

00550
30



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

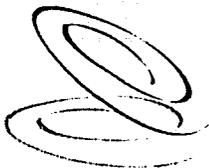
TEMA DE TESIS

**"SÍNTESIS DE COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE RUTENIO (II) VIA
ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-H Y SUSTITUCIÓN DE LIGANTES BIDENTADOS"**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I. Q. LAURA RUBIO PEREZ

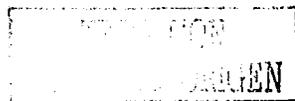


Posgrado
Ciencias
Químicas

TUTOR: Dr. Ronan Le Lagadec

AÑO: 2003

A





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dra. Martha Elena Sosa Torres	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dr. Armando Cabrera Ortiz	Instituto de Química, UNAM
Secretario:	Dra. Larissa Alexandrova Zarubina	Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
Primer suplente:	Dr. José Francisco Delgado Reyes	Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN
Segundo suplente:	Dr. David Morales Morales	Instituto de Química, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Inorgánica-2,
Instituto de Química, UNAM

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ronan Le Lagadec

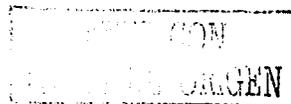


NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

I. Q. Laura Rubio Pérez



B



AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación se desarrolló mediante el apoyo financiero otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, proyecto 34293-E).

Al CONACyT por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de maestría.

Al I. Q. Luis Velasco y al M. en C. Javier Pérez por el registro de los espectros de masas de IE y FAB⁺ (alta y baja resolución). A la Q. F. B. Rocío Patiño y a la Q. Miryan Adaya por el registro de los espectros de infrarrojo y rotación óptica. A la M. en C. Isabel Chávez por el registro de los espectros de RMN en el equipo de 500 MHz. Todos ellos miembros del Instituto de Química.

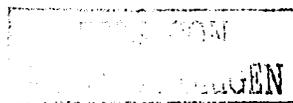
Al Dr. Alexander Dmitreyevich Ryabov de la Universidad de Carnegie Mellon de Pittsburg, USA, por su apoyo en la parte experimental de voltamperometría cíclica.

Al Dr. Ronan por la dirección, amistad y paciencia durante el desarrollo de este proyecto de tesis.

A los miembros del jurado por la revisión y comentarios al manuscrito.

Finalmente hago un especial reconocimiento a la UNAM por acogerme en sus instalaciones y darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

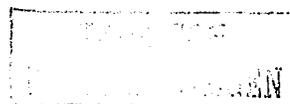
2



INDICE

Contenido	Página
ABREVIATURAS	
I. INTRODUCCION	1
II. OBJETIVOS	3
III. ANTECEDENTES	
3.1 El Rutenio Como Elemento de Transición	4
3.2 Complejos (areno)Rutenio(II)	4
3.3 Reacciones de Ciclometalación con Bencilaminas	6
3.4 Reacciones de Ciclometalación Vía Activación del Enlace C-H	8
3.5 Complejos de Rutenio (II) con Ligantes Bidentados	11
IV. DISCUSION DE RESULTADOS	
4.1 Síntesis de las <i>N,N</i> -dimetilbencilaminas Sustituídas	
4.1.1 Propiedades Físicas	12
4.1.2 Espectrometría de Masas	13
4.1.4 Resonancia Magnética Nuclear	14
4.2 Síntesis de Complejos del Tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$	
4.2.1 Propiedades Físicas	18
4.2.2 Espectrometría de Masas	20

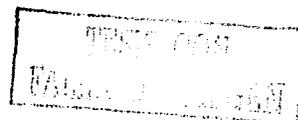
D



4.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo	23
4.2.4 Resonancia Magnética Nuclear	23
4.2.5 Influencia de las Condiciones de Reacción en la Formación de Productos	27
4.2.6 Mecanismo de Reacción	29
4.3 Síntesis de Complejos del Tipo $[(C\equiv N)Ru(N\equiv N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$	
4.3.1 Propiedades Físicas	31
4.3.2 Espectrometría de Masas	32
4.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo	36
4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear	36
4.3.5 Difracción de Rayos X	41
4.3.6 Influencia de las Condiciones de Reacción en la Formación de los Productos	
4.3.6.1 Cambio de Disolvente	49
4.3.6.2 Cambio de Ligantes	51
4.4 Reactividad de los Complejos del Tipo $[(C\equiv N)Ru(N\equiv N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$ con Ligantes Bidentados	58
4.5 Voltamperometría Cíclica	63
4.6 Síntesis de Complejos de Rutenio (II) Ópticamente Activos Conteniendo Al Centro Metálico como Centro Estereogénico	
4.6.1 Propiedades Físicas	68
4.6.2 Espectrometría de Masas	69
4.6.3 Espectroscopía de Infrarrojo y Rotación Óptica	69
4.6.4 Resonancia Magnética Nuclear	69
4.6.5 Establecimiento de la Estereoquímica	71
4.6.6 Influencia de las Condiciones de Reacción en la Obtención de los Productos	73
V. CONCLUSIONES	76



VI. PERSPECTIVAS	78
VII. SECCION EXPERIMENTAL	
7.1 Material Empleado	
7.1.1 Reactivos	79
7.1.2 Instrumentación	80
7.2 Procedimientos Experimentales	81
VIII. BIBLIOGRAFIA	107
IX. APENDICE	110



ABREVIATURAS

A	Amperes
Å	Angstrom
% a. r.	Porcentaje de abundancia relativa
bipi	Ligante 2,2'-bipiridina
COSY	Correlation Spectroscopy ($^1\text{H} - ^1\text{H}$)
CV	Carbón vítreo
E_o'	Potencial redox
EM	Espectrometría de Masas
EMIE	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
ESC	Electrodo Saturado de Calomel
FAB ⁺	Fast Atom Bombardement Positive
fen	Ligante 1,10-fenantrolina
HETCOR	Heteronuclear Correlation ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$)
h ν	Irradiación con luz visible
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento en Hertz
MHz	Megahertz
mmol	milimol
m/z	Relación masa/carga
M^+	Ion molecular
mV	miliVolts



Abreviaturas

mV/s	milivolts/segundo
NMe ₂	Dimetilamino
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
Pt	Platino
RO	Rotación óptica
t. a.	temperatura ambiente
TMS	Tetrametilsilano
[α]	Rotación óptica
δ (ppm)	Desplazamiento químico en partes por millón
ΔE	Diferencia de potencial
η	hapticidad
ν	Frecuencia

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I. INTRODUCCION

La síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación de los metales de transición, así como el estudio de sus propiedades químicas y físicas han atraído el interés de los químicos en las últimas décadas. Los compuestos organometálicos presentan aplicaciones variadas, ya que se pueden utilizar en síntesis orgánica, catálisis homogénea, química biorgánica y en la ciencia de los materiales.¹⁻⁵ Complejos ciclometalados con metales de transición del grupo VIII conteniendo ligantes ricos en electrones han sido el foco de estudios recientes en el campo de la química organometálica.⁶⁻⁸

Recientemente Ryabov y colaboradores⁹ han demostrado que los complejos ciclometalados de rutenio (II) tienen una actividad excepcional como mediadores en la transferencia de un electrón con oxidoreductasas. Una característica importante de estos mediadores es su potencial redox, el cual debe estar en el intervalo de $-200 - 0$ mV (vs ESC). Sin embargo los complejos estudiados previamente tienen un potencial redox de aproximadamente 300 mV. Con el objeto de reducir estos potenciales, se decidió sintetizar una serie de complejos del tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$ a través de una serie de reacciones de sustitución.

Por lo que, en el presente trabajo se hace la descripción de la síntesis de una serie de *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas que nos sirvió como sustratos de partida para la obtención de complejos del tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$, formados a partir de un proceso de activación *orto* del enlace C-H de la amina correspondiente con el dímero $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$ mediante una reacción de ciclometalación. Esta última



constituye una poderosa herramienta en la obtención de complejos de rutenio (II) en buenos rendimientos.

Por otra parte, ligantes bidentados donadores σ fuertes como la 2,2'-bipiridina y la 1,10-fenantrolina se han utilizado extensamente en la química de coordinación del rutenio.¹⁰⁻¹³ En nuestro caso analizaremos una serie de complejos hexacoordinados del tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$ obtenidos a través de una reacción de sustitución de ligantes utilizando los complejos $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$ y un equivalente del ligante bidentado.

Como complemento a este proyecto de tesis, se realizaron una serie de reacciones de ciclometalación y de sustitución de ligantes a diferentes condiciones de reacción a partir de los complejos obtenidos con los procedimientos anteriores, en donde se discutirá la influencia electrónica de los ligantes en el átomo de rutenio. Asimismo, se describirá la obtención de algunos complejos de rutenio (II) cuyo centro quiral se encuentra en uno de los átomos de carbono bencilico y en el metal.

Finalmente, analizaremos los potenciales redox obtenidos para los productos $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$, además de dar algunas perspectivas futuras de este proyecto de tesis.

TESIS CON
FALSA DE...
FALSA DE...

II. OBJETIVOS

Objetivo General:

Proponer diversas rutas de síntesis de complejos de rutenio (II), así como modificar el potencial redox para que puedan ser utilizados como mediadores en la transferencia electrónica con enzimas oxidoreductasas.

Objetivos Particulares:

1. Realizar la síntesis de las *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas.
2. Realizar la síntesis de los complejos del tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$ y $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$ mediante reacciones de ciclometalación y de sustitución respectivamente. Estudiar su reactividad frente a ligantes bidentados y a diferentes condiciones de reacción.
3. Realizar la síntesis de complejos quirales de rutenio (II) utilizando los mismos procedimientos de síntesis de los compuestos descritos en el punto anterior.
4. Caracterizar los productos obtenidos mediante las técnicas de EM, IR, RO, RMN (1H , ^{13}C , ^{31}P , NOESY, HETCOR y APT) y difracción de rayos X.
5. Determinar por voltamperometría cíclica los potenciales redox de los complejos $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$.



III. ANTECEDENTES

3.1 El Rutenio Como Elemento de Transición

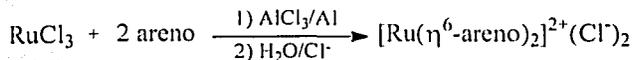
El rutenio pertenece a la segunda serie de transición, se encuentra en el grupo VIIIA de la tabla periódica y tiene una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^75s^1$. La aplicación principal del rutenio radica en endurecer aleaciones con Pd, Pt y Os. También es de gran interés el empleo de complejos organometálicos de rutenio en catálisis, el cual puede funcionar como sistema activo en la hidrogenación de alquenos.¹⁴⁻¹⁵

Los halogenuros de rutenio (II) son los más conocidos y reportados en la literatura. Uno de los productos comercialmente disponible es el $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, el cual es el material de partida para la obtención de muchos compuestos de rutenio.

Para este metal, los estados de oxidación más importantes son 0, +2 y +3. Se conoce un número muy importante de complejos de rutenio (II), los cuales son octaédricos y diamagnéticos.

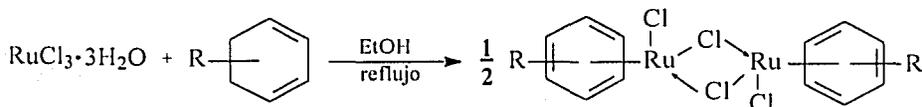
3.2 Complejos (areno)Rutenio (II)

Los derivados (η^6 -areno)rutenio (II) juegan un papel importante en la química organometálica.¹⁶⁻¹⁷ La ruta general para obtener esta clase de complejos empleando cationes $[\text{Ru}(\text{areno})_2]^{+2}$ ha sido desarrollado por Fischer y colaboradores.¹⁸ Los cationes han sido preparados por desplazamiento de iones Cl^- a partir de RuCl_3 con ácidos de Lewis y en presencia de arenos (Esquema 1).



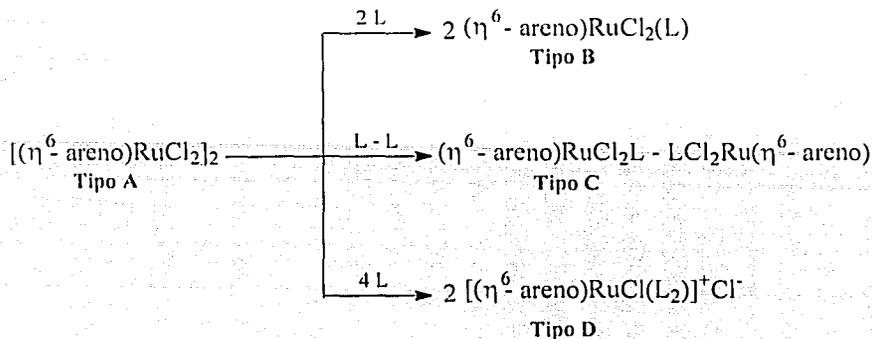
Esquema 1

Uno de los métodos generales de obtención de complejos $(\eta^6\text{-areno})\text{rutenio (II)}$ es el publicado por Bennett y colaboradores,¹⁹ el cual se basa en la deshidrogenación de derivados de ciclohexadieno en disoluciones etanólicas de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Esquema 2).



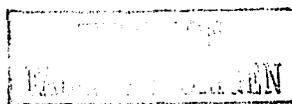
Esquema 2

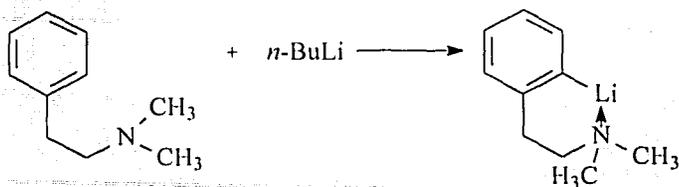
La adición a $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$ (tipo A) de una gran variedad de ligantes σ donadores como fosfinas, arsinas, piridina, isonitrilo, monóxido de carbono, dimetil sulfóxido, conducen a la ruptura de los puentes que forman los átomos de cloro dando origen a complejos mononucleares de tipo B. Las fosfinas bidentadas o arsinas (L-L), también desdoblan los puentes producidos por los halógenos y conducen a la formación de complejos binucleares del tipo C; así a complejos del tipo A en disolventes polares se les adiciona dos ligantes básicos por cada átomo de rutenio, formándose derivados catiónicos de estructura general del tipo D (Esquema 3).

Esquema 3. Adición de ligantes al complejo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$

3.3 Reacciones de Ciclometalación con Bencilaminas

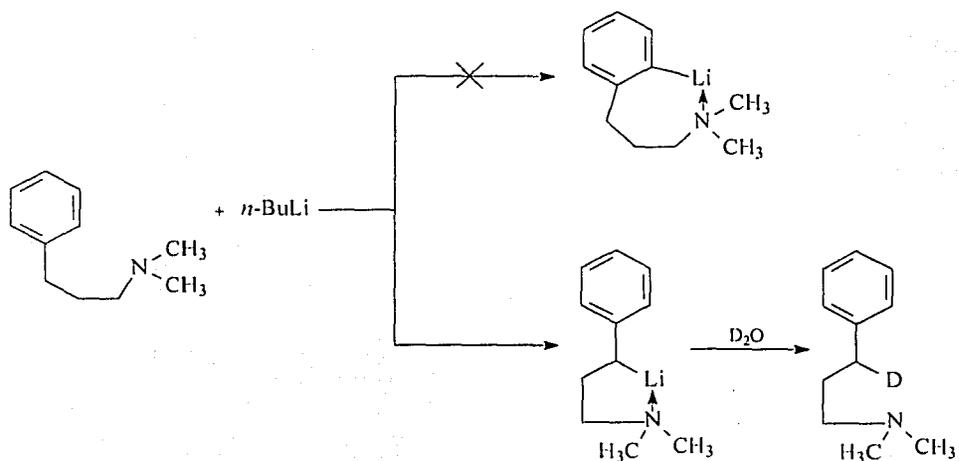
Las primeras reacciones de ciclometalación que se conocen fueron realizadas en 1963 cuando Hauser y Jones²⁰ reportaron la reacción de *n*-BuLi con *N,N*-dimetilbencilamina y con *N,N*-dimetil-2-bromobencilamina. Estos autores asumieron la estructura del compuesto organolitiado obtenido conteniendo un anillo de cinco miembros, en donde el par de electrones libre del nitrógeno interaccionaba con el átomo de litio. Pero dicha interacción no pudo ser demostrada. Posteriormente Hauser y colaboradores²¹⁻²² examinaron la formación de anillos de cinco miembros en comparación con la formación de anillos de seis o siete miembros. Así hicieron reaccionar *n*-BuLi con *N,N*-dimetil-2-feniletilamina dando como producto un compuesto con un anillo de seis miembros con muy pobre rendimiento (Esquema 4).





Esquema 4

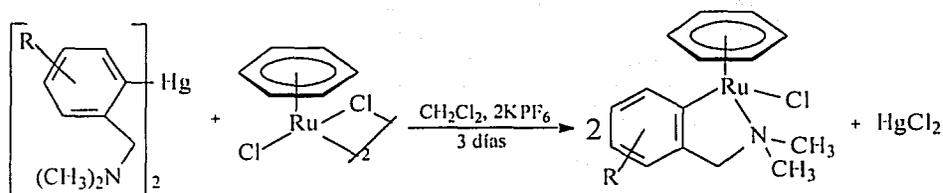
También realizaron la misma reacción de metalación con *N,N*-dimetil-3-fenilpropilamina dando por resultado la formación de un anillo de cinco miembros en lugar de siete miembros como se esperaba (Esquema 5).

Esquema 5. Reacción con *N,N*-dimetil-3-fenilpropilamina.

Estos estudios demostraron que el anillo de cinco miembros se forma fácilmente, el anillo de seis miembros es difícil de formar y el anillo de siete es prácticamente imposible de obtener.

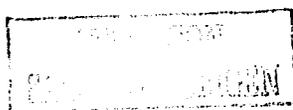


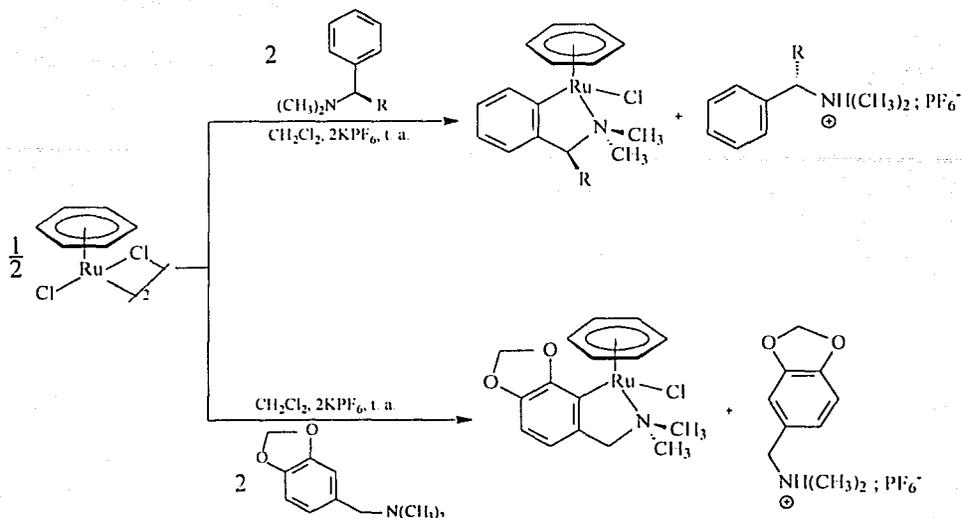
Esta clase de complejos se sintetiza con un rendimiento bajo de alrededor del 20%. Posteriormente Pfeffer y colaboradores²⁵ sintetizaron estos compuestos realizando las mismas reacciones de transmetalación y lo único que cambió fueron las diferentes condiciones de reacción, a pesar de que se tienen buenos rendimientos, las desventajas que presenta es que se necesitan de 3 días de reacción a temperatura ambiente para formar el producto y adicionalmente requiere el uso de derivados de mercurio que son muy tóxicos (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis general de rutenaciclos mediante reacciones de transmetalación.

Una alternativa para sintetizar estos compuestos a partir de reacciones de ciclometalación es utilizar el dímero $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]$, dos equivalentes de la correspondiente amina y un equivalente de hexafluorofosfato de sodio en donde el rendimiento de la reacción mejora un poco (alrededor del 38 - 45%). Pero una de las desventajas que presenta es la formación de un subproducto del derivado de la *N,N*-dimetilbencilamina (Esquema 8).

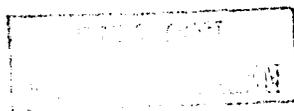




Esquema 8. Alternativas de síntesis de los rutenacilos.

Los procedimientos antes descritos para activar el enlace C-H de los derivados de la *N,N*-dimetilbencilamina sustituida no son tan viables por los rendimientos obtenidos y como se mencionará en el siguiente capítulo, en nuestro caso hemos sintetizado una serie de rutenacilos del tipo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}\curvearrowright\text{N})(\text{NCCH}_3)]^+\text{PF}_6^-$ mediante reacciones de ciclometalación en buenos rendimientos, en donde la activación del enlace C-H ocurre en la posición *orto* al grupo $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ de los derivados de la *N,N*-dimetilbencilamina.

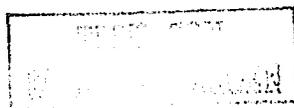
Cabe mencionar que en la literatura existen reportes sobre aplicaciones de esta clase de complejos en reacciones de inserción de alquinos y alquenos,²⁶⁻²⁷ reacciones de sustitución de ligantes (CO , NO y H_2O)²⁸ y catálisis.²⁹



3.5 Complejos de Rutenio (II) con Ligantes Bidentados

Los complejos con metales de transición conteniendo ligantes ricos en electrones han sido el foco de estudios recientes en el campo de la química organometálica sobre todo utilizando metales del grupo VIII. Ligantes donadores σ como la 2,2'-bipiridina y la 1,10-fenantrolina contienen dos átomos de nitrógeno, los cuales han sido extensamente usados en la química de coordinación del rutenio. Ambos ligantes sirven como donadores de electrones bidentados y como aceptores de electrones a través de los enlaces formados entre los orbitales d llenos del metal y los orbitales π^* de los ligantes.

Por otro lado, debido a la variedad de estructuras, propiedades físicas y reactividades de los complejos de rutenio (II) frecuentemente son utilizados en reacciones de polimerización, catálisis, foto y electroquímica.³⁰ Un claro ejemplo de síntesis de complejos de rutenio (II) son las reacciones de sustitución que se realizaron en este proyecto de tesis y que se discutirán en el siguiente capítulo.



IV. RESULTADOS Y DISCUSION

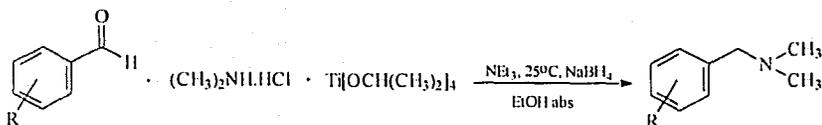
En esta sección se describe los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de diversos productos (ligantes y productos). Dado que se hicieron una serie de reacciones en el que los sustratos poseen diversos sustituyentes pero que cuentan con una estructura relativamente igual, su comportamiento espectroscópico se esperaría que fuese similar, por ello, los resultados se discutirán por cada técnica espectroscópica utilizada.

4.1 Síntesis de las *N,N*-dimetilbencilaminas Sustituídas

4.1.1 Propiedades físicas

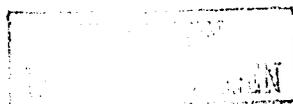
A excepción de la *N,N*-dimetilbencilamina, 3-metoxi-*N,N*-dimetilbencilamina, (R)-(+)-*N,N*-dimetilfenetilamina y (S)-(-)-*N,N*-dimetilfenetilamina que fueron adquiridos comercialmente, los demás productos se sintetizó de acuerdo a la literatura a partir de una reacción de aminación reductiva de compuestos carbonílicos.

Reacción General:



Donde:

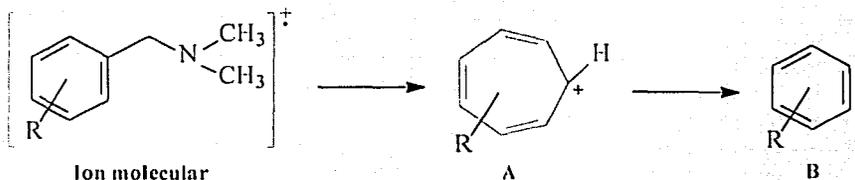
- | | |
|--|--|
| (1) R = <i>p</i> -CH ₃ (95 %) | (8) R = <i>p</i> -F (77 %) |
| (2) R = 3,4-CH ₃ (94 %) | (9) R = <i>m</i> -CF ₃ (75 %) |
| (3) R = <i>p</i> -CH ₃ O (92 %) | (10) R = <i>p</i> -CF ₃ (76 %) |
| (4) R = 3,4-CH ₃ O (92 %) | (11) R = <i>p</i> -C(CH ₃) ₃ (77 %) |
| (5) R = 3,5-CH ₃ O (91 %) | (12) R = <i>p</i> -N(CH ₃) ₂ (77 %) |
| (6) R = 2,3,4-CH ₃ O (88 %) | (13) R = <i>p</i> -NO ₂ (70 %) |
| (7) R = 3,4,5-CH ₃ O (88 %) | (14) R = <i>p</i> -CN (70 %) |



En términos generales, los productos se obtuvieron en buenos rendimientos que van del 88 al 95%. En el caso de **9**, **10**, **13** y **14** se tienen rendimientos del 70-75% debido al efecto electrónico ejercido por los grupos electroattractores sustituidos en el anillo aromático de la *N,N*-dimetilbencilamina. En el aspecto físico, todos son líquidos ligeramente viscoso de color amarillo, estables a temperatura ambiente, además son solubles en acetonitrilo, acetona, diclorometano y cloroformo.

4.1.2 Espectrometría de Masas

En el análisis de espectrometría de masas utilizando la técnica de IE, se obtiene el ion molecular para cada uno de los productos. En los espectros se muestra un patrón de fragmentación característico en donde a partir del ion molecular existe la pérdida de 44 unidades correspondiente al grupo $N(CH_3)_2$, la cual da origen a un derivado del ion tropilio (fragmento **A**). Asimismo, de este fragmento existe la eliminación de 14 unidades perteneciente al CH_2 para formar el fragmento **B** (Esquema 9).



Esquema 9. Patrón de fragmentación de las *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas.

En la Tabla 1, se muestran los valores y la abundancia relativa de los fragmentos encontrados. Como se podrá observar, el pico base en **1**, **3** y **8** corresponden al ion molecular mientras que para **4**, **5**, **6**, **7**, **10**, **11** y **12** el 100% proviene de la pérdida del grupo $N(CH_3)_2$.

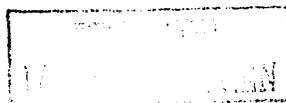


Tabla 1. Valores de los fragmentos principales de los complejos sintetizados.

Compuesto	Ion Molecular		Fragmento A		Fragmento B	
	m/z	(% a. r.)	m/z	(% a. r.)	m/z	(% a. r.)
1	149	100	105	95	91	20
2	163	74	119	35	105	50
3	165	100	121	42	107	5
4	195	52	151	100	137	5
5	195	10	151	100	137	5
6	225	42	181	100	167	15
7	225	46	181	100	167	11
8	153	100	109	73	95	5
9	203	100	159	43	145	3
10	203	50	159	100	145	10
11	191	96	147	100	133	11
12	178	20	134	100	120	4
13	180	45	136	7	122	5
14	160	74	116	35	102	5

* Todos los espectros se obtuvieron mediante la técnica de IE

Finalmente en los espectros de masas se observan rupturas de enlaces en el anillo aromático y en los sustituyentes, pero no se anotan los fragmentos en la tabla correspondiente por ser de menor importancia.

4.1.3 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN-¹H de cada uno de los productos sintetizados muestran además de los correspondientes protones aromáticos, la presencia de grupos metilo y metileno. En la Tabla 2 se presentan los desplazamientos químicos sin considerar los protones del anillo aromático ni los sustituyentes.

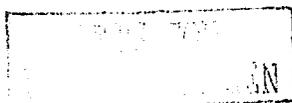


Tabla 2. Desplazamientos químicos de RMN-¹H de los productos obtenidos (CDCl₃, δ ppm).

Compuesto	CH ₂	NMe ₂
1	3.38	2.22
2	3.33	2.22
3	3.30	2.17
4	3.31	2.18
5	3.31	2.20
6	3.28	2.13
7	3.23	2.13
8	3.30	2.15
9	3.43	2.21
10	3.41	2.19
11	3.54	2.33
12	3.33	2.21
13	3.43	2.16
14	3.36	2.13

En el espectro de resonancia se observa la existencia de una libre rotación en el átomo de nitrógeno de la amina al cual se encuentra unido el metileno. Por tanto se observan dos singuletes en donde uno integra para 6 protones, los cuales corresponden a los metilos de la amina y otro integra para 2 protones pertenecientes al metileno. La variación en los desplazamientos químicos se debe principalmente a la presencia de grupos funcionales donadores y atractores de electrones en el anillo aromático.

En cuanto a los espectros de RMN-¹³C se observan dos señales hacia campos altos en donde una corresponde al metileno y otra a los metilos de la amina cuyos carbonos son equivalentes debido a la libre rotación existente el átomo de nitrógeno (Tabla 3).

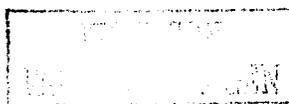


Tabla 3. Desplazamientos químicos de RMN-¹³C de los productos obtenidos (CDCl₃, δ ppm).

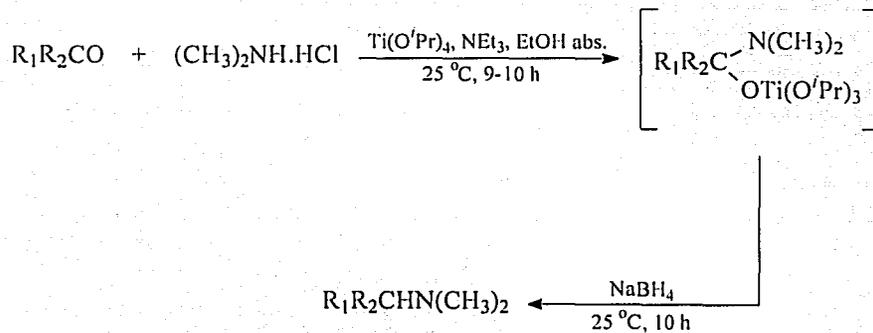
Compuesto	CH ₂	NMe ₂
1	64.1	45.3
2	64.5	45.5
3	63.7	45.1
4	64.2	45.3
5	64.6	45.5
6	57.7	45.3
7	64.7	45.4
8	63.5	45.2
9	63.8	45.3
10	63.8	45.3
11	63.2	44.2
12	63.9	45.2
13	63.5	45.4
14	63.7	45.4

El sistema utilizado para la síntesis de las *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas es interesante ya que también puede llevarse a cabo la reacción de aminación reductiva en cetonas obteniéndose las correspondientes aminas en buenos rendimientos. La adición del clorhidrato de la dimetilamina y la trietilamina en la reacción se emplea como fuente nucleofílica de dimetilamina para evitar el uso de la amina en estado gaseoso.

Bhattacharyya³¹ dedujo que la reacción probablemente procede de la formación del complejo dimetilamino carbinolato de titanio (IV) como intermediario, el cual es reducido por el NaBH₄ para obtener finalmente el producto deseado (Esquema 10). Esta propuesta surge a partir de las investigaciones realizadas por Takahashi y colaboradores³² en donde realizaron una serie de reacciones para la síntesis de fenetilaminas α -sustituidas vía formación de complejos de titanio como intermediarios de reacción.



Es de mencionarse que grupos funcionales como: cloro, metoxi, nitrilo, nitro, amido, metilo, etc., que se encuentran como sustituyentes en un anillo aromático, no sufren ninguna transformación cuando se emplea las condiciones de reacción para la formación de los productos correspondientes.



Esquema 10. Esquema de reacción para la formación de *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas.

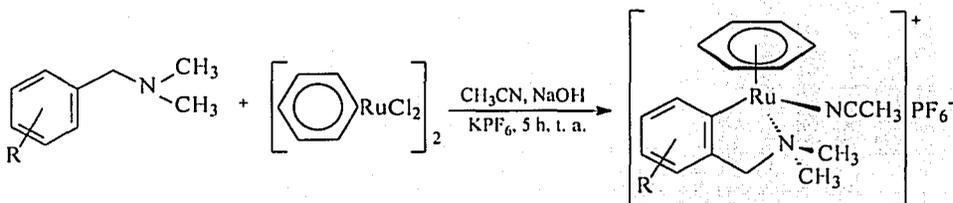


4.2 Síntesis de Complejos del Tipo $[(C\cap N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$

4.2.1 Propiedades Físicas

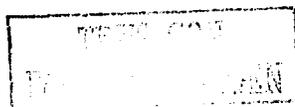
Como se ha mencionado al principio de este escrito, en los últimos años se ha dedicado mucho trabajo de investigación al estudio de complejos ciclometalados de rutenio (II), tanto en los aspectos de su síntesis y caracterización como de su reactividad. En nuestro caso, los rutenacilos se sintetizaron vía activación del enlace C-H de las *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas con el dímero $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$.

Reacción General:



Donde:

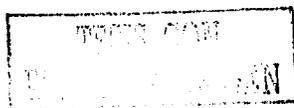
(15) R = H	(51 %)	(23) R = 3,4,5-CH ₃ O	(43 %)
(16) R = <i>p</i> -CH ₃	(51 %)	(24) R = <i>p</i> -F	(44 %)
(17) R = 3,4-CH ₃	(56 %)	(25) R = <i>m</i> -CF ₃	(37 %)
(18) R = <i>p</i> -CH ₃ O	(46 %)	(26) R = <i>p</i> -CF ₃	(41 %)
(19) R = <i>m</i> -CH ₃ O	(48 %)	(27) R = <i>p</i> -C(CH ₃) ₃	(50 %)
(20) R = 3,4-CH ₃ O	(55 %)	(28) R = <i>p</i> -N(CH ₃) ₂	(43 %)
(21) R = 3,5-CH ₃ O	(56 %)	(29) R = <i>p</i> -NO ₂	(11 %)
(22) R = 2,3,4-CH ₃ O	(46 %)	(30) R = <i>p</i> -CN	(11 %)



Estos complejos se obtuvieron en moderados rendimientos a excepción de **25**, **26**, **29** y **30**. Los bajos rendimientos obtenidos en estos últimos pueden explicarse mediante el efecto electrónico que ejercen los sustituyentes electroattractores de la parte *N,N*-dimetilbencilamina cuando se encuentra en posición *orto* al enlace Ru-C al realizar las reacciones de ciclometalación. Como se propone un mecanismo de reacción de tipo electrofilico (que más adelante se discutirá) en donde el metal funge como centro electrofilico, los sustituyentes electroattractores generan cargas $\delta^{(+)}$ y los electrodonadores generan cargas $\delta^{(-)}$ dentro del anillo aromático, lo cual explica el rendimiento de la formación del producto respectivo. Este mismo efecto se observa en reacciones de transmetalación cuando se tienen otros metales de transición como el molibdeno, zinc y mercurio.³³⁻³⁴

En el aspecto físico algunos cristalizaron en forma de agujas y en otros hubo un precipitado ambos de color amarillo. No se pudo obtener en ninguno de los casos un monocristal adecuado para la difracción de rayos X. En disolución y bajo atmósfera de argón son estables al menos durante 24 horas, ya que posteriormente en la disolución se observa un cambio de color de amarillo a verde con pequeñas manchas de aceite negro pegados en las paredes del tubo de Schlenk. En el estado sólido y bajo atmósfera de argón, los productos son estables por más tiempo que en disolución.

Al realizar las pruebas de solubilidad, se observa que todos los compuestos se disuelven en acetonitrilo, acetona y metanol. Además, son poco solubles en diclorometano y cloroformo. En cuanto a los puntos de fusión ninguno de los productos funde, descomponen a un sólido negro alrededor de 200 °C.

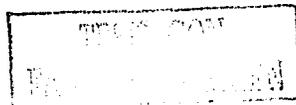


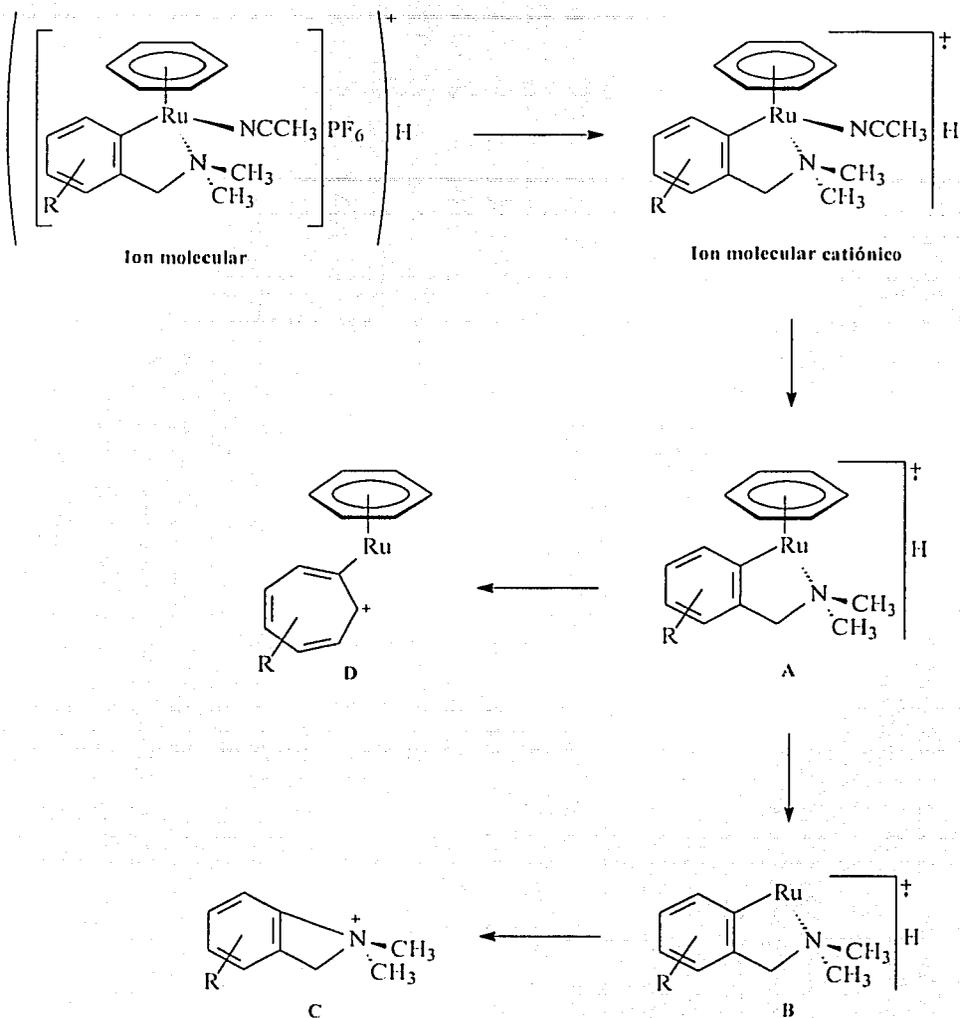
4.2.2 Espectrometría de Masas

Los picos principales observados en los espectros de masas por la técnica de FAB+ corresponden al ion molecular del complejo catiónico, confirmando la fórmula propuesta para cada uno de los productos. En algunos casos se puede observar la parte aniónica como si la molécula no se comportara como un compuesto iónico sino covalente.

El análisis muestra un patrón de fragmentación característico (Esquema 11) en donde a partir del ion molecular del complejo catiónico, se observa la pérdida de 41 unidades perteneciente al ligante NCCH₃ unido al rutenio dando origen al fragmento A. En este último existe la posibilidad de eliminar los grupos η^6 -C₆H₆ y NMe₂ para generar los fragmentos B y D respectivamente. A su vez puede originarse el fragmento C.

Las relaciones *m/z* de cada uno de los compuestos sintetizados se resumen en la Tabla 4. Como podrá observarse en los compuestos 15, 20, 21, 22, 23, 28 y 30 se aprecian los iones moleculares completos mientras que con el resto solo se observa los picos correspondientes a la parte catiónica. Los picos de los fragmentos restantes se originan por la pérdida de las entidades orgánicas unidas al rutenio y del mismo ion del grupo orgánico. En algunos compuestos, el pico base proviene de los fragmento A y en otros del fragmento C. Es de mencionarse que se hizo una comparación de la distribución isotópica experimental con la calculada teóricamente, lo cual confirma la isotopía del rutenio en los iones ya mencionados (Ver Apéndice).





Esquema 11. Patrón de fragmentación general de los productos sintetizados.



Tabla 4. Fragmentos observados de los complejos $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$.

Compuesto	Ion Molecular	Ion Molecular Cationico	Fragmento A		Fragmento B		Fragmento C		Fragmento D	
			m/z	(% a. r.)						
15	500	355	314	68	236	10	134	8	269	5
16	---	369	328	15	250	5	148	5	283	1
17	---	383	342	100	264	24	162	5	297	7
18	---	385	344	97	266	15	164	19	299	5
19	---	385	344	75	266	17	164	73	299	6
20	560	415	374	21	296	4	194	15	329	3
21	560	415	374	71	296	20	194	100	329	5
22	590	445	404	100	326	22	224	28	359	5
23	590	445	404	100	326	23	224	12	359	5
24	---	373	332	55	254	8	152	100	287	14
25	---	423	382	100	304	12	202	15	337	6
26	---	423	382	100	304	15	202	15	337	6
27	---	411	370	62	292	11	190	100	325	5
28	543	398	357	40	279	13	177	22	312	3
29	---	400	359	46	281	4	179	12	314	3
30	525	380	339	16	261	5	159	4	294	3

* Todos los espectros se obtuvieron mediante la técnica de FAB⁺ (Fast Atom Bombardement).

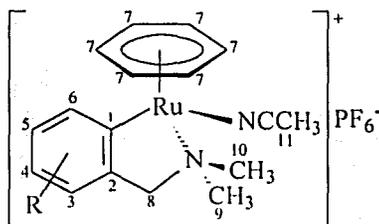
-- No se observa el ion molecular completo en los espectros

4.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo

En los espectros de absorción en el infrarrojo se pueden inferir la presencia de todos los grupos funcionales que constituyen la molécula a excepción del NMe_2 que no absorbe debido a que se trata de una amina terciaria. Sin embargo, únicamente nos referiremos a la presencia del contraion PF_6^- en donde en todos los productos se observa una banda de intensidad fuerte en el intervalo de $838\text{-}843\text{ cm}^{-1}$ (Ver Apéndice).

4.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

En los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ se observan las señales de protones aromáticos, metilos y metilenos. En el Esquema 12 se muestra la estructura molecular que en forma general representa a los compuestos obtenidos con los átomos de hidrógeno enumerados para así poder asignar los desplazamientos químicos. No se consideran los protones del anillo aromático (a excepción del hidrógeno *orto* al enlace R-C) ni de los sustituyentes R.



Esquema 12. Nomenclatura utilizada en RMN de los compuestos sintetizados.

Los desplazamientos químicos (δ) de $\text{RMN-}^1\text{H}$, así como las constantes de acoplamiento $^1\text{H-}^1\text{H}$ se presentan en la Tabla 5.

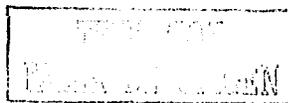


Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN-¹H de los productos obtenidos (CD₃CN, δ ppm).

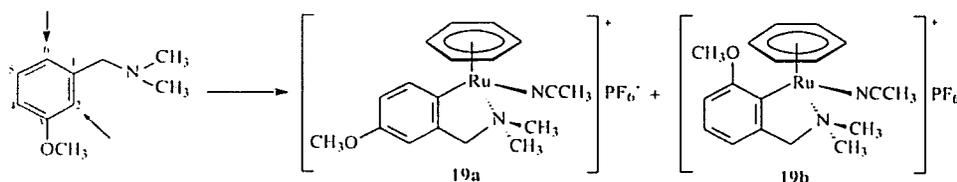
Compuesto	H ₆	H ₇	H _{8a}	H _{8b}	Constante de Acoplamiento	H ₉	H ₁₀	H ₁₁
15	8.05 (d)	5.63	3.70 (d)	3.28 (d)	² J = 13.76 Hz	2.97	2.72	1.95
16	7.91	5.62	3.66 (d)	3.22 (d)	² J = 13.49 Hz	2.97	2.69	1.95
17	7.84	5.60	3.64 (d)	3.16 (d)	² J = 13.49 Hz	2.98	2.67	1.95
18	7.61	5.63	3.62 (d)	3.24 (d)	² J = 13.49 Hz	2.91	2.72	2.14
19a	7.93 (d)	5.75	3.68 (d)	3.38 (d)	² J = 13.76 Hz	2.99	2.76	1.95
19b	----	5.60	3.68 (d)	3.20 (d)	² J = 14.03 Hz	2.84	2.68	1.95
20	7.57	5.62	3.62 (d)	3.20 (d)	² J = 13.50 Hz	2.94	2.71	1.95
21	----	5.72	3.65 (d)	3.26 (d)	² J = 13.76 Hz	2.91	2.71	1.95
22	7.41	5.64	3.56 (d)	3.41 (d)	² J = 14.03 Hz	2.94	2.73	1.95
23	----	5.72	3.59 (d)	3.32 (d)	² J = 13.49 Hz	2.82	2.76	1.95
24	7.79 (dd)	5.66	3.65 (d)	3.30 (d)	² J = 13.49 Hz	2.93	2.73	1.95
25	8.24 (d)	5.68	3.73 (d)	3.39 (d)	² J = 14.03 Hz	2.96	2.74	1.95
26	8.33	5.70	3.73 (d)	3.39 (d)	² J = 14.30 Hz	2.97	2.74	1.95
27	8.09	5.63	3.65 (d)	3.25 (d)	² J = 13.76 Hz	2.94	2.71	1.95
28	7.43	5.56	3.54 (d)	3.15 (d)	² J = 13.49 Hz	2.84	2.68	1.95
29	8.80	5.73	3.74 (d)	3.46 (d)	² J = 14.57 Hz	2.95	2.77	1.95
30	8.39	5.70	3.72 (d)	3.39 (d)	² J = 14.57 Hz	2.95	2.74	1.95

A) Las letras entre parentesis indican la multiplicidad de las señales (d) señal doble. Si no se especifica, se trata de señales simples (s)

B) Los numeros que aparecen como subíndices, se refiere al átomo de hidrogeno unido al átomo de carbono tal como se muestra en el esquema 12

El protón H_6 es el más desplazado hacia campos bajos, por lo que en cada uno de los espectros se observan singuletes o dobletes que integran para uno en el intervalo de 7.41 – 8.80 ppm. En la región de 5.56 – 5.75 ppm aparece un singulete que integra para seis, la cual es asignado a los protones del η^6 - C_6H_6 . Asimismo de acuerdo a la estructura propuesta, el derivado de la *N,N*-dimetilbencilamina sustituida forma un anillo quelato de cinco miembros con el centro metálico que impide que los dos átomos de hidrógeno del metileno (H_{8a} y H_{8b}) tengan libre rotación, lo cual hace que se acoplen entre sí, observándose dos dobletes de naturaleza diasterotópica en los intervalos de 3.54 – 3.74 ppm y 3.15 – 3.46 ppm con una constante de acoplamiento aproximado de 13.46 Hz. De forma muy parecida se aprecia en el átomo de nitrógeno de la amina, por lo que se ven dos singuletes (H_9 y H_{10}) que integran cada uno para tres protones correspondientes a los grupos metilo. La señal en 1.95 ppm se asignó al grupo metilo (H_{11}) de ligante $NCCH_3$.

Por otro lado, cuando se emplea la 3-metoxi-*N,N*-dimetilbencilamina como materia prima en la reacción de ciclometalación, el complejo $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$ tiene dos posibilidades de activar el enlace C–H: una en la posición 2 y otra en la posición 6 (Esquema 13), lo cual ocurre originando la formación de dos isómeros estructurales. Prueba de ello es que en el espectro del compuesto 19 se observan dos conjuntos de señales bien separadas (relación 1:1) indicando la presencia de los productos 19a y 19b. Para cada isómero, el sustituyente *m*- CH_3O aparece en 3.89 y 3.70 ppm respectivamente. La asignación de los protones se hizo a través de experimentos de correlación bidimensional NOESY.



Esquema 13. Isómeros estructurales obtenidos a partir de la activación del enlace C-H de las posiciones 2 y 6.

Al igual que el caso anterior se esperaba observar un conjunto de señales que indicaran la formación de isómeros estructurales para los compuestos 17, 20 25 dado que el ligante *N,N*-dimetilbencilamina sustituida posee las mismas vacantes en donde se pueda activar el enlace C-H, sin embargo no ocurre así, esto puede deberse a la influencia de los sutituyentes donadores y atractores de densidad electrónica sobre el anillo aromático, por ello se obtiene un solo producto.

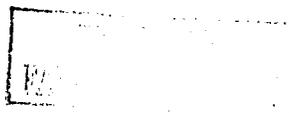
De forma general, la asignación de los protones fueron comprobadas por la espectroscopía de correlación bidimensional HETCOR ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$) y APT. La tendencia de los desplazamientos químicos en RMN- ^{13}C es similar a la observada en RMN- ^1H con la diferencia de que el carbono cuaternario del NCCH_3 se ve hacia campos bajos en el intervalo de 118.0 – 118.7 ppm (Tabla 6). El carbono *ipso* al átomo de rutenio es el más desplazado apareciendo una señal en 158.1 – 170.1 ppm.

Tabla 6. Desplazamientos químicos de RMN- ^{13}C de los productos sintetizados (CD_3CN , δ ppm).

Compuesto	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
15	138.8	88.0	72.3	57.8	55.5	0.6
16	139.5	87.9	71.9	57.8	55.5	0.6
17	139.8	87.8	71.8	57.7	55.5	0.6
18	124.6	88.0	71.9	57.7	55.3	0.6
19a	138.8	87.7	73.4	57.8	55.5	0.6
19b	111.8 ^B	87.3	72.1	57.7	55.1	0.6
20	122.4	87.7	77.1	57.7	55.3	0.6
21	100.9	88.1	73.2	57.6	55.2	0.6
22	118.1	88.0	68.2	58.0	56.0	0.6
23	110.5	87.3	73.4	57.7	55.0	0.6
24	124.6	88.3	71.8	57.9	55.5	0.6
25	139.4	88.5	72.0	58.0	55.6	0.6
26	134.7	88.4	72.0	58.0	55.7	0.6
27	135.6	87.9	72.1	57.8	55.3	0.6
28	123.4	87.9	72.1	57.7	55.1	0.6
29	132.4	88.6	72.1	58.2	55.7	0.6
30	141.8	88.5	72.2	58.1	55.6	0.6

A) Los números que aparecen como subíndices se refiere al átomo de carbono unido a los átomos de hidrógeno tal como se muestra en el esquema 12

B) Carbono que fue corroborado en experimentos APT.

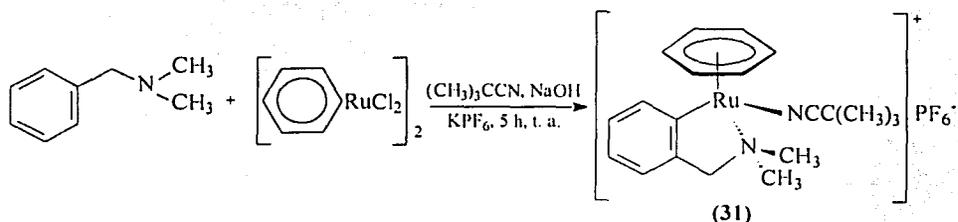


Otro punto importante para comentar es la no equivalencia de los átomos de carbono C_9 y C_{10} de los metilos de la amina, por lo que en los intervalos de 57.7 – 58.2 ppm y 55.0 – 56.0 ppm aparecen dos señales. Hacia campos más altos, en el intervalo de 0.63 – 0.68 ppm se muestra una señal, la cual es asignada al metilo (C_{11}) del ligante $NCCCH_3$.

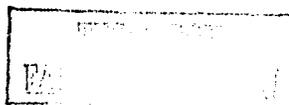
Para constatar la presencia del contraion PF_6^- , en los espectros de $RMN^{-31}P$ se muestra un heptuplete en el intervalo de –144.05 a –143.92 ppm por el acoplamiento existente entre el fósforo con los seis átomos de flúor.

4.2.5 Influencia de las Condiciones de Reacción en la Formación de Productos

Con el fin de reducir el potencial redox (Capítulo 4.5) y ver el efecto electrónico que se tiene sobre el centro metálico y a su vez ver la influencia sobre los demás ligantes al cambiar la naturaleza en uno de ellos y tomando como referencia la síntesis del compuesto **15**, se realizó una reacción de ciclometalación en donde se hizo reaccionar la *N,N*-dimetilbencilamina con el dímero $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$ en presencia de trimetilacetnitrilo obteniéndose el correspondiente producto (Esquema 14).



Esquema 14. Síntesis de $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(C\curvearrowright N)(NCC(CH_3)_3)]^+$



El compuesto **31** se sintetizó en forma sólida de color amarillo con un rendimiento del 35 %, un poco bajo comparado con el compuesto **15**. La identificación del producto se llevó a cabo utilizando las técnicas espectroscópicas convencionales. Los picos principales observados en el espectro de masas de FAB⁺ corresponden al ion molecular catiónico ($m/z = 397$) que confirma la fórmula C₂₀H₂₇RuN₂ propuesta para el compuesto. El pico base con relación $m/z = 314$ y el pico con relación $m/z = 236$ se originan a partir del ion molecular catiónico por pérdidas del grupo NCC(CH₃)₃ el primero y del grupo η⁶-C₆H₆ el segundo. El resto del patrón de fragmentación no se menciona en este apartado, ya que sigue la misma secuencia de los productos anteriores.

En el espectro de IR, para el grupo PF₆⁻ observamos una banda de absorción de intensidad fuerte en 840 cm⁻¹. Una banda de absorción de intensidad media se muestra en 2160 cm⁻¹ perteneciente al grupo nitrilo del ligante NCC(CH₃)₃. Por otro lado, es importante mencionar que en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se tienen casi los mismos desplazamientos químicos comparados con los espectros del compuesto **15** (Tablas 7 y 8). La única diferencia es que en el espectro de RMN-¹H aparece un singulete en 1.32 ppm que integra para nueve protones, la cual es asignado a los metilos del ligante NCC(CH₃)₃. En el espectro de RMN-¹³C se observan dos señales cuaternarias: una en 118.19 ppm y otra en 28.08 ppm. Los metilos del *tert*-butilo se muestran en 27.45 ppm. Por tanto, se puede concluir que no existe una influencia del ligante NCC(CH₃)₃ sobre los protones de los demás ligantes.

Tabla 7. Desplazamientos químicos de RMN ¹H del producto **31** (CD₃CN, δ ppm).

Compuesto	H ₆	H ₇	H _{8a}	H _{8b}	H ₉	H ₁₀
15	8.05 (d)	5.63	3.70 (d)	3.28 (d)	2.97	2.72
31	8.04 (d)	5.62	3.69 (d)	3.27 (d)	2.96	2.71

A) Las letras entre parentesis indican la multiplicidad de las señales. (d) señal doble. Si no se especifica, se trata de señales simples (s)

B) Los números que aparecen como subíndices, se refiere al átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono tal como se muestra en el esquema 11

Tabla 8. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C de los producto 31 (CD_3CN , δ ppm).

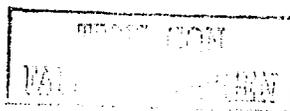
Compuesto	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
15	138.81	88.05	72.34	57.88	55.52	118.03
31	138.67	87.54	72.59	57.61	55.80	118.19

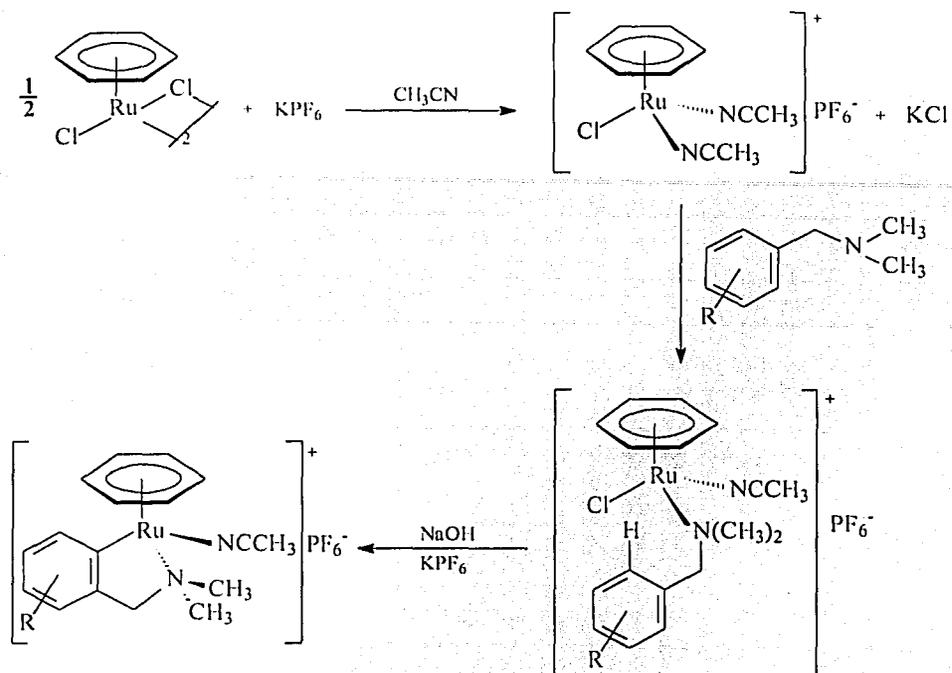
* Los números que aparecen como subíndices se refiere al átomo de carbono unido a los átomos de hidrógeno tal como se muestra en el esquema 11.

4.2.6 Mecanismo de Reacción

En lo que se refiere a esta etapa, la poca reactividad que hubo para la formación de los productos 25, 26, 29 y 30 milita en favor del efecto electrónico que ejercen los sustituyentes durante el curso de la reacción de ciclometalación. La selectividad parece indicar que la ciclorutenación por activación del enlace C-H ocurre vía una sustitución electrofílica aromática en donde el rutenio es el centro electrofílico.

Se han propuesto diversos mecanismos de reacción y uno de ellos es el electrofílico,³⁵ en donde se propone la formación del intermediario $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{NCCH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$, el cual es obtenido a partir de la reacción de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ con NH_4PF_6 , o LiBF_4 en acetonitrilo. La labilidad de los ligantes acetonitrilo se han observado en experimentos de RMN- ^1H mediante el intercambio $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$. Para fundamentar la formación de este intermediario como la especie reactiva, Fernández y colabores³⁶ realizaron la reacción entre el dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, la *N,N*-dimetilbencilamina sustituida y NaOH en un tubo de RMN utilizando CD_3CN como disolvente y encontraron que existe una conversión del producto en un 67% después de 24 horas. Por tanto este resultado permite proponer el mecanismo de reacción en donde se observan la coordinación y el paso electrofílico para originar el producto deseado (Esquema 15). A su vez permite explicar el hecho de que los compuestos 25, 26, 29 y 30 conteniendo grupos electroattractores, el rendimiento sea muy bajo debido a que la reacción ocurre a favor del mecanismo electrofílico haciendo que el ataque del anillo aromático hacia el metal sea más difícil.





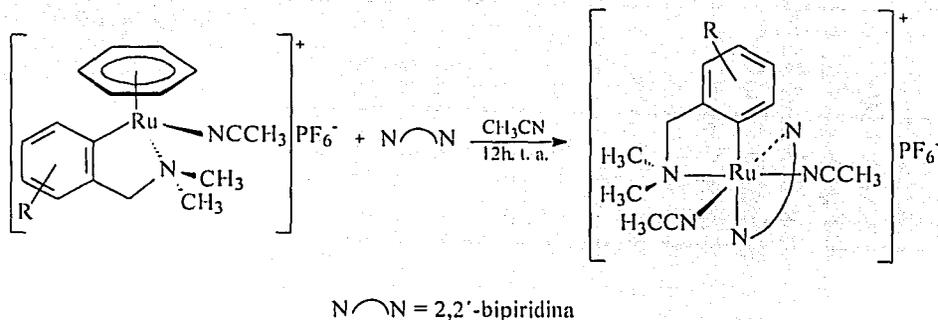
Esquema 15. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los producto.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior sobre la existencia de algunos reportes relacionados en la síntesis de complejos de rutenio (II) a partir de reacciones de transmetalación y ciclometalación a diferentes condiciones de reacción, en donde se vieron las ventajas y desventajas que presentan ambos métodos. En nuestro caso podemos señalar en términos generales que la síntesis de los complejos $[(\text{C}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{NCCH}_3)]^+\text{PF}_6^-$ realizado en este proyecto de tesis se llevó a cabo en buenos rendimientos, los cuales servirán como sustratos de partida para la realización de reacciones de sustitución a las condiciones de reacción que a continuación se describirá.

4.3 Síntesis de Complejos del Tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$

4.3.1 Propiedades Físicas

Reacción General:



Donde:

(32) R = H	(53 %)	(40) R = 3,4,5-CH ₃ O	(49 %)
(33) R = <i>p</i> -CH ₃	(51 %)	(41) R = <i>p</i> -F	(47 %)
(34) R = 3,4-CH ₃	(48 %)	(42) R = <i>m</i> -CF ₃	(43 %)
(35) R = <i>p</i> -CH ₃ O	(49 %)	(43) R = <i>p</i> -CF ₃	(44 %)
(36) R = <i>m</i> -CH ₃ O	(48 %)	(44) R = <i>p</i> -C(CH ₃) ₃	(0 %)
(37) R = 3,4-CH ₃ O	(50 %)	(45) R = <i>p</i> -N(CH ₃) ₂	(23 %)
(38) R = 3,5-CH ₃ O	(52 %)	(46) R = <i>p</i> -NO ₂	(11 %)
(39) R = 2,3,4-CH ₃ O	(50 %)	(47) R = <i>p</i> -CN	(14 %)

A excepción del compuesto 44 que no se pudo obtener, ya que al recrystalizar por difusión existe descomposición en la disolución observándose un cambio de color morado a negro. En general los complejos son de color rojo oscuro siendo solubles en diclorometano, metanol, acetona y acetonitrilo. Son estables en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente. En cuanto a los puntos de fusión ninguno de los productos sintetizados funde, descomponen a un sólido negro alrededor de 200 °C.

4.3.2 Espectrometría de Masas

Todos los compuestos fueron analizados por espectrometría de masas empleando la técnica de bombardeo atómico rápido positivo (FAB⁺ por sus siglas en inglés) de baja resolución. Adicionalmente para el compuesto **32** se le hizo el experimento de FAB⁺ de alta resolución, con el fin de proponer un patrón de fragmentación común a los demás productos dado que en el esqueleto principal es el mismo, los picos seleccionados que permitieron sugerir la estructura se resumen en la Tabla 9. Es de mencionarse que en los espectros de los complejos sintetizados se observa el ion molecular completo [M⁺ + PF₆⁻] como si la molécula no se comportara como un compuesto ionico sino covalente aunque en FAB⁻ únicamente se muestra un pico con relación $m/z = 145$ u.m.a correspondiente al contraion PF₆⁻.

Tabla 9. FAB⁺ de alta resolución de los principales fragmentos del compuesto **32**.

Fragmentos	m/z Calculada	Composición	m/z Estimada
Ion molecular	619.0860	C ₂₃ H ₂₆ N ₅ PF ₆ Ru	619.0874
Ion molecular catiónico	474.1238	C ₂₃ H ₂₆ N ₅ Ru	474.1232
A	433.0963	C ₂₁ H ₂₃ N ₄ Ru	433.0966
B	392.0699	C ₁₉ H ₂₀ N ₃ Ru	392.0701
C	349.0290	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ Ru	349.0279

De forma general se propone un patrón de fragmentación característico en donde a partir del ion molecular se observa la pérdida de 145 unidades perteneciente al contraion PF₆⁻. Del ion molecular de la parte catiónica se deriva el resto de los fragmentos (Esquema 16). Este fue validado mediante una serie de experimentos de FAB⁺ empleando la técnica de barridos enlazados (Linked Scan, por sus siglas en inglés) para el compuesto **32** en donde se correlacionan los iones padre con sus respectivos iones hijo (Tabla 10).

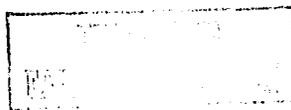
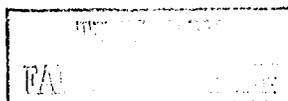
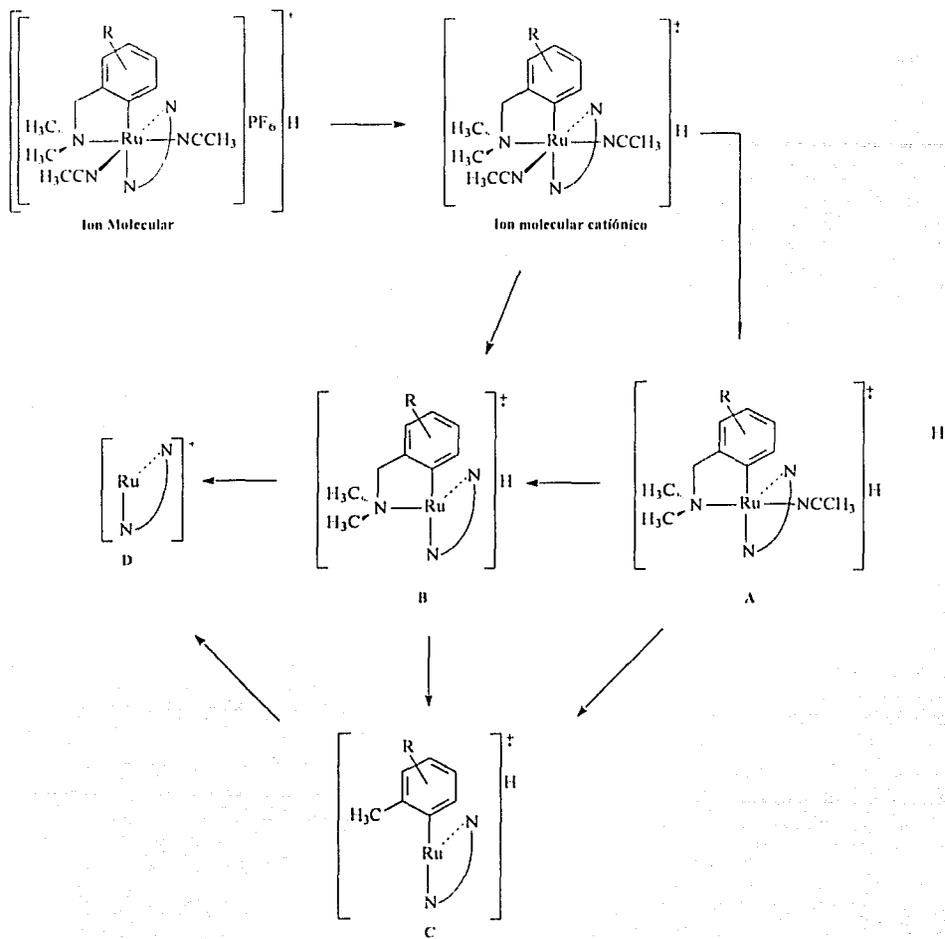


Tabla 10. Iones generados de los principales fragmentos por barridos enlazados del compuesto 32.

Fragmentos padre	Iones hijo
474	433, 392, 349
433	392, 349, 257
392	349, 257
349	257

Es de mencionarse que la fragmentación del ligante *N,N*-dimetilbencilamina sustituida no se menciona porque ya es conocido en la literatura. Asimismo las relaciones m/z de cada uno de los compuestos sintetizados se resumen en la Tabla 11. El pico base de los compuestos **33** y **43** corresponde a la eliminación de los dos ligantes NCCH_3 coordinados al átomo de rutenio para originar el fragmento **B** mientras que para los demás complejos corresponde a uno de los puntos de la matriz ($m/z = 154$). Para finalizar, la distribución isotópica experimental concuerda con la distribución calculada teóricamente en el que se confirma la isotopía del átomo de rutenio en los productos (Ver Apéndice).





Esquema 16. Patrón de fragmentación general de los complejos [(C₆H₄R)Ru(NON)(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻.

Tabla II. Valores de los fragmentos principales de los complejos sintetizados.

Compuesto	Ion Molecular	Ion Molecular Catiónica	Fragmento A		Fragmento B		Fragmento C		Fragmento D	
			m/z	(% a. r.)						
32	619	474	433	4	392	25	349	7	257	3
33	633	488	447	10	406	100	363	40	257	13
34	647	502	461	5	420	62	377	19	257	5
35	649	504	463	10	422	25	379	11	257	6
36	649	504	463	4	422	28	379	6	257	3
37	679	534	493	4	452	46	409	9	257	7
38	679	534	493	2	452	10	409	2	257	1
39	709	564	523	4	482	51	439	8	257	6
40	709	564	523	5	482	42	439	7	257	3
41	637	492	451	3	410	19	367	4	257	2
42	---	542	501	1	460	6	417	1	257	2
43	687	542	501	12	460	100	417	16	257	9
45	662	517	476	1	435	25	392	9	257	3
46	664	519	478	7	437	39	394	3	257	5
47	644	499	458	10	417	45	374	12	257	11

* Todos los espectros se obtuvieron mediante la técnica de FAB* (Fast Atom Bombardment)

--- No se observa el ion molecular completo en los espectros

4.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo

En los espectros de absorción en el infrarrojo se pueden inferir la presencia de la mayoría de los grupos funcionales que constituyen a la molécula de cada uno de los compuestos. El contraion PF_6^- aparece como una banda de absorción intensa en el intervalo de $838 - 842 \text{ cm}^{-1}$. De la misma forma, en el intervalo $2251 - 2271 \text{ cm}^{-1}$ aparece una banda de absorción de intensidad media, la cual es asignado a los dos grupos nitrilos del ligante NCCH_3 (Tabla 12).

Tabla 12. Datos de IR (Pastilla/KBr, $\nu = \text{cm}^{-1}$) de los productos obtenidos.

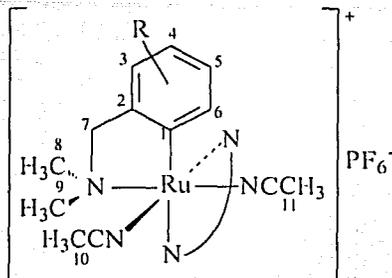
Compuesto	NCCH_3	PF_6^-
32	2265	840
33	2259	841
34	2251	841
35	2252	841
36	2252	841
37	2259	842
38	2264	841
39	2260	841
40	2260	841
41	2269	841
42	2271	840
43	2270	841
45	2252	841
46	2263	842
47	2268	842

4.3.4 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de cada uno de los productos sintetizados muestran además de los correspondientes protones aromáticos, la presencia de grupos metileno y metilo. Las señales fueron asignadas con la ayuda de la RMN de correlación bidimensional HETCOR ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$) y NOESY ($^1\text{H} - ^1\text{H}$). En el Esquema 17 se muestra



la estructura molecular que de forma general representa a todos los compuestos con los átomos de hidrógeno numerados para poder asignar los desplazamientos químicos sin considerar los átomos de hidrógeno de la 2,2'-bipiridina, del fenilo (a excepción del hidrógeno *orto* al enlace Ru-C) y de los sustituyentes R.



Esquema 17. Nomenclatura utilizada en RMN.

Los desplazamientos químicos (δ) de RMN- ^1H , así como las constantes de acoplamiento se presentan en la Tabla 13. Los protones de la 2,2'-bipiridina se observan hacia campos más bajos en comparación con los del fenilo, siendo los protones adyacentes a los nitrógenos los más desplazados.

En la región de 6.91-8.56 ppm, el protón H_6 tiende a mostrarse un poco hacia campos altos comparado con los desplazamientos químicos de los compuestos de la etapa anterior. Dada la complejidad de señales que se observan en algunos espectros (36b, 38 y 40), no se pudo asignar este protón. Si bien es cierto que los sustituyentes atractores y donadores de electrones de la *N,N*-dimetilbencilamina influyen de la misma forma que en la etapa anterior, existe ahora la influencia del ligante 2,2'-bipiridina cuyos nitrógenos al donar su par de electrones forman enlaces fuertes de tipo σ haciendo que el átomo de hidrógeno *orto* al enlace Ru-C tenga un desplazamiento químico un poco menor.

Tabla 13. Desplazamientos químicos de RMN-¹H de los productos obtenidos (CD₃CN, δ ppm).

Compuesto	H ₆	H _{7a}	H _{7b}	Constante de Acoplamiento	H ₈	H ₉	H ₁₀	H ₁₁
32	7.23 (d)	3.88 (d)	3.30 (d)	² J = 13.76 Hz	2.18	1.36	2.45	2.07
33	7.66	3.84 (d)	3.26 (d)	² J = 13.49 Hz	2.16	1.35	2.44	2.08
34	7.57	3.82 (d)	3.23 (d)	² J = 13.22 Hz	2.15	1.34	2.44	2.07
35	7.38	*	3.26 (d)	² J = 13.20 Hz	2.16	1.35	2.45	2.07
36a	6.91 (d)	4.00 (d)	3.28 (d)	² J = 13.46 Hz	2.18	1.36	2.47	2.06
36b	----	3.85 (d)	3.26 (d)	² J = 13.49 Hz	2.14	1.35	2.45	1.99
37	7.35	*	3.25 (d)	² J = 12.08 Hz	2.17	1.35	2.47	2.08
38	----	3.95 (d)	3.22 (d)	² J = 13.49 Hz	2.17	1.35	2.47	1.99
39	7.20	*	3.44 (d)	² J = 13.76 Hz	2.18	1.37	2.47	2.07
40	----	*	3.16 (d)	² J = 13.22 Hz	2.07	1.25	2.39	1.91
41	7.52 (dd)	3.82 (d)	3.32 (d)	² J = 13.46 Hz	2.18	1.37	2.44	2.07
42	8.04 (d)	3.92 (d)	3.50 (d)	² J = 13.76 Hz	2.20	1.38	2.44	2.07
43	8.08	3.89 (d)	3.40 (d)	² J = 13.76 Hz	2.20	1.38	2.44	2.06
45	7.34	3.79 (d)	3.21 (d)	² J = 13.19 Hz	2.16	1.34	2.45	2.07
46	8.56	3.92 (d)	3.45 (d)	² J = 14.30 Hz	2.22	1.40	2.44	2.10
47	8.19	3.93 (d)	3.46 (d)	² J = 14.30 Hz	2.23	1.41	2.44	2.11

A) Las letras entre parentesis indican la multiplicidad de las señales (dd) señal doble de dobles y (d) señal doble. Si no se especifica, se trata de señales simples (s)

B) Los numeros que aparecen como subindices se refiere al atomo de hidrogeno unido al atomo de carbono tal como se muestra en el Esquema 17

* Aparece traslapada con la señal de un grupo metoxi

--- Se encuentra un sustituyente en esa posicion

En las regiones de 3.79 – 4.00 y 3.16 – 3.50 ppm se observan dos dobletes de tipo AB acoplados entre sí en donde cada una integra para uno, las cuales son asignados a H_{7a} y H_{7b} respectivamente, cuyas constantes de acoplamiento están en el intervalo de 12.08 – 14.30 Hz. Asimismo en los espectros aparecen dos singuletes de naturaleza diastereotópica en los intervalos de 2.07 – 2.23 ppm y 1.34 – 1.41 ppm pertenecientes a los metilos de la amina terciaria (H₈ y H₉) que se encuentran en posición *syn* y *anti* con respecto al ligante 2,2'-bipiridina. Dada la inexistencia de una libre rotación en el átomo de nitrógeno por su coordinación con el centro metálico, se sugiere la formación de un anillo quelato de 5 miembros entre N-C₇-C₂-C₁-Ru.

Debido al entorno en que los metilos de los dos ligantes acetonitrilo (H₁₀ y H₁₁) se encuentran en la molécula, aparecen dos singuletes no equivalentes en los intervalos de 2.39 – 2.47 ppm y 1.91 – 2.11 ppm.

La formación de los compuestos **36a** y **36b** se identificó por la presencia de dos conjuntos de señales con relación 1:1, la cual se esperaba obtener ya que el sustrato utilizado para la reacción de sustitución estaba en forma de mezcla (**19a** y **19b**). Realizando experimentos de correlación bidimensional COSY (¹H – ¹H) y a través del experimento espacial NOESY se estableció de manera inequívoca la disposición de los diversos protones (a excepción de la zona aromática) confirmando así la asignación de los respectivos protones (Tabla 13).

Por otro lado, con ayuda del experimento HÉCTOR se logró asignar las señales de RMN-¹³C (Tabla 14). La tendencia es similar a la observada en RMN-¹H con la diferencia de que los carbonos cuaternarios de los dos ligantes NCCH₃ tienen una $\Delta\delta = 0$ ppm. por ello se observa una señal en el intervalo de 118.0 – 118.4 ppm y en la región de 2.7 – 4.1 ppm se presentan dos señales correspondientes a los grupos metilo de la amina (C₁₀ y C₁₁).



Comparando los desplazamientos químicos de estos productos con los sintetizados en la etapa anterior, se tiene que para el metileno (C₇) existe una menor diferencia significativa mientras que para los carbonos C₈ y C₉ del NMe₂ existe una $\Delta\delta = 5.8$ y 4.6 ppm respectivamente. Esto se atribuye a la influencia ejercida por el ligante 2,2'-bipiridina dentro del complejo y al cambio en el número de coordinación del centro metálico que pasa de un pseudo-tetraedro a una octaédrica distorsionada (esta última se discutirá en la parte de difracción de rayos X).

Tabla 14. Desplazamientos químicos de RMN ¹³C de los productos sintetizados (CD₃CN, δ ppm).

Compuesto	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
32	137.6	73.0	52.0	50.4	4.0	3.1
33	138.4	72.7	51.9	50.3	4.0	3.1
34	138.6	72.8	51.9	50.4	3.3	3.0
35	122.9	72.4	51.9	50.2	3.9	3.1
36a	122.0	73.5	52.0	50.5	4.0	3.1
36b	-----	73.0	51.7	50.2	3.9	2.8
37	120.9	72.7	51.9	50.3	4.0	3.1
38	120.9	73.7	51.7	50.2	4.0	2.8
39	116.2	68.2	52.0	50.6	4.0	3.1
40	112.2	73.2	52.1	50.1	4.0	2.8
41	126.5	72.3	52.0	50.3	4.0	3.0
42	127.0	73.4	53.5	51.1	4.1	3.1
43	126.2	72.3	51.8	50.2	3.6	2.7
45	122.7	72.5	51.8	50.2	4.0	3.1
46	131.4	72.6	51.9	50.8	3.4	3.0
47	140.3	72.7	51.9	51.0	3.4	3.0

* Los números que aparecen como subíndices se refiere al átomo de carbono unido a los átomos de hidrógeno tal como se muestra en el Esquema 17

--- No se pudo determinar el desplazamiento químico

En el compuesto 40, el carbono *ipso* a flúor siempre es el más desprotegido y por el acoplamiento existente entre ellos, en el espectro de RMN-¹³C aparece una doblete en 121.5 ppm con una ²J = 88 Hz. Para 42 y 43 sobresalen un cuádruplete en 123.9 y 122.6 ppm, los cuales son asignados al átomo de carbono del grupo trifluorometilo respectivamente.



4.3.5 Difracción de Rayos X

Las estructuras de 32, 35 y 37 fueron confirmadas por la técnica de difracción de rayos X en monocristal. Las tres estructuras son monoméricas, no se observan enlaces intermoleculares, intramoleculares, ni tampoco se muestran interacciones anión-catión. En las Figuras 1, 2 y 3 se encuentran las estructuras moleculares. Los parámetros cristalográficos más importantes obtenidos de la difracción de rayos X se resumen en las Tablas 15, 18 y 21.

Como se podrá observar en cada una de las estructuras obtenidas, la geometría alrededor del átomo de rutenio (II) es la de un octaedro distorsionado. En las posiciones ecuatoriales se encuentran coordinados al rutenio los dos ligantes NCCH_3 (posición *cis* una con respecto a la otra), mientras que en las otras dos posiciones se ubican uno de los nitrógenos de la 2,2-bipiridina y el nitrógeno de la amina. Un carbono de la *N,N*-dimetilbencilamina y el otro nitrógeno de la 2,2'-bipiridina ocupan las posiciones axiales. Todos los enlaces formados alrededor del átomo de rutenio son de tipo σ .



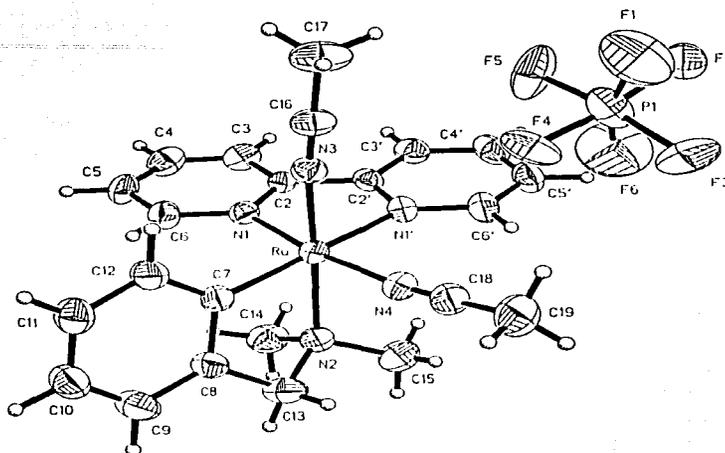


Figura 1. Estructura molecular del compuesto 32.

Tabla 15. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural.

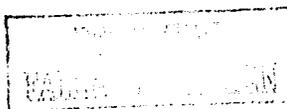
DATOS	
Difractómetro	Siemens P4/PC
Temperatura	293 °K
Sistema utilizado	Siemens SHELXTL PLUS (PC versión)
Fórmula empírica	$C_{23}H_{26}F_6N_3PRu$
Peso fórmula	618.53
Sistema cristalino	Monoclinico
Tamaño del cristal	0.60 x 0.44 x 0.20 mm
Color	Rojo oscuro
Forma	Prisma
Grupo espacial	$C2/c$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 22.712 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.662 \text{ \AA}$ $\beta = 110.16^\circ$ $c = 18.777 \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5294.6 \AA^3
Z	8
Densidad	1.552 mg/m^3
Coefficiente de absorción	0.716 mm^{-1}
Intervalo θ	1.50 a 25.01
Reflecciones colectadas	4783
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	$R_1 = 0.0515$ $wR_2 = 0.1155$

Tabla 16. Longitudes de enlace seleccionados del producto 32.

Longitudes de Enlace Seleccionados	Å	Longitudes de Enlace Seleccionados	Å
Ru - N(4)	2.027	N(2) - C(14)	1.485
Ru - N(3)	2.028	N(2) - C(15)	1.473
Ru - N(1)	2.053	C(13) - N(2)	1.480
Ru - N(2)	2.173	N(4) - C(18)	1.151
Ru - N(1')	2.158	C(18) - C(19)	1.455
Ru - C(7)	2.039	N(3) - C(16)	1.112
C(7) - C(12)	1.410	C(16) - C(17)	1.471

Tabla 17. Angulos de enlace seleccionados del producto 32.

Angulos Seleccionados	°	Angulos Seleccionados	°
N(4) - Ru - N(3)	85.9	C(7) - Ru - N(1')	171.5
N(3) - Ru - C(7)	95.2	N(1) - Ru - N(1')	77.6
N(4) - Ru - C(7)	90.0	N(3) - Ru - N(2)	175.1
N(3) - Ru - N(1)	90.0	N(4) - Ru - N(2)	91.2
N(4) - Ru - N(1)	173.6	C(7) - Ru - N(2)	80.8
C(7) - Ru - N(1)	95.3	N(1) - Ru - N(2)	93.3
N(3) - Ru - N(1')	89.6	N(1') - Ru - N(2)	94.7
N(4) - Ru - N(1')	97.4	C(15) - N(2) - C(14)	106.4



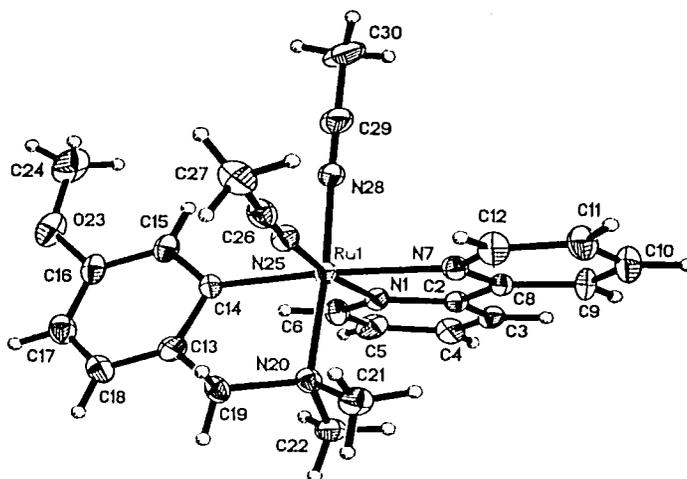


Figura 2. Estructura molecular del compuesto 35.

Tabla 18. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural.

DATOS	
Difractómetro	Siemens P4/PC
Temperatura	293 °K
Sistema utilizado	Siemens SHELXTL PLUS (PC versión)
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₈ N ₅ ORuPF ₆
Peso fórmula	669.79
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal	0.32 x 0.16 x 0.10 mm
Color	Rojo oscuro
Forma	Prisma
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 14.203 Å α = 90° b = 12.364 Å β = 92.72° c = 17.888 Å γ = 90°
Volumen	3137.7 Å ³
Z	4
Densidad	1.418 mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.653 mm ⁻¹
Intervalo θ	3.00 a 25.00
Reflecciones colectadas	5752
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	R ₁ = 0.0846 wR ₂ = 0.1998

Tabla 19. Longitudes de enlace seleccionados del producto 35.

Longitudes de Enlace Seleccionados	Å	Longitudes de Enlace Seleccionados	Å
Ru(1) - N(25)	2.016	N(20) - C(21)	1.475
Ru(1) - N(28)	2.003	N(20) - C(22)	1.489
Ru(1) - N(1)	2.067	C(19) - N(20)	1.511
Ru(1) - N(20)	2.176	N(25) - C(26)	1.112
Ru(1) - N(7)	2.153	C(26) - C(27)	1.477
Ru(1) - C(14)	2.034	N(28) - C(29)	1.137
C(14) - C(15)	1.376	C(29) - C(30)	1.480

Tabla 20. Angulos de enlace seleccionados del producto 35.

Angulos Seleccionados	°	Angulos Seleccionados	°
N(28) - Ru(1) - N(25)	89.0	C(14) - Ru(1) - N(7)	172.9
N(28) - Ru(1) - C(14)	94.6	N(1) - Ru(1) - N(7)	77.7
N(25) - Ru(1) - C(14)	90.3	N(28) - Ru(1) - N(20)	175.6
N(28) - Ru(1) - N(1)	88.0	N(25) - Ru(1) - N(20)	89.6
N(25) - Ru(1) - N(1)	173.0	C(14) - Ru(1) - N(20)	81.3
C(14) - Ru(1) - N(1)	96.2	N(1) - Ru(1) - N(20)	93.9
N(28) - Ru(1) - N(7)	88.9	N(7) - Ru(1) - N(20)	95.3
N(25) - Ru(1) - N(7)	95.9	C(21) - N(20) - C(19)	108.6



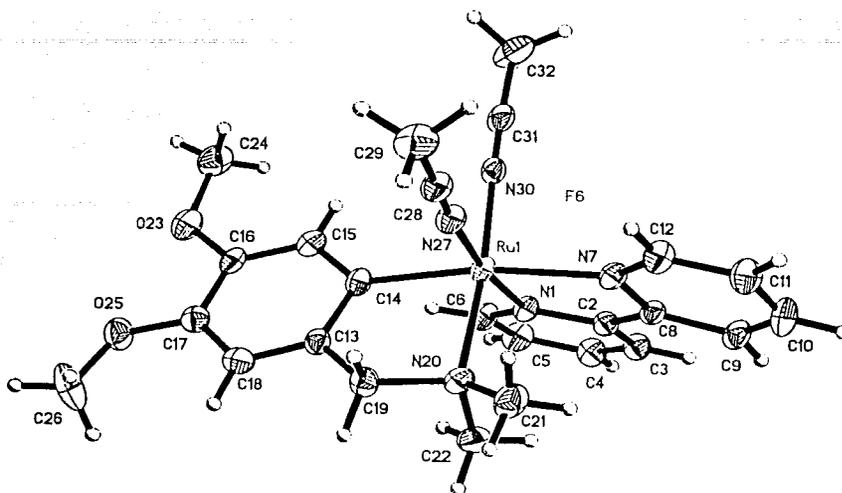


Figura 3. Estructura molecular del compuesto 37.

Tabla 21. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural.

DATOS	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	293 °K
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ RuPF ₆
Peso fórmula	720.03
Sistema cristalino	Monoclinico
Tamaño del cristal	0.262 x 0.218 x 0.176 mm ³
Color	Rojo oscuro
Forma	Cuadrado.
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 14.785 Å α = 90° b = 12.384 Å β = 90.201° c = 17.976 Å γ = 90°
Volumen	3291.1 Å ³
Z	4
Densidad	1.453 mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.670 mm ⁻¹
Intervalo θ	2.00 a 25.00
Reflecciones colectadas	26256
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
R final	R ₁ = 0.0717 wR ₂ = 0.1727

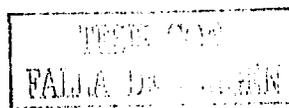


Tabla 22. Longitudes de enlace seleccionados del producto 37.

Longitudes de Enlace Seleccionados	Å	Longitudes de Enlace Seleccionados	Å
Ru(1) – N(27)	2.045	N(20) – C(21)	1.482
Ru(1) – N(30)	2.005	N(20) – C(22)	1.498
Ru(1) – N(1)	2.062	C(19) – N(20)	1.499
Ru(1) – N(20)	2.186	N(27) – C(28)	1.128
Ru(1) – N(7)	2.137	C(28) – C(29)	1.436
Ru(1) – C(14)	2.058	N(30) – C(31)	1.130
C(14) – C(15)	1.403	C(31) – C(32)	1.486

Tabla 23. Angulos de enlace seleccionados del producto 37.

Angulos Seleccionados	°	Angulos Seleccionados	°
N(30) – Ru(1) – N(27)	89.9	N(1) – Ru(1) – N(7)	77.6
N(30) – Ru(1) – N(1)	86.9	C(14) – Ru(1) – N(7)	169.8
N(27) – Ru(1) – N(1)	172.3	N(30) – Ru(1) – N(20)	175.2
N(30) – Ru(1) – C(14)	95.4	N(27) – Ru(1) – N(20)	89.8
N(27) – Ru(1) – C(14)	90.6	N(1) – Ru(1) – N(20)	94.0
N(1) – Ru(1) – C(14)	96.7	C(14) – Ru(1) – N(20)	79.8
N(30) – Ru(1) – N(7)	92.7	N(7) – Ru(1) – N(20)	92.1
N(27) – Ru(1) – N(7)	95.5	C(21) – N(20) – C(19)	108.5

Analizando al compuesto **32** se tiene que cada ligante NCCH_3 están coordinados linealmente al átomo de rutenio por enlaces de tipo σ a través de los átomos de nitrógeno. La retrodonación se da a través de los enlaces formados entre los orbitales d del metal y el enlace π^* de los acetonitrilos. Las longitudes de enlace $\text{Ru} - \text{N}(3)$ y $\text{Ru} - \text{N}(4)$ son iguales a 2.028 y 2.027 Å respectivamente, los cuales son comparables con algunos complejos reportados en la literatura (2.03 Å).³⁷⁻³⁹ Los enlaces $\text{N}(3) - \text{C}(16)$ y $\text{N}(4) - \text{C}(18)$ de los ligantes acetonitrilo tienen longitudes de enlace de 1.112 y 1.151 Å, los cuales son menores que la molécula de acetonitrilo sin coordinar (Tabla 16).

Por otro lado, de acuerdo con la tabla 16, $\text{Ru} - \text{N}(1')$ y $\text{Ru} - \text{N}(2)$ tienen longitudes de enlace iguales a 2.158 y 2.173 Å respectivamente, los cuales son mayores si comparamos con el valor promedio del resto de los enlaces de $\text{Ru} - \text{N}$ (2.036 Å). Esta diferencia se debe a dos factores: en el primero existe una influencia *trans* de $\text{Ru} - \text{C}(7)$, la cual al atraer densidad electrónica hace que el enlace $\text{Ru} - \text{N}(1')$ de la 2,2'-bipiridina llegue a debilitarse y tenga una longitud de enlace distinto a $\text{Ru} - \text{N}(1)$. En el segundo, el átomo de $\text{N}(2)$ no tiene disponible orbitales π^* en donde el centro metálico pueda retrodonar densidad electrónica ya que la hibridación es de tipo sp^3 , por lo tanto es de esperarse que $\text{Ru} - \text{N}(2)$ tenga una longitud de enlace mayor comparado con el resto de los enlaces $\text{Ru} - \text{N}$. La longitud del enlace $\text{Ru} - \text{C}(7)$ es igual a 2.039 Å y es parecido al valor promedio (2.037 Å) reportado en la literatura.⁴⁰

Asimismo puede observarse la formación de un anillo quelato de cinco miembros entre los átomos $\text{Ru} - \text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{C}(13) - \text{N}(2)$, la cual confirma lo observado en disolución a través de los experimentos de RMN (Figura 1).

La distorsión de la geometría puede constatarse al observar los tres ejes formados entre los átomos de $\text{C}(7) - \text{Ru} - \text{N}(1')$, $\text{N}(4) - \text{Ru} - \text{N}(1)$ y $\text{N}(3) - \text{Ru} - \text{N}(2)$ donde los ángulos son de 171.5°, 173.6° y 175.1° respectivamente (Tabla 17). Esto puede deberse a diversas circunstancias como la naturaleza de los enlaces formados alrededor del centro metálico y de la naturaleza de los ligantes. Los ángulos de enlace formados entre

los átomos colocados en los vértices del octaedro y el rutenio no tienen el valor ideal de 90° . Así que los enlaces $N(1) - Ru - N(1')$ y $C(7) - Ru - N(2)$ tienen ángulos inferiores a 90° con una diferencia de 12.4° y 9.2° respectivamente, esto puede atribuirse a que en el primero es por la naturaleza del ligante 2,2'-bipiridina y el segundo por la formación del anillo de cinco miembros. El resto de los ángulos de enlace tiene un valor promedio de 92.26° .

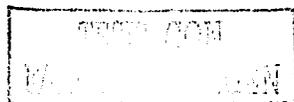
Las características estructurales de difracción de rayos X para los complejos **35** y **37** son casi idénticos a lo presentado por su análogo anterior. Comparando las longitudes de enlace (Tablas 19 y 22) y ángulos de enlace (Tablas 20 y 23) con los del producto **32** se tienen casi los mismos valores. Finalmente los sustituyentes *p*-CH₃O y 3,4-CH₃O de ambos productos son coplanares con el anillo aromático de la *N,N*-dimetilbencilamina.

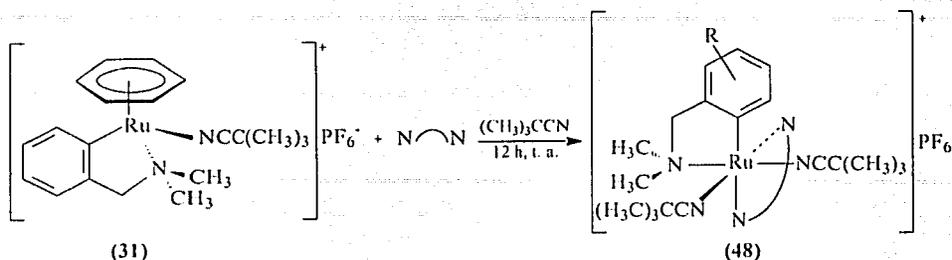
4.3.6 Influencia de las Condiciones de Reacción en la Formación de los Productos

Como una propuesta para la síntesis de complejos de rutenio hexacoordinados a través de diferentes rutas, se modificaron las condiciones de reacción que a continuación se describe.

4.3.6.1 Cambio de Disolvente

Para ver si existe alguna influencia electrónica sobre el centro metálico y a su vez ver cómo afecta el cambio de ligantes sobre el resto de los sustituyentes, una reacción análoga a la síntesis del compuesto **32** se realizó a partir del sustrato **31** y utilizando trimetilacetoniitrilo como disolvente (Esquema 18).





Esquema 18. Reacción de síntesis del producto 48.

El compuesto 48 fue obtenido en forma de cristales de color café oscuro con un rendimiento del 53%. Es soluble en diclorometano, acetona, metanol y acetonitrilo. Es estable en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente. Los picos principales observados en el espectro de masas de FAB⁺ corresponde a todo el ion molecular ($m/z = 703$), la parte catiónica aparece con un 47% de abundancia relativa y con una relación $m/z = 558$, lo cual corrobora la estructura propuesta. El pico con relación $m/z = 475$ y el pico base con relación $m/z = 392$ son originados a partir del ion molecular catiónico por pérdidas de los dos ligantes $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$. En el espectro de IR se presenta las bandas características de los grupos funcionales involucrados en la molécula sintetizada, el anión PF_6^- presentó una banda de absorción de intensidad fuerte en 841 cm^{-1} , mientras que en 2232 cm^{-1} una banda absorción de intensidad media es asignado al grupo nitrilo del ligante $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$.

El espectro de RMN-¹H muestra desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento casi idénticos a la del compuesto 32. La diferencia radica en que los metilos de cada ligante $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ aparecen como singuletes que integran para 9 protones en 1.40 y 1.10 ppm. Por ello, se puede concluir que el cambio de naturaleza de

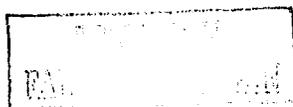


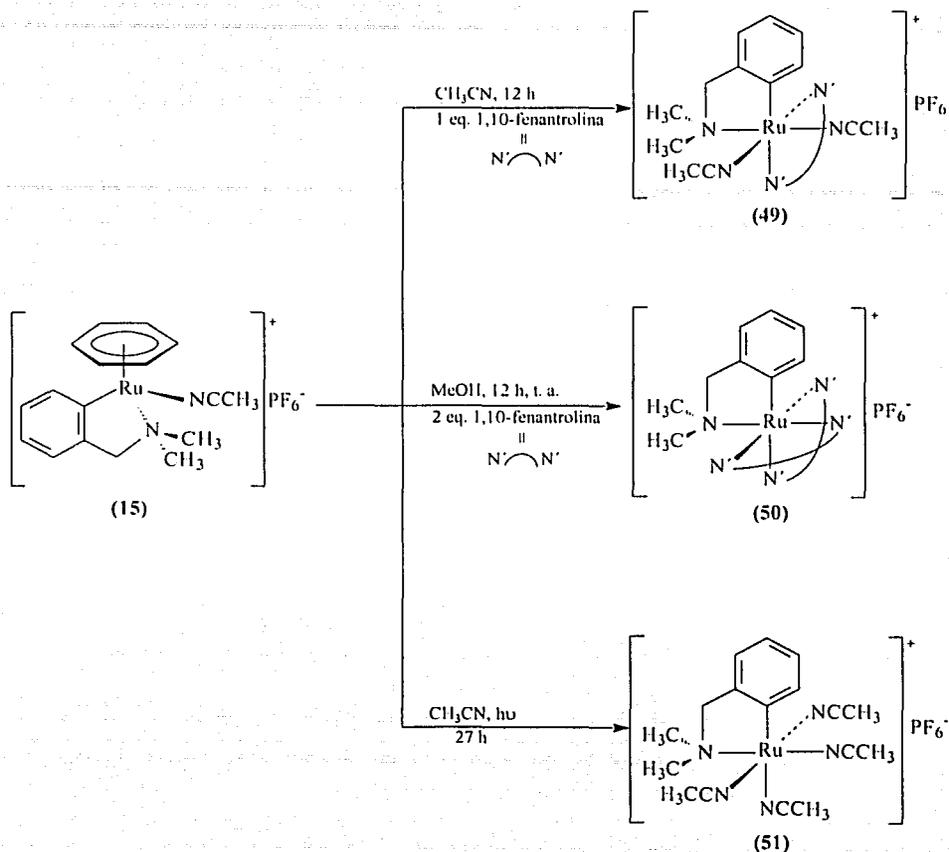
uno de los ligantes no modifica los desplazamientos químicos sobre los átomos de hidrógeno de los demás sustituyentes que están coordinados al centro metálico.

En cuanto al espectro de RMN-¹³C, hacia campos bajos se observan dos señales en 137.0 y 118.4 ppm, los cuales son asignados al carbono *orto* al enlace Ru-C y a los dos grupos nitrilo del ligante NCC(CH₃)₃ respectivamente. Los carbonos cuaternarios del *tert*-butilo aparecen en 30.6 y 29.9 ppm y los grupos metilo en 27.7 y 27.7 ppm. Por otro lado un heptuplete en -143.98 ppm aparece en el espectro de RMN-³¹P que por su desplazamiento químico y multiplicidad fue asignado al PF₆⁻.

4.3.6.2 Cambio de Ligantes

Ligantes donadores σ fuertes como la 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina se han utilizado ampliamente en la coordinación con metales como el rutenio.⁴¹ La síntesis de los compuestos que se describe a continuación depende necesariamente de la formación inicial del complejo 15. Utilizando las condiciones de reacción que se muestra en el Esquema 19, se realizaron una serie de reacciones de sustitución de ligantes con el fin de proponer nuevas rutas de síntesis de complejos de rutenio (II).





Esquema 19. Síntesis de complejos de rutenio (II) a diferentes condiciones de reacción.

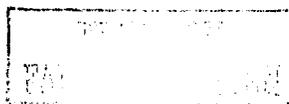
Después de haberse recrystalizado por difusión en un sistema CH₃CN/CH₃CN-CH₂Cl₂-diethyl éter/diethyl éter, el compuesto 49 se obtiene en forma de cristales de color rojo oscuro con un rendimiento del 51%. Es soluble en diclorometano, acetona, metanol y acetonitrilo, además es estable en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente. En la espectrometría de masas de FAB⁺ se tiene que los picos observados corresponden a todo el ion molecular (*m/z* = 643), el fragmento de la parte catiónica

aparece con una abundancia relativa del 24% ($m/z = 498$). Los picos con relación $m/z = 457$ y $m/z = 416$ son originados a partir del ion molecular catiónico por eliminación de los dos ligantes NCCH_3 . El resto del patrón de fragmentación es similar a los productos que se obtuvieron en la etapa anterior. En cuanto a la espectroscopía de infrarrojo para el anión PF_6^- se observa una banda de absorción intensa en 839 cm^{-1} y para los nitrilos de los dos ligantes NCCH_3 se muestra una banda de intensidad media en 2265 cm^{-1} .

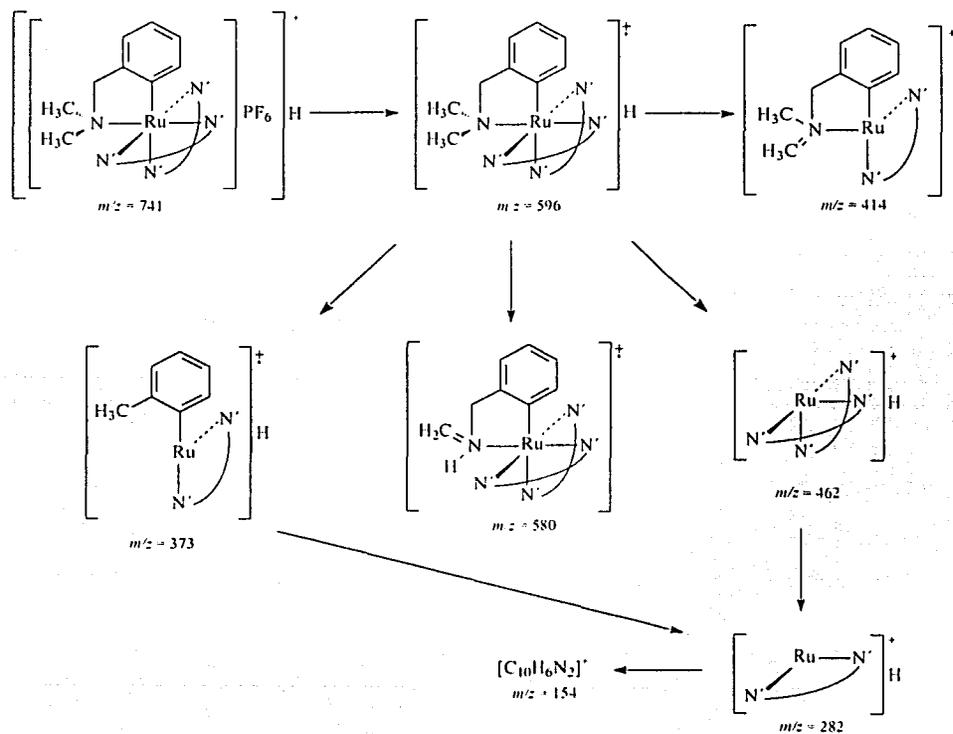
Al adquirir el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de este complejo y siguiendo la numeración del Esquema 17, se tiene que el protón *orto* al enlace Ru-C aparece como un doblete en 7.93 ppm con una $^3J = 7.42 \text{ Hz}$. La presencia de dos dobletes típicas de un sistema AB en 3.97 y 3.32 ppm con $^2J = 13.46 \text{ Hz}$ e integración para dos indica la presencia de los protones del metileno (H_{7a} y H_{7b}). Los metilos de los ligantes NCCH_3 (H_{10} y H_{11}) se observan en 2.51 y 1.94 ppm, mientras que los metilos de la amina terciaria aparecen en 2.21 y 1.22 ppm, ésta diferencia se debe a las posiciones *syn* y *anti* que guardan con respecto a la posición del resto de los ligantes.

En el espectro de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$, hacia campos bajos se observan dos señales en 137.7 y 118.4 ppm pertenecientes al carbono *orto* al enlace Ru-C y a los grupos nitrilo de los NCCH_3 respectivamente. En 73.0 ppm se observa la señal del metileno (C_7) mientras que en 52.0 y 50.2 ppm aparecen los metilos (C_{10} y C_{11}) de los ligantes NCCH_3 . Hacia campos muy altos en 4.0 y 3.0 ppm se muestran los carbonos C_8 y C_9 correspondientes a los metilos de los ligantes NCCH_3 . Finalmente un heptuplete en -143.98 ppm se observa en el espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}$, lo cual indica la presencia del fósforo acoplado a los seis átomos de flúor.

Es importante mencionar que este compuesto se hizo reaccionar con otro equivalente de 1,10-fenantrolina en acetonitrilo a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno para tratar de sustituir los dos ligantes NCCH_3 por el ligante bidentado durante 12 horas, sin embargo al purificar por cromatografía en columna empacada de alúmina, se obtuvo el sustrato de partida (49). Por ello, a partir del complejo 15 y con



dos equivalentes del ligante 1,10-fenantrolina en metanol se obtiene el compuesto **50** como cristales de color morado con un rendimiento del 51%. Por otro lado, aparte de obtener el espectro normal de FAB⁺, al producto se le aplicó la técnica de FAB⁺ de alta resolución obteniéndose las relaciones $m/z = 741.102$ y $m/z = 596.140$, los cuales confirman las fórmulas propuestas para el ion molecular ($C_{33}H_{28}N_5RuPF_6$) y para el ion catiónico ($C_{33}H_{28}N_5Ru$) respectivamente. Como complemento para proponer adecuadamente la estructura, se sugirió el patrón de fragmentación representado en el Esquema 21. Este fue validado mediante una serie de experimentos de FAB⁺ empleando particularmente la técnica de barridos enlazados en donde se correlacionan los iones padre con sus respectivos iones hijo (Tabla 24). La presencia del PF₆⁻ en el espectro de infrarrojo se observa como una banda de intensidad fuerte en 839 cm⁻¹.



Esquema 20. Patrón de fragmentación observado en el espectro de FAB⁺.

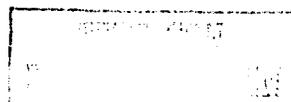


Tabla 24. Iones generados a partir de fragmentos padre.

Fragmentos Padre	Iones Hijo
596	580, 462, 414, 373
462	282, 154
373	282

Con el fin de confirmar la asignación estructural propuesta mediante los diferentes experimentos que por EM se realizaron para la molécula **50**, se procedió a realizar experimentos de RMN- ^1H , ^{13}C , HETCOR y ^{31}P . Así en el espectro de RMN- ^1H , en el intervalo de 9.78 – 6.19 ppm se observan múltiples señales aromáticas que integran para 20 protones, dada la complejidad existente no se pudo asignar el desplazamiento químico del protón *orto* al enlace Ru-C. La presencia de dos dobletes de tipo AB en 4.89 y 3.50 ppm con $^2J = 14.03$ Hz e integración para dos corresponden a los protones del metileno. Cabe mencionar que estos desplazamientos están más desplazados hacia campos bajos comparados con los de los productos **32** y **49**. Dos singuletes en 2.56 y 1.52 ppm indican la presencia de los metilos de la amina terciaria.

En el espectro de RMN- ^{13}C se tienen los siguientes desplazamientos: 72.2, 53.2 y 51.5 ppm, los cuales son asignados al metileno y a los dos grupos metilo de la amina. En la RMN de ^{31}P se observa un heptuplete en – 143.9 ppm asignado al fósforo acoplado a los seis átomos de flúor.

Por otro lado, al irradiar con luz visible al complejo **15** en acetonitrilo durante 27 horas, existe la sustitución del $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ por tres ligantes acetonitrilo obteniéndose el compuesto **51** con un rendimiento del 57%. En disolución y bajo atmósfera de argón son estables al menos durante 24 horas ya que posteriormente se observa un cambio de color beige a verde oscuro. En el estado sólido y en atmósfera de argón es estable por más tiempo que en disolución. En el espectro de masas de FAB $^+$ se esperaría ver una relación $m/z = 545$ [M + H + PF $_6$] ó una relación $m/z = 400$ [M + H] correspondiente a

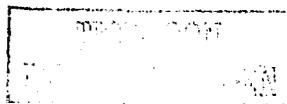
la estructura molecular propuesta, sin embargo se observa la pérdida de 41 unidades perteneciente a uno de los ligantes NCCH_3 dando como resultado una $m/z = 504$ [$\text{M} + \text{H} + \text{PF}_6 - \text{NCCH}_3$] y una $m/z = 359$ [$\text{M} + \text{H} - \text{PF}_6 - \text{NCCH}_3$]. Los picos con relación $m/z = 318$, $m/z = 277$ y $m/z = 236$ son originados a partir del ion molecular catiónico por pérdidas de los 3 ligantes NCCH_3 .

En el espectro de IR, se muestran 2 bandas de absorción de intensidad media en 2266 y 2219 cm^{-1} , los cuales son asignados a los grupos nitrilo de los ligantes NCCH_3 y una banda de intensidad fuerte aparece en 839 cm^{-1} indicando la presencia del contraion PF_6^- . En el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$, el protón *orto* al enlace Ru-C es el más desplazado apareciendo un doblete en 7.54 ppm que integra para uno. En 3.62 y 2.44 ppm aparecen dos singuletes que integran para dos y seis protones respectivamente, los cuales son asignados al metileno y a los metilos de la amina terciaria. Como se podrá observar en la estructura de este compuesto (Esquema 19) existen 3 tipos de metilos de los ligantes NCCH_3 , por lo que la Tabla 25 se presentan los desplazamientos químicos.

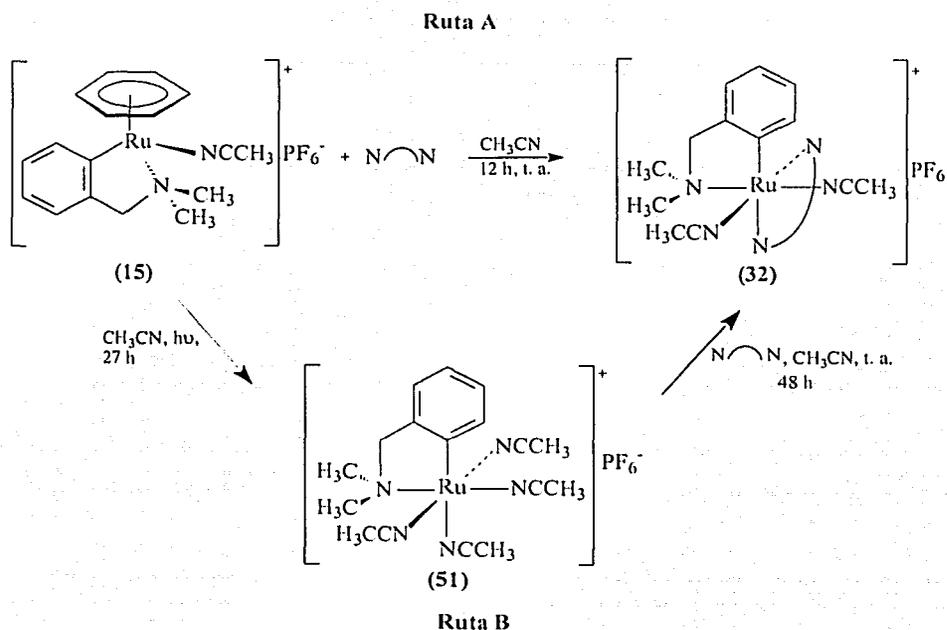
Tabla 25. Desplazamientos químicos de los ligantes NCCH_3 .

Posición	δ (ppm)	Integración
<i>trans</i> al enlace Ru-C	2.40	3
<i>trans</i> a NCCH_3	2.21	6
<i>trans</i> a NMe_2	1.95	3

En $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ se muestran todas las señales de los átomos de carbono del compuesto, sobresaliendo la señal en 174.3 ppm asignado al carbono *ipso* a Ru . Las correlaciones entre las señales de los protones y de los carbonos en el experimento HETCOR permitieron la asignación inequívoca de las señales presentes en la molécula. El átomo de carbono *orto* al enlace Ru-C se observa en 137.6 ppm , mientras que la presencia del carbono del metileno y los metilos de NMe_2 se muestran en 72.1 y 52.7 ppm respectivamente. Hacia campos muy altos, las señales en 3.4 y 3.2 ppm fueron asignados a los metilos de los ligantes NCCH_3 .

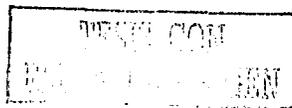


La síntesis de **51**, se realizó con el fin de proponer un intermediario de reacción por el cual podría dar origen la formación de los complejos $[(C\text{r}\text{N})Ru(N\text{r}\text{N})(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$. Para hacer válida esta propuesta, se realizó dos reacciones de sustitución mediante la **ruta B** para formar el compuesto **32** (Esquema 21).



Esquema 21. Rutas alternas para la síntesis de **32**.

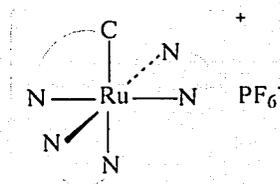
Ya se ha demostrado que en la **ruta A** el producto se obtiene en buen rendimiento y en menor tiempo mientras que utilizando la **ruta B**, se sintetiza en bajo rendimiento (23%) y requiere aproximadamente de 48 horas de reacción, lo cual se puede concluir



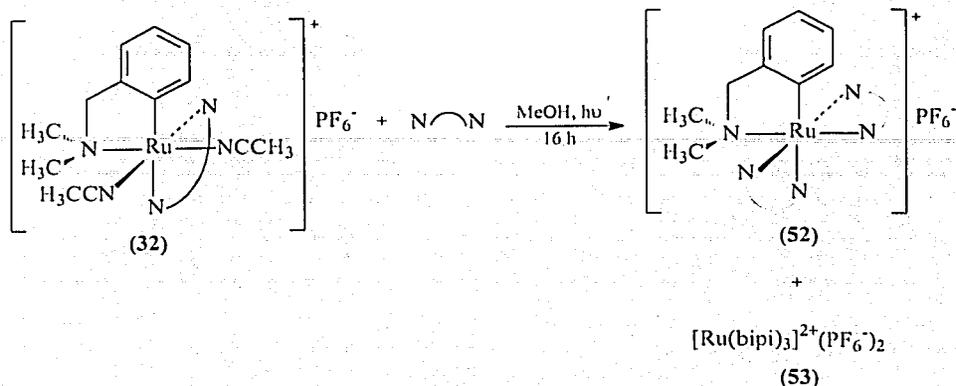
que **51** no es el intermediario que se genera durante la formación de **32**. Posiblemente cambiando el tipo de disolvente como metanol aumentaría el rendimiento de la reacción y por ende se estaría hablando de otro tipo de intermediario.

4.4 Reactividad de los complejos $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$ con Ligantes Bidentados.

Hasta ahora, en este escrito se ha presentado la síntesis de complejos octaédricos de rutenio (II) a partir de complejos pseudo-tetraédricos del tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$ en el que la sustitución de $\eta^6-C_6H_6$ por ligantes bidentados se obtienen los correspondientes productos debido a que el enlace M-areno es débil, pero ¿qué se obtendría si a los complejos de tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(N\curvearrowright N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$ se hicieran reaccionar con otro equivalente del ligante bidentado?. Para contestar esta pregunta, se hicieron dos reacciones de sustitución utilizando como sustrato modelo al complejo **32** y de un equivalente de 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina para ver si se obtienen compuestos del tipo:



En la primera reacción se obtuvieron dos fracciones, los cuales fueron aislados por cromatografía en columna empacada con alúmina utilizando como eluyentes CH_2Cl_2 y acetona identificando los compuestos **52** y **53** (Esquema 22).



Esquema 22. Reactividad del compuesto 32 con otro equivalente de la 2,2'-bipiridina.

El compuesto 52 se obtuvo en forma de cristales de color morado con un 27% de rendimiento. Los picos principales observados en el espectro de masas de FAB⁺ corresponden al ion molecular ($m/z = 693$) que confirma la estructura propuesta para el compuesto. Los picos con relación $m/z = 548$ y $m/z = 392$ se originan a partir del ion molecular por pérdidas del contraion PF_6^- y de uno de los ligandos 2,2'-bipiridina. El resto del patrón de fragmentación es similar a la del producto 50. En el espectro de absorción en el infrarrojo se muestra una banda de absorción más intensa en 842 cm^{-1} asociada al PF_6^- .

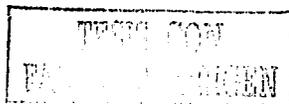
Dada la complejidad presentada en el espectro de RMN-¹H en la zona aromática, no se pudo asignar el protón *orto* al enlace Ru-C. La presencia de dos dobletes de tipo AB en 4.68 y 3.38 ppm con constantes de acoplamiento de 14.33 Hz e integración para dos corresponden a los protones del metileno. Estos desplazamientos químicos son ligeramente menores a los del compuesto 50, posiblemente esta diferencia se deba a la naturaleza de los ligandos 2,2'-bipiridina que ejercen sobre el esqueleto de 5 miembros.

Esta situación también se ve reflejado en los metilos de la amina terciaria apareciendo así dos singuletes en 2.42 y 1.56 ppm en donde cada una integra para tres protones.

En cuanto al espectro de RMN-¹³C se observa una señal en 72.0 ppm asignado al carbono del metileno, en tanto que las señales en 53.3 y 50.9 ppm pertenecen a los carbonos de los metilos de la amina. En RMN-³¹P se muestra un heptuplete en -143.96 ppm perteneciente al fósforo acoplado a los seis átomos de flúor.

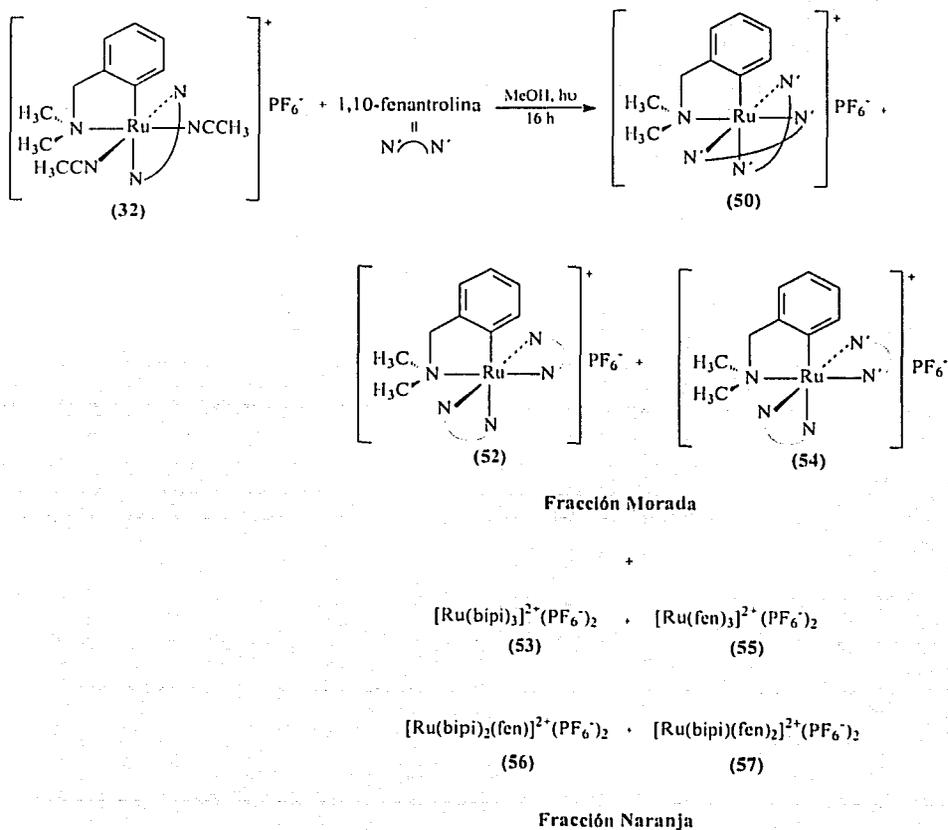
Es importante mencionar que este complejo (52) puede sintetizarse en mejor rendimiento utilizando las mismas condiciones de reacción de obtención del compuesto 50 a partir del complejo 15, ya que el procedimiento que se describe en esta sección presenta algunas desventajas como la formación de subproductos y mayor tiempo de reacción.

Por otro lado, aunque existen reportes en la literatura⁴²⁻⁴⁴ de la síntesis del compuesto 53 usando otros métodos de síntesis, en nuestro caso se obtuvo como un subproducto de 52 con un rendimiento del 19%. De los datos espectroscópicos se tiene que en el espectro de masas de FAB⁺, el pico con $m/z = 860$ corresponde al ion molecular propuesto. El fragmento catiónico aparece con una relación $m/z = 570$. A partir de este último se originan los picos con relación $m/z = 413, 257$ y 101 por pérdidas de los tres ligantes 2,2'-bipiridina. En el espectro de infrarrojo se muestra una banda de absorción intensa en 840 cm^{-1} perteneciente al PF_6^- . En el espectro de RMN-¹H se observan cuatro señales en la zona aromática en el intervalo de 8.48-7.38 ppm en donde cada una integra para seis, siendo los protones adyacentes a los nitrógenos los más desplazados. En cuanto al espectro de RMN-¹³C se muestran cinco señales en la zona aromática en 157.0, 151.7, 137.8, 127.6 y 124.3 ppm correspondientes a los átomos de carbono de los ligantes 2,2'-bipiridina. Asimismo en RMN-³¹P se observa un heptuplete en -144 ppm, la cual es asignado al PF_6^- .



La formación de **53** puede explicarse a través del enlace σ del Ru-C(fenilo) del compuesto **52** se rompe y como en el medio existen moléculas de la 2,2'-bipiridina llegue a desplazar al ligante *N,N*-dimetilbencilamina generando así el subproducto.

En la segunda reacción de sustitución con un equivalente de la 1,10-fenantrolina se obtuvieron dos fracciones una de color morado y otra de color naranja después de haber sido separados por cromatografía en columna empacada con alúmina utilizando CH_2Cl_2 y acetona como eluyentes (Esquema 23).



Esquema 23. Reactividad del compuesto 32 con un equivalente de 1,10-fenantrolina



En la fracción morada (rendimiento = 28%) se esperaba obtener únicamente a **54** pero también se identificó **50** y **52** que previamente ya se han sintetizado por otros procedimientos. Esta ruta de síntesis parece indicar que la reacción realizada no es selectiva. La formación de estos productos fue corroborado primeramente por espectrometría de masas de FAB⁺ en donde los picos con relación $m/z = 548$, $m/z = 572$ y $m/z = 596$ corresponden a los iones del parte catiónica de **52**, **54** y **50** respectivamente. En el infrarrojo se observa una sola banda de absorción de intensidad fuerte en 841 cm^{-1} perteneciente al PF_6^- . Al adquirir el espectro de RMN-¹H se muestran múltiples señales que por su complejidad en la zona aromática no se pudo asignar el protón *orto* al enlace Ru-C de **54**. Tomando como referencia los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de **50** y **52** que se caracterizaron anteriormente, por exclusión se tiene que los protones del metileno aparecen como dos singuletes de tipo AB en 4.78 y 3.46 ppm con una constante de acoplamiento de 14.03 Hz. Los metilos de la amina terciaria se muestran en 2.58 y 1.69 ppm. Es de mencionarse que a partir de las intensidades en las integrales, se tiene que en disolución existe una proporción de 0.5:1.0:1.5 equivalente a 17:33:50 % en la formación de **50**, **52** y **54** respectivamente. En cuanto al espectro de RMN-¹³C hacia campos altos se observan señales en 72.1, 53.1 y 51.1 ppm, los cuales son asignados al CH_2 y al NMe_2 .

Por lo que respecta a la fracción de color naranja (rendimiento = 23 %) se tiene cuatro posibles productos, los cuales fueron corroborados por espectrometría de masas en la técnica de FAB⁺, aunque no se observa el $[\text{M} + 2\text{PF}_6]$, aparecen picos de $[\text{M} + \text{PF}_6]$ con relación $m/z = 715$, $m/z = 739$, $m/z = 763$ y $m/z = 787$ pertenecientes a **53**, **56**, **57** y **55** respectivamente. Asimismo se muestran los respectivos fragmentos de la parte catiónica con relación $m/z = 570$, $m/z = 594$, $m/z = 618$ y $m/z = 642$. En el espectro de infrarrojo se puede inferir la presencia del PF_6^- a través de una banda de absorción fuerte en 841 cm^{-1} .

En el espectro de RMN-¹H aparecen múltiples señales aromáticas en el intervalo de 8.65 – 7.18 ppm, dada la complejidad que se presenta no se pudo asignar los protones correspondientes a cada uno de los subproductos. Asimismo en RMN-¹³C aparecen señales aromáticas en el intervalo de 157.3 – 124.1 ppm. Cabe mencionar que la formación de estos subproductos implica que el enlace σ del Ru-C(fenilo) de los compuestos **50**, **52** y **54** se rompa y como en el medio existen moléculas de la 2,2'-bipiridina y 1-10-fenantrolina llega a desplazar al ligante *N,N*-dimetilbencilamina generándose así los correspondientes subproductos.

Para finalizar, la serie de reacciones de sustitución realizadas marca una nueva ruta de síntesis de rutenacilos, en los cuales podrán tener una variedad de aplicaciones como en catálisis y como mediadores de transferencia de un electrón en sitios activos de enzimas y a su vez pueden servir como sustratos para la síntesis de otros productos.

4.5 Voltamperometría Cíclica

Para una actividad alta como mediador, es decir como especie capaz de transferir electrones entre el sitio activo de una enzima y un electrodo, los complejos organometálicos deben de cumplir algunas características relacionadas con su potencial redox.

Así este potencial redox debe idealmente estar entre 0-200 mV (vs ESC) para minimizar la oxidación o reducción secundaria de algunos componentes de la enzima y/o de los fluidos biológicos. Por otra parte, el sistema mediador-enzima debe de tener una fuerza de conducción suficientemente alta para garantizar una alta velocidad de la transferencia electrónica.

Por ejemplo, complejos de rutenio (II) del tipo $[\text{Ru}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})(\text{LL})(\text{L}'\text{L}')]^+\text{PF}_6^-$, donde X = 2-fenilpiridina o CH_2NMe_2 ; LL y L'L' = 2,2'-bipiridina y/o fenantrolina tienen una reactividad extremadamente alta en la transferencia de electrones con oxidoreductasas. En nuestro caso se midieron los potenciales redox de los complejos $[(\text{C}\curvearrowright\text{N})\text{Ru}(\text{N}\curvearrowright\text{N})(\text{NCCH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ que ya han sido sintetizados y caracterizados por EM, IR, RMN y difracción de rayos X (Tabla 26).

Tabla 26. Potenciales redox de los complejos $[(\text{C}\curvearrowright\text{N})\text{Ru}(\text{N}\curvearrowright\text{N})(\text{NCCH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$.

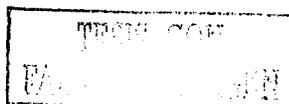
Compuesto	Sistema	E_0	ΔE	E(irreversible)	Electrodo
32	A	498	76	-----	CV
33	A	480	68	-----	CV
34	A	355	113	-----	CV
35	A	493	80	-----	CV
36	A	395	130	-----	CV
36'	B	324	127	-----	Pt
37	A	324	80	886**	CV
38	B	287	75	856**	Pt
39	A	440	72	856**	CV
41	B	528	77	-----	Pt
42	B	607	41	-----	Pt
45	B	526	62	-----	Pt
46	A	660	103	-----	CV
47	B	626	81	-----	Pt
48	A	535	85	-----	CV

Condiciones A: MeOH, 0.1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$, carbón vitreo, AgCl/Ag, 20 °C, velocidad de barrido = 100 mV/s.

Condiciones B: MeOH, 0.1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, Pt, ESC, 20 °C, velocidad de barrido = 100 mV/s.

** Solamente una onda anódica

Como se podrá observar, los valores de los potenciales redox de los productos no se encuentran en el intervalo de 0 – 200 mV que es una de las características para la transferencia de electrones con oxidoreductasas a pesar de haber cambiado el tipo de sustituyente en el ligante *N,N*-dimetilbencilamina sustituida coordinado al centro metálico.



El compuesto **33** que tiene un sustituyente metilo su potencial no difiere mucho que cuando se tiene al complejo sin sustituir, pero cuando se tienen dos grupos metilo (**34**) el potencial tiende a disminuir. En el caso de **36** en donde tiene un sustituyente metoxi, al obtener su voltamperograma se observa una ΔE mayor si comparamos con el valor de ΔE del complejo **35**, esto se debe a la mezcla de isómeros estructurales existentes y que ya se identificaron por RMN anteriormente. Por otro lado, cuando existen dos grupos metoxi (**37** y **38**), el potencial redox tiende a disminuir y cuando existen tres grupos metoxi (**39**) el potencial se incrementa.

En los compuestos **41**, **42**, **46** y **47** en donde en el ligante *N,N*-dimetilbencilamina sustituida se encuentra grupos electroattractores de electrones como el: *p*-F, CF_3 , CN y NO_2 poseen potenciales redox más altos comparados con el resto de los complejos. Es de mencionarse que en el caso de **48**, el potencial redox es un poco mayor si se compara con **32**, si bien se demostró que en RMN no existía alguna diferencia en los desplazamientos químicos, en voltamperometría cíclica se demuestra lo contrario, por lo que aquí si influye el cambio de ligante en la estructura del compuesto al sustituir un NCCH_3 por $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$. En la Figura 4 se muestra una gráfica con una serie de voltamperogramas obtenidos.

Por otro lado, al realizar una gráfica de la correlación de Hammett vs E_o' (mV) (Figura 5), se tiene que los sustituyentes dentro del ligante *N,N*-dimetilbencilamina sustituida guardan una relación casi lineal. Por otro lado, si bien es cierto que los potenciales redox no se encuentran en el intervalo que se requiere para la transferencia electrónica en sitios activos de la enzima se puede deducir que complejos con Ru (II) con sustituyentes electrodonadores tienen un potencial redox en el intervalo de 263 – 498 mV y con sustituyentes electroattractores tienen un potencial redox entre 495 – 626 mV. Finalmente una propuesta para tratar de bajar el potencial redox al intervalo adecuado, es realizar una serie de reacciones en donde se pueda utilizar otro tipo de ligantes como fenilpiridina.

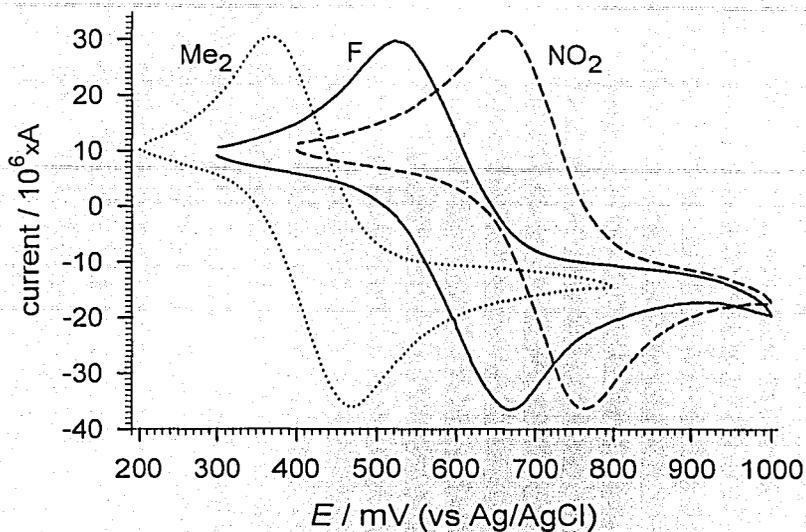


Figura 4. Voltamperograma cíclico de los compuestos 34, 41 y 46.

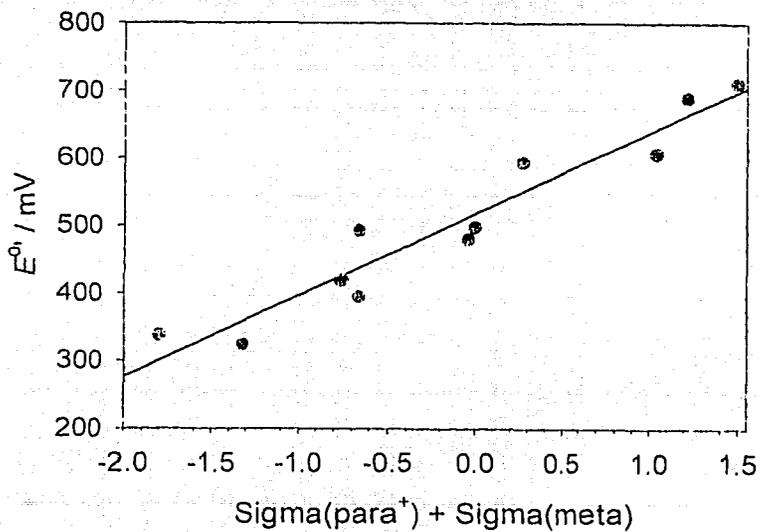
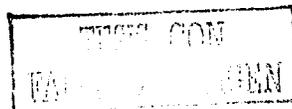


Figura 5. Correlación de Hammett de los compuestos de tipo $[(C\backslash N)Ru(N\backslash N)(NCCH_3)_2]^+PF_6^-$.



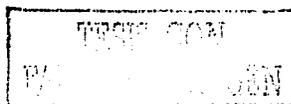
4.6 Síntesis de Complejos de Rutenio (II) Ópticamente Activos Conteniendo al Centro Metálico como Centro Estereogénico.

La síntesis estereoselectiva de compuestos orgánicos promovidas o catalizadas por complejos con metales de transición ópticamente activos ha adquirido una especial atención en la investigación de la química organometálica.⁴⁵⁻⁴⁶ Los primeros ejemplos de síntesis y resolución de complejos organometálicos ópticamente activos conteniendo centros metálicos estereogénicos fueron del tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Ph}_3\text{P})]$ (M = Cr, Mo y W) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Ph}_3\text{P})]^+\text{PF}_6^-$ cuya aplicación principal fue en la resolución de racematos.

La estereoquímica de esta clase de reacciones ha sido una invaluable herramienta para investigaciones mecanísticas. La configuración en el átomo de carbono asimétrico de muchos compuestos orgánicos se han examinado en detalle y correlacionado con diversos mecanismos.⁴⁷ Hoy en día, existen diversos reportes de síntesis de complejos organometálicos pseudo-tetraédricos ópticamente activos que posteriormente se mencionará. En complejos con geometría octaédrica conteniendo metales de transición estereogénicos se conocen muy pocos. La geometría pseudo-tetraédrica tiene dos ventajas sobre la octaédrica.⁴⁸

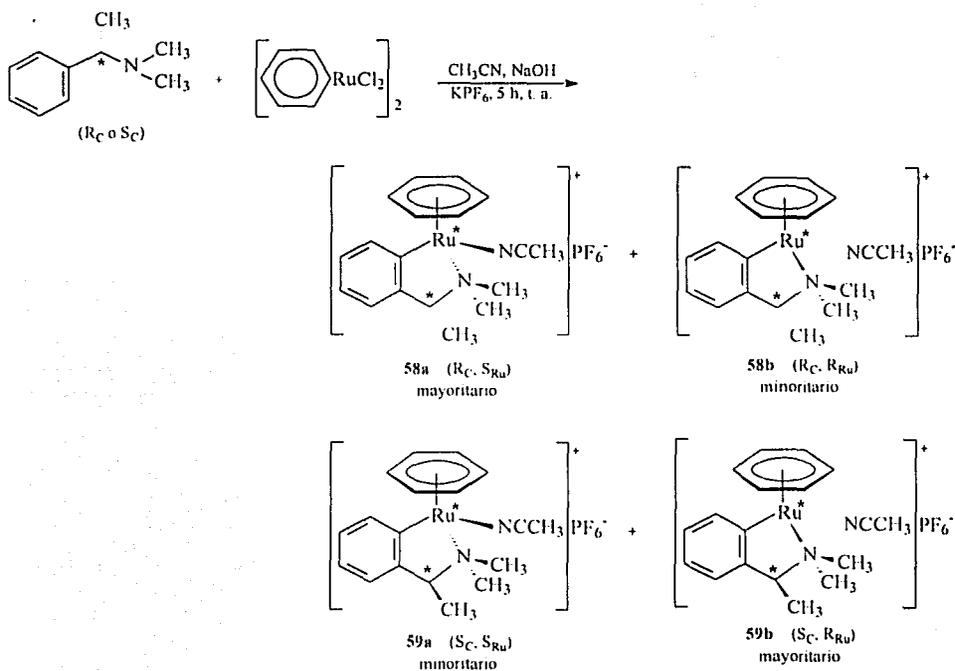
1. La quiralidad en el centro metálico es más fácilmente generada en complejos con solo cuatro ligantes que con seis.
2. La estereoquímica en complejos pseudo-tetraédricos está limitado a la retención, inversión o racemización, mientras que la isomerización *cis-trans* se presenta en sistemas octaédricos.

Por ello, en nuestro caso hemos realizado la síntesis y caracterización de una serie de complejos de rutenio (II) ópticamente activos estables a partir de las aminas enantioméricamente puras (R)_C-C₆H₅CH(CH₃)NMe₂ y (S)_C-C₆H₅CH(CH₃)NMe₂.



4.6.1 Propiedades Físicas

La reacción de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ con cada amina quiral se obtuvieron dos rutenociclos diastereoméricos (R_C, S_{Ru}) y $(R_C, R_{Ru})/(S_C, S_{Ru})$ y (S_C, R_{Ru}) - $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NMe}_2]\}^+\text{PF}_6^-$ después de 5 horas de reacción (Esquema 24). Al realizar la columna empacada de alúmina (Al_2O_3) utilizando como eluyente acetonitrilo anhidro, se obtuvo en cada caso una sola fracción de color amarillo con un rendimiento del 48%. Estos productos son estables en disolución al menos por 24 horas ya que después hay descomposición pasando de un color amarillo a verde: son solubles en acetona, acetonitrilo y metanol. En el estado sólido son estables por más tiempo que en disolución.



Esquema 24. Síntesis de complejos quirales de rutenio (II).

4.6.2 Espectrometría de Masas

En los espectros de masas en la técnica de FAB⁺ no se observan los iones moleculares completos $[M + H + PF_6]$, sino que se ven el ion molecular de la parte catiónica ($m/z = 369$). Los picos con relación $m/z = 328$ (pico base para **59** y 64% de a. r. para **58**) y $m/z = 250$ (20% y 11% de a. r. para **59** y **58** respectivamente) se originan a partir del ion molecular catiónico por pérdidas de los ligantes $NCCH_3$ el primero y del $\eta^6-C_6H_6$ el segundo. El resto de los fragmentos que se eliminan es parecido al patrón de fragmentación de los complejos del tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$.

4.6.3 Espectroscopía de IR y Rotación Óptica

En el espectro de absorción en el infrarrojo se tiene que para **58** y **59** observamos una banda de absorción intensa en 839 cm^{-1} característico del contraion PF_6^- . Asimismo, se empleó la técnica de polarimetría usando como fuente luminosa una lámpara de sodio ($\lambda = 589\text{ nm}$) cuya muestra contenía 2mg/2ml del compuesto ópticamente activo en un tubo de 1 dm obteniéndose una $[\alpha]_D = +103^\circ$ para **58** y una $[\alpha]_D = -105^\circ$ para **59**.

4.6.4 Resonancia Magnética Nuclear

En cada uno de los espectros de RMN-¹H se muestran dos conjuntos de señales bien separadas que indican la presencia de dos diastereoisómeros. A partir de las intensidades de las integrales se tiene que en disolución existe una proporción de 2.85:1, equivalente al 74:26% en la formación de los pares [**58a**, (R_C, S_{Ru})]: [**58b**, (R_C, R_{Ru})] y [**59b**, (S_C, R_{Ru})]: [**59a**, (S_C, S_{Ru})] con un exceso diastereomérico del 48.05% (Tabla 27).

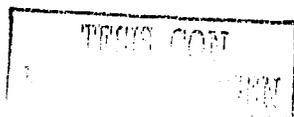


Tabla 27. Estereoselectividad formada para la formación de complejos quirales.

Compuesto		Relación		% de Exceso Diastereomérico
Mayoritario	Minoritario	Mayoritario	Minoritario	
58a	58b	2.85	: 1	48.05
59b	59a	2.85	: 1	48.05

Por otro lado, el desplazamiento químico del protón *orto* al enlace Ru-C se tomó como referencia para la elucidación de la estructura de los complejos (Tabla 28). En 58a y 59b este protón aparece en 8.14 ppm mientras que en 58b y 59a se observa en 7.66 ppm, existiendo entre ambas señales una $\Delta\delta = 0.48$ ppm, lo cual confirma la presencia de dos diastereoisómeros. La asignación del metino se hizo por la aparición de cuadrupletes acoplados a dobletes del metilo. Así mismo, se observan singuletes asignados a los metilos de la amina (posición *syn* y *anti* con respecto al η^6 -C₆H₆) para cada diastereoisómero cuya naturaleza diasterotópica, se debe a la formación de un anillo de 5 miembros entre el centro metálico y la parte bencílica de la amina impidiendo la libre rotación del átomo de nitrógeno.

Tabla 28. Desplazamientos químicos de RMN ¹H de los complejos quirales (CD₃CN, δ ppm).

Compuesto	H <i>orto</i> al enlace Ru-C	η^6 -C ₆ H ₆	CH	CH ₃	NMe ₂	NCCH ₃
58a	8.14 (dd)	5.64	3.69 (q)	1.23 (d)	3.16 y 2.46	1.95
58b	7.66 (dd)	5.57	3.93 (q)	1.26 (d)	3.32 y 2.15	1.95
59a	7.66 (dd)	5.57	3.93 (q)	1.26 (d)	3.32 y 2.15	1.95
59b	8.14 (dd)	5.64	3.69 (q)	1.22 (d)	3.16 y 2.46	1.95

* Las letras entre parentesis indican la multiplicidad (q) señal cuadruple, (dd) señal doble de dobles y (d) señal doble

En los espectros de RMN-¹³C se observan las señales de los átomos de carbono de los compuestos diastereoméricos obtenidos (Tabla 29). Las correlaciones entre las señales de los protones y las señales de los carbonos en el experimento HETCOR permitieron la asignación inequívoca de las señales presentes en la molécula.



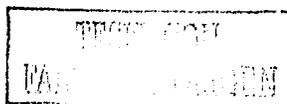
Tabla 29. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C de los complejos quirales (CD_3CN , δ ppm).

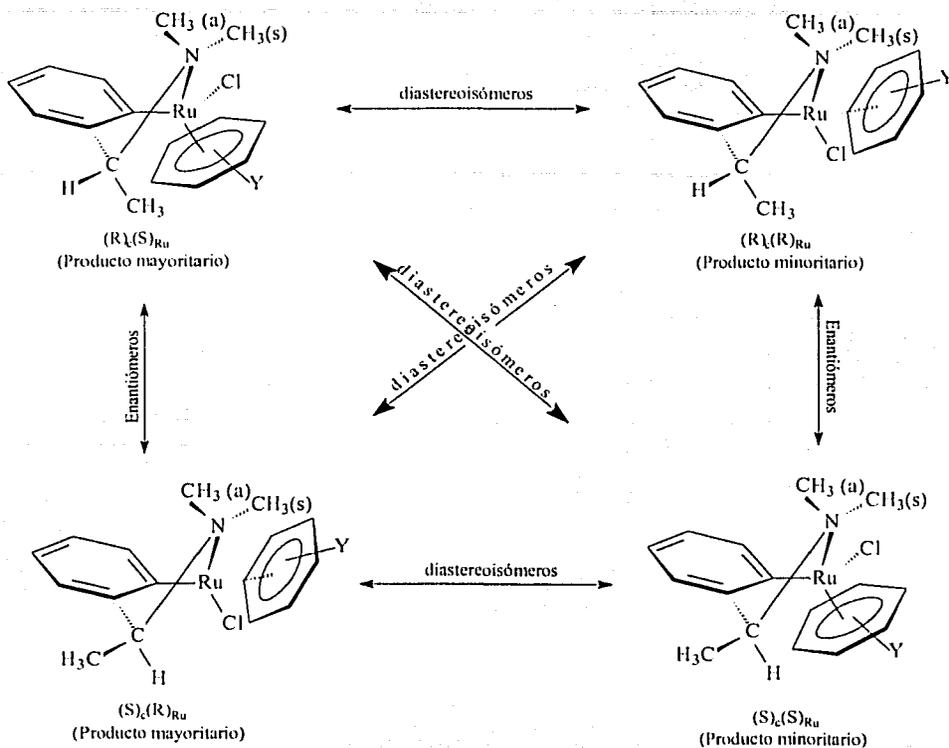
Compuesto	C orto al enlace Ru-C	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	CH	CH_3	NMe_2	NCCH_3
58a	138.5	88.5	70.3	10.4	53.4 y 49.9	118.1, 0.6
58b	138.6	87.9	76.3	9.8	55.6 y 44.6	118.1, 0.6
59a	138.7	87.9	76.3	9.8	55.6 y 44.6	118.1, 0.6
59b	138.5	88.5	70.3	10.4	53.4 y 49.9	118.1, 0.6

Resulta importante mencionar que de manera sistemática se observa una inequivalencia química entre los átomos de carbono de los metilos de la amina terciaria, lo que es congruente con lo observado para las señales de este fragmento en el espectro de RMN- ^1H .

4.6.5 Establecimiento de la Estereoquímica

Por otro lado, para establecer la estereoquímica en el centro metálico se tomó como referencia los estudios realizados por Attar y colaboradores⁴⁹ en complejos del tipo (Rc, SRu) y $(\text{Rc}, \text{RRu})/(\text{Sc}, \text{RRu})$ y $(\text{Sc}, \text{SRu})\text{-}\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NMe}_2]\}$ obtenidos a partir de reacciones de transmetalación, en donde concluyeron que sólo se obtienen dos de cuatro posibles diastereoisómeros (Esquema 25), que el átomo de rutenio llega a ser un centro quiral que cambia durante el curso de la reacción mientras que el átomo de carbono bencílico quiral permanece fija su configuración absoluta y no es considerada como un centro de reacción en la formación de los productos. Esto significa que cada par de diastereoisómeros difiere solamente en la configuración absoluta del átomo de rutenio cuya asignación⁵⁰ se hizo de la siguiente forma: 1($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 2(Cl), 3(NMe_2) y 4(C del fenilo). Los autores asignaron estos pares a partir de los experimentos de RMN de ^1H y ^{13}C y difracción de rayos X.

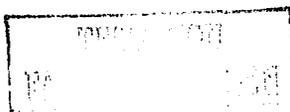




Donde: Y = H, Me

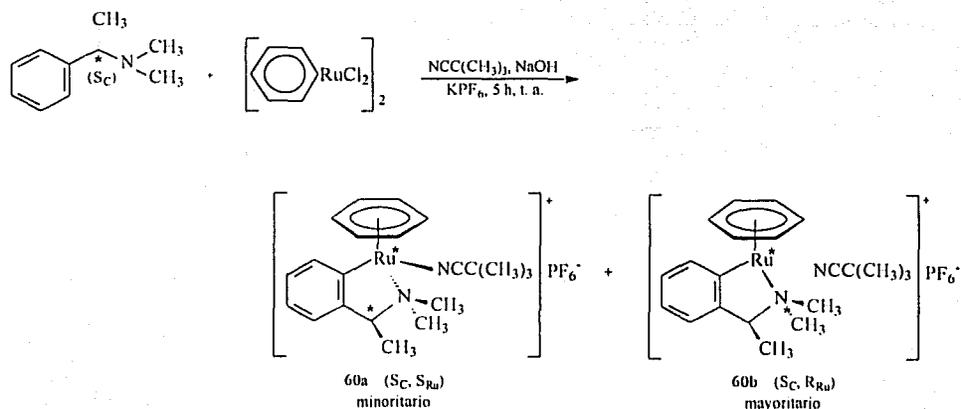
Esquema 25. Relaciones estereoquímicas entre cada par de diastereoméros.

En nuestro caso, la configuración absoluta en el átomo de rutenio se asignó asumiendo la siguiente prioridad: 1(η^6 -C₆H₆), 2(NCCH₃), 3(NMe₂) y 4(C del fenilo). Por tanto los productos 59 y 60 se asignaron como los pares diastereoméricos (R_C, S_{Ru}) : (R_C, R_{Ru}) y (S_C, R_{Ru}) : (S_C, S_{Ru}) respectivamente, los cuales fueron corroborados por RMN y sobre todo por la rotación óptica.



4.6.6 Influencia de las Condiciones de Reacción en la Obtención de los Productos

Con el fin de observar cual es el efecto que se tiene sobre los demás ligandos unidos al centro metálico al cambiar la naturaleza en uno de ellos, se realizó una reacción de sustitución análoga a la síntesis del compuesto **60** en donde se utilizó trimetilacetnitrilo en lugar de acetonitrilo (Esquema 26).



Esquema 26. Síntesis de $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\text{NCC}(\text{CH}_3)_3][\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NMe}_2]\}$.

Al realizar la columna empacada de alúmina (Al_2O_3) utilizando como eluyente trimetilacetnitrilo anhidro, se obtuvo una sola fracción de color amarillo con un 46% de rendimiento. En cuanto a estabilidad, es la misma que en los productos **58** y **59**. Los picos principales observados en el espectro de masas de FAB^+ corresponde al ion molecular catiónico con una relación $m/z = 411$ y una abundancia relativa del 24%, la cual confirma la estructura propuesta. El pico base con relación $m/z = 328$ (100% a. r.) y el pico con relación $m/z = 250$ (16% a. r.) se originan a partir del ion molecular catiónico por eliminación de los fragmentos $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ y $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ respectivamente.

En el espectro de IR se muestra una banda de absorción intensa en 839 cm^{-1} característico del PF_6^- . En la rotación óptica usando como fuente luminosa una lámpara de sodio ($\lambda = 589\text{ nm}$) y a una concentración de $2\text{ mg}/2\text{ ml}$ del compuesto ópticamente activo en un tubo de 1 dm se produjo una $[\alpha]_D = -106^\circ$.

Por otro lado, cabe destacar que en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se tienen casi los mismos desplazamientos químicos comparados con los espectros de producto **60a-b**, por tanto se muestran dos conjuntos de señales bien separados que indican la presencia de dos diastereoisómeros [**60a**, (S_C, R_{Ru}) : **60b**, (S_C, S_{Ru})] con una relación 26:74% y un exceso diastereomérico del 48.05%. La presencia de los metilos del ligante $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ de cada producto en el espectro de RMN- ^1H se muestra como un singulete en 1.32 y 1.33 ppm en donde cada uno integra para nueve protones. En cuanto al espectro de RMN- ^{13}C , en 118.1 ppm se observa una señal que indica la presencia del grupo nitrilo de este ligante, el carbono cuaternario del *tert*-butilo aparece en 28.0 ppm mientras que el carbono de los metilos se observa en 27.5 ppm (Tablas 30 y 31).

Tabla 30. Desplazamientos químicos de RMN ^1H de los complejos quirales (CD_3CN , δ ppm).

Compuesto	H orto al enlace Ru-C	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	CH	CH_3	NMe_2	$\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$
60a	7.66 (dd)	5.57	3.93 (q)	1.26 (d)	3.32 y 2.14	1.34
60b	8.14 (dd)	5.64	3.69 (q)	1.22 (d)	3.16 y 2.45	1.33

* Las letras entre paréntesis indican la multiplicidad: (q) señal cuádruple, (dd) señal doble de dobles y (d) señal doble.

Tabla 31. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C de los complejos quirales (CD_3CN , δ ppm).

Compuesto	C orto al enlace Ru-C	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	CH	CH_3	NMe_2	$\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$
60a	138.7	87.9	76.3	9.8	55.6 y 44.6	118.1, 28.0, 27.5
60b	138.5	88.5	70.3	10.4	53.4 y 49.9	118.1, 28.0, 27.5

De la misma forma que en los compuestos del tipo $[(C\backslash N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCH_3)]^+PF_6^-$, el carbono *ipso* al enlace con el átomo de rutenio de cada diastereoisómero, se muestran en el espectro muy desplazados hacia campos bajos en 168.7 y 162.2 ppm para **60a** y **60b** respectivamente. La asignación de la estereoquímica se hizo de la misma forma que se designó para el compuesto **59a-b**. Para finalizar es importante mencionar que esta clase de complejos abre un amplio camino de aplicaciones en síntesis organometálica o en catálisis en donde a los sustratos de partida se les pueda inducir quiralidad.

V. CONCLUSIONES

1. Se realizó la síntesis de una serie de *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas en buenos rendimientos sobre todo con sustituyentes donadores de electrones a partir de un método eficiente mediante la aminación reductiva de compuestos carbonilo. La mezcla de clorhidrato de la dimetilamina y trietilamina se utilizó como fuente nucleofílica de la dimetilamina, ya que no requeriría de manejos especiales como presiones y temperaturas altas.
2. Se logró sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas una serie de complejos de organorutenio de tipo $[(C\curvearrowright N)Ru(\eta^6-C_6H_6)(NCCCH_3)]^+PF_6^-$ a partir de reacciones de ciclometalación en el que involucra un proceso de activación del enlace C – H del ligante *N,N*-dimetilbencilamina sustituida. Esto da pauta a que sustratos conteniendo grupos arilo pueda activarse el enlace C – H mediante reacciones de ciclometalación para formar productos en aceptables rendimientos.
3. La mayoría de las reacciones realizadas fueron selectivas a excepción de **19** y **36** en donde se identificó y caracterizó dos pares de isómeros estructurales. En general, la influencia de los sustituyentes en los ligantes de algún modo interviene en el rendimiento de la reacción.
4. Se logró obtener monocristales de compuestos **32**, **37** y **39** en donde el metal adopta una geometría octaédrica distorsionada. Dos enlaces Ru – N son ligeramente más grandes que el resto de los enlaces Ru – N debido a dos factores: uno a que el nitrógeno de la amina tiene una hibridación sp^3 , la cual impide recibir densidad electrónica del centro metálico y el segundo a la influencia *trans* del

enlace Ru – C(fenilo) sobre un átomo de la 2,2'-bipiridina. La distorsión de la geometría se concluyó por medio de los ángulos de enlace a lo largo de los dos ejes ecuatoriales y el axial que conforma el octaedro cuyos valores son menores de 180°.

5. Se propone la síntesis de una serie de complejos de rutenio (II) utilizando diferentes condiciones de reacción. En algunos casos se detectó por medio de los datos espectroscópicos la formación de subproductos debido a la ruptura del enlace Ru – C (fenilo).
6. Se identificó y caracterizó en complejos de geometría pseudo-tetraédrica una mezcla diastereoisómeros (R_c, S_{Ru}) : (R_c, R_{Ru})/(S_c, S_{Ru}) : (S_c, R_{Ru})- $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NMe}_2]\}^+\text{PF}_6^-$ con exceso diastereomérico del 48%. A través de experimentos de rotación óptica, RMN de ^1H y ^{13}C se demostró que cada una de las entidades unidas al átomo de rutenio tiene un ambiente electrónico distinto haciendo que estos compuestos sea quiral no sólo por contener un centro quiral en uno de los carbonos sino también por tener al átomo de rutenio como centro quiral.
7. Finalmente en la voltamperometría cíclica, los compuestos de estructura $[(\text{C}\curvearrowright\text{N})\text{Ru}(\text{N}\curvearrowright\text{N})(\text{NCCH}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ no se logró obtener el potencial redox adecuado para la transferencia electrónica con las enzimas oxidoreductasas, ya que la mayoría está por arriba del intervalo de 0 – 200 mV. Si bien se requiere indudablemente de mayores estudios para poder concluir a este respecto, los resultados obtenidos indican que complejos con *N,N*-dimetilbencilaminas sustituidas que poseen sustituyentes electroattractores tienen potenciales redox mayores que con sustituyentes donadores.

VI. PERSPECTIVAS

Las perspectivas que este trabajo ha planteado se encuentran en diversas áreas. En la parte de síntesis se pretende realizar reacciones de ciclometalación y de sustitución de ligantes combinando los sustituyentes donadores y atractores de electrones en la *N,N*-dimetilbencilamina ó cambiar la naturaleza de los ligantes unidos al átomo de rutenio para así tratar de reducir el potencial redox. Asimismo, se tratará de encontrar las condiciones óptimas de reacción que nos permita obtener los correspondientes productos en mejores rendimientos y sin que haya la formación de subproductos.

Por lo que respecta a los complejos conteniendo al átomo metálico como centro estereogénico, se pretende realizar una serie de reacciones utilizando los mismos procedimientos de síntesis descritos en la parte experimental con el fin de conocer la estereoquímica del metal en complejos octaédricos y la proporción en que estos se encuentran utilizando las técnicas espectroscópicas convencionales, especialmente rotación óptica y RMN.

Para finalizar es de mencionarse que esta clase de complejos organometálicos despertaría un gran interés en reacciones catalíticas y prueba de ello es que en nuestro grupo de investigación se utilizan estos complejos en la hidroformilación de alquenos mediante el estudio de los siguientes parámetros: efecto de la presión, influencia de la relación CO/H_2 , efecto del tiempo de contacto y efecto de la concentración de catalizador. Otras aplicaciones podrían darse en transformaciones orgánicas estereo-selectivas, en fotoquímica, electroquímica y en la ciencia de los materiales.

VII. SECCION EXPERIMENTAL

7.1 Material Empleado

7.1.1 Reactivos

Los reactivos 2,3,4-trimetoxibenzaldehído; 4-nitrobenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 3,4-dimetilbenzaldehído; 3,5-dimetoxibenzaldehído; *p*-tolualdehído; *p*-fluorobenzaldehído; *p*-dimetilaminobenzaldehído, α,α,α -trifluoro-*p*-tolualdehído; *p*-tert-butylbenzaldehído; *p*-anisaldehído; *p*-cianobenzaldehído; 3,4,5-benzaldehído; *N,N*-dimetilbencilamina; 3-metoxi-*N,N*-dimetilbencilamina; (S)-(-)-*N,N*-dimetilfeniletilamina; (R)-(+)-*N,N*-dimetilfeniletilamina; 2,2'-bipiridina; hexafluorofosfato de potasio; 1,10-fenantrolina; borohidruro de sodio; hidrocloreuro de la dimetilamina; isopropóxido de titanio (IV); trietilamina y sulfato de magnesio fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co. Las manipulaciones se realizaron en atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

Los siguientes disolventes grado HPLC: metanol y acetona se utilizaron como se recibieron. Asimismo el dietil éter anhidro (99.5%), acetonitrilo anhidro (99.8 %), etanol absoluto y trimetilacetoneitrilo anhidro (98.0%) se usaron en atmósfera de argón. Todos estos fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co., Merck y J. T. Baker. El diclorometano se destiló utilizando la técnica reportada en la literatura⁵¹ que consiste en colocar el disolvente en un matraz de bola, al cual, se le adiciona pentóxido de fósforo (P_2O_5) como agente desecante. El matraz se pone en una canastilla calefactora que se conecta a un reostato, se le acopla un colector equipado con dos llaves: una para cerrar

el paso del disolvente y otra para extraer el disolvente. Al colector se le acopla un refrigerante. Para la eliminación del oxígeno que se encuentra disuelto en el disolvente se sometió a reflujo en atmósfera de nitrógeno.

La síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura a partir de una reacción de reducción del RuCl_3 y del ciclohexadieno. Los derivados de la *N,N*-dimetilbencilamina fueron sintetizados con los procedimientos reportados en la literatura. La síntesis de los complejos de rutenio (II) se realizó utilizando las técnicas de Schlenk.⁵²

7.1.2 Instrumentación

Los puntos de fusión se obtuvieron mediante la técnica capilar en un Mel-Temp II conectado a un termómetro Fluke 51 II con termopar y no están corregidos. Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL JMS-AX505 HA a 70 eV por el método de impacto electrónico (IE) para pesos moleculares menores de 500. Para pesos moleculares mayores de 500 se utilizó un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB^+ en forma de ion positivo.

Los espectros de absorción en infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo MAGNA 750 en pastilla de KBr y las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1} . Para la rotación óptica se utilizó un polarímetro marca JASCO modelo DIP-360 a una concentración de 2 mg/ml y a una $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Na). Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se determinaron en un espectrómetro JEOL GX 300 (300 MHz para ^1H y 75 MHz para ^{13}C) y en un espectrómetro Varian Unity Plus 500 (500 MHz para ^1H y 125.7 MHz para ^{13}C) empleando CDCl_3 y CD_3CN como disolventes y TMS como referencia interna. Los desplazamientos químicos están expresados en ppm.

Para la determinación de la geometría de los productos sintetizados mediante la difracción de rayos X se utilizaron los aparatos Siemens P4/PC y Bruker Smart Apex CCD a una temperatura de 20 °C.

Los estudios de voltamperometría cíclica se realizaron en un analizador electroquímico Bioanalytical Systems IPC BAS modelo 50W conectada a una computadora. Se utilizaron dos electrodos de trabajo: platino y carbón vítreo a las condiciones siguientes:

1. MeOH, 0.1 M (*n*-Bu)₄NClO₄, carbón vítreo, AgCl/Ag, 20 °C, velocidad de barrido = 100 mV/s.
2. MeOH, 0.1 M (*n*-Bu)₄NPF₆, Pt, ESC, 20 °C, velocidad de barrido = 100 mV/s.

7.2 Procedimientos Experimentales

I. Síntesis General de las *N,N*-dimetilbencilaminas Sustituídas

A una disolución de trietilamina (2.0 g, 20 mmol) en etanol absoluto (15 mL) fueron añadidos el clorhidrato de la dimetilamina (1.65 g, 20 mmol), el aldehído correspondiente (10 mmol) e isopropóxido de titanio (IV) (5.7 g, 20 mmol). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 10 horas. Posteriormente se agregó el borohidruro de sodio, NaBH₄, (0.57 g, 15 mmol) dejándose agitar 10 horas más a temperatura ambiente. La reacción se detiene al añadir una disolución de amoníaco (30 mL, 2N), el precipitado inorgánico formado se filtra y se lava con 50 mL de CH₂Cl₂. La parte acuosa es extraída con CH₂Cl₂ (3 veces x 50 mL). Enseguida la fase orgánica es lavada con agua destilada para eliminar residuos inorgánicos que pudieran estar presentes. Después es secada con MgSO₄, filtrada y concentrada, obteniéndose así la correspondiente amina terciaria con una pureza adecuada que no requiere purificarse más.

Compuesto 1. Rendimiento: 95%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 149(100%)[Pico base correspondiente a (M⁺)], 105(95%)[M - NMe₂]⁺, 91(20%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.20(d, 2H, ³J = 7.99 Hz, fenilo), 7.12(d, 2H, ³J = 7.99 Hz, fenilo), 3.38(s, 2H, CH₂), 2.33(s, 3H, CH₃), 2.22(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 136.5, 132.1, 129.1, 129.0, 64.1(CH₂), 45.3(NMe₂), 21.2(CH₃).

Compuesto 2. Rendimiento: 94%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 163(100%)[Pico base correspondiente a (M⁺)], 119(69%)[M - NMe₂]⁺, 105(50%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 6.91(s, 2H, fenilo), 6.88(s, 1H, fenilo), 3.33(s, 2H, CH₂), 2.29(s, 3H, CH₃), 2.22(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 138.8, 137.7, 130.7, 130.0, 128.7, 126.9, 64.5(CH₂), 45.5(NMe₂), 21.2(2CH₃).

Compuesto 3. Rendimiento: 92%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 165(100%)[Pico base correspondiente a (M⁺)], 121(42%)[M - NMe₂]⁺, 107(5%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.16(d, 2H, ³J = 8.26 Hz, fenilo), 6.80(d, 2H, ³J = 8.26 Hz, fenilo), 3.72(s, 3H, CH₃O), 3.30(s, 2H, CH₂), 2.17(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 158.7, 130.8, 130.3, 113.6, 63.7(CH₂), 55.2(CH₃O), 45.1(NMe₂).

Compuesto 4. Rendimiento: 92%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 195(52%)[M]⁺, 151(100%)[M - NMe₂]⁺, 137(5%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 6.83(d, 2H, ³J = 8.26 Hz, fenilo), 6.76(s, 1H, fenilo), 3.84(s, 3H, CH₃O), 3.82(s, 3H, CH₃O), 3.31(s, 2H, CH₂), 2.18(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 148.9, 148.1, 131.5, 121.2, 112.0, 110.7, 64.2(CH₂), 55.8(2CH₃O), 45.3(NMe₂).

Compuesto 5. Rendimiento: 91%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 195(10%)[M]⁺, 151(100%)[M - NMe₂]⁺, 137(5%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 6.44(s, 2H, fenilo), 6.32(s, 1H, fenilo), 3.74(s, 6H, 2CH₃O), 3.31(s, 2H, CH₂), 2.20(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 160.7, 141.5, 106.7, 99.2, 64.6(CH₂), 55.3(2CH₃O), 45.5(NMe₂).

Compuesto 6. Rendimiento: 88%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 225(42%)[M]⁺, 181(100%)[M - NMe₂]⁺, 166(42%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 6.88(d, 1H, ³J = 8.53 Hz, fenilo), 6.54(d, 1H, ³J = 8.53 Hz, fenilo), 3.79(s, 3H, CH₃O), 3.77(s, 3H, CH₃O), 3.75(s, 3H, CH₃O), 3.28(s, 2H, CH₂), 2.13(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 152.8, 152.4, 142.0, 125.1, 124.6, 106.8, 60.9(CH₃O), 60.7(CH₃O), 57.7(CH₂), 55.9(CH₃O), 45.3(NMe₂).

Compuesto 7. Rendimiento: 88%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 225(46%)[M]⁺, 181(100%)[M - NMe₂]⁺, 166(11%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 6.44(s, 2H, fenilo), 3.74(s, 6H, 2CH₃O), 3.72(s, 3H, CH₃O), 3.23(s, 2H, CH₂), 2.13(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 153.0, 136.7, 134.8, 105.6, 64.7(CH₂), 60.7(CH₃O), 56.0(2CH₃O), 45.4(NMe₂).

Compuesto 8. Rendimiento: 77%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 153(100%)[Pico base correspondiente a (M⁺)], 109(73%)[M - NMe₂]⁺, 95(5%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.20(td, 2H, ³J_{H_{HH}} = 8.53 Hz, ³J_{H_{HF}} = 2.22 Hz, fenilo), 6.92(td, 2H, ³J_{H_{HH}} = 8.53 Hz, ³J_{H_{HF}} = 2.22 Hz, fenilo), 3.30(s, 2H, CH₂), 2.15(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 163.6, 160.3, 130.5, 114.8(d, J_{CF} = 20.77 Hz), 63.5(CH₂), 45.2(NMe₂).

Compuesto 9. Rendimiento: 75%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 203(28%)[M]⁺, 159(100%)[M - NMe₂]⁺, 145(3%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.56-7.37(m, 4H, fenilo), 3.43(s, 2H, CH₂), 2.21(s, 6H, NMe₂). RMN-

^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 140.1, 132.3, 130.4, 128.7, 126.1, 125.6, 123.9(q, $^2J = \text{ Hz}$, CF_3), 63.8(CH_2), 45.3(NMe_2).

Compuesto 10. Rendimiento: 76%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 203(50%)[M] $^+$, 159(100%)[$\text{M} - \text{NMe}_2$] $^+$, 145(10%)[$\text{M} - \text{NMe}_2 - \text{CH}_2$] $^+$. RMN- ^1H [CDCl_3 , 300.5311 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 7.52(d, 2H, $^3J = 7.99$ Hz, fenilo), 7.38(d, 2H, $^3J = 7.99$ Hz, fenilo), 3.41(s, 2H, CH_2), 2.19(s, 6H, NMe_2). RMN- ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 143.1, 132.68, 129.1, 125.1(d, $J_{\text{CF}} = 20.77$ Hz, CF_3), 63.8(CH_2), 45.3(NMe_2).

Compuesto 11. Rendimiento: 77%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 191(96%)[M] $^+$, 147(100%)[$\text{M} - \text{NMe}_2$] $^+$, 133(11%)[$\text{M} - \text{NMe}_2 - \text{CH}_2$] $^+$. RMN- ^1H [CDCl_3 , 300.5311 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 7.34(d, 2H, $^3J = 8.23$ Hz, fenilo), 7.26(d, 2H, $^3J = 8.23$ Hz, fenilo), 3.54(s, 2H, CH_2), 2.33(s, 6H, NMe_2), 1.29(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). RMN- ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 150.8, 131.9, 129.3, 125.4, 63.2(CH_2), 44.2(NMe_2), 34.5($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.4($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Compuesto 12. Rendimiento: 77%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 178(20%)[M] $^+$, 134(100%)[$\text{M} - \text{NMe}_2$] $^+$, 120(4%)[$\text{M} - \text{NMe}_2 - \text{CH}_2$] $^+$. RMN- ^1H [CDCl_3 , 300.5311 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 7.16(d, 2H, $^3J = 8.53$ Hz, fenilo), 6.69(d, 2H, $^3J = 8.53$ Hz, fenilo), 3.33(s, 2H, CH_2), 2.92(s, 6H, NMe_2), 2.21(s, 6H, NMe_2). RMN- ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 149.9, 130.1, 126.7, 112.5, 63.9(CH_2), 45.2(NMe_2), 40.7(NMe_2).

Compuesto 13. Rendimiento: 70%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 180(45%)[M] $^+$, 136(7%)[$\text{M} - \text{NMe}_2$] $^+$, 122(5%)[$\text{M} - \text{NMe}_2 - \text{CH}_2$] $^+$. RMN- ^1H [CDCl_3 , 300.5311 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 8.07(d, 2H, $^3J = 8.53$ Hz, fenilo), 7.41(d, 2H, $^3J = 8.53$ Hz, fenilo), 3.43(s, 2H, CH_2), 2.16(s, 6H, NMe_2). RMN- ^{13}C [CDCl_3 , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 147.0, 129.4, 123.4, 63.5(CH_2), 45.4(NMe_2).

Compuesto 14. Rendimiento: 70%. EM[IE, 70 eV, m/z (% a. r.)]: 160(74%)[M]⁺, 116(35%)[M - NMe₂]⁺, 102(5%)[M - NMe₂ - CH₂]⁺. RMN-¹H [CDCl₃, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.49(d, 2H, ³J = 8.26 Hz, fenilo), 7.33(d, 2H, ³J = 8.26 Hz, fenilo), 3.36(s, 2H, CH₂), 2.13(s, 6H, NMe₂). RMN-¹³C [CDCl₃, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 144.8, 132.06, 129.4, 118.9(CN), 110.7, 63.7(CH₂), 45.4(NMe₂).

II. Síntesis General de los Complejos [(η⁶-C₆H₆)Ru(C \curvearrowright N)(NCCH₃)⁺PF₆⁻

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética y atmósfera de argón se dejó reaccionar por 5 horas una suspensión formada por: [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂ (0.200 g, 0.4 mmol), el derivado de la *N,N*-dimetilbencilamina sustituida (0.8 mmol), NaOH (0.031 g, 0.8 mmol), KPF₆ (0.292 g, 1.6 mmol) y CH₃CN (15 mL). La suspensión resultante se purificó por cromatografía en columna empacada de alúmina (Al₂O₃), utilizando CH₃CN como eluyente. La disolución de color amarillo se concentró a presión reducida a la mínima cantidad para posteriormente adicionar poco a poco dietil éter (50 mL). En algunos casos se empieza a formar cristales amarillos en forma de aguja y en otros empieza a precipitar un sólido. Finalmente el producto obtenido se lava con más dietil éter y se seca a vacío.

Compuesto 15. Rendimiento: 51 %. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 500(5%)[M + H + PF₆]⁺, 355(27%)[M + H]⁺, 314(68%)[M + H - NCCH₃]⁺, 236(10%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 134(8%)[M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 269(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.05(d, 1H, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 6.97(m, 3H, fenilo), 5.63(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.70(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 3.28(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 2.97(s, 3H, NMe₂), 2.72(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 162.3, 146.8, 138.3(C₆), 126.1, 123.7, 122.8, 118.0(NCCH₃), 88.0(η⁶-C₆H₆), 72.3(CH₂), 57.8(NMe₂), 55.5(NMe₂), 0.6(NCCH₃).

Compuesto 16. Rendimiento: 51%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 514 [No se observa M + H + PF₆], 369(8%)[M + H]⁺, 328(15%)[M + H - NCCH₃]⁺, 250(5%)[M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 154(100%)[Pico base correspondiente a uno de los puntos de la matriz], 148(5%)[M⁺ - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 283(1%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.91(s, 1H, fenilo), 6.87(d, 1H, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 6.77(d, 1H, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 5.62(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.66(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 3.22(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 2.97(s, 3H, NMe₂), 2.69(s, 3H, NMe₂), 2.32(s, 3H, CH₃), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 162.1, 143.7, 139.5(C₆), 135.1, 124.5, 122.5, 118.0(NCCH₃), 87.9(η⁶-C₆H₆), 71.9(CH₂), 57.8(NMe₂), 55.5(NMe₂), 20.4(CH₃), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 17. Rendimiento: 56%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 528[No se observa M + H + PF₆], 383(13%)[M + H]⁺, 342(100%)[Pico base correspondiente a (M + H - NCCH₃)⁺], 264(24%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 162(5%)[M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 297(7%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.84(s, 1H, fenilo), 6.77(s, 1H, fenilo), 5.60(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.64(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 3.16(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 2.98(s, 3H, NMe₂), 2.67(s, 3H, NMe₂), 2.26(s, 3H, CH₃), 2.14(s, 3H, CH₃), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 158.3, 144.2, 139.8(C₆), 133.9, 131.6, 123.9, 118.0(NCCH₃), 87.8(η⁶-C₆H₆), 71.8(CH₂), 57.7(NMe₂), 55.5(NMe₂), 18.6(CH₃), 18.3(CH₃), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -144.00(h, PF₆⁻).

Compuesto 18. Rendimiento: 46%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 530[No se observa M + H + PF₆], 385(25%)[M + H]⁺, 344(97%)[M + H - NCCH₃]⁺, 266(15%)[M⁺ - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 164(19%)[M⁺ - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 154(100%)[Pico base que corresponde a uno de los puntos de la matriz], 299(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.61(s, 1H, fenilo), 6.92(d, 1H, ³J = 7.96 Hz, fenilo), 6.52(d, 1H, ³J = 7.96 Hz, fenilo), 5.63(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.80(s,

3H, CH₃O), 3.62(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 3.24(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 2.91(s, 3H, NMe₂), 2.72(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 163.9, 157.4, 138.9, 124.6(C₆), 123.0, 118.0(NCCH₃), 108.4, 88.0(η⁶-C₆H₆), 71.9(CH₂), 57.7(NMe₂), 55.3(NMe₂), 54.7(CH₃O), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -144.00(h, PF₆⁻).

Compuesto 19a. Rendimiento: 48%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 530[No se observa M + H + PF₆]⁺, 385(10%)[M + H]⁺, 344(75%)[M + H - NCCH₃]⁺, 266(17%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 164(73%)[M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 154(100%)[Pico base que corresponde a uno de los puntos de la matriz], 299(6%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.93(d, 1H, ³J = 8.23 Hz, fenilo), 6.73(d, 1H, ³J = 8.23 Hz, fenilo), 6.64(s, 1H, fenilo), 5.75(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.89(s, 3H, CH₃O), 3.68(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 3.38(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 2.99(s, 3H, NMe₂), 2.76(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 164.9, 157.2, 148.2, 138.8(C₆), 118.3(NCCH₃), 115.9, 109.2, 87.7(η⁶-C₆H₆), 73.4(CH₂), 57.8(NMe₂), 55.5(NMe₂), 55.3(CH₃O), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.97(h, PF₆⁻).

Complejo 19b. RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 6.98(t, 1H, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 6.68(d, 1H, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 6.64(d, 1H, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 5.60(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.70(s, 3H, CH₃O), 3.68(d, 1H, ²J = 14.03 Hz, CH₂), 3.20(d, 1H, ²J = 14.03 Hz, CH₂), 2.84(s, 3H, NMe₂), 2.68(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 162.5, 155.7, 147.4, 125.1, 118.3(NCCH₃), 111.8(C₆), 108.5, 87.3(η⁶-C₆H₆), 72.1(CH₂), 57.7(NMe₂), 55.1(NMe₂), 54.7(CH₃O), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.97(h, PF₆⁻).

Compuesto 20. Rendimiento: 55%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 560(1%)[M + H + PF₆]⁺, 415(10%)[M + H]⁺, 374(21%)[M + H - NCCH₃]⁺, 296(4%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-

$C_6H_6)]^+$, 194(15%)[$M - NCCH_3 - (\eta^6-C_6H_6) - Ru - H]^+$, 154(100%)[Pico base que corresponde a uno de los puntos de la matriz], 329(3%). IR[Pastilla/KBr, ν cm^{-1}]: 839(PF_6^-). RMN- 1H [CD_3CN , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.57(s, 1H, fenilo), 6.66(s, 1H, fenilo), 5.62(s, 6H, $\eta^6-C_6H_6$), 3.89(s, 3H, CH_3O), 3.68(s, 3H, CH_3O), 3.62(d, 1H, $^2J = 13.50$ Hz, CH_2), 3.20(d, 1H, $^2J = 13.50$ Hz, CH_2), 2.94(s, 3H, NMe_2), 2.71(s, 3H, NMe_2), 1.95(m, 3H, CH_3CN/CD_3CN). RMN- ^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 152.1, 147.0, 146.5, 138.2, 122.4(C_6), 118.2($NCCH_3$), 107.8, 87.7($\eta^6-C_6H_6$), 72.1(CH_2), 57.7(NMe_2), 55.8(CH_3O), 55.5(NMe_2), 55.3(CH_3O), 0.6($NCCH_3$). RMN- ^{31}P [CD_3CN , 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -143.97(h, PF_6^-).

Compuesto 21. Rendimiento: 56%. EM[FAB $^+$, m/z (a. r.)]: 560(1%)[$M + H + PF_6^+$], 415(5%)[$M + H]^+$, 374(71%)[$M + H - NCCH_3]^+$, 296(20%)[$M + H - NCCH_3 - (\eta^6-C_6H_6)]^+$, 194(100%)[Pico base correspondiente a ($M - NCCH_3 - (\eta^6-C_6H_6) - Ru - H$) $^+$], 329(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm^{-1}]: 838(PF_6^-). RMN- 1H [CD_3CN , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 6.36(s, 1H, fenilo), 6.31(s, 1H, fenilo), 5.72(s, 6H, $\eta^6-C_6H_6$), 3.88(s, 3H, CH_3O), 3.71(s, 3H, CH_3O), 3.62(d, 1H, $^2J = 13.50$ Hz, CH_2), 3.20(d, 1H, $^2J = 13.50$ Hz, CH_2), 2.91(s, 3H, NMe_2), 2.71(s, 3H, NMe_2), 1.95(m, 3H, CH_3CN/CD_3CN). RMN- ^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 165.3, 158.6, 148.1, 138.1, 118.1($NCCH_3$), 100.9(C_6), 96.4, 88.1($\eta^6-C_6H_6$), 73.2(CH_2), 57.6(NMe_2), 55.2(NMe_2), 55.0(CH_3O), 54.8(CH_3O), 0.6($NCCH_3$). RMN- ^{31}P [CD_3CN , 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -143.97(h, PF_6^-).

Compuesto 22. Rendimiento: 46%. EM[FAB $^+$, m/z (a. r.)]: 590(1%)[$M + H + PF_6^+$], 445(10%)[$M + H]^+$, 404(100%)[Pico base correspondiente a ($M + H - NCCH_3$) $^+$], 326(22%)[$M + H - NCCH_3 - (\eta^6-C_6H_6)]^+$, 224(28%)[$M - NCCH_3 - (\eta^6-C_6H_6) - Ru - H$], 359(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm^{-1}]: 841(PF_6^-). RMN- 1H [CD_3CN , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.41(s, 1H, fenilo), 5.64(s, 6H, $\eta^6-C_6H_6$), 3.92(s, 3H, CH_3O), 3.72(s, 3H, CH_3O), 3.68(s, 3H, CH_3O), 3.56(d, 1H, $^2J = 14.03$ Hz, CH_2), 3.41(d, 1H, $^2J = 14.03$ Hz, CH_2), 2.94(s, 3H, NMe_2), 2.73(s, 3H, NMe_2), 1.95(m, 3H, CH_3CN/CD_3CN). RMN-

^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 156.6, 151.3, 148.5, 138.6, 131.0, 118.1(C_6), 118.0(NCCH_3), 88.0($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 68.2(CH_2), 60.2(CH_3O), 60.1(CH_3O), 58.0(NMe_2), 56.0(NMe_2), 55.5(CH_3O), 0.6(NCCH_3). RMN- ^{31}P [CD_3CN , 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -144.00(h, PF_6^-).

Compuesto 23. Rendimiento: 42.86 %. EM[FAB $^+$, m/z (a. r.)]: 590(2%)[M + H + PF_6] $^+$, 445(9%)[M + H] $^+$, 404(100%)[Pico base correspondiente a (M + H - NCCH_3) $^+$], 326(23%)[M + H - NCCH_3 - ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)] $^+$, 224(42%)[M - NCCH_3 - ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$) - Ru - H] $^+$, 359(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm^{-1}]: 838(PF_6^-). RMN- ^1H [CD_3CN , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 6.54(s, 1H, fenilo), 5.72(s, 6H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 3.83(s, 3H, CH_3O), 3.80(s, 3H, CH_3O), 3.72(s, 3H, CH_3O), 3.59(d, 1H, $^2J = 13.49$ Hz, CH_2), 3.32(d, 1H, $^2J = 13.49$ Hz, CH_2), 2.82(s, 3H, NMe_2), 2.76(s, 3H, NMe_2), 1.95(m, 3H, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$). RMN- ^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 158.9, 150.9, 144.1, 141.9, 140.7, 118.0(NCCH_3), 110.5(C_6), 103.9, 87.3($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 73.4(CH_2), 60.5(CH_3O), 59.9(CH_3O), 57.7(NMe_2), 55.7(CH_3O), 55.0(NMe_2), 0.6(NCCH_3). RMN- ^{31}P [CD_3CN , 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -144.00(h, PF_6^-).

Compuesto 24. Rendimiento: 44%. EM[FAB $^+$, m/z (a. r.)]: 518[No se observa M + H + PF_6] $^+$, 373(22%)[M + H] $^+$, 332(55%)[M + H - NCCH_3] $^+$, 254(8%)[M + H - NCCH_3 - ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)] $^+$, 152(100%)[Pico base correspondiente a (M - NCCH_3 - ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$) - Ru - H)] $^+$, 287(14%). IR[Pastilla/KBr, ν cm^{-1}]: 839(PF_6^-). RMN- ^1H [CD_3CN , 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.79(dd, 1H, $^3J_{\text{IHf}} = 2.49$ Hz, $^4J_{\text{IHf}} = 9.64$ Hz, 1H, fenilo), 6.99(t, 1H, $^4J_{\text{IHf}} = 5.70$ Hz, $^3J_{\text{IHf}} = 8.26$ Hz, fenilo), 6.68(td, 1H, $^3J_{\text{IHf}} = 2.49$ Hz, $^4J_{\text{IHf}} = 8.26$ Hz, fenilo), 5.66(s, 6H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 3.65(d, 1H, $^2J = 13.49$ Hz, CH_2), 3.30(d, 1H, $^2J = 13.49$ Hz, CH_2), 2.93(s, 3H, NMe_2), 2.73(s, 3H, NMe_2), 1.95(m, 3H, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$). RMN- ^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 165.4, 159.0, 142.6, 124.8(C_6), 123.4, 118.2(NCCH_3), 109.9(d, C-F), 88.3($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 71.8(CH_2), 57.9(NMe_2), 55.5(NMe_2), 0.6(NCCH_3).

Compuesto 25. Rendimiento: 37%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 568[No se observa M + H + PF₆]⁺, 423(31%)[M + H]⁺, 382(100%)[Pico base correspondiente a (M + H - NCCH₃)⁺], 304(12%)[M⁺ - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)⁺], 202(15%)[M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 337(6%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(PF₆⁻), 1328.0 y 1112.4(CF₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.24(d, 1H, ³J = 7.72 Hz, fenilo), 7.34(d, 1H, ³J = 7.72 Hz, fenilo), 7.29(s, 1H, fenilo), 5.68(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.73(d, 1H, ²J = 14.03 Hz, CH₂), 3.39(d, 1H, ²J = 14.03 Hz, CH₂), 2.96(s, 3H, NMe₂), 2.74(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 170.1, 147.9, 139.4(C₆), 128.2, 127.8, 127.5, 122.0(q, CF₃), 118.8(NCCH₃), 88.5(η⁶-C₆H₆), 72.0(CH₂), 58.0(NMe₂), 55.6(NMe₂), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.92(h, PF₆⁻).

Compuesto 26. Rendimiento: 41%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 568[No se observa M + H + PF₆]⁺, 423(39%)[M + H]⁺, 382(100%)[Pico base correspondiente a (M + H - NCCH₃)⁺], 304(15%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)⁺], 202(15%)[M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 337(6%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(PF₆⁻), 1316.8 y 1112.7(CF₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.33(s, 1H, fenilo), 7.27(d, 1H, ³J = 7.72 Hz, fenilo), 7.14(d, 1H, ³J = 7.72 Hz, fenilo), 5.70(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.73(d, 1H, ²J = 14.30 Hz, CH₂), 3.39(d, 1H, ²J = 14.30 Hz, CH₂), 2.97(s, 3H, NMe₂), 2.74(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 163.6, 151.6, 134.7(C₆), 122.7, 120.6(q, CF₃), 118.5(NCCH₃), 88.4(η⁶-C₆H₆), 72.0(CH₂), 58.0(NMe₂), 55.7(NMe₂), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.92(h, PF₆⁻).

Compuesto 27. Rendimiento: 50%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 556[No se observa M + H + PF₆]⁺, 411(9%)[M + H]⁺, 370(62%)[M + H - NCCH₃]⁺, 292(11%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)⁺], 190(100%)[Pico base correspondiente a (M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H)⁺], 325(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.09(s, 1H, fenilo), 7.00(d, 1H, ³J = 7.99 Hz, fenilo), 6.91(d, 1H, ³J =

7.99 Hz, fenilo), 5.63(s, 6H, η^6 -C₆H₆), 3.65(d, 1H, $^2J = 13.76$ Hz, CH₂), 3.25(d, 1H, $^2J = 13.76$ Hz, CH₂), 2.94(s, 3H, NMe₂), 2.71(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 161.9, 148.5, 143.8, 135.6(C₆), 122.3, 120.8, 118.1(NCCH₃), 87.9(η^6 -C₆H₆), 72.1(CH₂), 57.8(NMe₂), 55.3(NMe₂), 34.4(NCC(CH₃)₃), 31.0(NC(CH₃)₃), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -143.89(h, PF₆⁻).

Compuesto 28. Rendimiento: 43%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 543(5%)[M + H + PF₆]⁺, 398(11%)[M + H]⁺, 357(40%)[M + H - NCCH₃]⁺, 279(13%)[M + H - NCCH₃ - (η^6 -C₆H₆)]⁺, 177(22%)[M - NCCH₃ - (η^6 -C₆H₆) - Ru - H]⁺, 312(3%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.43(s, 1H, fenilo), 6.78(d, 1H, $^3J = 8.26$ Hz, fenilo), 6.34(d, 1H, $^3J = 8.26$ Hz, fenilo), 5.56(s, 6H, η^6 -C₆H₆), 3.54(d, 1H, $^2J = 13.49$ Hz, CH₂), 3.15(d, 1H, $^2J = 13.49$ Hz, CH₂), 2.89(s, 6H, NMe₂), 2.84(s, 3H, NMe₂), 2.68(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 163.3, 149.3, 135.0, 123.4(C₆), 122.7, 118.3(NCCH₃), 108.9, 87.9(η^6 -C₆H₆), 72.1(CH₂), 57.7(NMe₂), 55.1(NMe₂), 40.4(NMe₂), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -143.97(h, PF₆⁻).

Compuesto 29. Rendimiento: 11%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 545[No se observa M + H + PF₆]⁺, 400(22%)[M + H]⁺, 359(46%)[M + H - NCCH₃]⁺, 281(4%)[M + H - NCCH₃ - (η^6 -C₆H₆)]⁺, 179(12%)[M - NCCH₃ - (η^6 -C₆H₆) - Ru - H]⁺, 154(100%)[Pico base que corresponde a uno de los puntos de la matriz], 314(3%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 837(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 8.80(s, 1H, fenilo), 7.80(d, 1H, $^3J = 8.23$ Hz, fenilo), 7.18(d, 1H, $^3J = 8.23$ Hz, fenilo), 5.73(s, 6H, η^6 -C₆H₆), 3.74(d, 1H, $^2J = 14.57$ Hz, CH₂), 3.46(d, 1H, $^2J = 14.57$ Hz, CH₂), 2.95(s, 3H, NMe₂), 2.77(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 164.7, 154.9, 146.2, 132.4(C₆), 123.0, 119.1, 118.7(NCCH₃), 88.6(η^6 -C₆H₆),

72.1(CH₂), 58.2(NMe₂), 55.7(NMe₂), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.87(h, PF₆⁻).

Compuesto 30. Rendimiento: 11%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 525(1%)[M + H + PF₆]⁺, 380(8%)[M + H]⁺, 339(16%)[M + H - NCCH₃]⁺, 261(5%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 159(4%)[M - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 154(100%)[Pico base que corresponde a uno de los puntos de la matriz], 294(3%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 838(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.39(s, 1H, fenilo), 7.32(d, 1H, ³J = 7.72 Hz, fenilo), 7.11(d, 1H, ³J = 7.72 Hz, fenilo), 5.70(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.72(d, 1H, ²J = 14.57 Hz, CH₂), 3.39(d, 1H, ²J = 14.57 Hz, CH₂), 2.95(s, 3H, NMe₂), 2.74(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, 3H, CH₃CN/CD₃CN). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 163.8, 152.8, 141.8(C₆), 127.6, 122.9, 119.9(CN), 118.2(NCCH₃), 109.1, 88.5(η⁶-C₆H₆), 72.2(CH₂), 58.1(NMe₂), 55.6(NMe₂), 0.6(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.47(h, PF₆⁻).

III. Síntesis General de los Complejos [(η⁶-C₆H₆)Ru(C≡N)(NCC(CH₃)₃)]⁺PF₆⁻

En este caso se utilizó el mismo procedimiento descrito en II, lo único que cambió es el disolvente al usar NCC(CH₃)₃ en lugar de NCCH₃.

Compuesto 31. Rendimiento: 35%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 542[No se observa (M + H + PF₆)⁺], 397(6%)[M + H]⁺, 314(100%)[Pico base correspondiente a (M + H - NCC(CH₃)₃)⁺], 236(25%)[M + H - NCC(CH₃)₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 134(5%)[M - NCC(CH₃)₃ - (η⁶-C₆H₆) - Ru - H]⁺, 269(8%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.04(d, 1H, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 7.06-6.92(m, 3H, fenilo), 5.62(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.69(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 3.27(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 2.96(s, 3H, NMe₂), 2.71(s, 3H, NMe₂), 1.32[s, 9H, NCC(CH₃)₃]. RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 162.4, 146.8, 138.6(C₆), 126.4, 123.4,

122.5, 118.1[NCC(CH₃)₃], 87.5(η^6 -C₆H₆), 72.5(CH₂), 57.6(NMe₂), 55.8(NMe₂), 28.0[NCC(CH₃)₃], 27.4[NCC(CH₃)₃].

IV. Síntesis General de los Complejos [(C \curvearrowright N)Ru(N \curvearrowright N)(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética y atmósfera de argón, se colocaron *n* mmoles del complejo [(η^6 -C₆H₆)Ru(C \curvearrowright N)(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻, *n* mmoles de la 2,2'-bipiridina ó 1,10-fenantrolina con 15 mL de acetonitrilo. La mezcla de reacción se dejó agitar por 12 horas. La disolución resultante se concentró totalmente a presión reducida y se purificó por cromatografía en columna empacada de alúmina (Al₂O₃), utilizando diclorometano como eluyente. Finalmente el producto obtenido es recristalizado por difusión en un sistema CH₃CN/ CH₃CN-CH₂Cl₂-dietil éter/dietil éter. Los cristales de color rojo oscuro obtenidos se lavan con dietil éter y se secan a vacío para su posterior caracterización.

Compuesto 32. Rendimiento: 53%. EM[FAB⁺, *m/z* (a. r.)]: 619(3%)[M + H + PF₆]⁺, 474(15%)[M + H]⁺, 433(4%)[M + H - NCCH₃]⁺, 392(25%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 349(7%), 257(3%). EM-FAB⁺ alta resolución *m/z* = 619.0860[M + PF₆ + H]⁺ (calculado para C₂₃H₂₆N₅PF₆Ru, 619.0874), *m/z* = 474.1238[M + H]⁺ (calculado para C₂₃H₂₆N₅Ru, 474.1232), *m/z* = 433.0963 (calculado para C₂₁H₂₃N₄Ru, 433.0966), *m/z* = 392.0699 (calculado para C₁₉H₂₀N₃Ru, 392.0701), *m/z* = 349.0290 (calculado para C₁₇H₁₅N₂Ru, 349.0279). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(f, PF₆⁻), 2265(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.36-6.84(m, 12H, fenilo + bipi), 3.88(d, 1H, ²*J* = 13.76 Hz, CH₂), 3.30(d, 1H, ²*J* = 13.76 Hz, CH₂), 2.45(s, 3H, NCCH₃), 2.18(s, 3H, NMe₂), 2.07(s, 3H, NCCH₃), 1.36(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 168.4, 159.4, 155.8, 153.1, 150.6, 148.0, 137.6, 135.9, 134.9, 126.5, 125.4, 125.2, 122.8, 122.6, 120.7, 120.2, 118.0(NCCH₃), 73.0(CH₂), 52.0(NMe₂), 50.4(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 33. Rendimiento: 51%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 633(8%)[M + H + PF₆]⁺, 488(36%)[M + H]⁺, 447(10%)[M + H - NCCH₃], 406(100%)[M + H - 2NCCH₃], 363(40%), 257(13%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2259(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.35-6.66(m, 11H, fenilo + bipi), 3.84(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 3.26(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 2.44(s, 3H, NCCH₃), 2.37(s, 3H, CH₃), 2.16(s, 3H, NMe₂), 2.08(s, 3H, NCCH₃), 1.35(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 159.5, 155.8, 153.8, 150.6, 144.8, 138.4, 135.9, 134.9, 133.9, 126.4, 125.4, 122.7, 122.5, 121.1, 120.5, 118.2(NCCH₃), 72.7(CH₂), 51.9(NMe₂), 50.3(NMe₂), 20.9(CH₃), 4.0(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -144.00(h, PF₆⁻).

Compuesto 34. Rendimiento: 48%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 647(5%)[M + H + PF₆]⁺, 502(29%)[M + H]⁺, 461(5%)[M + H - NCCH₃]⁺, 420(62%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 377(19%), 257(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2251(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.34-6.79(m, 10H, fenilo + bipi), 3.82(d, 1H, ²J = 13.22 Hz, CH₂), 3.23(d, 1H, ²J = 13.22 Hz, CH₂), 2.44(s, 3H, NCCH₃), 2.32(s, 3H, CH₃), 2.23(s, 3H, CH₃), 2.15(s, 3H, NMe₂), 2.07(s, 3H, NCCH₃), 1.34(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 176.7, 159.5, 155.8, 153.3, 150.5, 139.2, 138.6, 135.9, 135.0, 132.8, 126.8, 125.6, 122.9, 122.6, 120.6, 118.3(NCCH₃), 72.8(CH₂), 52.1(NMe₂), 50.4(NMe₂), 19.3(CH₃), 18.7(CH₃), 4.0(NCCH₃), 3.3(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -144.00(h, PF₆⁻).

Compuesto 35. Rendimiento: 49%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 649(5%)[M + H + PF₆]⁺, 504(23%)[M + H]⁺, 463(10%)[M + H - NCCH₃]⁺, 422(25%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 379(11%), 257(6%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2252(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.34-6.41(m, 11H, fenilo + bipi), 3.83(d, 4H, CH₃O + CH₂), 3.26(d, 1H, ²J = 13.20 Hz, CH₂), 2.45(s, 3H, NCCH₃), 2.16(s, 3H, NMe₂), 2.07(s, 3H, NCCH₃), 1.35(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 176.5, 159.4, 157.5, 155.8, 153.3, 150.6, 140.3, 135.9, 134.9, 126.4, 125.4,

122.9, 122.5, 121.1, 118.0(NCCH₃), 105.0, 72.4(CH₂), 54.3(CH₃O), 51.9(NMe₂), 50.2(NMe₂), 3.9(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -144.00(h, PF₆).

Compuesto 36a. Rendimiento: 48%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 649(5%)[M + H + PF₆]⁺, 504(15%)[M + H]⁺, 463(4%)[M + H - NCCH₃]⁺, 422(28%)[M + H - 2NCCH₃], 379(6%), 257(3%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆), 2252(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.34(d, 1H, ²J = 5.49 Hz, bipi), 8.65-6.72(m, 10H, fenilo + bipi), 4.00(d, 1H, ²J = 13.46 Hz, CH₂), 3.76(s, 3H, CH₃O), 3.28(d, 1H, ²J = 13.46 Hz, CH₂), 2.47(s, 3H, NCCH₃), 2.18(s, 3H, NMe₂), 2.06(s, 3H, NCCH₃), 1.36(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 168.4, 159.6, 156.3, 155.1, 150.7, 149.3, 137.3, 135.8, 127.2, 125.4, 122.7, 122.0, 118.0(NCCH₃), 115.2, 108.1, 73.5(CH₂), 55.0(CH₃O), 52.0(NMe₂), 50.5(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆).

Compuesto 36b. RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.30(d, 1H, ²J = 5.49 Hz, bipi), 8.60-6.66(m, 10H, fenilo + bipi), 3.85(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 3.76(s, 3H, CH₃O), 3.26(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 2.45(s, 3H, NCCH₃), 2.14(s, 3H, NMe₂), 1.99(s, 3H, NCCH₃), 1.35(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 163.7, 159.4, 156.0, 153.2, 148.2, 135.9, 134.8, 125.3, 122.5, 118.0(NCCH₃), 111.4, 107.6, 73.0(CH₂), 54.7(CH₃O), 51.7(NMe₂), 50.2(NMe₂), 3.9(NCCH₃), 2.8(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆).

Compuesto 37. Rendimiento: 50%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 679(5%)[M + H + PF₆]⁺, 534(19%)[M + H]⁺, 493(4%)[M + H - NCCH₃], 452(46%)[M + H - 2NCCH₃], 409(9%), 257(7%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 842(f, PF₆), 2259(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.35-6.77(m, 10H, fenilo + bipi), 3.91(s, 3H, CH₃O), 3.76(s, 4H, CH₃O + CH₂), 3.25(d, 1H, ²J = 12.08 Hz, CH₂), 2.47(s, 3H, NCCH₃), 2.17(s, 3H, NMe₂), 2.08(s, 3H, NCCH₃), 1.35(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 170.7, 159.5, 156.0, 153.5, 150.7, 135.8, 134.8,

126.4, 125.4, 122.7, 122.5, 120.9, 120.8, 118.0(NCCH₃), 106.5, 72.7(CH₂), 56.0(CH₃O), 55.6(CH₃O), 51.9(NMe₂), 50.3(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 38. Rendimiento: 52%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 679(2%)[M + H + PF₆⁺], 534(4%)[M + H]⁺, 493(2%)[M + H - NCCH₃]⁺, 452(10%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 409(2%), 257(1%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2264(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.30-6.36(m, 10H, fenilo + bipi), 3.95(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 3.76(s, 6H, 2CH₃O), 3.22(d, 1H, ²J = 13.49 Hz, CH₂), 2.47(s, 3H, NCCH₃), 2.17(s, 3H, NMe₂), 1.99(s, 3H, NCCH₃), 1.35(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 168.6, 159.5, 156.4, 155.1, 150.8, 135.7, 134.7, 126.4, 125.3, 122.5, 120.9, 118.2(NCCH₃), 100.7, 96.1, 73.7(CH₂), 55.0(CH₃O), 54.7(CH₃O), 51.7(NMe₂), 50.2(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 2.8(NCCH₃).

Compuesto 39. Rendimiento: 50%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 709(4%)[M + H + PF₆⁺], 564(19%)[M + H]⁺, 523(4%)[M + H - NCCH₃]⁺, 482(51%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 439(8%), 257(6%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2260(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.33-7.25(m, 8H, bipi), 7.20(s, 1H, fenilo), 3.93(s, 3H, CH₃O), 3.79(s, 4H, CH₃O + CH₂), 3.74(s, 3H, CH₃O), 3.44(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 2.47(s, 3H, NCCH₃), 2.18(s, 3H, NMe₂), 2.07(s, 3H, NCCH₃), 1.37(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 176.5, 159.4, 155.9, 153.6, 151.2, 150.6, 135.9, 134.9, 127.2, 126.4, 125.4, 122.7, 122.5, 118.2(NCCH₃), 116.2, 68.2(CH₂), 60.2(2CH₃O), 55.6(CH₃O), 52.0(NMe₂), 50.6(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -144.00(h, PF₆⁻).

Compuesto 40. Rendimiento: 49%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 709(3%)[M + H + PF₆⁺], 564(15%)[M + H]⁺, 523(5%)[M + H - NCCH₃]⁺, 482(42%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 439(7%), 257(3%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2260(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.22-7.12(m, 8H, bipi), 6.55(s, 1H, fenilo), 3.78(s, 4H, CH₃O + CH₂), 3.67(s, 3H, CH₃O), 3.62(s, 3H, CH₃O), 3.16(d, 1H, ²J =

13.22 Hz, CH₂), 2.39(s, 3H, NCCH₃), 2.07(s, 3H, NMe₂), 1.91(s, 3H, NCCH₃), 1.25(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 161.6, 159.5, 156.4, 154.7, 150.7, 135.9, 134.9, 126.5, 125.3, 122.7, 122.6, 118.0(NCCH₃), 112.4, 104.4, 73.2(CH₂), 60.2(CH₃O), 59.9(CH₃O), 56.0(CH₃O), 52.1(NMe₂), 50.1(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 41. Rendimiento: 47%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 637(1%)[M + H + PF₆]⁺, 492(14%)[M + H]⁺, 451(3%)[M + H - NCCH₃]⁺, 410(19%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 367(4%), 257(2%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2269(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.34-6.52(m, 11H, fenilo + bipi), 3.82(d, 1H, ²J = 13.46 Hz, CH₂), 3.32(d, 1H, ²J = 13.46 Hz, CH₂), 2.44(s, 3H, NCCH₃), 2.18(s, 3H, NMe₂), 2.07(s, 3H, NCCH₃), 1.37(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 159.3, 155.7, 153.3, 150.7, 143.7, 136.1, 135.2, 127.2, 126.5, 125.6, 122.8, 122.6, 121.5(d, C-F), 118.3(NCCH₃), 106.3, 106.0, 72.3(CH₂), 52.0(NMe₂), 50.3(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.0(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 42. Rendimiento: 43%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 687[No se observa M + PF₆], 542(3%)[M + H]⁺, 501(1%)[M + H - NCCH₃]⁺, 460(6%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 417(1%), 257(2%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(f, PF₆⁻), 2271(m, NCCH₃), 1326.0, 1114.4(m, CF₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.33-6.36(m, 11H, fenilo + bipi), 3.92(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 3.50(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 2.44(s, 3H, NCCH₃), 2.20(s, 3H, NMe₂), 2.07(s, 3H, NCCH₃), 1.38(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 159.1, 153.1, 150.7, 150.1, 136.0, 135.5, 134.7, 132.8, 127.0, 125.4, 123.9(q, C-F), 123.2, 123.0, 122.8, 118.3(NCCH₃), 73.4(CH₂), 53.5(NMe₂), 51.1(NMe₂), 4.1(NCCH₃), 3.1(NCCH₃).

Compuesto 43. Rendimiento: 44%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 687(5%)[M + H + PF₆]⁺, 542(57%)[M + H]⁺, 501(12%)[M + H - NCCH₃]⁺, 460(100%)[Pico base correspondiente a (M + H - 2NCCH₃)⁺], 417(16%), 257(9%). IR[Pastilla/KBr, v cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2270(m, NCCH₃), 1314.2, 1114.3(m, CF₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.35-7.13(m, 11H, fenilo + bipi), 3.89(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 3.40(d, 1H, ²J = 13.76 Hz, CH₂), 2.44(s, 3H, NCCH₃), 2.20(s, 3H, NMe₂), 2.06(s, 3H, NCCH₃), 1.38(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 184.1, 158.9, 155.3, 152.7, 152.4, 150.3, 135.9, 135.0, 132.5, 126.2, 125.3, 122.6(q, C-F), 122.3, 120.0, 118.4(NCCH₃), 72.3(CH₂), 51.8(NMe₂), 50.2(NMe₂), 3.6(NCCH₃), 2.7(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 44. No se pudo obtener.

Compuesto 45. Rendimiento: 23%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 662(2%)[M + H + PF₆]⁺, 517(12%)[M + H]⁺, 476(12%)[M + H - NCCH₃]⁺, 435(25%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 392(9%), 257(3%). IR[Pastilla/KBr, v cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻), 2252(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.34-6.32(m, 11H, fenilo + bipi), 3.79(d, 1H, ²J = 13.19 Hz, CH₂), 3.21(d, 1H, ²J = 13.19 Hz, CH₂), 2.95(s, 6H, NMe₂), 2.45(s, 3H, NCCH₃), 2.16(s, 3H, NMe₂), 2.07(s, 3H, NCCH₃), 1.34(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 182.0, 159.5, 155.8, 153.4, 150.5, 149.2, 134.7, 126.4, 125.3, 122.7, 122.6, 120.8, 118.3(NCCH₃), 106.2, 72.5(CH₂), 51.8(NMe₂), 50.2(NMe₂), 40.7(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.1(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 46. Rendimiento: 11%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 664(3%)[M + H + PF₆]⁺, 519(27%)[M + H]⁺, 478(7%)[M + H - NCCH₃]⁺, 437(39%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 394(3%), 257(5%). IR[Pastilla/KBr, v cm⁻¹]: 842(f, PF₆⁻), 2263(m, NCCH₃), 1503.4, 1333.2(m, NO₂). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.35-7.16(m, 11H, fenilo + bipi), 3.92(d, 1H, ²J = 14.30 Hz, CH₂), 3.45(d, 1H, ²J = 14.30 Hz, CH₂), 2.44(s, 3H, NCCH₃), 2.22(s, 3H, NMe₂), 2.10(s, 3H, NCCH₃), 1.40(s, 3H, NMe₂). RMN-

^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 159.2, 156.5, 155.7, 153.0, 146.3, 135.3, 130.3, 126.3, 122.8, 121.1, 118.3(NCCH_3), 116.0, 115.5, 72.6(CH_2), 51.9(NMe_2), 50.8(NMe_2), 3.4(NCCH_3), 3.0(NCCH_3). RMN- ^{31}P [CD_3CN , 121.6565 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: -144.00(h, PF_6^-).

Compuesto 47. Rendimiento: 14%. EM[FAB $^+$, m/z (a. r.)]: 644(3%)[M + H + PF_6^+] $^+$, 499(17%)[M + H] $^+$, 458(10%)[M + H - NCCH_3] $^+$, 417(45%)[M + H - 2 NCCH_3] $^+$, 374(12%), 257(11%). IR[Pastilla/KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$]: 8420(f, PF_6^-), 2268(m, NCCH_3), 2270.4(m, NCCH_3). RMN- ^1H [CD_3CN , 300.5311 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 9.35-7.16(m, 11H, fenilo + bipi), 3.93(d, 1H, $^2J = 14.30 \text{ Hz}$, CH_2), 3.46(d, 1H, $^2J = 14.30 \text{ Hz}$, CH_2), 2.44(s, 3H, NCCH_3), 2.23(s, 3H, NMe_2), 2.11(s, 3H, NCCH_3), 1.41(s, 3H, NMe_2). RMN- ^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 162.3, 159.3, 155.5, 154.8, 153.8, 147.3, 134.4, 130.3, 127.2, 122.8, 121.1, 118.5(NCCH_3), 118.3(NCCH_3), 116.1, 116.0, 72.7(CH_2), 51.9(NMe_2), 51.0(NMe_2), 3.4(NCCH_3), 3.0(NCCH_3). RMN- ^{31}P [CD_3CN , 121.6565 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: -144.00(h, PF_6^-).

V. Síntesis General del Complejo $\{(\text{C}\curvearrowright\text{N})\text{Ru}(\text{N}\curvearrowright\text{N})[\text{NCC}(\text{CH}_3)_3]_2\}^+\text{PF}_6^-$.

En este caso se utilizó el mismo procedimiento descrito en IV, lo único que cambió es el disolvente al usar $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$ en lugar de NCCH_3 .

Compuesto 48. Rendimiento: 53%. EM[FAB $^+$, m/z (a. r.)]: 703(1%)[M + H + PF_6^+] $^+$, 558(47%)[M + H] $^+$, 475(8%)[M + H - $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$] $^+$, 392(100%)[M + H - $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$] $^+$, 349(26%), 257(8%). IR[Pastilla/KBr, $\nu \text{ cm}^{-1}$]: 841(f, PF_6^-), 2232(m, NCCH_3). RMN- ^1H [CD_3CN , 300.5311 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 9.21-6.85(m, 12H, fenilo + bipi), 3.72(d, 1H, $^2J = 13.46 \text{ Hz}$, CH_2), 3.36(d, 1H, $^2J = 13.46 \text{ Hz}$, CH_2), 2.20(s, 3H, NMe_2), 1.42(s, 3H, NMe_2), 1.40[s, 9H, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$], 1.10[s, 9H, $\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$]. RMN- ^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, $\delta(\text{ppm})$]: 159.2, 155.7, 153.0, 150.1, 147.6, 137.0, 136.1, 135.1, 126.7, 125.5, 125.3, 122.8, 122.7, 121.0, 120.3, 118.4[$\text{NCC}(\text{CH}_3)_3$], 72.9(CH_2),

52.2(NMe₂), 50.3(NMe₂), 30.6[NCC(CH₃)₃], 29.9[NCC(CH₃)₃], 27.7[NCC(CH₃)₃], 27.7[NCC(CH₃)₃]. RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

VI. Síntesis General de los Complejos [(C₁₀H₇N)₂Ru(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻

Se utilizó el mismo procedimiento descrito en el punto IV, el único cambio que se hizo fue utilizar 1,10-fenantrolina.

Compuesto 49. Rendimiento: 51%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 643(5%)[M + H + PF₆]⁺, 498(24%)[M + H]⁺, 457(7%)[M + H - NCCH₃]⁺, 416(57%)[M + H - 2NCCH₃]⁺, 373(24%), 282(10%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(f, PF₆⁻), 2265(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.70-6.88(m, 12H, fenilo + fen), 3.97(d, 1H, ²J = 13.46 Hz, CH₂), 3.32(d, 1H, ²J = 13.46 Hz, CH₂), 2.51(s, 3H, NCCH₃), 2.21(s, 3H, NMe₂), 1.94(s, 3H, NCCH₃), 1.22(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 153.7, 151.2, 150.4, 146.8, 137.7, 135.0, 134.1, 130.3, 130.2, 127.5, 127.3, 125.4, 125.3, 124.4, 120.7, 120.3, 118.4(NCCH₃), 73.0(CH₂), 52.0(NMe₂), 50.2(NMe₂), 4.0(NCCH₃), 3.0(NCCH₃). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

VII. Síntesis General de los Complejos [(C₁₀H₇N)₂Ru(NCCH₃)₂]⁺PF₆⁻

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética y atmósfera de argón se colocaron 0.40 mmol (0.200 g) del complejo **15**, 0.80 mmol (0.145 g, 2 equivalentes) de la 1,10-fenantrolina con 15 mL de MeOH. La mezcla de reacción se dejó agitar por 12 horas. La disolución resultante se concentró totalmente a presión reducida y se purificó por cromatografía en columna empacada de alúmina (Al₂O₃), utilizando CH₂Cl₂ como eluyente. Finalmente el producto obtenido es recristalizado por difusión

en un sistema $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -dietil éter/dietil éter. Los cristales de color morado obtenidos se lavan con dietil éter y se secan a vacío para su posterior caracterización.

Compuesto 50. Rendimiento: 51%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 741(6%)[M + H + PF₆]⁺, 596(88%)[M + H]⁺, 416(4%)[M + H - NCCH₃]⁺, 416(57%), 552(2%), 538(2%), 462(12%), 415(7%), 373(15%), 281(8%), 154(100%). EM-FAB⁺ alta resolución m/z = 741.1022[M + PF₆ + H]⁺ (calculado para C₃₃H₂₈N₅PF₆Ru, 741.1030), m/z = 596.1400 [M + H]⁺ (calculado para C₃₃H₂₈N₅Ru, 596.1388). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(f, PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.78-6.19(m, 20H, fenilo + 2fen), 4.89(d, 1H, ²J = 14.03 Hz, CH₂), 3.50(d, 1H, ²J = 14.03 Hz, CH₂), 2.56(s, 3H, NMe₂), 1.52(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 154.3, 153.8, 150.9, 150.7, 149.3, 149.1, 148.7, 148.5, 146.1, 134.7, 134.5, 134.2, 133.6, 131.0, 130.5, 130.3, 130.0, 127.9, 127.7, 127.5, 127.3, 125.8, 125.6, 125.3, 125.0, 124.3, 120.9, 120.6, 72.2(CH₂), 53.2(NMe₂), 51.5(NMe₂). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)]: -143.96(h, PF₆⁻).

VIII. Síntesis del Complejo [(C₁₀N)Ru(NCCH₃)₄]⁺PF₆⁻

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética, atmósfera inerte e irradiación de luz visible (lámpara normal con foco de 200 W) se colocaron 0.250 g del complejo 15 en 10 mL de CH₃CN. La disolución se dejó agitar durante 27 horas. Posteriormente la disolución se concentró totalmente a presión reducida. La purificación se hizo en cromatografía en columna empacada de alúmina (Al₂O₃) utilizando CH₂Cl₂ como eluyente. La disolución resultante de color amarillo se concentró a la mínima cantidad de disolvente para después adicionar poco a poco 50 mL de dietil éter y comenzar a precipitar un sólido de color beige. El producto se filtra, se lava con dietil éter y se secan a vacío para su posterior caracterización.

Compuesto 51. Rendimiento: 57%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 504(7%)[M + H + PF₆ - NCCH₃]⁺, 359(88%)[M + H - NCCH₃ - PF₆]⁺, 318(22%), 277(89%), 236(69%), 192(12%), 178(5%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(f, PF₆⁻), 2219(m, NCCH₃), 2266(m, NCCH₃). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 7.54(d, 1H, ³J = 7.72 Hz, fenilo), 6.92-6.71(m, 3H, fenilo), 3.62(s, 2H, CH₂), 2.44(s, 6H, NMe₂), 2.40(s, 3H, NCCH₃), 2.21(s, 6H, NCCH₃), 1.95(s, 3H, NCCH₃). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 174.3, 148.6, 137.6, 124.4, 122.3, 120.5, 120.2, 117.4(NCCH₃), 72.7(CH₂), 52.7(NMe₂), 3.4(NCCH₃), 3.2(NCCH₃).

IX. Síntesis General de los Complejos [(C \wedge N)Ru(N \wedge N)₂]⁺PF₆⁻

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética, atmósfera de argón e irradiación de luz visible (lámpara normal con foco de 200 W) se colocaron 0.485 mmol (0.300 g) del complejo **32** con 0.485 mmol (0.080 g) de la 2,2'-bipiridina con 15 mL de MeOH. La mezcla de reacción se dejó agitar por 16 horas. La disolución resultante se concentró totalmente a presión reducida. La purificación fue realizada en cromatografía en columna empacada de alúmina (Al₂O₃) con un sistema eluyente de CH₂Cl₂/CH₃COCH₃ en diferentes proporciones, obteniéndose así dos fracciones: una de color morado y otra de color naranja. Los productos fueron recristalizados por difusión en un sistema CH₃CN-CH₂Cl₂ (1:1)/dietil éter y CH₃COCH₃/dietil éter respectivamente. Los cristales obtenidos se lavan con dietil éter y se secan a vacío.

Compuesto 52. Rendimiento: 27%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 693(1%)[M + H + PF₆]⁺, 548(16%)[M + H]⁺, 392(3%), 349(4%), 413(5%), 257(2%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 842(f, PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)]: 9.33-6.16(m, 20H, fenilo + 2bipi), 4.68(d, 1H, ²J = 14.33 Hz, CH₂), 3.38(d, 1H, ²J = 14.33 Hz, CH₂), 2.42(s, 3H, NMe₂), 1.56(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)]: 181.0, 158.8, 158.4, 157.6, 155.6, 153.1, 150.5, 150.0, 148.5, 135.7, 135.0, 134.6, 134.0, 132.0,

126.8, 126.5, 126.0, 125.9, 125.2, 123.8, 123.1, 122.8, 122.6, 120.8, 120.7, 72.0(CH₂), 53.5(NMe₂), 50.9(NMe₂). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.96(h, PF₆).

Compuesto 53. Rendimiento: 19%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: 860(1%)[M + H + 2PF₆]⁺, 715(22%)[M + H + PF₆]⁺, 570(11%)[M + H]⁺, 349(4%), 413(11%), 257(4%), 101(3%). IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 840(f, PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.48(d, 6H, ³J = 8.26 Hz, bipi), 8.04(td, 6H, ³J = 1.38 Hz, ³J = 7.72 Hz, bipi), 7.71(d, 6H, ³J = 5.50 Hz, bipi), 7.38(td, 6H, ³J = 1.38 Hz, ³J = 5.50 Hz, bipi). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 157.0, 151.7, 137.8, 127.6, 124.3. RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -144.0(h, PF₆⁻).

X. Síntesis del Complejo [(C₁₀N)Ru(N³C₁₀N³)(N₃C₁₀N)]⁺PF₆⁻

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética, atmósfera de argón e irradiación de luz visible (lámpara normal con foco de 200 W) se colocaron 0.242 mmol (0.150 g) de complejo 32, 0.242 mmol (0.045 g) de la 1,10-fenantrolina con 15 mL de MeOH. La mezcla de reacción se dejó agitar durante 16 horas. La disolución resultante se concentró totalmente a presión reducida. Se purificó por cromatografía en columna empacada de alúmina (Al₂O₃) con un sistema eluyente de CH₂Cl₂/CH₃COCH₃ en diferentes proporciones, obteniéndose así dos fracciones: una de color morado y otra de color naranja. Los productos fueron recristalizados por difusión en un sistema CH₃CN-CH₂Cl₂ (1:1)/dietil éter y CH₃COCH₃/dietil éter respectivamente. Los cristales obtenidos se lavan con dietil éter y se secan a vacío.

Compuesto 54. Rendimiento: 28%. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: No se observa [M + H + PF₆]⁺, 572(7%)[M + H]⁺. IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 9.77-6.02(m, bipi + fenilo + fen), 4.78(d, 1H, ²J = 14.57 Hz, CH₂), 3.46(d, 1H, ²J = 14.57 Hz, CH₂), 2.58(s, 3H, NMe₂), 1.69(s, 3H, NMe₂). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 157.7, 153.3, 150.5, 148.7, 134.5, 133.6, 130.6,

127.5, 125.7, 125.0, 122.7, 120.6, 117.7(NCCH₃), 72.1(CH₂), 53.1(NMe₂), 51.1(NMe₂). RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -143.98(h, PF₆⁻).

Compuesto 55, 56 y 57. Rendimiento: 23.00 %. EM[FAB⁺, m/z (a. r.)]: No se observa [M + H + 2PF₆]⁺, 715(1%), 739(2%), 763(6%), 787(1%)[M + H + PF₆]⁺, 570(1%), 594(2%), 642(1%), 618(4%)[M + H]⁺. IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 841(f, PF₆⁻). RMN-¹H[CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.65-7.18(m, bipi + fen). RMN-¹³C[CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 157.3, 152.8, 152.6, 137.7, 136.9, 136.7, 131.1, 128.1, 127.4, 126.0, 124.1. RMN-³¹P[CD₃CN, 121.6565 MHz, δ(ppm)]: -144.02(h, PF₆⁻).

XI. Síntesis General de los Complejos (R_C) ó (S_C) – {(η⁶-C₆H₆) Ru(NCCH₃) [C₆H₄CH(CH₃)NMe₂]}⁺PF₆⁻

En un tubo de Schlenk provisto de agitación magnética y atmósfera de argón se dejó reaccionar por 5 horas una suspensión formada por: [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂ (0.200 g, 0.4 mmol), el derivado de la (R_C) ó (S_C)- *N,N*-dimetil-1-fenilamina (0.119 g, 0.8 mmol), NaOH (0.031 g, 0.8 mmol), KPF₆ (0.292 g, 1.6 mmol) y CH₃CN (15 mL). La suspensión resultante se purificó por cromatografía en columna empacada de alúmina (Al₂O₃), utilizando CH₃CN como eluyente. La disolución de color amarillo se concentró a presión reducida a la mínima cantidad para posteriormente adicionar poco a poco dietil éter (50 mL). Aquí se empieza a formar cristales amarillos en forma de aguja, los cuales son lavados con más dietil éter y se secan a vacío para su posterior caracterización.

Compuesto 58a. Rendimiento: 48%. EM[FAB⁺, m/z (% a. r.)]: 514[No se observa (M + H + PF₆)⁺], 369(12%)[M + H]⁺, 328(64%)[M + H - NCCH₃]⁺, 250(11%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺, 154(100%)[Pico base correspondiente a uno de los puntos de la matriz]. IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(PF₆⁻), [α]_D = + 103°. RMN-¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.14(dd, 1H, ⁴J = 1.38 Hz, ³J = 7.42 Hz, H₂, fenilo), 7.15-6.96(m, 3H, fenilo), 5.64(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.69(q, 1H, ³J = 6.61 Hz, CH), 3.16(s, 3H, NMe₂), 2.46(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, CH₃CN/CD₃CN), 1.23(d, 3H, CH₃). RMN-¹³C [CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 162.2, 150.1, 138.5(C₆), 126.2, 123.8, 123.8, 118.1(NCCH₃), 88.5(η⁶-C₆H₆), 70.3(CH), 53.4(NMe₂), 49.9(NMe₂), 10.4(CH₃), 0.6(NCCH₃).

Compuesto 58b. RMN-¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.66(dd, 1H, ⁴J = 1.38 Hz, ³J = 7.42 Hz, fenilo), 6.86-6.81(m, 3H, fenilo), 5.57(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.93(q, 1H, ³J = 6.61 Hz, CH), 3.32(s, 3H, NMe₂), 2.15(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, CH₃CN/CD₃CN), 1.26(d, 3H, CH₃). RMN-¹³C [CD₃CN, 125.7 MHz, δ(ppm)]: 168.7, 149.3, 138.7(C₆), 126.4, 123.1, 118.1(NCCH₃), 87.9(η⁶-C₆H₆), 76.3(CH), 55.6(NMe₂), 44.6(NMe₂), 9.8(CH₃), 0.6(NCCH₃).

Compuesto 59a. Rendimiento: 48%. EM[FAB⁺, m/z (% a. r.)]: 514[No se observa (M + H + PF₆)⁺], 369(10%) [M + H]⁺, 328(100%)[Pico base correspondiente a (M + H - NCCH₃)⁺], 250(20%)[M + H - NCCH₃ - (η⁶-C₆H₆)]⁺. IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839 (PF₆⁻), [α]_D = - 105°. RMN-¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.66(dd, 1H, ⁴J = 1.38 Hz, ³J = 7.42 Hz, H₂, fenilo), 6.86-6.82(m, 3H, fenilo), 5.57(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.93(q, 1H, ³J = 6.61 Hz, CH), 3.32(s, 3H, NMe₂), 2.14(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, CH₃CN/CD₃CN), 1.26(d, 3H, CH₃). RMN-¹³C [CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 168.7, 149.3, 138.7(C₆), 126.9, 123.4, 123.1, 118.1(NCCH₃), 87.9(η⁶-C₆H₆), 76.3(CH), 55.6(NMe₂), 44.6(NMe₂), 9.8(CH₃), 0.6(NCCH₃).

Compuesto 59b. RMN-¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.14(dd, 1H, ⁴J = 1.38 Hz, ³J = 7.42 Hz, H₂, fenilo), 7.11-6.96(m, 3H, fenilo), 5.64(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.69(q, 1H, ³J = 6.88 Hz, CH), 3.16(s, 3H, NMe₂), 2.46(s, 3H, NMe₂), 1.95(m, CH₃CN/CD₃CN), 1.22(d, 3H, CH₃). RMN-¹³C [CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 162.2, 150.11, 138.5(C₆), 126.2, 123.8, 123.8, 118.1(NCCH₃), 88.5(η⁶-C₆H₆), 70.3(CH), 53.4(NMe₂), 49.9(NMe₂), 10.4(CH₃), 0.6(NCCH₃).

XII. Síntesis del Complejo (Sc) – {(η⁶-C₆H₆)Ru[NCC(CH₃)₃] [C₆H₄CH(CH₃)NMe₂]}⁺PF₆⁻

Se utilizó el mismo procedimiento descrito en el punto XI.

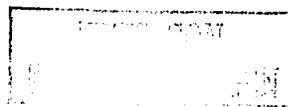
Compuesto 60a. Rendimiento: 46%. EM[FAB⁺, m/z (% a. r.)]: 556[No se observa (M + H + PF₆)⁺], 411(24%)[M + H]⁺, 328(100%)[M + H – NCC(CH₃)₃]⁺, 250(16%)[M + H – NCC(CH₃)₃ – (η⁶-C₆H₆)]⁺. IR[Pastilla/KBr, ν cm⁻¹]: 839(PF₆⁻), [α]_D = - 106°. RMN-¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 7.66(dd, 1H, ⁴J = 1.38 Hz, ³J = 7.42 Hz, H₂, fenilo), 6.86-6.81(m, 3H, fenilo), 5.57(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.93(q, 1H, ³J = 6.61 Hz, CH), 3.32(s, 3H, NMe₂), 2.14(s, 3H, NMe₂), 1.34[s, 9H, NCC(CH₃)₃], 1.26(d, 3H, CH₃). RMN-¹³C [CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 168.7, 149.3, 138.7(C₆), 126.9, 123.4, 118.1[NCC(CH₃)₃], 87.9(η⁶-C₆H₆), 76.3(CH), 55.6(NMe₂), 44.6(NMe₂), 28.0[NCC(CH₃)₃], 27.5[NCC(CH₃)₃], 9.8(CH₃).

Compuesto 60b. RMN-¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ(ppm)]: 8.14(dd, 1H, ⁴J = 1.38 Hz, ³J = 7.42 Hz, H₂, fenilo), 7.10-6.96(m, 3H, fenilo), 5.64(s, 6H, η⁶-C₆H₆), 3.69(q, 1H, ³J = 6.88 Hz, CH), 3.16(s, 3H, NMe₂), 2.45(s, 3H, NMe₂), 1.33[s, 9H, NCC(CH₃)₃], 1.22(d, 3H, CH₃). RMN-¹³C [CD₃CN, 75.5757 MHz, δ(ppm)]: 162.2, 150.1, 138.5(C₆), 126.2, 123.8, 123.8, 118.1(NCCH₃), 88.5(η⁶-C₆H₆), 70.3(CH), 53.4(NMe₂), 49.9(NMe₂), 28.0[NCC(CH₃)₃], 27.5[NCC(CH₃)₃], 10.4(CH₃).

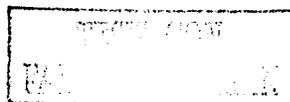
VIII. BIBLIOGRAFIA

1. Elaine, A. S.; Kenneth, R. S. *The Chemistry of Ruthenium*. Elsevier Science Publishing, Netherlands, 1984.
2. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*. 4a. ed., Oxford University Press, Harla México, México, 1997.
3. Guillen, G. Síntesis y Caracterización de Complejos de Rutenio a partir de Fosfinas γ -Cetónicas. Tesis de Licenciatura, UNAM, 2000.
4. Ryabov, A. D. *Synthesis*. 1980, 233.
5. Beletskaya, O. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3009.
6. Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* 2002, 102, 1731.
7. Wang, Y.; Pérez, W.; Zheng, G. Y.; Rillema, D. P. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 2051.
8. Haire, G. R.; Leadbeater, N. E.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Edwards, A. J. Constable, E. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 2997.
9. Ryabov, A. D.; Sukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 6529.
10. Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics. A Concise Introduction*. 2a. ed., VCH, Federal Republic of Germany, 1992.
11. Ceroni, P.; Paolucci, F.; Paradisi, C.; Juris, A.; Roffia, S.; Serroni, S.; Campagna, S.; Bard, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 5480.
12. Connors, P. J.; Tzalis, D.; Dunnick, A. L.; Tor, Y. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 1121.
13. Cameron, C. G.; Pickup, P. G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1997, 303.
14. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Inorganic Chemistry*. 5a. ed., John Wiley & Sons, USA, 1998.

15. Seddon, E. A.; Seddon, K. R. *The Chemistry of Ruthenium*. Elsevier, Amsterdam, 1984.
16. Le Bozec, H.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Adv. Organomet. Chem.* 1989, 29, 163.
17. West, R.; Stone, F. G. A. *Advances in Organometallic Chemistry*. Vol. 29. Academic Press, USA, 1989.
18. Fischer, E. O.; Elschenbroich, C.; Kreiter, C. G. *J. Organomet. Chem.* 1967, 7, 481.
19. Bennett, A. M.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synt.* 1982, 21, 74.
20. Jones, F. N.; Zinn, M. F.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* 1963, 28, 663.
21. Vaulx, R. L.; Jones, F. N.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* 1965, 30, 58.
22. Slocum, D. W.; Jennings, C. A.; Engelmam, T. R.; Rockett, B. W.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* 1971, 36, 377.
23. Beydoun, N.; Pfeffer, M. *Synthesis*. 1990, 729.
24. Abbenhuis, H. C. L.; Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; de Cian, A.; Fischer, J.; Li Ji, H.; Nelson, J. H. *Organometallics*. 1993, 12, 4464.
25. Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Urriolabeitia, E. P. *Inorg. Chim. Acta*. 1996, 249, 63.
26. Ritleng, V.; Pfeffer, M.; Sirlin, C. *Organometallics*. 2003, 22, 347.
27. Ritleng, V.; Bertani, P.; Pfeffer, M.; Sirlin, C.; Hirschinger, J. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5117.
28. Kakiuchi, F.; Yamaouchi, M.; Chatani, N.; Murai, S. *Chem. Lett.* 1996, 111.
29. Dérien, S.; Ropartz, L.; Le Paih, J.; Dixneuf, P. H. *J. Org. Chem.* 1999, 64, 3524.
30. Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry. Fundamental Concepts and Applications*. Wiley Interscience Publication, USA, 1986.
31. Bhattacharyya, S. *J. Org. Chem.* 1995, 60, 4928.
32. Takahashi, H.; Tsubuki, T.; Higashiyama, K. *Synthesis*. 1988, 238.
33. Pfeffer, M.; Urriolabeitia, E. P.; de Cian, A.; Fischer, J. *J. Organomet. Chem.* 1995, 494, 187.
34. Pfeffer, M.; Urriolabeitia, E. P.; Fischer, J. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 6443.
35. McCormick, F. D.; Cox, D. D.; Gleason, W. B. *Organometallics*. 1993, 12, 610.
36. Fernández, S.; Pfeffer, M.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics*. 1999, 18, 2390.



37. Nagao, H.; Ito, K.; Tsuboya, N.; Ooyama, D.; Nagao, N.; Howell, F. S.; Mukaida, M. *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, *290*, 113.
38. Ramussen, S. C.; Ronco, S. E.; Mlona, D. A.; Billadean, M. A.; Pennington, W. T.; Kolis, J. K.; Petersen, J. D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 821.
39. Nakajima, H.; Nagao, H.; Tanako, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1405.
40. Reveco, P.; Schmehl, R. H.; Cherry, W. R.; Fronczek, F. R.; Selbin, J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4078.
41. Gorelsky, S. I.; Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P.; Vlcek, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 469.
42. Constable, E. C.; Holmes, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 203.
43. Constable, E. C.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 34.
44. Fletcher, N. C.; Keene, R. R.; Viebrock, H.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1113.
45. Kolb, H. C.; Van Nieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
46. Kagan, H. B.; Riant, O. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007.
47. March, J. *Advanced Organic Chemistry*. 4a. ed., Wiley-Interscience, New York, **1992**.
48. Attar, S.; Catalano, V. J.; Nelson, J. H. *Organometallics*. **1996**, *15*, 2932.
49. Attar, S.; Nelson, J. H.; Fischer, J.; de Cian, A.; Sutter, J. P.; Pfeffer, M. *Organometallics*. **1995**, *14*, 4559.
50. Stanley, K.; Baird, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598.
51. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3a. ed., Pergamon, Press. Great Britain, **1998**.
52. Shriver, D. F.; Dredzon, M. A. *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*. John Wiley & Sons, New York, **1986**.



1 Mass Spectrum
Data : Dr. Cabrera, 1981
Sample: RuC2H10

Date : 23-Apr-1981 06:22

Mode : LORA

Inst : Direct

Spectrum Type : Normal Ion (PS-Linear)

Ion Mode : FRII

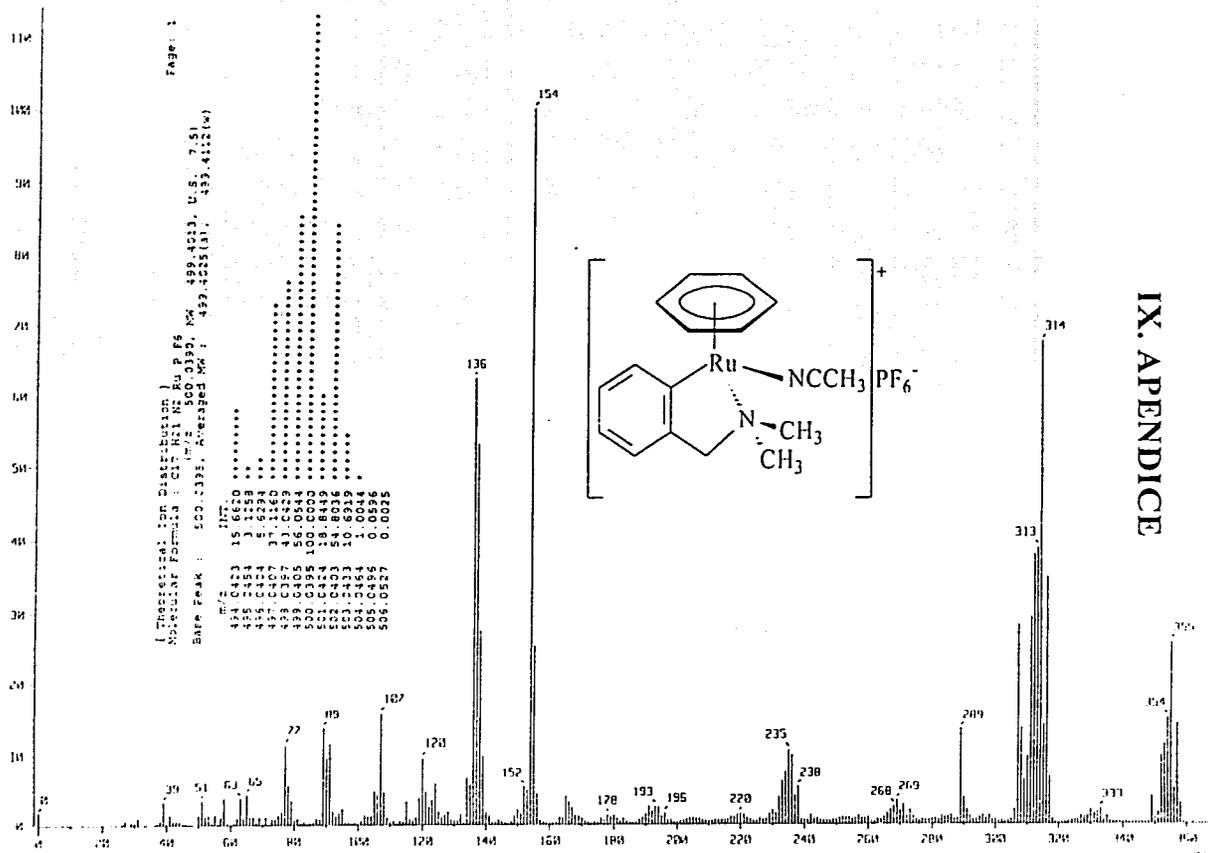
Scan : 150.0 deg.C

RF : 150.0 V

Output m/z range : 0.0000 to 300.0000

Cut Level : 0.01 %

3000771



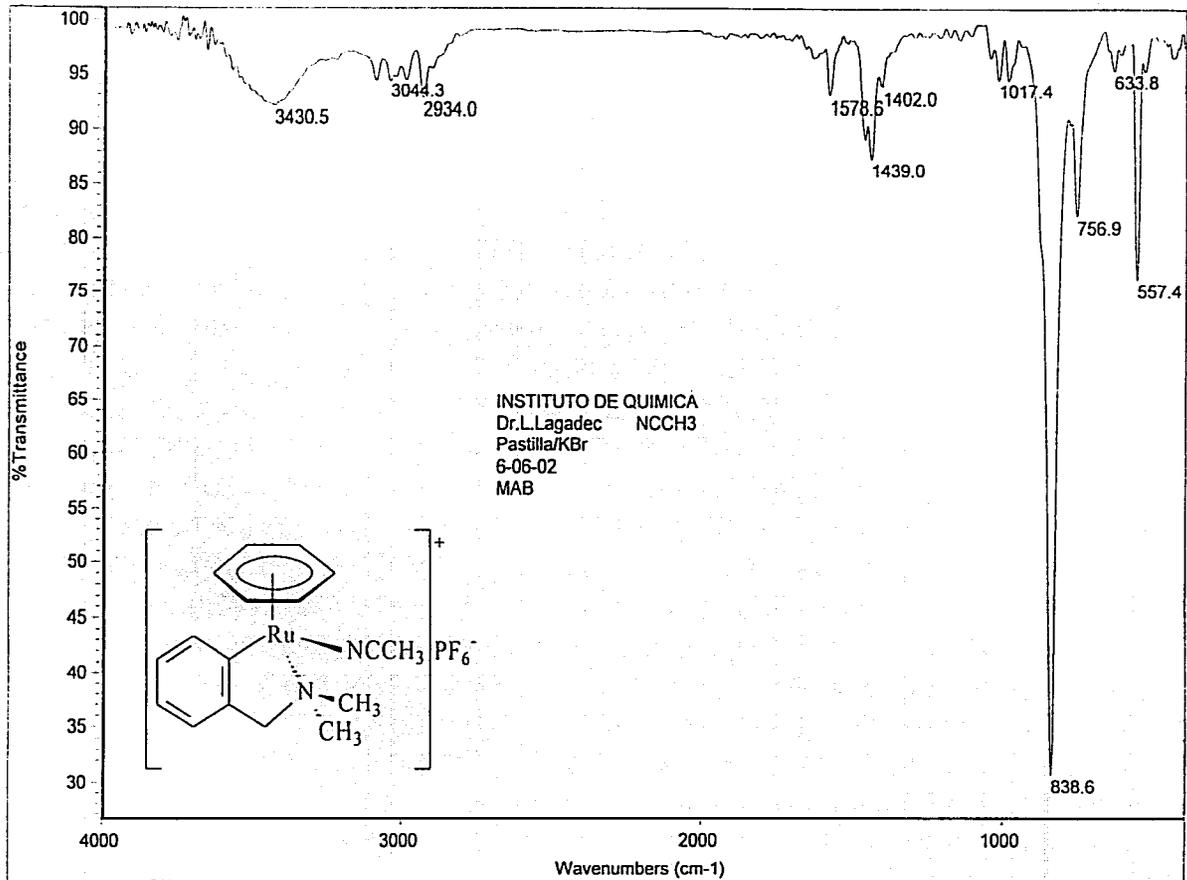
IX. APENDICE

Espectro 1. Espectrometría de Masas (FAB⁺) del compuesto 15.

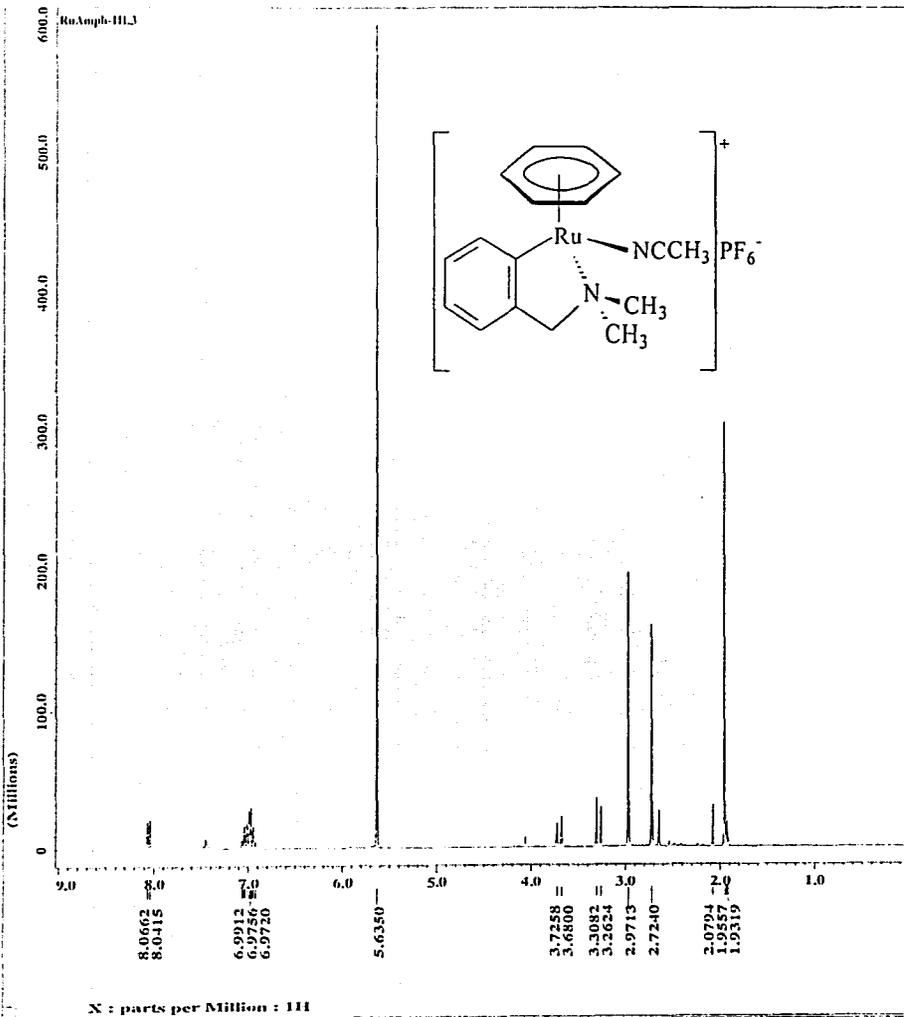


Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Infrarrojo



Espectro 2. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, pastilla/KBr) del compuesto 15.



JEOL

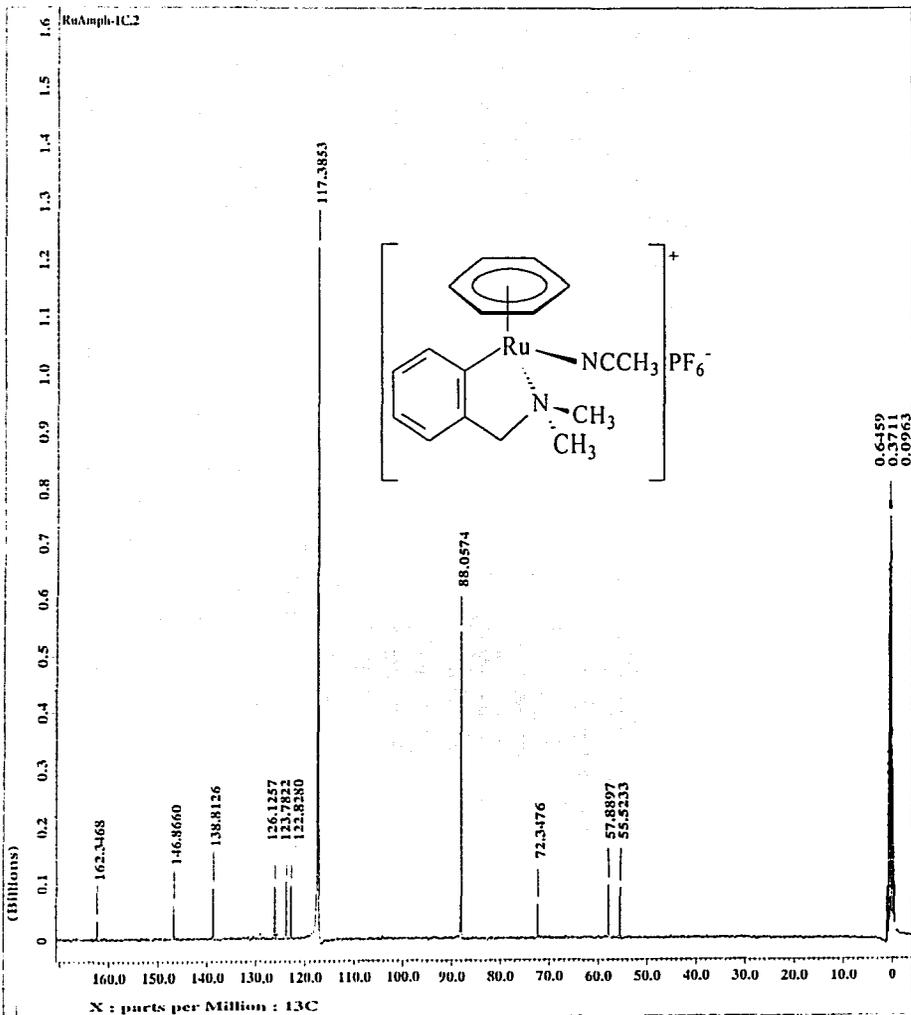
----- ACQUISITION PARAMETERS -----

File Name - RuAmpb-11.1
 Author -
 Sample ID - Laura
 Content - Single Pulse Experiment
 Creation Date - 21-JAN-2003 18:03:48
 Revision Date - 21-JAN-2003 18:19:12

Spec Site - Eclipse- 300
 Spec Type - DELTA_300R

Data Format - 1D COMPLEX
 Dimensions - X
 Dim Title - 1H
 Dim Size - 16384
 Dim Units - [ppm]
 Scans - 32
 Mod_return - 1
 X_points - 16384
 X_prescans - 1
 X_domain - 1H
 X_offset - 5[ppm]
 X_freq - 300.53115858[MHz]
 X_sweep - 4.50856628[kHz]
 X_resolution - 0.27519781[Hz]
 X_acq_duration - 3.6339712[s]
 Digital_filter - FALSE
 Filter_factor - 1
 Delay_of_start - 144
 Actual_start_time - 21-JAN-2003 18:06
 Acq_delay - 0.2193[ms]
 X90 - 10[us]
 Irr90 - 10[us]
 Tr190 - 10[us]
 Qua90 - 10[us]
 X90_hi - 10[us]
 Irr90_hi - 10[us]
 Tr190_hi - 10[us]
 Qua90_hi - 10[us]
 X90_lo - 16[us]
 Irr90_lo - 16[us]
 Tr190_lo - 10[us]
 Qua90_lo - 10[us]
 Spin_lock_90 - 0.1[ms]
 Spin_lock_attn - 29[db]
 Deut_grad_phi_90 - 1[us]
 Deut_grad_phi_attn - 10[db]
 Adc_card - 16/1MHz/20
 Field_strength - 7.0586031[T]
 Filter_mode - BUTTERWORTH
 Filter_width - 2.25397243[kHz]
 Recvr_gain - 22
 Irr_code - 144
 Obs_width - 1[us]
 Obs_noise - WAUGH
 Irr_width - 16[us]
 Irr_noise - WALTZ
 Tr1_width - 1[us]
 Tr1_noise - WALTZ
 Qua_width - 1[us]
 Qua_noise - WAUGH
 Solvent - ACETONITRILE-D3
 Lock_strength - 180
 Lock_level - 180
 Lock_gain - 24
 Lock_osc_offset - 25.4067[kHz]
 Lock_phase - 15.4[deg]
 Lock_osc_state - 2W OSC ON
 Lock_state - LOCK ON
 Autolock_level - 160

Espectro 3. RMN ¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)] del compuesto 15.



JEOL

```

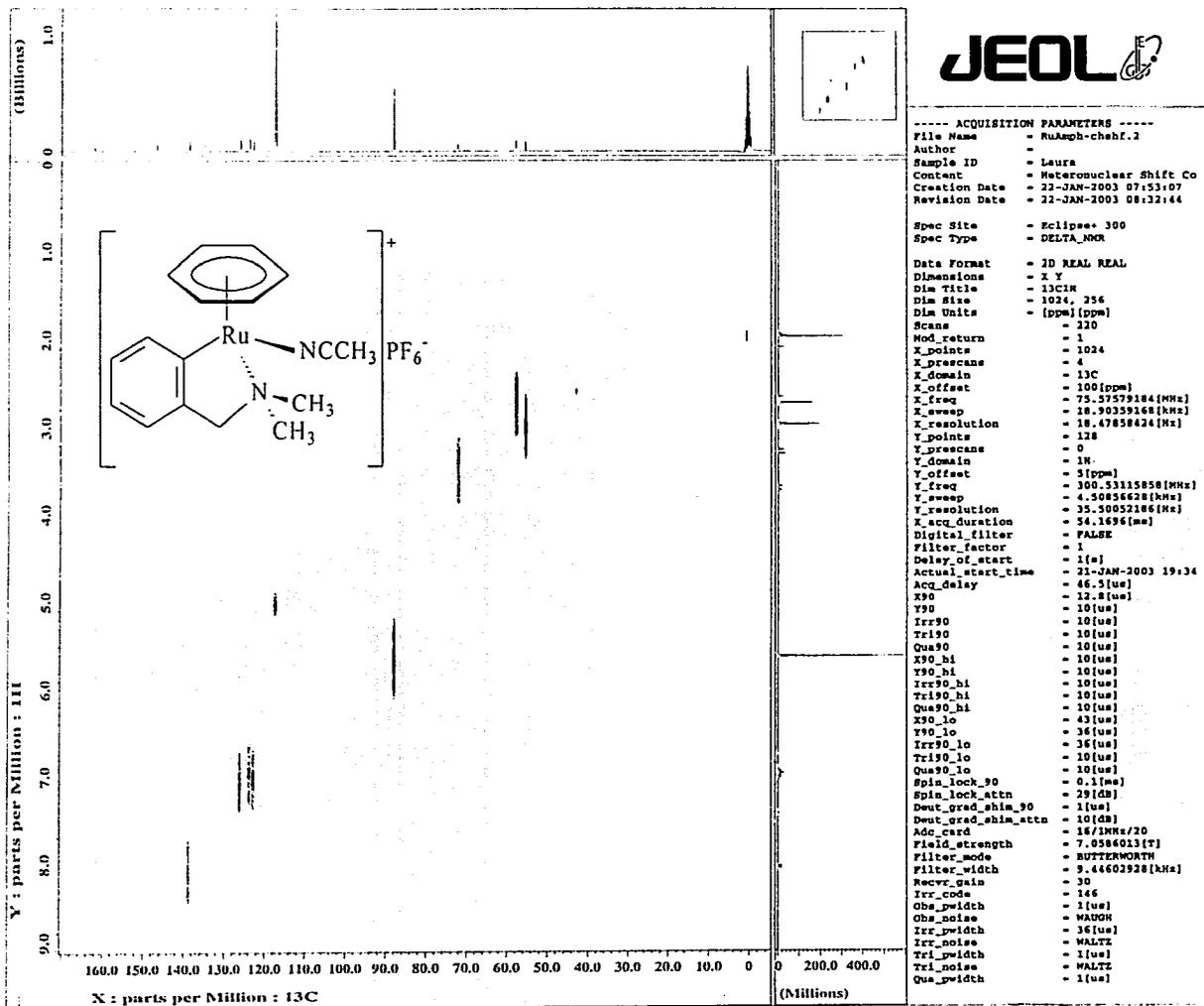
----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = RuAmph-1C.2
Author        =
Sample ID     = Laura
Content       = Single Pulse with Broa
Creation Date = 21-JAN-2003 19:33:43
Revision Date = 22-JAN-2003 08:30:15

Spec Site     = Eclipse-300
Spec Type    = DELTA_NMR

Data Format   = 1D COMPLEX
Dimensions  = 1
Dim Title    = 13C
Dim Size     = 32768
Dim Units    = [ppm]

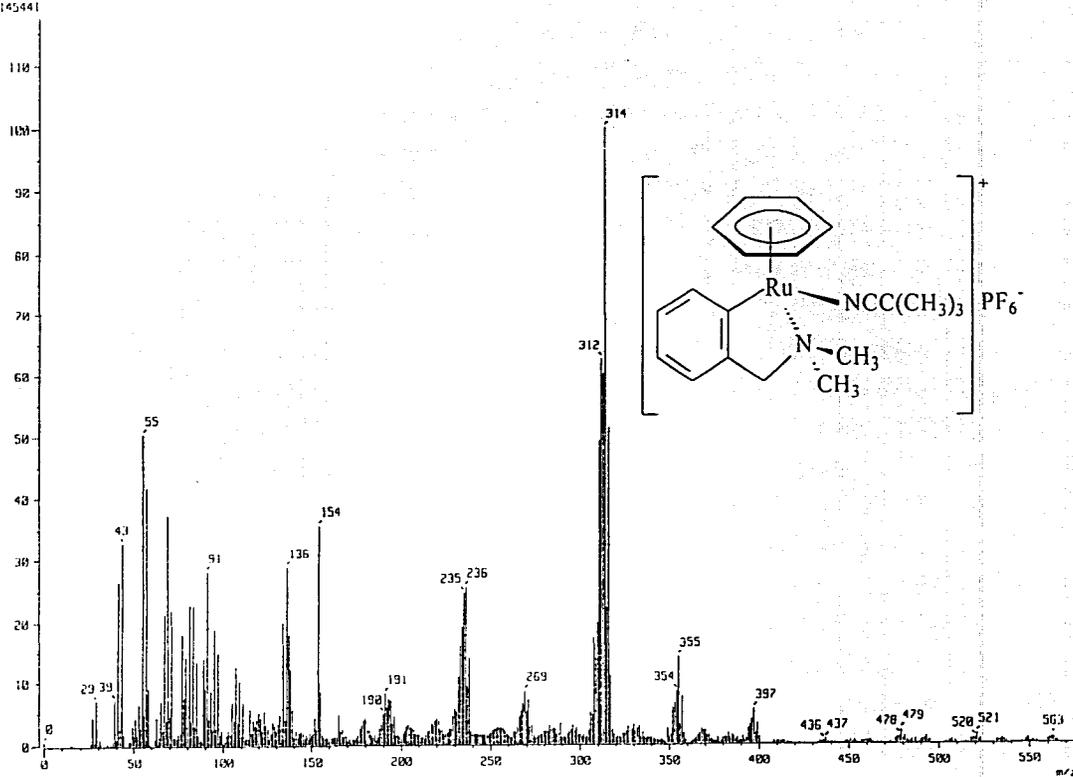
Scans        = 1800
Mod_return   = 1
X_points     = 32768
X_prescans   = 4
X_domain     = 13C
X_offset     = 100 [ppm]
X_freq       = 75.57579184 [MHz]
X_sweep      = 18.90359168 [kHz]
X_resolution = 0.57690944 [Hz]
Irr_domain   = 1M
Irr_offset   = 5.0 [ppm]
Irr_freq     = 300.53115858 [MHz]
X_acq_duration = 1.734272 [s]
Digital_filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1 [s]
Actual_start_time = 21-JAN-2003 19:11
X90          = 12.8 [us]
Irr90        = 10 [us]
Tr190        = 10 [us]
Qoa90        = 10 [us]
X90_hi       = 10 [us]
Irr90_hi     = 10 [us]
Tr190_hi     = 10 [us]
Qoa90_hi     = 10 [us]
X90_lo       = 43 [us]
Irr90_lo     = 36 [us]
Tr190_lo     = 10 [us]
Qoa90_lo     = 10 [us]
Spin_lock_90 = 0.1 [ms]
Spin_lock_attn = 29 [dB]
Deut_grad_shim_90 = 1 [us]
Deut_grad_shim_attn = 10 [dB]
Adc_gain     = 16/1MHz/10
Field_strength = 7.0586013 [T]
Filter_mode  = BUTTERWORTH
Filter_width = 9.44602928 [kHz]
Recvr_gain   = 30
Irr_code     = 146
Obs_pwidth   = 1 [us]
Irr_pwidth   = 36 [us]
Irr_noise    = MALTZ
Tr1_pwidth   = 1 [us]
Tr1_noise    = MALTZ
Qoa_pwidth   = 1 [us]
Qoa_noise    = MAUGH
Solvent      = ACETONITRILE-D3
Lock_strength = 1951
Lock_level   = 180
Lock_gain    = 24
Lock_offc_offset = 25.4067 [kHz]
Lock_phase   = 15.4 [deg]
  
```

Espetro 4. RMN ¹³C [CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)] del compuesto 15.



Espectro 5. RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CD₃CN, δ (ppm)] del compuesto 15.

[Mass Spectrum]
 Date : 14-Oct-2002 11:07
 Sample: CO X-92-PNfmlert
 Note : Luis-Velasco
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum type : Normal Ion (MF-Linear)
 RT : 0.52 min Scan# : (1,5)
 BP : m/z 114.0600 Int. : 92.07
 Output m/z range : 0.0000 to 575.6677 Cut Level : 0.00 %
 1145841

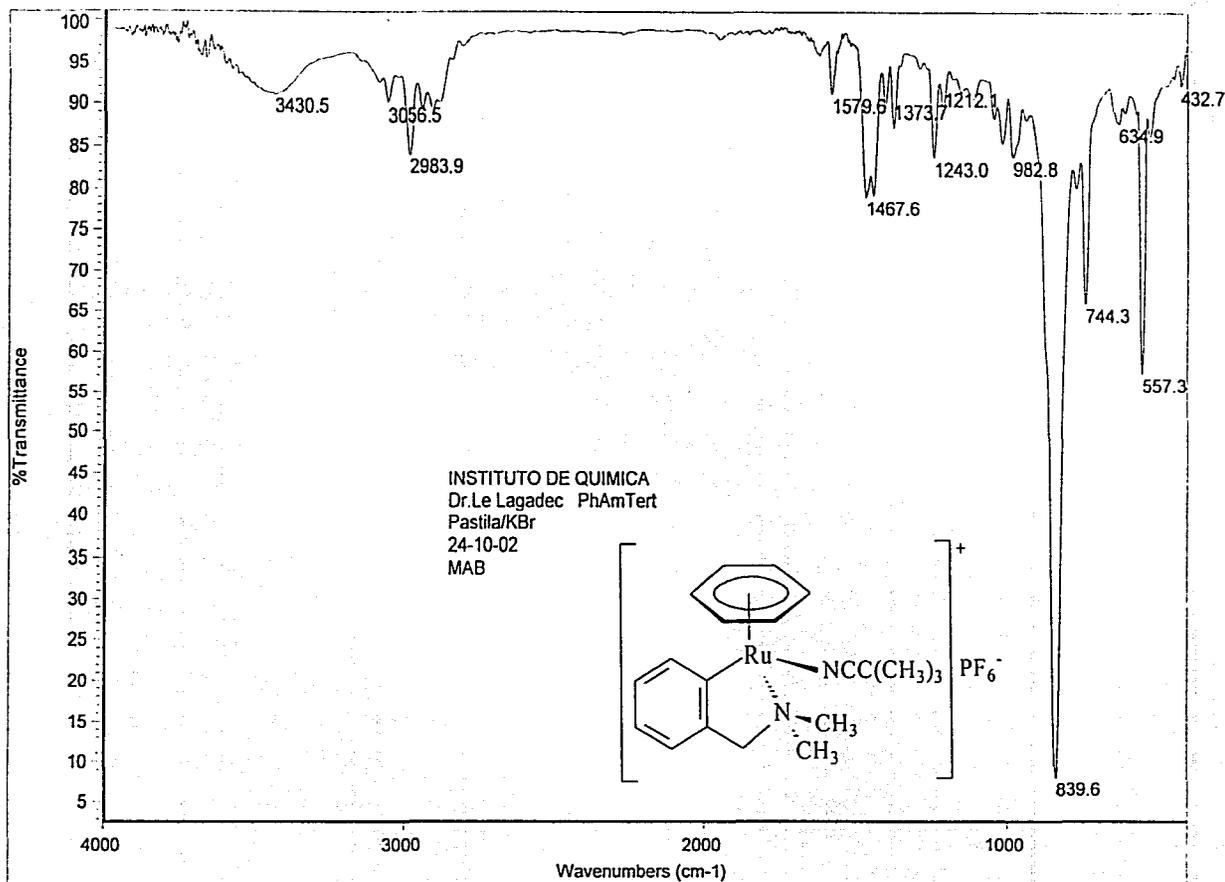


Espectro 6. Espectrometría de Masas (FAB⁺) del compuesto 31.



Instituto de Química, UNAM

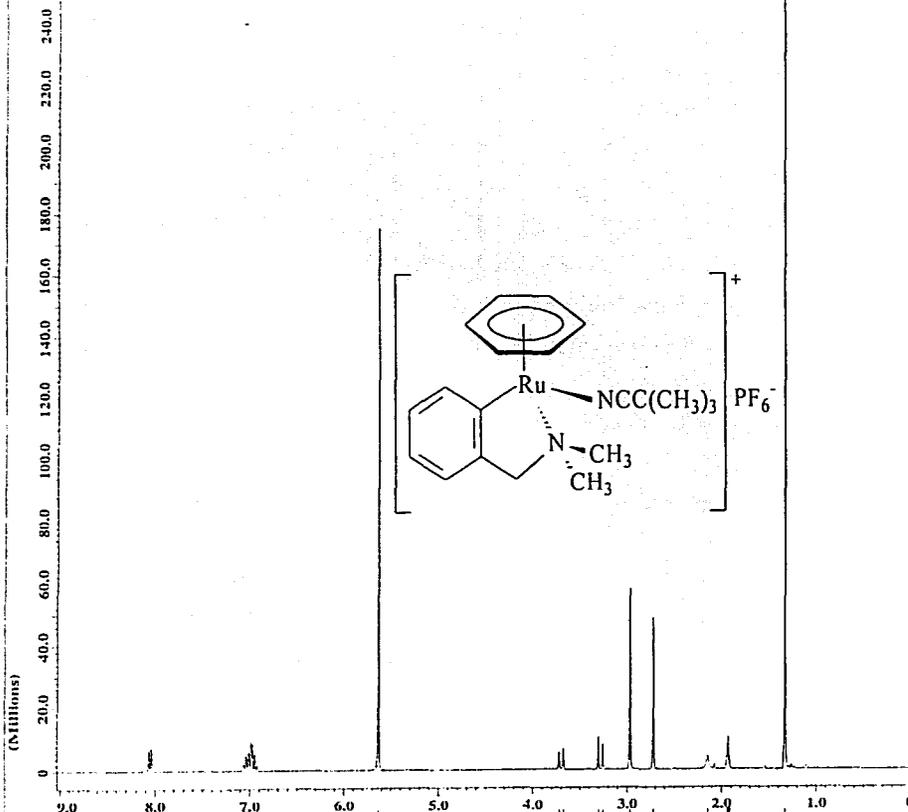
Laboratorio de Infrarrojo



Espectro 7. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, pastilla/KBr) del compuesto 31.

JEOL

PhAmTert-III.3



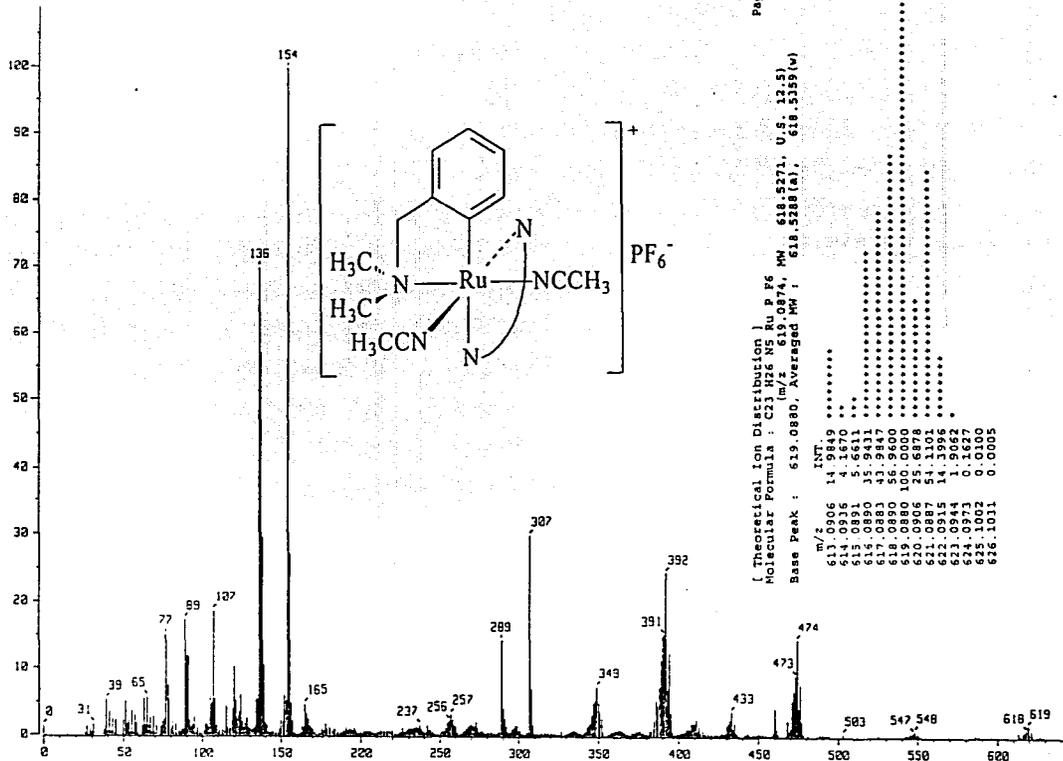
----- ACQUISITION PARAMETERS -----

File Name	= PhAmTert-III.3
Author	=
Sample ID	= Laura
Content	= Single Pulse Experiment
Creation Date	= 22-OCT-2002 17:24:56
Revision Date	= 22-OCT-2002 17:33:15
Spec Site	= Eclipse-300
Spec Type	= DELTA_NMR
Data Format	= 1D COMPLEX
Dimensions	= X
Dim Title	= 1H
Dim Site	= 16384
Dim Units	= [ppm]
Scans	= 32
Mod_return	= 1
X_points	= 16384
X_prescans	= 0
X_domain	= 1H
X_offset	= 5[ppm]
X_freq	= 300.53115858[MHz]
X_sweep	= 4.50856628[kHz]
X_resolution	= 0.27519784[MHz]
X_acq_duration	= 3.6339712[s]
Digital_filter	= PALSR
Filter_factor	= 1
Delay_of_start	= 1[s]
Actual_start_time	= 22-OCT-2002 17:21
Acq_delay	= 0.2193[ms]
X90	= 10[us]
Irr90	= 10[us]
Tri90	= 10[us]
Qua90	= 10[us]
X90_hi	= 10[us]
Irr90_hi	= 10[us]
Tri90_hi	= 10[us]
Qua90_hi	= 10[us]
X90_lo	= 36[us]
Irr90_lo	= 36[us]
Tri90_lo	= 10[us]
Qua90_lo	= 10[us]
Spin_lock_90	= 0.1[ms]
Spin_lock_attn	= 28[db]
Deut_grad_shim_90	= 11[us]
Deut_grad_shim_attn	= 10[db]
Adc_card	= 16/1MHz/20
Field_strength	= 7.0586013[T]
Filter_mode	= BUTTERWORTH
Filter_width	= 2.25197242[kHz]
Recvr_gain	= 30
Irr_code	= 146
Obs_pwidth	= 11[us]
Obs_noise	= WAUGH
Irr_pwidth	= 36[us]
Irr_noise	= WALTZ
Tri_pwidth	= 1[us]
Tri_noise	= WALTZ
Qua_pwidth	= 1[us]
Qua_noise	= WAUGH
Solvent	= ACETONITRILE-D3
Lock_strength	= 4095.0
Lock_level	= 200
Lock_gain	= 25
Lock_osc_offset	= 25.4067[kHz]
Lock_phase	= 15.4[deg]
Lock_osc_state	= 2H OSC ON
Lock_state	= LOCK ON
Autolock_level	= 160

X : parts per Million : 1H

Espectro 8. RMN ¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)] del compuesto 31.

[Mass Spectrum]
 Date : 08-Jul-2002 14:36
 Sample: Rubcy
 Note : LuisV-E.Masas-Inst.Quim.UNAM
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 2.28 min Scan# : (1,4)
 BP : m/z 154.8220 Int. : 356.25
 Output m/z range : 2.2222 to 646.2505 Cut Level : 0.00 %
 4162250



Page: 1
 [Theoretical Ion Distribution]
 Molecular Formula : C₁₂H₁₆N₄Ru
 MW : 618.0874
 U.S. 12.5
 Base Peak : 619.0880, Averaged MW : 618.5288(a), 618.5359(w)

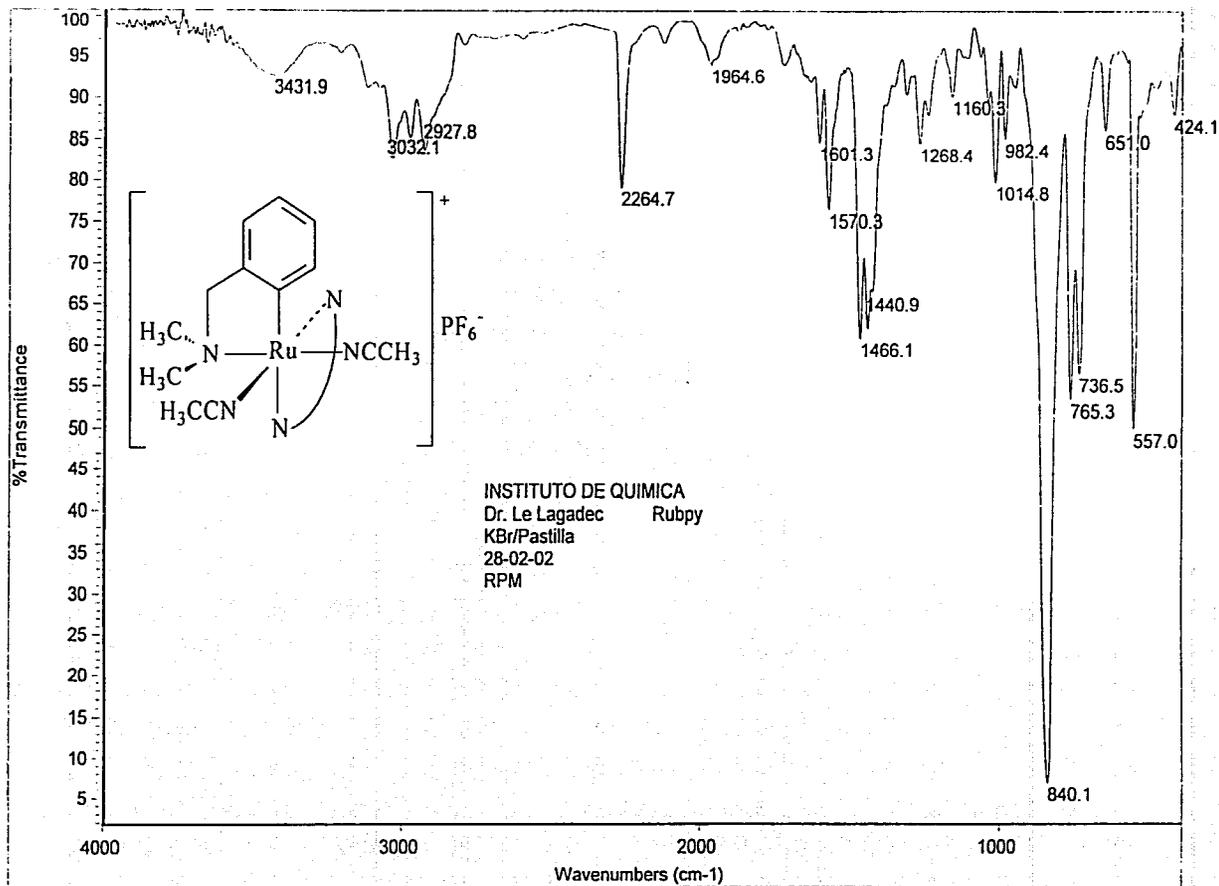
m/z	Int.
617.2906	14.9149
618.0836	4.1870
618.0891	5.6611
618.0900	15.9411
618.0900	56.9600
618.0900	100.0000
620.0905	25.6878
621.0915	14.1394
621.0944	1.9062
624.0973	0.1627
628.1002	0.0300
628.1031	0.0393

Spectro 9. Espectrometría de Masas (FAB⁺) del compuesto 32.

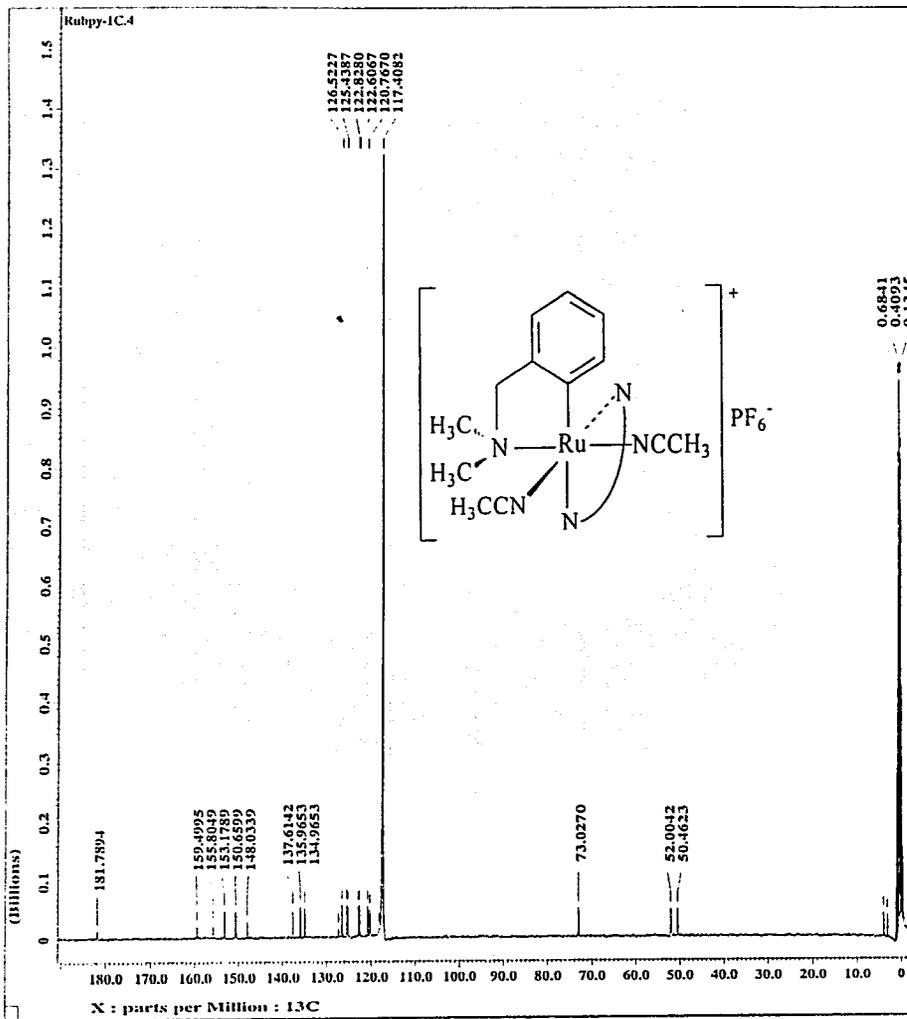


Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Infrarrojo



Espectro 10. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, pastilla/KBr) del compuesto 32.



JEOL

```

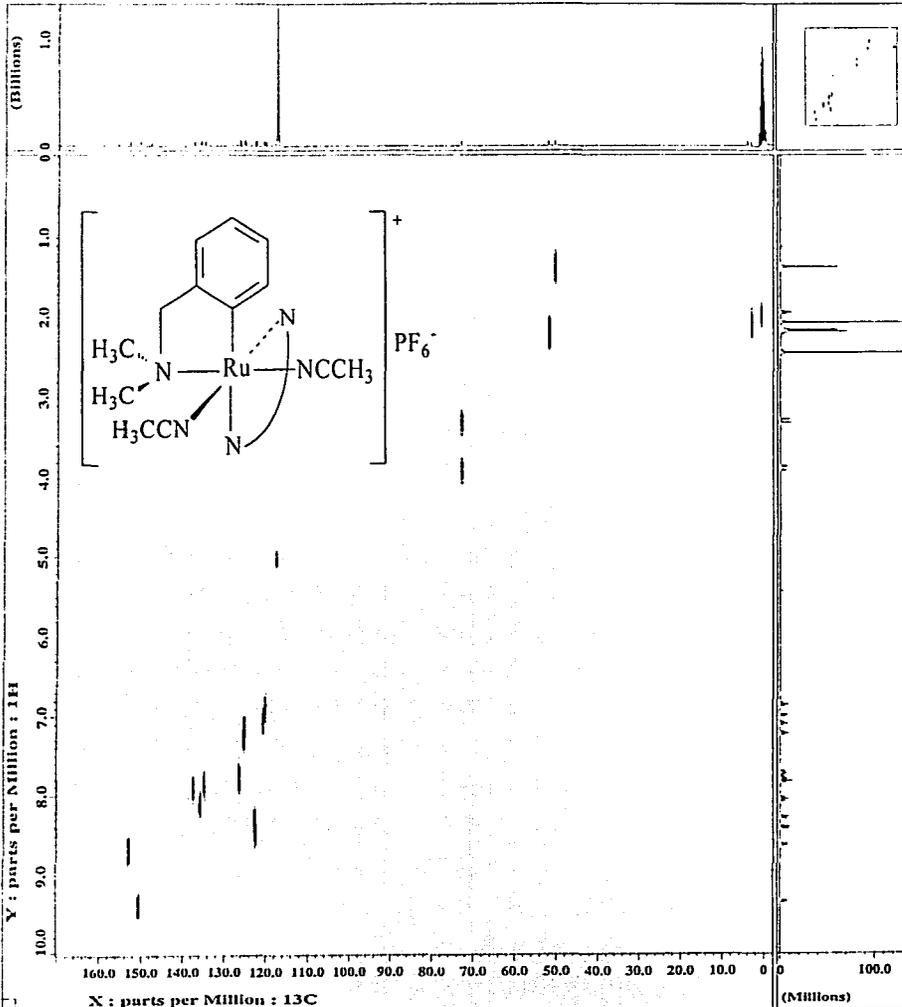
----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Rubpy-1C.4
Author        =
Sample ID     = Laura
Content       = Single Pulse with Broa
Creation Date  = 9-JUL-2002 11:58:40
Revision Date  = 9-JUL-2002 12:02:18

Spec Site     = Eclipse* 300
Spec Type     = DELTA_MMR

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = X
Dia Title     = 13C
Dia Size      = 32768
Dia Units     = [ppm]

Scans         = 1919
Mod_return    = 1
X_pointc     = 32768
X_prescans    = 4
X_domain      = 13C
X_offset      = 100[ppm]
X_freq        = 75.57579184[MHz]
X_sweep       = 18.90359168[kHz]
X_resolution  = 0.57690944[Hz]
Irr_domain    = 1H
Irr_offset    = 5.0[ppm]
Irr_freq      = 300.53115858[MHz]
X_acq_duration = 1.7314272[s]
Digital Filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 9-JUL-2002 10:30
Acq_delay     = 50.8[us]
X90           = 12.8[us]
Irr90         = 10[us]
Trf90         = 10[us]
Qus90         = 10[us]
X90_hi        = 10[us]
Irr90_hi      = 10[us]
Trf90_hi      = 10[us]
Qus90_hi      = 10[us]
X90_lo        = 45[us]
Irr90_lo      = 36[us]
Trf90_lo      = 10[us]
Qus90_lo      = 10[us]
Spin_lock_90  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[dB]
Deut_grad_shim_90 = 1[us]
Deut_grad_shim_attn = 10[dB]
Adc_card      = 16/LMNs/20
Field_strength = 7.0586011[T]
Filter_mode   = BUTTERWORTH
Filter_width  = 9.44602928[kHz]
Recvr_gain    = 30
Irr_code      = 146
Obs_pwidth    = 11[us]
Obs_noise     = WAUGH
Irr_pwidth    = 36[us]
Irr_noise     = WALTE
Tri_pwidth    = 11[us]
Tri_noise     = WALTE
Qus_pwidth    = 1[us]
Qus_noise     = WAUGH
Solvent       = ACETONITRILE-D3
Lock_strength  = 526
Lock_level    = 160
Lock_gain     = 21
Lock_off_offset = 25.4067[kHz]
Lock_phase    = 15.4[deg]
  
```

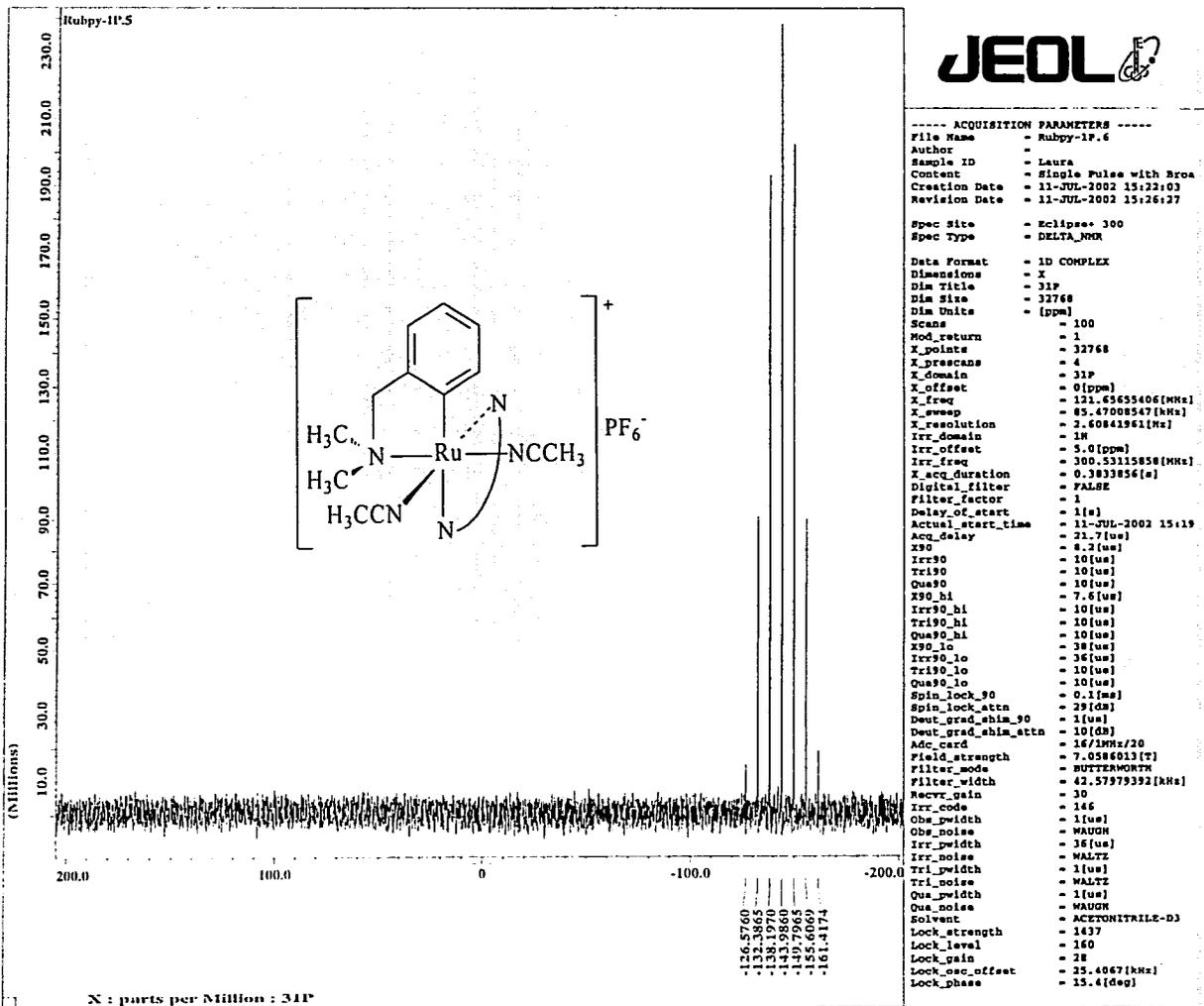
Espectro 12. RMN ^{13}C [CD_3CN , 75.5757 MHz, δ (ppm)] del compuesto 32.



----- ACQUISITION PARAMETERS -----

File Name	= Ruby-chef.2
Author	=
Sample ID	= Laura
Content	= Heteronuclear Shift Co
Creation Date	= 15-JUL-2002 10:45:58
Revision Date	= 15-JUL-2002 10:47:13
Spec Site	= Eclipse 300
Spec Type	= DELTA_NMR
Data Format	= 2D REAL REAL
Dimensions	= X Y
Dim Title	= 13C1H
Dim Size	= 1024, 256
Dim Units	= [ppm] [ppm]
Scale	= 40
Mod_return	= 1
X_points	= 1024
X_prescans	= 4
X_domain	= 13C
X_offset	= 100 [ppm]
X_freq	= 75.27579184 [MHz]
X_sweep	= 18.90359168 [kHz]
X_resolution	= 18.47858424 [Hz]
Y_points	= 128
Y_prescans	= 0
Y_domain	= 1H
Y_offset	= 5 [ppm]
Y_freq	= 300.53113858 [MHz]
Y_sweep	= 4.50856628 [kHz]
Y_resolution	= 35.50052186 [Hz]
X_acq_duration	= 54.1696 [ms]
Digital_filter	= FALSE
Filter_factor	= 1
Delay_of_start	= 1 [s]
Actual_start_time	= 15-JUL-2002 07:38
Acq_delay	= 46.5 [us]
X90	= 12.8 [us]
Y90	= 10 [us]
Irr90	= 10 [us]
Tr190	= 10 [us]
Qua90	= 10 [us]
X90_hi	= 10 [us]
Y90_hi	= 10 [us]
Irr90_hi	= 10 [us]
Tr190_hi	= 10 [us]
Qua90_hi	= 10 [us]
X90_lo	= 43 [us]
Y90_lo	= 36 [us]
Irr90_lo	= 36 [us]
Tr190_lo	= 10 [us]
Qua90_lo	= 10 [us]
Spin_lock_90	= 0.1 [ms]
Spin_lock_attn	= 29 [dB]
Deut_grad_shim_90	= 1 [us]
Deut_grad_shim_attn	= 10 [dB]
Adc_card	= 16/1MHz/20
Field_strength	= 7.0586013 [T]
Filter_mode	= BUTTERWORTH
Filter_width	= 9.44602928 [kHz]
Recvr_gain	= 30
Irr_code	= 146
Obs_width	= 1 [us]
Obs_noise	= WAUGH
Irr_width	= 36 [us]
Irr_noise	= WALTZ
Tr1_width	= 1 [us]
Tr1_noise	= WALTZ
Qua_width	= 1 [us]

Espectro 13. RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CD₃CN, δ (ppm)] del compuesto 32.



Espectro 14. RMN ³¹P [CD₃CN, 121.6565 MHz, δ (ppm)] del compuesto 32.

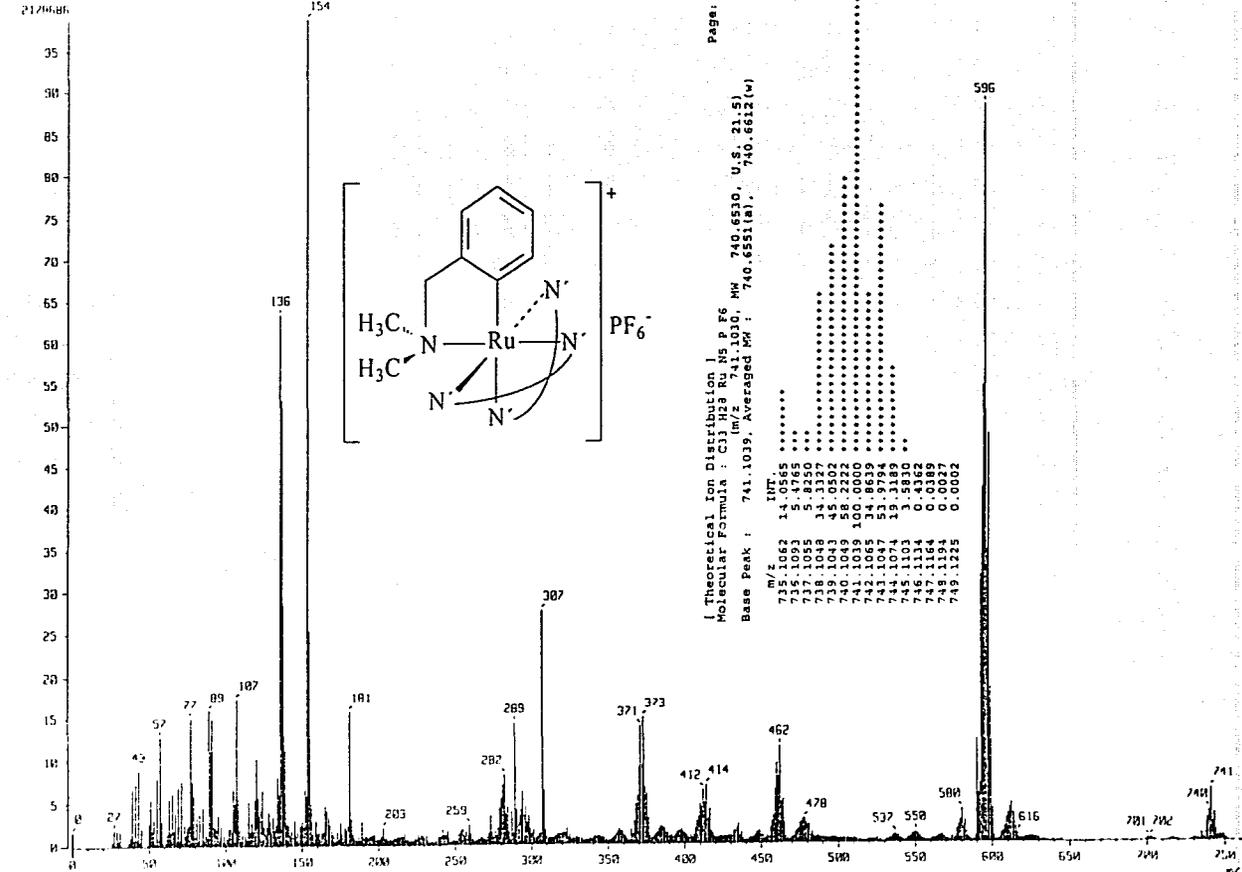
1 Mass Spectrum 1
 Date : 10-Jan-2001 11:44
 Sample: CO 01 03-Rupineten
 Note : Luis-Velasco
 Inlet : Direct

Date : 10-Jan-2001 11:44

Scan Range : 10-700
 Scan : 42.57
 DP : m/z 154 (base)
 Int. : 210.62
 Output m/z range : 0.0000 to 763.7902

Ion Mode : FIB+

Cut Level : 0.00 %
 154

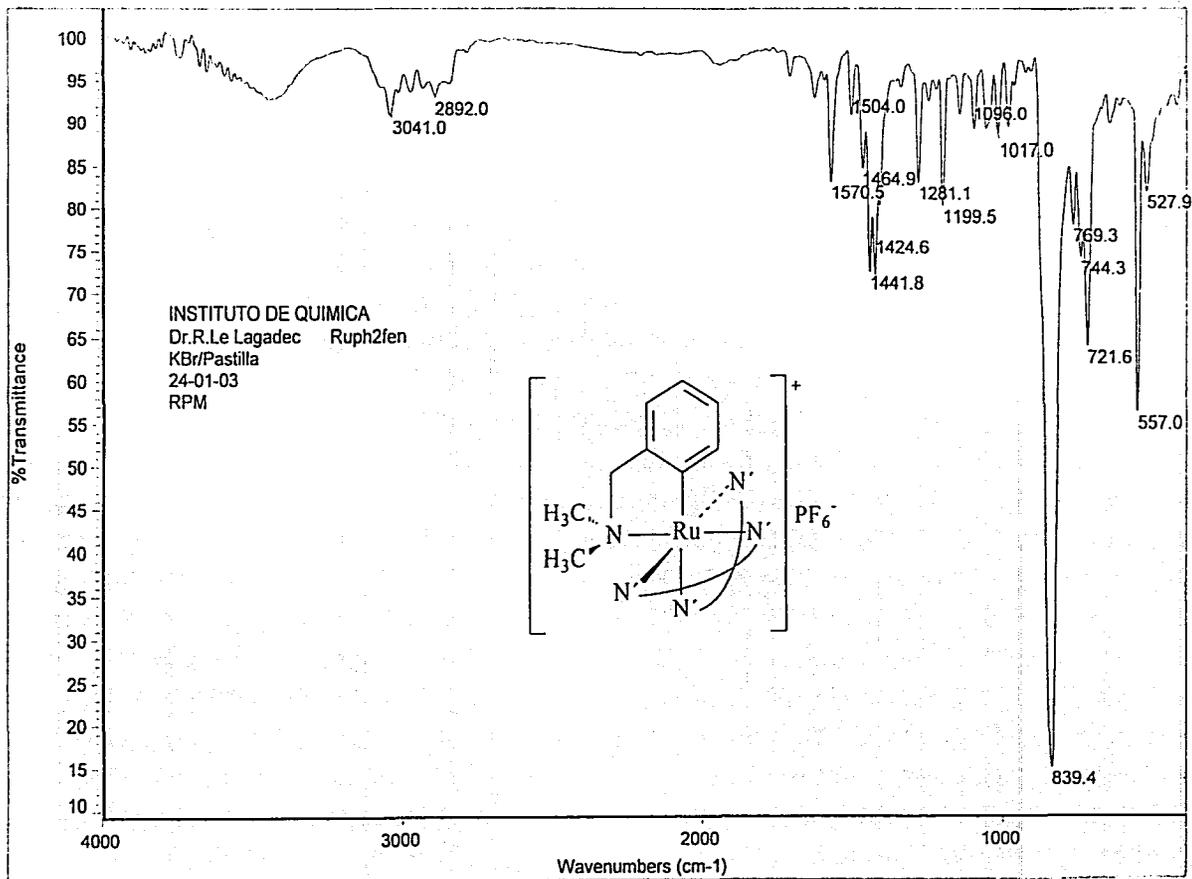


Page: 1

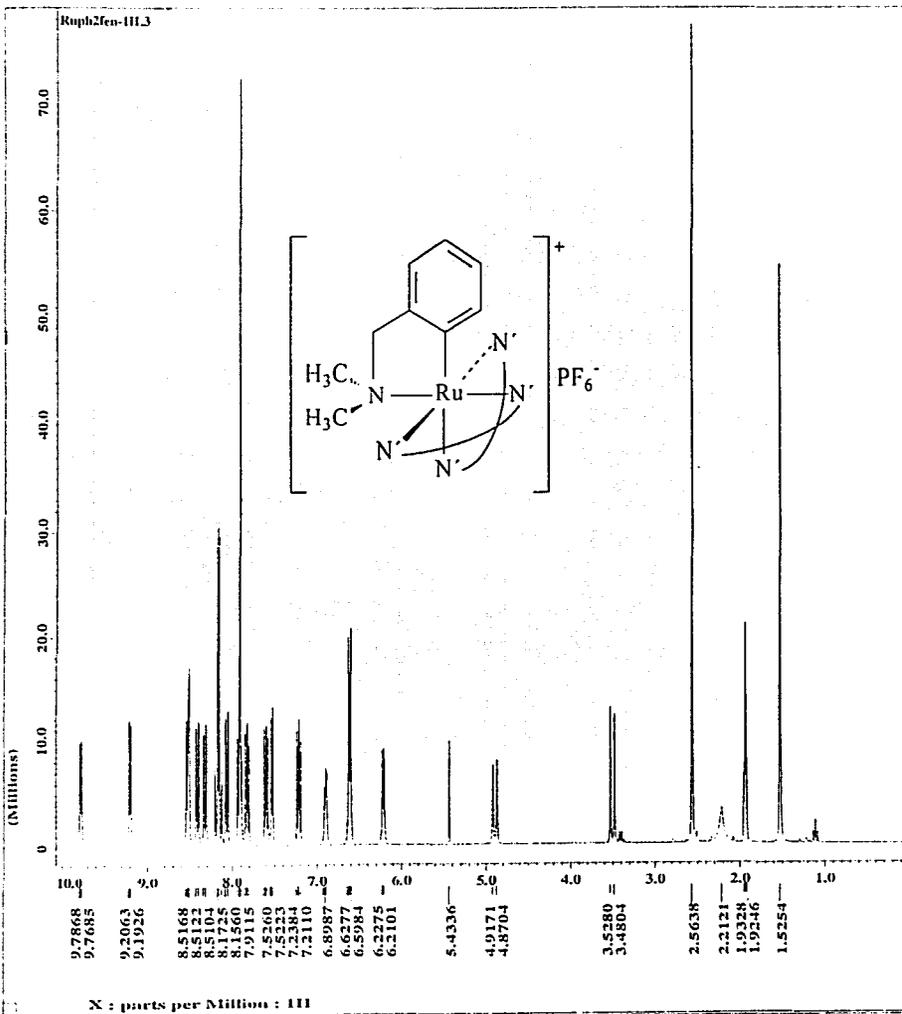
Theoretical Ion Distribution 1
 Molecular Formula : C33H28RuN5P F6
 Base Peak : 741.1039, Averaged MW : 740.6551(a), 740.6612(w)

m/z	INT.
735.1062	14.0565
735.1093	5.4765
738.1038	34.3127
739.1043	45.0502
740.1049	58.2222
741.1055	104.8939
741.1047	51.9794
744.1074	19.3189
746.1104	0.4820
747.1164	0.0389
749.1194	0.0027
749.1225	0.0002

Spectro 15. Espectrometría de Masas (FAB+) del compuesto 50.



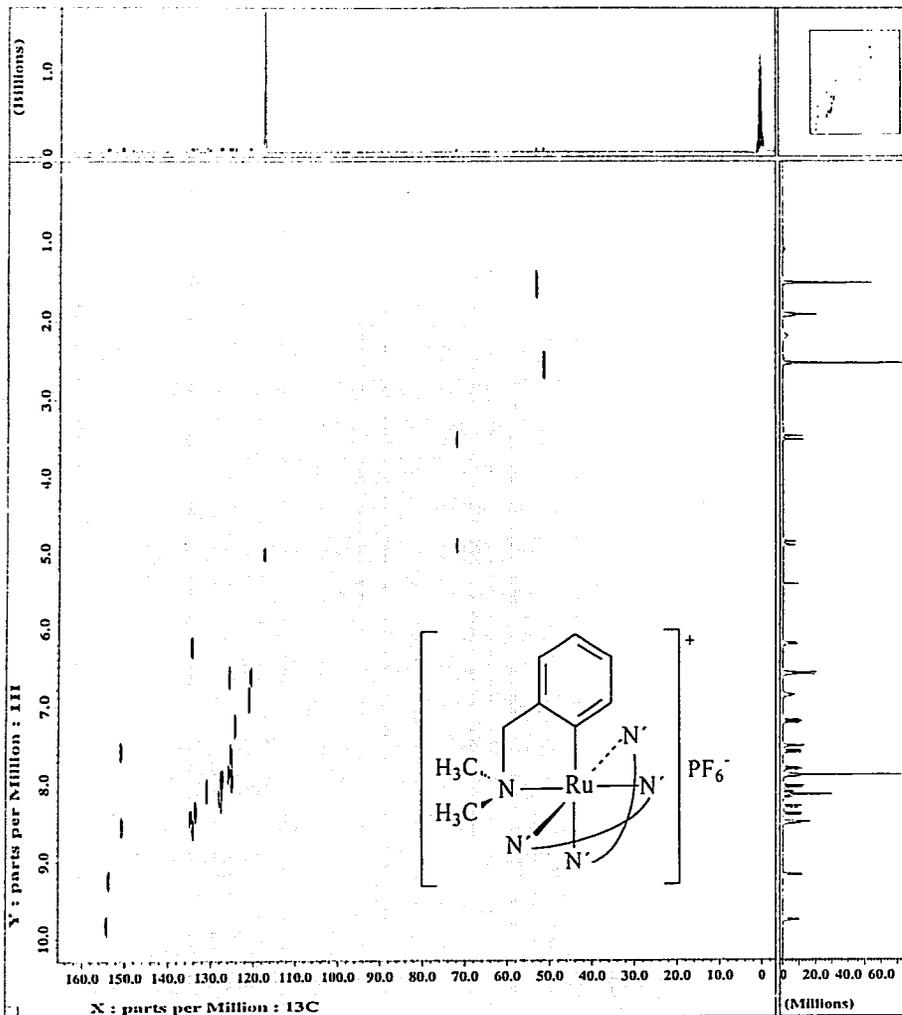
Espectro 16. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$; pastilla/KBr) del compuesto 50.



----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name - Ruph2fen-1H.3
Author -
Sample ID - Laura
Content - Single Pulse Experimen
Creation Date - 9-JAN-2003 19:53:24
Revision Date - 9-JAN-2003 20:05:04
Spec Site - Eclipse- 300
Spec Type - DELTA JNM
Data Format - 1D COMPLEX
Dimensions - X
Dim Title - 1H
Dim Size - 16384
Dim Units - [ppm]
Scans - 32
Mod_return - 1
X_points - 16384
X_prescans - 0
X_domain - 1H
X_offset - 5[ppm]
X_freq - 300.53115056[MHz]
X_sweep - 4.50856628[KHz]
X_resolution - 0.27519784[Hz]
X_acq_duration - 3.6339712[s]
Digital_filter - FALSE
Filter_factor - 1
Delay_of_start - 1[s]
Actual_start_time - 9-JAN-2003 19:50
Acq_delay - 0.2193[ms]
X90 - 10[us]
Irr90 - 10[us]
Tri90 - 10[us]
Qua90 - 10[us]
X90_hi - 10[us]
Irr90_hi - 10[us]
Tri90_hi - 10[us]
Qua90_hi - 10[us]
X90_lo - 16[us]
Irr90_lo - 10[us]
Tri90_lo - 10[us]
Qua90_lo - 10[us]
Spin_lock_90 - 0.1[ms]
Spin_lock_attn - 29[db]
Deut_grad_shim_90 - 1[us]
Deut_grad_shim_attn - 10[db]
Ade_card - 16/1MHz/20
Field_strength - 7.0586013[T]
Filter_mode - BUTTERWORTH
Filter_width - 2.25397242[KHz]
Recvr_gain - 23
Irr_code - 116
Obs_width - 1[us]
Obs_noise - WAUGH
Irr_width - 16[us]
Irr_noise - WALZT
Tri_width - 1[us]
Tri_noise - WALZT
Qua_width - 1[us]
Qua_noise - WAUGH
Solvent - ACETONITRILE-D3
Lock_strength - 742
Lock_level - 160
Lock_gain - 22
Lock_osc_offset - 25.4067[kHz]
Lock_phase - 15.4[deg]
Lock_osc_state - 2N OSC ON
Lock_state - LOCK ON
Autolock_level - 160

Espectro 17. RMN ¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)] del compuesto 50.

JEOL 



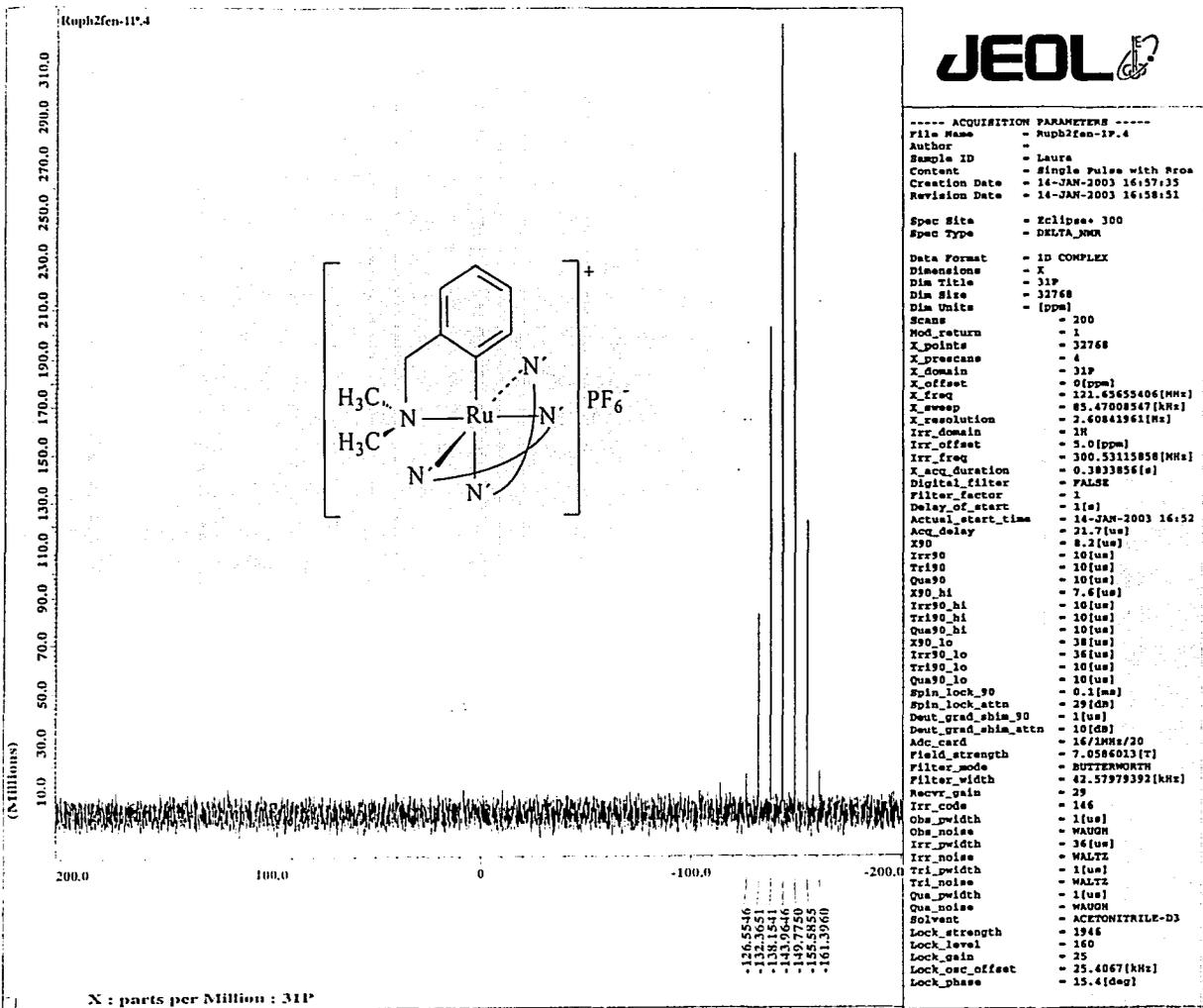
```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Rspb2fan-chaht.2
Author         =
Sample ID      = Laura
Content        = Heteronuclear Shift Co
Creation Date   = 10-JAN-2003 08:30:09
Revision Date  = 10-JAN-2003 08:30:56

Spec Site     = Kclipsae 300
Spec Type     = DELTA_WOR

Data Format    = 2D REAL REAL
Dimensions    = X Y
Dim Title     = 13C1N
Dim Size      = 1024, 256
Dim Units     = [ppm] [ppm]
#scans        = 250.0
Mod_return    = 1
X_points      = 1024
X_prescans    = 4
Y_domain      = 33C
X_offset      = 100[ppm]
X_freq        = 75.37579184 [MHz]
X_sweep       = 18.90359168 [kHz]
X_resolution  = 18.47858424 [Hz]
Y_points      = 128
Y_prescans    = 0
Y_domain      = 1N
Y_offset      = 5[ppm]
Y_freq        = 300.51115858 [MHz]
Y_sweep       = 4.50856628 [kHz]
Y_resolution  = 35.50052186 [Hz]
X_acq_duration = 34.1696 [ms]
Digital Filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 9-JAN-2003 21:17
Acq_delay      = 46.3[us]
Y90            = 12.8[us]
Y90            = 10[us]
Irr90          = 10[us]
Trir90         = 10[us]
Qua90          = 10[us]
Y90_hi         = 10[us]
Y90_lo         = 10[us]
Irr90_hi       = 10[us]
Trir90_lo      = 10[us]
Qua90_lo       = 10[us]
Y90_lo         = 43[us]
Y90_lo         = 36[us]
Irr90_lo       = 36[us]
Trir90_lo      = 10[us]
Qua90_lo       = 10[us]
Spin_lock_90   = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Deut_grad_sblm_90 = 1[us]
Deut_grad_sblm_attn = 10[db]
Adc_card       = 16 [MHz]/20
Field_strength = 7.0586013 [T]
Filter_mode    = BUTTERWORTH
Filter_width   = 9.44602928 [kHz]
Recvr_gain     = 30
Irr_code       = 146
Obs_pwidth     = 1[us]
Obs_noise      = WAUGH
Irr_pwidth     = 36[us]
Irr_noise      = WALTZ
Tri_pwidth     = 1[us]
Tri_noise      = WALTZ
Qua_pwidth     = 1[us]
  
```

Espectro 19. RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CD_3CN , δ (ppm)] del compuesto 50.



Spectro 20. RMN ^{31}P [CD_3CN , 121.6565 MHz, δ (ppm)] del compuesto 50.

[Mass Spectrum]

Date : 13-Jun-2002 13:33

Sample: RuPMS

Note : Laura

Inlet : Direct

Ion Mode : FAB+

Spectrum Type : Normal Ion (M⁺-Linear)

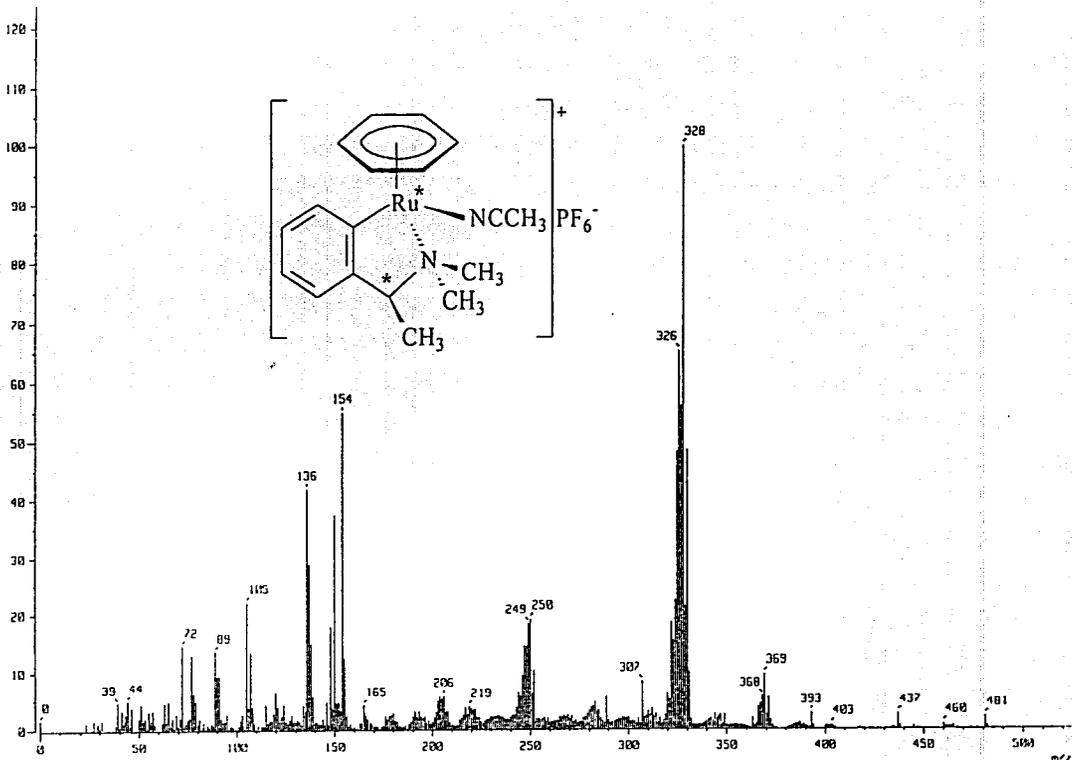
RT : 0.55 min Scan# : (1,6)

BP : m/z 328.0000 Int. : 107.23

Output m/z range : 0.0000 to 524.4054

Cut Level : 0.00 %

1393182

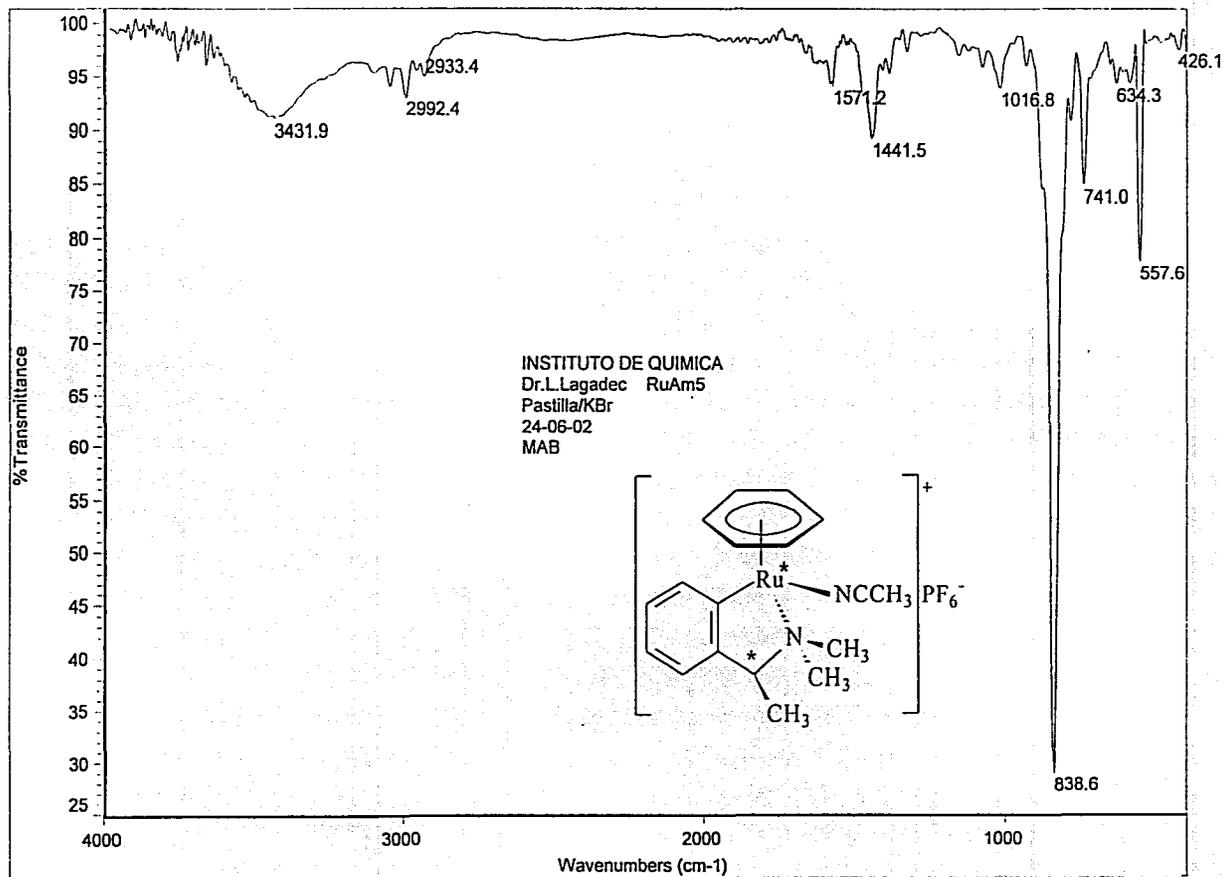


Espectro 21. Espectrometría de Masas (FAB⁺) del compuesto 59.

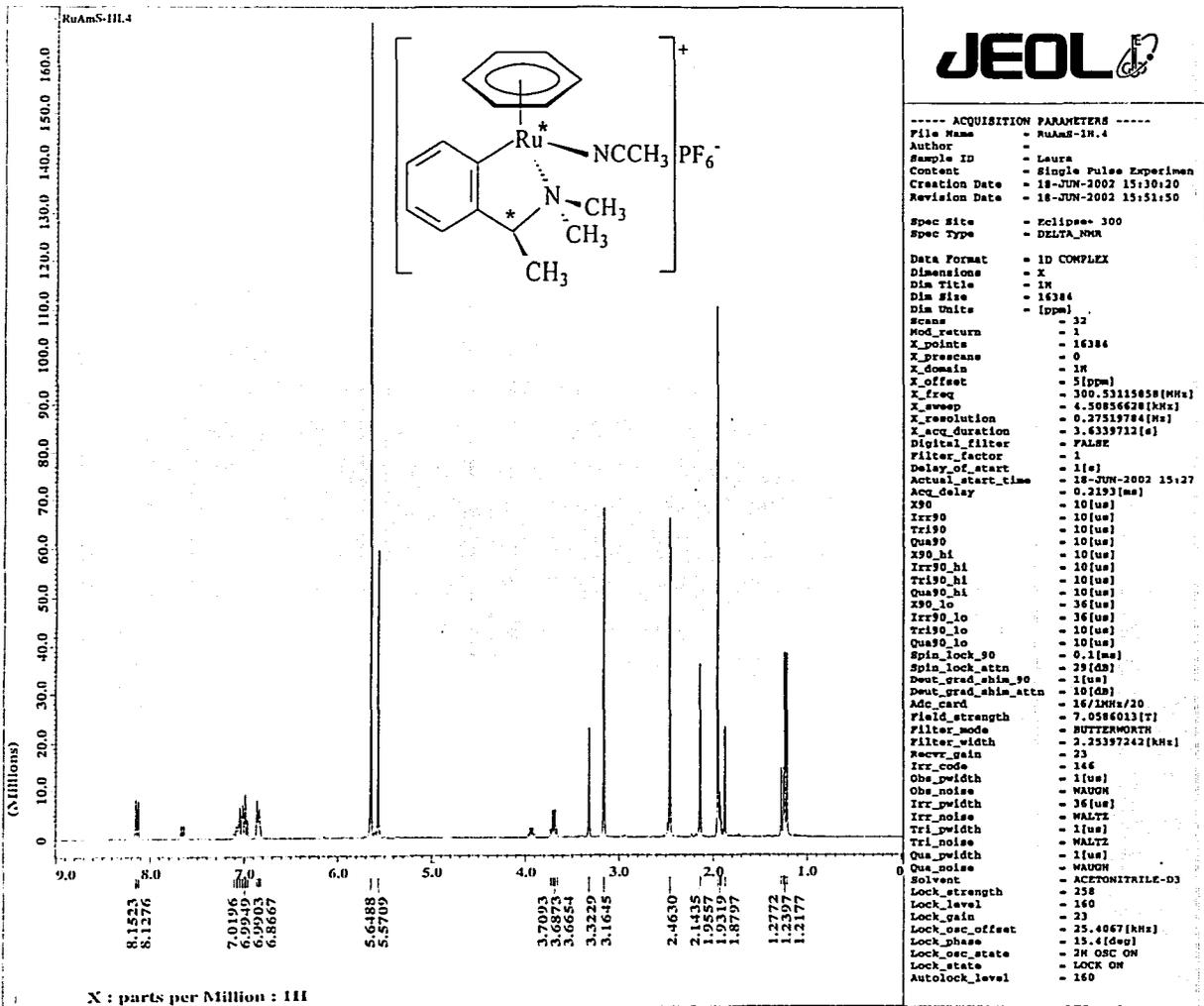


Instituto de Química, UNAM

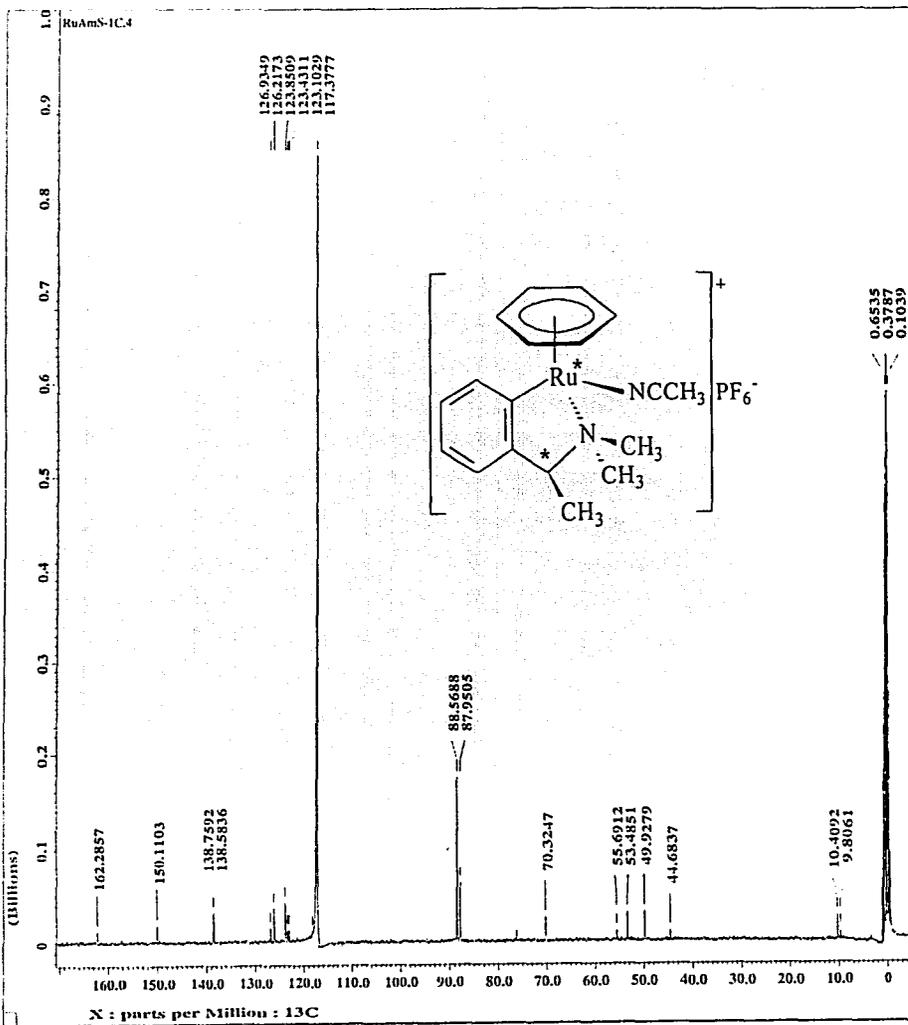
Laboratorio de Infrarrojo



Espectro 22. IR ($\nu = \text{cm}^{-1}$, pastilla/KBr) del compuesto 59.



Espectro 23. RMN ¹H [CD₃CN, 300.5311 MHz, δ (ppm)] del compuesto 59.



JEOL

```

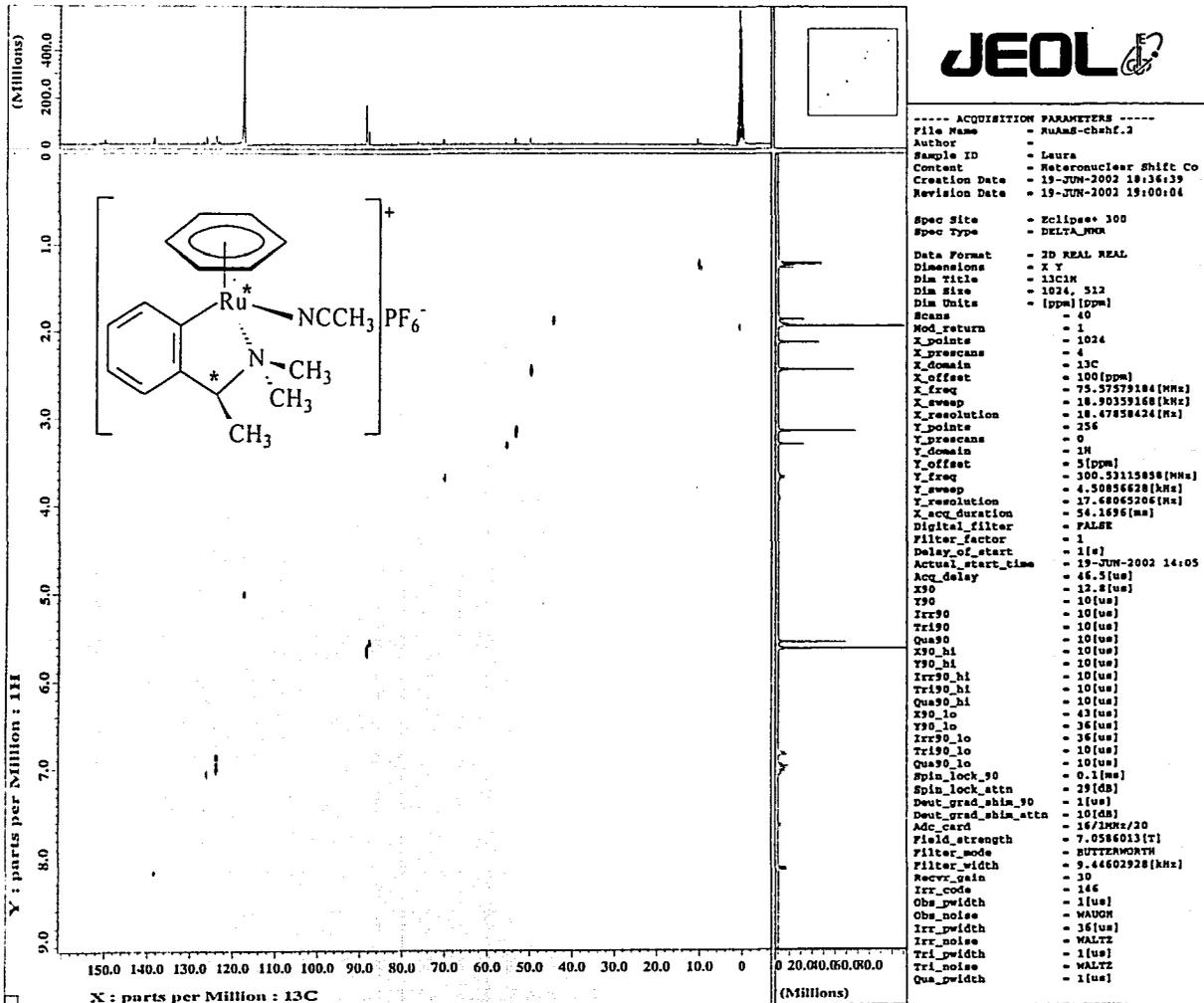
----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = RuAmS-1C.4
Author        =
Sample ID     = Laura
Content       = Single Pulse with Bron
Creation Date  = 18-JUN-2002 16:39:45
Revision Date  = 18-JUN-2002 16:44:32

Spec Site     = Eclipse- 300
Spec Type    = DELTA_90R

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions   = X
Dia Title    = 13C
Dia Size     = 32768
Dia Units    = [ppm]
Scans        = 1500
Mod_return   = 2
K_points     = 32768
K_prescans   = 4
K_domain    = 13C
K_offset     = 180 [ppm]
K_freq      = 75.57579184 [MHz]
K_sweep     = 18.50359168 [kHz]
K_resolution = 0.57690944 [Hz]
Irr_domain   = 1H
Irr_offset   = 5.0 [ppm]
Irr_freq     = 300.53115858 [MHz]
K_sqr_durati = 1.7334272 [s]
Digital_Filter = FALSE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1 [s]
Actual_start_time = 18-JUN-2002 15:31
Acq_delay    = 50.8 [us]
X90          = 12.8 [us]
Irr90        = 10 [us]
Tr190        = 10 [us]
Qus90        = 10 [us]
X90_hi       = 10 [us]
Irr90_hi     = 10 [us]
Tr190_hi     = 10 [us]
Qus90_hi     = 10 [us]
X90_lo       = 43 [us]
Irr90_lo     = 36 [us]
Tr190_lo     = 10 [us]
Qus90_lo     = 10 [us]
Spin_lock_90 = 0.1 [ms]
Spin_lock_attn = 29 [dB]
Deut_grad_shim_90 = 1 [us]
Deut_grad_shim_attn = 10 [dB]
Adc_card     = 16/1MHz/20
Field_strength = 7.0586013 [T]
Filter_mode  = BUTTERWORTH
Filter_width = 9.44602928 [kHz]
Recvr_gain   = 30
Irr_code     = 146
Obs_pwidth   = 1 [us]
Irr_pwidth   = 36 [us]
Irr_noise    = WALTZ
Tr1_pwidth   = 1 [us]
Tr1_noise    = WALTZ
Qus_pwidth   = 1 [us]
Qus_noise    = WAUGH
Solvent      = ACETONITRILE-D3
Lock_strength = 265
Lock_level   = 160
Lock_gain    = 23
Lock_osc_offset = 25.4067 [kHz]
Lock_phase   = 15.4 [deg]

```

Spectro 24. RMN ¹³C [CD₃CN, 75.5757 MHz, δ (ppm)] del compuesto 59.



Spectro 25. RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CD₃CN, δ (ppm)] del compuesto 59.