a diferentes velocidades de barrido muestran un proceso de reducción irreversible ( $E_{1/2} = -0.66$  V versus SCE, Figura 15). En este proceso, la relación entre los picos catódico-anódico aumenta cuando la velocidad de barrido decrece, indicando que las moléculas de las especies radicales reducidas 4<sup>•</sup> tienen un tiempo de vida media en disolución corto, pero suficiente como para que muchas de ellas puedan ser reoxidadas a las especies catiónicas 4<sup>+</sup> a velocidades de barrido rápidas.



**Figura 15.** Voltamogramas cíclicos de 4-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (disolución 5·10<sup>-3</sup> M, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), adquiridos a 20° C y a diferentes velocidades de barrido.

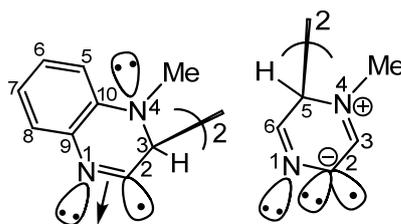
La estructura de 10 pudo ser satisfactoriamente establecida mediante métodos analíticos y espectroscópicos. Su microanálisis y su espectro de FAB-MS revelaron su composición. El espectro de IR de 10 en la zona de vibración

de los grupos carbonilo muestra un perfil análogo al del compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-L}^1\text{MeH}\}(\text{CO})_9]$  (**7b**) obtenido de la reacción de **4<sup>+</sup>** con K-selectride (Esquema 34) y cuya estructura ha sido determinada por difracción de rayos X.

Las dos subunidades trinucleares que forma el compuesto **10** tienen que estar relacionadas entre sí por un elemento de simetría, ya que en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN solamente se observan las señales correspondientes a un ligando pirazina. Las señales correspondientes al grupo CHR, resultante del proceso de dimerización, aparecen a 4.37 ppm y 61.1 ppm, respectivamente, valores esperados para un grupo CHR con el átomo de carbono con hibridación  $\text{sp}^3$ . La señal correspondiente al ligando hidruro aparece a -14.68 ppm, igual que ocurría con los hidruros de los compuestos **7b** y **8b**, lo que corrobora la estructura propuesta para **10** en el Esquema 37. Por lo tanto, el compuesto **10** es producto de la reducción del clúster catiónico **4<sup>+</sup>** con un electrón y de la dimerización del radical neutro correspondiente a través del carbono  $\text{C}^5$  del ligando orgánico.

Todos los datos analíticos son compatibles con la estructura *rac* propuesta para **10** en el Esquema 37. Esta estructura tiene simetría  $\text{C}_2$ , con el eje atravesando el centro del nuevo enlace  $\text{C}^5\text{—C}^5$ . Sin embargo, estos datos analíticos también serían compatibles con una estructura *meso* de simetría  $\text{C}_s$  con el plano atravesando el enlace  $\text{C}^5\text{—C}^5$ . No obstante, los hechos de que la estructura *meso* esté estéricamente más impedida y que el dímero obtenido de la reducción de **2<sup>+</sup>**, caracterizado por métodos de difracción de rayos X, presente estructura *rac*, hacen que descartemos una estructura *meso* para **10**.

Los diferentes modos de coordinación observados en los ligandos de **9** y **10** están relacionados con las distintas características electrónicas de los átomos coordinados a los metales ( $\text{N}^1$  y  $\text{C}^2$ ), las cuales, a su vez, están directamente relacionadas con los átomos implicados en el proceso de dimerización y con la distribución de dobles enlaces en el anillo. Estos modos de coordinación son análogos a los observados en los compuestos trinucleares **5**, **6** y **7b** cuyos ligandos tienen las mismas características electrónicas que los de los dímeros **9** y **10** (Figura 16).



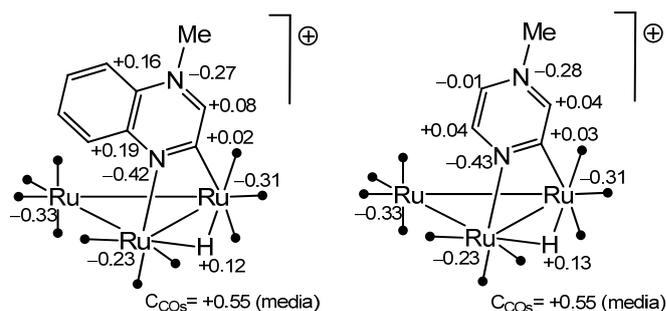
**Figura 16.** Formas resonantes más importantes de los ligandos puentes de los compuestos **9** y **10** con la numeración usada en las discusiones no cristalográficas.

Aunque la estructura de las dos caras de los ligandos heterocíclicos en las especies radicales neutras no son equivalentes, la estructura de los compuestos obtenidos de las reacciones de reducción indican que la dimerización siempre tiene lugar a través de la cara *exo* de los ligandos. Esto parece estar debido a que la cara *endo* de los ligandos de los compuestos del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N,C-L})(\text{CO})_{10}]$  está estéricamente impedida por uno de los grupos carbonilo axiales de la unidad  $\text{Ru}(\text{CO})_4$ .

Por otra parte, que las especies radicales **2**<sup>•</sup> y **4**<sup>•</sup> sean asimétricas, conlleva a que sean mezclas racémicas. El hecho de que los dímeros **9**, **10** tengan configuración *rac* y presenten por tanto simetría  $C_2$ , implica que las dimerizaciones tienen lugar entre monómeros con la misma configuración estereoquímica. Estos dímeros, que también son mezclas racémicas, se forman a partir de acoplamientos *dextro-dextro* y *levo-levo*. Los acoplamientos entre monómeros con configuración *dextro* y monómeros con configuración *levo* darían lugar a dímeros *meso*, con simetría  $C_s$ , que no han sido observados en ninguno de los casos.

#### 2.1.4. CÁLCULOS DFT

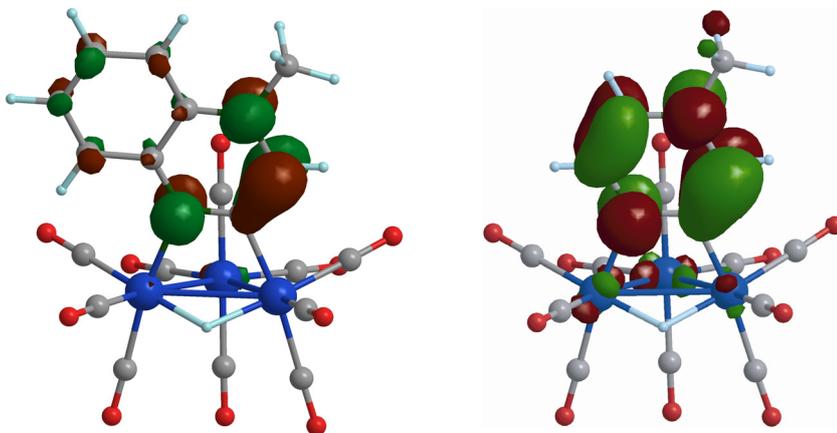
En las reacciones llevadas a cabo con el clúster **2**<sup>+</sup> se observó que el ataque de los nucleófilos se produce sobre el carbono  $\text{C}^3$  de la quinoxalina. En el caso de las reacciones llevadas a cabo con el compuesto **4**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , se observó que estas no son selectivas y que el ataque de los nucleófilos puede tener lugar tanto sobre el carbono  $\text{C}^3$  del ligando pirazina como sobre el carbono  $\text{C}^5$ . Para intentar explicar estos hechos experimentales se llevó a cabo un estudio de las cargas atómicas NBO (Figura 17) y de los orbitales moleculares de los clusters catiónicos **2**<sup>+</sup> y **4**<sup>+</sup> (Figura 18).



**Figura 17.** Cargas atómicas NBO [e] de  $2^+$  (izqda) y  $4^+$  (dcha).

Este estudio teórico, realizado mediante cálculos DFT, revela que, para ambos compuestos, las cargas positivas más altas están localizadas en los átomos de carbono de los ligandos CO. En el caso del derivado de quinoxalina, la carga del átomo  $C^3$  (+0.08), aunque positiva, es muy baja. En el caso del derivado de pirazina, las cargas de los átomos  $C^3$  y  $C^5$  son de +0.04 y -0.01, respectivamente. Por lo tanto, la reactividad observada no está regida por las cargas atómicas de los átomos de los ligandos.

En la Figura 18 están representados los LUMOs de los compuestos catiónicos  $2^+$  y  $4^+$ . Tal como se muestra en la figura, el átomo que más contribuye al orbital LUMO del cluster  $2^+$  es el carbono  $C^3$ , que es al que atacan



**Figura 18.** Diagrama de los orbitales LUMOs de  $2^+$  (izqda.) y  $4^+$  (dcha).

los nucleófilos. Del mismo modo, la naturaleza de los productos y la baja regioselectividad de las reacciones de  $4^+$  también pueden racionalizarse por la composición atómica de su LUMO, ya que son los átomos de carbono  $C^3$  y  $C^5$

los que más contribuyen a dicho orbital y, además, lo hacen de forma similar. Esto explica que las reacciones de  $4^+$  con nucleófilos den mezclas de dos productos que proceden de ataques no selectivos de los reactivos a los átomos  $C^3$  y  $C^5$  del ligando.

Estos datos indican claramente que la reactividad de  $2^+$  y  $4^+$  frente a nucleófilos está regida orbitálidamente y no por las cargas de sus átomos.

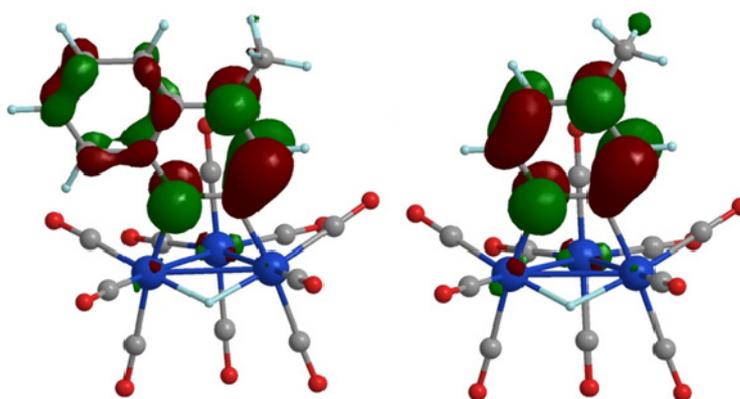
En los procesos de reducción, un electrón es transferido del agente reductor al orbital LUMO de las especies catiónicas. Por lo tanto, las energías de los LUMOs de las especies  $2^+$  y  $4^+$  (Tabla 5) deben estar relacionadas con los potenciales de reducción de estos procesos.

**Table 5.** Energías calculadas (eV) de los orbitales frontera de  $2^+$  y  $4^+$

OM	$2^+$	$4^+$
LUMO+1	-5.256	-5.471
LUMO	-6.866	-6.823
HOMO	-8.831	-9.002

Comparando los potenciales experimentales de reducción obtenidos de los voltamogramas cíclicos de las especies catiónicas  $2^+$  (-0.62 V) y  $4^+$  (-0.66 V) con las energías de los LUMOs mostradas en la Tabla 5, se puede observar que a mayor energía del LUMO menor potencial de reducción.

Después de la adición de un electrón, los LUMOs de los complejos catiónicos  $2^+$  y  $4^+$  se convierten en los SOMOs de las especies radicales neutras  $2^\cdot$  y  $4^\cdot$  (Figura 19).



**Figura 19.** SOMOs de las especies radicales  $2^\cdot$  (izqda) y  $4^\cdot$  (dcha)

En la figura se puede apreciar cómo las composiciones atómicas de los SOMOs de las especies radicales neutras son análogas a las de los LUMOs de las correspondientes especies catiónicas (representados en la Figura 18). Los SOMOs de los compuestos **2<sup>•</sup>** y **4<sup>•</sup>** justifican la regioselectividad de los procesos de dimerización, de forma que, en el caso de la especie derivada de quinoxalina **2<sup>•</sup>**, la mayor contribución al SOMO proviene del átomo de carbono C<sup>3</sup> y es a través de este carbono que se produce la dimerización que conduce al compuesto hexanuclear **9**. En el caso de la especie derivada de pirazina **4<sup>•</sup>**, los átomos del ligando que más contribuyen al SOMO, y además lo hacen de manera semejante, son los átomos C<sup>3</sup> y C<sup>5</sup>, situados a ambos lados del grupo N–Me. Sin embargo, en la reacción de reducción de **4<sup>+</sup>** solamente se obtiene el derivado hexanuclear **10**, en el que la dimerización ha tenido lugar a través del carbono C<sup>5</sup>. El hecho de que el compuesto **4<sup>•</sup>** no dimerice a través de C<sup>3</sup> parece estar debido a que esta posición está impedida estéricamente por el grupo N–Me y por los grupos carbonilo cercanos.

Una comparación de las distancias interatómicas (calculadas por DFT) de los ligandos N-heterocíclicos de las especies catiónicas frente a las de las correspondientes especies radicalarias demuestra que algunas distancias se alargan tras el proceso de reducción (Tablas 6 y 7). Asimismo, este estudio también indica que las distancias interatómicas en los ligandos de las especies radicales son análogas a las de los fragmentos N-heterocíclicos de los dímeros finales, excluyendo las distancias en las que están implicados los átomos de carbono que sufren la dimerización que pasan a tener hibridación sp<sup>3</sup>.

**Tabla 6.** Distancias de enlace (Å) calculadas por DFT en los N-heterocíclicos de **2<sup>+</sup>** y **2<sup>•</sup>**.<sup>[a]</sup>

Enlace	<b>2<sup>+</sup></b>	<b>2<sup>•</sup></b>
N1–C2	1.343	1.355
C2–C3	1.418	1.382
C3–N4	1.333	1.382
N4–C10	1.386	1.393
C10–C5	1.410	1.402
C5–C6	1.380	1.393
C6–C7	1.412	1.396
C7–C8	1.378	1.391
C8–C9	1.415	1.406
C9–C10	1.431	1.430
C9–N1	1.375	1.391

<sup>[a]</sup>La numeración de los átomos es la usada en la Figura 16.

**Tabla 7.** Distancias de enlace (Å) calculadas por DFT en los N-heterociclos de **4<sup>+</sup>** y **4<sup>\*</sup>**.<sup>[a]</sup>

<b>Enlace</b>	<b>4<sup>+</sup></b>	<b>4<sup>*</sup></b>
N1–C2	1.363	1.370
C2–C3	1.409	1.374
C3–N4	1.347	1.398
N4–C5	1.357	1.381
C5–C6	1.381	1.361
C6–N1	1.345	1.373
N1–C2	1.363	1.370
C2–C3	1.409	1.374
C3–N4	1.347	1.398
N4–C5	1.357	1.381
C5–C6	1.381	1.361

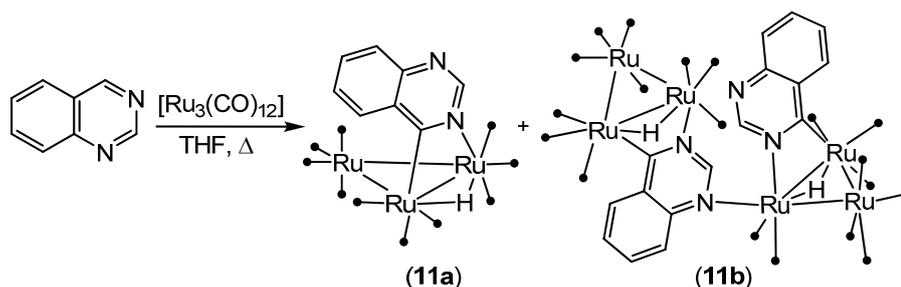
<sup>[a]</sup>La numeración de los átomos es la usada en la Figura 16.

## 2.2. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE QUINAZOLINA Y PIRIMIDINA

Después de los resultados obtenidos con quinoxalina y pirazina, decidimos llevar a cabo un estudio similar utilizando los N-heterociclos quinazolina y pirimidina. Estos heterociclos presentan la misma composición y estructura que los anteriores, pero se diferencian en que los átomos de nitrógeno ocupan las posiciones 1 y 3 del heterociclo en lugar de las posiciones 1 y 4. Este estudio nos proporcionaría información sobre la influencia de la posición de los nitrógenos en la reactividad observada.

### 2.2.1. SÍNTESIS DE CLUSTERS DERIVADOS DE QUINAZOLINA

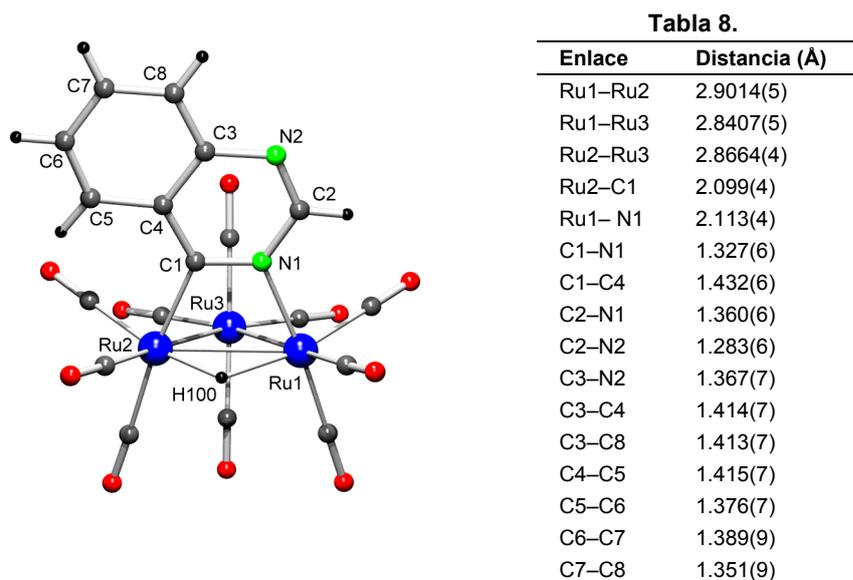
La reacción de 1.1 equivalentes de quinazolina con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  dio lugar a los compuestos  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\text{CO})_{10}]$  (**11a**) y  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\text{CO})_{19}]$  (**11b**), que fueron aislados satisfactoriamente mediante cromatografía de capa fina (Esquema 38).



Esquema 38. Síntesis de **11a** y **11b**.

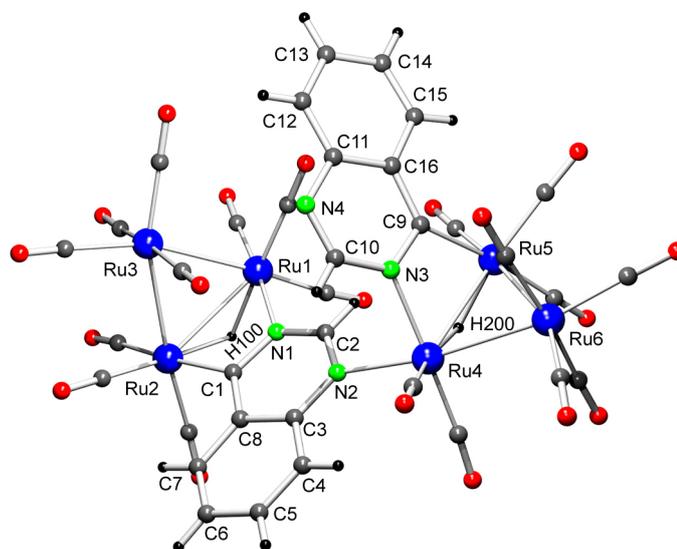
Las estructuras propuestas para **11a** y **11b** en el Esquema 38 fueron verificadas mediante difracción de rayos X.

El compuesto **11a** (Figura 20, Tabla 8), presenta una estructura análoga a las de los clusters decacarbonílicos **1a** y **3**. La coordinación de la quinazolina en **11a** al centro metálico se lleva a cabo a través de  $\text{N}^3$  y  $\text{C}^4$ .



**Figura 20.** Estructura molecular y tabla de distancias interatómicas de **11a**.

La estructura molecular de **11b** se muestra en la Figura 21. En este compuesto, el N2 de la quinazolina de una unidad **11a** se coordina al Ru4 de otra unidad, desplazando el grupo carbonilo ecuatorial situado en *trans* a la arista Ru4–Ru6. El ligando quinazolina actúa como dador de 5 e. Por lo tanto, el compuesto hexanuclear **11b** resulta de la reacción de dos unidades de **11a**.



**Figura 21.** Estructura molecular de **11b**.

**Tabla 9.** Selección de distancias interatómicas (Å) en **11b**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru1–Ru2	2.8870(8)	Ru4–Ru5	2.9345(7)
Ru1–Ru3	2.8447(8)	Ru4–Ru6	2.8088(8)
Ru2–Ru3	2.8587(9)	Ru5–Ru6	2.8495(8)
Ru2–C1	2.088(6)	Ru5–C9	2.094(7)
Ru1– N1	2.119(5)	Ru4– N3	2.100(5)
Ru4– N2	2.257(5)	C9–N3	1.336(8)
C1–N1	1.330(8)	C9–C16	1.42(1)
C1–C8	1.433(9)	C10–N3	1.378(9)
C2–N1	1.351(8)	C10–N4	1.286(9)
C2–N2	1.316(8)	C11–N4	1.376(9)
C3–N2	1.366(9)	C11–C12	1.38(1)
C3–C4	1.39(1)	C11–C16	1.42(1)
C3–C8	1.44(1)	C12–C13	1.36(1)
C4–C5	1.37(1)	C13–C14	1.37(1)
C5–C6	1.37(1)	C14–C15	1.37(1)
C6–C7	1.36(1)	C15–C16	1.39(1)
C7–C8	1.41(1)		

Hasta la fecha, solamente se han publicado dos compuestos de rutenio (ambos mononucleares) que contienen quinazolina como ligando. En ambos casos, la quinazolina actúa como un ligando terminal a través de su átomo de nitrógeno N<sup>3</sup>.<sup>[61a,b]</sup> La metalación de quinazolina a través de uno de sus átomos de carbono solamente ha sido observada en una ocasión, en el complejo mononuclear [MoH( $\kappa^2$ N<sup>3</sup>,C<sup>2</sup>-quinaz)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].<sup>[61c]</sup>

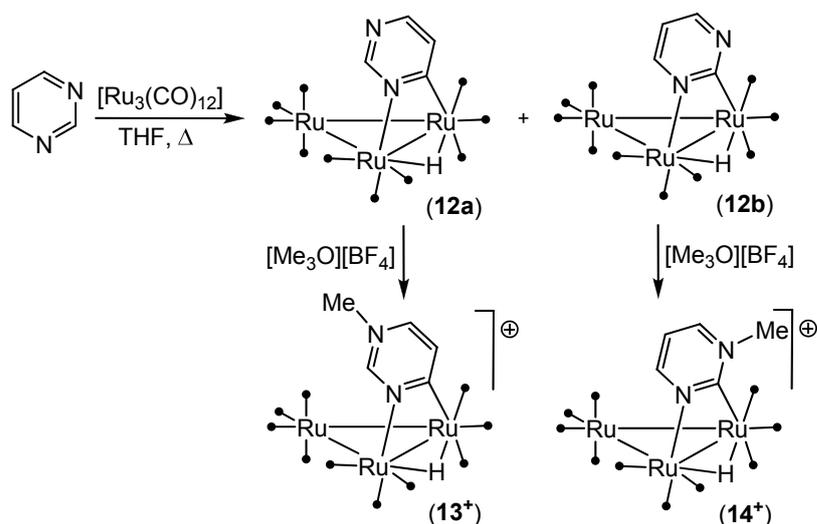
La metilación del compuesto **11a** no se pudo llevar a cabo satisfactoriamente con triflato de metilo debido a que se establece un equilibrio entre el producto neutro y el metilado y esto hace imposible la obtención de este último de forma pura. Por ello, probamos tetrafluoroborato de trimetiloxonio, [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>], como agente metilante. Este reactivo nos proporcionaría el compuesto catiónico deseado como sal de [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y presenta la ventaja de que imposibilita la reversibilidad del proceso. Sin embargo, no fue posible obtener el compuesto metilado de forma pura, ya que todos los intentos realizados dieron lugar a una mezcla de dos productos catiónicos imposibles de separar. Uno de estos productos es el derivado metilado de **11a**. El otro, parece ser un compuesto catiónico análogo formado por ataque de un H<sup>+</sup> al nitrógeno libre de la quinazolina, lo que genera un grupo N–H. Este protón

puede proceder de la presencia de pequeñas trazas de agua en el medio o en el agente metilante, que conllevan a la formación de  $\text{HBF}_4$ , producto de la hidrólisis del mismo.

La imposibilidad de obtener el compuesto catiónico derivado de **11a** de forma pura no permitió realizar el estudio de su reactividad frente a agentes nucleófilos y reductores.

### 2.2.2. SÍNTESIS DE $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ (**13·BF<sub>4</sub>**) Y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ (**14·BF<sub>4</sub>**)

La reacción de 1.1 equivalentes de pirimidina con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  en THF a la temperatura de reflujo del disolvente dio lugar a los isómeros ciclometalados  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirim})(\text{CO})_{10}]$  (**12a**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirim})(\text{CO})_{10}]$  (**12b**), que se aislaron y purificaron mediante cromatografía de capa fina en gel de sílice con rendimientos del 37% y 26%, respectivamente (Esquema 39).



Esquema 39. Síntesis de **12a**, **12b**, **13<sup>+</sup>** y **14<sup>+</sup>**.

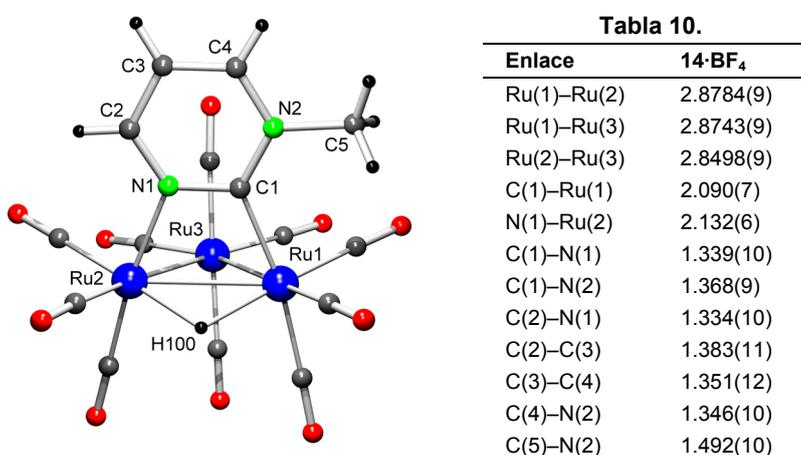
La coordinación del ligando pirimidina al triángulo de rutenios en **12a** ( $\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6$ ) y **12b** ( $\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2$ ) se determinó a partir de sus espectros de  $^1\text{H}$ -RMN.

El hecho de que la quinazolina, bajo las mismas condiciones, se ciclometale selectivamente a través de sus átomos  $\text{N}^3$  y  $\text{C}^4$  formando **11a**, que

evoluciona espontáneamente hacia **11b**, demuestra que el anillo benzo ejerce una fuerte influencia en la selectividad de estas reacciones.

Al igual que ocurría con el compuesto derivado de quinazolina **11a**, la metilación de los compuestos **12a** y **12b** no se pudo llevar a cabo satisfactoriamente con triflato de metilo debido a que se establece un equilibrio entre los productos neutros y los metilados. Sin embargo, la metilación con  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  permitió la preparación de los compuestos catiónicos  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}]^+$  (**13<sup>+</sup>**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}]^+$  (**14<sup>+</sup>**) como sales de  $[\text{BF}_4]^-$  (Esquema 39).

La estructura del compuesto **14**· $\text{BF}_4$  en estado sólido se corroboró mediante difracción de rayos X (Figura 22, Tabla 10). Esta estructura verifica el modo de coordinación  $\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2$  propuesto para la pirimidina en **12b** y **14**· $\text{BF}_4$ .

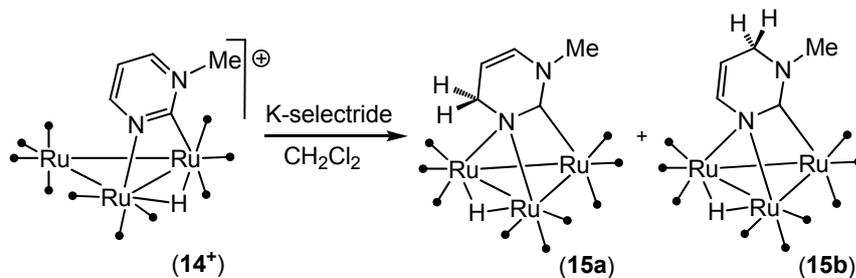


**Figura 22.** Estructura molecular y tabla de distancias interatómicas (Å) de la parte catiónica de **14**· $\text{BF}_4$ .

### 2.2.3. REACTIVIDAD DE **13<sup>+</sup>** Y **14<sup>+</sup>** CON BASES NUCLEÓFILAS

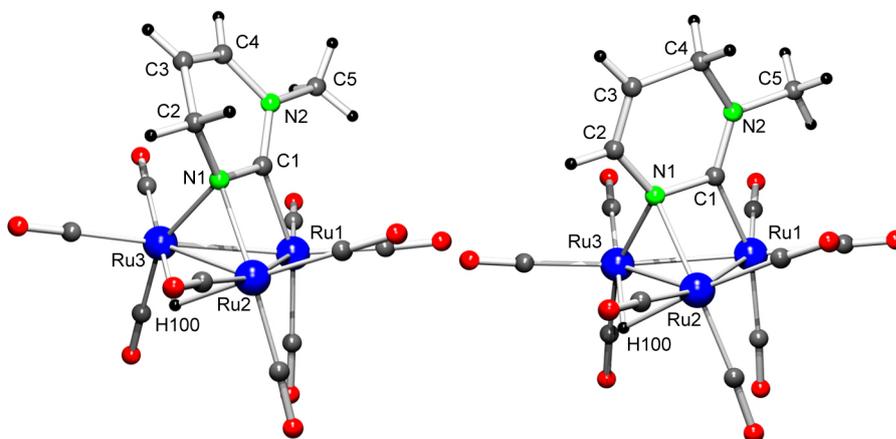
Tanto **13**· $\text{BF}_4$  como **14**· $\text{BF}_4$  reaccionan instantáneamente con un equivalente de  $\text{KO}^t\text{Bu}$  y  $\text{MeLi}$  para dar mezclas de productos de las que el único complejo que se pudo aislar mediante técnicas cromatográficas fue  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . El mismo resultado se obtuvo en la reacción de **13**· $\text{BF}_4$  con K-selectride. Todo parece indicar que los productos formados inicialmente en

estas reacciones no son lo suficientemente estables como para ser aislados y se descomponen formando, entre otras cosas,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Sin embargo,  $\mathbf{14} \cdot \text{BF}_4$  reacciona con un equivalente de K-selectride para dar una mezcla de productos de la que se pudieron aislar mediante cromatografía de capa fina los compuestos  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(6\text{-HpirimMe})\}(\text{CO})_9]$  (**15a**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4\text{-HpirimMe})\}(\text{CO})_9]$  (**15b**), con rendimientos del 16% y 24%, respectivamente (Esquema 40).



**Esquema 40.** Síntesis de **15a** y **15b**.

La estructura molecular de ambos compuestos se determinó de forma inequívoca mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 23). Con fines comparativos, en la Tabla 11 se muestra una selección de distancias de enlace de los compuestos  $\mathbf{14} \cdot \text{BF}_4$ , **15a** y **15b**.



**Figura 23.** Estructuras moleculares de **15a** (izqda) y **15b** (dcha).

**Tabla 11.** Selección de distancias interatómicas (Å) en **14**·BF<sub>4</sub>, **15a** y **15b**.

	<b>14</b> ·BF <sub>4</sub>	<b>15a</b>	<b>15b</b>
Ru(1)–Ru(2)	2.8784(9)	2.7402(4)	2.747(2)
Ru(1)–Ru(3)	2.8743(9)	2.7530(4)	2.753(2)
Ru(2)–Ru(3)	2.8498(9)	2.7797(4)	2.767(2)
C(1)–Ru(1)	2.090(7)	2.069(4)	2.04(1)
N(1)–Ru(2)	2.132(6)	2.132(3)	2.19(1)
N(1)–Ru(3)	–	2.170(3)	2.14(1)
C(1)–N(1)	1.339(10)	1.372(5)	1.43(2)
C(1)–N(2)	1.368(9)	1.345(5)	1.35(2)
C(2)–N(1)	1.334(10)	1.488(5)	1.39(2)
C(2)–C(3)	1.383(11)	1.506(6)	1.30(2)
C(3)–C(4)	1.351(12)	1.313(7)	1.50(2)
C(4)–N(2)	1.346(10)	1.423(6)	1.47(2)
C(5)–N(2)	1.492(10)	1.462(6)	1.44(2)

Tanto **15a** como **15b** están formados por una unidad trinuclear Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> con un ligando hidruro puente a una arista del triángulo de rutenios y con el ligando orgánico puente a una cara. Este ligando se coordina de tal forma que N1 actúa como puente enlazándose a los átomos Ru2 y Ru3, mientras que C1 se enlaza a Ru1. Las distancias de enlace Ru1—C1, de 2.069(5) Å en **15a** y 2.04(1) Å en **15b**, son análogas a otras distancias Ru—C<sub>carbeno</sub> publicadas previamente para clusters tri- y tetranucleares con CNHs de 5 miembros y 2 nitrógenos.<sup>[62]</sup> Las distancias C—C y C—N del ligando del compuesto catiónico **14**<sup>+</sup>, comprendidas entre 1.38 y 1.45 Å, son características de un sistema aromático. Sin embargo, los compuestos **15a** y **15b** poseen un doble enlace claramente localizado entre los carbonos C3 y C4 [1.313(7) Å] en el caso del ligando de **15a** y entre los carbonos C2 y C3 [1.30(2) Å] en el ligando de **15b**. Las demás distancias interatómicas en el ligando son bastante largas, sobre todo las que implican a los carbonos de los nuevos grupos CH<sub>2</sub>. Los átomos que forman el ligando del compuesto **15b** son prácticamente coplanares y el plano que forman se sitúa perpendicular al triángulo de rutenios. Sin embargo, el ligando orgánico del compuesto **15a** forma un ángulo diedro con el triángulo de rutenios de 65.0°(1) y el carbono C2, con hibridación sp<sup>3</sup>, se desvía 0.53 Å fuera del plano formado por los otros átomos del ligando.

Los espectros de IR de **15a** y **15b** presentan un perfil similar y completamente diferente al de **14**·BF<sub>4</sub>. La señal de <sup>13</sup>C–RMN del carbono

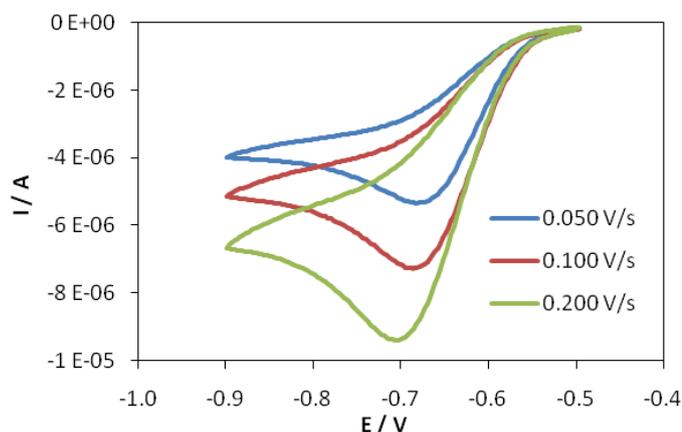
metalado se desplaza desde 184.6 ppm para  $14 \cdot \text{BF}_4$  a 209.7 y 206.1 ppm para **15a** y **15b**, respectivamente. Estos desplazamientos químicos se encuentran dentro del rango habitual para átomos de carbono carbénicos de complejos con diaminocarbenos cíclicos, comprendido entre 180 y 210 ppm.<sup>[63]</sup>

Los compuestos **15a** y **15b** contienen nuevos ligandos carbeno formados por N-heterociclos de 6 miembros y 2 átomos de nitrógeno. Estos carbenos se forman como resultado del ataque nucleófilo del hidruro del K-selectride a los átomos de carbono  $\text{C}^4$  (**15b**) y  $\text{C}^6$  (**15a**) del ligando orgánico de  $14 \cdot \text{BF}_4$ . La formación de estos compuestos también conlleva la pérdida de un grupo carbonilo del compuesto de partida.

#### 2.2.4. REDUCCIÓN DE $13^+$ Y $14^+$

En el apartado 2.1.3. se han expuesto las reacciones de reducción de los derivados catiónicos de quinoxalina ( $2^+$ ) y pirazina ( $4^+$ ) con cobaltoceno. Estas reacciones dieron lugar a dímeros hexanucleares que son producto de la formación de un enlace C—C entre los ligandos de dos especies radicales trinucleares. Estos resultados, junto a la diferente naturaleza observada en los productos obtenidos en las reacciones de  $2^+$  y  $4^+$  con K-selectride con respecto a los obtenidos con  $14^+$ , nos llevaron a estudiar la reducción de  $14 \cdot \text{BF}_4$ .

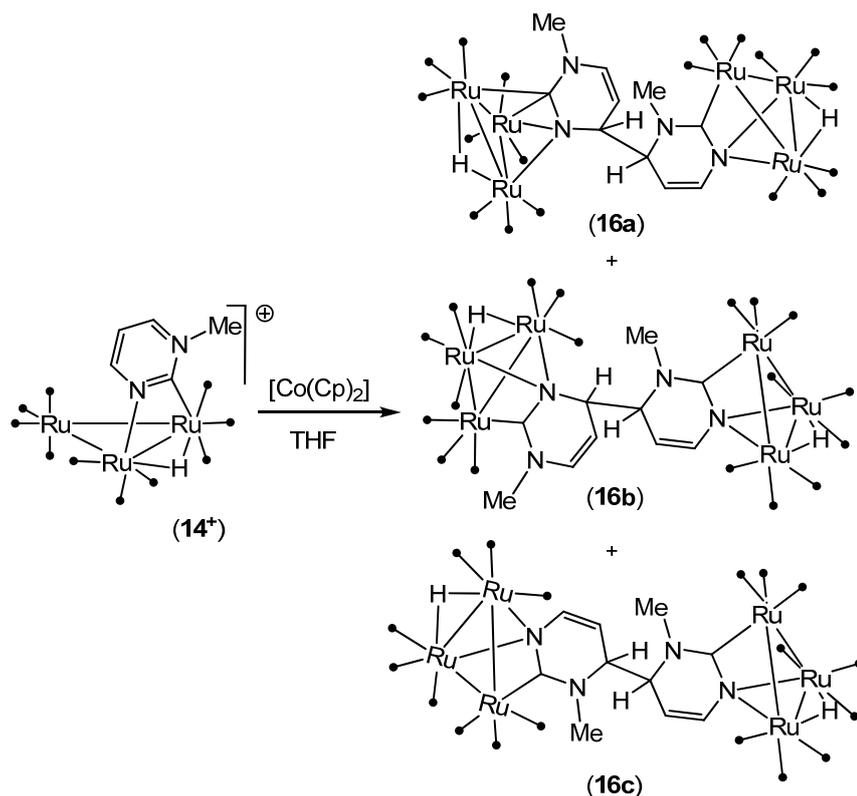
En la Figura 24 se muestran los voltamogramas cíclicos realizados a  $14 \cdot \text{BF}_4$  a diferentes velocidades de barrido. Se puede observar que el proceso



**Figura 24.** Voltamogramas cíclicos de  $14 \cdot \text{BF}_4$  (disolución  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), adquiridos a  $20^\circ \text{C}$  y a diferentes velocidades de barrido.

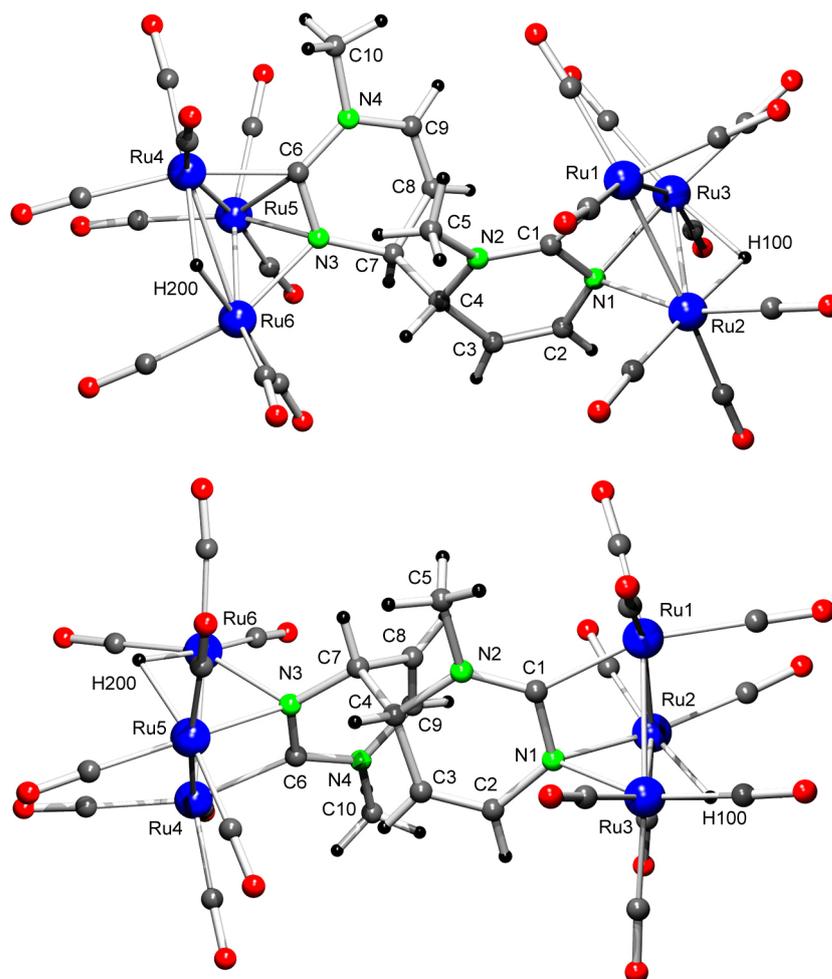
de reducción es completamente irreversible, incluso a velocidades de barrido elevadas, lo que indica que las especies radicales neutras formadas en la reducción tienen una vida media muy corta.

La reacción de  $14^+$  con cobaltoceno dio lugar a una mezcla de productos de la que se aislaron mediante cromatografía de capa fina, los compuestos  $[Ru_6(\mu-H)_2\{\mu_6-\kappa^4 N^1, N^1, C^2, C^2', 4,6\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$  (isómeros **16a** y **16b**) y  $[Ru_6(\mu-H)_2\{\mu_6-\kappa^4 N^1, N^1, C^2, C^2', 4,4'\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$  (isómero **16c**, Esquema 41).



**Esquema 41.** Reacción de  $14^+$  con cobaltoceno.

Las estructuras de los compuestos **16a** y **16b** se determinaron de forma inequívoca mediante difracción de rayos X (Figura 25). Una selección de distancias de enlace de ambos compuestos se muestra en la Tabla 12.



**Figura 25.** Estructuras moleculas de **16a** (arriba) y **16b** (abajo).

Las estructuras de los dos isómeros son muy similares. Ambos están formados por dos triángulos de rutenio, cada uno de ellos unido a un ligando hidruro puente a una arista del triángulo y al ligando orgánico que se coloca puente a una cara. Los ligandos de ambos compuestos resultan de la formación de un enlace C—C entre el carbono C<sup>4</sup> (C4 en la Figura 25) del ligando de una especie radical neutra **14'** y el carbono C<sup>6</sup> (C7 en la Figura 25) de otra especie radical análoga. La principal diferencia entre **16a** y **16b** radica en que sus átomos de carbono C7 presentan una estereoquímica opuesta, mientras que la de los carbonos C4 es la misma.

**Tabla 12.** Selección de distancias interatómicas (Å) en **16a** y **16b**.

Enlace	16a	16b
Ru(1)–Ru(2)	2.762(1)	2.7498(5)
Ru(1)–Ru(3)	2.747(1)	2.7340(5)
Ru(2)–Ru(3)	2.779(1)	2.7671(5)
Ru(4)–Ru(5)	2.747(1)	2.7325(5)
Ru(4)–Ru(6)	2.930(1)	2.7378(5)
Ru(5)–Ru(6)	2.662(1)	2.7853(5)
C(1)–Ru(1)	2.085(12)	2.077(4)
C(1)–N(1)	1.39(2)	1.373(6)
C(1)–N(2)	1.33(2)	1.324(6)
C(2)–N(1)	1.40(2)	1.428(5)
C(2)–C(3)	1.31(2)	1.296(7)
C(3)–C(4)	1.50(2)	1.494(7)
C(4)–C(7)	1.58(2)	1.571(7)
C(4)–N(2)	1.48(2)	1.494(6)
C(5)–N(2)	1.44(2)	1.463(7)
C(6)–N(3)	1.36(2)	1.372(6)
C(6)–N(4)	1.36(2)	1.342(6)
C(7)–C(8)	1.49(2)	1.484(7)
C(7)–N(3)	1.47(2)	1.477(6)
C(8)–C(9)	1.33(2)	1.313(9)
C(9)–N(4)	1.42(2)	1.396(8)
C(10)–N(4)	1.45(2)	1.470(8)
N(1)–Ru(2)	2.158(11)	2.137(3)
N(1)–Ru(3)	2.158(9)	2.160(4)
N(3)–Ru(5)	2.196(8)	2.146(3)
N(3)–Ru(6)	2.136(10)	2.197(4)

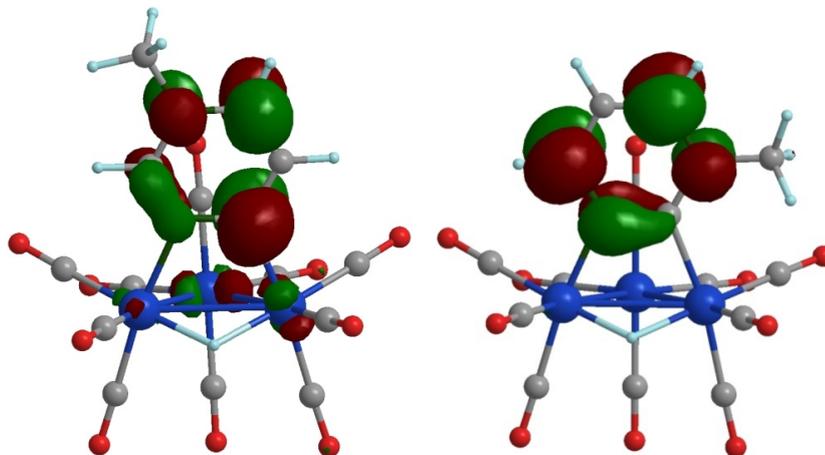
La coordinación del ligando al triángulo de rutenio en la subunidad  $\text{Ru}_3\text{H}(4\text{-pirimMe})(\text{CO})_9$  de los compuestos **16a** y **16b** es análoga a la observada para el compuesto **15b**, obtenido de la reacción de **14**<sup>+</sup> con K-selectride (Figura 23). Sin embargo, la diferente estereoquímica del carbono C7 en cada compuesto induce un ordenamiento diferente de los átomos en cada subunidad  $\text{Ru}_3\text{H}(6'\text{-pirimMe})(\text{CO})_9$ . En el compuesto **16a**, la disposición de los átomos es análoga a la observada en el compuesto hexanuclear derivado de quinoxalina  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2\text{-}3,3'\text{-bis}(\text{quinoxMe})\}(\text{CO})_{18}]$  (**9**), mientras que en el compuesto **16b** es análoga a la observada en el compuesto **15a**. Tanto **16a** como **16b** tienen impedido estéricamente el libre giro alrededor del enlace C4—C7. Las largas distancias de este enlace, de 1.58(2) Å en **16a** y 1.571(7) Å en **16b**, son consecuencia de estos impedimentos estéricos.

La estructura del compuesto **16c** no pudo ser corroborada mediante difracción de rayos X, pero se pudo determinar satisfactoriamente analizando sus datos espectroscópicos. Su espectro de IR presenta un perfil similar al de **16a** y **16b** en la zona de tensión de los grupos carbonilo. Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **16c** presentan todas las señales duplicadas indicando que el compuesto está formado por dos subunidades prácticamente iguales pero que no están relacionadas entre sí por ningún elemento de simetría. Estas señales aparecen a desplazamientos químicos muy próximos a los observados para el compuesto **15b** y para los fragmentos  $\text{Ru}_3\text{H}(4\text{-pirimMe})(\text{CO})_9$  de **16a** y **16b**, cuyas estructuras se han establecido mediante difracción de rayos X. Por lo tanto, las dos subunidades que forman el compuesto **16c** son del tipo  $\text{Ru}_3\text{H}(4\text{-pirimMe})(\text{CO})_9$  con el doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  localizado entre los átomos  $\text{C}^5$  y  $\text{C}^6$ . El carácter carbénico de los ligandos pirimidina en cada subunidad está corroborado por los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los carbonos metalados ( $\delta = 210.8$  y  $210.9$  ppm). El hecho de que las dos unidades de este compuesto no estén simétricamente relacionadas implica que los átomos de carbono  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^{4'}$  tienen estereoquímicas diferentes (*R,S* o *S,R*), ya que, de no ser así, el compuesto presentaría un eje de simetría  $\text{C}_2$ . Además, el libre giro a través del enlace  $\text{C}^4\text{—C}^{4'}$  debe estar restringido, ya que, en caso contrario, para las configuraciones  $0^\circ$ -eclipsada y  $180^\circ$ -alternada existiría un plano de simetría atravesando dicho enlace o un centro de inversión entre  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^{4'}$ , respectivamente. Además, modelos moleculares han demostrado que la repulsión estérica entre los átomos de las dos unidades es más fuerte en la conformaciones  $0^\circ$ -eclipsada y  $180^\circ$ -alternada que en cualquier otra posición intermedia.

### 2.2.5. CÁLCULOS DFT

En el apartado 2.1.4, se determinó mediante métodos DFT que la carga parcial positiva más grande en este tipo de clusters catiónicos se encuentra situada sobre los átomos de carbono de los grupos carbonilo. Sin embargo, al igual que ocurrió con las reacciones de los compuestos catiónicos derivados de quinoxalina y pirazina, la reacción de  $\mathbf{14}\cdot\text{BF}_4$  con K-selectride no condujo a ningún producto donde el hidruro atacase a un grupo CO. Por lo tanto, para

explicar la reactividad observada frente a K-selectride se llevó a cabo un estudio teórico que nos permitió establecer la composición atómica de los orbitales LUMO de los cationes de los compuestos **13**·BF<sub>4</sub> y **14**·BF<sub>4</sub> (Figura 26).



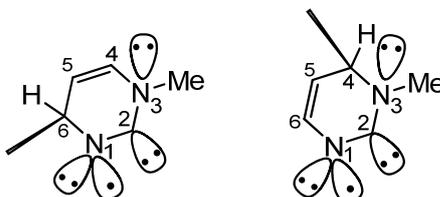
**Figura 26.** LUMOs de los compuestos catiónicos **13**<sup>+</sup> (izqda) y **14**<sup>+</sup> (dcha).

El LUMO del compuesto **14**<sup>+</sup> es una combinación de orbitales tipo- $\pi$  de átomos del ligando con una contribución nula por parte de los demás átomos del clúster. Los átomos que más contribuyen a dicho orbital, y que además lo hacen de forma similar, son los carbonos C<sup>4</sup> y C<sup>6</sup>. Esto explica el ataque del hidruro a estos dos carbonos y que los compuestos **15a** (ataque sobre C<sup>6</sup>) y **15b** (ataque sobre C<sup>4</sup>) se obtengan con rendimientos parecidos.

Por otro lado, el LUMO de **13**<sup>+</sup> presenta una prequeña contribución por parte de los metales y el átomo del ligando que contribuye de forma más importante es el carbono metalado C<sup>2</sup>. Esta diferencia en la contribución atómica de los LUMOs de **13**<sup>+</sup> y **14**<sup>+</sup> explica las diferentes reactividades de estos dos compuestos.

Las reacciones de **14**<sup>+</sup> con K-selectride y con cobaltoceno siguen un patrón de reactividad similar al observado con los derivados catiónicos de quinoxalina (**2**<sup>+</sup>) y pirazina (**4**<sup>+</sup>), ya que en todos los casos se obtienen clusters trinucleares nonacarbonílicos que resultan del ataque del hidruro, o de la dimerización, a través de uno de los átomos de carbono del ligando orgánico. Sin embargo, los ligandos de los compuestos **15a** y **15b**, obtenidos en las reacciones con el derivado catiónico **14**<sup>+</sup>, presentan carácter carbénico, a

diferencia de los obtenidos a partir de  $2^+$  y  $4^+$ . La diferente naturaleza de estos productos se debe a la distinta posición de los átomos de nitrógeno en los ligandos (Figura 27).



**Figura 27.** Formas resonantes más importantes de los ligandos de los compuestos **15a**, **15b**, **16a**, **16b** y **16c**, con la numeración usada en las discusiones no cristalográficas.

Después de la adición de un electrón, el LUMO de  $14^+$  se convierte en el SOMO de  $14^{\cdot}$ . Ambos orbitales moleculares poseen una composición atómica similar (Figura 26), siendo los átomos  $C^4$  y  $C^6$  los que más contribuyen. El radical  $14^{\cdot}$  posee la cara *endo* del ligando N-heterocíclico impedida estéricamente por uno de los grupos carbonilo de la unidad  $Ru(CO)_4$ , por lo que el proceso de dimerización solamente se puede llevar a cabo a través de la cara *exo*. Del mismo modo que ocurría con  $2^+$  y  $4^+$ , las especies  $14^{\cdot}$  son asimétricas, por lo que forman una mezcla racémica formada por enantiómeros dextro y levo. De las estructuras de los compuestos **16a–16c** (Esquema 41, Figura 25) se puede deducir que cada enantiómero de  $14^{\cdot}$  se puede unir a través de su  $C^4$  al átomo de carbono  $C^6$  de ambos enantiómeros. Esto conduce a la formación de **16a** y **16b** como mezclas racémicas. Asimismo, cada enantiómero de  $14^{\cdot}$  se puede unir a través de su  $C^4$  al átomo de carbono  $C^4$  del enantiómero opuesto, originando el compuesto **16c**, también como una mezcla racémica. El hecho de que no se observen combinaciones  $C^4-C^4$  entre moléculas del mismo enantiómero, ni  $C^6-C^6$  entre moléculas de cualquier enantiómero, probablemente es debido a impedimentos estéricos.

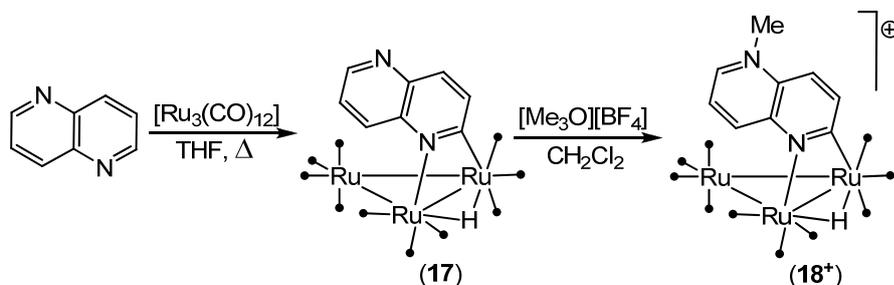
Cuando se llevó a cabo la reducción de  $13 \cdot BF_4$  con cobaltoceno, el único complejo que pudo ser aislado fue  $[Ru_3(CO)_{12}]$ , a pesar de que los voltamogramas cíclicos de este compuesto son análogos a los de  $14 \cdot BF_4$ , mostrando una reducción irreversible a cualquier velocidad de barrido. Es más, el potencial de reducción de  $13 \cdot BF_4$  ( $-0.86$  V a  $0.200$  V/s) es más bajo que el de  $14 \cdot BF_4$  ( $-0.70$  V a  $0.200$  V/s), en concordancia con el hecho de que el

LUMO de **13**·BF<sub>4</sub>, cuya energía (-6.841 eV) fue calculada por métodos DFT, es más estable que el LUMO de **14**·BF<sub>4</sub> (-6.371 eV). Estos valores de potencial de reducción y de energía del LUMO de **13**·BF<sub>4</sub> indican que la reducción del mismo debe ser más favorable que la de **14**·BF<sub>4</sub>, pero la estabilidad de los productos reducidos es muy diferente debido a la distinta composición atómica de sus LUMOs (Figura 26), cuya diferencia principal es la contribución atómica de los metales y la importante contribución del carbono metalado en el LUMO de **13**·BF<sub>4</sub>.

### 2.3. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE 1,5-NAFTIRIDINA

Después del estudio llevado a cabo con los N-heterociclos pirazina y quinoxalina, que tienen sus nitrógenos en posiciones 1 y 4, y con pirimidina y quinazolina, que tienen sus nitrógenos en posiciones 1 y 3, decidimos completar nuestro estudio usando el compuesto 1,5-naftiridina, que difiere de los anteriores en que sus dos átomos de N se encuentran en ciclos distintos. Por otra parte, su ciclometalación presenta un único modo de coordinación, lo que impide la formación de isómeros ciclometalados y favorece la formación de un único derivado neutro trinuclear.

La reacción de 1.1 equivalentes de 1,5-naftiridina con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  en THF a la temperatura de reflujo dio lugar al clúster  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-1,5-naft})(\text{CO})_{10}]$  (**17**), que se purificó mediante cromatografía de capa fina en gel de sílice y se aisló con un rendimiento del 54%. (Esquema 42).

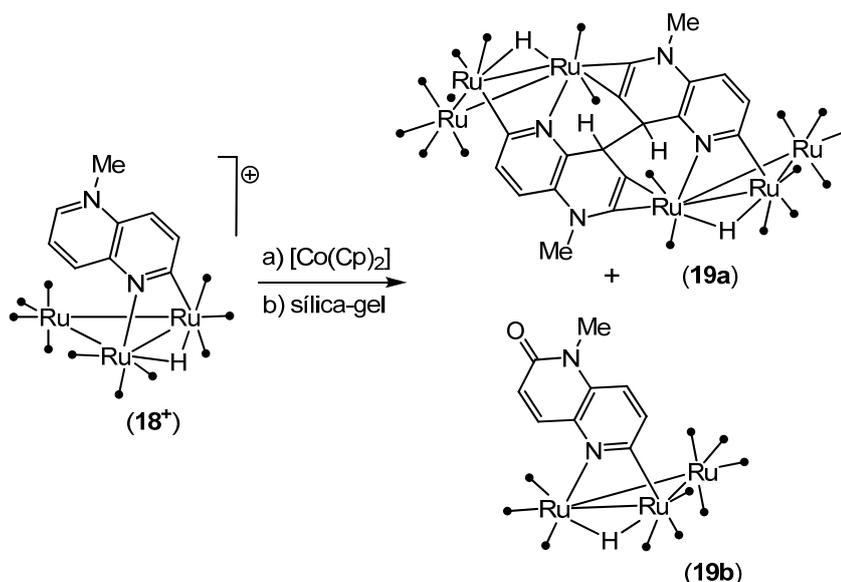


**Esquema 42. Síntesis de 6.**

Al igual que ocurrió con los clusters neutros derivados de pirimidina, la metilación completa de **17** no pudo llevarse a cabo utilizando triflato de metilo como agente metilante, ya que siempre se observó una pequeña cantidad de **17**, incluso utilizando un exceso importante de triflato de metilo. Afortunadamente, la metilación se consiguió llevar a cabo con éxito utilizando  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  como agente metilante, lo que condujo al compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-1,5-naftMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$  (**18-BF<sub>4</sub>**) con un rendimiento del 82% (Esquema 42). Su estructura se ha determinado por difracción de rayos X (Figura 29, Tabla 14).

En las reacciones del clúster catiónico **18**<sup>+</sup> con agentes nucleófilos se obtuvieron mezclas de productos de las que solamente se pudo aislar y caracterizar [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] y algo del compuesto neutro de partida **17**.

La reacción del complejo **18**·BF<sub>4</sub> con cobaltoceno, en THF a temperatura ambiente, dio lugar a una mezcla de compuestos de la que se aislaron, tras cromatografía de columna en gel de sílice, los compuestos [Ru<sub>6</sub>(μ-H)<sub>2</sub>{μ<sub>4</sub>-κ<sup>8</sup>N<sup>1</sup>,N<sup>1'</sup>,C<sup>2</sup>,C<sup>2'</sup>,C<sup>6</sup>,C<sup>6'</sup>,C<sup>7</sup>,C<sup>7'</sup>-8,8'-bis(1,5-naftMe)}(CO)<sub>18</sub>] (**19a**) y [Ru<sub>3</sub>(μ-H){(μ-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(6-O-1,5-naftMe)}(CO)<sub>10</sub>] (**19b**) con rendimientos del 34% y 16%, respectivamente (Esquema 43).



**Esquema 43.** Síntesis de **19a** y **19b**.

La estructura molecular del compuesto **19a** se muestra en la Figura 28. La Tabla 13 muestra una selección de distancias de enlace. La molécula es un dímero que presenta simetría C<sub>2</sub> cristalográfica. Las caras *exo* de los fragmentos N-heterocíclicos de cada unidad trinuclear están unidas entre sí a través de un nuevo enlace, C6—C6' con una distancia de 1.577(10) Å, que es perpendicular al eje de simetría C<sub>2</sub>. La larga longitud de este enlace es indicativa de los impedimentos estéricos existentes entre las dos subunidades. Aunque el átomo C6 tiene hibridación sp<sup>3</sup> y es prácticamente coplanar con el resto de átomos del fragmento 1,5-naftiridina, muestra una desviación de tan solo 0.137(6) Å respecto al plano del ligando. Los átomos de carbono C7 y C8

se coordinan asimétricamente al Ru1 de la otra subunidad, sustituyendo un grupo carbonilo ecuatorial de la especie trinuclear inicial. Cada triángulo de rutenios posee nueve grupos CO terminales.

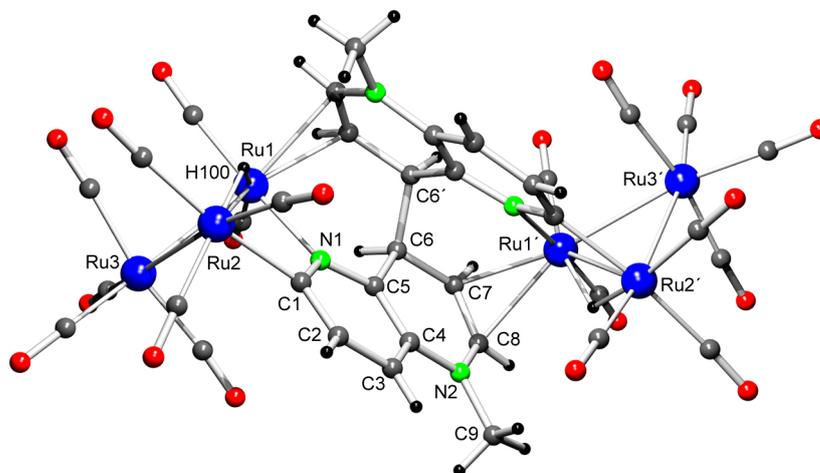


Figura 28. Estructura molecular de **19a**.

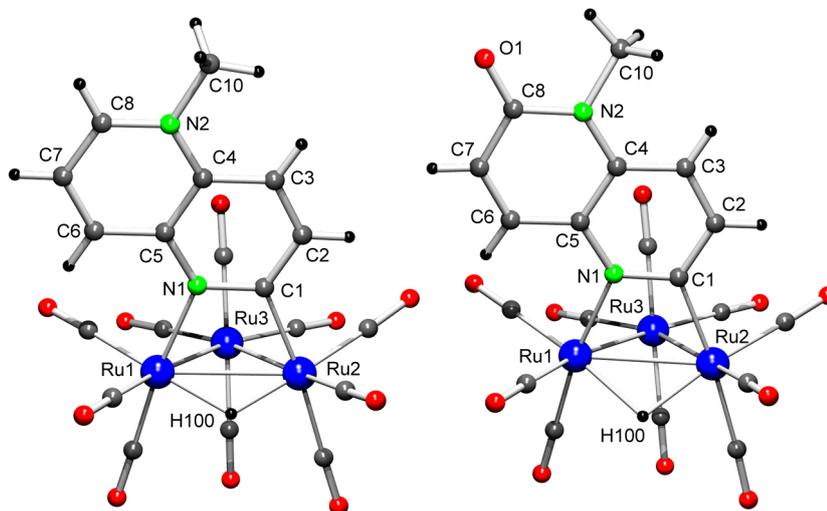
Tabla 13. Selección de distancias interatómicas (Å) de **19a**.

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru1–Ru2	2.9327(6)	C1–C2	1.375(9)
Ru1–Ru3	2.8407(5)	C2–C3	1.389(9)
Ru2–Ru3	2.8427(6)	C3–C4	1.396(9)
N1–Ru1	2.130(5)	C4–C5	1.393(8)
N1–C1	1.348(8)	C5–C6	1.523(8)
N1–C5	1.346(7)	C6–C6'	1.577(10)
N2–C4	1.397(7)	C6–C7	1.507(8)
N2–C8	1.377(9)	C7–C8	1.362(9)
N2–C9	1.462(9)	C7–Ru1	2.327(5)
C1–Ru2	2.110(5)	C8–Ru1	2.514(6)

El compuesto **19a** presenta configuración *rac* (tiene simetría  $C_2$ ) lo que implica que el proceso de dimerización tiene lugar a través de acoplamientos *dextro-dextro* y *levo-levo* del radical precursor. El acoplamiento entre monómeros con configuración *dextro* y monómeros con configuración *levo* darían lugar a dímeros *meso*, con simetría  $C_s$ . Que los dímeros derivados de quinoxalina (**9**) y 1,5-naftiridina (**19a**), ambos caracterizados por difracción de rayos X, presenten simetría *rac*, corrobora la estructura propuesta para el

derivado hexanuclear de pirazina **10** (Esquema 37, apartado 2.1.2.2.), la cual no pudo ser verificada por difracción de rayos X.

La estructura molecular del compuesto trinuclear **19b** también se ha establecido mediante difracción de rayos X (Figura 29, Tabla 14).



**Figura 29.** Estructuras moleculares de la parte catiónica de **18·BF<sub>4</sub>** (izqda) y de **19b** (dcha).

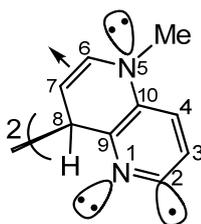
**Tabla 14.** Selección de distancias interatómicas (Å) de **18·BF<sub>4</sub>** y **19b**.

Enlace	<b>18·BF<sub>4</sub></b>	<b>19a</b>
Ru1–Ru2	2.8893(10)	2.8672(8)
Ru1–Ru3	2.8458(9)	2.8598(8)
Ru2–Ru3	2.8528(12)	2.8607(7)
N1–Ru1	2.145(6)	2.158(6)
N1–C1	1.345(9)	1.333(10)
N1–C5	1.374(9)	1.370(10)
N2–C4	1.366(9)	1.393(10)
N2–C8	1.314(10)	1.394(11)
N2–C10	1.490(11)	1.464(9)
C1–Ru2	2.078(8)	2.075(8)
C1–C2	1.403(12)	1.410(10)
C2–C3	1.356(12)	1.369(11)
C3–C4	1.402(11)	1.397(11)
C4–C5	1.404(10)	1.403(11)
C5–C6	1.402(10)	1.425(11)
C6–C7	1.364(10)	1.350(11)
C7–C8	1.386(11)	1.435(11)
C8–O1	–	1.236(10)

Su estructura es análoga a la de su precursor catiónico  $\mathbf{18}^+$  y resulta de una sustitución formal del átomo de hidrógeno coordinado al C8 del ligando del compuesto inicial ( $\mathbf{18}^+$ ) por un átomo de oxígeno. La distancia del enlace C8—O1, de 1.236(10) Å, es característica de un doble enlace. Las distancias interatómicas del heterociclo indican que todos los dobles enlaces están localizados.

Los datos espectroscópicos de los compuestos  $\mathbf{19a}$  y  $\mathbf{19b}$  confirman que las estructuras descritas anteriormente se mantienen en disolución.

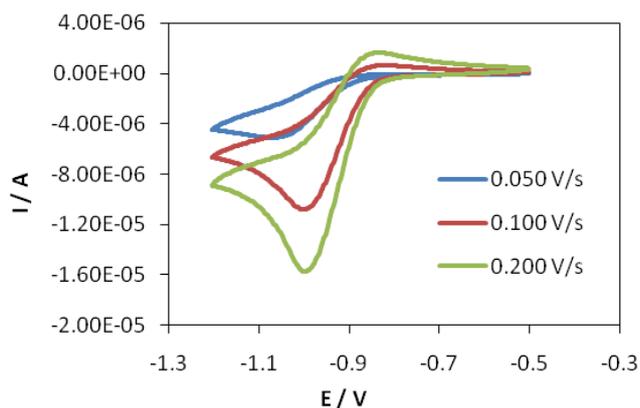
Como hemos comentado anteriormente, el modo de coordinación observado para los ligandos puentes está relacionado con las distintas características electrónicas de los átomos coordinados a los metales ( $N^1$  y  $C^2$ ), las cuales, a su vez, están directamente relacionadas con los átomos implicados en el proceso de dimerización. En el caso del compuesto  $\mathbf{19a}$ , aunque los átomos  $N^1$  y  $C^2$  del fragmento 1,5-naftiridina mantienen el mismo modo de coordinación que en su precursor  $\mathbf{18}^+$ , el doble enlace que une los átomos  $C^6$  y  $C^7$  sustituye a un grupo carbonilo de la otra subunidad trinuclear (Figura 30).



**Figura 30.** Forma resonante más importante del ligando puente de  $\mathbf{19a}$ .

Los voltamogramas cíclicos de  $\mathbf{18}^+$  muestran un proceso de reducción irreversible ( $E_{1/2} = -0.90$  V versus SCE, Figura 31). Asimismo, la intensidad de las ondas de oxidación de las especies reducidas  $\mathbf{18}^{\cdot}$ , a diferentes velocidades de barrido, indican que estas especies radicales tienen un tiempo de vida media en disolución muy corto.

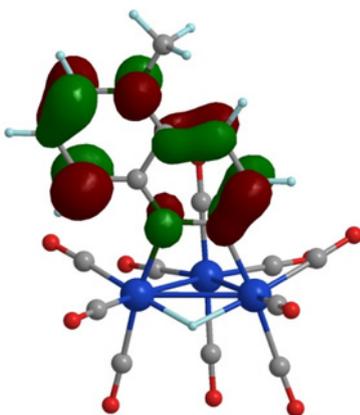
Se llevó a cabo un estudio de orbitales moleculares análogo a los realizados para los clusters catiónicos  $\mathbf{2}^+$ ,  $\mathbf{4}^+$ ,  $\mathbf{13}^+$  y  $\mathbf{14}^+$ , con la finalidad de obtener más información sobre el proceso de reducción de  $\mathbf{18}^+$  y de las especies radicales implicadas en el mismo.



**Figura 31.** Voltamogramas cíclicos de  $18\text{-BF}_4$ .

La energía del orbital LUMO de la especie  $18^+$  es de  $-6.693$  eV, lo que está en concordancia con el bajo potencial de reducción de  $18^+$  ( $-0.90$  V).

El compuesto **19a** no se observa en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción y el compuesto **19b** se observa en cantidades muy pequeñas. En este espectro aparecen dos compuestos mayoritarios, en relación 1:1. Ambos poseen un hidruro puente que aparece en torno a  $-14.2$  ppm, lo que indica que deben tener una estructura análoga a los compuestos  $18\text{-BF}_4$  y **19b**. Todo intento de aislar estos compuestos resultó infructuoso. Sin embargo, al someterlos a un proceso de separación cromatográfica, bien en sílica o bien en alúmina, dieron lugar a **19a** y **19b**. La naturaleza de estos intermedios inestables se puede racionalizar teniendo en cuenta las características del orbital SOMO de  $18^+$ , cuya composición es análoga a la del LUMO de  $18^+$  (Figura 32).



**Figura 32.** SOMO de la especie radical  $18^+$ .

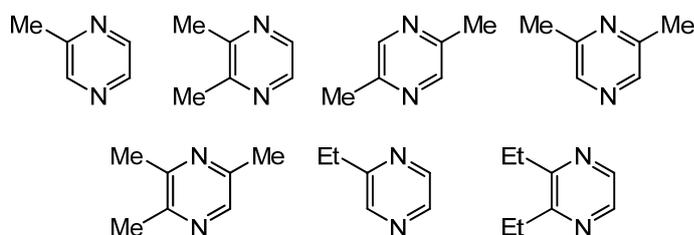
Se puede apreciar que el átomo de carbono que más contribuye a este orbital es el carbono C<sup>8</sup>, seguido del C<sup>6</sup>. La dimerización a través de C<sup>8</sup> daría lugar a un compuesto hexanuclear sometido a fuertes repulsiones estéricas entre los dos fragmentos 1,5-naftiridina y uno de los grupos carbonilo ecuatoriales de las unidades trimetálicas adyacentes. Para aliviar estas repulsiones, estos carbonilos son desplazados de la molécula un doble enlace del ligando orgánico, formándose finalmente el dímero hexanuclear **19a**.

En lo que concierne al compuesto trinuclear **19b**, compuesto que aparece como producto minoritario en el espectro del crudo de reacción, se ha demostrado que se forma a partir de un proceso de hidrólisis causado por posibles trazas de agua presentes en los disolventes y/o reactivos. Para corroborar esta hipótesis, se llevó a cabo la reacción de reducción de **18<sup>+</sup>** en THF añadiendo unas gotas de agua al medio de reacción. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del crudo de reacción correspondiente se observó la presencia de **19b** como producto mayoritario. Observando de nuevo la Figura 31, se puede ver que el otro átomo de carbono que contribuye de forma importante al SOMO del compuesto **18<sup>+</sup>** es el carbono C<sup>6</sup>. Es probable que el otro compuesto mayoritario observado en el crudo la reacción llevada a cabo en THF seco, sea el que se forma a raíz de la dimerización a través de este átomo de carbono y que al someterlo a métodos cromatográficos se hidrolice, descomponiéndose en el clúster trinuclear **19b**.

## 2.4. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE PIRAZINAS C-ALQUIL SUSTITUIDAS

En los apartados anteriores se ha descrito un estudio de síntesis y reactividad de clusters de rutenio con varios ligandos catiónicos N-heterocíclicos, centrado en la influencia que tiene la disposición de los átomos de nitrógeno en el anillo sobre la reactividad de los clusters. La segunda parte de este trabajo describe un estudio análogo pero, para un mismo N-heterociclo, ahora se ha estudiado el efecto ejercido por la presencia de uno o varios sustituyentes C-álquilo en el anillo sobre la reactividad de los clusters catiónicos que contienen estos heterociclos.

De todos los heterociclos utilizados anteriormente, la pirazina posee un amplio número de derivados C-álquilo sutituidos disponibles comercialmente. En la Figura 33 se muestran los reactivos seleccionados para esta parte del trabajo, cuyos resultados se describen a continuación.



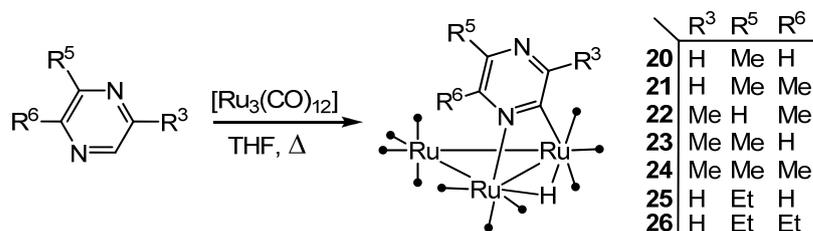
**Figura 33.** Pirazinas C-álquilo sustituidas utilizadas en este trabajo.

### 2.4.1. SÍNTESIS DE LOS CLUSTERS CATIÓNICOS DERIVADOS DE PIRAZINAS $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-RpirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

Las reacciones de 1.1 equivalentes de las pirazinas sustituidas (HRpiraz) con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  dieron lugar en todos los casos a clusters trinucleares del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-Rpiraz})(\text{CO})_{10}]$  (**20–26**) (Esquema 44).

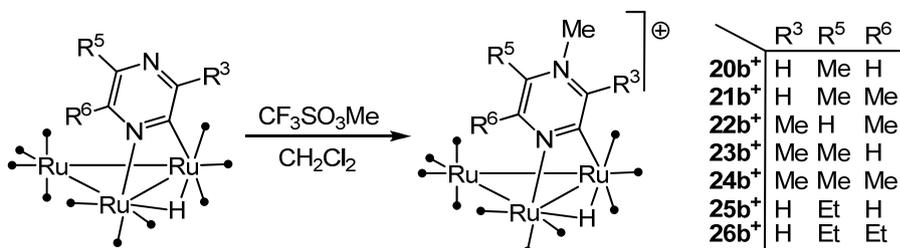
En la reacción con metilpirazina, además de **20**, se aisló otro compuesto, correspondiente al isómero  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-3-Mepiraz})(\text{CO})_{10}]$ . El bajo rendimiento con que se obtuvo este compuesto imposibilitó estudiar su reactividad. Asimismo, las reacciones de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  con 2,3-dimetilpirazina y

2,3-dietilpirazina dieron lugar, además de **24** y **26**, a compuestos con dos ligandos del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-Rpiraz})_2(\text{CO})_8]$ , de estructuras análogas a la del compuesto **1b**.



**Esquema 44.** Síntesis de **20–26**.

La metilación de los complejos neutros **20–26** se llevó a cabo con MeOTf, obteniéndose los compuestos catiónicos del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-RpirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (**20b**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>–**26b**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) con buenos rendimientos (Esquema 45).



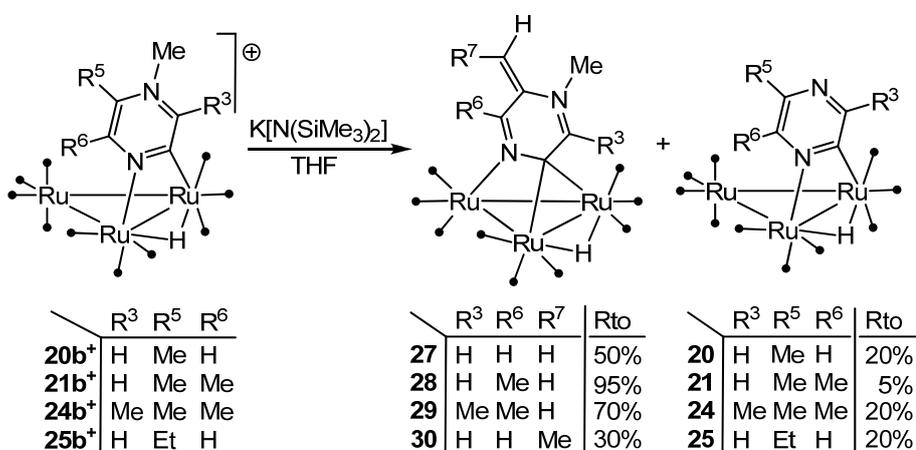
**Esquema 45.** Síntesis de los clusters catiónicos **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>**.

#### 2.4.2. REACTIVIDAD DE **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** CON $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

En las reacciones de **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** con K-selectride y MeLi (estudio que se describe más adelante, en el apartado 2.4.3) observamos que, además de los posibles compuestos formados por ataque del nucleófilo a uno de los carbonos del anillo, aparece, en la mayoría de los casos, un compuesto con un grupo C–alquilideno. Esto parecía indicar que, cuando el clúster catiónico posee un ligando con un grupo C–alquilo, los reactivos K-selectride y MeLi son capaces de actuar no solo como nucleófilos, sino también como bases, desprotonando uno de los grupos C–alquilo de la pirazina sustituida, formando un grupo alquilideno. Para corroborar estas observaciones estudiamos las reacciones de **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** con una base fuerte y no nucleófila, el  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ .

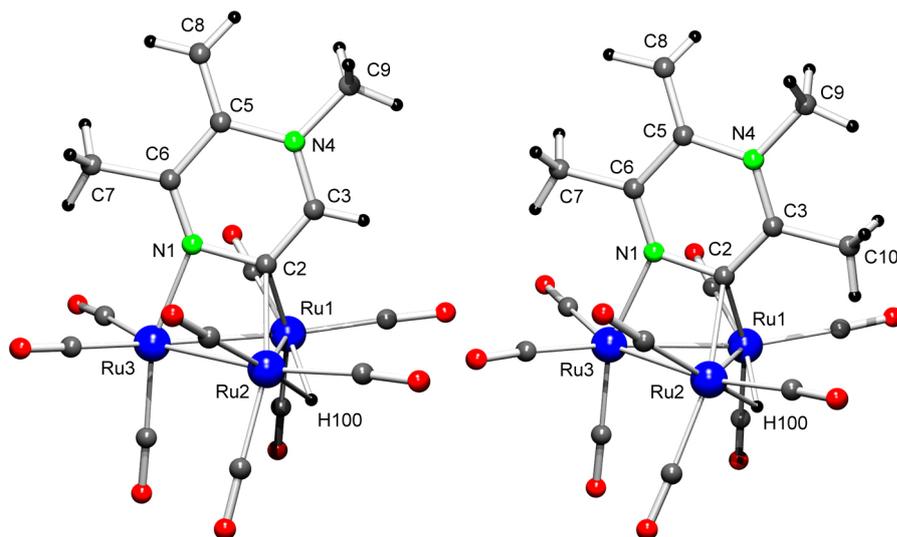
Tanto **22b**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> como **26b**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> reaccionan instantáneamente con K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; sin embargo, estas reacciones condujeron a mezclas de productos de las que no se pudo aislar ni caracterizar ningún complejo estable.

Sin embargo, los clusters **20b**<sup>+</sup>, **21b**<sup>+</sup>, **24b**<sup>+</sup> y **25b**<sup>+</sup> reaccionan instantáneamente con K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], a -80 °C, para dar, al calentar las disoluciones a temperatura ambiente, los respectivos derivados nonacarbonílicos C<sup>5</sup>-alquilidenos **27**–**30** como productos mayoritarios de mezclas que también contienen los compuestos neutros N-desmetilados **20**, **21**, **24** y **25**, respectivamente (Esquema 46). Las desprotonaciones de **20b**<sup>+</sup> y **25b**<sup>+</sup> también producen algunos compuestos minoritarios que no se pudieron identificar.



**Esquema 46.** Reacciones entre **20b**<sup>+</sup>, **21b**<sup>+</sup>, **24b**<sup>+</sup> y **25b**<sup>+</sup> con K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Los rendimientos (%) fueron estimados a partir de la integración de las señales de los hidruros de los compuestos en sus espectros de <sup>1</sup>H-RMN.

La estructura propuesta para los productos **27**–**30** en el Esquema 46 está corroborada por sus espectros de IR, que presentan un perfil similar al del compuesto derivado de pirazina [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(5-HpirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**7b**). Asimismo, la aparición de las señales de los hidruros en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN a ca. -14 ppm corrobora el modo de coordinación de los ligandos. Las estructuras de los compuestos **28** y **29**, resueltas mediante difracción de rayos X, se muestran en la Figura 34 (Tabla 15).



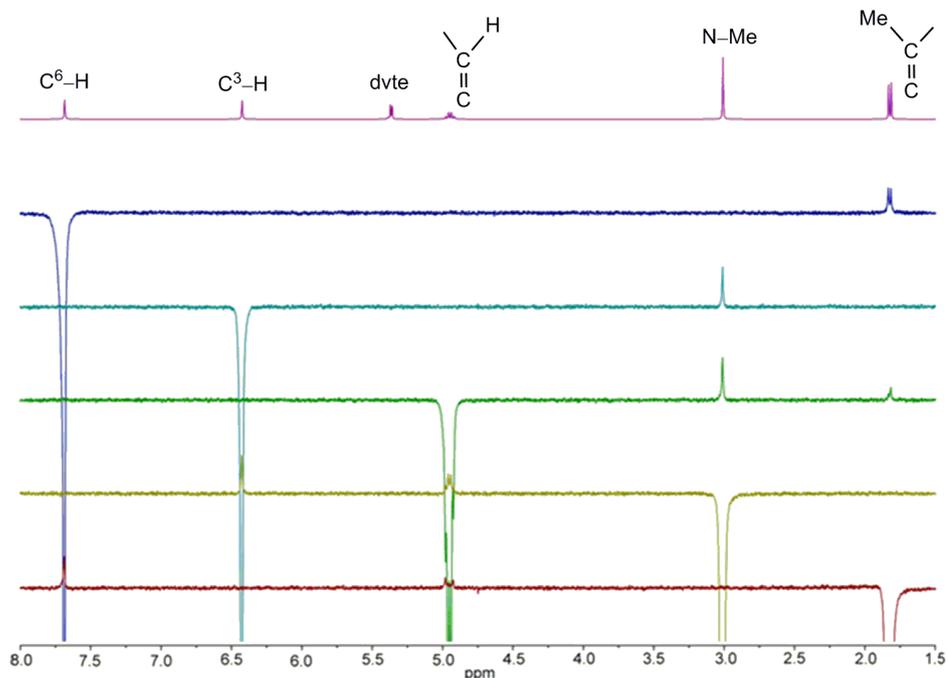
**Figura 34.** Estructuras moleculares de **28** (izqda) y **29** (dcha).

**Tabla 15.** Selección de distancias interatómicas (Å) de **28** y **29**.

Enlace	<b>28</b>	<b>29</b>
Ru1–Ru2	2.7695(4)	2.7816(3)
Ru1–Ru3	2.7636(4)	2.7471(3)
Ru2–Ru3	2.7550(4)	2.7493(3)
N1–Ru3	2.109(3)	2.117(3)
C2–Ru2	2.175(4)	2.190(3)
C2–Ru1	2.183(3)	2.199(3)
N1–C2	1.429(5)	1.432(4)
N1–C6	1.294(5)	1.293(4)
N4–C3	1.324(5)	1.337(4)
N4–C5	1.410(5)	1.416(6)
N4–C9	1.462(5)	1.479(5)
C2–C3	1.387(5)	1.406(4)
C5–C6	1.457(6)	1.454(6)
C6–C7	1.494(5)	1.498(5)
C5–C8	1.338(6)	1.339(7)
C3–C10	—	1.487(5)

Ambos compuestos presentan una estructura prácticamente idéntica, diferenciándose únicamente en que **29** posee un grupo metilo unido a C3. Las distancias 1.338(6) Å (**28**) y 1.339(7) Å (**29**) corroboran el carácter doble del enlace entre los átomos C5 y C8.

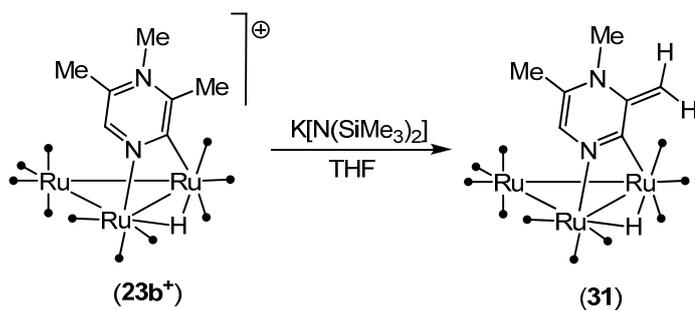
La caracterización espectroscópica de estos compuestos se ha completado con experimentos de NOE  $^1\text{H}$ -RMN. En el caso del clúster derivado de etilpirazina **30**, que es el único que posee un  $\text{R}^7$  distinto de H (Esquema 46), su espectro NOE confirma la estereoquímica propuesta para el grupo etilideno, de tal forma que el protón del grupo  $\text{C}=\text{CH}$  está próximo al grupo  $\text{N-Me}$  y el Me del grupo  $\text{C}=\text{CMe}$  está próximo al protón  $\text{C}^6\text{-H}$  (Figura 35).



**Figura 35.**  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  **30** en el rango 8.0–1.5 ppm (rosa) y espectros NOE diferenciales tras saturación a las frecuencias de las señales invertidas.

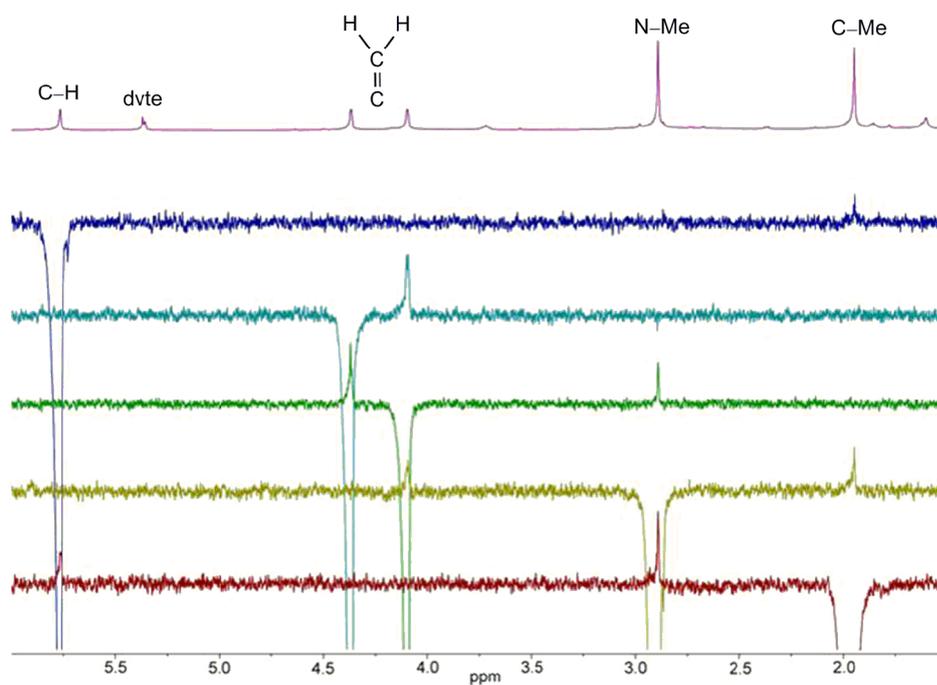
El tratamiento del clúster catiónico **23b**<sup>+</sup> con  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  también causó la desprotonación de uno de sus grupos  $\text{C}$ -alquilo, dando lugar al compuesto **31** (Esquema 47), con rendimiento cuantitativo. La estructura propuesta para **31** en el Esquema 47, que contiene un ligando con un grupo  $\text{C}^3$ -metilideno que se coordina como puente a dos metales, así como 10 COs, está avalada por su espectro de FAB-MS y por su espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, que posee 10 señales en la zona de carbonilos. Por otra parte, el perfil de su IR en la zona de carbonilos y el desplazamiento químico al que aparece la señal de hidruro en el espectro

de  $^1\text{H}$ -RMN ( $-14.66$  ppm) son análogos a los de todos los clusters decarbonílicos neutros preparados anteriormente.



**Esquema 47.** Síntesis de **31**.

Finalmente, la posición del grupo metilideno en el  $\text{C}^3$  fue corroborada mediante un estudio de NOE  $^1\text{H}$ -RMN, que confirma que el protón del grupo  $\text{C}^6\text{-H}$  del anillo está próximo al grupo  $\text{C}^5\text{-Me}$  y alejado de los dos protones del grupo  $\text{C}=\text{CH}_2$  (Figura 36).

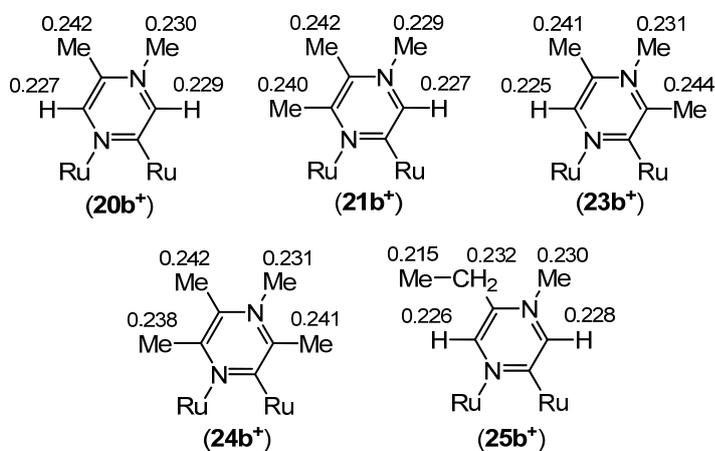


**Figura 36.**  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  **31** en el rango 6.0–1.5 ppm (rosa) y espectros NOE diferenciales tras saturación a las frecuencias de las señales invertidas.

Resulta curioso que el compuesto **23b<sup>+</sup>** sea el único que no se desprotona en el grupo C<sup>5</sup>-Me, sobretodo comparándolo con el compuesto **24b<sup>+</sup>** (Esquema 46), que también posee dos metilos a ambos lados del grupo N-Me (posiciones C<sup>3</sup> y C<sup>5</sup>). Estos clusters solo se diferencian en la ausencia (**23b<sup>+</sup>**) o presencia (**24b<sup>+</sup>**) de un grupo metilo en el carbono C<sup>6</sup>.

La diferente reactividad presentada por **23b<sup>+</sup>** y **24b<sup>+</sup>** implica dos factores: (a) una diferente regioselectividad del proceso de desprotonación, ya que **23b<sup>+</sup>** se desprotona en el grupo C<sup>3</sup>-Me y **24b<sup>+</sup>** lo hace en el grupo C<sup>5</sup>-Me, y (b) una diferente estabilidad de los productos decacarbonílicos desprotonados, ya que **23b<sup>+</sup>** conduce al compuesto decacarbonílico **31**, que es estable a temperatura ambiente, mientras que el compuesto decacarbonílico procedente de la desprotonación de **24b<sup>+</sup>** evoluciona rápidamente al derivado nonacarbonílico **29** (Esquema 46), que es el producto que se aísla a temperatura ambiente.

Para intentar racionalizar la regioselectividad de los procesos de desprotonación que conducen a los derivados C-alquilidenos **27-31**, se hizo un estudio de cargas atómicas NBO-DFT<sup>[64]</sup> de los átomos de hidrógeno de los ligandos en los complejos catiónicos, razonando que el átomo de hidrógeno que posea la carga atómica mayor será el que más fácilmente se desprotonará (Figura 37).

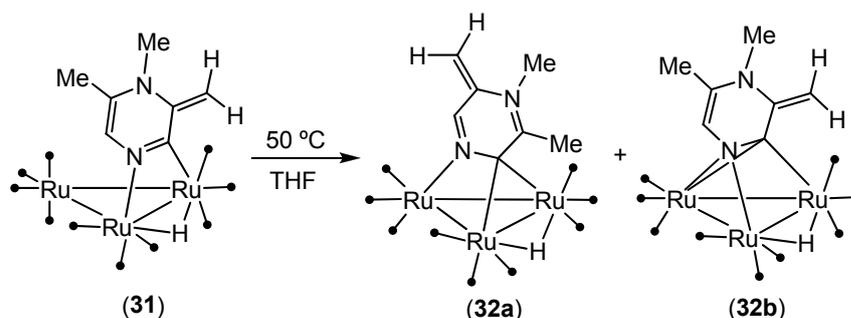


**Figura 37.** Cargas atómicas NBO de los H de los ligandos de los clusters **20b<sup>+</sup>**, **21b<sup>+</sup>**, **23b<sup>+</sup>**, **24b<sup>+</sup>** y **25b<sup>+</sup>**. En el caso de los grupos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>, el valor dado es el promedio de los de sus hidrógenos. Por claridad, solamente se muestran el ligando y 2 átomos de Ru de cada clúster.

Los resultados mostrados en la Figura 37 confirman que en todos los casos los hidrógenos de mayor carga son los del grupo C<sup>5</sup>-CH<sub>2</sub>R (R = H en **20b**<sup>+</sup>, **21b**<sup>+</sup> y **24b**<sup>+</sup>; R = Me en **25b**<sup>+</sup>), exceptuando el compuesto **23b**<sup>+</sup>, cuyos hidrógenos de mayor carga son los del grupo C<sup>3</sup>-Me. Por otra parte, estos datos también indican que la presencia de un grupo metilo en el anillo provoca una disminución de la carga atómica de los átomos de hidrógeno del grupo (H o Me) situado en su posición *para*. Por lo tanto, aunque las diferencias entre las cargas son muy pequeñas, los cálculos son consecuentes con los resultados experimentales, demostrando que en el caso de compuestos con varios grupos C-alquilo en el anillo, la desprotonación ocurre selectivamente en los átomos de H que poseen la carga atómica más alta.

La obtención del compuesto decarbonílico neutro **31** como único producto a temperatura ambiente y la no detección de compuestos decarbonílicos análogos en la desprotonación de los otros clusters catiónicos indican que la barrera de la transformación de **31** en un derivado nonacarbonílico es mayor que la de las especies decarbonílicas que resultan de las desprotonaciones en la posición C<sup>5</sup>-R.

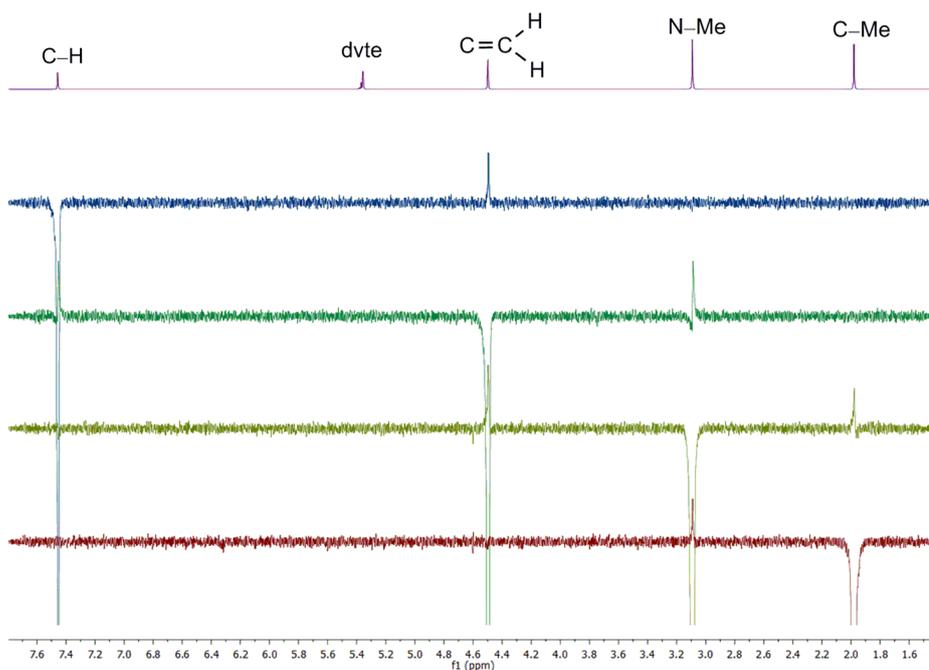
La termólisis de **31** en THF a 50 °C condujo a una mezcla de dos compuestos, **32a** y **32b**, en proporción aproximada 10:1 (Esquema 48), que se caracterizan porque las señales de sus hidruros aparecen a -13.90 ppm y a -17.66 ppm, respectivamente. El desplazamiento químico de la señal del hidruro de **32b** es el característico de compuestos nonacarbonílicos con el ligando coordinado como en **7a** y **8a** (Esquema 34). El seguimiento de esta reacción de



**Esquema 48.** Termólisis de **31**.

termólisis por IR y  $^1\text{H}$ -RMN indicó que **31** desaparece lentamente, a la vez que se forma **32a**, mientras que la cantidad de **32b** apenas sufre variación a lo largo del proceso.

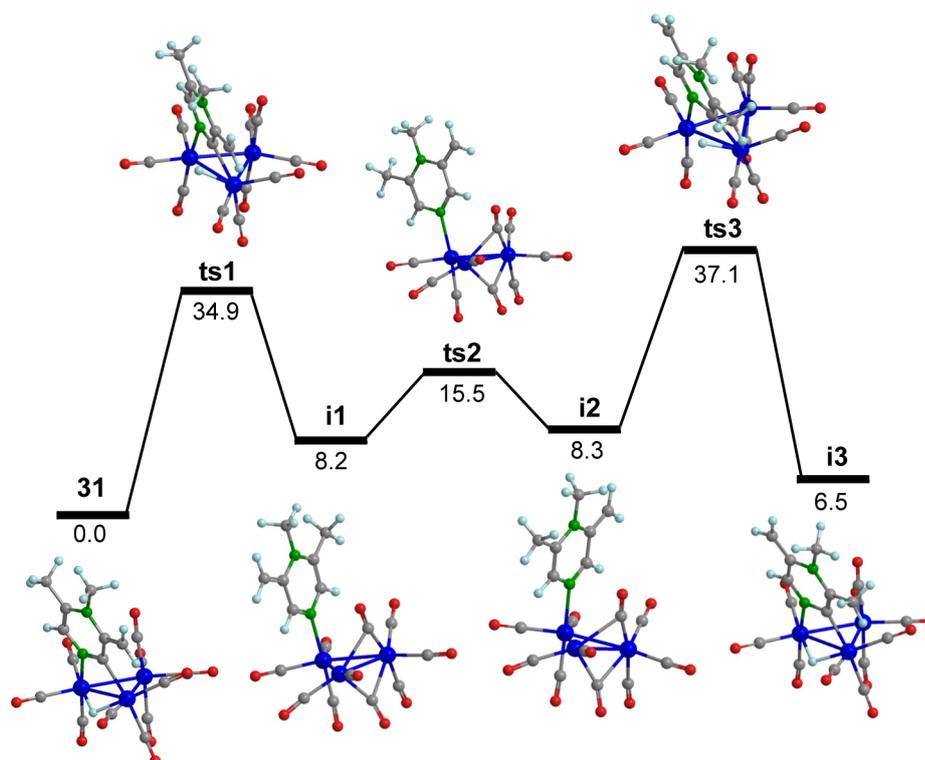
La estructura propuesta para **32a** en el Esquema 48 está corroborada por el perfil de su IR en la zona de carbonilos, así como por el desplazamiento químico de su señal de hidruro en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN,  $-13.9$  ppm. La posición del grupo metilideno en **32a** se dedujo mediante un estudio de NOE  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 38).



**Figura 38.**  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  **32a** en el rango 7.5–1.8 ppm (rosa) y espectros NOE diferenciales tras saturación a las frecuencias de las señales invertidas.

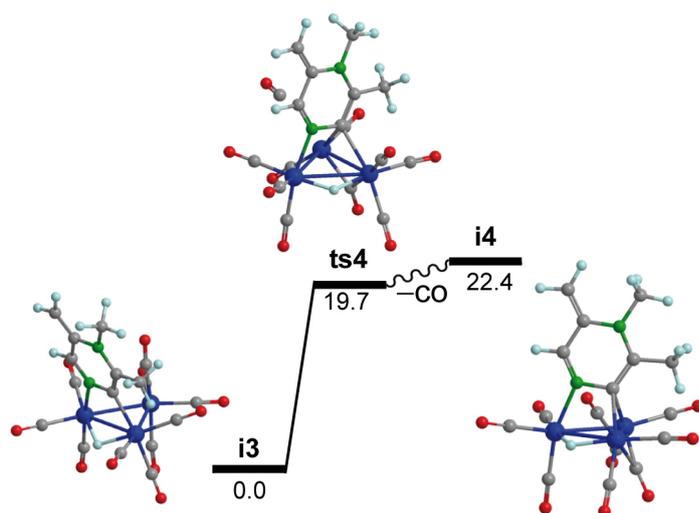
En la Figura 38 se puede observar como el grupo  $\text{CH}_2$ , que en **31** sólo daba NOE con el N-Me, ahora está situado entre el N-Me y el grupo  $\text{C}^6\text{-H}$ . Asimismo, el grupo C-Me, que en **31** está situado al lado del C-H, en **32a** solamente tiene como grupo adyacente el N-Me. El alto desplazamiento al que aparece el  $\text{CH}_2$  en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (4.50 y 96.2 ppm, respectivamente) así como la presencia de la señal correspondiente al carbono cuaternario  $\text{C}=\text{CH}_2$  corroboran que el singlete a 4.50 ppm pertenece a un  $\text{CH}_2$  olefínico, a pesar de que sus dos átomos de hidrógeno no son equivalentes.

Para explicar por qué la termólisis de **31** da lugar al compuesto **32a** como producto mayoritario y a **32b** sólo en pequeñas cantidades, se llevaron a cabo cálculos mecanísticos DFT. En las Figuras 39–41 se muestra desglosado el mecanismo calculado para la transformación de **31** en **32a**. En la primera parte (Figura 39), el compuesto **31** sufre una eliminación reductora del hidruro que se une de nuevo al C<sup>2</sup> del ligando, pasando este a coordinarse como ligando terminal a través del N<sup>1</sup> (**i1**). En las siguientes etapas (**i1**→**i3**), el ligando gira 180° (**i2**) y se ciclometala a través del C<sup>6</sup> formando una especie decarbonílica análoga a **31** pero con el grupo C–metilideno en posición C<sup>5</sup> (**i3**).

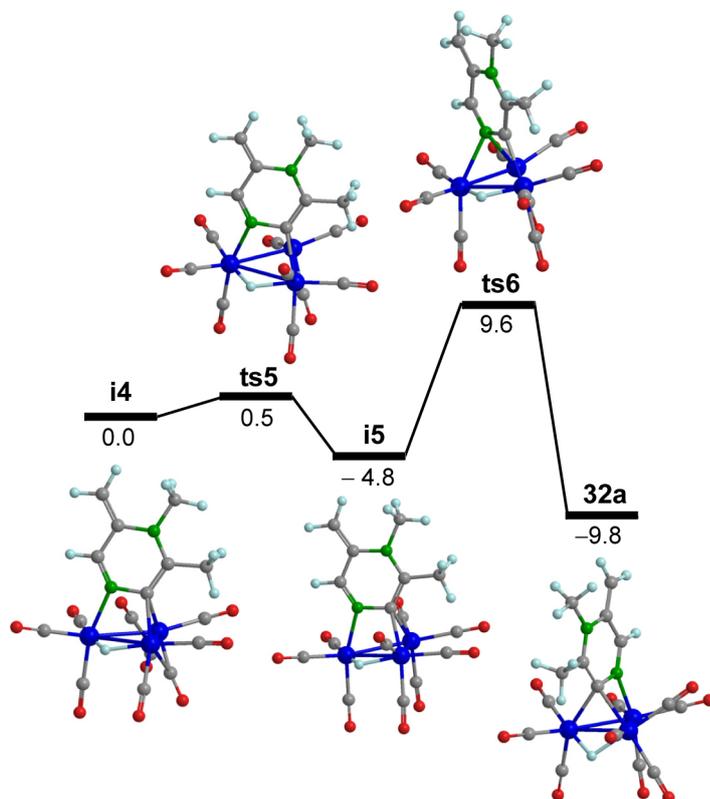


**Figura 39.** Perfil energético ( $\Delta E$  relativas en kcal mol<sup>-1</sup> a 298.15 K) y estructuras de los intermediarios y estados de transición implicados en el proceso que transforma **31** en su isómero C<sup>5</sup>-metilideno **i3**.

La segunda parte del mecanismo consiste en la pérdida de CO por parte de **i3** para dar el intermedio nonacarbonílico **i4** (Figura 40). Este paso que tiene



**Figura 40.** Perfil energético ( $\Delta E$  relativas en kcal mol<sup>-1</sup> a 298.15 K) y estructuras de las especies implicadas en la transformación de **i3** en **i4**.



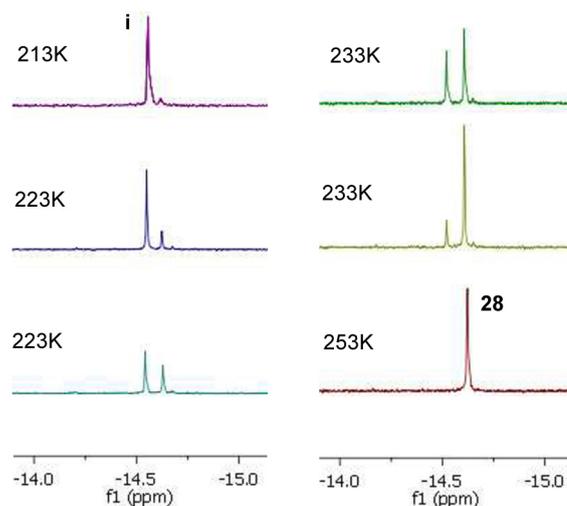
**Figura 41.** Perfil energético ( $\Delta E$  relativas en kcal mol<sup>-1</sup> a 298.15 K) y estructuras de los intermedios y estados de transición implicados en el proceso que transforma **i4** en **32a**.

una barrera de activación pequeña,  $19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , es irreversible porque supone la eliminación de CO gas. Finalmente (Figura 41), la especie nonacarbonílica **i4** se transforma fácilmente (barreras energéticas pequeñas) en su isómero **32a**, más estable que esta, mediante un giro del ligando sobre el triángulo de rutenios.

La barrera energética más alta de la transformación de **i3** en **32a** está asociada a **ts4**, que requiere  $19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , mientras que la barrera de energía más alta del proceso global que convierte **31** en **32a** está asociada al estado de transición **ts3**,  $\Delta E^\ddagger = 37.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Figura 39). Este valor es suficientemente alto como para permitir que **31** se detecte a temperatura ambiente. Que el intermedio **i3** no se detecte en ningún momento cuando sometemos **31** a termólisis es debido a que si hay energía suficiente para superar **ts3**, también la hay para superar **ts4** y llegar al producto final **32a**.

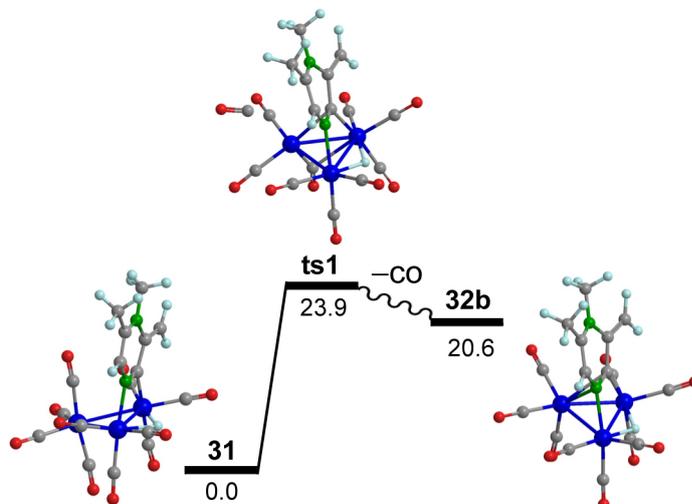
Parece lógico que las desprotonaciones de los compuestos **20b<sup>+</sup>**, **21b<sup>+</sup>**, **24b<sup>+</sup>** y **25b<sup>+</sup>** den como productos iniciales compuestos decacarbonílicos neutros con un grupo C<sup>5</sup>-alquilideno, análogos a la especie **i3** (Figura 39) y, por lo tanto, inestables a temperatura ambiente. Asimismo, el mecanismo de la transformación de estos compuestos en sus derivados nonacarbonílicos **27–30** debe ser similar al mostrado en las Figuras 40 y 41. Para corroborar la formación de especies análogas a **i3** en estas desprotonaciones, se llevó a cabo la reacción de desprotonación (con  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ) de uno de estos compuestos catiónicos (**21b<sup>+</sup>**) en un tubo de RMN, usando como disolvente THF-d<sub>8</sub> y manteniendo la temperatura a  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  en todo momento. Cuando se observó reacción, y sin elevar la temperatura, se introdujo el tubo en un espectrómetro de RMN y se hizo un espectro de <sup>1</sup>H-RMN a  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ . En este espectro sólo se observa un producto, cuya señal de hidruro aparece en la zona característica de los compuestos decacarbonílicos ( $-14.5 \text{ ppm}$ ) y que no corresponde a **21b<sup>+</sup>** ni a **28** (i, Figura 42). El progresivo calentamiento del tubo de RMN en el espectrómetro permitió observar la gradual transformación de esta especie intermedia (i) en el compuesto **28**. Por lo tanto, las bajas barreras de energía que implican las transformaciones de las especies de tipo **i3** en sus derivados de nueve COs **27–30** (**ts4**,  $\Delta E^\ddagger < 20.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Figura 40) son las

responsables de que estos intermedios decarbonílicos no sean estables a temperatura ambiente.



**Figura 42.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (entre  $-14.0$  y  $-15.0$  ppm), registrados a temperaturas crecientes ( $213 \rightarrow 253$  K), que muestran la evolución del intermedio *i*, que resulta de la desprotonación de  $\mathbf{21b}^+$  con  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  a  $-60$  °C, en  $\mathbf{28}$ .

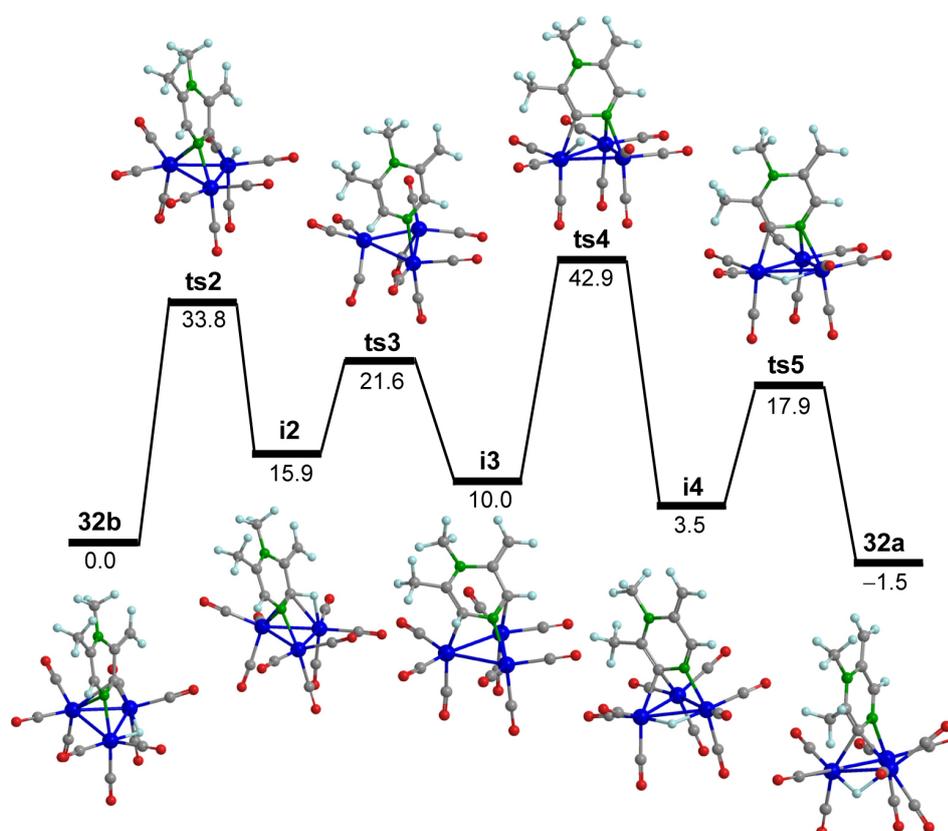
Por otra parte, también se calculó el mecanismo de descarbonilación que transforma  $\mathbf{31}$  en  $\mathbf{32b}$  (Figura 43).



**Figura 43.** Perfil energético ( $\Delta E$  relativas en  $\text{kcal mol}^{-1}$  a  $298.15$  K) y estructuras de las especies implicadas en la transformación  $\mathbf{31}$  en su derivado nonacarbonílico  $\text{C}^3$ -metilideno  $\mathbf{32b}$ .

Esta transformación requiere una energía de solo  $23.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , lo que explica que **32b** también se forme en la termólisis de **31**. Sin embargo, el hecho de que haya CO en la disolución (procedente de la formación paralela de **32a**) y de que **32a** sea  $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  más estable que **32b** hacen que la cantidad de este último en la mezcla de reacción sea siempre pequeña.

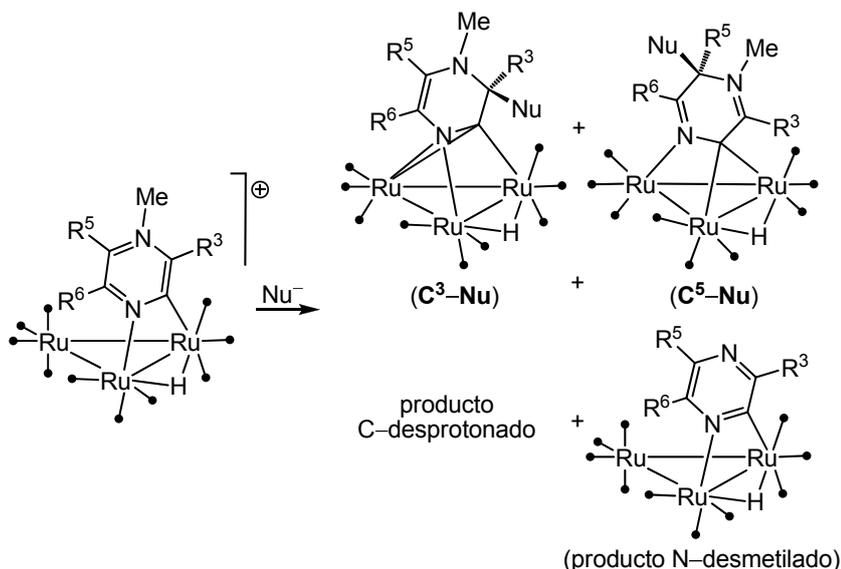
Otra posibilidad para la formación de **32a**, distinta de la mostrada en las Figuras 39–41, es que este compuesto se genere a partir de su isómero **32b**. El mecanismo de esta transformación también se ha calculado mediante DFT y se muestra en la Figura 44. Sin embargo, la barrera energética más alta de este proceso es de  $42.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  (asociada a **ts4**), lo que hace que esta opción sea mucho menos probable que la expuesta anteriormente.



**Figura 44.** Perfil energético ( $\Delta E$  relativas en  $\text{kcal mol}^{-1}$  a  $298.15 \text{ K}$ ) y estructuras optimizadas de los intermedios y estados de transición implicados en el proceso que transforma **32b** en **32a**.

### 2.4.3. REACTIVIDAD DE $20b^+$ – $26b^+$ CON BASES NUCLEÓFILAS

En las reacciones de  $20b^+$ – $26b^+$  con bases nucleófilas, estas pueden actuar de dos formas: (a) la base ataca a uno de los carbonos del anillo próximos al N–Me y/o (b) la base desprotona un grupo C–alquilo del anillo. Además, también se forman pequeñas cantidades de los compuestos **20**–**26**, productos de la N–desmetilación de  $20b^+$ – $26b^+$  (Esquema 49).

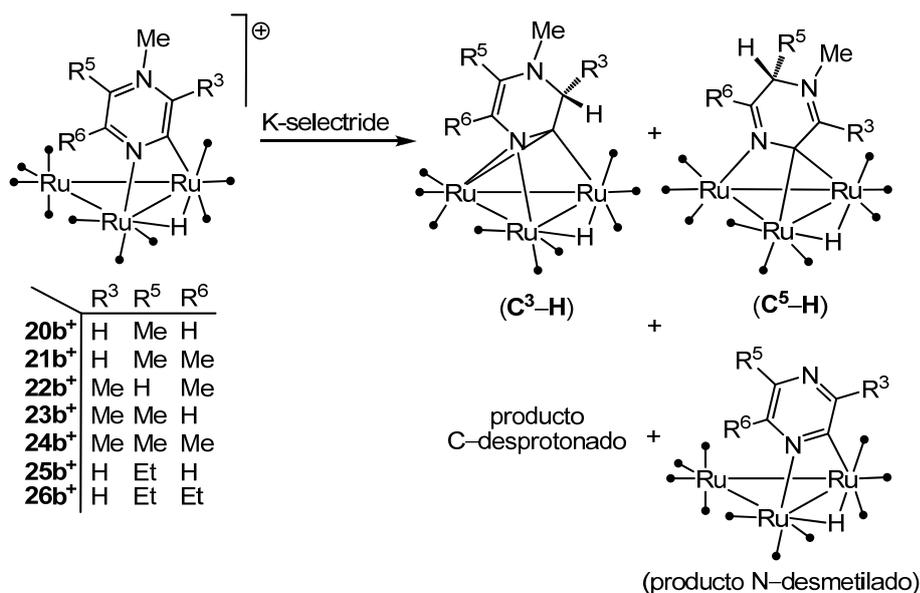


**Esquema 49.** Esquema general de las reacciones de  $20b^+$ – $26b^+$  con bases nucleófilas.

A continuación se resumen los resultados obtenidos utilizando K-selectride, MeLi y PhLi como reactivos. Todas las reacciones se llevaron a cabo en disolución a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A continuación, las disoluciones se llevaron a temperatura ambiente, se evaporó el disolvente y se registraron los  $^1\text{H}$ –RMN de los crudos de las reacciones. Los productos obtenidos se purificaron mediante técnicas cromatográficas.

#### 2.4.3.1. Reactividad de $20b^+$ – $26b^+$ con K-selectride

El Esquema 50 y la Tabla 16 muestran los productos obtenidos en estas reacciones. Los rendimientos indicados fueron estimados a partir de la integración de las señales de los hidruros en los espectros de  $^1\text{H}$ –RMN de los crudos de las reacciones.



**Esquema 50.** Esquema general de las reacciones de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** con K-selectride.

**Tabla 16.** Productos obtenidos en las reacciones de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** con K-selectride

Reactivo	C <sup>3</sup> -H		C <sup>5</sup> -H		Producto C-desprotonado		Producto N-desmetilado	
	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto
<b>20b<sup>+</sup></b>	<b>33a</b>	25%	<b>33b</b>	25%	<b>27</b>	—	<b>20</b>	10%
<b>21b<sup>+</sup></b>	<b>34a</b>	10%	<b>34b</b>	55%	<b>28</b>	27%	<b>21</b>	10%
<b>22b<sup>+</sup></b>	—	—	<b>35</b>	80%	—	—	<b>22</b>	—
<b>23b<sup>+</sup></b>	<b>36</b>	65%	—	—	<b>31/32a</b>	10%/10%	<b>23</b>	10%
<b>24b<sup>+</sup></b>	<b>37a</b>	10%	<b>37b</b>	65%	<b>29</b>	10%	<b>24</b>	10%
<b>25b<sup>+</sup></b>	<b>38a</b>	35%	<b>38b</b>	25%	<b>30</b>	15%	<b>25</b>	5%
<b>26b<sup>+</sup></b>	<b>39a</b>	60%	<b>39b</b>	30%	—	—	<b>26</b>	5%

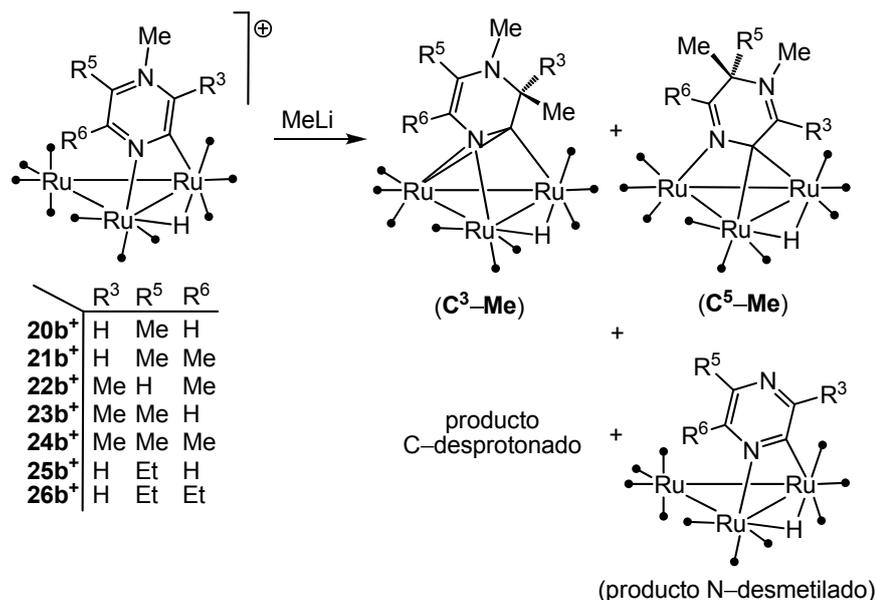
Los compuestos **34a** y **37a**, detectados en los crudos de las reacciones con **21b<sup>+</sup>** y **24b<sup>+</sup>**, no se pudieron aislar debido a los pequeños rendimientos con que se forman. Los demás compuestos fueron aislados y purificados mediante técnicas cromatográficas y caracterizados mediante métodos analíticos y espectroscópicos. Las estructuras de los compuestos **34b**, **35**, **37b**, **38b** y **39b** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal (Tablas 42–46, Apéndice 6.1).

El compuesto **33b**, formado por ataque del hidruro al C<sup>5</sup> del ligando de **20b<sup>+</sup>**, es [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(5-Me-pirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**8b**), compuesto que

también se forma al tratar el derivado de pirazina  $4^+$  con MeLi (Esquema 34) y que no pudo aislarse, en ese caso, por formarse en muy baja cantidad.

### 2.4.3.2. Reactividad de $20b^+$ – $26b^+$ con MeLi

El Esquema 51 y la Tabla 17 muestran los productos que fueron detectados por  $^1\text{H}$ -RMN en los crudos de estas reacciones. Los rendimientos indicados fueron estimados a partir de la integración de las señales de los hidruros.



**Esquema 51.** Esquema general de las reacciones de  $20b^+$ – $26b^+$  con MeLi.

**Tabla 17.** Productos obtenidos en las reacciones de  $20b^+$ – $26b^+$  con MeLi.

Reactivo	C <sup>3</sup> -Me		C <sup>5</sup> -Me		Producto C-desprotonado		Producto N-desmetilado	
	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto	Rto
<b>20b<sup>+</sup></b>	<b>40</b>	20%	—	—	<b>27</b>	40%	<b>20</b>	—
<b>21b<sup>+</sup></b>	<b>41a</b>	10%	<b>41b</b>	15%	<b>28</b>	75%	<b>21</b>	—
<b>22b<sup>+</sup></b>	—	—	—	—	—	—	<b>22</b>	—
<b>23b<sup>+</sup></b>	<b>42</b>	40%	—	—	<b>31/32a</b>	45%/5%	<b>23</b>	10%
<b>24b<sup>+</sup></b>	<b>43a</b>	10%	<b>43b</b>	20%	<b>29</b>	45%	<b>24</b>	10%
<b>25b<sup>+</sup></b>	<b>44</b>	30%	—	—	<b>30</b>	40%	<b>25</b>	10%
<b>26b<sup>+</sup></b>	<b>45</b>	40%	—	—	—	—	<b>26</b>	10%

Los compuestos **43a** y **43b**, detectados en el crudo de la reacción con **24b<sup>+</sup>**, no se pudieron aislar. Los demás compuestos fueron purificados mediante técnicas cromatográficas y caracterizados mediante métodos analíticos y espectroscópicos. La estructura del compuesto **41b** fue determinada por difracción de rayos X de monocristal (Tabla 47, Apéndice 6.1).

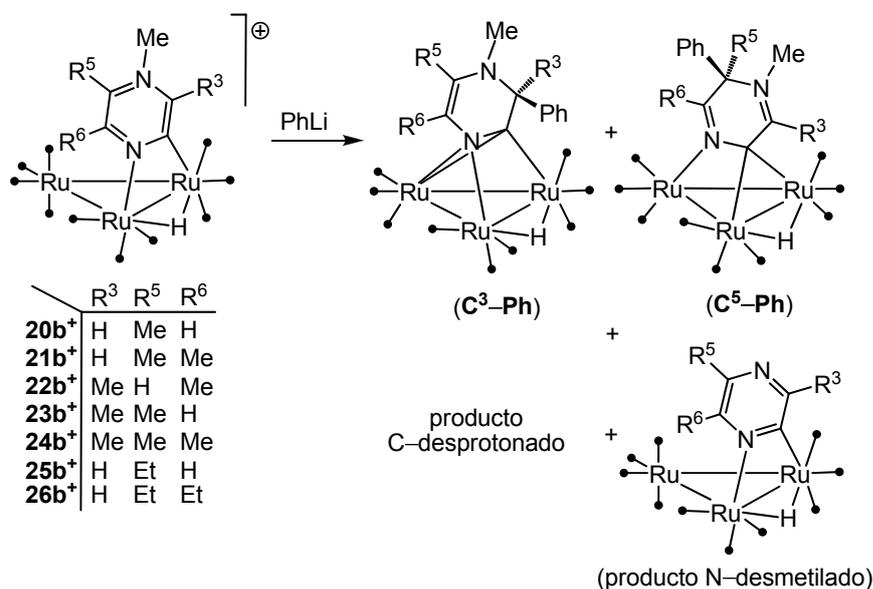
El compuesto **40** es el mismo compuesto que se obtuvo en la reacción de **23b<sup>+</sup>** con K-selectride (**36**).

El compuesto **24b<sup>+</sup>** reacciona con MeLi para dar una mezcla de productos que no se pudieron identificar, dos de los cuales (los mayoritarios) también se observan en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del crudo de la reacción de **24b<sup>+</sup>** con K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

#### 2.4.3.3. Reactividad de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** con PhLi

Debido al elevado número de productos obtenidos en las reacciones de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** con K-selectride y MeLi, decidimos utilizar un nucleófilo más suave, PhLi, como base, con el objeto de comparar las reactividades observadas.

El Esquema 52 y la Tabla 18 muestran todos los productos de estas reacciones detectados en los crudos de reacción por <sup>1</sup>H-RMN.



**Esquema 52.** Esquema general de las reacciones de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** con PhLi.

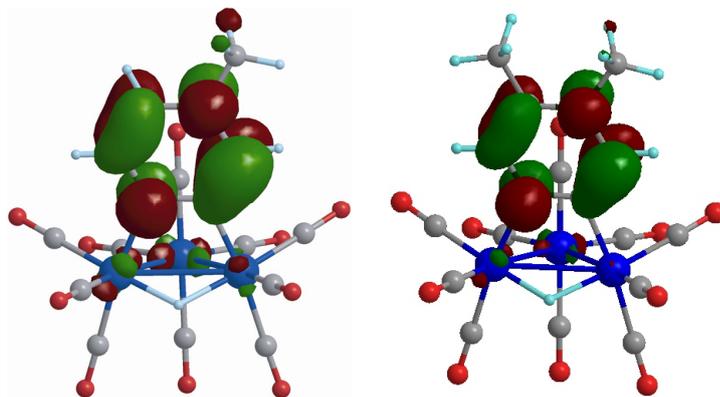
Los rendimientos indicados en la Tabla 18 se estimaron por integración de las señales de los hidruros de los compuestos. Los compuestos se aislaron mediante técnicas cromatográficas. Las estructuras de los compuestos **48**, **49** y **50b** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal (Tablas 48–50, Apéndice 6.1).

**Tabla 18.** Productos obtenidos en las reacciones de **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** con PhLi.

Reactivo	C <sup>3</sup> –Ph		C <sup>5</sup> –Ph		Producto C–desprotonado		Producto N–desprotonado	
		Rto		Rto		Rto		Rto
<b>20b<sup>+</sup></b>	<b>46</b>	15%	—	—	<b>27</b>	40%	<b>20</b>	—
<b>21b<sup>+</sup></b>	<b>47a</b>	5%	<b>47b</b>	40%	<b>28</b>	45%	<b>21</b>	5%
<b>22b<sup>+</sup></b>	—	—	<b>48</b>	40%	—	—	<b>22</b>	—
<b>23b<sup>+</sup></b>	—	—	—	—	<b>31/32b</b>	90%/5%	<b>23</b>	5%
<b>24b<sup>+</sup></b>	—	—	<b>49</b>	25%	<b>29</b>	50%	<b>24</b>	20%
<b>25b<sup>+</sup></b>	<b>50a</b>	25%	<b>50b</b>	30%	<b>30</b>	30%	<b>25</b>	—
<b>26b<sup>+</sup></b>	<b>51a</b>	10%	<b>51b</b>	30%	—	—	<b>26</b>	20%

#### 2.4.3.4. Aspectos generales de la reactividad de **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** con nucleófilos.

La reactividad de **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** con agentes nucleófilos es análoga a la presentada por el clúster derivado de pirazina **4<sup>+</sup>**. Se ha comprobado que la existencia de grupos C–alquilo en los ligandos orgánicos de los clusters catiónicos derivados de pirazinas **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** no influye en la composición atómica de sus LUMOs, siendo en todos los casos análogos al LUMO de **4<sup>+</sup>** (Figura 45).



**Figura 45.** LUMO de **4<sup>+</sup>** (izqda.) y LUMO de **20b<sup>+</sup>** (dcha), como ejemplo de que la composición de estos orbitales no está influenciada por la presencia de grupos C–alquilo.

Por lo tanto, los átomos de carbono  $C^3$  y  $C^5$  de los ligandos de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** son los que más contribuyen a dichos orbitales, lo que explica la formación de compuestos con grupos  $C^3$ –Nu y  $C^5$ –Nu en todos los casos.

De las Tablas 16, 17 y 18, se pueden extraer varias tendencias generales en estas reacciones:

(a) El K-selectride ataca, generalmente, tanto al  $C^3$  como al  $C^5$  de los ligandos.

(b) El MeLi ataca, preferentemente, al  $C^3$  de los ligandos.

(c) El PhLi ataca, preferentemente, al  $C^5$  de los ligandos.

(d) La existencia de un grupo  $C^6$ –Me en los ligandos de los clusters catiónicos favorece el ataque de los nucleófilos en la posición  $C^5$ .

(e) La existencia de un grupo  $C^3$ –H en los ligandos de los clusters catiónicos favorece el ataque de los nucleófilos en esa posición.

(e) En las reacciones con **22b<sup>+</sup>**, que posee un grupo  $C^6$ –Me y es el único que posee un grupo  $C^5$ –H, los nucleófilos solamente atacan a la posición  $C^5$ .

(f) En las reacciones con **23b<sup>+</sup>**, los nucleófilos solamente atacan al  $C^3$ .

La existencia de grupos C–alquilo en los ligandos de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** origina que los reactivos nucleófilos puedan actuar también como bases formando grupos C–alquilideno. En la Tabla 19 se muestra el porcentaje obtenido de los productos C–desprotonados en las reacciones de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** con cada base nucleófila y con  $K[N(SiMe_3)_2]$ .

**Tabla 19.** Productos C–desprotonados obtenidos en las reacciones de **20b<sup>+</sup>**–**26b<sup>+</sup>** con bases<sup>[a]</sup>

Reactivo	Producto C–desprotonado	$K[N(SiMe_3)_2]$	K-selectride	MeLi	PhLi
		Rto	Rto	Rto	Rto
<b>20b<sup>+</sup></b>	<b>27</b>	50%	—	40%	40%
<b>21b<sup>+</sup></b>	<b>28</b>	95%	25%	75%	45%
<b>23b<sup>+</sup></b>	<b>31+32a+32b</b>	100%	20%	50%	95%
<b>24b<sup>+</sup></b>	<b>29</b>	70%	10%	45%	50%
<b>25b<sup>+</sup></b>	<b>30</b>	30%	15%	40%	30%

<sup>[a]</sup> Las reacciones con **22b<sup>+</sup>** y **26b<sup>+</sup>** se han eliminado de la tabla porque dan lugar a mezclas de compuestos sin identificar

La relación entre el porcentaje de productos resultantes de la adición del nucleófilo al anillo y de productos C-desprotonados depende de los dos reactivos implicados en la reacción. Por una parte, en función de la base nucleófila utilizada, la cantidad de productos desprotonados obtenidos sigue la tendencia: K-selectride < MeLi ≤ PhLi (Tabla 19). Por otra parte, los clusters catiónicos que presentaron una excelente reactividad frente a  $K[N(SiMe_3)_2]$  (**21b<sup>+</sup>**, **23b<sup>+</sup>** y **24b<sup>+</sup>**) también reaccionan con las bases nucleófilas dando lugar, con buenos rendimientos, a los compuestos C-desprotonados correspondientes.

#### **2.4.4. REDUCCIÓN DE 20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>**

Del mismo modo que se hizo con todos los clusters catiónicos preparados en esta tesis, también se estudiaron las reacciones de los clusters **20b<sup>+</sup>–26b<sup>+</sup>** con cobaltoceno. En todos los casos se observó reacción; sin embargo, se obtuvieron mezclas de las que no se pudo aislar ningún compuesto estable procedente de la reducción.

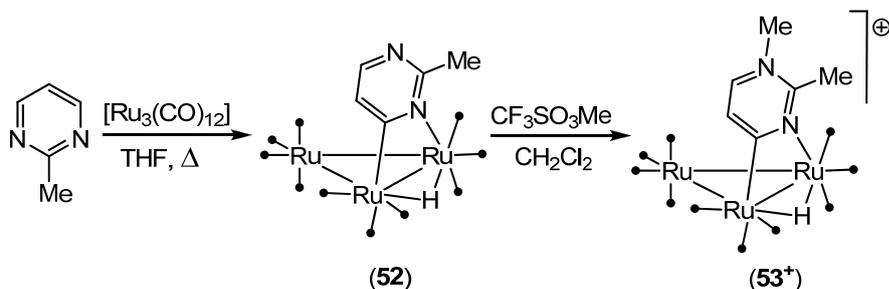
## 2.5. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS DERIVADOS DE PIRIMIDINAS C-ALQUIL SUSTITUIDAS

La última parte del trabajo realizado en esta tesis está basado en un estudio análogo al del apartado 2.4, utilizando pirimidinas sustituidas con grupos C-Me en distintas posiciones del anillo. Para esta parte del trabajo hemos utilizado 2-metilpirimidina, 4-metilpirimidina y 5-metilpirimidina, todas ellas disponibles comercialmente.

### 2.5.1. SÍNTESIS DE CLUSTERS DERIVADOS DE 2-METILPIRIMIDINA

#### 2.5.1.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ( $53\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ )

La reacción de 1.1 equivalentes de 2-metilpirimidina con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , en THF a reflujo, dio lugar al compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$  (**52**) (Esquema 53).



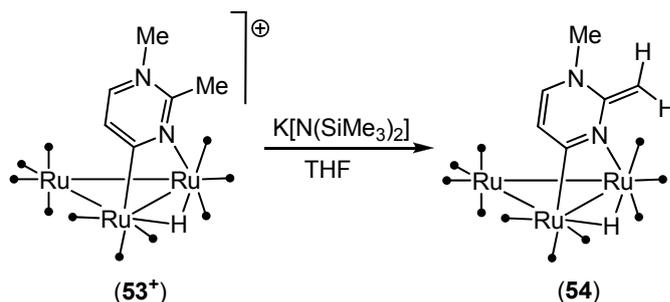
Esquema 53. Síntesis de **52** y de **53+**.

La metilación de **52** con MeOTf dio lugar al compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  ( $53\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) con buen rendimiento (Esquema 53). La coordinación  $\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6$  que presentan los ligandos de **52** y **53+** es análoga a la de los ligandos pirimidina de los compuestos **12a** y **13+** (Esquema 39).

#### 2.5.1.2. Reactividad de **53+** con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

En la reacción de  $53\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$  con  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  se formó, con rendimiento cuantitativo, el compuesto **54** (Esquema 54). También se observó, en el

espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción el compuesto N-desmetilado **52**, en muy baja proporción (~5%).



**Esquema 54. Síntesis de 54.**

La estructura propuesta para **54** en el Esquema 54 posee un ligando puente con un grupo  $\text{C}^2$ -metilideno y diez carbonilos. Esta estructura está avalada por su espectro de FAB-MS que muestra los picos correspondientes al ion molecular y por su espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, que posee 10 señales en la zona de carbonilos. Por otra parte, el perfil de su IR en la zona de carbonilos y el desplazamiento químico al que aparece la señal de hidruro en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (-14.66 ppm) son análogos a los de todos los clusters decacarbonílicos neutros preparados anteriormente. La presencia de dos dobletes en torno a 3.6 ppm confirma la existencia del grupo  $\text{C}^2$ -metilideno en el anillo. Por lo tanto, el  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  desprotona al compuesto **53<sup>+</sup>** en su único grupo C-alquilo, formando el compuesto decacarbonílico **54**.

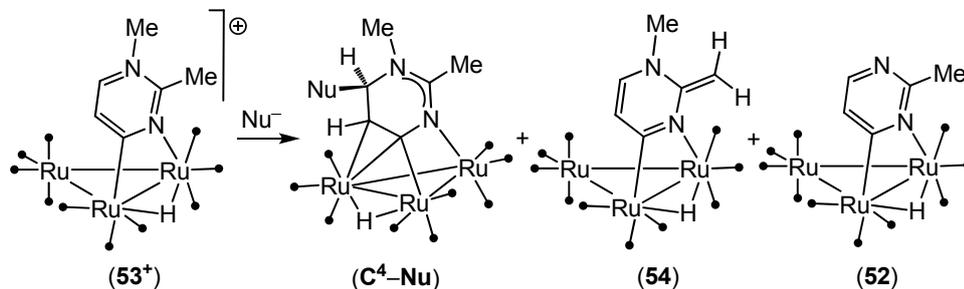
El compuesto **54** junto al compuesto **31**, formado en la desprotonación del clúster catiónico derivado de 2,6-dimetilpirazina (Esquema 46), son los únicos compuestos decacarbonílicos estables a temperatura ambiente obtenidos en el estudio de la reactividad de los clusters catiónicos recogidos en este trabajo.

### 2.5.1.3. Reactividad de **53<sup>+</sup>** con bases nucleófilas

Del mismo modo que ocurre con los clusters derivados de pirazinas C-alquil sustituidas, en las reacciones de **53<sup>+</sup>** con bases nucleófilas se obtienen mezclas de productos formados a partir del ataque del nucleófilo a uno de los carbonos del anillo y/o de la desprotonación de un grupo C-Me del ligando

(54). Además, se obtienen pequeñas cantidades del compuesto neutro N-desmetilado 52.

El Esquema 55 y la Tabla 20 muestran los productos obtenidos en las reacciones de 53<sup>+</sup> con bases nucleófilas.



Esquema 55. Reacciones de 53<sup>+</sup> con bases nucleófilas.

Tabla 20. Productos obtenidos en las reacciones de 53<sup>+</sup> con bases nucleófilas

Nu	C <sup>4</sup> -Nu	54	52
H	55 75%	15%	10%
Me	—	90%	10%
Ph	56 35%	55%	10%

La estructura molecular de 55 se determinó de forma inequívoca mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 46, Tabla 21).

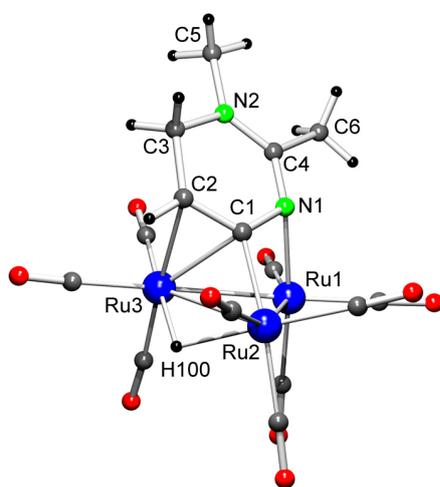


Tabla 21.

Enlace	28
Ru1-Ru2	2.7336(7)
Ru1-Ru3	2.8435(7)
Ru2-Ru3	2.8731(7)
N1-Ru1	2.146(5)
C1-Ru2	2.070(7)
C2-Ru3	2.336(6)
C1-Ru3	2.310(7)
N1-C1	1.400(9)
N1-C4	1.318(8)
N2-C3	1.475(9)
N2-C4	1.328(8)
N2-C5	1.457(8)
C1-C2	1.394(9)
C2-C3	1.513(9)
C4-C6	1.509(9)

Figura 46. Estructura molecular y tabla de distancias interatómicas (Å) de 55.

La estructura está formada por una unidad trinuclear  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$  con un ligando hidruro puente sobre una arista del triángulo de rutenios y con el ligando orgánico puente sobre una cara. El ligando se une a Ru1 a través de N1, a Ru2 a través de C1 y a Ru3 a través de C1 y C2. La distancia C1—Ru2 es ca. 0.25 Å más corta que las distancias C1—Ru3 y C2—Ru3. La distancia C1—C2, de 1.394(9) Å, confirma el carácter doble del enlace. Por tanto, el ligando orgánico de **55** se comporta como un ligando dador de 5 electrones coordinándose mediante un enlace  $\sigma$  a Ru1 (N1—Ru1), un enlace  $\sigma$  a Ru2 (C1—Ru2) y un enlace  $\pi$  a Ru3 a través del doble enlace C1=C2. En la estructura se observa como el hidruro ataca al carbono C3 del ligando transformándolo en un carbono  $\text{sp}^3$ . Por otro lado, las distancias N1—C4, 1.318(8) Å, y N2—C4, 1.328(8), indican la existencia de un doble enlace deslocalizado entre los átomos N1, C4 y N2.

La estructura propuesta para **56** en el Esquema 55 está avalada por sus datos analíticos y espectroscópicos. Su espectro de FAB-MS muestra las señales correspondientes a su ión molecular y su espectro de IR en la zona de carbonilos presenta un perfil análogo al de **55**.

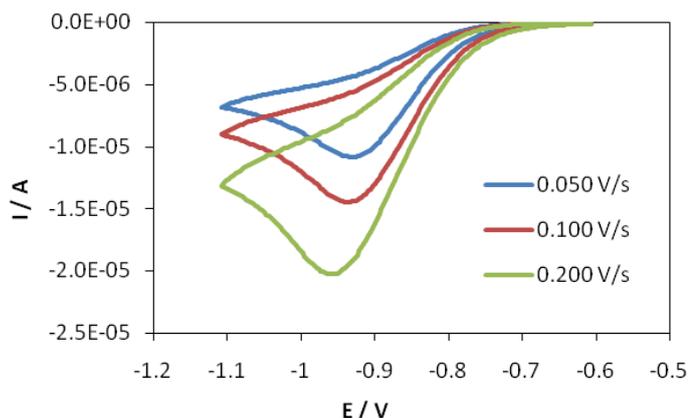
En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de **55** y **56** realizados a temperatura ambiente, las señales de sus hidruros aparecen como singletes muy anchos en torno a -16 ppm. A baja temperatura, las señales de sus hidruros aparecen bien definidos a -16.48 y -16.46 ppm, respectivamente. Por otra parte, el grupo  $\text{CH}_2$  de **55**, que en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN realizado a temperatura ambiente aparece como un singlete ancho a 3.80 ppm, en el espectro realizado a 213 K aparece como dos dobletes a 4.10 y 3.47 ppm ( $J = 14.4$  Hz).

Existen varios ejemplos en la bibliografía de complejos mononucleares de rutenio con pirimidina coordinada  $\kappa^2\text{C,C}$  al centro metálico,<sup>[65]</sup> sin embargo, el tipo de coordinación  $\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N,C,C}$  que presentan los ligandos orgánicos de **55** y **56** no tiene precedentes.

La reacción de **53**<sup>+</sup> con MeLi dió lugar a **54** como compuesto mayoritario (~90%), producto de la desprotonación del grupo C—Me.

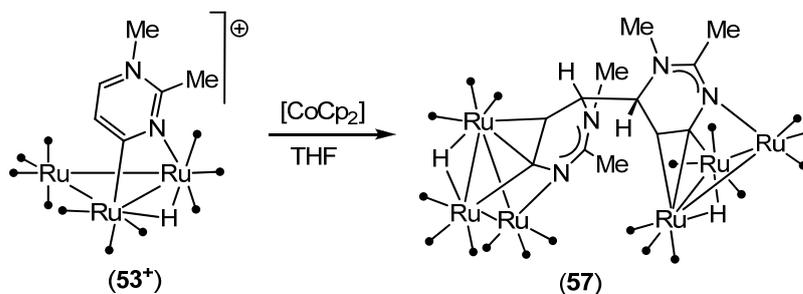
### 2.5.1.4. Reducción de $53^+$

Se llevó a cabo la reducción química y electroquímica de  $53^+$ . En la Figura 47 se muestran los voltamogramas cíclicos realizados a  $53 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$  a diferentes velocidades de barrido. Este proceso de reducción es completamente irreversible, lo que indica que las especies radicales neutras formadas en la reducción tienen un tiempo de vida media muy corto.



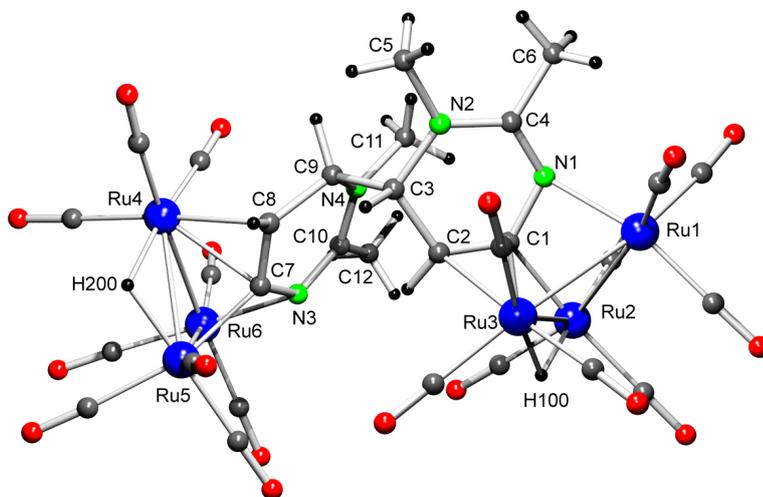
**Figura 47.** Voltamogramas cíclicos de  $53 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$  (disolución  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), adquiridos a  $20^\circ \text{ C}$  y a diferentes velocidades de barrido.

La reacción de  $53^+$  con cobaltoceno dio lugar a una mezcla de productos de la que se aisló, mediante cromatografía de capa fina, el compuesto **57**, de fórmula  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^6\text{N}^1, \text{N}^1', \text{C}^5, \text{C}^5', \text{C}^6, \text{C}^6' \text{-}4,4' \text{-bis(2-MepirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ , (Esquema 56).



**Esquema 56.** Síntesis de **57**.

La estructura molecular del compuesto **57** se determinó de forma inequívoca mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 48). En la Tabla 22 se muestra una selección de las distancias de enlace.



**Figura 48.** Estructura molecular de **57**.

**Tabla 22.** Selección de distancias interatómicas (Å) de **57**.

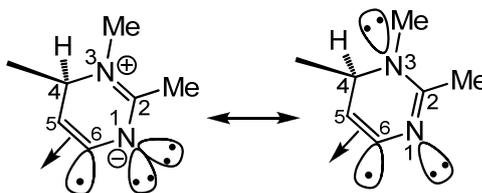
Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Ru1–Ru2	2.7296(5)	N2–C3	1.481(5)
Ru1–Ru3	2.8470(5)	N2–C4	1.343(6)
Ru2–Ru3	2.8712(5)	N2–C5	1.462(6)
Ru4–Ru5	2.8604(5)	N3–C7	1.419(6)
Ru4–Ru6	2.8598(5)	N3–C10	1.321(6)
Ru5–Ru6	2.7419 (5)	N4–C9	1.469(6)
N1–Ru1	2.146(4)	N4–C10	1.345(6)
N3–Ru6	2.153(4)	N4–C11	1.471(6)
C1–Ru2	2.072(4)	C1–C2	1.398(6)
C1–Ru3	2.312(4)	C2–C3	1.512(6)
C2–Ru3	2.304(4)	C4–C6	1.489(6)
C7–Ru4	2.300(5)	C7–C8	1.401 (6)
C7–Ru5	2.065(4)	C8–C9	1.508(6)
C8–Ru4	2.294(5)	C10–C12	1.498(6)
N1–C1	1.410(5)	C3–C9	1.562(6)
N1–C4	1.316(6)		

La estructura consiste en dos unidades trinucleares  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ , cada una de ellas con un ligando hidruro puente sobre una arista del triángulo de rutenios, unidas entre sí por un ligando orgánico producto de la reducción y

posterior dimerización de dos unidades **53**<sup>+</sup>, a través de los átomos de carbono C<sup>4</sup>. La coordinación del ligando al triángulo de rutenios en cada subunidad es análoga a las de los ligandos de **55** y **56**, coordinándose mediante un enlace  $\sigma$  N—Ru, un enlace  $\sigma$  C—Ru y un enlace  $\pi$  a un Ru a través de un doble enlace C=C. Por otro lado, las distancias N1—C4, 1.316(6) Å, N2—C4, 1.343(6), N3—C10, 1.321(6) Å, y N4—C10, 1.345(6), indican la existencia de dobles enlaces deslocalizados entre los átomos N1, C4 y N2 y entre N3, C10 y N4.

La estructura propuesta para **57** también está avalada por su FAB-MS, que muestra las señales correspondientes a su ión molecular, y por su espectro de IR en la zona de carbonilos, análogo al de **55** y **56**. En los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN de **57** solamente se observan las señales correspondientes a una unidad trinuclear, lo que indica que, en disolución, estas unidades están relacionadas entre sí por simetría.

Las formas resonantes más importantes de los ligandos de los compuestos **55**, **56** y **57** se muestran en la Figura 49. El modo en que se coordinan los ligandos en estos compuestos, que no tiene precedentes, es debido a la disposición de los nitrógenos en el ligando de **53**<sup>+</sup> y a que el ataque y/o dimerización se realiza a través de la posición C<sup>4</sup> del anillo.



**Figura 49.** Formas resonantes más importantes de los ligandos de **55**, **56** y **57**.

El hecho de que el ataque de los nucleófilos así como la dimerización se lleve a cabo, selectivamente, a través del C<sup>4</sup> del anillo es debido de nuevo a la composición atómica del LUMO de **53**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, que es exactamente igual a la del LUMO de **13**·BF<sub>4</sub> (Figura 50). En la Figura 50 se puede observar como el átomo del anillo que más contribuye al LUMO, exceptuando el carbono metalado, es el carbono C<sup>4</sup>. Asimismo, los impedimentos estéricos ejercidos por el grupo metilo en la posición C<sup>2</sup> favorece el ataque selectivo de los nucleófilos en la posición C<sup>4</sup>. Que de las reacciones llevadas a cabo con **13**·BF<sub>4</sub> no se haya conseguido aislar ningún producto estable, mientras que las

reacciones con **53**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> han dado lugar selectivamente, y con buenos rendimientos, a los compuestos **55**, **56** y **57** debe ser debido a que la presencia del grupo C<sup>2</sup>-Me en el anillo ejerce un efecto estabilizador en los productos obtenidos.

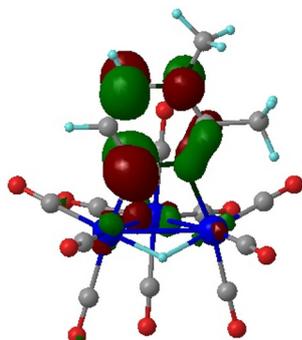
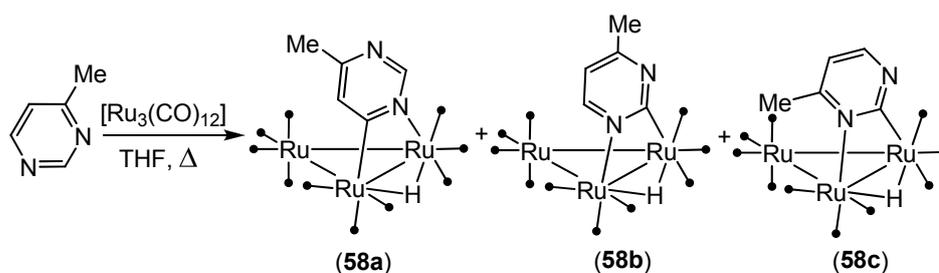


Figura 50. LUMO de **53**<sup>+</sup>.

## 2.5.2. SÍNTESIS DE CLUSTERS DERIVADOS DE 4-METILPIRIMIDINA

### 2.5.2.1. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>6</sup>-(4-MepirazMe)}(CO)<sub>10</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (**59**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

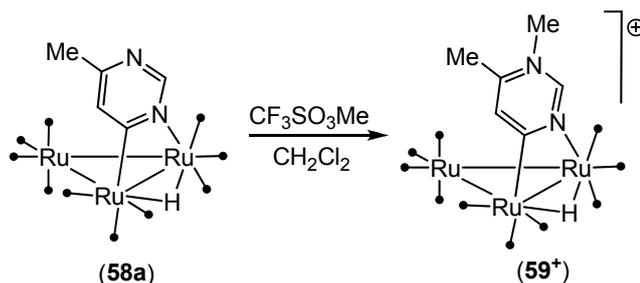
La reacción de 1.1 equivalentes de 4-metilpirimidina con [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], en THF a reflujo, dio lugar a una mezcla de productos de la que se aislaron los complejos [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>6</sup>-(4-Mepirim)}(CO)<sub>10</sub>] (**58a**), [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(4-Mepirim)}(CO)<sub>10</sub>] (**58b**) y [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(6-Mepirim)}(CO)<sub>10</sub>] (**58c**) (Esquema 57).



Esquema 57. Síntesis de **58a**, **58b** y **58c**.

Los bajos rendimientos con los que se obtienen **58b** (10%) y **58c** (5%) imposibilitaron el estudio de su reactividad. La metilación de **58a** con MeOTf dio

lugar al compuesto  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(4\text{-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (**59**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) con buen rendimiento (Esquema 58).



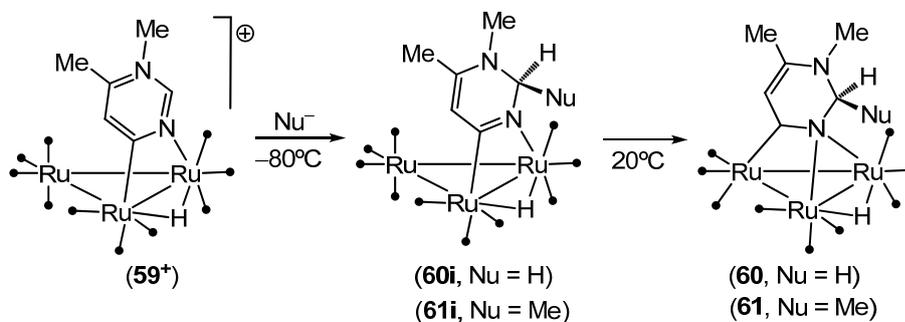
Esquema 58. Síntesis de **59**<sup>+</sup>.

### 2.5.2.2. Reactividad de **59**<sup>+</sup> con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ y con cobaltoceno

El compuesto **59**<sup>+</sup> reacciona instantáneamente con  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  y con cobaltoceno dando lugar a mezclas de productos de las que solamente se pudieron aislar, mediante técnicas cromatográficas, pequeñas cantidades de los compuestos **58a**, **60** y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

### 2.5.2.3. Reactividad de **59**<sup>+</sup> con bases nucleófilas

El clúster **59**<sup>+</sup> reacciona instantáneamente con K-selectride y MeLi, a  $-80^\circ\text{C}$ , para dar, al calentar las disoluciones a temperatura ambiente, los derivados nonacarbonílicos **60** y **61**, respectivamente (Esquema 59). De la reacción entre **59**<sup>+</sup> y PhLi no se consiguió aislar ningún producto estable.



Esquema 59. Síntesis de **60** y **61**.

Los espectros de IR de los crudos de las reacciones antes de llevarlas a temperatura ambiente indican la presencia de las especies decacarbonílicas intermedias **60i** y **61i**, ya que muestran el perfil característico de compuestos

decarbonílicos neutros. Cuando las disoluciones se llevan a temperatura ambiente, el seguimiento por IR de las reacciones muestra la transformación progresiva de las especies neutras  $(\text{CO})_{10}$  en sus derivados  $(\text{CO})_9$  correspondientes. El intermedio **60i** pudo ser caracterizado por  $^1\text{H}$ -RMN. El desplazamiento al que aparece su señal de hidruro ( $-14.7$  ppm) confirma la estructura propuesta en el Esquema 59.

La estructura de **60** se determinó de forma inequívoca mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 51).

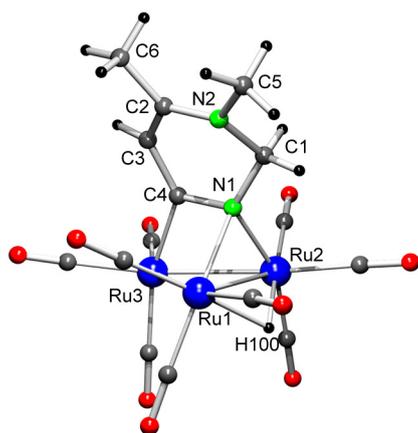


Tabla 23.

Enlace	Distancia (Å)
Ru1–Ru2	2.7739(9)
Ru1–Ru3	2.7590(9)
Ru2–Ru3	2.7560(9)
N1–Ru1	2.175(8)
N1–Ru2	2.125(8)
C4–Ru3	2.052(9)
N1–C1	1.46(1)
N1–C4	1.38(1)
N2–C1	1.46(1)
N2–C2	1.346(1)
N2–C5	1.47(1)
C2–C3	1.39(1)
C3–C4	1.42(1)
C2–C6	1.49(1)

Figura 51. Estructura molecular y selección de distancias interatómicas de **60**.

El modo de coordinación del ligando de **60** al triángulo de rutenios es análogo al de los ligandos de los compuestos derivados de pirimidina **15a** y **15b**, con N1 actuando como puente entre Ru1 y Ru2 y con Ru3 enlazado al carbonilo C4. La distancia Ru3–C4, 2.052(9) Å, avala el carácter carbénico de ligando. En la Figura 50 se puede observar que el hidruro ataca al carbono C<sup>2</sup> del anillo (C1, Figura 50), convirtiéndolo en un carbono  $\text{sp}^3$ .

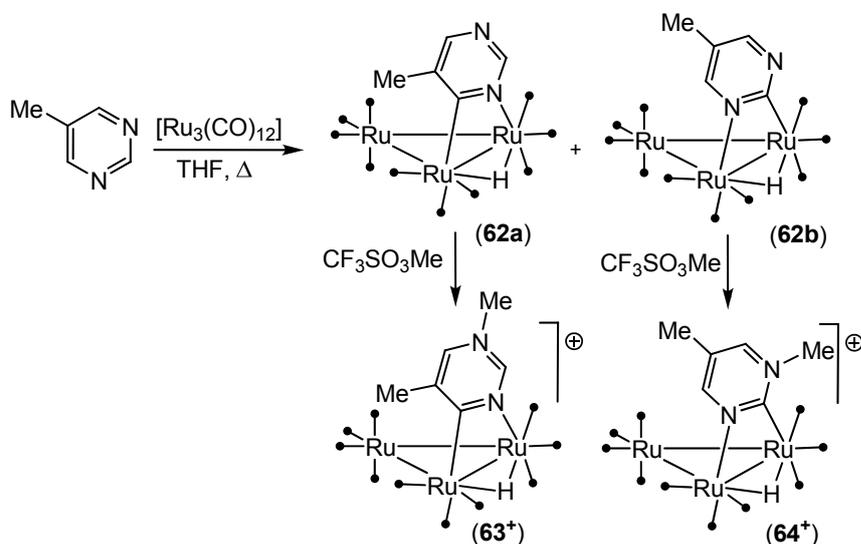
El perfil de IR en la zona de carbonilos de **61**, así como el desplazamiento al que aparece su señal de hidruro ( $-15.5$  ppm), son análogos a los de **60**, lo que confirma que ambos compuestos poseen una estructura semejante. Los desplazamientos químicos de los carbonos metalados de **60** y **61**, de 215.2 y 210.7 ppm, respectivamente, corroboran el carácter carbénico de los ligandos de estos compuestos.

En las reacciones llevadas a cabo con el clúster derivado de 2-metilpirimidina **53**<sup>+</sup> los nucleófilos atacan selectivamente al carbono del ligando C<sup>4</sup>, mientras que en el caso del compuesto derivado de 4-metilpirimidina **59**<sup>+</sup>, los nucleófilos atacan exclusivamente a C<sup>2</sup> (Esquema 55). Ya que la existencia de grupos C–Me en el ligando no afecta a la composición atómica de los LUMOs de los compuestos catiónicos (Figura 49), esta diferente reactividad debe estar debida a factores estéricos, ya que la posición del ligando que posee el grupo C–Me está estéricamente más impedida (C<sup>2</sup> en **53**<sup>+</sup> y C<sup>4</sup> en **59**<sup>+</sup>).

### 2.5.3. SÍNTESIS DE CLUSTERS DERIVADOS DE 5-METILPIRIMIDINA

#### 2.5.3.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-5-MepirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**63**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-5-MepirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**64**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )

La reacción de 1.1 equivalentes de 5-metilpirimidina con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , en THF a reflujo, dio lugar a los compuestos  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-5-Mepirim})](\text{CO})_{10}$  (**62a**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-5-Mepirim})](\text{CO})_{10}$  (**62b**) (Esquema 52), que se aislaron mediante cromatografía de capa fina en gel de sílice con rendimientos del 38% y 28%, respectivamente (Esquema 60).



Esquema 60. Síntesis de **62a**, **62b**, **63**<sup>+</sup> y **64**<sup>+</sup>.

La metilación de **62a** y **62b** con MeOTf permitió la obtención de los compuestos  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (**63<sup>+</sup>**) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (**64<sup>+</sup>**) con buenos rendimientos. Los compuestos **63<sup>+</sup>** y **64<sup>+</sup>** solamente se diferencian de los compuestos catiónicos preparados con pirimidina **13<sup>+</sup>** y **14<sup>+</sup>** (Esquema 39) por la presencia de un grupo metilo en posición C<sup>5</sup>.

### 2.5.3.2. Reactividad de **63<sup>+</sup>**

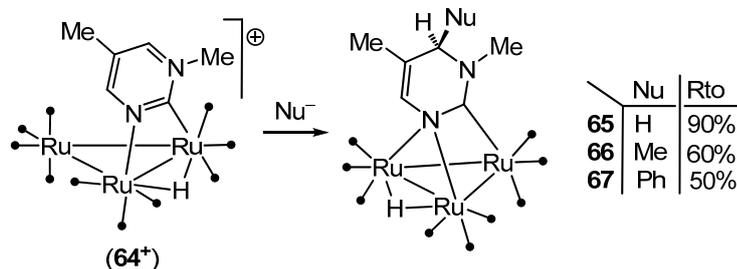
Todas las reacciones llevadas a cabo con el compuesto **63**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> resultaron infructuosas, obteniéndose en todos los casos mezclas de productos de las que solamente se pudo aislar  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Este comportamiento es análogo al presentado por el compuesto derivado de pirimidina **13<sup>+</sup>**.

### 2.5.3.3. Reactividad de **64<sup>+</sup>** con $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

Igual que ocurre con el compuesto **59<sup>+</sup>**, el clúster catiónico **64<sup>+</sup>** reacciona instantáneamente con  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  dando lugar a mezclas de productos de las que solamente se pudieron aislar los compuestos **62a**, **65** y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

### 2.5.3.4. Reactividad de **64<sup>+</sup>** con bases nucleófilas

El compuesto **64**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> reacciona con un equivalente de las bases nucleófilas K-selectride, MeLi y PhLi para dar mezclas de productos de las que se aislaron como compuestos mayoritarios los clusters del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4\text{-Nu-5-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$  (**65–67**, respectivamente) (Esquema 61). Los rendimientos indicados en el Esquema 61 fueron estimados de la integración de las señales de los hidruros de los compuestos en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de los crudos de las reacciones



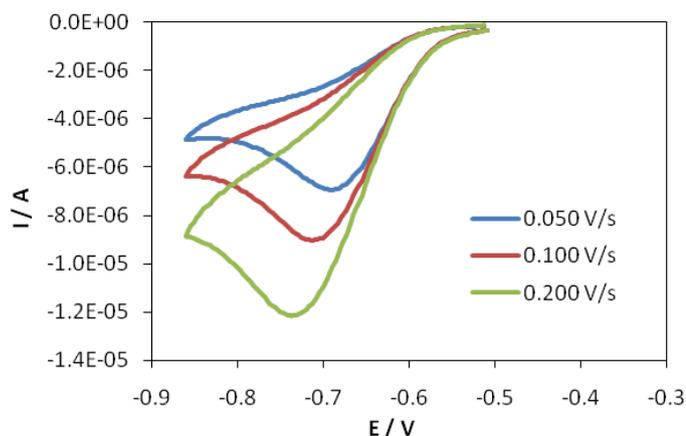
Esquema 61. Reacciones de **63<sup>+</sup>** con bases nucleófilas.

El modo de coordinación  $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2$  de los ligandos de los compuestos **65–67** es análogo al de los compuestos derivados de pirimidina **15a** y **15b**. Los carbonos metalados de **65–67** aparecen a desplazamientos químicos en torno a los 205 ppm, lo que confirma su carácter carbénico. El ataque de los nucleófilos en la posición  $\text{C}^4$  se verificó mediante experimentos NOE  $^1\text{H-RMN}$  en los compuestos **65** y **66**.

En todas estas reacciones, realizadas a baja temperatura, se observa en los espectros de IR de las disoluciones la formación de especies decacarbonílicas neutras intermedias del tipo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_2\text{-}\kappa^1\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4\text{-Nu-5-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}]$  y su evolución progresiva a los complejos nonacarbonílicos finales (**65–67**) cuando las disoluciones se llevan a temperatura ambiente.

### 2.5.3.5. Reducción de $64^+$

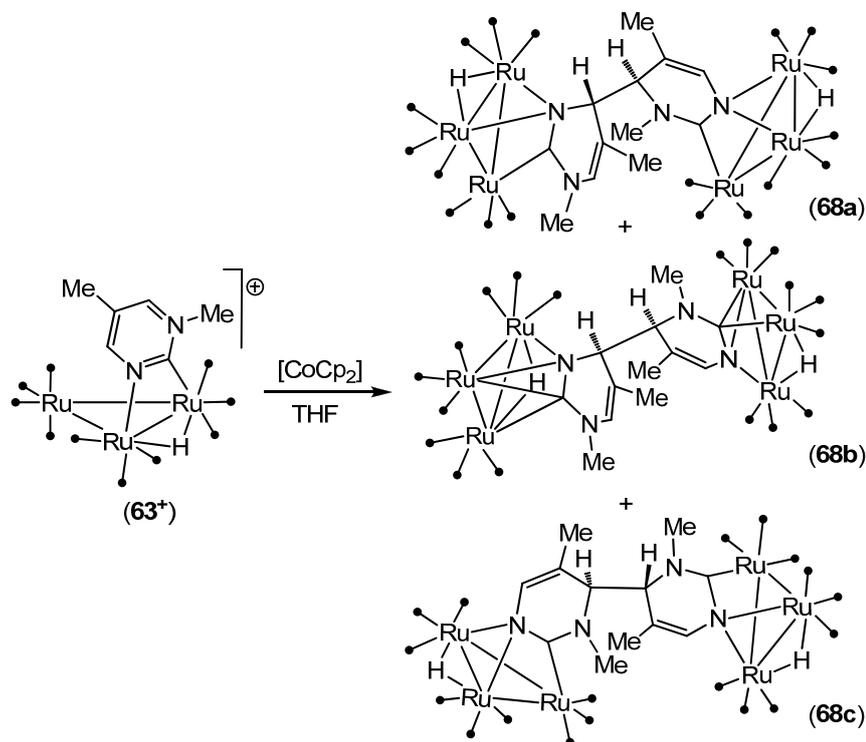
En la Figura 52 se muestran los voltamogramas cíclicos realizados a  $64\text{-CF}_3\text{SO}_3$  a diferentes velocidades y se puede observar que, igual que ocurre con todos los clusters catiónicos derivados de pirimidinas, su reducción es completamente irreversible.



**Figura 52.** Voltamogramas cíclicos de  $64\text{-CF}_3\text{SO}_3$  (disolución  $5 \cdot 10^{-3}$  M, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), adquiridos a  $20^\circ\text{C}$  y a diferentes velocidades de barrido.

La reacción de  $64^+$  con cobaltoceno dio lugar a una mezcla de productos de la que se aisló mediante cromatografía de capa fina los compuestos  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2\text{-}4,6'\text{-bis}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{18}]$  (isómeros **68a** y **68b**) y

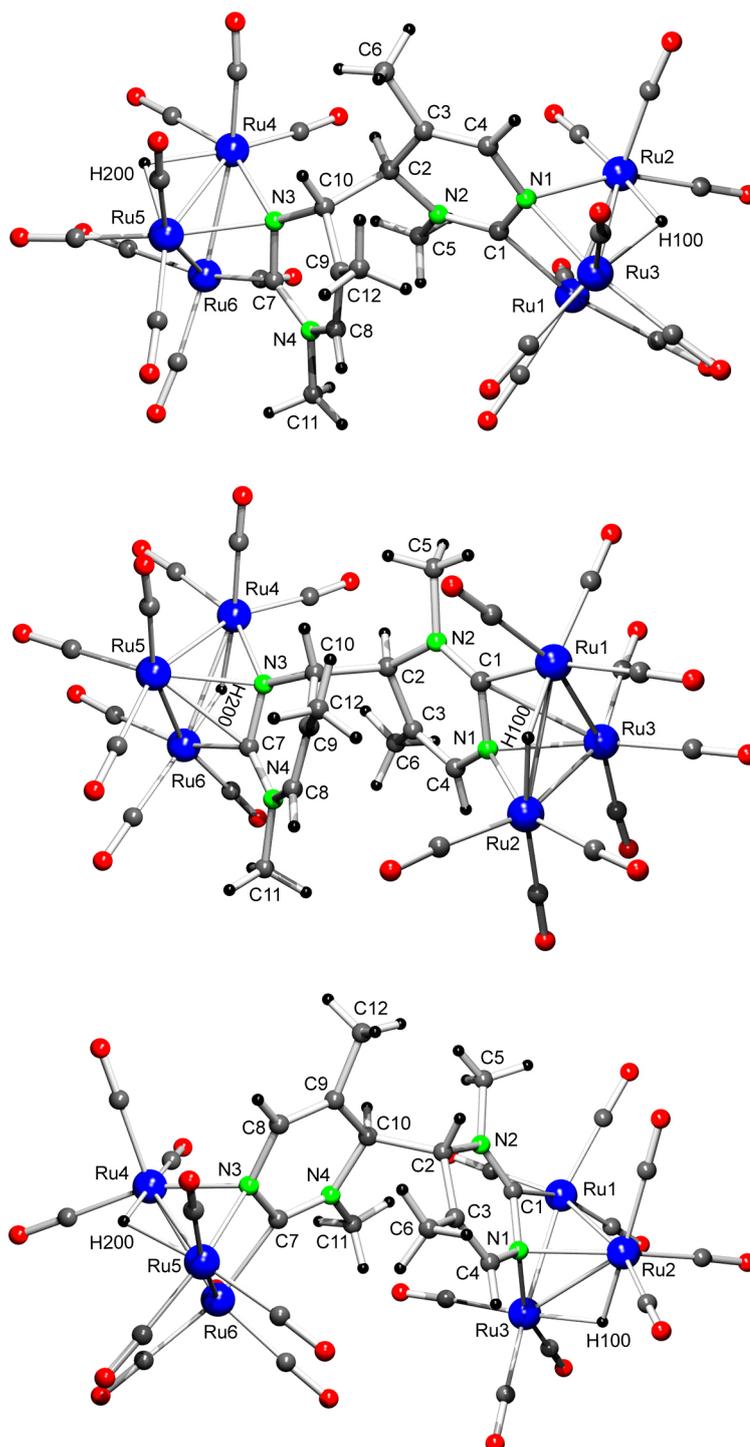
$[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2\text{-}4,4'\text{-bis(5-MepirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$  (isómero **68c**, Esquema 62), con rendimientos del 12%, 10% y 35%, respectivamente.



**Esquema 62.** Síntesis de **68a**, **68b** y **68c**.

Las estructuras de los compuestos **68a**, **68b** y **68c** se determinaron de forma inequívoca mediante difracción de rayos X (Figura 53, Tabla 24).

Los tres compuestos están formados por dos triángulos de rutenio, cada uno de ellos con un ligando hidruro puente sobre una arista y con el ligando orgánico coordinado puente sobre una cara. Estos ligandos son resultado de la formación de un enlace C—C entre los carbonos  $\text{C}^4$  y  $\text{C}^6$  (para **68a** y **68b**) y entre los carbonos  $\text{C}^4$  (en **68c**) de dos especies radicales  $\mathbf{64}^\cdot$  formadas en la reducción de  $\mathbf{64}^+$ . La coordinación del ligando al triángulo de rutenio en las subunidades trinucleares que forman los compuestos **68a** y **68c** es análoga a la observada en los compuestos **65**, **66** y **67** (Esquema 61).



**Figura 53.** Estructuras moleculares de **68a** (arriba), **68b** (centro) y **68c** (abajo).

**Tabla 24.** Selección de distancias interatómicas (Å) de **68a**, **68b** y **68c**

Enlace	68a	68b	68c
Ru1–Ru2	2.7396(6)	2.9262(7)	2.7340(3)
Ru1–Ru3	2.7554(6)	2.7361(6)	2.7483(3)
Ru2–Ru3	2.7729(6)	2.6509(7)	2.7879(4)
Ru4–Ru5	2.7421(8)	2.6574(6)	2.7737(4)
Ru4–Ru6	2.7774(8)	2.9122(7)	2.7426(4)
Ru5–Ru6	2.7402(11)	2.7532(6)	2.7612(4)
N1–Ru2	2.176(5)	2.146(5)	2.185(3)
N1–Ru3	2.140(5)	2.206(5)	2.140(3)
N3–Ru4	2.160(5)	2.135(5)	2.174(3)
N3–Ru5	2.187(5)	2.208(4)	2.134(3)
C1–Ru1	2.083(6)	2.088(5)	2.076(3)
C1–Ru3	—	2.664(5)	—
C7–Ru6	2.065(7)	2.067(6)	2.083(3)
C7–Ru5	—	2.497(6)	—
N1–C1	1.388(7)	1.385(7)	1.378(4)
N1–C4	1.410(7)	1.434(7)	1.424(4)
N2–C1	1.317(8)	1.321(7)	1.327(4)
N2–C2	1.491(7)	1.488(7)	1.492(4)
N2–C5	1.478(7)	1.461(7)	1.471(5)
N3–C7	1.371(8)	1.363(8)	1.385(5)
N3–C8	—	—	1.425(5)
N3–C10	1.484(7)	1.487(7)	—
N4–C7	1.346(8)	1.367(8)	1.318(5)
N4–C8	1.414(8)	1.412(7)	—
N4–C10	—	—	1.481(4)
N4–C11	1.463(8)	1.467(8)	1.466(4)
C2–C3	1.508(8)	1.505(8)	1.496(5)
C3–C4	1.317(8)	1.317(8)	1.320(5)
C3–C6	1.511(8)	1.495(7)	1.503(5)
C8–C9	1.319(9)	1.331(8)	1.324(5)
C9–C10	1.508(8)	1.493(8)	1.509(5)
C9–C12	1.496(8)	1.495(7)	1.491(5)
C4–C10	—	—	1.481(4)
C2–C10	1.569(8)	1.568(8)	1.575(5)

El modo de coordinación que presenta la subunidad  $\text{Ru}_3\text{H}[6'-(5\text{-MepirimMe})](\text{CO})_9$  en el compuesto **68b** solamente se había observado previamente en el compuesto **16a** (Figura 25), formado en la reducción del derivado de pirimidina **14**<sup>+</sup>. El modo de coordinación del ligando en la subunidad  $\text{Ru}_3\text{H}[4-(5\text{-MepirimMe})](\text{CO})_9$  de **68b**, que es análogo a la del fragmento  $\text{Ru}_3\text{H}[6'-(5\text{-MepirimMe})](\text{CO})_9$ , no se había observado previamente en ningún compuesto nonacarbonílico derivado de pirimidina. El compuesto **68c** está formado por dos unidades  $\text{Ru}_3\text{H}[4-(5\text{-MepirimMe})](\text{CO})_9$  análogas, que

se diferencian entre sí solamente en que sus átomos de carbono C<sup>4</sup> (C2 y C10 en la Figura 50) presentan estereoquímicas opuestas. El hecho de que las dos unidades no estén simétricamente relacionadas implica que el libre giro a través del enlace C<sup>4</sup>—C<sup>4'</sup> debe estar restringido. Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN de **68c** son análogos a los presentados por el compuesto **16c**, obtenido en la reducción de **14<sup>+</sup>** y cuya estructura no pudo ser confirmada por difracción rayos X de monocristal (Esquema 41). Este hecho indica que ambos compuestos presentan estructuras similares, lo que avala la estructura propuesta para **16c** en el Esquema 41.

El desplazamiento químico al que aparecen los carbonos metalados de los compuestos **68a** y **68c** (entre 207 y 208 ppm) corrobora el carácter carbénico de sus ligandos.

Los clusters catiónicos derivados de 5-metilpirimidina **63<sup>+</sup>** y **64<sup>+</sup>** han presentado una reactividad análoga a la de los clusters **13<sup>+</sup>** y **14<sup>+</sup>**, que poseen un ligando pirimidina sin grupos C–alquilo. De las reacciones realizadas con los compuestos **63<sup>+</sup>** y **13<sup>+</sup>** no se pudo aislar ni identificar ningún complejo estable. En el caso de los clusters **64<sup>+</sup>** y **14<sup>+</sup>** la reactividad se ha llevado a través de los átomos de carbono C<sup>4</sup> y C<sup>6</sup> de los ligandos, preferentemente sobre el C<sup>4</sup>. Estas analogías pueden ser debidas a que los compuestos **63<sup>+</sup>** y **64<sup>+</sup>** poseen el grupo metilo en el C<sup>5</sup> de sus ligandos, que es el único átomo del anillo que no contribuye a sus LUMOs (Figura 26). Por tanto, los átomos de los ligandos de **63<sup>+</sup>** y **64<sup>+</sup>** que sí contribuyen a los LUMOs están libres de impedimentos estéricos del mismo modo que lo están los ligandos de los clusters **13<sup>+</sup>** y **14<sup>+</sup>**, por lo que no existen diferencias significativas entre las reactividades de estos compuestos.

## 2.6. COMENTARIOS GENERALES SOBRE LA REACTIVIDAD OBSERVADA

El carácter catiónico de los ligandos N-heterocíclicos de los compuestos estudiados en esta tesis es el responsable de que, en las reacciones con nucleófilos aniónicos, el ataque del nucleófilo se lleve a cabo sobre uno de los carbonos del ligando orgánico. De hecho, en los trabajos realizados hasta la fecha con clusters de rutenio análogos, pero con ligandos N-heterocíclicos neutros, la reacción con un agente nucleófilo aniónico o no se lleva a cabo o produce la desprotonación de un ligando hidruro (si lo hay).<sup>[66]</sup> En trabajos similares con clusters carbonílicos de rutenio catiónicos, el ataque del nucleófilo se lleva a cabo sobre el átomo de carbono de uno de los carbonilos o, igual que ocurre en el caso anterior, produce la desprotonación de un ligando hidruro.<sup>[67]</sup> Los únicos ejemplos existentes de clusters con ligandos N-heterocíclicos neutros en los que el ataque del nucleófilo aniónico se lleva a cabo sobre uno de los carbonos del ligando orgánico están basados en clusters trinucleares de osmio insaturados coordinativamente.<sup>[68]</sup> Sin embargo, esta química no presenta paralelismo con la química de clusters de rutenio.

Por otro lado, la formación de enlaces C—C intermoleculares por reducción de clusters de metales de transición no tiene precedentes. Sin embargo, en la bibliografía existen algunos ejemplos de acoplamientos análogos en complejos mononucleares.<sup>[69–75]</sup> En general, estos complejos metálicos son catiónicos y tienen LUMOs centrados en los ligandos. En este contexto, se ha publicado que la reacción del complejo de titanio *trans*-[TiCl<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>N<sub>2</sub>-tmeda)<sub>2</sub>] con acetonitrilo da lugar al acoplamiento reductivo del último, conduciendo al derivado dimetálico eneimido *trans*-[Ti<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>{μ-κ<sup>2</sup>N<sub>2</sub>-NC(Me)=(Me)CN}(κ<sup>2</sup>N<sub>2</sub>-tmeda)<sub>2</sub>].<sup>[69]</sup> En el año 1982, Fischer publicó la dimerización del derivado carbénico [Cr(=CNEt<sub>2</sub>)(CO)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> a través del carbono carbeno.<sup>[70]</sup> Tilley, en 1992, comunicó la dimerización por reducción del complejo catiónico derivado de fenantrolina [RuCp\*{Si(S-Tol)(phen)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, a través de la formación de un enlace C—C intermolecular entre los ligandos N-heterocíclicos<sup>[71a]</sup> y cinco años más tarde, Melikyan publicó la dimerización de complejos propargílicos de cobalto a través de un átomo de carbono de sus ligandos.<sup>[71b]</sup> El grupo de investigación de

Floriani, ha estudiado la reducción de derivados de salofeno del tipo  $[M(\text{salofeno})]^{n+}$  ( $M = \text{Ni},^{[72a]} \text{Ti},^{[72b,c]} \text{V},^{[72b,c]} \text{Mn}^{[72d]}, \text{Co}^{[72e]}$ ), que se dimerizan reversiblemente a través de un átomo de carbono del ligando. Por otra parte, en 2003 Iwasawa y Fuchibe publicaron la reducción de carbenos de Fischer de metales del grupo 6 con  $\text{SmI}_2$ . Estas reducciones dan lugar a radicales aniónicos capaces de formar enlaces  $\text{C}-\text{C}$ .<sup>[73]</sup> Jelliss publicó en el 2006 la dimerización del complejo derivado de 2,2'-bipiridina  $[\text{W}(\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\kappa^2\text{N}_2\text{-bipy})(\text{NCMe})(\text{CO})_2]^+$  a través de un C de la bipiridina.<sup>[74]</sup> Cummins publicó en el 2009, que complejos de tipo  $[\text{Mo}\{4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H})\text{NN}\}(\text{N}^t\text{BuAr})_3]^+$  (varios R y Ar), dimerizan a través del átomo de carbono del diazoalcano.<sup>[75]</sup>

Contrariamente, la dimerización reductiva de complejos con LUMOs centrados en los metales conduce a dímeros con un nuevo enlace metal-metal, como es el caso de la reducción de los clusters trinucleares  $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}_2\text{-Hampy})(\text{CO})_{10}]^+$ <sup>[76a]</sup> y  $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-}\kappa^7\text{-C}_7\text{H}_7)_2(\text{MeCN})_3]^{2+}$ ,<sup>[76b]</sup> que dan productos hexanucleares con siete enlaces metal-metal.

Por otra parte, la desprotonación de grupos C-alquilo en complejos de metales de transición con ligandos catiónicos C-alquil N-heterocíclicos no tiene precedentes. Se ha observado que cationes C-alquilpirazinio (libres de metal) pueden sufrir la desprotonación de uno de sus grupos C-alquilo,<sup>[77,78]</sup> pero los productos desprotonados resultantes no son lo suficientemente estables como para ser aislados, aunque sí lo son como para utilizarlos "in situ" en la síntesis de heterociclos.<sup>[78]</sup>

### **3. CONCLUSIONES**



Del trabajo que aparece descrito en esta tesis doctoral podemos extraer las siguientes conclusiones:

1. Se han conseguido preparar los primeros clusters con ligandos N-heterocíclicos catiónicos por tratamiento de sus precursores neutros  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{-N,C-L})(\text{CO})_{10}]$  (HL = N-heterociclo) con agentes metilantes ( $\text{MeCF}_3\text{SO}_3$  o  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ ).
2. De las reacciones de los clusters catiónicos con agentes nucleófilos se obtienen clusters neutros que son producto de la adición del nucleófilo a uno de los carbonos del ligando heterocíclico. El ataque del nucleófilo a uno de los carbonos del anillo es debido al carácter catiónico del ligando.
3. Las reacciones de reducción con un electrón de estos compuestos catiónicos forman radicales neutros de vida corta que sufren procesos de dimerización a través de uno de los carbonos del ligando orgánico. Estas reacciones no tienen precedentes en la química de clusters.
4. Los ligandos de los compuestos formados en las reacciones con agentes nucleófilos y reductores, poseen o no carácter carbénico en función de la posición de los nitrógenos en el anillo.
5. Solamente se han obtenido compuestos con ligandos de tipo carbeno en las reacciones con clusters catiónicos derivados de pirimidinas (nitrógenos en posiciones 1 y 3). Estos ligandos, que poseen dos átomos de nitrógeno en un anillo de seis miembros y un átomo de nitrógeno doblemente metalado constituyen un nuevo tipo de CNHs.
6. Estudios teóricos han demostrado que las reacciones con agentes nucleófilos y reductores están controladas orbitálicamente y no por las cargas atómicas.
7. En este trabajo se muestra, por primera vez, que grupos C-alquilo de complejos de metales de transición que contienen ligandos catiónicos C-alquil N-heterocíclicos pueden ser desprotonados para dar derivados C-alquilideno estables. Cuando los complejos de partida contienen varios grupos C-alquilo, la selectividad de estas reacciones

está determinada por las cargas atómicas de los hidrógenos de los grupos C–alquilo, de tal forma que solamente el grupo cuyos átomos de hidrógeno poseen la carga atómica mayor sufre la desprotonación.

8. Los ligandos puente formados en las reacciones de los clusters catiónicos estudiados en este trabajo con bases nucleófilas, bases fuertes y agentes reductores son insaturados, no aromáticos y no tienen precedentes en la bibliografía.
9. Este trabajo representa el primer estudio sistemático de reactividad de compuestos organometálicos que contienen ligandos heterocíclicos catiónicos.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**



## 4.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

### 4.1.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

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

### 4.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

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

### 4.1.3. ANÁLISIS ELEMENTAL

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

### 4.1.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos recogidos en este trabajo se realizó utilizando los difractómetros Nonius Kappa-CCD (con radiación  $\text{Mo}-K_{\alpha}$ ) y Oxford Diffraction Xcalibur Nova (con radiación  $\text{Cu}-K_{\alpha}$ ). Las correcciones de absorción se realizaron utilizando los programas SORTAV<sup>[79]</sup> y SCALE3 ABSPACK (CrysAlisPro RED<sup>[80]</sup>).

Las estructuras se resolvieron utilizando los programas DIRDIF-96<sup>[81]</sup> y SIR-97.<sup>[82]</sup> Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con el programa SHELXL-97.<sup>[83]</sup> En todos los casos, los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de los ligandos se colocaron sobre los átomos correspondientes y se refinaron isotrópicamente. Las posiciones de los hidruros se calcularon utilizando el programa XHYDEX.<sup>[84]</sup>

Las Tablas 25–56 (Apéndice 6.1) contienen los datos específicos de refinamiento y resolución para cada compuesto.

Las estructuras fueron dibujadas mediante el paquete de programas PLATON.<sup>[85]</sup> El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento.<sup>[86]</sup>

#### 4.1.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros de masas fueron realizados con un espectrómetro MAT95XP mediante la técnica de ionización de bombardeo de átomos rápidos (FAB+), usando una fuente de cesio y *meta*-nitrobencilalcohol como matriz. En el caso de los compuestos **1b** y **11a** se utilizó la técnica de ionización por electrospray con detector de tiempo de vuelo (ESI-TOF). Los datos mostrados se refieren al isotópomo más abundante del ión de mayor masa (generalmente, el ión molecular).

#### 4.1.6. CÁLCULOS DFT

Los cálculos DFT se llevaron a cabo con el programa GAUSSIAN-03,<sup>[87]</sup> utilizando el funcional de Becke<sup>[88]</sup> y la corrección B3LYP.<sup>[89]</sup> Las bases de cálculo usadas fueron la LanL2DZ<sup>[90]</sup> para rutenio y la 6-31G(d,p)<sup>[91]</sup> para los demás átomos. Las estructuras se confirmaron calculando su frecuencia analítica. Se ha comprobado que la aproximación B3LYP/LanL2DZ/6-31G(d,p) utilizada presenta un nivel de acuerdo elevado con experimentos disponibles para sistemas análogos con métodos de más alto nivel.<sup>[62f,92]</sup> Los cálculos se realizaron sobre moléculas reales, no sobre modelos simplificados. Los estados estacionarios fueron confirmados como mínimos de energía (con frecuencias

positivas para reactivos, productos e intermedios) o como estados de transición (con una frecuencia imaginaria). Se utilizaron cálculos IRC para verificar la conexión de los estados de transición con los intermedios correspondientes. Todas las energías dadas en las Figuras 10, 39, 40, 41, 43 y 44 fueron calculadas en fase gas a 298.15 K. Los análisis de cargas atómicas (NPA) se llevaron a cabo a partir de datos NBO.<sup>[93]</sup>

#### 4.1.7. ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Las medidas de voltametría cíclica se llevaron a cabo usando un potenciostato AUTOLAB-III, conectado a una celda que contiene un disco de platino de 1 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un hilo de platino como electrodo auxiliar y un hilo de plata como electrodo de referencia. Todas las medidas se realizaron en disoluciones de  $[\text{NEt}_4][\text{BF}_4]$  de concentración 0.1 M en diclorometano, previamente destilado y desoxigenado. La concentración utilizada para cada compuesto fue de  $0.5 \cdot 10^{-3}$  M. Se utilizó ferroceno como referencia interna. La reducción del par  $[\text{FeCp}_2]^{0/+}$  se produce a  $E_{1/2} = 0.59$  V vs SCE. Los valores aproximados de los procesos se estimaron de los voltamogramas medidos a velocidades de barrido de 200 mV/s,  $E_{1/2} = (E_{\text{ox}} + E_{\text{red}})/2$  para la  $2^+$ ,  $4^+$  y  $18^+$ . Como las reducciones de los compuestos derivados de pirimidinas ( $13^+$ ,  $14^+$ ,  $53^+$  y  $64^+$ ) son completamente irreversibles, los valores dados de  $E_{\text{red}}$  corresponden a los picos de reducción a la velocidad de barrido correspondiente.

#### 4.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno seco, empleando técnicas de Schlenk y líneas de vacío convencionales, y fueron monitorizadas por espectroscopia IR en disolución (zona de vibración de tensión de los ligandos carbonilo) y por cromatografía de capa fina cualitativa (gel de sílice). Los disolventes fueron secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno antes de ser utilizados, empleando sodio (THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ , hexano, tolueno) o hidruro de calcio ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1,2-dce) como agentes deshidratantes.<sup>[94]</sup> El término hexano se corresponde a una mezcla de hidrocarburos saturados de punto de ebullición comprendido entre 50 y 65 °C.

### 4.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS RECOGIDOS EN ESTA MEMORIA.

#### 4.3.1. CLUSTERS DERIVADOS DE QUINOXALINA Y PIRAZINA

##### 4.3.1.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinox})(\text{CO})_{10}]$ (**1a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinox})_2(\text{CO})_8]$ (**1b**)

Para la síntesis de los compuestos **1a** y **1b**,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (180 mg, 0.282 mmol) y quinoxalina (40 mg, 0.310 mmol) se calentaron en 30 mL de tolueno a la temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 1 h. 30 minutos. La disolución inicial color naranja se tornó a color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se disolvió en 5 mL de THF y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , seguida de una banda mayoritaria de color amarillo-naranja y de una rosa correspondientes a los compuestos **1a**, sólido naranja oscuro (64 mg, 32%), y **1b**, sólido rosa (15 mg, 7%), respectivamente.

#### Datos de **1a**

Análisis elemental:  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (713.46)

Calculado: C 30.30 H 0.85 N 3.93

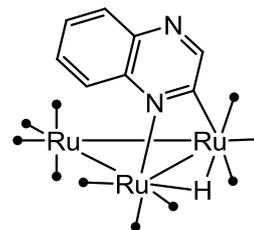
Encontrado: C 30.36 H 0.93 N 3.86

FAB-MS:  $m/z = 715$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  (THF): 2101 (d), 2062 (f), 2052 (mf), 2025 (m, h), 2015 (m), 1999 (m, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.79 (s, 1 H, CH), 8.08 (d,  $J = 8.3$ ; 1 H, CH), 7.93–7.91 (m, 2 H, CH), 7.72 (ddd,  $J = 8.3, 5.2, 3.2$ ; 1 H, CH), –14.04 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

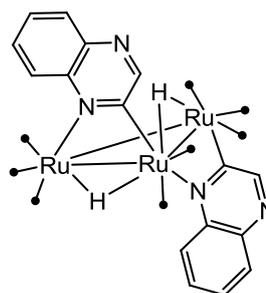
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.4, 205.3, 200.8, 200.7, 195.5 (x2), 191.2, 190.3, 189.5, 186.6 (10 COs), 185.0 (C), 155.7 (CH), 142.4 (C), 142.0 (C), 131.2 (CH), 130.6 (CH), 128.2 (CH), 123.5 (CH).



**Datos de 1b**Análisis elemental: C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Ru<sub>3</sub> (787.58)

Calculado: C 36.60 H 1.54 N 7.11

Encontrado: C 36.65 H 1.60 N 7.04

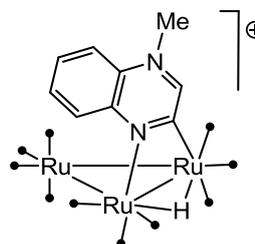
ESI-TOF-MS:  $m/z = 789 [M^+]$ IR,  $\nu(\text{CO})$  (THF): 2083 (d), 2051 (mf), 2009 (m), 1989 (m, a).<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8.88 (s, 1 H, CH), 8.85 (s, 1 H, CH), 8.14–8.08 (m, 3 H, CH), 7.97–7.90 (m, 3 H, CH), 7.77–7.70 (m, 2 H, CH), –12.12 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ), –12.82 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 205.0, 202.1, 199.4 (x2), 195.8, 194.7, 192.0, 188.9 (8 COs), 185.9 (C), 182.6 (C), 159.5 (CH), 158.6 (CH), 145.5 (C), 145.2 (C), 144.6 (C), 144.0 (C), 133.4 (CH), 133.0 (2 CH), 132.6 (CH), 130.4 (2 CH), 127.0 (CH), 126.5 (CH).**4.3.1.2. Síntesis de de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ )( $\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-quinoxMe}$ )(CO)<sub>10</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(2·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)**

A una disolución del compuesto **1a** (30 mg, 0.042 mmol) en 20 mL de 1,2-DCE se le añadió triflato de metilo (200  $\mu\text{L}$ , 1.767 mmol), observándose un cambio de color de naranja intenso a verde botella de forma instantánea. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite verde oscuro-marrón que se lavó con éter (2 x 15 mL), apareciendo un sólido granate que se secó a vacío (34 mg, 92%).

**Datos 2·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**Análisis elemental: C<sub>20</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>SRu<sub>3</sub> (877.6)

Calculado: C 27.37 H 1.03 N 3.19

Encontrado: C 27.44 H 1.08 N 3.12

FAB-MS:  $m/z = 730 [(M - \text{CF}_3\text{SO}_3)^+]$ 

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2108 (d), 2074 (f), 2063 (mf), 2039 (d), 2015 (m, a).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ ): 9.75 (s, 1 H, CH), 8.66 (d,  $J = 8.7$ , 1 H, CH), 8.64 (d,  $J = 8.7$ , 1 H, CH), 8.48 (t,  $J = 7.9$ , 1 H, CH), 8.28 (t,  $J = 7.9$ , 1 H, CH), 4.90 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ),  $-13.85$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d_6$ ):  
206.9, 206.6, 200.8, 200.5, 194.2, 194.0, 193.2, 190.5, 189.8, 188.6 (10 COs), 186.1 (C), 184.2 (CH), 145.5 (C), 134.7 (CH), 133.0 (CH), 130.6 (C), 125.5 (CH), 121.2 (CH), 45.4 ( $\text{NCH}_3$ ).

#### 4.3.1.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirazMe})(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3] (4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3)$

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (500 mg, 0.782 mmol) y pirazina (54 mg, 0.704 mmol) en 40 mL de 1,2-DCE se puso a reflujo hasta la aparición de un precipitado naranja (40 min). La disolución inicial, color naranja, se tornó a color granate oscuro. En ese momento, y en caliente, se añadió triflato de metilo (1 ml, 8.836 mmol). La disolución se puso instantáneamente de color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío. Se obtuvo un aceite de color marrón que se extrajo en frío, utilizando metanol como disolvente (2 x 4 mL). Se obtuvo una disolución de color granate y en el schlenk de reacción quedó un sólido amarillo insoluble. El metanol fue eliminado a vacío y se obtuvo un aceite que se lavó con éter (2 x 20 mL). Se formó un sólido granate, correspondiente al compuesto metilado contaminado con triflato de N-metilpirazina. Este sólido se lavó con agua (2 x 20 mL) y posteriormente con éter (2 x 20 mL) para dar el compuesto catiónico puro en forma de sólido marrón (170 mg, 29%).

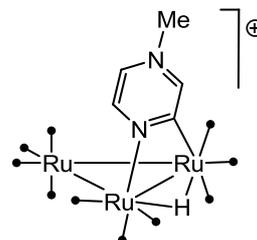
#### Datos de $4\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$

Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{F}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Ru}_3\text{S}$  (827.50)

Calculado: C 23.22 H 0.85 N 3.39

Encontrado: C 23.29 H 0.90 N 3.31

FAB-MS:  $m/z = 680$   $[(\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3)^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  (acetona): 2108 (d), 2074 (f), 2061 (mf), 2035 (m, h), 2016 (m, a), 1997 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ ): 9.62 (s, a, 1 H, CH), 9.19 (s, 1 H, CH), 8.74 (s, a, 1 H, CH), 4.55 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.32 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d_6$ ):  
207.2 (x2), 200.6, 200.5, 194.1, 192.8, 191.0, 190.6, 190.2, 188.2 (10 COs), 185.1 (C), 154.5 (CH), 145.9 (CH), 133.2 (CH), 48.2 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.1.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-quinoxMe})\}(\text{CO})_9]$ (**5**)

El complejo **5** fue preparado por reacción del compuesto **2**  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (20 mg, 0.022 mmol) con K-selectride (22  $\mu\text{L}$ , 0.022 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente. La mezcla reaccionó instantáneamente. La disolución inicial de color verde botella se tornó a color amarillo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se redisolvió en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se cromatografió por TLC en gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1). Se observó una banda mayoritaria de color amarillo oscuro-naranja, correspondiente al compuesto **5**, seguida de una banda minoritaria amarilla, que corresponde a un compuesto sin caracterizar que no tiene ligando. Se extrajo la banda mayoritaria, el disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un sólido amarillo (14 mg, 91%).

#### Datos de **5**

Análisis elemental:  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (701.49)

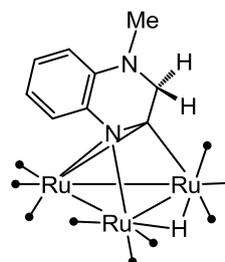
Calculado: C 30.82 H 1.44 N 3.99

Encontrado: C 30.87 H 1.51 N 3.91

FAB-MS:  $m/z = 702$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2090 (d), 2064 (f), 2037 (mf), 2018 (m), 2002 (d, h), 1976 (md, a).

$^1\text{H}$ -RMN (223K,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.15 (td,  $J = 7.9, 1.4$ , 1 H, CH), 6.97 (dd,  $J = 7.9, 1.4$ , 1 H, CH), 6.81 (td,  $J = 7.9, 1.0$ , 1 H, CH), 6.65 (dd,  $J = 7.9, 1.0$ , 1 H, CH), 4.02 (d,  $J = 14.9$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 (d,



$J = 14.9$ , 1 H,  $CH_2$ ), 2.79 (s, 3 H,  $NCH_3$ ),  $-17.73$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^1H$ -RMN (298K,  $CDCl_3$ ): 7.18 (td,  $J = 7.9$ , 1.5, 1 H,  $CH$ ), 7.04 (dd,  $J = 7.9$ , 1.5, 1 H,  $CH$ ), 6.85 (td,  $J = 7.9$ , 1.2, 1 H,  $CH$ ), 6.69 (dd,  $J = 7.9$ , 1.2, 1 H,  $CH$ ), 3.96 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 2.85 (s, 3 H,  $NCH_3$ ),  $-17.67$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ , datos seleccionados):

199.9 (C), 140.9 (C), 138.1 (C), 128.1 (CH), 119.7 (CH), 119.0 (CH), 112.0 (CH), 68.0 ( $CH_2$ ), 36.4 ( $NCH_3$ ).

#### 4.3.1.5. Síntesis de $[Ru_3(\mu-H)\{\mu_3-\kappa^2 N^1, C^2-(3-H\text{-quinoxMe})\}(CO)_9]$ (**6**)

El complejo **6** fue preparado por reacción del compuesto **2**  $CF_3SO_3$  (200 mg, 0.228 mmol) con MeLi (140  $\mu$ L, 0.228 mmol) en 30 mL de THF a  $-80$  °C durante 2 h y después se llevó a temperatura ambiente. La disolución inicial de color marrón-granate se tornó a color rojo. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se redisolvió en 3 mL de THF y se cromatografió por TLC en gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de hexano: $CH_2Cl_2$  (4:1). Se observaron seis bandas de las cuales se extrajo la segunda (banda mayoritaria de color amarillo) correspondiente al compuesto **6**. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un sólido amarillo (55 mg, 34%).

#### Datos de **6**

Análisis elemental:  $C_{19}H_{12}N_2O_9Ru_3$  (715.52)

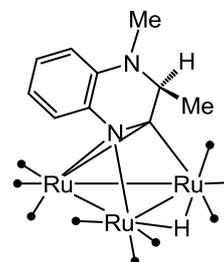
Calculado: C 31.89 H 1.69 N 3.92

Encontrado: C 32.95 H 1.74 N 3.84

FAB-MS:  $m/z = 717 [M^+]$

IR,  $\nu(CO)$  (THF): 2089 (d), 2063 (mf), 2035 (f), 2016 (m), 1999 (d, a).

$^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 7.19 (td,  $J = 7.8$ , 1.3, 1 H,  $CH$ ), 7.01 (dd,  $J = 7.8$ , 1.3, 1 H,  $CH$ ), 6.83 (td,  $J = 7.8$ , 1.3, 1 H,  $CH$ ), 6.66 (dd,  $J = 7.8$ , 1.3, 1 H,  $CH$ ), 3.92 (c,  $J = 6.8$ , 1 H,  $CH$ ), 2.89 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 1.08 (d,  $J = 6.8$ , 3 H,  $CH_3$ ),  $-17.63$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados):

195.7 (C), 138.5 (C), 138.0 (C), 128.3 (CH), 119.3 (CH), 118.4 (CH), 113.0 (CH), 71.8 (CH), 35.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 12.8 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.1.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**7a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**7b**)

Sobre una disolución de **4**  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (50 mg, 0.060 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a temperatura ambiente, K-selectride (60  $\mu\text{L}$ , 0.060 mmol). La disolución inicial de color granate se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente 15 min y se eliminó el disolvente a vacío. Un análisis espectroscópico de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción reveló la presencia de los compuestos **7a** ( $\delta_{\text{hidruro}} = -14.50$  ppm) y **7b** ( $\delta_{\text{hidruro}} = -18.00$  ppm) en relación 2:1 aproximadamente. El residuo se disolvió en 3 mL de THF y se soportó sobre ca. 3 g de gel de sílice. El sólido resultante se introdujo en una columna de gel de sílice (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . A continuación se eluyó una segunda fracción de color naranja, muy minoritaria, que no fue aislada. Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) se eluyó una tercera fracción de color naranja, correspondiente a un compuesto que no contiene ligando. Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1), y aumentado la polaridad progresivamente hasta  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se eluyó una cuarta fracción de color naranja, correspondiente al clúster **7b** (7 mg, 18%): Una cantidad apreciable de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **7b**

Análisis elemental:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (651.43)

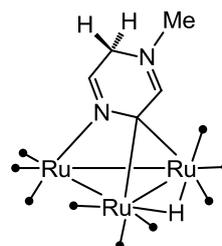
Calculado: C 25.81 H 1.24 N 4.30

Encontrado: C 25.89 H 1.30 N 4.23

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

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2069 (d), 2036 (mf), 2018 (f), 1987 (m, a), 1974 (m, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 6.93 (s; a, 1 H, CH), 6.30 (s, a, 1 H, CH), 4.18 (s, a; 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.91 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), -14.50 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados):

197.0 (C), 170.5 (CH), 145.0 (CH), 49.8 ( $\text{CH}_2$ ), 44.1 ( $\text{NCH}_3$ ).

#### 4.3.1.7. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**8a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Me-pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**8b**)

Sobre una disolución de  $4\text{-CF}_3\text{SO}_3$  (50 mg, 0.060 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , MeLi (38  $\mu\text{L}$ , 0.060 mmol). La disolución se agitó a esta temperatura durante 1h y después se llevó a temperatura ambiente. La disolución inicial de color granate se tornó a color marrón. Se eliminó el disolvente a vacío. Un análisis espectroscópico de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción reveló la presencia de los compuestos **8a** ( $\delta_{\text{hidruro}} = -17.68$  ppm) y **8b** ( $\delta_{\text{hidruro}} = -14.47$  ppm) en relación 1:2 aproximadamente. El residuo sólido se disolvió en 3 mL de THF y se soportó sobre ca. 3 g de gel de sílice. El sólido resultante se introdujo en una columna de gel de sílice (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . A continuación, se eluyó una segunda fracción de color naranja, correspondiente al clúster **8a** (9 mg, 23%). Una cantidad apreciable de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **8a**

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (665.46)

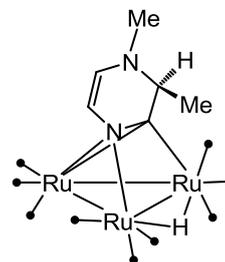
Calculado: C 27.07 H 1.51 N 4.21

Encontrado: C 27.13 H 1.58 N 4.13

FAB-MS:  $m/z = 667$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2087 (d), 2060 (f), 2030 (mf), 2012 (m, a), 1994 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.79 (d,  $J = 5.2$ , 1 H, CH), 5.50 (dd,  $J = 5.2, 1.5$ , 1 H, CH), 3.82 (cd,  $J = 6.7, 1.5$ , 1 H, CH), 2.84 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.23 (d,  $J = 6.7$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-17.78$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados):

194.1 (C), 128.7 (CH), 123.4 (CH), 67.9 (CH), 38.7 (NCH<sub>3</sub>), 9.9 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.1.8. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1', \text{C}^2, \text{C}^2'\text{-3,3'}\text{-bis(quinoxMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ (**9**)

El complejo **9** fue preparado por reacción del **2**  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (65 mg, 0.080 mmol) con cobaltoceno (15 mg, 0.080 mmol) en 30 mL de THF a temperatura ambiente durante aproximadamente 2h. La disolución inicial de color marrón-granate se tornó a color marrón claro. Se filtró y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo resultante se redisolvió en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se cromatografió por TLC en gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1). Se observaron tres bandas. La primera, mayoritaria de color amarillo, correspondía a un  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y estaba seguida de otras dos bandas de colores naranja y amarillo, respectivamente. La tercera banda, muy débil, se descartó. Se extrajo la segunda fracción, el disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un sólido naranja correspondiente al clúster **9** (24 mg, 44%).

#### Datos de **9**

Análisis elemental:  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Ru}_6$  (1400.96)

Calculado:

C 30.86      H 1.30      N 3.40

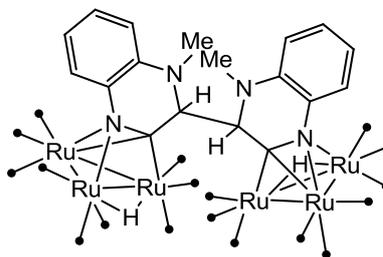
Encontrado:

C 30.94      H 1.36      N 3.33

FAB-MS:  $m/z = 1402$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  (THF): 2089 (m), 2067 (mf), 2041 (f), 2015 (m), 2002 (m, h).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ ): 7.13 (dd,  $J = 7.9, 1.4$ , 1 H, CH), 6.66 (td,  $J = 7.9, 1.4$ , 1 H, CH), 6.59 (td,  $J = 7.9, 1.4$ , 1 H, CH), 5.45 (dd,  $J = 7.9, 1.4$ , 1 H, CH), 4.78 (s, 1 H, CH), 2.72 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), -17.47 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados):

201.4, 198.6, 196.6, 194.6 (x3), 193.4, 191.9, 191.4 (9 COs), 186.1 (C), 138.6 (C), 138.0 (C), 129.1 (CH), 118.3 (CH), 116.7 (CH), 111.8 (CH), 80.1 (CHR), 37.5 (NCH<sub>3</sub>).

#### 4.3.1.9. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{-N}^1, \text{N}^1', \text{C}^2, \text{C}^2'\text{-5,5'}\text{-bis(pirazMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ (**10**)

Para la síntesis del compuesto **10** se añadió 46 mg de cobaltoceno (0.242 mmol) sobre una disolución de 200 mg del compuesto **4**  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (0.242 mmol) en 40 ml de THF. La disolución se tornó instantáneamente a color marrón. Se agitó a temperatura ambiente 1 hora y se eliminó el disolvente a vacío. Se obtuvo un aceite marrón que se extrajo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 10 mL). Se llevó a sequedad, el residuo se disolvió en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se soportó sobre ca. 3 g de gel de sílice. El sólido resultante se introdujo en una columna de gel de sílice (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Se aumentó progresivamente la polaridad hasta que con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puro se eluyó una segunda fracción de color verde pálido, que corresponde a un compuesto sin caracterizar que no contiene ligando. Por último, se eluyó una tercera fracción de color naranja intenso correspondiente al compuesto **10** (68 mg, 44%). Una cantidad apreciable de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **10**

Análisis elemental:  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Ru}_6$  (1300.85)

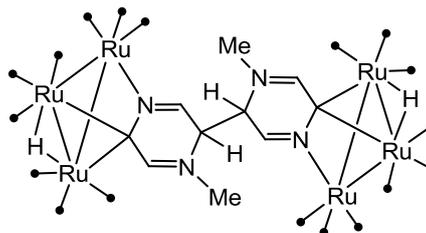
Calculado:

C 25.85      H 1.08      N 4.31

Encontrado:

C 25.94      H 1.14      N 4.23

FAB-MS:       $m/z = 1301$  [ $\text{M}^+$ ]



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2072 (d), 2042 (mf), 2026 (f), 1994 (m, a), 1979 (m, h).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ ): 7.21 (dd,  $J = 2.6, 1.1$  Hz, 1 H; CH), 6.96 (d,  $J = 1.1$  Hz, 1 H; CH), 5.36 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1 H; CH), 3.47 (s, 3 H;  $\text{NCH}_3$ ),  $-14.59$  (s, 1 H;  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d_6$ , datos seleccionados): 170.0 (C), 154.4 (CH), 145.4 (CH), 61.1 (CHR), 43.5 ( $\text{NCH}_3$ ).

#### 4.3.2. CLUSTERS DERIVADOS DE QUINAZOLINA Y PIRIMIDINA

##### 4.3.2.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\text{CO})_{10}]$ (**11a**) y $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{N}^3, \text{C}^4\text{-quinaz})(\text{CO})_{19}]$ (**11b**)

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (500 mg, 0.782 mmol) y quinazolina (112 mg, 0.861 mmol) en 40 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 3 h 15 minutos. La disolución inicial naranja se volvió de color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un residuo de color marrón que se redisolvió en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1). Se extrajeron dos bandas mayoritarias de color amarillo que dieron lugar por orden de elución a los compuestos **11a** (230 mg, 41%) y **11b** (110 mg, 20%), ambos de color amarillo.

##### Datos de **11a**

Análisis elemental:  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (713.46)

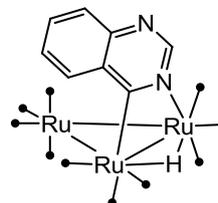
Calculado: C 30.30 H 0.85 N 3.93

Encontrado: C 30.35 H 0.87 N 3.89

ESI-TOF-MS:  $m/z = 657$   $[(\text{M} - 2\text{CO})^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  (THF): 2101 (m), 2064 (f), 2051 (mf), 2015 (f, a), 1999 (m, h), 1981 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.47 (s, 1 H, CH), 8.25 (d,  $J = 8.3$ , 1 H, CH), 7.98-7.91 (m, 2 H, CH), 7.83 (m, 1H, CH),  $-14.18$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

207.4, 206.9, 205.7, 200.9, 200.7, 196.2, 194.5, 191.1, 190.6, 190.2 (10 COs), 185.8 (C), 154.2 (CH), 144.7 (C), 134.4 (CH), 133.6 (C), 132.0 (CH), 129.4 (CH), 128.3 (CH).

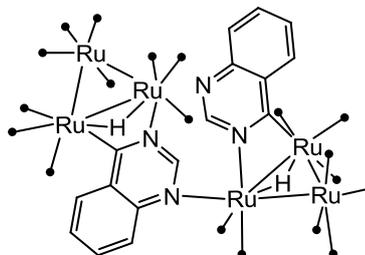
**Datos de 11b**Análisis elemental:  $\text{C}_{35}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_{19}\text{Ru}_6$  (1398.91)

Calculado:

C 30.05    H 0.86    N 4.00

Encontrado:

C 30.09    H 0.89    N 3.95

FAB-MS:  $m/z = 716$  [(M -  $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ )<sup>+</sup>]

IR,  $\nu(\text{CO})$  (THF): 2100 (d), 2063 (f), 2049 (mf), 2021 (m), 2011 (m, a), 1981(d, h).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ ): 9.45 (d,  $J = 0.7$ , 1 H, CH), 9.26 (d,  $J = 0.8$ , 1 H, CH), 8.23 (ddd,  $J = 8.6, 7.0, 1.5$ , 1 H, CH), 8.16 (dd,  $J = 8.1, 1.5, 0.7$ , 1 H, CH), 8.04-7.94 (m, 3 H, CH), 7.85 (ddd,  $J = 8.4, 1.8, 0.8$ , 1 H, CH), 7.75 (ddd,  $J = 8.0, 7.0, 1.0$ , 1 H, CH), 7.61 (ddd,  $J = 8.1, 6.8, 1.1$ , 1 H, CH), -14.18 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ), -14.47 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

210.4, 210.2, 208.7, 208.0, 203.5, 203.2, 203.1, 202.8, 198.8, 198.6, 197.7, 197.0, 196.7, 195.2, 194.4, 193.9, 193.4, 192.3, 189.2 (19 COs), 188.1 (C), 187.0 (C), 162.3 (CH), 159.3 (CH), 152.5 (C), 149.4 (C), 138.1 (CH), 137.5 (CH), 131.5 (CH), 129.8 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 126.0 (C), 125.2 (C), 124.9 (CH).

#### 4.3.2.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirim})(\text{CO})_{10}]$ (**12a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirim})(\text{CO})_{10}]$ (**12b**)

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (500 mg, 0.782 mmol) y pirimidina (68  $\mu\text{L}$ , 0.860 mmol) en 50 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 2 h 30 minutos. La disolución inicial, color naranja, se tornó a color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 4 mL de THF y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:éter (2:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , seguida de dos bandas mayoritarias, ambas de color amarillo, que dieron lugar por orden de elución a los isómeros **12a** y **12b**. Se extrajeron ambas fracciones y se lavaron con éter (1 x 15 mL) obteniéndose sólidos de color amarillo que se secaron a vacío. Isómero **12a** (190 mg, 37%), isómero **12b** (134 mg, 26%).

##### Datos de **12a**

Análisis elemental:  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (663.40)

Calculado: C 25.35 H 0.61 N 4.22

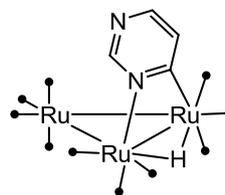
Encontrado: C 25.42 H 0.66 N 4.18

FAB-MS:  $m/z = 664$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2101 (d), 2064 (f), 2051 (mf), 2024 (m), 2012 (m), 1983 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.51 (d,  $J = 1.6$ , 1 H, CH), 7.99 (d,  $J = 5.0$ , 1 H, CH), 7.49 (dd,  $J = 5.0, 1.6$ , 1 H, CH),  $-14.53$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.4, 205.9, 200.7, 200.4, 199.2 (x2), 195.6, 195.4, 191.7, 190.8 (10 COs), 189.4 (C), 160.5 (CH), 150.0 (CH), 136.0 (CH).

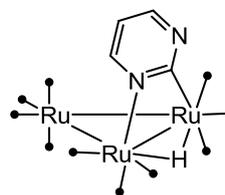


##### Datos de **12b**

Análisis elemental:  $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (663.40)

Calculado: C 25.35 H 0.61 N 4.22

Encontrado: C 22.340 H 0.61 N 4.17



FAB-MS:  $m/z = 663 [M^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2101 (d), 2064 (f), 2051 (mf), 2024 (m), 2012 (m), 1983 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.44 (dd,  $J = 4.8, 2.4$ , 1 H, CH), 8.07 (dd,  $J = 5.6, 2.4$ , 1 H, CH), 6.86 (dd,  $J = 5.6, 4.8$ , 1 H, CH),  $-14.48$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.9, 205.9, 200.8, 200.6, 195.4, 195.1, 194.5, 192.3, 191.2, 189.6 (10 COs), 185.9 (C), 157.7 (CH), 155.7 (CH), 117.3 (CH).

#### 4.3.2.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ (**13-BF<sub>4</sub>**)

El compuesto se obtuvo por reacción de **12a** (190 mg, 0.286 mmol) con  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  (200 mg, 1.352 mmol) en 40 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 h. La disolución inicial de color amarillo pasó a ser de color naranja y precipitó un sólido también naranja. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se extrajo en acetona (2 x 15ml). Se llevó a sequedad y se obtuvo un aceite que se lavó con éter dietílico (2 x 10 mL), quedando un sólido amarillo limón que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **13-BF<sub>4</sub>** (178 mg, 81%).

#### Datos de **13-BF<sub>4</sub>**

Análisis elemental:  $\text{BC}_{15}\text{F}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (765.24)

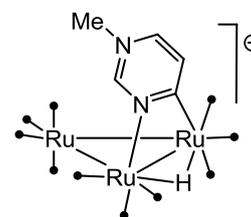
Calculado: C 23.54 H 0.92 N 3.66

Encontrado: C 23.58 H 0.97 N 3.62

FAB-MS:  $m/z = 766 [M^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2108 (d), 2074 (f), 2062 (mf), 2028 (f), 2016 (f).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ ): 9.81 (d,  $J = 1.2$ , 1 H, CH), 8.51 (dd,  $J = 6.3, 1.2$ , 1 H, CH), 8.47 (d,  $J = 6.3$ , 1 H, CH), 4.35 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.44$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d^6$ ):

203.1, 202.9, 200.4, 199.5, 197.2, 194.0, 192.6, 191.6, 190.7, 188.4 (10 COs), 184.2 (C), 154.4 (CH), 140.5 (CH), 135.7 (CH), 44.7 (NCH<sub>3</sub>).

#### 4.3.2.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-pirimMe})(\text{CO})_{10}][\text{BF}_4]$ (**14-BF<sub>4</sub>**)

El compuesto se obtuvo por reacción de **12b** (134 mg, 0.202 mmol) con  $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  (138 mg, 0.933 mmol) en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 h. La disolución inicial de color naranja claro pasó a ser de color naranja intenso. Esta disolución se filtró y el disolvente se eliminó a vacío obteniéndose un aceite naranja que se lavó con éter dietílico (2 x 15 mL), quedando un sólido amarillo-naranja que se secó a vacío (101 mg, 65%).

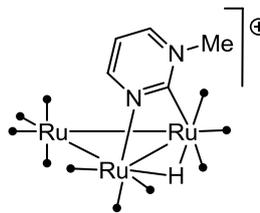
##### Datos de **14-BF<sub>4</sub>**

Análisis elemental:  $\text{BC}_{15}\text{F}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (765.24)

Calculado: C 23.54 H 0.92 N 3.66

Encontrado: C 23.55 H 0.94 N 3.63

FAB-MS:  $m/z = 680 [(M - \text{BF}_4)^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2113 (d), 2079 (f), 2067 (mf), 2044 (d), 2020 (m, a).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d^6$ ): 9.32 (dd,  $J = 5.1, 1.5$ , 1 H, CH), 9.23 (dd,  $J = 6.6, 1.5$ , 1 H, CH), 7.85 (dd,  $J = 6.6, 5.1$ , 1 H, CH), 4.60 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.12 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d^6$ ):

206.8, 205.8, 202.9, 200.1, 199.9, 193.6, 192.3, 190.2, 189.9, 187.6 (10 COs), 184.6 (C), 164.2 (CH), 153.6 (CH), 119.1 (CH), 50.3 (NCH<sub>3</sub>).

#### 4.3.2.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(6-HpirimMe)}\}(\text{CO})_9]$ (**15a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(4-HpirimMe)}\}(\text{CO})_9]$ (**15b**)

Sobre una disolución de **14-BF<sub>4</sub>** (60 mg, 0.078 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a temperatura ambiente, K-selectride (78  $\mu\text{L}$ , 0.078

mmol). La disolución inicial de color amarillo se tornó a color naranja instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente 1 h. El disolvente se eliminó a vacío, el residuo se redisolvió en 3 mL de THF y se cromatografió por TLC en gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], seguida de dos bandas mayoritarias, ambas de color amarillo, que dieron lugar por orden de elución a los isómeros **15a** (8 mg, 16%): y **15b** (12 mg, 24%):. Por último, se observó una banda amarilla correspondiente a **12b** (compuesto de partida sin metilar). Una residuo de color marrón quedó retenido en la parte superior de la columna.

### Datos de 15a

Análisis elemental: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (651.43)

Calculado: C 25.81 H 1.24 N 4.30

Encontrado: C 25.88 H 1.30 N 4.21

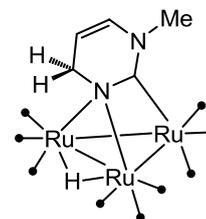
FAB-MS:  $m/z = 653 [M^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2083 (d), 2055 (f), 2029 (mf), 1999 (m, a), 1967 (md, h), 1950 (md, a).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6.04 (dd,  $J = 7.6, 1.6$ , 1 H, CH), 5.17 (dd,  $J = 7.6, 4.0$ , 1 H, CH), 3.65 (dd,  $J = 4.0, 1.6$ , 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.53 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, datos seleccionados):

209.7 (C), 204.2, 195.5 (COs), 128.3 (CH), 107.0 (CH), 62.4 (CH<sub>2</sub>), 42.7 (NCH<sub>3</sub>).



### Datos de 15b

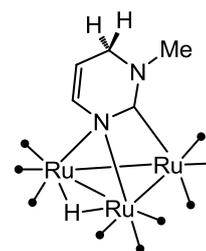
Análisis elemental: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (651.43)

Calculado: C 25.81 H 1.24 N 4.30

Encontrado: C 25.85 H 1.31 N 4.24

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

IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2082 (d), 2054 (mf), 2020 (mf), 1998 (f, a), 1969 (md, h), 1948 (md, a).



$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.27 (dd,  $J = 7.8, 2.0$ , 1 H, CH), 4.93 (dd,  $J = 7.8, 3.2$ , 1 H, CH), 4.04 (dd,  $J = 3.2, 2.0$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.07 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados): 206.1 (C), 205.0, 196.0 (COs), 144.2 (CH), 103.4 (CH), 46.8 ( $\text{CH}_2$ ), 44.3 ( $\text{NCH}_3$ ).

**4.3.2.6. Síntesis de  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^{1'}, \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-4,6'}\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$  (16a),  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^{1'}, \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-4,6'}\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$  (16b) y  $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^{1'}, \text{C}^2, \text{C}^{2'}\text{-4,4'}\text{-bis(pirimMe)}\}(\text{CO})_{18}]$  (16c)**

Sobre una disolución de  $14\cdot\text{BF}_4$  (80 mg, 0.105 mmol) en 30 mL de THF, se añadió, a temperatura ambiente, cobaltoceno (20  $\mu\text{L}$ , 0.105 mmol). La disolución inicial de color amarillo se tornó a color naranja oscuro instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente 10 minutos, se filtró y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo se redisolvió en 3 mL de THF y se cromatografió por TLC en gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1). Se observaron siete bandas, todas de color amarillo y de intensidad semejante. La primera banda corresponde a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . La segunda banda y la tercera corresponden a los compuestos **16a** (6 mg, 8%) y **16b** (6 mg, 8%) respectivamente. Las bandas cuarta y quinta corresponden a una mezcla de productos sin caracterizar. La sexta banda corresponde al compuesto **16c** (12 mg, 18%). Por último, la séptima banda corresponde al compuesto de partida **12b**.

**Datos de 16a**

Análisis elemental:  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Ru}_6$  (1300.85)

Calculado:

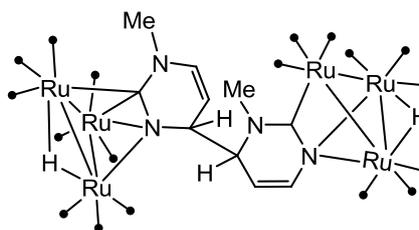
C 25.85    H 1.08    N 4.31

Encontrado:

C 25.92    H 1.15    N 4.24

FAB-MS:     $m/z = 652$  [ $\text{M}^+/2$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2083 (d), 2050 (mf), 2034 (f), 2001 (m, a), 1972 (md, h), 1953 (md, h).



$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 6.22 (d,  $J = 8.0$ , 1 H, CH), 5.38 (d,  $J = 7.5$ , 1 H, CH), 4.98 (dd,  $J = 8.0, 5.1$ , 1 H, CH), 4.67 (dd,  $J = 7.5, 4.3$ , 1 H, CH), 4.30 (d,  $J = 4.3$ , 1 H, CH), 2.93 (d,  $J = 5.1$ , 1 H, CH), 3.29 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.24 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), -14.06 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ), -15.45 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados):

210.1 (C), 204.3, 200.3, 193.5, 192.5 (COs), 173.5 (C), 145.2 (CH), 131.2 (CH), 103.7 (CH), 103.3 (CH), 75.6 (CHR), 67.9 (CHR), 44.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 43.1 ( $\text{NCH}_3$ ).

### Datos de 16b

Análisis elemental:  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Ru}_6$  (1300.85)

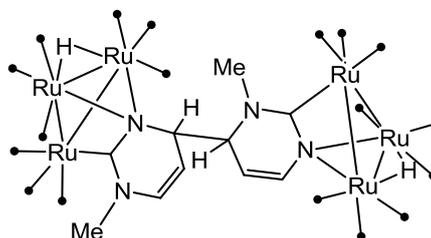
Calculado:

C 25.85    H 1.08    N 4.31

Encontrado:

C 25.94    H 1.15    N 4.24

FAB-MS:     $m/z = 652$  [ $\text{M}^+/2$ ]



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2083 (d), 2050 (mf), 2033 (f), 2002 (m, a), 1972 (md, h), 1953 (md, a).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 6.25 (d,  $J = 7.7$ , 1 H, CH), 5.44 (dd,  $J = 7.9, 1.0$ , 1 H, CH), 5.00 (dd,  $J = 7.7, 5.5$ , 1 H, CH), 4.54 (dd,  $J = 7.9, 4.0$ , 1 H, CH), 4.21 (ddd,  $J = 4.3, 4.0, 1.0$ , 1 H, CH), 3.40 (dd,  $J = 5.5, 4.3$ , 1 H, CH), 3.37 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.21 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), -13.96 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ), -15.07 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , datos seleccionados):

208.8 (C), 205.4 (C), 205.1, 204.4, 202.4, 195.2, 193.8 (COs), 147.3 (CH), 131.8 (CH), 106.4 (CH), 101.8 (CH), 68.5 (CHR), 66.5 (CHR), 43.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 42.9 ( $\text{NCH}_3$ ).

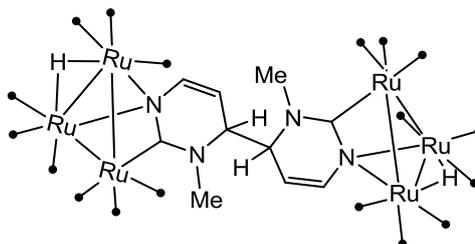
**Datos de 16c**Análisis elemental: C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>Ru<sub>6</sub> (1300.85)

Calculado:

C 25.85    H 1.08    N 4.31

Encontrado:

C 25.92    H 1.13    N 4.25

FAB-MS:     $m/z = 652 [M^+/2]$ IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2083 (d), 2057 (mf), 2032 (f), 2001(m, a), 1972 (md, h), 1952 (md, a).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5.49 (d,  $J = 7.3$ , 1 H, CH), 5.45 (dd,  $J = 7.7$ , 1.3, 1 H, CH), 4.73 (dd,  $J = 7.7$ , 3.2, 1 H, CH), 4.69–4.62 (m, 2 H, CH), 4.37 (dd,  $J = 2.6$ , 1.7, 1 H, CH), 3.45 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.40 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), -14.04 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ), -14.05 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, datos seleccionados):

210.6 (C), 209.8 (C), 203.9, 195.3, 195.1 (COs), 147.3 (CH), 146.7 (CH), 101.5 (CH), 100.0 (CH), 59.9 (CHR), 57.7 (CHR), 42.9 (NCH<sub>3</sub>), 42.5 (NCH<sub>3</sub>).

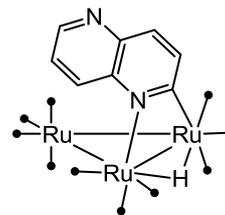
**4.3.3. SÍNTESIS DE CLUSTERS DERIVADOS DE 1,5-NAFTIRIDINA****4.3.3.1. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ )( $\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-1,5-naft}$ )(CO)<sub>10</sub>] (17)**

Una disolución de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (500 mg, 0.782 mmol) y 1,5-naftiridina (112 mg, 0.860 mmol) en 40 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 4 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 4 mL de THF y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], seguida de una banda minoritaria, también de color amarillo, correspondiente a un compuesto que no contiene ligando. Por último, se eluyó una banda mayoritaria de color naranja correspondiente al compuesto **17**, sólido naranja (300 mg, 54 %).

**Datos de 17**Análisis elemental: C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub> (713.46)

Calculado: C 30.30 H 0.85 N 3.93

Encontrado: C 30.37 H 0.89 N 3.88

FAB-MS:  $m/z = 687 [(M - CO)^+]$ IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2100 (d), 2060 (f), 2050 (mf), 2013 (m, a), 1997 (m, h).
<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8.86 (dd,  $J = 4.1, 1.5$ , 1 H, CH), 8.27 (dd,  $J = 8.7, 1.5$ , 1 H, CH), 7.93 (d,  $J = 8.7$ , 1 H, CH), 7.81 (d,  $J = 8.7$ , 1 H, CH), 7.76 (dd,  $J = 8.7, 4.1$ , 1 H, CH), -13.96 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

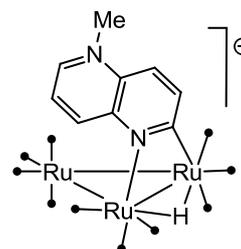
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 213.3, 210.4, 206.7 (x2), 202.0, 201.9, 197.5, 196.5, 196.4, 195.8 (10 COs), 192.6 (C), 155.0 (CH), 150.3 (C), 148.9 (C), 144.9 (CH), 139.4 (CH), 137.1 (CH), 130.4 (CH).
**4.3.3.2. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ )( $\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-1,5-naftMe}$ )(CO)<sub>10</sub>][BF<sub>4</sub>] (18-BF<sub>4</sub>)**

El complejo fue preparado por reacción del compuesto **17** (300 mg, 0.420 mmol) con [Me<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] (310 mg, 2.102 mmol) en 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La disolución se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 h. La disolución inicial de color naranja se tornó a color marrón oscuro. Se filtró y se eliminó el disolvente a vacío. Se obtuvo un residuo de color granate que se lavó con éter dietílico (2 x 15 mL), apareciendo un sólido rojo correspondiente al compuesto **18**·BF<sub>4</sub> (270 mg, 82%).

**Datos de 18-BF<sub>4</sub>**Análisis elemental: C<sub>19</sub>H<sub>9</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub> (815.30)

Calculado: C 27.99 H 1.11 N 3.44

Encontrado: C 28.05 H 1.15 N 3.40

FAB-MS:  $m/z = 730 [(M - \text{BF}_4)^+]$ 

---

IR, $\nu(\text{CO})$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	2105 (d), 2067 (f), 2058 (mf), 2033 (d), 2018 (m, a), 2005 (d, h).
$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	9.32 (d, $J = 5.7$ , 1 H, CH), 9.02 (d, $J = 8.8$ , 1 H, CH), 8.42 (dd, $J = 8.8, 5.7$ , 1 H, CH), 8.23 (d, $J = 9.2$ , 1 H, CH), 8.11 (d, $J = 9.2$ , 1 H, CH), 4.73 (s, 3 H, $\text{CH}_3$ ), – 13.90 (s, 1 H, $\mu\text{-H}$ ).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	206.1, 205.7, 205.5, 200.0, 199.7, 195.1, 194.8, 190.4, 189.6, 189.1 (10 COs), 185.7 (C), 147.8 (CH), 143.3 (CH), 142.7 (C), 140.9 (CH), 137.1 (C), 126.1 (CH), 119.7 (CH), 46.1 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.3.3. Síntesis de $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_4\text{-}\kappa^8\text{N}_2, \text{C}_4\text{-}8,8\text{'-bis(1,5-naftMe)}\}(\text{CO})_{18}]$ (**19a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(6\text{-O-1,5-naftMe)}\}(\text{CO})_{10}]$ (**19b**)

A una disolución de  $18\cdot\text{BF}_4$  (130 mg, 0.159 mmol) en THF, se le añadió cobaltoceno (30mg, 0.159 mmol). La disolución de color rojo se tornó a marrón oscuro instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se llevó a sequedad y se obtuvo un residuo marrón que se disolvió en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se soportó sobre ca. 3 g de gel de sílice. El sólido resultante se introdujo en una columna de gel de sílice (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) se eluyeron dos bandas de color amarillo, muy débiles, que no se recogieron. Seguidamente se eluyó una cuarta fracción de color naranja muy intenso correspondiente al compuesto hexanuclear **18a** (38 mg, 34%). Con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluyó una quinta fracción de color amarillo correspondiente al compuesto de partida neutro **17**. Por último, con más  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluyó una sexta fracción, también de color amarillo, correspondiente al compuesto **18b** (18 mg, 16%). Una cantidad apreciable de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **19a**

Análisis elemental:  $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Ru}_6$  (1400.96)

Calculado:

C 30.86 H 1.30 N 4.00

Encontrado:

C 30.92 H 1.39 N 3.91

FAB-MS:  $m/z = 1402 [M^+]$ 

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2097 (md),  
2081 (f), 2044 (f), 2011 (mf), 1998 (m, h), 1980 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.10 (d,  $J = 6.9$ , 1 H, CH), 6.69 (d,  $J = 8.3$ , 1 H, CH),  
6.21 (d,  $J = 8.3$ , 1 H, CH), 4.86 (d,  $J = 6.9$ , 1 H, CH),  
3.79 (s, 1 H, CH), 2.96 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ),  $-13.37$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados):

169.3 (C), 141.2 (C), 136.2 (C), 135.4 (CH), 128.9  
(CH), 119.0 (CH), 118.0 (CH), 55.1 (CHR), 46.1  
( $\text{NCH}_3$ ).

**Datos de 19b**Análisis elemental:  $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3$  (743.48)

Calculado: C 30.69 H 1.08 N 3.77

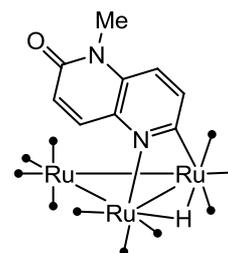
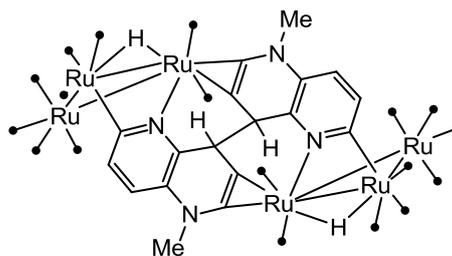
Encontrado: C 30.78 H 1.14 N 3.71

FAB-MS:  $m/z = 744 [M^+]$ IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2100 (d), 2060 (f), 2051 (mf), 2015 (m, a), 1997 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.05 (d,  $J = 9.9$ , 1 H, CH), 7.55 (d,  $J = 8.7$ , 1 H, CH),  
7.39 (d,  $J = 8.7$ , 1 H, CH), 7.02 (d,  $J = 9.9$ , 1 H, CH),  
3.67 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ),  $-13.96$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

207.4, 204.5, 200.8, 200.6, 196.1, 196.0, 192.0, 190.6,  
190.1, 186.8 (10 COs), 174.9 (C), 159.8 ( $\text{CO}_{\text{An}}$ ), 138.5  
(CH), 137.5 (C), 136.5 (C), 135.2 (CH), 125.9 (CH),  
120.0 (CH), 29.3 ( $\text{NCH}_3$ ).



#### 4.3.4. CLUSTERS DERIVADOS DE C-ALQUIL-PIRAZINAS

##### 4.3.4.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Mepiraz})\}(\text{CO})_{10}]$ (**20**) y de su isómero $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Mepiraz})\}(\text{CO})_{10}]$

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (500 mg, 0.782 mmol) y metilpirazina (80  $\mu\text{L}$ , 0.860 mmol) en 50 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 3 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  sin reaccionar. Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) y aumentado la polaridad progresivamente hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:3) se eluyó una banda naranja muy intensa correspondiente al compuesto **20** (300 mg, 57%). Por último, con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluyó una banda débil de color naranja correspondiente al compuesto isómero  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(5\text{-Mepiraz})\}(\text{CO})_{10}]$  (50 mg, 9%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

##### Datos de **20**

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (677.43)

Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

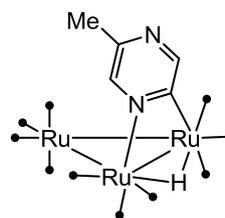
Encontrado: C 26.66 H 0.94 N 4.10

FAB-MS:  $m/z = 679$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2101 (d), 2064 (f), 2052 (mf), 2023 (m, h), 2014 (m, a), 1998 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.36 (s, a, 1 H, CH), 7.98 (s, a, 1 H, CH), 2.41 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.47 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

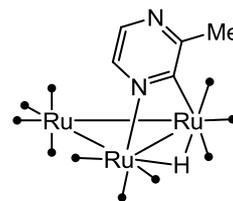
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.6, 205.6, 201.0, 200.4, 195.5, 195.0, 191.9, 190.8, 189.5, 185.9 (10 COs), 170.2 (C), 155.9 (CH), 150.1 (C), 148.5 (CH), 20.3 ( $\text{CH}_3$ ).



**Datos de  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Mepiraz})\}(\text{CO})_{10}]$** Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (677.43)

Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

Encontrado: C 26.64 H 0.96 N 4.08

FAB-MS:  $m/z = 679$  [ $\text{M}^+$ ]IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2101 (d), 2063 (f), 2051 (mf), 2023 (f, h), 2015 (m, a), 1999 (m, h), 1983 (d, h). $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.92 (d,  $J = 3.2$ , 1 H, CH), 7.89 (d,  $J = 3.2$ , 1 H, CH), 2.73 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.30$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.4, 205.4, 201.0, 200.3, 195.8, 194.9, 191.6, 190.6, 190.2, 186.0 (10 COs), 177.8 (C), 162.8 (C), 146.1 (CH), 139.6 (CH), 25.8 ( $\text{CH}_3$ ).**4.3.4.2. Síntesis de  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Me}_2\text{piraz})\}(\text{CO})_{10}]$  (**21**) y de su isómero  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Me}_2\text{piraz})\}_2(\text{CO})_8]$** 

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (500 mg, 0.782 mmol) y 2,3-dimetilpirazina (91  $\mu\text{L}$ , 0.860 mmol) en 50 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 7 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a granate oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano y aumentado la polaridad progresivamente hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1), se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluyó una segunda fracción de color amarillo, correspondiente al clúster **21** (300 mg, 55%). Con acetona se eluyó una última fracción de color rojo correspondiente al compuesto disustituido  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Me}_2\text{piraz})\}_2(\text{CO})_8]$  (80 mg, 14%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

**Datos de **21****Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (691.45)

Calculado: C 27.79 H 1.17 N 4.05

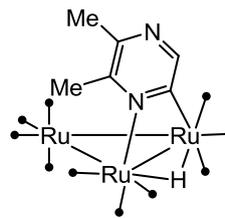
Encontrado: C 27.86 H 1.22 N 3.97

FAB-MS:  $m/z = 693 [M^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2100 (d), 2061 (f), 2051 (mf),  
2014 (m, a), 1997 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.10 (s, 1 H, CH), 2.56 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  
-14.18 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.5, 205.1, 200.9, 200.6, 195.6, 195.5, 192.0, 190.6,  
189.9, 186.7 (10 COs), 169.3 (C), 152.9 (CH), 152.5  
(C), 149.3 (C), 22.0 ( $\text{CH}_3$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ).



#### Datos de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Me}_2\text{piraz})\}_2(\text{CO})_8]$

Análisis elemental:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_3$  (743.57)

Calculado: C 32.31 H 2.17 N 7.53

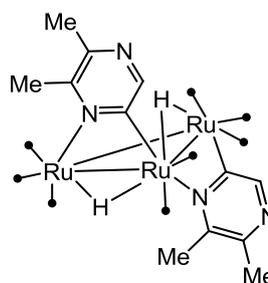
Encontrado: C 32.37 H 2.21 N 7.48

FAB-MS:  $m/z = 717 [(M - \text{CO})^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2081 (d), 2048 (mf), 2005  
(m), 1984 (m, a).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.15 (s, 1 H, CH), 8.03 (s, 1 H, CH), 2.63 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  
2.53 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.49 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 (s, 3 H,  
 $\text{CH}_3$ ), -12.40 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ), -13.09 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 202.7, 200.4, 197.2 (2 COs), 193.8, 193.0, 190.2, 186.6  
(8 COs), 168.7 (C), 166.3 (C), 154.0 (CH), 153.3 (C),  
153.0 (CH), 152.3 (C), 148.8 (C), 147.8 (C), 22.8 ( $\text{CH}_3$ ),  
22.3 ( $\text{CH}_3$ ), 22.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.0 ( $\text{CH}_3$ ).



#### 4.3.4.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3,6\text{-Me}_2\text{piraz})\}(\text{CO})_{10}]$ (22)

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (500 mg, 0.782 mmol) y 2,5-dimetilpirazina  
(94  $\mu\text{L}$ , 0.860 mmol) en 40 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del

disolvente durante ca. 5 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 2 mL de THF y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], seguida de una banda mayoritaria de color amarillo correspondiente al compuesto **22**, aceite naranja oscuro (280 mg, 52%).

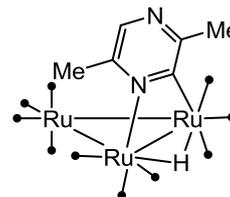
#### Datos de **22**

Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub> (691.45)

Calculado: C 27.79 H 1.17 N 4.05

Encontrado: C 27.83 H 1.24 N 3.99

FAB-MS:  $m/z = 693 [M^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2100 (d), 2060 (f), 2050 (mf), 2023 (d, h), 2014 (m, a), 1996 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.91 (s, 1 H, CH), 2.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -13.99 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 207.4, 205.0, 201.0, 200.4, 195.9, 195.2, 191.6, 190.7, 190.4, 186.9 (10 COs), 176.3 (C), 158.5 (C), 150.0 (C), 140.4 (CH), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.4.4. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ ){ $\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,5-Me}_2\text{piraz)}$ }(CO)<sub>10</sub>] (**23**)

Una disolución de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (500 mg, 0.782 mmol) y 2,6-dimetilpirazina (93 mg, 0.860 mmol) en 50 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 2 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se eluyó una segunda fracción, muy intensa, de color naranja correspondiente al clúster **23** (390 mg, 72%). Una

pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

### Datos de 23

Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub> (691.45)

Calculado: C 27.79 H 1.17 N 4.05

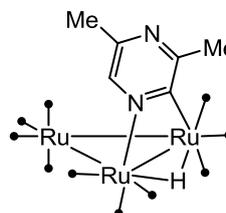
Encontrado: C 27.84 H 1.23 N 3.98

FAB-MS:  $m/z = 693 [M^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2100 (d), 2062 (f), 2049 (mf), 2012 (m, a), 1998 (m, h), 1977(md, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.82 (s, 1 H, CH), 2.69 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.33 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 208.0, 205.7, 201.6, 200.8, 196.3, 195.5, 192.2, 191.2, 190.7, 186.5 (10 COs), 171.2 (C), 161.8 (C), 149.1 (C), 145.8 (CH), 26.0 (CH<sub>3</sub>), 20.5 (CH<sub>3</sub>).



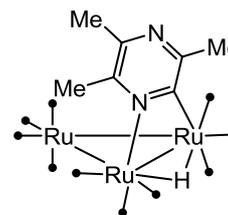
#### 4.3.4.5. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ ){ $\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3,5,6-Me}_3\text{piraz)}$ }(CO)<sub>10</sub>] (24)

Una disolución de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (500 mg, 0.782 mmol) y 2,3,5-trimetilpirazina (107  $\mu\text{L}$ , 0.860 mmol) en 50 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 6 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 4 mL de THF y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], seguida de una banda muy débil de color naranja correspondiente a un compuesto sin caracterizar. A continuación se observó una banda muy intensa de color amarillo correspondiente al compuesto **24**. Se extrajo esta fracción. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite de color amarillo (280 mg, 51%).

**Datos de 24**Análisis elemental: C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub> (705.48)

Calculado: C 28.94 H 1.43 N 3.97

Encontrado: C 29.00 H 1.49 N 3.90

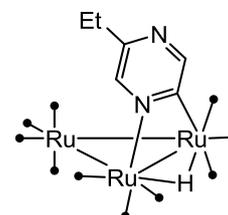
FAB-MS:  $m/z = 707 [M^+]$ IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2099 (d), 2059 (f), 2049 (mf), 2014 (m, a), 1996 (d, h).<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2.66 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -13.99 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 207.4, 204.7, 201.0, 200.5, 196.0, 195.4, 191.9, 190.8, 190.5, 187.0 (10 COs), 170.1 (C), 157.3 (C), 148.3 (C), 147.8 (C), 25.8 (CH<sub>3</sub>), 22.1 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>).**4.3.4.6. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ ){ $\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-Etpiraz)}$ }(CO)<sub>10</sub>] (25)**

Una disolución de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (500 mg, 0.782 mmol) y etilpirazina (94  $\mu\text{L}$ , 0.860 mmol) en 50 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 4 h 30 min. La disolución inicial, color naranja, se tornó a naranja oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) y aumentado la polaridad progresivamente hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) se eluyó una segunda fracción de color naranja, muy intensa, correspondiente al clúster **25** (400 mg, 74%). No se consiguió aislar ningún compuesto puro utilizando como eluyente mezclas más polares. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

**Datos de 25**Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub> (691.45)

Calculado: C 27.79 H 1.17 N 4.05

Encontrado: C 27.84 H 1.21 N 3.98

FAB-MS:  $m/z = 693 [M^+]$ 

IR, $\nu(\text{CO})$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):	2101 (d), 2063 (f), 2052 (mf), 2023 (m, h), 2014 (m, a), 1998 (d, h), 1982 (md, h).
$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	8.38 (s, 1 H, CH), 7.96 (s, 1 H, CH), 2.69 (c, $J = 7.5$ , 2 H, $\text{CH}_2$ ), 1.27 (t, $J = 7.5$ , 3 H, $\text{CH}_3$ ), $-14.45$ (s, 1 H, $\mu$ - H).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	207.6, 205.4, 201.0, 200.4, 195.6, 195.1, 191.9, 190.8, 189.5, 185.9 (10 COs), 170.5 (C), 156.0 (CH), 155.3 (C), 147.8 (CH), 27.6 ( $\text{CH}_2$ ), 13.3 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.4.7. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Et}_2\text{piraz})\}(\text{CO})_{10}]$ (**26**) y de su isómero $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Et}_2\text{piraz})\}_2(\text{CO})_8]$

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (500 mg, 0.782 mmol) y 2,3-dietilpirazina (122  $\mu\text{L}$ , 0.860 mmol) en 50 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 7 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 12 cm). Con hexano y aumentado la polaridad progresivamente hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) y aumentando la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) se eluyó una banda amarilla, muy intensa, correspondiente al compuesto **26** (aceite naranja, 250 mg, 44%). Con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluyó una tercera fracción de color naranja correspondiente al compuesto disustituido  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5,6\text{-Et}_2\text{piraz})\}_2(\text{CO})_8]$  (40 mg, 6%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

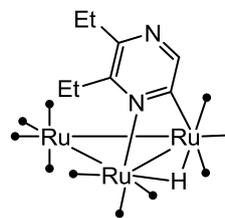
#### Datos de **26**

Análisis elemental:  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (719.51)

Calculado: C 30.05 H 1.68 N 3.89

Encontrado: C 30.09 H 1.74 N 3.86

FAB-MS:  $m/z = 721$  [ $\text{M}^+$ ]



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2100 (d), 2061 (f), 2051 (mf), 2022 (m, h), 2014 (m, a), 1996 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.19 (s, 1 H, CH), 3.09–2.89 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.78 (c,  $J = 7.5$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.14$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.9, 205.6, 201.3, 200.9, 196.1, 195.0, 192.5, 191.0, 190.5, 186.8 (10 COs), 169.5 (C), 156.6 (C), 154.3 (C), 154.1 (CH), 28.7 ( $\text{CH}_2$ ), 27.3 ( $\text{CH}_2$ ), 13.3 ( $\text{CH}_3$ ), 13.2 ( $\text{CH}_3$ ).

#### Datos de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5,6-Et}_2\text{piraz)}\}_2(\text{CO})_8]$

Análisis elemental:  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_3$  (797.66)

Calculado: C 36.14 H 2.78 N 7.02

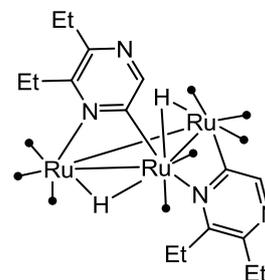
Encontrado: C 36.18 H 2.85 N 6.96

FAB-MS:  $m/z = 801$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2081 (d), 2048 (mf), 2041 (f), 2005 (m), 1983 (m, a).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.23 (s, 1 H, CH), 8.12 (s, 1 H, CH), 3.20–2.67 (m, 8 H, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.54–1.21 (m, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 12.25 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ),  $-12.96$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 202.9, 200.7, 197.6, 197.1, 194.2, 193.3, 190.7, 187.3 (8 COs), 168.8 (C), 166.0 (C), 157.5 (C), 155.9 (C), 155.3 (CH), 154.1 (CH), 154.0 (C), 152.5 (C), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 13.3 (2  $\text{CH}_3$ ), 12.7 ( $\text{CH}_3$ ).



#### 4.3.4.8. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-MepirazMe)}\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (20b-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

El compuesto se obtuvo por reacción de **20** (150 mg, 0.221 mmol) con triflato de metilo (125  $\mu\text{L}$ , 1.107 mmol) en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura

ambiente durante ca. 15 h. La disolución inicial de color naranja pasó a ser de color granate oscuro y precipitó un sólido naranja. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite granate que se lavó con éter dietílico (2 x 15 mL), quedando un sólido rojo correspondiente al compuesto **20b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (170 mg, 91%).

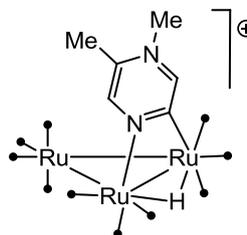
#### Datos de **20b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Análisis elemental: C<sub>17</sub>F<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>SRu<sub>3</sub> (841.53)

Calculado: C 24.26 H 1.08 N 3.33

Encontrado: C 24.33 H 1.14 N 3.26

FAB-MS:  $m/z = 694 [(M - CF_3SO_3)^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2107 (d), 2074 (f), 2062 (mf), 2039 (d), 2025 (d, h), 2014 (m, a), 1999 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sup>6</sup>): 9.59 (s, 1 H, CH), 9.04 (s, 1 H, CH), 4.44 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.83 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.46 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (acetona-d<sup>6</sup>, falta un CO escondido detrás de la acetona): 207.1, 200.6, 200.4, 194.3, 192.9, 191.2, 190.2, 188.4, 185.0 (9 COs), 183.3 (C), 155.7 (CH), 145.3 (CH), 144.3 (C), 45.4 (NCH<sub>3</sub>), 16.0 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.4.9. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu$ - $\kappa^2$ N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(5,6-Me<sub>2</sub>pirazMe)}(CO)<sub>10</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (**21b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

El compuesto se obtuvo por reacción de **21** (300 mg, 0.434 mmol) con triflato de metilo (245  $\mu$ l, 2.169 mmol) en 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante aproximadamente 14 h. La disolución inicial de color amarillo pasó a ser de color granate y precipitó un sólido naranja. Se llevó a sequedad y se obtuvo un aceite de color granate que se lavó en frío con éter dietílico (2 x 10 mL), quedando un sólido naranja que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **21b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (350 mg, 94%)

#### Datos de **21b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

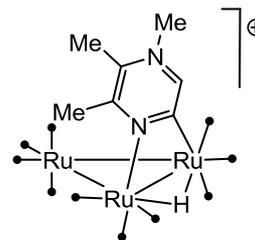
Análisis elemental: C<sub>18</sub>F<sub>3</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>SRu<sub>3</sub> (855.56)

Calculado: C 25.27 H 1.30 N 3.27

Encontrado: C 25.34 H 1.34 N 3.21

FAB-MS:  $m/z = 708 [(M - CF_3SO_3)^+]$

IR,  $\nu(CO)$  ( $CH_2Cl_2$ ): 2107 (d), 2073 (f), 2061 (mf),  
2036 (d), 2012 (m, a), 1993 (d,  
h)



$^1H$ -RMN (acetona- $d^6$ ): 8.82 (s, 1 H, CH), 4.46 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 3.06 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.89 (s, 3 H,  $CH_3$ ), -14.09 (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN (acetona- $d^6$ ):

207.2, 206.8, 200.9, 200.7, 194.7, 194.2, 191.5, 190.3,  
189.0, 186.1 (10 COs), 182.5 (C), 161.5 (CH), 144.4  
(C), 142.8 (C), 46.8 ( $NCH_3$ ), 23.7 ( $CH_3$ ), 16.6 ( $CH_3$ ).

#### 4.3.4.10. Síntesis de $[Ru_3(\mu-H)\{\mu-\kappa^2 N', C^2-(3,6-Me_2pirazMe)\}(CO)_{10}][CF_3SO_3]$ (**22b**- $CF_3SO_3$ )

El compuesto se obtuvo por reacción de **22** (250 mg, 0.362 mmol) con triflato de metilo (204  $\mu$ L, 1.808 mmol) en 30 mL de  $CH_2Cl_2$  a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 h 30 min. La disolución inicial de color naranja pasó a ser de color granate. Se llevó la disolución a seco y se obtuvo un aceite naranja que se rompió con éter dietílico (1 x 20 mL). Finalmente, se obtuvo un sólido naranja, que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **22b**- $CF_3SO_3$  (280 mg, 90%).

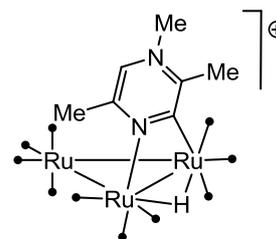
#### Datos de **22b**- $CF_3SO_3$

Análisis elemental:  $C_{18}F_3H_{11}N_2O_{13}SRu_3$  (855.56)

Calculado: C 25.27 H 1.30 N 3.27

Encontrado: C 25.30 H 1.34 N 3.22

FAB-MS:  $m/z = 708 [(M - CF_3SO_3)^+]$



IR,  $\nu(CO)$  ( $CH_2Cl_2$ ): 2108 (m), 2070 (f), 2061 (mf), 2037 (m), 2018 (m, a),  
2009 (m, h), 1995 (d, h).

$^1H$ -RMN (acetona- $d^6$ ): 8.70 (s, 1 H, CH), 4.42 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 3.22 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.86 (s, 3 H,  $CH_3$ ), -13.86 (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d^6$ ):

209.6, 207.0, 201.0, 200.8, 195.8, 194.5, 193.9, 191.1, 190.1, 190.0 (10 COs), 186.4 (C), 157.6 (C), 151.5 (C), 134.2 (CH), 48.1 (NCH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.4.11. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3,5\text{-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**23b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

El compuesto se obtuvo por reacción de **22** (350 mg, 0.506 mmol) con triflato de metilo (286  $\mu\text{L}$ , 2.531 mmol) en 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante aproximadamente 18 h. La disolución inicial de color amarillo pasó a ser de color granate oscuro y precipitó un sólido naranja. Se decantó la disolución y se lavó el sólido, primero con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 x 5 mL) y después con éter dietílico (2 x 10 mL). Finalmente se obtuvo un sólido naranja, que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **23b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (240 mg, 55%).

##### Datos de **23b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Análisis elemental: C<sub>18</sub>F<sub>3</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>SRu<sub>3</sub> (855.56)

Calculado: C 25.27 H 1.30 N 3.27

Encontrado: C 25.32 H 1.36 N 3.20

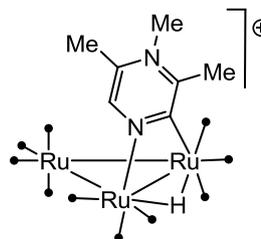
FAB-MS:  $m/z = 708$  [(M - CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]

IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2107 (d), 2072 (f), 2061 (mf), 2037 (d), 2018 (m, a), 1995 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d^6$ ): 9.41 (s, 1 H, CH), 4.39 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.86 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.28 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d^6$ ):

207.2, 207.0, 201.2, 200.7, 195.8, 193.0, 191.3, 190.5, 189.5, 186.7 (10 COs), 185.6 (C), 155.2 (C), 153.1 (CH), 144.3 (C), 42.5 (NCH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>3</sub>).



#### 4.3.4.12. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3,5,6\text{-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**24b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

El compuesto se obtuvo por reacción de **24** (260 mg, 0.369 mmol) con triflato de metilo (209  $\mu\text{L}$ , 1.842 mmol) en 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura

ambiente durante ca. 72 h. La disolución inicial de color amarillo pasó a ser de color granate y precipitó un sólido naranja. Se llevó a sequedad y se obtuvo un aceite de color granate que se lavó con éter dietílico (2 x 10 mL), quedando un sólido naranja que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **24b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (240 mg, 75%).

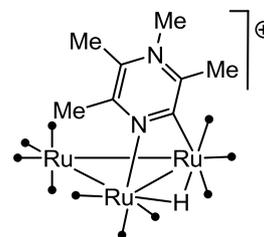
#### Datos de **24b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Análisis elemental: C<sub>19</sub>F<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>SRu<sub>3</sub> (869.58)

Calculado: C 26.24 H 1.51 N 3.22

Encontrado: C 26.31 H 1.56 N 3.16

FAB-MS:  $m/z = 722 [(M - CF_3SO_3)^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2106 (m), 2070 (f), 2060 (mf), 2035 (m), 2015 (f, a), 1990 (d, h)

<sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sup>6</sup>): 4.37 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.23 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -13.86 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (acetona-d<sup>6</sup>, un CO está oculto bajo la señal de la acetona):

206.8, 200.9, 200.7, 195.6, 193.9, 191.2, 190.1, 189.8, 186.3 (9 COs), 186.0 (C), 157.1 (C), 150.8 (C), 144.1 (C), 43.6 (NCH<sub>3</sub>), 24.6 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>3</sub>), 18.0 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.4.13. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ ){ $\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-EtpirazMe)}$ }(CO)<sub>10</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (**25b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

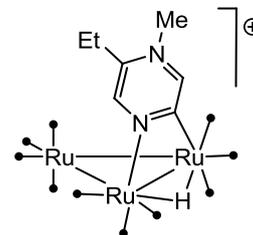
El compuesto se obtuvo por reacción de **25** (400 mg, 0.578 mmol) con triflato de metilo (330  $\mu\text{L}$ , 2.892 mmol) en 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante ca. 17 h. La disolución inicial de color naranja pasó a ser de color granate. Se llevó a sequedad y se obtuvo un aceite de color granate que se lavó con éter dietílico (2 x 15 mL), quedando un sólido rojo que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **25b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (450 mg, 91%)

#### Datos de **25b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Análisis elemental: C<sub>18</sub>F<sub>3</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>SRu<sub>3</sub> (855.56)

Calculado: C 25.27 H 1.30 N 3.27

Encontrado: C 25.31 H 1.36 N 3.23



FAB-MS:  $m/z = 708 [(M - CF_3SO_3)^+]$

IR,  $\nu(CO)$  ( $CH_2Cl_2$ ): 2108 (d), 2075(f), 2062 (mf), 2038 (d), 2015 (m, a), 1993 (md, h).

$^1H$ -RMN (acetona- $d^6$ ): 9.53 (s, 1 H, CH), 8.98 (s, 1 H, CH), 4.43 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 3.18 (c,  $J = 7.5$ , 2 H,  $CH_2$ ), 1.41 (t,  $J = 7.5$ , 3 H,  $CH_3$ ), -14.48 (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN (acetona- $d^6$ ):

207.2, 207.0, 200.8, 200.5, 194.2, 192.7, 191.2, 190.3, 188.3, 185.0 (10 COs), 183.3 (C), 154.6 (CH), 148.3 (C), 145.5 (CH), 45.1 ( $NCH_3$ ), 23.1 ( $CH_2$ ), 10.7 ( $CH_3$ ).

#### 4.3.4.14. Síntesis de $[Ru_3(\mu-H)\{\mu-\kappa^2 N^1, C^2-(5,6-Et_2pirazMe)\}(CO)_{10}][CF_3SO_3]$ (**26b**- $CF_3SO_3$ )

El compuesto se obtuvo por reacción de **26** (250 mg, 0.347 mmol) con triflato de metilo (200  $\mu$ L, 1.767 mmol) en 30 mL de  $CH_2Cl_2$  a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 h. La disolución inicial de color naranja pasó a ser de color rojo oscuro. Se llevó a sequedad y se obtuvo un aceite de color granate que se lavó con éter dietílico (2 x 15 mL), quedando un sólido rojo que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **26b**- $CF_3SO_3$  (240 mg, 78%).

##### Datos de **26b**- $CF_3SO_3$

Análisis elemental:  $C_{20}F_3H_{15}N_2O_{13}SRu_3$  (883.61)

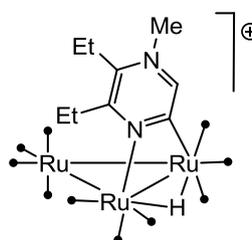
Calculado: C 27.19 H 1.71 N 3.17

Encontrado: C 27.25 H 1.74 N 3.13

FAB-MS:  $m/z = 736 [(M - CF_3SO_3)^+]$

IR,  $\nu(CO)$  ( $CH_2Cl_2$ ): 2107 (d), 2073 (f), 2061 (mf), 2037 (d), 2013 (m, a), 1992 (md, h).

$^1H$ -RMN (acetona- $d^6$ ): 8.84 (s, 1 H, CH), 4.48 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 3.51–3.23 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 1.44 (t,  $J = 7.4$ , 3 H,  $CH_3$ ), 1.37 (t,  $J = 7.2$ , 3 H,  $CH_3$ ), -14.06 (s, 1 H,  $\mu-H$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d^6$ ):

206.8, 206.3, 200.4 (2 COs), 194.2, 193.1, 191.2, 189.9, 188.7, 185.4 (10 COs), 183.7 (C), 164.3 (C), 147.5 (C), 143.7 (CH), 45.6 (NCH<sub>3</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>), 12.4 (CH<sub>3</sub>), 10.9 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.5. REACCIONES DE 20b<sup>+</sup>-26b<sup>+</sup> CON K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

##### 4.3.5.1. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(5-CH<sub>2</sub>-pirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (27)

Sobre una disolución de 20b-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (150 mg, 0.178 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (355 μL, dlón 0.5 M en tolueno, 0.178 mmol). Esta disolución inicial de color rojo, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min. Transcurrido este tiempo se llevó a temperatura ambiente y la disolución se tornó a color marrón oscuro. Se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo y. en el espectro se observó el producto desprotonado como compuesto mayoritario (~50%), con pequeñas impurezas de la cuales la impureza mayoritaria es 20 (17%). Figura 1). Este crudo se lavó con hexano (2 x 10 mL), pero no se consigue obtener 27 completamente puro.

#### Datos de 27

Análisis elemental: C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (663.44)

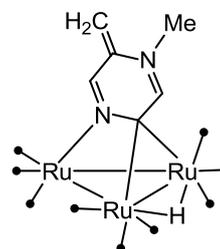
Calculado: C 27.16 H 1.22 N 4.22

IR, ν(CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2072 (d), 2041 (f), 2023 (mf), 1993 (m, a), 1980 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.52 (s, 1 H, CH), 6.49 (s, 1 H, CH), 4.53 (d, J = 3.2, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.45 (d, J = 3.2, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.08 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), -14.56 (s, 1 H, μ-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

199.3, 195.9 (COs), 166.6 (CH), 151.7 (CH), 137.0 (C), 101.7 (C), 96.2 (CH<sub>2</sub>), 40.8 (NCH<sub>3</sub>).



#### 4.3.5.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{-6-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**28**)

Sobre una disolución de **21**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (75 mg, 0.088 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (175 µL, dlón 0.5 M en tolueno, 0.088 mmol). Esta disolución inicial de color naranja, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 10 min. Transcurrido este tiempo se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo y se ve **28** prácticamente puro (~95%) y un poco de **21** (5%). El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de ALOX IV (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1), se eluyó una segunda fracción de color naranja, correspondiente al clúster **28** (50 mg, 84%). No se consiguió aislar ningún compuesto puro utilizando como eluyente mezclas más polares. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

##### Datos de **28**

Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (677.47)

Calculado: C 28.37 H 1.49 N 4.14

Encontrado: C 28.41 H 1.55 N 4.07

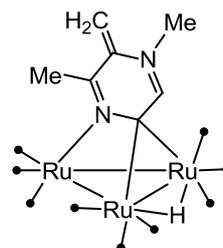
FAB-MS:  $m/z = 679$  [M<sup>+</sup>]

IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2069 (d), 2038 (mf), 2018 (m), 1989 (m, a), 1973 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6.54 (s, 1 H, CH), 4.77 (d,  $J = 4.0$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.53 (d,  $J = 4.0$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.15 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.70 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

205.4, 196.3 (COs), 166.7 (CH), 154.1 (C), 137.2 (C), 101.5 (C), 95.2 (CH<sub>2</sub>), 41.9 (NCH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>).



#### 4.3.5.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{-3,6\text{-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**29**)

Sobre una disolución de **24b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (85 mg, 0.098 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (195 µL, dlón 0.05 M en tolueno, 0.098 mmol). La disolución inicial de color rojo se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 10 min. Se filtró en frío y se llevó a sequedad. Se hizo <sup>1</sup>H-RMN al crudo y se observó **29** (~70%), impurificado con **24** (~20%). El residuo resultante se disolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de ALOX IV (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con más hexano y aumentado la polaridad progresivamente hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1), se eluyó una segunda fracción de color naranja, correspondiente al clúster **29** (35 mg, 52%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **29**

Análisis elemental: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (691.50)

Calculado: C 29.53 H 1.75 N 4.05

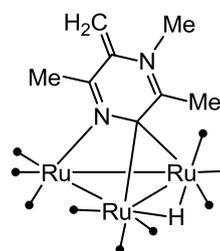
Encontrado: C 29.60 H 1.80 N 3.99

FAB-MS:  $m/z = 692$  [M<sup>+</sup>]

IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2069 (d), 2038 (mf), 2018 (m), 1989 (m, a), 1973 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 4.76 (d,  $J = 3.7$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.61 (d,  $J = 3.7$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.17 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.04 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 206.4, 196.0 (COs), 180.7 (C), 152.0 (C), 137.3 (C), 106.8 (C), 95.2 (CH<sub>2</sub>), 37.7 (NCH<sub>3</sub>), 24.6 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>).



#### 4.3.5.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-CH}_2\text{CH}_3\text{-pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**30**)

Sobre una disolución de **25b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.117 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (230 µL, dlón 0.05 M en tolueno, 0.117 mmol). La disolución pasa de color rojo a marrón oscuro

instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min. Transcurrido este tiempo se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción encontrándose los compuestos **30** (30%) y **25** (18%), junto a varias impurezas que no se pudieron identificar. El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica (2 x 12 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color rojo correspondiente a una mezcla de compuestos sin caracterizar. Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) se eluyó una segunda fracción de color naranja correspondiente también a una mezcla de compuestos. Continuando con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1), se eluyó una tercera fracción de color amarillo correspondiente al compuesto **30** impurificado con un poco de **25**. No se consiguió aislar ningún compuesto puro utilizando como eluyente mezclas más polares. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna. El compuesto **30** (20 mg, 25%) se lavó con hexano (2 x 4 mL), aunque no se consiguió eliminar **25** totalmente.

#### Datos de **30**

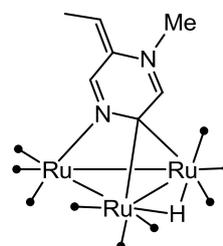
Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (677.47)

Calculado: C 28.37 H 1.49 N 4.14

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2070 (d), 2039 (mf), 2020 (f),  
1990 (m, a), 1975 (d, h), 1948 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.70 (s, 1 H, CH), 6.43 (s, 1 H, CH), 4.95 (c,  $J = 7.5$ , 1 H, CH), 3.02 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.83 (d,  $J = 7.5$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  
-14.53 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 205.0, 196.4 (COs), 167.8 (CH), 147.4 (CH), 130.8 (C),  
108.1 (RCH), 100.5 (C), 41.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 11.0 ( $\text{RCH}_3$ ).



#### 4.3.5.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-CH}_2\text{-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_{10}]$ (**31**)

Sobre una disolución de **23b**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (70 mg, 0.082 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80$  °C,  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (175  $\mu\text{L}$ , dlón 0.05 M en tolueno, 0.082 mmol). Esta disolución inicial de color naranja, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 10 min.

Transcurrido este tiempo se evaporó el disolvente y se extrajo el crudo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 x 20 mL). Se llevó a seco y se obtuvo un aceite naranja oscuro correspondiente al compuesto **31** (40 mg, 69%).

#### Datos de 31

Análisis elemental:  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (705.48)

Calculado: C 28.94 H 1.43 N 3.97

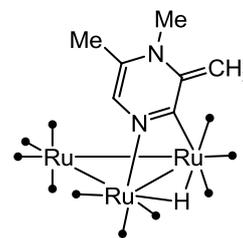
Encontrado: C 29.00 H 1.48 N 3.91

FAB-MS:  $m/z = 707 [\text{M}^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2098 (d), 2059(f), 2046 (mf), 2012 (m, a), 1993 (m, h), 1976 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.78 (s, 1 H, CH), 4.38 (d,  $J = 2.4$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.11 (d,  $J = 2.4$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.90 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.96 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.66 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 208.3, 205.6, 201.8, 201.4, 196.7, 195.7, 192.2, 191.4, 191.0, 186.8 (10 COs), 185.8 (C), 148.3 (C), 134.8 (C), 120.0 (CH), 89.1 ( $\text{CH}_2$ ), 34.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 16.8 ( $\text{CH}_3$ ).



#### 4.3.5.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-CH}_2\text{-5-MepirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ (**32a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-CH}_2\text{-3-MepirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ (**32b**)

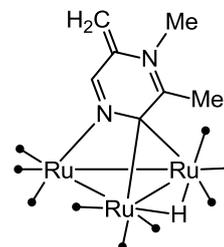
Una disolución de **31** (30 mg, 0.042 mmol) en 20 mL de THF se agitó a 50 °C durante 7 h 30 min. Tras este tiempo, la disolución inicial, de color rojo oscuro se tornó a naranja oscuro. Se llevó a temperatura ambiente y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción. En el espectro se observa el compuesto **32a** (90%) impurificado con algo de **32b** (5%) y de **31** (5%). No se consiguió purificar completamente **32a**.

#### Datos de 32a

Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (677.47)

Calculado: C 28.37 H 1.49 N 4.14

Encontrado: C 28.43 H 1.53 N 4.08



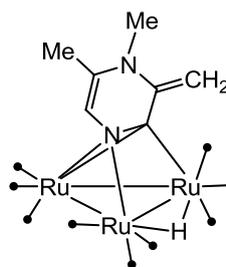
IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2070 (d), 2039 (mf), 2020 (m), 1990 (m, a), 1974 (d, h).  
 $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.46 (s, 1 H, CH), 4.50 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.10 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -13.90 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 206.2, 199.7 195.3 (COs), 181.9 (C), 151.2 (CH), 137.8 (C), 106.7 (C), 96.2 ( $\text{CH}_2$ ), 36.8 (NCH<sub>3</sub>), 23.9 (CH<sub>3</sub>).

**Datos de 32b**

Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (677.47)

Calculado: C 28.37 H 1.49 N 4.14

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.88 (s, 1 H, CH), 4.64 (d,  $J = 2.1$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (d,  $J = 2.1$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.87 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -17.14 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

**4.3.6. REACCIONES DE 20b<sup>+</sup>-26b<sup>+</sup> CON K-SELECTRIDE****4.3.6.1. Síntesis de  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-H-5-MepirazMe)}\}(\text{CO})_9]$  (33a) y  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-H-5-MepirazMe)}\}(\text{CO})_9]$  (33b)**

Sobre una disolución de **20b**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (100 mg, 0.119 mmol) en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se añadió lentamente, a  $-80$  °C, K-selectride (120  $\mu\text{L}$ , dlón 1.0 M en THF, 0.119 mmol). Esta disolución inicial de color rojo oscuro se tornó a color naranja intenso instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min y se llevó a temperatura ambiente. Se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de varios compuestos, siendo los compuestos mayoritarios **20** (~10%), **33b** (~25%) y **33a** (~25%). El residuo resultante se disolvió en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 13 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) se eluyó una fracción de color naranja muy débil que no se recogió. A continuación, continuando con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) y aumentando la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) se eluyó una segunda fracción de color amarillo, correspondiente al clúster **33b** (15 mg, 19%). Por último, con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(1:1) y aumentando la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) se eluyó una tercera fracción, también de color amarillo, correspondiente al clúster **33a** (20 mg, 25%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

### Datos de 33a

Análisis elemental: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (665.46)

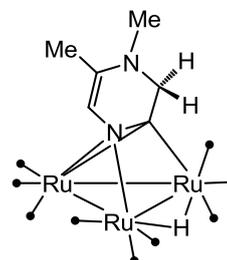
Calculado: C 27.07 H 1.51 N 4.21

Encontrado: C 27.14 H 1.55 N 4.18

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2087 (d), 2060 (f), 2030 (mf),  
2012 (f, a), 1994 (m, h), 1972 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5.71 (s, 1 H, CH), 3.93 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.76 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -17.84 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  
195.0 (COs), 186.5 (C), 139.4 (C), 122.8 (CH), 67.1 (CH<sub>2</sub>), 36.9 (NCH<sub>3</sub>), 15.6 (CH<sub>3</sub>).



### Datos de 33b

Análisis elemental: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (665.46)

Calculado: C 27.07 H 1.51 N 4.21

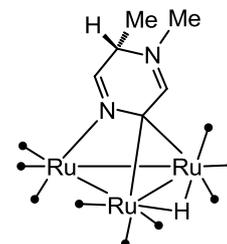
Encontrado: C 27.12 H 1.57 N 4.16

FAB-MS:  $m/z = 667$  [M<sup>+</sup>]

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2068 (d), 2036 (mf), 2017 (f), 1987 (m, a), 1972 (d, a).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6.82 (d,  $J = 2.8$ , 1 H, CH), 6.37 (s, 1 H, CH), 4.24 (cd,  $J = 6.8, 2.8$ , 1 H, CH), 3.02 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.41 (d,  $J = 6.8, 3$  H, CH<sub>3</sub>), -14.47 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  
205.3, 196.7 (COs), 170.5 (CH), 148.1 (CH), 95.4 (C),  
54.8 (CHR), 42.2 (NCH<sub>3</sub>), 16.8 (CH<sub>3</sub>R).



#### 4.3.6.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**34a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-5,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**34b**)

Sobre una disolución de **21b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.117 mmol) en 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadió lentamente, a -80 °C, K-selectride (117 µL, dlón 1.0 M en THF, 0.117 mmol). Esta disolución inicial de color granate, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó completamente transparente y de color naranja oscuro instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente durante 5 min. Transcurrido este tiempo se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de cuatro compuestos: **34b** (~55%), **28** (~25%), **21** (~10%) y **34a** (~10%). El residuo resultante se disolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:2), se eluyó una segunda fracción de color naranja, correspondiente al clúster **34b** (15 mg, 19%). Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) se eluyó una tercera fracción, de color amarillo, correspondiente al compuesto **21**. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

##### Datos de **34b**

Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (679.48)

Calculado: C 28.28 H 1.78 N 4.12

Encontrado: C 28.34 H 1.83 N 4.06

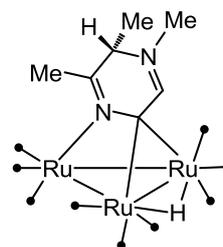
FAB-MS:  $m/z = 681$  [M<sup>+</sup>]

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2067 (d), 2035 (mf), 2015 (f), 1985 (m, a), 1970 (d, a).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6.38 (s, 1 H, CH), 4.14 (c,  $J = 6.6$ , 1 H, CH), 3.02 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (d,  $J = 6.6$ , 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.60 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

205.5, 196.6 (COs), 169.1 (CH), 151.6 (C), 96.7 (C), 57.2 (CHR), 41.9 (NCH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>R).



#### 4.3.6.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-3,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**35**)

Sobre una disolución de **22b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (80 mg, 0.094 mmol) en 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadió lentamente, a -80 °C, K-selectride (94 µL, dlón 1.0 M en THF, 0.094 mmol). Esta disolución inicial de color granate se tornó a color naranja instantáneamente. Se agitó 10 min a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a seco. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de tres compuestos, siendo el compuesto **35**, el mayoritario (~80%). Los otros dos compuestos que se observan en los crudos de las reacciones con MeLi, PhLi, y amiduro y parecen ser productos formados por la desprotonación de **22b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. El residuo resultante se disolvió en 1 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], seguida de una banda mayoritaria de color amarillo correspondiente al compuesto **35**, aceite amarillo (25 mg, 39%).

##### Datos de **35**

Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (679.48)

Calculado: C 28.28 H 1.78 N 4.12

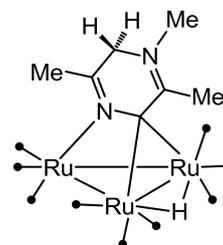
Encontrado: C 28.34 H 1.83 N 4.09

FAB-MS:  $m/z = 681$  [M<sup>+</sup>]

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2065 (d), 2033 (mf), 2012 (f), 1984 (m, a), 1963 (d, a).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 4.14 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.08 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 206.8, 199.7, 196.7 (COs), 182.6 (C), 148.9 (C), 102.4 (C), 53.3 (CH<sub>2</sub>), 41.2 (NCH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub>), 21.9 (CH<sub>3</sub>).



#### 4.3.6.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-3,5-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**36**)

Sobre una disolución de **23b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (80 mg, 0.094mmol) en 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadió lentamente, a -80 °C, K-selectride (94 µL, dlón 1.0 M en THF, 0.094 mmol). Esta disolución inicial de color granate, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó

completamente transparente y de color naranja tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN al crudo. En el espectro se observa el compuesto **36** como producto mayoritario (~65%), **23** (~10%), **31** (~10%) y **32a** (~10%). El residuo resultante se disolvió en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 12 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1), se eluyó una segunda fracción de color naranja, correspondiente a **36** (15 mg, 23%). No se consiguió aislar ningún compuesto puro utilizando como eluyente mezclas más polares. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **36**

Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (679.48)

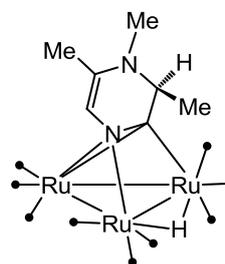
Calculado: C 28.28 H 1.78 N 4.12

Encontrado: C 28.32 H 1.84 N 4.08

IR,  $\nu$  (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2086 (d), 2059 (f), 2028 (mf),  
2010 (m), 1989 (d, h), 1962 (md, a).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.74 (d,  $J = 0.8$ , 1 H, CH), 3.76 (c,  $J = 6.8$ , 1 H, CH),  
2.87 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.63 (d,  $J = 0.8$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.16 (d,  
 $J = 6.8$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -17.68 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  
195.3 (COs), 188.6 (C), 137.0 (C), 122.5 (CH), 70.2  
(CHR), 35.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 16.0 ( $\text{CH}_3$ ), 10.4 ( $\text{CH}_3\text{R}$ ).



#### 4.3.6.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-3,5,6\text{-Me}_3\text{pirazMe})\}\text{CO}_9]$ (**37a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-3,5,6\text{-Me}_3\text{pirazMe})\}\text{CO}_9]$ (**37b**)

Sobre una disolución de **24b**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (80 mg, 0.092 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se añadió lentamente, a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , K-selectride (92  $\mu\text{L}$ , dlón 1.0 M en THF, 0.092 mmol). Esta disolución inicial de color rojo se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente durante 5 min. Transcurrido este tiempo se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo  $^1\text{H}$ -RMN al crudo y se observó mezcla de cuatro productos: **37b** (~65%), **37a** (~10%), **24**

(~10%) y **29** (~10%). El residuo resultante se disolvió en 1 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], seguida de una banda, también de color amarillo, **24**. A continuación, se observó una tercera banda de color naranja correspondiente al compuesto **37b** (aceite naranja, 15 mg, 24%).

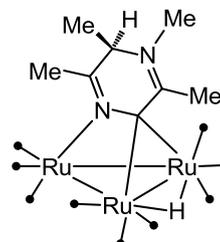
#### Datos de **36**

Análisis elemental: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (693.51)

Calculado: C 29.44 H 2.03 N 4.04

Encontrado: C 29.47 H 2.08 N 4.00

FAB-MS:  $m/z = 695 [M^+]$



IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2065 (d), 2033 (mf), 2013 (f), 1984 (m, a), 1966 (d, a).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 4.15 (c,  $J = 6.7$ , 1 H, CH), 3.03 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (d,  $J = 6.7$ , 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.07 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

206.5, 196.6 (COs), 182.2 (C), 150.9 (C), 102.3 (C), 58.8 (CHR), 39.8 (NCH<sub>3</sub>), 22.9 (CH<sub>3</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub>R).

#### 4.3.6.6. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_3$ - $\kappa^2$ N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(3-H-5-EtpirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**38a**) y [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_3$ - $\kappa^2$ N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(5-H-5-EtpirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**38b**)

Sobre una disolución de **25b**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.117 mmol) en 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadió lentamente, a -80 °C, K-selectride (117  $\mu$ L, dlón 1.0 M en THF, 0.117 mmol). Esta disolución inicial, de color granate, se tornó a color naranja rojizo instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente durante 5 min. Transcurrido este tiempo se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN del crudo de reacción. En el espectro se distinguen señales de hidruro correspondientes a 11 compuestos, de los que se pudieron identificar **38a** (~35%), **38b** (~25%), **30** (~15%) y **25** (~6%). El resto son

compuestos minoritarios ( $\leq 5\%$ ). El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 13 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1), se eluyó una segunda fracción de color naranja, correspondiente a **38a** (20 mg, 25%). Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:2) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:2) se eluyó una tercera fracción, también de color naranja, correspondiente a **38b** (20 mg, 25%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

### Datos 38a

Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (679.48)

Calculado: C 28.28 H 1.78 N 4.12

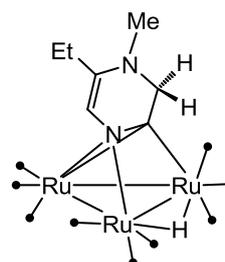
Encontrado: C 28.32 H 1.84 N 4.09

FAB-MS:  $m/z = 681$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu$  (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2087 (d), 2060 (f), 2029 (mf), 2012 (m), 1994 (m, a), 1968 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.72 (s, 1 H, CH), 3.89 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.79 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.01 (c,  $J = 7.5$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.00 (t,  $J = 7.5$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-17.82$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 195.0 (COs), 186.5 (C), 144.4 (C), 122.3 (CH), 67.1 ( $\text{CH}_2$ ), 36.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 12.1 ( $\text{CH}_3$ ).



### Datos de 38b

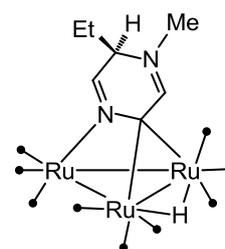
Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (679.48)

Calculado: C 28.28 H 1.78 N 4.12

Encontrado: C 28.32 H 1.83 N 4.08

FAB-MS:  $m/z = 681$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu$ (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2069 (d), 2036 (mf), 2017 (f), 1987 (m, a), 1972 (d, h).



$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 6.82 (s, 1 H, CH), 6.41 (s, 1 H, CH), 4.23 (m, 1 H, RCH), 2.97 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.95 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (t,  $J = 7.5$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.51$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 205.6, 197.1, 195.0 (COs), 171.0 (CH), 148.3 (CH), 96.7 (C), 60.3 (CHR), 42.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 8.2 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.6.7. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-H-5,6\text{-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**39a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-H-5,6\text{-Et}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**39b**)

Sobre una disolución de **26b**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (100 mg, 0.113 mmol) en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se añadió lentamente, a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , K-selectride (113  $\mu\text{L}$ , dlón 1.0 M en THF, 0.113 mmol). Esta disolución inicial de color granate se tornó a color naranja oscuro instantáneamente. Se agitó a temperatura ambiente durante 5 min. Transcurrido este tiempo se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción. En la zona de los hidruros se pueden identificar **39a** (~60%), **39b** (~30%) y **26** (~5%). El residuo resultante se disolvió en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1), se eluyó una segunda fracción de color amarillo, muy débil, que no se recogió. Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:2), se eluyó una banda de color naranja correspondiente al compuesto **39b** (aceite marrón-verdoso, 20 mg, 25%). Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:3), se eluyó una tercera fracción de color naranja oscuro-rojo correspondiente al compuesto **39a** (aceite granate, 40 mg, 50%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **39a**

Análisis elemental:  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (707.54)

Calculado: C 30.56 H 2.28 N 3.96

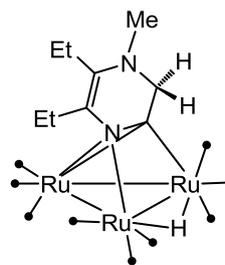
Encontrado: C 30.64 H 2.35 N 3.90

FAB-MS:  $m/z = 709 [M^+]$

IR,  $\nu$  (CO) ( $CH_2Cl_2$ ): 2085 (d), 2058 (f), 2029 (mf), 2012 (f), 1992 (d, a), 1969 (md, h).

$^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 3.55 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 2.90 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 2.41 (c,  $J = 7.1$ , 2 H,  $CH_2$ ), 2.24 (c,  $J = 7.5$ , 2 H,  $CH_2$ ), 1.15 (t,  $J = 7.1$ , 3 H,  $CH_3$ ), 1.06 (t,  $J = 7.5$ , 3 H,  $CH_3$ ),  $-16.68$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 195.7 (COs), 183.5 (C), 176.5 (C), 158.3 (C), 69.3 ( $CH_2$ ), 37.5 ( $NCH_3$ ), 30.1 ( $CH_2$ ), 26.2 ( $CH_2$ ), 14.7 ( $CH_3$ ), 12.5 ( $CH_3$ ).



#### Datos de 39b

Análisis elemental:  $C_{18}H_{16}N_2O_9Ru_3$  (707.54)

Calculado: C 30.56 H 2.28 N 3.96

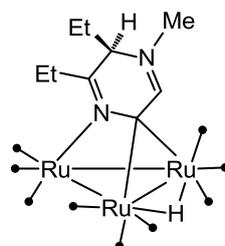
Encontrado: C 30.62 H 2.33 N 3.92

FAB-MS:  $m/z = 709 [M^+]$

IR,  $\nu$  (CO) ( $CH_2Cl_2$ ): 2067 (d), 2035 (mf), 2015 (f), 1986 (m, a), 1972 (d, a).

$^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 6.42 (s, 1 H,  $CH$ ), 4.31 (t,  $J = 3.8$ , 1 H,  $RCH$ ), 3.01 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 2.36 (c,  $J = 7.6$ , 2 H,  $CH_2$ ), 1.95–1.77 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.15 (t,  $J = 7.8$ , 3 H,  $CH_3$ ), 1.00 (t,  $J = 7.6$ , 3 H,  $CH_3$ ),  $-14.64$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 205.8, 197.9 (COs), 168.2 (CH), 155.4 (C), 98.8 (C), 60.2 (CHR), 42.4 ( $NCH_3$ ), 29.0 ( $CH_2$ ), 24.2 ( $CH_2$ ), 9.2 ( $CH_3$ ), 8.6 ( $CH_3R$ ).



#### 4.3.7. REACCIONES DE 20b<sup>+</sup>-26b<sup>+</sup> CON MeLi

##### 4.3.7.1. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(3-Me-5-MepirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**40**, es **36**)

Sobre una disolución **20b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (105 mg, 0.125 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, MeLi (78 μL, dlón 1.6 M en éter, 0.125 mmol). Esta disolución inicial de color naranja intenso, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color granate instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 10 min. Transcurrido este tiempo se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de varios compuestos, siendo **27** (~40%) y **40** (**36**) (~20%) los mayoritarios. El resto (~15%, ~5% y ~5%) no se pudieron identificar pero también se forman en la reacción de desprotonación **20b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> con el amiduro. El residuo se disolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 12 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) se eluyó una fracción de color naranja correspondiente al clúster **40** (**36**) (15 mg, 18%). No se consiguió aislar ningún compuesto puro utilizando como eluyente mezclas más polares. Una cantidad importante de residuo marrón-rojizo quedó en la parte superior de la columna (**27**).

##### 4.3.7.2. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(3-Me-5,6-Me<sub>2</sub>pirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**41a**) y [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(5-Me-5,6-Me<sub>2</sub>pirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**41b**)

Sobre una disolución de **21b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.117 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, MeLi (73 μL, dlón 1.6 M en éter, 0.117 mmol). Esta disolución inicial de color naranja, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura 5 min. Se llevó a temperatura ambiente obteniéndose una disolución de color marrón oscuro totalmente transparente. Se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de **28** (~75%), **41a** (~10%) y **41b** (~15%). El residuo resultante se disolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera

fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1), se eluyó una segunda fracción de color marrón, muy débil, correspondiente al clúster **41a** (5 mg, 6%). A esta segunda fracción le siguió una tercera, de color amarillo, correspondiente al compuesto **41b** (10 mg, 12%). Por último, utilizando como eluyente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se extrajo una fracción amarilla, correspondiente al compuesto neutro de partida **21**. Una cantidad importante de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna. Parte de este residuo corresponde al compuesto **28**.

#### Datos de 41a

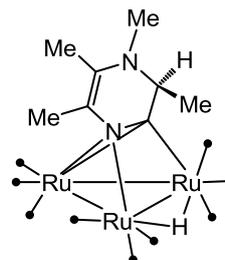
Análisis elemental:  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (693.51)

Calculado: C 29.44 H 2.03 N 4.04

Encontrado: C 29.51 H 2.08 N 3.98

IR,  $\nu$  (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2083 (d), 2057 (f), 2027 (mf),  
2010 (f), 1990 (m, a), 1968 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 3.51 (c,  $J = 6.8$ , 1 H, CH), 2.96 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.94 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.03 (d,  $J = 6.8$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-16.89$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



#### Datos de 41b

Análisis elemental:  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (693.51)

Calculado: C 29.44 H 2.03 N 4.04

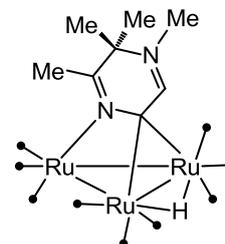
Encontrado: C 29.48 H 2.10 N 3.97

FAB-MS:  $m/z = 695$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu$  (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2067 (d), 2034 (mf), 2015 (f), 1985 (m, a), 1971 (d, a).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 6.30 (s, 1 H, CH), 3.03 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.03 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ),  $-14.68$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados, no se ve el carbono metalado):  
205.8, 198.4 (COs), 170.6 (CH), 156.0 (C), 61.7 (C),  
39.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 23.5 (2  $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ).



#### 4.3.7.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-3,5-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**42**)

Sobre una disolución de **23b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (80 mg, 0.094mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, MeLi (60μL, dlón 1.6 M en éter, 0.094mmol). Esta disolución inicial de color naranja intenso, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min. Transcurrido este tiempo se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo <sup>1</sup>H-RMN al crudo y se observó mezcla de **42** (~40%), **31** (~45%), **32a** (~5%) y **23** (~10%). El crudo se disolvió en 2 mL de una mezcla de THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 y se introdujo en una columna de ALOX IV. Se eluyó utilizando hexano como eluyente **42** (5 mg, 8%). El resto de compuestos se quedaron retenidos en la columna.

##### Datos de **42**

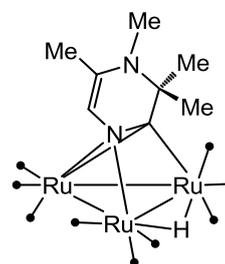
Análisis elemental: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (693.51)

Calculado: C 29.44 H 2.03 N 4.04

Encontrado: C 29.48 H 2.09 N 3.97

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2085(d), 2057 (f), 2027 (mf),  
2008 (m), 1993 (d, h), 1963 (md, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5.89 (s, 1 H, CH), 2.87 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), -17.09 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



#### 4.3.7.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Me-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**43a**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Me-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**43b**)

Sobre una disolución de **24b**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (80 mg, 0.092 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, MeLi (58 μL, dlón 1.6 M en THF, 0.092 mmol). Esta disolución inicial de color naranja intenso, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min. Se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo <sup>1</sup>H-RMN al crudo y se observó mezcla de varios productos de los que se pudieron identificar: **29** (~45%), **24** (~10%), **43a** (~10%), **43b** (~20%). El crudo se disolvió

en 1.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). No se consiguió eluir ningún compuesto puro, exceptuando [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] y **24**.

#### 4.3.7.5. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(3-Me-5-EtpirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**44**)

Sobre una disolución de **25**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.117 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente a -80 °C, MeLi (73 μL, dlón 1.6 M en THF, 0.117 mmol). Esta disolución inicial de color rojo se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 10 min. Se llevó a temperatura ambiente. La disolución final, de color marrón oscuro, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo de reacción. En la zona de los hidruros se distinguen aproximadamente 10 señales. Se pueden identificar los compuestos **44** (~30%), **30** (~40%) y **25** (~10%). El resto son compuestos minoritarios (≤ 4%). El residuo se disolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1), se eluyó una segunda fracción de color rosa correspondiente al clúster **44** (25 mg, 31%). Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:3), se eluyó una tercera fracción de color amarillo correspondiente al clúster **25**. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **44**

Análisis elemental: C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (693.51)

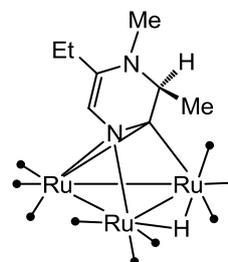
Calculado: C 29.44 H 2.03 N 4.04

Encontrado: C 29.48 H 2.08 N 3.97

FAB-MS: *m/z* = 694 [M<sup>+</sup>]

IR, ν (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2086 (d), 2059 (f), 2028 (mf), 2010 (m), 1994 (d, a), 1964 (md, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5.75 (s, 1 H, CH), 3.75 (c, *J* = 6.8, 1 H, RCH), 2.90 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.10–1.87 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.15 (d, *J* = 6.8, 3



H,  $RCH_3$ ), 1.01 (t,  $J = 7.5$ , 3 H,  $CH_3$ ),  $-17.65$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ):

195.2 (COs), 186.2 (C), 141.6 (C), 122.1 (CH), 70.3 (RCH), 35.0 (NCH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 12.0 (CH<sub>3</sub>), 10.3 (RCH<sub>3</sub>).

#### 4.3.7.6. Síntesis de $[Ru_3(\mu-H)\{\mu_3-\kappa^2 N^1, C^2-(3-Me-5,6-Et_2pirazMe)\}(CO)_9]$ (**45**)

Sobre una disolución de **26**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.113 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80$  °C, MeLi (70  $\mu$ L, dlón 1.6 M en THF, 0.113 mmol). Esta disolución inicial de color granate se tornó a color naranja oscuro instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min. Se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1H$ -RMN del crudo de reacción. En la zona de los hidruros se distinguen aproximadamente 10 señales, entre las que se identifican **45** (~40%) y **26** (~10%). Los otros compuestos son minoritarios ( $\leq 5\%$ ) exceptuando dos (~15% y ~10%) que también se forman en la reacción de **26**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> con K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[Ru_3(CO)_{12}]$ . Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1), se eluyó una segunda fracción de color amarillo, correspondiente a **45** (10 mg, 13%). Con más hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1), se eluyó una tercera fracción, muy débil, correspondiente a una mezcla de compuestos sin determinar. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), se extrajo una cuarta fracción de color amarillo correspondiente a **26**. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

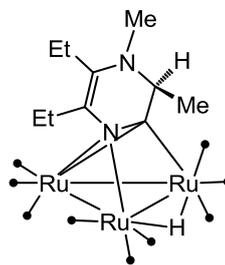
#### Datos de **45**

Análisis elemental: C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (721.56)

Calculado: C 31.63 H 2.51 N 3.88

Encontrado: C 31.70 H 2.55 N 3.80

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2083 (d), 2057 (f), 2027 (mf),



2019 (f), 1990 (m, a), 1969 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 3.43 (c,  $J = 6.8$ , 1 H, CH), 3.00 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.45 (cd,  $J = 7.2$ , 2.0, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.31–2.19 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.11 (t,  $J = 7.2$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (t,  $J = 7.6$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.01 (d,  $J = 6.8$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-16.48$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 195.7 (COs), 188.8 (C), 179.7 (C), 155.1 (C), 71.5 (CH), 36.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_3$ ), 10.7 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.8. REACCIONES DE $20\text{b}^+$ - $26\text{b}^+$ CON PhLi

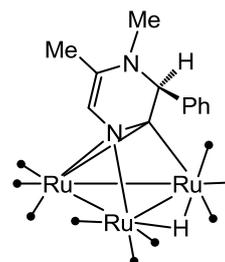
##### 4.3.8.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(3\text{-Ph-5-MepirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**46**)

Sobre una disolución de **20**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (125 mg, 0.149 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80$  °C, PhLi (80  $\mu\text{L}$ , 1.8 M en dibutiléter, 0.149 mmol). Esta disolución inicial de color naranja intenso, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 3 min y se llevó a temperatura ambiente. Esta disolución final de color marrón oscuro y completamente transparente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN al crudo. En el espectro se observan mezcla de varios compuestos de los cuales los mayoritarios son **27** (~40%). y **46** (~15%). El resto no se pudieron identificar pero tres de ellos también se forman en la reacción de desprotonación de **20**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  con amiduro. El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) se eluyó una fracción de color naranja correspondiente a **46** (15 mg, 14%). No se consiguió aislar ningún compuesto puro utilizando como eluyente mezclas más polares. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

**Datos de 46**Análisis elemental: C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (741.55)

Calculado: C 34.01 H 1.90 N 3.78

Encontrado: C 34.05 H 1.96 N 3.74

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2086 (d), 2061 (f), 2029 (mf),  
2012 (m), 1992 (d, h), 1965 (md, a).<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.45–7.34 (m, 5 H, Ph), 5.70 (d, *J* = 0.8, 1 H, CH), 4.75 (s, 1 H, CH), 2.79 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.63 (d, *J* = 0.8, 3 H, CH<sub>3</sub>), –17.79 (s, 1 H,  $\mu$ -H).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 195.0 (COs), 175.9 (C), 136.7 (C), 133.9 (C), 129.5 (2 CH), 129.2 (1 CH), 128.4 (2 CH), 122.4 (CH), 79.2 (CHR), 35.6 (NCH<sub>3</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>).**4.3.8.2. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_3$ - $\kappa^2$ N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(3-Ph-5,6-Me<sub>2</sub>pirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (47a) y [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_3$ - $\kappa^2$ N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(5-Ph-5,6-Me<sub>2</sub>pirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (47b)**

Sobre una disolución de **21**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100 mg, 0.117 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a –80 °C, PhLi (65  $\mu$ L, dlón 1.8 M en dibutiléter, 0.117 mmol). Esta disolución inicial de color naranja oscuro, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min y se llevó a temperatura ambiente. La disolución final de color marrón oscuro y completamente transparente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de: **28** (~45%), **47b** (~40%), **47a** (~5%), **21** (~5%) y dos compuestos minoritarios más que no se pudieron identificar (~4%). El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) se eluyó una fracción de color rosado, muy débil, correspondiente al clúster **47a** (~5 mg, 6%). Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:3) se eluyó una fracción de color amarillo, correspondiente al clúster **47b** (20 mg, 23%). Con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se eluyó una última fracción, de color amarillo claro,

correspondiente al compuesto **21**. Una cantidad importante de residuo marrón-rojizo quedó en la parte superior de la columna, parte de la cual corresponde al compuesto **28**.

#### Datos de 47a

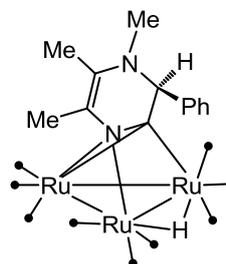
Análisis elemental:  $C_{22}H_{16}N_2O_9Ru_3$  (755.58)

Calculado: C 34.97 H 2.13 N 3.71

Encontrado: C 35.04 H 2.18 N 3.65

IR,  $\nu$  (CO) ( $CH_2Cl_2$ ): 2085 (d), 2059 (f), 2028 (mf), 2012 (m), 1992 (d, h), 1967 (md, a).

$^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 7.65 (d,  $J = 7.1$ , 1 H, Ph), 7.48 (dd,  $J = 8.0, 7.1$ , 1 H, Ph), 7.40–7.36 (m, 2 H, Ph), 7.17–7.12 (m, 1 H, Ph), 4.53 (s, 1 H, CH), 2.85 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 1.92 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.68 (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $-17.23$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).



#### Datos de 47b

Análisis elemental:  $C_{22}H_{16}N_2O_9Ru_3$  (755.58)

Calculado: C 34.97 H 2.13 N 3.71

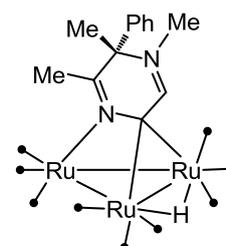
Encontrado: C 35.02 H 2.19 N 3.68

FAB-MS:  $m/z = 757 [M^+]$

IR,  $\nu$  (CO) ( $CH_2Cl_2$ ): 2067 (d), 2034 (mf), 2016 (f), 1985 (m, a), 1970 (d, a), 1941 (md, h).

$^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 7.56–7.48 (m, 3 H, Ph), 7.40–7.37 (m, 2 H, Ph), 6.43 (s, 1 H, CH), 2.68 (s, 3 H,  $NCH_3$ ), 1.88 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.65 (s, 3 H,  $CH_3$ ),  $-14.59$  (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 205.3, 196.4 (COs), 170.5 (CH), 153.7 (C), 138.9 (C), 129.6 (2 CH), 126.9 (2 CH), 94.4 (C), 66.7 (CH), 39.6 ( $NCH_3$ ), 20.9 (2  $CH_3$ ), 19.0 ( $CH_3$ ).



#### 4.3.8.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Ph-3,6-Me}_2\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**48**)

Sobre una disolución de **22**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (80 mg, 0.094 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, PhLi (54 µL, dlón 1.8 M en dibutiléter, 0.094 mmol). Esta disolución inicial de color naranja oscuro, se tornó a color granate instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 3 min. Se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de varios compuestos de los que solamente se pudo identificar **48** (~40%). El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) se eluyó una fracción de color rosado, muy débil, correspondiente al clúster **48** (20 mg, 28%). Por último, con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se eluyó una fracción, de color amarillo claro, correspondiente al compuesto **22**. Una cantidad importante de residuo granate quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **48**

Análisis elemental: C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (755.58)

Calculado: C 34.97 H 2.13 N 3.71

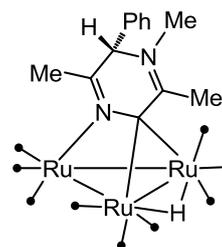
Encontrado: C 35.06 H 2.20 N 3.66

FAB-MS:  $m/z = 757$  [M<sup>+</sup>]

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2066 (m), 2033 (mf), 2013 (f), 1985 (f, a), 1966 (m, a), 1941 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.55–7.47 (m, 3 H, Ph), 7.34–7.26 (m, 2 H, Ph), 4.99 (s, 1 H, CH), 2.83 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.79 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.00 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 206.2, 196.0 (COs), 181.8 (C), 149.7 (C), 136.8 (C), 130.0 (CH), 129.8 (2 CH), 127.5 (2 CH), 101.9 (C), 67.1 (CH), 39.7 (NCH<sub>3</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>), 21.8 (CH<sub>3</sub>).



#### 4.3.8.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Ph-3,5,6-Me}_3\text{pirazMe})\}(\text{CO})_9]$ (**49**)

Sobre una disolución de **24**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (115 mg, 0.132 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , PhLi (73  $\mu\text{L}$ , dlón 1.8 M en dibutiléter, 0.132 mmol). Esta disolución inicial de color naranja, se tornó a color granate instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 3 min, se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de **29** (~50%), **49** (~25%) y **24** (~20%) y un compuesto minoritario sin identificar (6%). El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) se eluyó una fracción de color amarillo verdoso, correspondiente al clúster **49** (20 mg, 20%). Por último, con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluyó una fracción, de color amarillo claro, correspondiente al compuesto **24**. Una cantidad importante de residuo rojo quedó en la parte superior de la columna, parte de la cual corresponde a **29**.

##### Datos de **49**

Análisis elemental:  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (769.61)

Calculado: C 35.89 H 2.36 N 3.64

Encontrado: C 35.94 H 2.43 N 3.58

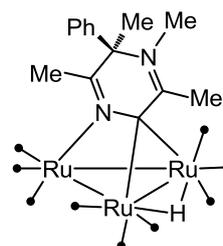
FAB-MS:  $m/z = 771$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu$  (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2065 (m), 2032 (mf), 2013 (f), 1984 (f, a), 1965 (m, a), 1940 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.60–7.44 (m, 3 H, Ph), 7.42–7.35 (m, 2 H, Ph), 2.63 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.89 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.12$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

206.4, 196.6 (COs), 182.4 (C), 152.4 (C), 152.1 (C), 140.2 (C), 129.6 (2 CH), 129.4 (CH), 126.9 (2 CH),



100.4 (C), 36.8 (NCH<sub>3</sub>), 23.5 (CH<sub>3</sub>), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.8.5. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N',C<sup>2</sup>-(3-Ph-5-EtpirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (50a) y [Ru<sub>3</sub>(μ-H){μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>N',C<sup>2</sup>-(5-Ph-5-EtpirazMe)}(CO)<sub>9</sub>] (50b)

Sobre una disolución **25**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (107 mg, 0.125 mmol) en 30 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, PhLi (66 μL, dlón 1.8 M en dibutiléter, 0.125 mmol). Esta disolución inicial de color rojo se tornó a color marrón instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min, se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo de la reacción. En el espectro se identificaron **50b** (~30%), **30** (~30%) y **50a** (~25%). El residuo resultante se disolvió en 1.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 14 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) se eluyó una fracción de color naranja correspondiente al clúster **50a** (20 mg, 21%). Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) se eluyó una tercera fracción de color naranja correspondiente al clúster **50b** (25 mg, 26%). Finalmente, con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) se eluyó una fracción de color amarillo correspondiente a **25**. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de 50a

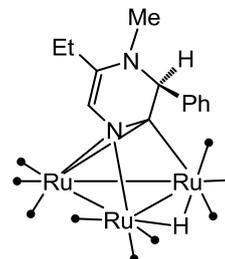
Análisis elemental: C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (755.58)

Calculado: C 34.97 H 2.13 N 3.71

Encontrado: C 35.02 H 2.16 N 3.67

IR, ν (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2086 (d), 2060 (f), 2029 (mf), 2012 (m), 1994 (d, h), 1965 (md, a)

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.83 (m, 1 H, Ph), 7.66 (tt, *J* = 7.6, 1.2, 1 H, Ph), 7.57–7.52 (m, 1 H, Ph), 7.44 (m, 1 H, Ph), 7.34 (m, 1 H, Ph), 5.71 (s, 1 H, CH), 4.73 (s, 1 H, RCH), 2.83 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.07–1.88 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, *J* = 7.5, 3 H, CH<sub>3</sub>), -17.77 (s, 1 H, μ-H).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

194.4 (COs), 186.8 (C), 140.8 (C), 132.3 (C), 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 121.5 (CH), 78.8 (CHR), 35.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 11.5 ( $\text{CH}_3$ ).

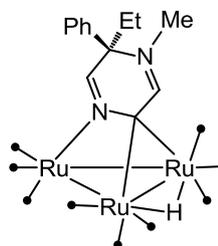
#### Datos de 50b

Análisis elemental:  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (755.58)

Calculado: C 34.97 H 2.13 N 3.71

Encontrado: C 35.03 H 2.18 N 3.69

FAB-MS:  $m/z = 756$  [ $\text{M}^+$ ]



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2069 (m), 2036 (mf), 2017 (f), 1987 (f, a), 1971 (m, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.83 (m, 1 H, Ph), 7.66 (m, 1 H, Ph), 7.57–7.49 (m, 3 H, 2 H Ph + 1 CH), 7.39 (m, 1 H, Ph), 6.59 (s, 1 H, CH), 2.78 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.34 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.14 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (t,  $J = 7.6$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.36$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

205.4, 197.1 (COs), 173.2 (CH), 150.7 (CH), 139.4 (C), 132.7 (CH), 130.3 (CH), 130.0 (CH), 128.6 (CH), 127.0 (CH), 94.7 (C), 68.6 (C), 39.4 ( $\text{NCH}_3$ ), 27.8 ( $\text{CH}_2$ ), 8.8 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.8.6. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(3-Ph-5,6-Et}_2\text{pirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ (51a) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-(5-Ph-5,6-Et}_2\text{pirazMe)}\}(\text{CO})_9]$ (51b)

Sobre una disolución de  $26\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$  (75 mg, 0.085 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80$  °C, PhLi (45  $\mu\text{L}$ , dlón 1.8 M en dibutiléter, 0.085 mmol). La disolución pasa de color rojo a granate oscuro-marrón instantáneamente. Se agitó 10 min a baja temperatura, se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN del crudo de reacción. En la zona de los hidruros se observó mezcla de varios compuestos de los cuales se pudieron identificar **26** (~20%), **51a** (~10%) y **51b** (~30%). Tres de los otros compuestos (~15%, ~15% y ~10%), también se

forman en la reacción de **26**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> con K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. El residuo resultante se disolvió en 1.0 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1), se eluyó una segunda fracción de color rosa, muy débil, correspondiente al clúster **51a** (~5 mg, 7%). Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), se eluyó una tercera fracción correspondiente al compuesto **51b** impurificado con varios compuestos minoritarios que no se pudieron caracterizar (10 mg, 15%). Con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se extrajo una cuarta fracción de color amarillo correspondiente al compuesto de partida **26**. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

### Datos de 51a

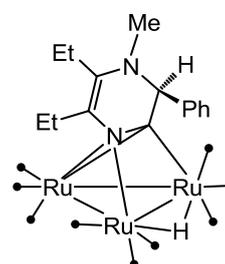
Análisis elemental: C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (783.63)

Calculado: C 36.79 H 2.57 N 3.57

Encontrado: C 36.83 H 2.63 N 3.51

IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2085 (d), 2057 (f), 2028 (mf),  
2011 (m), 1993 (d, h), 1965 (md, a).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.41–7.35 (m, 3 H, Ph), 7.21–7.15 (m, 2 H, Ph), 4.50 (s, 1 H, RCH), 2.92 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.37 (cd, *J* = 7.5, 1.7, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.21–1.97 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (t, *J* = 7.0, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.77 (t, *J* = 7.5, 3 H, CH<sub>3</sub>), -16.76 (s, 1 H,  $\mu$ -H).



### Datos de 51b

Análisis elemental: C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (783.63)

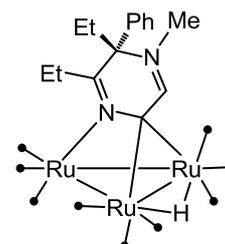
Calculado: C 36.79 H 2.57 N 3.57

Encontrado: C 36.85 H 2.64 N 3.50

FAB-MS: *m/z* = 785 [M<sup>+</sup>]

IR,  $\nu$ (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2067 (d), 2035 (mf), 2015 (f), 1986 (m, a), 1972 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.75–7.29 (m, 5 H, Ph), 6.47 (s, 1 H, CH), 2.69 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.49–2.24 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.10–1.82 (m, 2 H,



$CH_2$ ), 1.14 (t,  $J = 7.3$ , 3 H,  $CH_3$ ), 0.70 (t,  $J = 7.6$ , 3 H,  $CH_3$ ), -14.51 (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

#### 4.3.9. CLUSTERS DERIVADOS DE 2-METILPIRIMIDINA

##### 4.3.9.1. Síntesis de $[Ru_3(\mu-H)\{\mu-\kappa^2 N^1, C^6-(2-Mepirim)\}(CO)_{10}]$ (**52**)

Una disolución de  $[Ru_3(CO)_{12}]$  (450 mg, 0.704 mmol) y 2-metilpirimidina (3 mL, dlón 0.258 M en THF, 0.774 mmol) en 40 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 5 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a color granate. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite granate que se redisolvió en 2 mL de  $CH_2Cl_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano y aumentado la polaridad progresivamente hasta hexano/ $CH_2Cl_2$  (4:1) se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[Ru_3(CO)_{12}]$  sin reaccionar. Con hexano/ $CH_2Cl_2$  (1:1) y aumentado la polaridad progresivamente hasta  $CH_2Cl_2$ , se eluyó una banda amarilla muy intensa correspondiente al compuesto **52** (250 mg, 52%). Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

##### Datos **52**

Análisis elemental:  $C_{15}H_6N_2O_{10}Ru_3$  (677.43)

Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

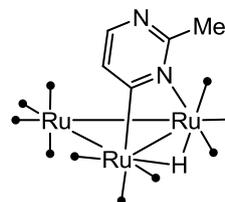
Encontrado: C 26.63 H 0.94 N 4.08

FAB-MS:  $m/z = 679 [M^+]$

IR,  $\nu(CO)$  ( $CH_2Cl_2$ ): 2101 (d), 2063 (f), 2052 (mf), 2025 (m, h), 2014 (m, a), 1999 (d, h).

$^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 7.88 (d,  $J = 4.9$ , 1 H, CH), 7.24 (d,  $J = 4.9$ , 1 H, CH), 2.71 (s, 3 H,  $CH_3$ ), -14.26 (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 207.9, 206.1, 201.1, 201.0, 196.1, 195.7, 195.5, 192.3, 191.2, 190.4 (10 COs), 187.1 (C), 166.6 (C), 150.1 (CH), 133.4 (CH), 26.6 ( $CH_3$ ).



#### 4.3.9.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**53**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )

El compuesto se obtuvo por reacción de **52** (250 mg, 0.369 mmol) con triflato de metilo (208  $\mu\text{L}$ , 1.845 mmol) en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura de reflujo durante ca. 4 h. La disolución inicial de color amarillo oscuro pasó a ser de color naranja y precipitó un sólido de color amarillo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite de color naranja que se lavó con éter dietílico (2 x 20 mL), quedando un sólido amarillo oscuro correspondiente al compuesto **53**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (225 mg, 72%).

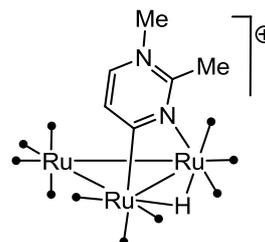
##### Datos de **53**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$

Análisis elemental:  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Ru}_3\text{S}$  (841.53)

Calculado: C 24.26 H 1.08 N 3.33

Encontrado: C 24.33 H 1.14 N 3.29

FAB-MS:  $m/z = 694$  [ $(\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3)^+$ ]



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2109 (d), 2075 (f), 2064 (mf), 2040 (d), 2014 (m, a), 1993 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.65 (d,  $J = 6.5$ , 1 H, CH), 8.41 (d,  $J = 6.5$ , 1 H, CH), 4.52 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.46 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.05 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d_6$ , falta un CO escondido detrás de la acetona): 225.9, 209.7, 203.7, 203.3, 197.3, 193.9, 193.6, 191.8, 188.3 (9 COs), 188.0 (C), 164.9 (C), 144.9 (CH), 137.4 (CH), 49.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 26.2 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.9.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2\text{-CH}_2\text{-pirimMe})\}(\text{CO})_{10}]$ (**54**)

Sobre una disolución de **53**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (40 mg, 0.048 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80$  °C,  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (95  $\mu\text{L}$ , dlón 0.5 M en tolueno, 0,048 mmol). La disolución pasa de color amarillo a color rojo cereza, instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min. Se filtró y se llevó a sequedad. El crudo de reacción se lavó con hexano (1 x 5 mL) Se

obtuvo un aceite granate que se secó a vacío correspondiente a **54** (25 mg, 75%).

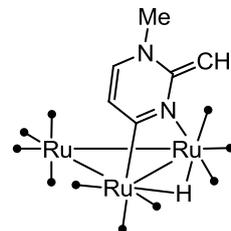
#### Datos de **54**

Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub> (691.45)

Calculado: C 27.79 H 1.17 N 4.05

Encontrado: C 27.84 H 1.19 N 4.01

FAB-MS:  $m/z = 694 [M^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  (THF): 2097 (d), 2058 (f), 2046 (mf), 2012 (f, a), 1993 (m, h), 1974 (d, h), 1950 (md, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6.41 (d,  $J = 6.5$ , 1 H, CH), 5.68 (d,  $J = 6.5$ , 1 H, CH), 3.69 (d,  $J = 3.2$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.44 (d,  $J = 3.2$ , 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), -14.66 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 208.3, 205.8, 201.4, 201.3, 199.1, 196.4, 195.5, 192.2, 191.5, 190.4 (10 COs), 187.5 (C), 149.7 (C), 139.7 (CH), 110.7 (CH), 72.3 (CH<sub>2</sub>), 41.7 (NCH<sub>3</sub>).

#### 4.3.9.4. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu\text{-H}$ ){ $\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^5, \text{C}^6$ -(4-H-2-MepirimMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**55**)

Sobre una disolución de **53**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (75 mg, 0.089 mmol) en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadió lentamente, a -80 °C, K-selectride (90  $\mu\text{L}$ , dlón 1.0 M en THF, 0.089 mmol). Esta disolución inicial de color amarillo se tornó a color naranja instantáneamente. Se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad, obteniéndose un aceite naranja. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observó **55** como compuesto mayoritario (~75%), junto a **54** (~15%), **52** (~5%) y pequeñas impurezas. El residuo se disolvió en 1 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) se eluyó una segunda fracción, muy débil, de color rosa, correspondiente a una mezcla de compuestos sin determinar. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1), se extrajo una fracción

de color amarillo, muy intensa, correspondiente al compuesto **55** (35mg, 59%). Por último, con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se extrajo una fracción de color amarillo, correspondiente al compuesto de partida neutro **52**. Una cantidad importante de residuo marrón quedó en la parte superior de la columna.

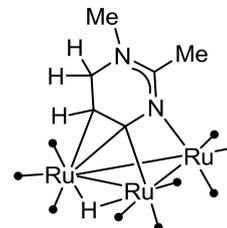
#### Datos de 55

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (665.46)

Calculado: C 27.07 H 1.51 N 4.21

Encontrado: C 27.10 H 1.54 N 4.16

FAB-MS:  $m/z = 667$  [ $\text{M}^+$ ]



IR,  $\nu$  (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2077 (d), 2045 (f), 2024 (mf), 2002 (m), 1990 (m, a), 1974 (d, h), 1950 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K): 3.80 (s, a, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.88 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.78 (s, a, 1 H,  $\text{CH}$ ), 1.98 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-15.72$  (s, a, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K):

4.10 (dd,  $J = 14.4, 4.8$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.47 (d,  $J = 14.4$ , 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.83 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.58 (d,  $J = 4.8$ , 1 H,  $\text{CH}$ ), 1.96 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-16.48$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados),:

159.4 (C), 50.1 ( $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $\text{NCH}_3$ ), 29.7 ( $\text{CH}$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.9.5. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^5, \text{C}^6\text{-}(4\text{-Ph-2-MepirimMe})\}(\text{CO})_9]$ (**56**)

Sobre una disolución de **53**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (40 mg, 0.048 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80$  °C, PhLi (26  $\mu\text{L}$ , dlón 1.9 M en dibutiléter, 0.048 mmol). Esta disolución inicial de color amarillo se tornó a color naranja rojizo instantáneamente. Se agitó a baja temperatura durante 5 min, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN al crudo. En el espectro se observó **56** (~35%), **54** (~55%) y **52** (~8%). El residuo resultante se disolvió en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) se eluyó una fracción

de color amarillo correspondiente al clúster **56** (10 mg, 28%). Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se eluyó una última fracción, muy débil correspondiente a una mezcla de compuestos sin determinar. Una pequeña cantidad de residuo rojo quedó retenido en la parte superior de la columna.

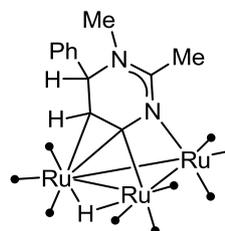
#### Datos de 56

Análisis elemental: C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (741.55)

Calculado: C 34.01 H 1.90 N 3.78

Encontrado: C 34.06 H 1.94 N 3.72

FAB-MS:  $m/z = 743 [M^+]$



IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2077 (d), 2045 (f), 2024 (mf), 2002 (m), 1989 (m, a), 1976 (d, h), 1955 (md, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, no se ve el CH del carbono metalado):

7.49–7.23 (m, 5 H, CH), 4.51 (s, a, 1 H, CH), 2.76 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), –16.28 (s, a, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 193 K):

7.45–7.25 (m, 5 H, CH), 4.39 (s, 1 H, CH), 2.71 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.54 (s, 1 H, CH), 2.03 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), –16.46 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, datos seleccionados):

129.4, 128.8, 126.7 (5 CHs), 64.7 (CHR), 37.9 (NCH<sub>3</sub>), 25.6 (CH), 22.6 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.9.6. Síntesis de [Ru<sub>6</sub>( $\mu$ -H)<sub>2</sub>{ $\mu_3$ - $\kappa^3$ N<sup>1</sup>,N<sup>1'</sup>,C<sup>5</sup>,C<sup>5'</sup>,C<sup>6</sup>,C<sup>6'</sup>-4,4'-bis-(2-MepirimMe)}(CO)<sub>18</sub>] (**57**)

Sobre una disolución de **53**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (80 mg, 0.095 mmol) en 15 mL de THF, a –80 °C, se añadió cobaltoceno (18 mg, 0.095 mmol). La disolución inicial de color amarillo se tornó instantáneamente a color marrón, apareciendo un poco de turbidez. Se agitó a baja temperatura durante 5 min, se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observó mezclas de seis compuestos

en la zona de hidruros siendo el mayoritario **57** (~60%). También se identificaron pequeñas cantidades de **55** (~10%) y **52** (~5%). El residuo resultante se disolvió en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción muy débil, de color amarillo, correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) se eluyó una fracción de color naranja correspondiente a un compuesto sin identificar. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) se eluyó una tercera fracción de color amarillo, muy débil, correspondiente al compuesto **55**. Con más hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) y aumentando progresivamente la polaridad a hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), se eluyeron dos bandas muy débiles, de color marrón y amarillo respectivamente, que no se recogieron. Con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se eluyó una fracción de color amarillo, muy intensa, correspondiente al compuesto **57** (20 mg, 32%). Por último, con más CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se eluyó una banda, también de color amarillo, correspondiente al compuesto de partida neutro **52**. Una pequeña cantidad de residuo marrón oscuro quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos 57

Análisis elemental: C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>Ru<sub>6</sub> (1328.90)

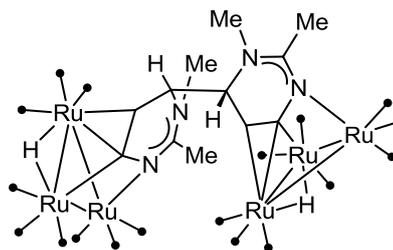
Calculado:

C 27.11      H 1.37      N 4.22

Encontrado:

C 27.16      H 1.40      N 4.19

FAB-MS:       $m/z = 1329 [M^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2078 (d), 2049 (mf), 2028 (f), 2005 (m), 1990 (m, a), 1977 (d, h), 1953 (md, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3.64 (s, a, 2 H, CH), 2.96 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 2.62 (s, a, 2 H, CH), 1.99 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), -16.46 (s, a, 2 H,  $\mu\text{-H}$ ).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, datos seleccionados):

156.7 (2 C), 64.9 (2 CHR), 38.7 (2 NCH<sub>3</sub>), 23.2 (2 CH<sub>3</sub>), 20.9 (2 CH).

#### 4.3.10. CLUSTERS DERIVADOS DE 4-METILPIRIMIDINA

##### 4.3.10.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(4\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ (**58a**), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(4\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ (**58b**) y $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^2\text{-}(4\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ (**58c**).

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (300mg, 0.459mmol) y 4-metilpirimidina (47  $\mu\text{L}$ , 0.516 mmol) en 30 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca.1 h 30 min. La disolución inicial, color naranja, se tornó a color rojo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite granate que se redisolvió en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:éter (10:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , seguida de una banda mayoritaria, también de color naranja, correspondiente al compuesto **58a** (100 mg, 32%). A esta le siguieron dos bandas, ambas de color amarillo, que corresponden a **58b** (30 mg, 10%) y **58c** (10 mg, 3%), respectivamente.

##### Datos de 58a

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (677.43)

Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

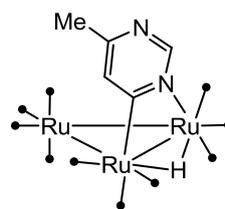
Encontrado: C 26.64 H 0.95 N 4.09

FAB-MS:  $m/z = 679$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2101 (d), 2064 (f), 2052 (mf), 2023 (m, h), 2014 (m, a), 1998 (d, h), 1983 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.39 (s, 1 H, CH), 7.38 (s, 1 H, CH), 2.36 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.57 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 207.9, 206.3, 201.1, 200.9, 196.1, 195.1, 192.6, 192.4, 191.4, 190.0 (10 COs), 186.0 (C), 161.6 (C), 159.9 (CH), 135.9 (CH), 23.4 ( $\text{CH}_3$ ).



##### Datos de 58b

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (677.43)

Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

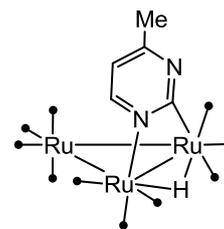
Encontrado: C 26.62 H 0.93 N 4.10

FAB-MS:  $m/z = 679 [M^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2101 (d), 2064 (mf), 2052 (mf), 2023 (m, h), 2012 (m, a), 1998 (d, h), 1982 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.86 (d,  $J = 5.8$ , 1 H, CH), 6.74 (d,  $J = 5.8$ , 1 H, CH), 2.46 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.49$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 208.4, 206.3, 201.3, 201.2, 195.9, 195.0, 193.4, 192.9, 191.8, 190.2 (10 COs), 186.4 (C), 166.8 (C), 156.9 (CH), 117.6 (CH), 24.7 ( $\text{CH}_3$ ).



### Datos de 58c

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (677.43)

Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

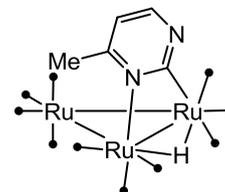
Encontrado: C 26.62 H 0.93 N 4.10

FAB-MS:  $m/z = 679 [M^+]$

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2101 (d), 2064 (mf), 2052 (mf), 2023 (m, h), 2012 (m, a), 1998 (d, h), 1982 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.26 (d,  $J = 5.0$ , 1 H, CH), 6.80 (d,  $J = 5.0$ , 1 H, CH), 2.48 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.24$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , datos seleccionados): 164.1 (C), 155.2 (CH), 118.2 (CH), 24.9 ( $\text{CH}_3$ ).



### 4.3.10.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(4\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (59- $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )

El compuesto se obtuvo por reacción de **58a** (100 mg, 0.148 mmol) con triflato de metilo (84  $\mu\text{L}$ , 0.74 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente durante ca. 48 h. La disolución inicial de color amarillo pasó a ser de color amarillo oscuro y precipitó un sólido de color amarillo-ocre. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite de color marrón claro que se lavó con

éter dietílico (2 x 20 mL), quedando un sólido ocre correspondiente al compuesto **59**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (100mg, 80%)

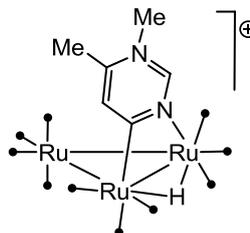
#### Datos de **59**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Análisis elemental: C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>Ru<sub>3</sub>S (841.53)

Calculado: C 24.26 H 1.08 N 3.33

Encontrado: C 24.31 H 1.13 N 3.28

FAB-MS:  $m/z = 694$  [(M-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]



IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2110 (d), 2078 (f), 2063 (mf), 2038 (m), 2014 (m, a), 1994 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sup>6</sup>): 9.80 (s, 1 H, CH), 8.44 (s, 1 H, CH), 4.31 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.81 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.52 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (acetona-d<sup>6</sup>, falta un CO escondido detrás de la acetona): 217.0, 206.8, 200.4, 200.3, 194.2, 192.5, 190.9, 190.8, 188.5 (9 COs), 184.3 (C), 154.4 (CH), 152.6 (C), 136.8 (CH), 41.7 (NCH<sub>3</sub>), 18.1 (CH<sub>3</sub>).

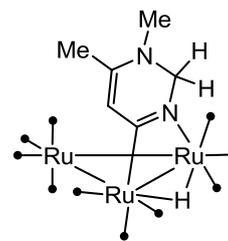
#### 4.3.10.3. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_3$ - $\kappa^3$ N<sup>1</sup>,C<sup>6</sup>-(2-H-5-MepirimMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**60**)

Sobre una disolución de **59**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (50 mg, 0.059 mmol) en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadió lentamente, a -80 °C, K-selectride (60  $\mu$ L, dlón 1.0 M en THF, 0.059 mmol). Esta disolución inicial de color amarillo se tornó a color naranja instantáneamente. Se hizo un IR a los 5 min y se observó la total transformación de **59**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> en el compuesto (CO)<sub>10</sub> neutro [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_2$ - $\kappa^1$ ,C<sup>6</sup>-(2-H-5-MepirimMe)}(CO)<sub>10</sub>] (**60i**). Se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observó mezcla de los compuestos **60i** y **60**. Tras 4h a temperatura ambiente se observa **60** como único producto en el crudo de reacción (30 mg, 76%), exceptuando pequeñas trazas de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] y **58a**.

#### Datos de **60i**

IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2094 (d), 2055 (mf), 2044 (f), 2011 (f), 1988 (m, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.44 (s, 1 H, CH), 4.41 (d,  $J = 9,7$ , 1 H, CH), 4.28 (d,  $J = 9.7$ , 1 H, CH), 2.86 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.91 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-14.72$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), datos seleccionados:

152.5 (C), 109.1 (CH), 73.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.8 ( $\text{NCH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ).

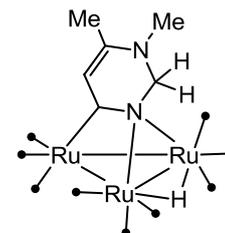
#### Datos de 60

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (665.46)

Calculado: C 27.07 H 1.51 N 4.21

Encontrado: C 27.12 H 1.56 N 4.17

FAB-MS:  $m/z = 667$  [ $\text{M}^+$ ]



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2079 (d), 2050 (f), 2025 (mf), 1997 (m, a), 1954 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.85 (s, 1 H, CH), 4.01 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.09 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.02 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-15.32$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

215.2 (C), 202.6, 194.4 (COs), 152.2 (C), 110.5 (CH), 79.1 ( $\text{CH}_2$ ), 36.7 ( $\text{NCH}_3$ ), 18.1 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.10.4. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu_3\text{-}\kappa^3\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(2,5\text{-Me}_2\text{pirimMe})\}(\text{CO})_9]$ (61)

Sobre una disolución de  $59\text{-CF}_3\text{SO}_3$  (75 mg, 0.089 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a  $-80$  °C, MeLi (56  $\mu\text{L}$ , dlón 1.6 M en éter, 0.089 mmol). Esta disolución inicial de color amarillo-mostaza, con bastante compuesto en suspensión al ser éste parcialmente soluble, se tornó a color rojo intenso instantáneamente. Se llevó a temperatura ambiente. Tras 1 h de agitación se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de seis compuestos, siendo **61** el producto mayoritario. También se observa la presencia de **60**. El residuo se disolvió en 1 mL de THF y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo

correspondiente a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) se eluyó una fracción de color amarillo correspondiente a una mezcla 2:3 de **60** y **61**. No se consiguió aislar ningún compuesto puro utilizando como eluyente mezclas más polares. Una cantidad importante de residuo marrón quedó en la parte superior de la columna. La segunda fracción se redisolvió en 0.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se cromatografió por TLC cuantitativa en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1). Se separaron dos bandas de color amarillo, correspondientes a los compuestos **60** y **61** (10 mg, 17%), respectivamente.

#### Datos de **61**

Análisis elemental:  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$  (679.48)

Calculado: C 28.28 H 1.78 N 4.12

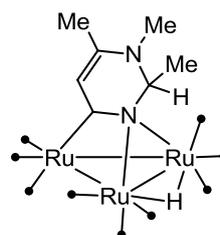
Encontrado: C 28.31 H 1.83 N 4.07

FAB-MS:  $m/z = 680$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2079 (d), 2050 (f), 2025 (mf), 1996 (m, a), 1955 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 5.64 (s, 1 H, CH), 3.67 (c,  $J = 6.3$ , 1 H, CH), 3.02 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.95 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (d,  $J = 6.3$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $-15.48$  (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 210.7 (C), 202.3, 194.5 (COs), 148.6 (C), 109.4 (CH), 84.0 (CH), 36.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 15.6 ( $\text{CH}_3$ ).



#### 4.3.11. CLUSTERS DERIVADOS DE 5-METILPIRIMIDINA

##### 4.3.11.1. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ (**62a**), $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(5\text{-Mepirim})\}(\text{CO})_{10}]$ (**62b**)

Una disolución de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (400 mg, 0.626 mmol) y 5-metilpirimidina (2.7 mL, disolución 0.255 M en THF, 0.688 mmol) en 30 mL de THF se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante ca. 2 h. La disolución inicial, color naranja, se tornó a color marrón oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite marrón que se redisolvió en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se

cromatografió por TLC (gel de sílice) usando como eluyente hexano:éter (10:1). Se observó una primera banda amarilla que corresponde a  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , seguida de una banda, también de color amarillo, correspondiente al compuesto **62a** (120 mg, 28%). A continuación, se observó otra banda mayoritaria de color amarillo, correspondiente al compuesto **62b** (160 mg, 38%).

#### Datos de 62a

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (677.43)

Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

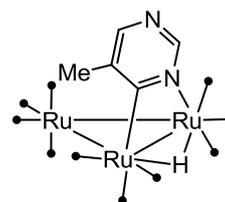
Encontrado: C 26.64 H 0.93 N 4.07

FAB-MS:  $m/z = 679$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2102 (d), 2064 (f), 2052 (mf), 2025 (m, h), 2015 (f), 1999 (d, h), 1981 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.39 (s, 1 H, CH), 7.95 (s, 1 H, CH), 2.43 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.41 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 206.7, 205.1, 200.2, 199.9, 195.7, 195.0, 193.9, 190.9, 190.1, 189.3, (10 COs), 185.1 (C), 157.7 (CH), 149.6 (CH), 140.5 (C), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ).



#### Datos de 62b

Análisis elemental:  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (677.43)

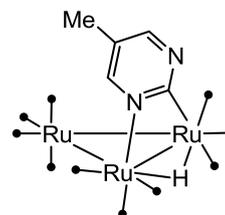
Calculado: C 26.59 H 0.89 N 4.14

Encontrado: C 26.63 H 0.95 N 4.08

FAB-MS:  $m/z = 680$  [ $\text{M}^+$ ]

IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2100 (d), 2064 (mf), 2051 (mf), 2023 (m), 2012 (m, a), 1982 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8.30 (s, 1 H, CH), 7.93 (s, 1 H, CH), 2.20 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.51 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

207.4, 205.2, 200.2, 200.0, 194.9, 194.0, 191.8, 190.7, 189.1, 188.5 (10 COs), 185.4 (C), 157.1 (CH), 156.3 (CH), 126.4 (C), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.11.2. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^6\text{-}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**63**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )

El compuesto se obtuvo por reacción de **62b** (80 mg, 0.095 mmol) con triflato de metilo (54  $\mu\text{L}$ , 0.475 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente durante ca. 72 h. La disolución inicial de color amarillo pasó a ser de color naranja. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite de color naranja que se lavó con éter dietílico (2 x 10 mL), quedando un sólido amarillo correspondiente al compuesto **63**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (70 mg, 88%)

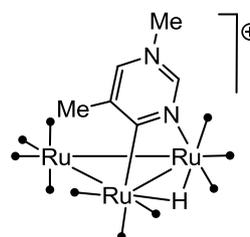
#### Datos de **63**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$

Análisis elemental:  $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Ru}_3\text{S}$  (841.53)

Calculado: C 24.26 H 1.08 N 3.33

Encontrado: C 24.33 H 1.14 N 3.29

FAB-MS:  $m/z = 694$   $[(\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3)^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2110 (d), 2077 (f), 2063 (mf), 2038 (m), 2016 (m, a), 1996 (d, h).

$^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ ): 9.77 (s, 1 H, CH), 8.58 (s, 1 H, CH), 4.35 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.73 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -14.21 (s, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- $d_6$ , datos seleccionados):

151.9 (CH), 142.7 (C), 139.7 (CH), 44.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 20.0 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.11.3. Síntesis de $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})\{\mu\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{C}^2\text{-}(5\text{-MepirimMe})\}(\text{CO})_{10}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**64**- $\text{CF}_3\text{SO}_3$ )

El compuesto se obtuvo por reacción de **62a** (100 mg, 0.119 mmol) con triflato de metilo (68  $\mu\text{L}$ , 0.570 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente durante ca. 72 h. La disolución inicial de color amarillo pasó a ser de

color amarillo oscuro. El disolvente se eliminó a vacío y se obtuvo un aceite de color naranja que se lavó con éter dietílico (2 x 10 mL), quedando un sólido amarillo correspondiente al compuesto **64**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (90 mg, 90%).

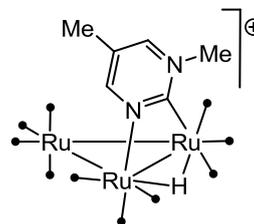
#### Datos de **64**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Análisis elemental: C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>Ru<sub>3</sub>S (841.53)

Calculado: C 24.26 H 1.08 N 3.33

Encontrado: C 24.30 H 1.12 N 3.27

FAB-MS:  $m/z = 694 [(M - CF_3SO_3)^+]$



IR,  $\nu(\text{CO})$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2112 (d), 2077 (f), 2066 (mf), 2042 (d), 2018 (m, a), 1998 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sup>6</sup>): 9.28 (s, 1 H, CH), 9.16 (s, 1 H, CH), 4.51 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.19 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (acetona-d<sup>6</sup>):

205.9, 205.8, 200.2, 200.0, 196.9, 193.7, 192.3, 190.3, 190.0, 187.6 (10 COs), 184.4 (C), 165.0 (CH), 153.4 (CH), 130.1 (C), 49.8 (NCH<sub>3</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.11.4. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_3$ - $\kappa^3$ N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(4-H-5-MepirimMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**65**)

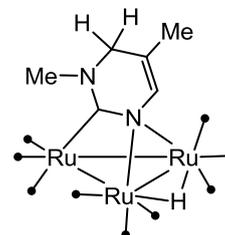
Sobre una disolución de **63**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (55 mg, 0.065 mmol) en 25 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añadió lentamente, a -80 °C, K-selectride (65  $\mu$ L, dlón 1.0 M en THF, 0.065 mmol). Esta disolución inicial, de color amarillo, se tornó a color naranja oscuro instantáneamente. Se llevó a temperatura ambiente, se agitó 30 min, se filtró y se llevó a seco. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observó **65** como compuesto mayoritario (>90%) junto con algo de **62a** (~5%). El crudo se lavó con 5 mL de hexano. Se obtuvo un aceite naranja que se secó a vacío, correspondiente al compuesto **65** (35 mg, 81%).

#### Datos de **65**

Análisis elemental: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (665.46)

Calculado: C 27.07 H 1.51 N 4.21

Encontrado: C 27.11 H 1.53 N 4.18



FAB-MS:  $m/z = 667 [M^+]$

IR,  $\nu$  (CO) ( $CH_2Cl_2$ ): 2081 (d), 2053 (mf), 2027 (mf), 1997 (f, a), 1965 (md, h), 1947 (md, a).

$^1H$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 5.13 (s, a, 1 H, CH), 3.87 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 3.36 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.55 (s, a, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.04 (s, 1 H,  $\mu-H$ ).

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ( $CD_2Cl_2$ ): 204.8 (C), 203.6, 195.7 (COs), 139.8 (CH), 111.6 (C), 50.5 ( $CH_2$ ), 43.6 (NCH<sub>3</sub>), 16.2 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.11.5. Síntesis de $[Ru_3(\mu-H)\{\mu_3-\kappa^3 N^1, C^2-(4,5-Me_2\text{pirimMe})\}(CO)_9]$ (**66**)

Sobre una disolución de **63**·CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (55 mg, 0.065 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, MeLi (41  $\mu$ L, dlón 1.6 M en éter, 0.065 mmol). Esta disolución inicial de color amarillo, se tornó a color naranja rojizo instantáneamente. Se agitó durante 5 min a baja temperatura, se llevó a temperatura ambiente, se agitó durante 1 h más, se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1H$ -RMN al crudo. En el espectro se observa mezcla de cinco compuestos, de los que **66** es el producto mayoritario (~70%), seguido de **62a** (10%) y **65** (10%). El resto de compuestos, todos minoritarios no se pudieron identificar. El residuo se disolvió en 1 mL de THF y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $CH_2Cl_2$  (4:1), se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a  $[Ru_3(CO)_{12}]$ . Con hexano/ $CH_2Cl_2$  (3:1), se eluyó una fracción de color amarillo correspondiente a **66** (15 mg, 34%). Por último, con  $CH_2Cl_2$  se eluyó una fracción, también de color amarillo, correspondiente al compuesto **62a**. Una cantidad importante de residuo naranja quedó en la parte superior de la columna.

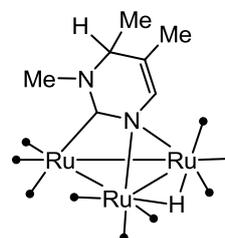
#### Datos de **66**

Análisis elemental: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (679.48)

Calculado: C 28.28 H 1.78 N 4.12

Encontrado: C 28.32 H 1.81 N 4.08

FAB-MS:  $m/z = 680 [M^+]$



IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2081 (d), 2053 (mf), 2027 (mf), 1997 (f, a), 1965 (md, h), 1947 (md, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5.12 (s, a, 1 H, CH), 3.97 (c, *J* = 6.5, 1 H, CH), 3.38 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (d, *J* = 6.5, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.01 (s, 1 H,  $\mu$ -H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 204.7 (C), 203.8, 195.7 (COs), 139.9 (CH), 116.2 (C), 56.7 (CH), 42.3 (NCH<sub>3</sub>), 17.6 (CH<sub>3</sub>), 16.0 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.3.11.6. Síntesis de [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -H){ $\mu_3$ - $\kappa^3$ N<sup>1</sup>,C<sup>2</sup>-(4-Ph-5-MepirimMe)}(CO)<sub>9</sub>] (**67**)

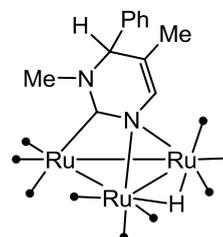
Sobre una disolución de **63**-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (50 mg, 0.059 mmol) en 20 mL de THF, se añadió lentamente, a -80 °C, PhLi (65  $\mu$ L, dlón 1.9 M en dibutiléter, 0.065 mmol). Esta disolución inicial de color amarillo se tornó a color rojo instantáneamente. Se agitó a baja temperatura 5 min, se llevó a temperatura ambiente, se agitó durante 1 h más, se filtró y se llevó a seco. Se hizo un experimento de <sup>1</sup>H-RMN al crudo. En el espectro se observó **67** como compuesto mayoritario (~50%), algo de **65** (~15%) y **62a** (~5%). También se observó un compuesto formado en la reacción de desprotonación con K[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] que no se pudo identificar (~25%). El residuo se disolvió en 1 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 15 cm). Con hexano se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]. Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) se eluyó una fracción de color amarillo correspondiente al clúster **67** (13 mg, 30%). Con hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se eluyó una fracción de color amarillo correspondiente a **62a**. Una cantidad importante de residuo quedó en la parte superior de la columna.

#### Datos de **67**

Análisis elemental: C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub> (741.55)

Calculado: C 34.01 H 1.90 N 3.78

Encontrado: C 34.04 H 1.96 N 3.73



FAB-MS:  $m/z = 743 [M^+]$

IR,  $\nu$  (CO) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2082 (d), 2054 (mf), 2028 (mf), 1998 (f, a), 1966 (md, h), 1949 (md, h).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.62-7.26 (m, 5 H, CH), 5.27 (s, 1 H, CH), 4.83 (s, 1 H, CH), 3.17 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), -13.93 (s, a, 1 H,  $\mu\text{-H}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 205.1 (C), 204.0, 196.1 (COs), 140.2 (CH), 139.1 (C), 129.6, 129.5, 128.5 (5 CHs), 114.8 (C), 65.9 (CH), 42.8 ( $\text{NCH}_3$ ), 16.6 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.3.11.7. Síntesis de los isómeros $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2\}\text{-4,6'-bis(5-MepirimMe)}\}\{\text{CO}\}_{18}]$ (**68a** y **68b**) y $[\text{Ru}_6(\mu\text{-H})_2\{\mu_6\text{-}\kappa^4\text{N}^1, \text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^2\}\text{-4,4'-bis(5-MepirimMe)}\}\{\text{CO}\}_{18}]$ (**68c**)

Sobre una disolución de **63**· $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (55 mg, 0.065 mmol) en 20 mL de THF, se añadió, a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , cobaltoceno (12 mg, 0.065 mmol). Esta disolución inicial de color amarillo, se tornó a color naranja rojizo instantáneamente. Se agitó a baja temperatura 15 min, se llevó a temperatura ambiente y se agitó 2 h más. La disolución pasó de naranja rojizo a naranja claro. Se filtró y se llevó a sequedad. Se hizo un experimento de  $^1\text{H}$ -RMN al crudo. En el espectro se observan: **68a** (~20%), **68b** (~12%), **68c** (~50%) y **62a** (~5%). El residuo se disolvió en 1.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se introdujo en una columna de sílica gel (2 x 10 cm). Con hexano y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1), se eluyó una primera fracción de color amarillo correspondiente a una mezcla de los compuestos **68a** y **68b**. Con hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) y aumentando progresivamente la polaridad hasta hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1), se eluyó una fracción de color amarillo correspondiente al clúster **62c** (15 mg, 35%). Por último, con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se eluyó una tercera fracción, también de color amarillo, correspondiente **62a**. La primera fracción se redisolvió en 0.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se cromatografió por TLC cuantitativa en gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1). Se separaron dos bandas de color amarillo y de igual intensidad, correspondientes a los compuestos **68a** (5 mg, 12%) y **68b** (4 mg, 10%), respectivamente.

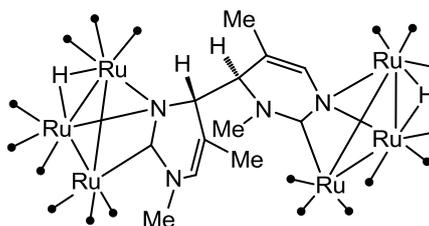
**Datos de 68a**Análisis elemental: C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>Ru<sub>6</sub> (1328.90)

Calculado:

C 27.11      H 1.37      N 4.22

Encontrado:

C 27.15      H 1.42      N 4.17

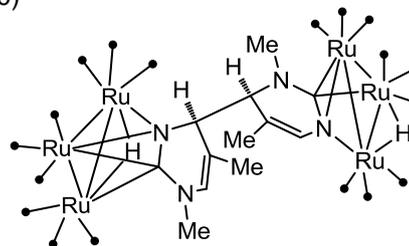
FAB-MS:       $m/z = 666 [M^+/2]$ IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2082 (d), 2058 (mf), 2033 (f), 2000 (m, a), 1967 (md, h), 1950 (md, h).<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6.04 (s, 1 H, CH), 5.06 (s, 1 H, CH), 4.15 (s, 1 H, CH), 3.23 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.17 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.02 (s, 1 H, CH), 1.78 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -13.84 (s, 1 H,  $\mu$ -H), -15.63 (s, 1 H,  $\mu$ -H).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):209.3 (C), 209.1 (C), 203.9, 202.3, 199.2, 198.8 (COs), 142.0 (CH), 127.5 (CH), 112.8 (C), 111.3 (C), 74.2 (CH), 71.1 (CH), 44.7 (NCH<sub>3</sub>), 42.7 (NCH<sub>3</sub>), 19.3 (CH<sub>3</sub>), 17.2 (CH<sub>3</sub>).**Datos de 68b**Análisis elemental: C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>Ru<sub>6</sub> (1328.90)

Calculado:

C 27.11      H 1.37      N 4.22

Encontrado:

C 27.14      H 1.41      N 4.16

FAB-MS:       $m/z = 666 [M^+/2]$ IR,  $\nu$  (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2082 (d), 2058 (mf), 2033 (f), 2000 (m, a), 1967 (md, h), 1950 (md, h).<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5.99 (c,  $J = 1.0$ , 1 H, CH), 5.27 (c,  $J = 1.4$ , 1 H, CH), 3.99 (d,  $J = 3.1$ , 1 H, CH), 3.31 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.14 (d,  $J = 3.1$ , 1 H, CH), 3.09 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.78 (d,  $J = 1.4$ , 3

H, CH<sub>3</sub>), 1.52 (d, *J* = 1.0, 3 H, CH<sub>3</sub>), -15.01 (s, 1 H, μ-H), -15.72 (s, 1 H, μ-H).

DEPT-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

142.6 (CH), 126.8 (CH), 73.2 (CH), 68.7 (CH), 43.2 (NCH<sub>3</sub>), 42.0 (NCH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>3</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>).

### Datos de 68c

Análisis elemental: C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>Ru<sub>6</sub> (1328.90)

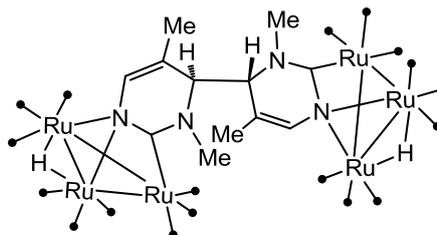
Calculado:

C 27.11      H 1.37      N 4.22

Encontrado:

C 27.16      H 1.42      N 4.18

FAB-MS:      *m/z* = 666 [M<sup>+</sup>/2]



IR, ν (CO) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2083 (m), 2057 (mf), 2032(f), 2000 (f, a), 1972 (d, h), 1952 (d, h).

<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5.24 (s, 1 H, CH), 5.21 (s, 1 H, CH), 4.40 (s, 1 H, CH), 4.39 (s, 1 H, CH), 3.52 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -14.02 (s, 1 H, μ-H), -14.11 (s, 1 H, μ-H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

207.4(C), 206.9 (C), 203.5, 203.4, 197.4, 193.4 (COs), 142.0 (CH), 141.6 (CH), 111.1 (C), 111.0 (C), 62.3 (CH), 61.7 (CH), 43.5 (NCH<sub>3</sub>), 42.8 (NCH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>), 17.8 (CH<sub>3</sub>).



## **5. REFERENCIAS**



- 
- [1] (a) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141; (b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [2] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [3] Reviews sobre rutas sintéticas de CNHs: (a) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705; (b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [4] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- [5] Reviews sobre reacciones catalíticas mediadas por complejos con ligandos CNHs: (a) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; (b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; (c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; (d) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Ed.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**; (e) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* (Ed.: F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**; (f) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239; (g) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247; (h) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874; (i) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768; (j) S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523; (k) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; (l) R. Wolf, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6774; (m) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746; (n) H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786; (ñ) E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726.
- [6] (a) W. A. Herrmann, C. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93; (b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; (c) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640; (d) C. Kocher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261; (e)

- J. C. Green, G. R. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1963; (f) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5801.
- [7] (a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; (b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [8] (a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674; (b) J. Huang; H. Z. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375.
- [9] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- [10] Estudios teóricos sobre  $\text{CNH}_{5\text{M}-2\text{N}}$ : (a) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180; (b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530; (c) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812; (d) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023; (e) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039; (f) D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782; (g) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Jfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865; (h) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.
- [11] Review sobre dimerización de diaminocarbenos: R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896.
- [12] A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Días, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *9*, 12742.
- [13] (a) S. Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274; (b) S. Grundemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473; (c) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J.

- R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299. Review sobre carbenos estables: D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [14] Review sobre CNHs anormales: (a) T. Strasser, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 1; (b) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596.
- [15] (a) F. Glorius, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 1; (b) H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046; (c) A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461.
- [16] (a) R. J. Watts, J. S. Harrington, J. Van Houten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *99*, 2179; (b) S. Dholakia, R. D. Gillard, F. L. Wimmer, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 179; (c) F. L. Wimmer, S. Wimmer, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1665; (d) P. Castan, F. Dahan, S. Wimmer, F. L. Wimmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2971; (e) P. Castan, B. Labiad, D. Villemin, F. L. Wimmer, S. Wimmer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 153; (f) F. L. Wimmer, S. Wimmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 879; (g) ver también referencias: 26d, 31c, 44.
- [17] (a) Review CNHs con estabilización por parte del heteroátomo reducida: O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445; (b) Review sobre carbenos estables: D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [18] P. Dyson, D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724.
- [19] (a) D. Lavorato, J. K. Terlouw, T. K. Dargel, W. Koch, G. A. McGibbon, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11898; (b) D. Lavorato, J. K. Terlouw, T. K. Dargel, W. Koch, G. A. McGibbon, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179/180*, 7.
- [20] (a) S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichon, E. Alvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 1180; (b) R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457.

- [21] J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8247.
- [22] S. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2973.
- [23] P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 760.
- [24] W. H. Meyer, M. Deetlefs, M. Pohlmann, R. Scholz, M. W. Esterhuysen, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2004**, 413.
- [25] H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Dalton Trans.* **2008**, 1265.
- [26] (a) S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2006**, 1226; (b) S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1862; (c) S. K. Schneider, C. F. Rentzsch, A. Krueger, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 50; (d) E. Stander, O. Schuster, G. Heydenrych, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H. G. Raubenheimer, *Organometallics* **2010**, *29*, 5821.
- [27] O. Schuster, H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7997.
- [28] M. Green, F. G. A. Stone, M. Underhill, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **1975**, 939.
- [29] (a) U. Kirchgaessner, H. Piana, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228; (b) J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 657; (c) U. Schubert, S. Seebald, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, C15.
- [30] N. A. Piro, J. S. Owen, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2797.
- [31] (a) T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1258; (b) T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4272; (c) T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *Organometallics* **2003**, *22*, 970.
- [32] M. Albrecht, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.* **2005**, 4705.
- [33] G. Song, Y. Zhang, Y. Su, W. Deng, K. Han, X. Li, *Organometallics* **2008**, *27*, 6193.

- 
- [34] A. McSkimming, G. E. Ball, M. M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2191.
- [35] R. Cordone, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8101.
- [36] A. Weisman, M. Gozin, H. B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1792.
- [37] G. W. V. Cave, A. J. Hallett, W. Errington, J. P. Rourke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3270.
- [38] G. Song, Y. Li, S. Chen, X. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 3558.
- [39] (a) E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060; (b) E. Alvarez, S. Conejero, P. Lara, J. A. López, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, D. del Río, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130; (c) S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Batiré, E. Álvarez, C. Moya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380; (d) M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Alvarez, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2009**, 5561; (e) E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496; (f) S. Conejero, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644.
- [40] (a) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044; (b) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, M. Oliván, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998; (c) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 5239; (d) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 6236; (e) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2009**, *28*, 2276.

- [41] (a) K. Isobe, E. Kai, Y. Nakamura, K. Nishimoto, T. Miwa, S. Kawaguchi, K. Kinoshita, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2475; (b) K. Isobe, Y. Nakamura, T. Miwa, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 149.
- [42] (a) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 393; (b) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 295; (c) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Berton, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, 123; (d) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Berton, R. Bertani, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 255; (e) B. Crociani, F. Di Bianca, F. Benetollo, G. Bombieri, *J. Chem. Res., Synop.* **1992**, 296; (f) L. Canovese, F. Visentin, P. Uguagliati, F. Di Bianca, A. Fontana, B. Crociani, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 43; (g) L. Canovese, P. Uguagliati, F. Di Bianca, B. Crociani, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 253; (h) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Fontana, R. Bertani, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 155; (i) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Fontana, E. Forsellini, G. Bombieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 407; (j) B. Crociani, F. Di Bianca, R. Bertani, C. B. Castellani, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *101*, 161; (k) B. Crociani, M. Sala, A. Polo, G. Bombieri, *Organometallics* **1986**, *5*, 1369.
- [43] H. G. Raubenheimer, J. G. Toerien, G. J. Kruger, R. Otte, W. van Zyl, P. Olivier, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 291.
- [44] H. Meguro, T. A. Koizumi, T. Yamamoto, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1109.
- [45] M. Gómez, J. M. Kisenyi, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 197.
- [46] (a) G. R. Newkome, D. W. Evans, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3500; (b) P. W. N. M. van Leeuwen, *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 61.
- [47] (a) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2765; (b) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421; (c) F. Stein, M. Duetsch, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Synlett* **1993**, 486.
- [48] C. E. Strasser, E. Stander-Grobler, O. Schuster, S. Cronje, H. G. Raubenhimer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1905.

- [49] M. Roselló-Merino, J. Díez, S. Conejero, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9247.
- [50] (a) J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 555; (b) J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Organometallics* **2010**, 29, 4464.
- [51] (a) A. Magriz, S. Gómez-Bujedo, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Organometallics* **2010**, 29, 5941; (b) B. Hildebrandt, G. Reiß, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 474.
- [52] (a) R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241; (b) N. Long, D. G. Parker, P. R. Speyer, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2142; (c) P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13314; (d) W. A. Herrmann, K. Oefele, D. V. Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 235; (e) L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5761; (f) M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1016; (g) I. Özdemir, B. Alici, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 217, 37; (h) M. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 231; (i) J. Yun, E. R. Marinez, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2004**, 23, 4172; (j) N. Imlinger, M. Mayr, D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1836; (k) M. Mayr, K. Wurst, K-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1256; (l) W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Wfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2441; (m) M. Bortenschlager, M. Mayr, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 233, 67; (n) N. Imlinger, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4433; (o) Y. Zhang, D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5728; (p) I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5849; (q) D. Wang, L. Yang, U. Matthias, D. Findeisen, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1757; (r) B. Bantu, D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Tetrahedron* **2005**, 61, 12145; (s) G. C. Lloyd-Jones, R. W. Alder, G. J. J.

- Owen-Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5361; (t) S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *245*, 248; (u) A. Paczal, A. C. Benyei, A. Kotschy, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5969; (v) G. D. Frey, J. Schutz, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2403. (w) G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2465; (x) W. A. Herrmann, J. Schutz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437; (y) P. Bazinet, T. G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2885; (z) I. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, C. Gourlaouen, F. Maseras, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1156; (aa) M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L. L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279; (ab) E. L. Kolychev, I. A. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2454.
- [53]** J. A. Cabeza, I. del Río, M. C. Goite, E. Pérez-Carreño, V. Pruneda, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7339.
- [54]** J. A. Cabeza, I del Río, E. Pérez-Carreño, V. Pruneda, *Organometallics* **2011**, *30*, 1148.
- [55]** J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreño, V. Pruneda, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5425.
- [56]** J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, V. Pruneda, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4313.
- [57]** (a) G. A. Fouls, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 123; (b) A. Eisenstadt, C. M. Giandomenico, M. F. Frederick, R. M. Laine, *Organometallics* **1985**, *4*, 2033; (c) M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 311; (d) R. H. Fish, T. J. Kim, J. L. Stewart, J. H. Bushweller, R. K. Rosen, J. W. Dupon, *Organometallics* **1986**, *5*, 2193; (e) M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 211.

- [58] (a) S. Aime, R. Gobetto, F. Padovan, M. Botta, E. Rosenberg, R. W. Gellert, *Organometallics* **1987**, *6*, 2074; (b) M. Day, S. Hajela, S. E. Kabir, M. Irving, T. McPhillips, E. Wolf, K. I. Hardcastle, E. Rosenberg, L. Milone, R. Gobetto, D. Osella, *Organometallics* **1991**, *10*, 2743; (c) G. Süss-Fink, T. Jenke, H. Heitz, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 311.
- [59] (a) J. A. Cabeza, I. del Río, V. Riera, F. Grepioni, *Organometallics* **1995**, *14*, 3124; (b) N. Lugan, F. Laurent, G. Lavigne, T. P. Newcomb, E. W. Liimata, *Organometallics* **1992**, *11*, 1351.
- [60] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [61] (a) M. Hanack, Y. G. Kang, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1607; (b) E. C. Fornari, M. S. P. Marchesi, A. E. H. Machado, S. Nikolaou, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1121; (c) G. Zhu, K. Pang, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1564.
- [62] Ejemplos de clusters tri- y tetranucleares de rutenio con  $\text{CNH}_{5\text{M}-2\text{N}}$ : (a) J. A. Cabeza, I. del Río, J. M. Fernández-Colinas, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Organometallics* **2009**, *28*, 1832; (b) C. Zhang, F. Luo, B. Cheng, B. Li, H. Song, S. Xu, B. Wang, *Dalton Trans.* **2009**, 7230; (c) M. I. Bruce, M. L. Cole, R. S. C. Fung, C. M. Forsyth, M. Hilder, P. C. Junk, K. Konstas, *Dalton Trans.* **2008**, 4118; (d) M. R. Critall, C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2008**, 4209; (e) J. A. Cabeza, I. del Río, D. Miguel, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, *Organometallics* **2008**, *27*, 211; (f) J. A. Cabeza, I. del Río, D. Miguel, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, *Dalton Trans.* **2008**, 1937; (g) J. A. Cabeza, I. del Río, D. Miguel, M. G. Sánchez-Vega, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1920; (h) J. A. Cabeza, I. da Silva, I. del Río, M. G. Sánchez-Vega, *Dalton Trans.* **2006**, 3966.
- [63] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.
- [64] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [65] Ejemplos de pirimidinas coordinadas  $\kappa^2\text{-C,C}$  a Ru: (a) Y. Chen, F. T. Lin, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 818; (b) R. E. Shepherd, S. Zhang, *Trans. Metal. Chem.* **1994**, *19*, 146; (c) R. E. Shepherd, S. Zhang, F. T. Lin,

- R. A. Kortés, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1457; (d) S. Zhang, L. A. Holl, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1012.
- [66] (a) J. A. Cabeza, I. del Río, V. Riera, F. Grepioni, *Organometallics* **1995**, *14*, 3124; (b) N. Lukan, F. Laurent, G. Lavigne, T. P. Newcomb, E. W. Liimata, *Organometallics* **1992**, *11*, 1351.
- [67] (a) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, V. Riera, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3347; (b) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, M. A. Pellinghelli, V. Riera, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4611.
- [68] Ver, por ejemplo: (a) B. Bergman, R. Holmquist, R. Smith, E. Rosenberg, J. Ciurash, K. I. Hardcastle, M. Visi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12818; (b) R. Smith, E. Rosenberg, K. I. Hardcastle, V. Vazquez, J. Roh, *Organometallics* **1999**, *18*, 3519.
- [69] R. Duchateau, A. J. Williams, S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4863.
- [70] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, D. Neugebauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 1036.
- [71] (a) S. D. Grumbine, R. K. Cadha, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1518; (b) G. G. Melikyan, A. Deravakian, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 143.
- [72] (a) S. Gambarotta, F. Urso, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3966; (b) F. Franceschi, E. Solari, C. Floriani, M. Rosi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 708; (c) M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Franceschi, C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2914; (d) E. Gallo, E. Solari, N. Re, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5144.
- [73] K. Fuchibe, N. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 905.
- [74] E. A. Duplessis, P. A. Jelliss, C. C. Kirkpatrick, S. D. Minter, K. M. Wampler, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4660.
- [75] J. Curley, T. Murahashi, C. C. Cummings, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7181.

- [76] (a) J. A. Cabeza, I. del Río, V. Riera, F. Grepioni, *Organometallics* **1995**, *14*, 3124; (b) T. Murahashi, Y. Hashimoto, K. Chiyoda, M. Fujimoto, T. Uemura, R. Inoue, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8586.
- [77] Para estudios cinéticos de reacciones de desprotonación de cationes 2-metilpirazinio ver: (a) T. W. S. Lee, R. Stewart, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1085; (b) K. Nagarajan, T. W. S. Lee, R. R. Perkins, R. Stewart, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1090.
- [78] Ver por ejemplo: D. McHattie, R. Buchan, M. Fraser, P. V. S. K. T. Lin, *Heterocycles* **1992**, *34*, 1759 y las referencias citadas en el mismo.
- [79] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1995**, *51*, 33.
- [80] *CrysAlisPro CCD, versión 1.171.31.7*. Oxford Diffraction Ltd.: Oxford, UK, **2006**
- [81] P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. García-Granda, R. O. Gould, R. Israël, J. M. M. Smits, *The DIRDIF-96 Program System*, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands, **1996**.
- [82] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- [83] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Version 97-2*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [84] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [85] A. L. Spek, *PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool*, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands, **2003**.
- [86] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [87] *GAUSSIAN-03 (Revision C2)*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.

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

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

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

[90] (a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *82*, 270; (b) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1995**, *82*, 284; (c) P. J. Hay y W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *82*, 299.

[91] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.

[92] (a) D. G. Musaev, T. Nowroozi-Isfahani, K. Morokuma, E. Rosenberg, J. Abedin, K. I. Hardcastle, *Organometallics* **2005**, *24*, 5973; (b) D. G. Musaev, T. Nowroozi-Isfahani, K. Morokuma, E. Rosenberg, *Organometallics* **2006**, *25*, 203; (c) T. Nowroozi-Isfahani, D. G. Musaev, K. Morokuma, E. Rosenberg, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4963; (d) J. A. Cabeza, I. del Río, S. García-Granda, M. Moreno, E. Pérez-Carreño, M. Suárez, *Organometallics* **2004**, *23*, 5849; (e) J. A. Cabeza, E. Pérez-Carreño, *Organometallics* **2008**, *27*, 4697.

[93] (a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; (b) A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

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

## **6. APÉNDICES**



## 6.1. DATOS CRISTALOGRAFICOS

### Datos cristalográficos para el compuesto **1b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color rosa, obtenido en una disolución del complejo **1b** en hexano a 20 °C.

**Tabla 25. Datos cristalográficos del compuesto **1b****

Fórmula	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	787.59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c
a, b, c [Å]	20.5397(4), 16.7387(2), 15.3687(2)
α, β, γ [°]	90, 95.038 (1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	5263.5(2)
Z	8
F(000)	3040
D <sub>calcul</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.988
Radiación (λ, Å)	CuKα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	14.255
Tamaño cristal (mm)	0.04 x 0.04 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.41, 74.15
Min/max h, k, l	-21/25, -20/20, -19/19
Reflexiones medidas	38464
Reflexiones únicas	10469
Reflexiones con I > 2σ(I)	8657
Parámetros/restricciones	720/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.068
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0468
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1298
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.832/1.137

**Datos cristalográficos para el compuesto 5**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **5** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 20 °C.

**Tabla 26. Datos cristalográficos del compuesto 5.**

Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	701.49
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.4776(2), 9.640, 12.2316(2)
α, β, γ [°]	82.9280(10), 86.4580(10), 89.6140(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1106.93(3)
Z	2
F(000)	672
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.105
Radiación (λ, Å)	MoKα (0.71073)
μ, mm <sup>-1</sup>	2.071
Tamaño cristal (mm)	0.15 x 0.05 x 0.05
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	1.68, 25.32
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11/11, -11/11, 0/14
Reflexiones medidas	28431
Reflexiones únicas	4036
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3495
Parámetros/restricciones	301/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.003
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0221
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.0780
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.612/0.851

**Datos cristalográficos para el compuesto 6**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **6** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 20 °C.

**Tabla 27. Datos cristalográficos del compuesto 6**

Fórmula	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	715.52
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.3189(3), 9.4594(3), 15.0329(4)
α, β, γ [°]	81.644(2), 73.728(3), 61.723(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	1120.16(6)
Z	2
F(000)	688
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.121
Radiación (λ, Å)	MoKα (0.71073)
μ, mm <sup>-1</sup>	2.049
Tamaño cristal (mm)	0.32 x 0.06 x 0.06
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	2.45, 26.27
Min/max h, k, l	-11/11, -11/10, -10/18
Reflexiones medidas	10022
Reflexiones únicas	4183
Reflexiones con I > 2σ(I)	4077
Parámetros/restricciones	298/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.052
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0423
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1499
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.029/0.832

**Datos cristalográficos para el compuesto 7b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **7b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 28. Datos cristalográficos del compuesto 7b**

Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	651.43
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo especial	P bca
a, b, c [Å]	9.7248(1), 15.9094(2), 25.3873(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	3927.81(7)
Z	8
F(000)	2480
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.203
Radiación (λ, Å)	CuKα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	18.910
Tamaño cristal (mm)	0.11 x 0.04 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.48, 73.99
Min/max h, k, l	-12/8, -19/18, -31/29
Reflexiones medidas	15365
Reflexiones únicas	3973
Reflexiones con I > 2σ(I)	3638
Parámetros/restricciones	269/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.047
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0413
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1168
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.576/1.055

**Datos cristalográficos para el compuesto 9**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja-rojo, obtenido en una disolución del complejo **9** en tolueno a 20 °C.

**Tabla 29. Datos cristalográficos del compuesto 9 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>0.125</sub>**

Fórmula	C <sub>36</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub> ·0.125(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Peso molecular	1411.33
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo especial	<i>P</i> 4/n
a, b, c [Å]	24.8204(5), 24.8204(5), 14.5485(4)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	8962.6(4)
Z	8
F(000)	5400
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.092
Radiación (λ, Å)	CuKα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	16.792
Tamaño cristal (mm)	0.1 x 0.06 x 0.05
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	3.51, 73.46
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-30/27, -30/28, -17/14
Reflexiones medidas	24075
Reflexiones únicas	8726
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	6087
Parámetros/restricciones	587/2
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.033
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0515
<i>wR</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1457
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.489/2.280

**Datos cristalográficos para el compuesto 11a**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido en una disolución del complejo **11a** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 20 °C.

**Tabla 30. Datos cristalográficos del compuesto 11a (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>**

Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ru <sub>3</sub> ·0.5(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Peso molecular	755.92
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	C2/c
a, b, c [Å]	39.1794(1), 7.7483(1), 16.9502(2)
α, β, γ [°]	90, 112.398(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4757.44(8)
Z	4
F(000)	2888
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.111
Radiación (λ, Å)	CuKα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	16.781
Tamaño cristal (mm)	0.13 x 0.02 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	4.88, 69.97
Min/max h, k, l	-46/47, -9/9, -20/20
Reflexiones medidas	11710
Reflexiones únicas	4403
Reflexiones con I > 2σ(I)	3466
Parámetros/restricciones	316/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.041
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.029
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.087
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.602/0.672

**Datos cristalográficos para el compuesto 11b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido en una disolución del complejo **11b** en éter a 20 °C.

**Tabla 31. Datos cristalográficos del compuesto 11b.**

Fórmula	C <sub>35</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>19</sub> Ru <sub>6</sub>
Peso molecular	1398.91
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a, b, c [Å]	12.8725(2), 23.8018(3), 17.6715(2)
α, β, γ [°]	90, 127.088(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4319.1(1)
Z	4
<i>F</i> (000)	2664
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.151
Radiación (λ, Å)	CuKα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	17.284
Tamaño cristal (mm)	0.07 x 0.03 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.64 to 70.00
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-15/15, -28/28, -17/21
Reflexiones medidas	24915
Reflexiones únicas	8061
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4715
Parámetros/restricciones	585/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.015
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.034
<i>wR</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.087
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.761/1.465

**Datos cristalográficos para el compuesto 14[BF<sub>4</sub>]**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido en una disolución del complejo **14[BF<sub>4</sub>]** en metanol a 20 °C.

**Tabla 32. Datos cristalográficos del compuesto 14[BF<sub>4</sub>].**

Fórmula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	765.25
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a, b, c [Å]	15.3221(10), 10.0820(6), 18.643(2)
α, β, γ [°]	90, 125.895(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4319.1(1)
Z	4
<i>F</i> (000)	1456
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.179
Radiación (λ, Å)	Mo Kα (0.71073)
μ, mm <sup>-1</sup>	2.001
Tamaño cristal (mm)	0.55 × 0.07 × 0.07
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	2.19, 25.35
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0/18, -12/0, -22/17
Reflexiones medidas	34664
Reflexiones únicas	4268
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3097
Parámetros/restricciones	316/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.003
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0468
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1357
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.722/1.053

**Datos cristalográficos para el compuesto 15a**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **15a** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 33. Datos cristalográficos del compuesto 15a.**

Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	651.43
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	8.8891(2), 8.9331(2), 12.7932(4)
α, β, γ [°]	90.455(2), 94.805(2), 110.822(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	945.41(4)
Z	2
F(000)	620
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.288
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	19.641
Tamaño cristal (mm)	0.23 × 0.12 × 0.04
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	5.30, 74.25
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9/11, -11/11, -15/15
Reflexiones medidas	27829
Reflexiones únicas	3821
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3669
Parámetros/restricciones	256/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.013
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0318
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.0954
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.566/1.582

**Datos cristalográficos para el compuesto 15b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **15b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 34. Datos cristalográficos del compuesto 15b.**

Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	651.43
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo especial	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
a, b, c [Å]	15.3241(2), 12.5768(2), 9.8728(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	1902.77(5)
Z	4
F(000)	1240
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.274
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	19.518
Tamaño cristal (mm)	0.26 × 0.17 × 0.13
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	4.55, 73.94
Min/max h, k, l	-11/19, -8/15, -11/11
Reflexiones medidas	4060
Reflexiones únicas	2736
Reflexiones con I > 2σ(I)	2645
Parámetros/restricciones	129/1
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.154
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0955
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.2619
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-3.062/2.352

**Datos cristalográficos para el compuesto 16a**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **16a** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 35. Datos cristalográficos del compuesto 16a·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

Fórmula	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Peso molecular	1385.78
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
a, b, c [Å]	9.9402(4), 16.8374(8), 12.8337(6)
α, β, γ [°]	90, 96.810(4), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2132.8(2)
Z	2
F(000)	1320
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.158
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	18.570
Tamaño cristal (mm)	0.08 × 0.05 × 0.22
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.46, 70.59
Min/max h, k, l	-12/12, -19/20, -15/15
Reflexiones medidas	31425
Reflexiones únicas	8029
Reflexiones con I > 2σ(I)	6760
Parámetros/restricciones	532/1
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.087
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0598
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1537
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.505/1.201

**Datos cristalográficos para el compuesto 16b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **16b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 36. Datos cristalográficos del compuesto 16b.**

Fórmula	C <sub>28</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub> ·
Peso molecular	1300.85
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo especial	<i>Pbca</i>
a, b, c [Å]	16.8303(1), 13.6258(1), 34.7720(3)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	7974.1(1)
Z	8
F(000)	4944
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.167
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	18.629
Tamaño cristal (mm)	0.18 × 0.09 × 0.01
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.66, 73.87
Min/max h, k, l	-20/20, -16/16, -42/41
Reflexiones medidas	41508
Reflexiones únicas	7998
Reflexiones con I > 2σ(I)	6829
Parámetros/restricciones	505/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.055
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0342
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.0978
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.853/1.168

**Datos cristalográficos para el compuesto 18[BF<sub>4</sub>]**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido en una disolución del complejo **18[BF<sub>4</sub>]** en metanol a 20 °C.

**Tabla 37. Datos cristalográficos del compuesto 18[BF<sub>4</sub>].**

Fórmula	C <sub>19</sub> H <sub>9</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	815.30
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	7.7035(9), 11.370(2), 16.248(3)
α, β, γ [°]	87.906(6), 84.590(9), 84.005(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	1408.5(4)
Z	2
F(000)	780
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.923
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	13.602
Tamaño cristal (mm)	0.11 × 0.02 × 0.01
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	2.73 to 73.65
Min/max h, k, l	-9/9, -13/13, -19/18
Reflexiones medidas	12257
Reflexiones únicas	5473
Reflexiones con I > 2σ(I)	4012
Parámetros/restricciones	351/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.080
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0565
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1763
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.877/0.740

**Datos cristalográficos para el compuesto 19a**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja, obtenido en una disolución del complejo **19a** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 20 °C.

**Tabla 38. Datos cristalográficos del compuesto 19a·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.**

Fórmula	C <sub>36</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub> ·2(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Peso molecular	1570.82
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	C2/c
a, b, c [Å]	29.7652(1), 9.3820(2), 21.2213(4)
α, β, γ [°]	90, 126.371(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4771.7(1)
Z	4
F(000)	3016
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.187
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	17.734
Tamaño cristal (mm)	0.16 × 0.12 × 0.11
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	2.99, 73.65
Min/max h, k, l	-34/36, -9/11, -25/23
Reflexiones medidas	24352
Reflexiones únicas	4658
Reflexiones con I > 2σ(I)	4192
Parámetros/restricciones	316/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.061
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.0387
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.1318
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.319/1.177

**Datos cristalográficos para el compuesto 19b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo, obtenido en una disolución del complejo **19b** en hexano a 20 °C.

**Tabla 39. Datos cristalográficos del compuesto 19b·(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)<sub>0.5</sub>.**

Fórmula	C <sub>19</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Ru <sub>3</sub> ·0.5(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )
Peso molecular	786.57
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a, b, c [Å]	19.507(2), 7.4697(7), 18.1331(14)
α, β, γ [°]	90, 99.794(8), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2603.7(4)
Z	4
F(000)	1524
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.010
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	14.454
Tamaño cristal (mm)	0.24 × 0.05 × 0.03
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	4.60, 72.64
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-20/23, -9/8, -22/22
Reflexiones medidas	28501
Reflexiones únicas	5036
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4388
Parámetros/restricciones	343/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.071
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0700
<i>wR</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.2487
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-3.195/2.998

**Datos cristalográficos para el compuesto 28**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **28** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 40. Datos cristalográficos del compuesto 28**

Fórmula	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	677.5
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo especial	<i>P</i> bca
a, b, c [Å]	9.8069(1), 16.2228(2), 27.3337(3)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4348.67(1)
Z	8
<i>F</i> (000)	2591.7
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.07
Radiación ( $\lambda$ , Å)	Cu K $\alpha$ (1.54184)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	17.114
Tamaño cristal (mm)	0.26 x 0.19 x 0.12
Temperatura (K)	293(2)
Límites $\theta$ (°)	3.2/70
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0/11, 0/19, 0/33
Reflexiones medidas	4086
Reflexiones únicas	4086
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3737
Parámetros/restricciones	275/0
GOF sobre $F^2$	1.053
$R_1$ (en $F$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.033
$wR_2$ (en $F^2$ , todos los datos)	0.088
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.639/0.650

**Datos cristalográficos para el compuesto 29**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **29** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 41. Datos cristalográficos del compuesto 29.**

Fórmula	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	691.5
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.8219(2), 10.5531(2), 12.9125(3)
α, β, γ [°]	67.189(2), 78.126(2), 66.617(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	1130.27(4)
Z	2
F(000)	663.9
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.03
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	16.477
Tamaño cristal (mm)	0.20 x 0.11 x 0.05
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.7/74.1
Min/max h, k, l	-12/12, -13/13, -16/16
Reflexiones medidas	33320
Reflexiones únicas	4575
Reflexiones con I > 2σ(I)	4471
Parámetros/restricciones	295/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.076
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.029
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.076
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.167/0.652

**Datos cristalográficos para el compuesto 34b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **34b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 42. Datos cristalográficos del compuesto 34b.**

Fórmula	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	679.5
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo especial	<i>P</i> 65
a, b, c [Å]	9.3064(1), 9.3064(1), 43.4384(5)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 90, 120
V [Å <sup>3</sup> ]	3258.12(6)
Z	6
<i>F</i> (000)	1955.7
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.08
Radiación ( $\lambda$ , Å)	Cu K $\alpha$ (1.54184)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	17.132
Tamaño cristal (mm)	0.03 x 0.04 x 0.10
Temperatura (K)	100(2)
Límites $\theta$ (°)	5.5/72.4
Min/max <i>h, k, l</i>	-11/10, -11/11, -51/53
Reflexiones medidas	12030
Reflexiones únicas	4043
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3944
Parámetros/restricciones	276/1
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	0.997
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$ )	0.055
<i>wR</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.150
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.859/1.565

**Datos cristalográficos para el compuesto 35**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **35** en éter a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla 43. Datos cristalográficos del compuesto 35.**

Fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$
Peso molecular	679.5
Sistema cristalino	Monoclíico
Grupo especial	$P\ 21/c$
a, b, c [Å]	14.6309(1), 17.2976(1), 18.0092(1)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 108.677(1), 90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4317.7(2)
Z	8
$F(000)$	2607.7
$D_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.09
Radiación ( $\lambda$ , Å)	Cu $K\alpha$ (1.54184)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	17.236
Tamaño cristal (mm)	0.02 x 0.06 x 0.08
Temperatura (K)	100(2)
Límites $\theta$ (°)	3.2/74.1
Min/max $h, k, l$	-16/18, -20/19, -22/21
Reflexiones medidas	71515
Reflexiones únicas	8640
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	7810
Parámetros/restricciones	560/0
GOF sobre $F^2$	1.049
$R_1$ (en $F, I > 2\sigma(I)$ )	0.027
$wR_2$ (en $F^2$ , todos los datos)	0.070
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.530/0.855

**Datos cristalográficos para el compuesto 37b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **37b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 44. Datos cristalográficos del compuesto 37b.**

Fórmula	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	693.5
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	C1 c1
a, b, c [Å]	9.335(1), 18.554(2), 13.637(2)
α, β, γ [°]	90, 108.31(2), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2242 (1)
Z	4
F(000)	1335.8
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.05
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	16.611
Tamaño cristal (mm)	0.03 x 0.03 x 0.18
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	4.8/72.5
Min/max h, k, l	-11/11, -22/22, -16/16
Reflexiones medidas	9571
Reflexiones únicas	3843
Reflexiones con I > 2σ(I)	3703
Parámetros/restricciones	271/2
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.195
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.034
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.125
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.768/0.843

**Datos cristalográficos para el compuesto 38b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **38b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 45. Datos cristalográficos del compuesto (38b)<sub>0.89</sub>**

Fórmula	0.89x(C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub> )
Peso molecular	0.89x691.5
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo especial	<i>P bca</i>
a, b, c [Å]	12.7437(4), 16.3418(4), 20.9738(5)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4367.9(2)
Z	9
F(000)	2607.7
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.07
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	17.039
Tamaño cristal (mm)	0.08 x 0.02 x 0.02
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	4.2/70.0
Min/max <i>h, k, l</i>	-11/15, -14/19, -25/24
Reflexiones medidas	12730
Reflexiones únicas	4110
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2886
Parámetros/restricciones	274/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.027
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.040
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.112
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.998/0.707

**Datos cristalográficos para el compuesto 39b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **39b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 46. Datos cristalográficos del compuesto 39b.**

Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	707.5
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo especial	<i>P bca</i>
a, b, c [Å]	17.5889(8), 14.9386(7), 18.1230(7)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4761.88(4)
Z	8
<i>F</i> (000)	2735.6
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.97
Radiación ( $\lambda$ , Å)	Cu K $\alpha$ (1.54184)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	15.659
Tamaño cristal (mm)	0.02 x 0.07 x 0.12
Temperatura (K)	293(2)
Límites $\theta$ (°)	4.6/70.0
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-19/21, -18/12, -22/15
Reflexiones medidas	13453
Reflexiones únicas	4473
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3379
Parámetros/restricciones	296/0
GOF sobre $F^2$	1.007
$R_1$ (en $F$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.045
$wR_2$ (en $F^2$ , todos los datos)	0.127
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.130/0.696

**Datos cristalográficos para el compuesto 41b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **41b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 47. Datos cristalográficos del compuesto 41b.**

Fórmula	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	693.5
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	8.6414(2), 9.4682(3), 14.5825(4)
α, β, γ [°]	76.356(2), 74.696(2), 80.691(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	1112.01
Z	2
F(000)	667.9
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.07
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	16.748
Tamaño cristal (mm)	0.05 x 0.07 x 0.12
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.2/72.5
Min/max h, k, l	-8/10, -11/11, -17/18
Reflexiones medidas	11901
Reflexiones únicas	4400
Reflexiones con I > 2σ(I)	4304
Parámetros/restricciones	284/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.021
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.034
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.093
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.710/0.797

**Datos cristalográficos para el compuesto 48**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **48** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 48. Datos cristalográficos del compuesto 48.**

Fórmula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	755.6
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1 21/n 1
a, b, c [Å]	9.5431(1), 17.0123(2), 15.8665(2)
α, β, γ [°]	90, 96.962(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2556.93(3)
Z	4
<i>F</i> (000)	1463.8
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.96
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	14.638
Tamaño cristal (mm)	0.12 x 0.06 x 0.03
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	3.8/70.0
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11/10, -15/20, -19/17
Reflexiones medidas	10536
Reflexiones únicas	4738
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3699
Parámetros/restricciones	332/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.009
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.039
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.095
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.906/0.863

**Datos cristalográficos para el compuesto 49**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **49** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabla 49. Datos cristalográficos del compuesto 49.**

Fórmula	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$
Peso molecular	769.6
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	$P\ 1\ 21/n\ 1$
a, b, c [Å]	9.743(1), 17.224(1), 15.869(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90, 92.20(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2661.(1)
Z	4
F(000)	1495.8
$D_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.92
Radiación ( $\lambda$ , Å)	Cu $K\alpha$ (1.54184)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	14.079
Tamaño cristal (mm)	0.19 x 0.11 x 0.06
Temperatura (K)	293(2)
Límites $\theta$ (°)	3.8/60.0
Min/max $h, k, l$	-10/10, 0/19, 0/17
Reflexiones medidas	3797
Reflexiones únicas	3797
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	2761
Parámetros/restricciones	343/0
GOF sobre $F^2$	1.072
$R_1$ (en $F, I > 2\sigma(I)$ )	0.068
$wR_2$ (en $F^2$ , todos los datos)	0.228
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.294/1.073

**Datos cristalográficos para el compuesto 50b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color rojo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **50b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y MeOH, a -20 °C.

**Tabla 50. Datos cristalográficos del compuesto 50b.**

Fórmula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	755.6
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/n
a, b, c [Å]	10.2860(1), 19.2142(2), 13.3202(2)
α, β, γ [°]	90, 92.87(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2632(1)
Z	4
<i>F</i> (000)	1463.8
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.91
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	14.218
Tamaño cristal (mm)	0.02 x 0.07 x 0.08
Temperatura (K)	293(2)
Límites θ (°)	4.0/60.0
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11/9, -20/21, -14/14
Reflexiones medidas	8260
Reflexiones únicas	3549
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2778
Parámetros/restricciones	332/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	0.972
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.052
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.139
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.247/0.790

**Datos cristalográficos para el compuesto 55**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **55** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 51. Datos cristalográficos del compuesto 55.**

Fórmula	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub>
Peso molecular	1330.9
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	10.0116(3), 13.3402(5), 15.4163(4)
α, β, γ [°]	93.596(2), 97.433(2), 97.414(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	2018.0(1)
Z	2
F(000)	1271.8
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.19
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	18.422
Tamaño cristal (mm)	0.15 x 0.09 x 0.06
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	2.9/74.3
Min/max h, k, l	-12/12, -16/16, 0/19
Reflexiones medidas	7910
Reflexiones únicas	7910
Reflexiones con I > 2σ(I)	7111
Parámetros/restricciones	535/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.095
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.054
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.152
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-2.143/2.013

**Datos cristalográficos para el compuesto 57**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido de una disolución del complejo **57** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 20 °C.

**Tabla 52. Datos cristalográficos del compuesto 57.**

Fórmula	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub>
Peso molecular	1328.9
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	10.4327(3), 12.9236(4), 15.7850(5)
α, β, γ [°]	75.109(3), 83.234(2), 86.268(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	2041.1(2)
Z	2
F(000)	1267.8
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.16
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	18.213
Tamaño cristal (mm)	0.14 x 0.09 x 0.03
Temperatura (K)	150(2)
Límites θ (°)	3.5/70.0
Min/max h, k, l	-12/12, -16/16, -19/19
Reflexiones medidas	22379
Reflexiones únicas	7706
Reflexiones con I > 2σ(I)	7038
Parámetros/restricciones	547/0
GOF sobre F <sup>2</sup>	1.072
R <sub>1</sub> (en F, I > 2σ(I))	0.04
wR <sub>2</sub> (en F <sup>2</sup> , todos los datos)	0.105
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-1.454/1.183

**Datos cristalográficos para el compuesto 60**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color naranja obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **60** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 53. Datos cristalográficos del compuesto 60.**

Fórmula	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Ru <sub>3</sub>
Peso molecular	665.46
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo especial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a, b, c [Å]	8.2268(1), 14.7470(2), 16.6785(2)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å <sup>3</sup> ]	2023.45
Z	4
F(000)	1271.8
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.18
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	18.372
Tamaño cristal (mm)	0.20 x 0.16 x 0.09
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	4.0/65.0
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9/7, -17/16, -15/19
Reflexiones medidas	5812
Reflexiones únicas	3065
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3017
Parámetros/restricciones	265/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.040
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.051
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.132
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-2.363/1.016

**Datos cristalográficos para el compuesto 68a**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **68a** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 54. Datos cristalográficos del compuesto 68a.**

Fórmula	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub>
Peso molecular	1328.9
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
a, b, c [Å]	15.3817(2), 15.0902(2), 17.8659(2)
α, β, γ [°]	90, 95.364(1), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4128.75(4)
Z	4
<i>F</i> (000)	2535.7
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.14
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	18.001
Tamaño cristal (mm)	0.08 x 0.11 x 0.12
Temperatura (K)	150
Límites θ (°)	2.9/70.0
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-15/18, -18/18, -21/21
Reflexiones medidas	22878
Reflexiones únicas	7783
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	6835
Parámetros/restricciones	548/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.044
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.042
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.11
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-2.993/2.892

**Datos cristalográficos para el compuesto 68b**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **68b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 55. Datos cristalográficos del compuesto 68b.**

Fórmula	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub>
Peso molecular	1328.9
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a, b, c [Å]	19.0770(5), 14.884(3), 16.0222(3)
α, β, γ [°]	90, 113.241(3), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4181.6(6)
Z	2
F(000)	2535.7
D <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.11
Radiación (λ, Å)	Cu Kα (1.54184)
μ, mm <sup>-1</sup>	17.780
Tamaño cristal (mm)	0.04 x 0.06 x 0.08
Temperatura (K)	150
Límites θ (°)	3.9/70.0
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-23/22, -12/17, -18/19
Reflexiones medidas	19600
Reflexiones únicas	7850
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	6374
Parámetros/restricciones	525/0
GOF sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.029
<i>R</i> <sub>1</sub> (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.036
w <i>R</i> <sub>2</sub> (en <i>F</i> <sup>2</sup> , todos los datos)	0.101
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.937/1.719

**Datos cristalográficos para el compuesto 68c**

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal de color amarillo obtenido mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo **68c** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -20 °C.

**Tabla 56. Datos cristalográficos del compuesto 68c.**

Fórmula	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Ru <sub>6</sub>
Peso molecular	1328.9
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2/c
a, b, c [Å]	35.4657(7), 9.6045(2), 24.2401(5)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	90, 98.752(2), 90
V [Å <sup>3</sup> ]	8160.8(3)
Z	8
<i>F</i> (000)	5071.3
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	2.16
Radiación ( $\lambda$ , Å)	Cu K $\alpha$ (1.54184)
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	18.221
Tamaño cristal (mm)	0.01 x 0.01 x 0.05
Temperatura (K)	293
Límites $\theta$ (°)	3.7/70.0
Min/max <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-43/42, -11/11, -29/28
Reflexiones medidas	37119
Reflexiones únicas	7737
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	7331
Parámetros/restricciones	529/0
GOF sobre $F^2$	1.011
$R_1$ (en $F$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.027
$wR_2$ (en $F^2$ , todos los datos)	0.070
Mín/máx residuos (e/Å <sup>3</sup> )	-0.961/1.048

## 6.2. ÍNDICE ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS

