



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**“SINTESIS Y RECTIVIDAD DE COMPUESTOS DE
RUTENIO CON EL LIGANTE OXOPENTADIENILO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL**

PRESENTA:

Anabel Moreno Gurrola

*Asesores: Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano
Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval*



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES PAZ SANDOVAL Y CON EL APOYO DE UNA BECA DE LICENCIATURA DEL CONACYT A TRAVÉS DEL PROYECTO 38507-E. PARTE DE ESTE TRABAJO SE PRESENTÓ EN EL VI TALLER DE JÓVENES EN LA INVESTIGACIÓN EN NOVIEMBRE DEL 2004.

Agradecimientos

A:

La Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval por su apoyo, por su paciencia y por la oportunidad de participar en el desarrollo de este proyecto.

La Dra. Ma. Elena de la Luz Navarro Clemente por sus sugerencias y por proporcionar información complementaria para la realización de este trabajo.

Los compañeros de laboratorio:

Armando Ramírez Monroy gracias por tu valiosa ayuda en la difracción de rayos X y por compartir tus conocimientos que fueron de gran ayuda.

Brenda Astrid Paz Michel por enriquecer este trabajo con tus acertados comentarios.

Marisol Cervantes Vázquez y Patricia Juárez Saavedra por su apoyo en la espectroscopía de infrarrojo.

Patricia Melo, Isaac Alemán Figueroa, Luis Felipe Cházaro Ruíz, Amira Reyna Madrigal, Ma. Esther Sánchez Castro, Tere Isabel Villar Masseto.

Dedicatorias

*Sabiduría ante todo,
¡adquiere sabiduría!
Sobre lo que posees,
¡adquiere inteligencia!*
Proverbios 4:7

A:

Mis padres:

*José Antonio Moreno Paz y Blanca Estela Gurrola Sánchez por el valor de
enfrentar la vida con sus hijos y su lucha para guiarnos por el mejor camino.*

Mis hermanos:

Marco Antonio Moreno Gurrola, por el ejemplo de nobleza que llevas en tu corazón.

Hugo Moreno Gurrola, por la razón de ser mi hermano.

El amor de mi vida:

*José Felipe Cabrera Martínez, cuyo ejemplo de vida ha hecho de mi una mejor persona
y cuyo ánimo, apoyo y amor la han enriquecido.*

ÍNDICE

OBJETIVOS	i
RESUMEN	ii
GLOSARIO	iii
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1. Generalidades	3
1.1 Química organometálica.....	3
a) La regla de los 18 e ⁻	5
b) Modelo de enlace y retroenlace de los compuestos organometálicos con metales de transición y ligantes π	6
1.2 Importancia y aplicación de la química organometálica.....	8
Capítulo 2. Antecedentes	10
2.1 Compuestos de rutenio con el ligante ciclopentadienilo (Cp)	12
2.2 Compuestos de rutenio con el ligante pentametilciclopentadienilo (Cp*).....	16
2.3 Compuestos de rutenio con el ligante [Tris(pirazolil)borato] (Tp)	18
2.4 Compuestos de rutenio con el ligante pentadienilo.....	20
2.5 Compuestos de rutenio con el ligante 2,4-dimetil-oxopentadienilo.....	26

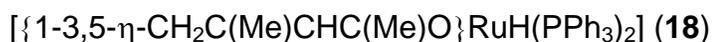
Capítulo 3. Parte experimental	
3.1 Manejo de los compuestos organometálicos.....	28
3.1.1 Secado del material, de los disolventes y reactivos.....	28
3.1.2 Preparación de las muestra para la RMN.....	30
3.2 Reactivos.....	31
3.3 Equipos empleados en la caracterización de los compuestos sintetizados.....	31
3.4 Síntesis del compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	32
3.5 Síntesis del compuesto $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$	32
3.6 Síntesis del oxopentadienuro de litio.....	33
3.7 Síntesis de la mezcla de compuestos	
$[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (17) y	
$[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]$ (18).....	33
3.8 Síntesis del compuesto 18	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	
4.1 Síntesis del compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	35
4.2 Síntesis del compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$	36
4.3 Síntesis del oxopentadienuro de litio.....	37
4.4 Síntesis de los compuestos 17 y 18	39
4.5 Síntesis del compuesto 18 a partir del oxopentadienuro de litio y el	
$\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$	42
4.6 Caracterización espectroscópica de los compuestos 17 y 18	43

4.6.1 RMN de ^1H del compuesto 17	43
4.6.2 Estudio de temperatura variable de RMN de ^1H en la zona de los hidrógenos aromáticos del compuesto 17	45
4.6.3 RMN de ^1H del compuesto 18	46
4.6.4 RMN de ^{13}C del compuesto 17	49
4.6.5 RMN de ^{13}C del compuesto 18	52
4.6.6 RMN de ^{31}P de los compuestos 17 y 18	58
4.6.7 RMN de ^{31}P del compuesto $[\{\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (20)	60
4.6.8 Espectrometría de masas de los compuestos 17 y 18	63
4.6.9 Espectroscopia en el infrarrojo del compuesto 17 y su precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	65
4.6.10 Espectroscopia en el infrarrojo del compuesto 18 y su precursor $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$	67
4.7 Análisis elemental de los compuestos 17 y 18	71
4.8 Estructuras cristalinas de los compuestos 17 , 18 y 20	72
4.8.1 Difracción de rayos X	72
4.8.2 Datos de los cristales y refinamiento de los compuestos 17 , 18 y 20	72
4.8.3 Estudio y análisis comparativo de las estructuras cristalinas 17 , 18 y 20	76
4.9 Estudio de la reactividad del compuesto 18 frente a la difenilfosfina	84

4.10 Estudio de la reactividad del compuesto 18 frente a la trimetilfosfina.....	88
4.11 Estudio comparativo de los ligantes Cp, Cp*, Tp y oxopentadienilo y su reactividad frente a fosfinas.....	90
CONCLUSIONES	94
BIBLIOGRAFÍA	97
ANEXO 1	101
ANEXO 2	104

OBJETIVOS GENERALES

- Sintetizar los compuestos



a partir del anión oxopentadienuro de litio y los precursores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_2$.

- Aislar y complementar la caracterización espectroscópica de los nuevos compuestos **17** y **18** para establecer su arreglo estructural.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer un método sintético óptimo en la obtención de los compuestos **17** y **18**.
- Estudiar el modo de enlace del ligante oxopentadienilo en los compuestos de rutenio **17** y **18**, en solución a través de la RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P y en el estado sólido por medio de la espectroscopia en el infrarrojo, espectrometría de masas, análisis elemental y la difracción de rayos X.
- Estudiar la reactividad de **18** frente a la trimetilfosfina y difenilfosfina, y establecer su estudio comparativo con los ligantes Ciclopentadienilo (Cp), pentametilciclopentadienilo (Cp*), tris(pirazolil)borato (Tp) y pentadienilo.

RESUMEN

El objetivo de esta tesis consistió en sintetizar, aislar y complementar la caracterización de compuestos de rutenio, tipo “medio-sandwich” o “banquillo de piano”, con el ligante oxopentadienilo y los ligantes cloro, hidruro y trifenilfosfina.

Estos compuestos se sintetizaron a partir de los precursores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ y del oxopentadienuro de litio $[\text{CH}_2\text{CMeCHCMeO}]\text{Li}^+$, obteniendo los compuestos $[\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**17**) y $[\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) respectivamente. Estos compuestos se lograron caracterizar por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos x. Los compuestos **17** y **18** presentan estructuras químicas interesantes, debido a la forma de coordinación $\eta^{3:1}$ del ligante oxopentadienilo al rutenio en solución.

La cristalización en pentano de la mezcla de los compuestos de **17** y **18** permitió aislar una nueva especie ortometalada $[\{\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**20**) producto de la activación del enlace C-H de uno de los anillos aromáticos de una trifenilfosfina. El compuesto **20** se caracterizó por RMN de ^{31}P y por difracción de rayos x.

También se realizaron pruebas de reactividad del compuesto **18** frente a la PMe_3 y PPh_2 , observando por medio de la RMN de ^1H y ^{31}P que la reacción en presencia de la PMe_3 no es selectiva, generando varias especies con ligantes hidruro, mientras que en presencia de la PPh_2 se genera la especie monosustituida $[\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**29**), misma que no fue posible aislar pura.

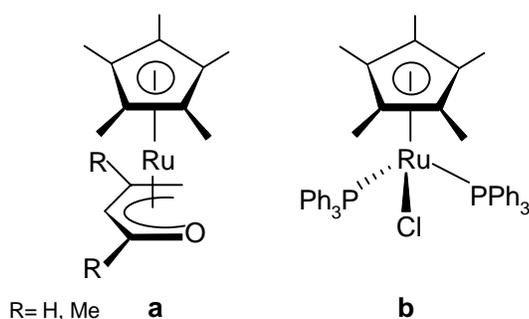
Se estableció un estudio comparativo de los ligantes Cp^* , Cp , Tp , pentadienilo y el correspondiente oxopentadienilo.

GLOSARIO

- δ , desplazamiento químico
Cp, ciclopentadienilo
Cp*, pentametilciclopentadienilo
Tp, [Tris(pirazolil)borato]
PPh₃, trifenilfosfina
PMe₃, trimetilfosfina
PMe₂Ph, dimetilfenilfosfina
PEt₃, trietilfosfina
PEt₂Ph, dietilfenilfosfina
t-Bu, *t*-butilo
Ph, fenilo
RMN, Resonancia Magnética Nuclear
 η , hapticidad
LDA, diisopropil-amiduro de litio
J, constante de acoplamiento
HETCOR, correlación heteronuclear
Me, metilo
d, doblete
s, singulete
m, multiplete
ta, triplete ancho
OPPh₃, óxido de trifenilfosfina
LRESI, low resolution electron spray ionization
Li(HBEt₃), trietilborohidruro de litio

INTRODUCCIÓN

Uno de los ligantes más importantes dentro de la química organometálica es el ligante pentametilciclopentadienilo (Cp^*), el cual forma enlaces muy estables con la mayoría de los metales de transición. Como ejemplos clásicos se encuentran los metallocenos, cuya estructura general es del tipo $\text{M}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2$. Entre los metallocenos “medio-abiertos” está el compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]$ (esquema 1a) y como ejemplo de compuestos de tipo “medio-sandwich” se tiene el compuesto $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (esquema 1b), los cuales se han estudiado en detalle en el laboratorio.



Esquema I. Compuestos con el ligante Cp^* .

El ligante oxopentadienilo es una especie acíclica, cuyos estudios de reactividad han mostrado una química interesante al tener una gran versatilidad en sus modos de enlace debido a la posibilidad de interconversión $\eta^5 \rightleftharpoons \eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$, lo cual contrasta con la preferencia del enlace η^5 del ligante cíclico Cp^* .

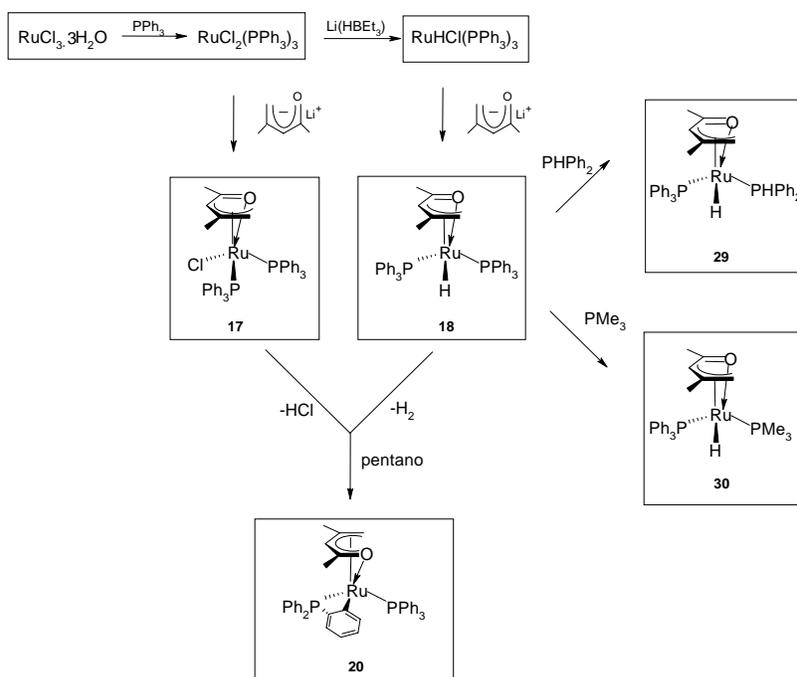
A diferencia del ligante oxopentadienilo, el ligante Cp^* permanece por lo general sin modificación en las reacciones, actuando fundamentalmente como agente estabilizador. Así, es bien conocida la estabilidad que el ligante Cp^* ofrece al unirse a los metales de transición al sintetizar compuestos mixtos del tipo Cp^*ML_n que contienen fosfinas y halógenos como ligantes, como el compuesto $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ descrito en el esquema 1b, siendo una de las características más importantes de este compuesto el gran impedimento estérico generado por las moléculas de trifenilfosfina y la alta densidad en el centro metálico, dando como

resultado la fácil disociación de una de las fosfinas, obteniendo especies mixtas del tipo $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)$.

Observando las propiedades de los compuestos $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]$ y $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ surgió el interés por sintetizar especies híbridas de rutenio, combinando el ligante oxopentadienilo con los ligantes trifenilfosfina y cloro, para generar especies del tipo “medio-sandwich” o “banquillo de piano” y caracterizarlas completamente a través de diversas técnicas físicas, tanto en solución, como en el estado sólido.

Una vez aislados y completamente caracterizados los compuestos **17** y **18** se estableció un estudio preliminar de reactividad, en donde se aisló el compuesto **20** producto de la ortometalación; y finalmente el compuesto **18** dio evidencia de la sustitución de una trifenilfosfina por fosfinas más básicas como la difenilfosfina y la trimetilfosfina.

Las reacciones involucradas en esta tesis se describen en el esquema II:



Esquema II. Reacciones involucradas en esta tesis.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

La química organometálica es una de las áreas más interesantes de la química contemporánea, al incluir dentro de su ámbito de estudio a todos los compuestos en los que un metal se une a una especie orgánica, a través de al menos un átomo de carbono, denominada ligante.

Esta área es extraordinariamente amplia e interdisciplinaria ya que en este campo trabajan tanto químicos inorgánicos, interesados en los cambios producidos por la presencia de un centro metálico; como químicos orgánicos, entusiasmados por las variadas transformaciones de los ligantes, así como muchas otras disciplinas como la física, la biología, ingeniería, entre otras.

En las raíces del árbol genealógico de la química organometálica destacan en particular tres científicos que sintetizaron compuestos con enlaces σ como el dietilzinc preparado por Frankland y cuya capacidad de alquilación lo hizo muy interesante. Su reemplazo vino con los compuestos de Grignard RMgX , mismos que requerían de un manejo más sencillo, y como ejemplo del primer compuesto con enlaces π , se tiene la sal de platino $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^+$ sintetizada por Zeise.

1.1 Química organometálica

La química organometálica estudia los enlaces metal-carbono entre una molécula orgánica y un metal, en donde la polaridad del enlace es del tipo $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$, a diferencia de un compuesto orgánico, donde la polaridad es del tipo $\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$, en donde X es un átomo más electronegativo que el carbono, debido a lo anterior el comportamiento

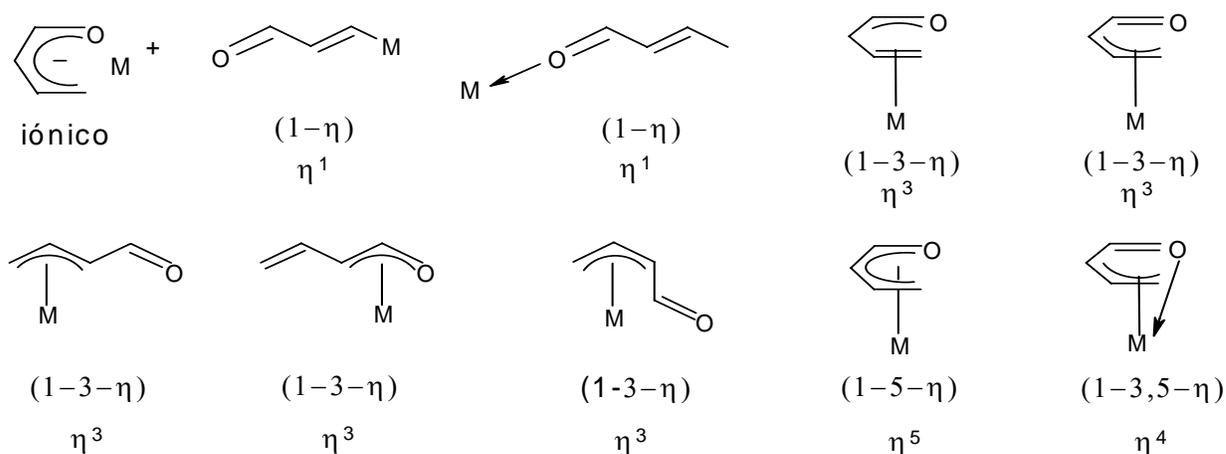
químico de la molécula orgánica coordinada y no coordinada al metal será completamente distinto.

Los compuestos organometálicos se clasifican de acuerdo al enlace entre el metal y el ligante como:⁽¹⁾

- a) Iónicos
- b) Covalentes
- c) Deficientes en electrones o multicentrados

En los compuestos con metales de transición predomina el enlace covalente. La diversidad estructural de los compuestos organometálicos se ve enriquecida por las capacidades de enlace tan variadas y depende de acuerdo al tipo de ligante y al número de átomos del ligante que están unidos directamente al metal. La hapticidad (del griego "haptain" que significa fijar) de un ligante se representa con la letra eta, η^n ó $(n-\eta)$, en donde n es el número de átomos del ligante que se enlazan directamente al metal.

Un ejemplo es el ligante oxopentadienilo que puede mostrar gran versatilidad en su enlace al átomo metálico, como se describe en el esquema 1.1.

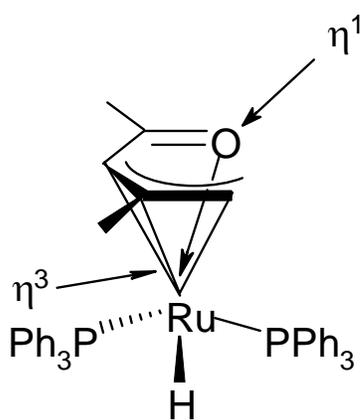


Esquema 1.1. Versatilidad de enlace del ligante oxopentadienilo.

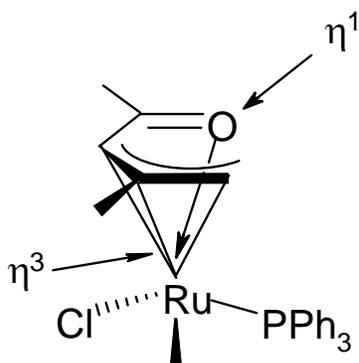
a) La regla de los 18 e⁻

Debido a que los metales de transición cuentan con 9 orbitales (1s, 3p y 5d) podrán adoptar una configuración análoga a la de un gas noble cuando cuenten con 18 e⁻ en su capa de valencia, dando lugar a compuestos estables.

Con el fin de ejemplificar la regla de los 18e⁻ se presentan las siguientes estructuras como ejemplo:



Ligante:	Contribuye con
$[\eta^{3:1}\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]$	3 e ⁻ del alilo 2 e ⁻ del oxígeno
PPh_3 2 fosfinas x 2e ⁻ =	4 e ⁻
H	1 e ⁻
Metal:	
Ru	<u>8 e⁻</u>
	18 e ⁻

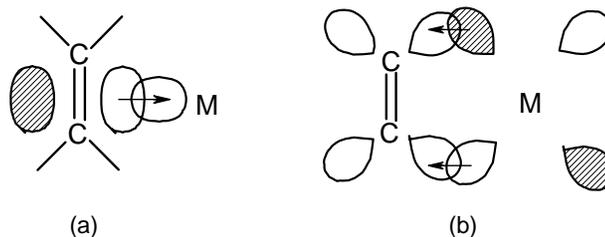


Ligante:	Contribuye con
$[\eta^{3:1}\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}]$	3 e ⁻ del alilo 2 e ⁻ del oxígeno
PPh_3 2 fosfinas x 2e ⁻ =	4 e ⁻
Cl	1 e ⁻
Metal:	
Ru	<u>8 e⁻</u>
	18 e ⁻

b) Modelo de enlace y retroenlace de los compuestos organometálicos con metales de transición y ligantes π ⁽²⁾

El enlace de los compuestos organometálicos es relativamente fácil de racionalizar en forma análoga a cualquier otro enlace sigma, asumiendo que la capacidad de los metales de transición de formar enlaces σ M-C surge de la interacción covalente entre el sistema electrónico π del hidrocarburo insaturado y los orbitales del metal.⁽²⁾

Un ejemplo típico para explicar lo que sucede es el modelo de la interacción entre un metal de transición y una olefina, enlace conocido como Dewar-Chatt-Duncanson (DCD). Siguiendo este modelo, el ligante dona densidad electrónica de su sistema π a un orbital metálico de simetría σ orientado al centro del enlace insaturado (a). Simultáneamente, el metal cede densidad electrónica al sistema de antienlace π^* de simetría adecuada (b), como se ilustra en el esquema 1.2.



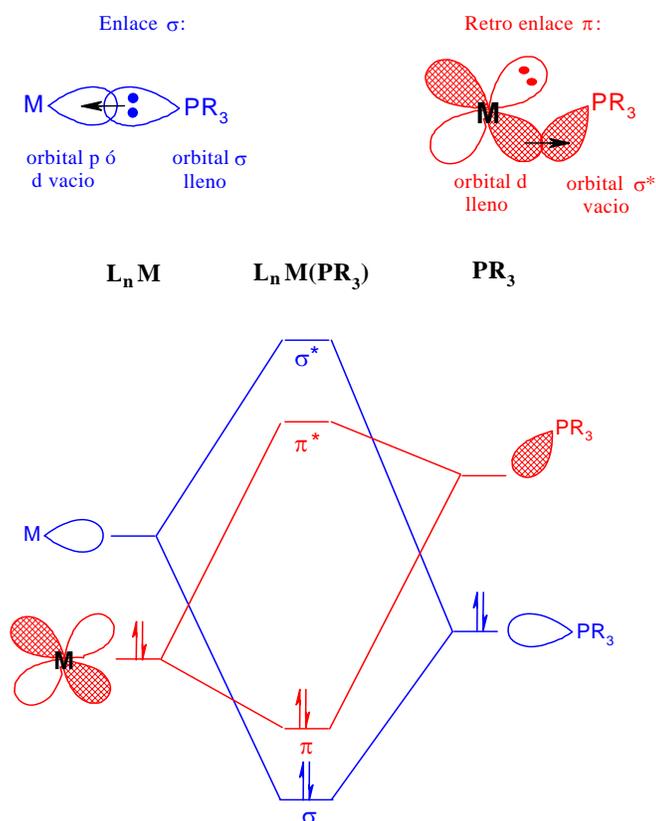
Esquema 1.2. Formación del enlace metal-olefina.

Algo similar sucede con los compuestos que tienen en su estructura a los ligantes fosfina, los cuales tienen dos componentes importantes; el primero, es la donación del par de electrones del fósforo a un orbital vacío del metal dando la interacción σ y el segundo es la retrodonación por parte del orbital d lleno del metal a un orbital vacante de la fosfina formando la interacción π , la cual involucra al orbital σ^* del fósforo.

La contribución de los orbitales d del fósforo al enlace de retrodonación es relevante cuando se incrementa la capacidad π aceptora del ligante, (el mezclado de los orbitales $3d$ y de los P-R σ^* dan orbitales híbridos mejor situados en energía y en

posibilidad de traslape para aceptar los electrones provenientes del metal). La contribución de los orbitales 3d y 3p del fósforo al orbital aceptor π del ligante varían con el sustituyente R. El balance entre las interacciones σ y π depende de la electronegatividad de los sustituyentes enlazados al átomo de fósforo. Por ejemplo, se ha encontrado que el PCl_3 es menor aceptor π y algunas veces mejor donador σ que el PF_3 . Este efecto está relacionado con la electronegatividad de los sustituyentes; así, el flúor incrementa el carácter 3p en el orbital aceptor π bajándolo en energía y mejorando la direccionalidad hacia el metal y como consecuencia incrementando la retrodonación.

En resumen, la investigación teórica y experimental sobre la naturaleza del enlace metal fósforo (III) ha generado el modelo sinérgico que involucra la donación $\sigma(\text{R}_3\text{P}\rightarrow\text{M})$ y la retrodonación $\pi(\text{M}\rightarrow\text{PR}_3)$, el cual se describe adecuadamente en el enlace M-P, representado en el esquema 1.3.



Esquema 1.3. Formación del enlace metal-fosfina.

1.2 Importancia y aplicación de la química organometálica⁽³⁾

En 1950 la química organometálica restringía su participación en el área de la química orgánica, pero ahora forma parte activa como intermediaria en una gran cantidad de síntesis de productos orgánicos y además sus aplicaciones en catálisis son numerosas, como el proceso Wacker (oxidación del etileno para obtener acetaldehído, 1956) la polimerización, metátesis, hidrogenación e hidroformilación de olefinas, etc.; el descubrimiento de Ziegler-Natta para polimerizar el etileno y otras olefinas fue de gran impacto industrial, dando lugar a nuevos productos como el polietileno lineal mediante el uso de catalizadores de $R_3Al/TiCl_4$. Es interesante mencionar como los estudios de Ziegler en la investigación básica, le llevaron a desarrollar una investigación aplicada de gran magnitud, como fue la del desarrollo de los plásticos. Actualmente el desarrollo de polímeros sintéticos para fibras, plásticos, elastómeros, películas y adhesivos requiere de gran variedad de compuestos organometálicos como intermediarios en procesos catalíticos.

Otro ejemplo de la efectividad de los catalizadores es el complejo de rodio conocido como catalizador de Wilkinson $[RhCl(PPh_3)_3]$ ampliamente utilizado en la hidrogenación de olefinas. Este catalizador junto con el catalizador de Schrock-Osborn $[RhL_2(PR_3)_2]^+$, muestran la capacidad de las fosfinas para estabilizar las especies catalíticamente activas. Otro descubrimiento fue la reacción de butadieno con etileno, catalizada con $RhCl_3$, para dar el *trans*-1,4-hexadieno. Actualmente, compuestos análogos al complejo de rodio como: $RuHCl(PPh_3)_3$ y $RuCl_2(PPh_3)_3$, son las materias primas más empleadas en el desarrollo de la química organometálica, ya que permiten cambiar y controlar la reactividad y la síntesis de compuestos organometálicos o para promover la actividad y selectividad de catalizadores.

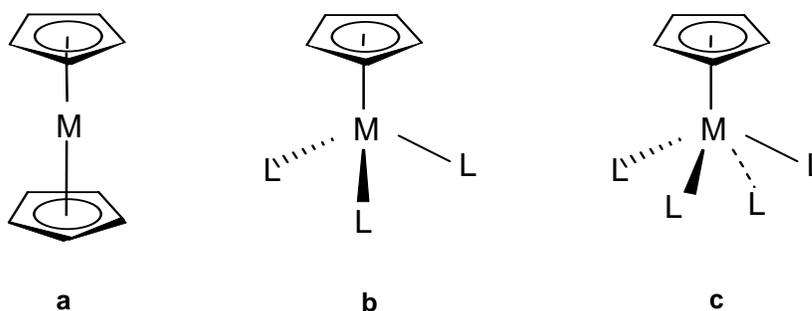
La química organometálica también tiene aplicaciones dentro de la medicina, la química de nuevos materiales, la química sintética fina, etc., por lo que es de esperarse que su futuro sea muy prometedor.

En particular, los compuestos de rutenio han tenido un papel interesante en los procesos catalíticos, como es el caso del $\text{RuXCl}(\text{PPh}_3)$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$), $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{TpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$, entre otros.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

En la química organometálica son bien conocidos los compuestos denominados “sandwich”, que consisten en dos ligantes planos, equidistantes a un centro metálico que se encuentra en medio de ellos, esquema 2.1(a).⁽⁴⁾ Una química aun más amplia es aquella que involucra los compuestos denominados “medio-sandwich”, que como su nombre lo indica, están constituidos por una molécula plana enlazada a un metal y este último tiene también varios ligantes L coordinados, para dar estructuras como las descritas en el esquema 2.1 (b) y (c).

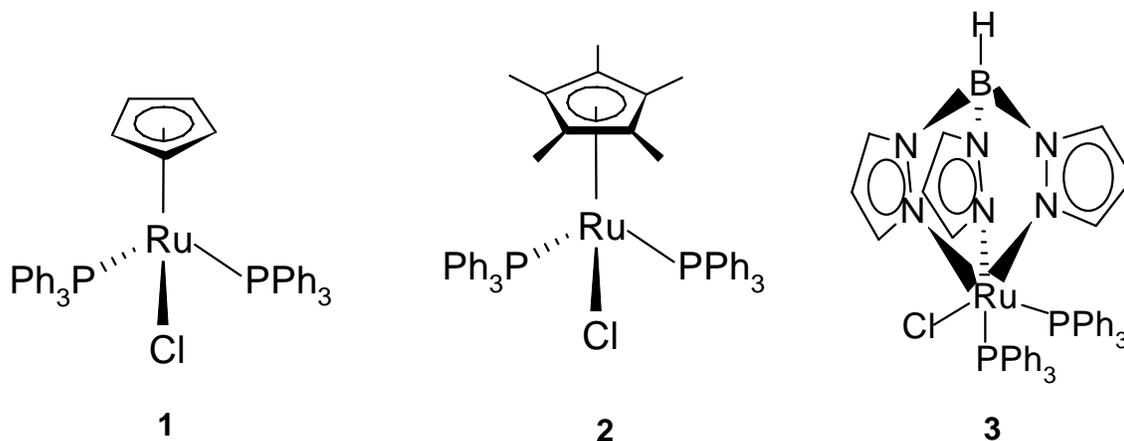


Esquema 2.1. Compuestos “sandwich” y “medio sandwich”.

Los compuestos del tipo 2.1(b) con tres sustituyentes L también se conocen como compuestos “medio-sandwich” del tipo “banquillo de piano”, por la distribución de los ligantes L semejante a las patas del asiento de un piano. Son compuestos muy conocidos aquellos que contienen como ligantes a fosfinas, carbonilos, halógenos, entre otros. En particular, uno de los primeros compuestos del tipo “medio-sandwich” es el sintetizado por Wilkinson con un ligante ciclopentadienilo, dos trifenilfosfinas y un cloro enlazados a un átomo de rutenio.⁽⁵⁾

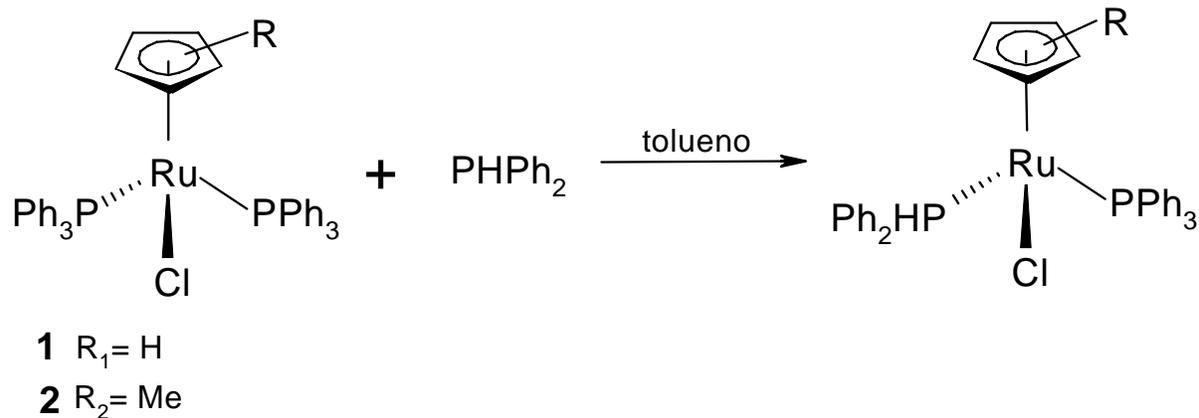
El compuesto $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**1**) ha sido estudiado en detalle^(5, 6) y tiempo más tarde se sintetizaron los análogos $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**)⁽⁷⁾ y el $\text{TpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$

(Tp = tris(pirazolil)borato) (**3**).⁽⁸⁾ El Cp^{*}RuCl(PPh₃)₂ presenta una mayor estabilidad termodinámica y cinética que su análogo CpRuCl(PPh₃)₂,^(5, 6b) (esquema 2.2).

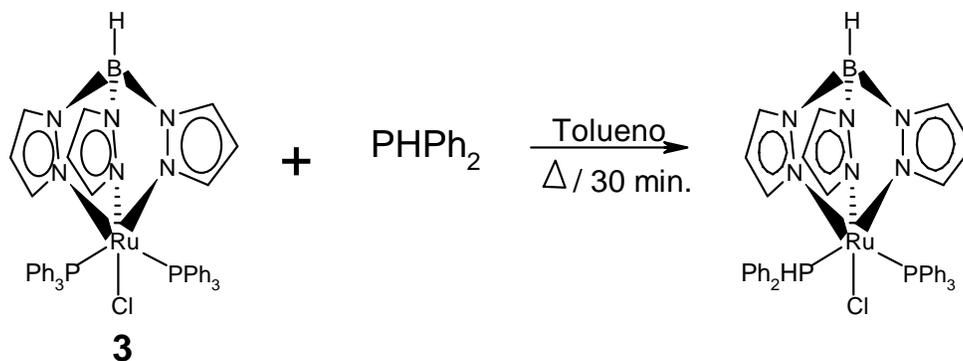


Esquema 2.2. (η^5 -ciclopentadienil)(cloro)bis(trifenilfosfina)rutenio **1**.
 (η^5 -pentametilciclopentadienil)(cloro)bis(trifenilfosfina)rutenio **2**.
 [K³-tris(pirazolil)borato]clorobis(trifenilfosfina)rutenio **3**.

Se han descrito en la literatura estudios de reactividad para estos compuestos. En particular y a manera de ejemplo, aquí se describe la reactividad de Cp'RuCl(PPh₃)₂ (Cp' = Cp ó Cp^{*})^(6b), esquema 2.3, y TpRuCl(PPh₃)₂⁽⁹⁾, esquema 2.4, frente a la difenilfosfina.



Esquema 2.3. Reactividad del Cp'RuCl(PPh₃)₂ frente a la difenilfosfina.



Esquema 2.4. Reactividad del compuesto **3** frente a la difenilfosfina.

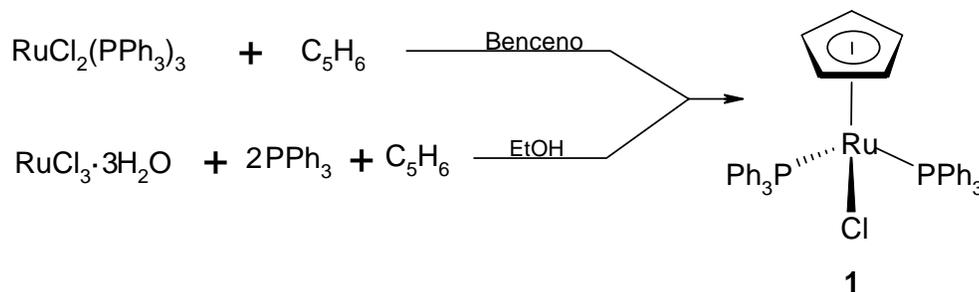
2.1 Compuestos de rutenio con el ligante ciclopentadienilo (Cp)

Los ligantes ciclopentadienilo (Cp) y pentametilciclopentadienilo (Cp*) son muy usados en química organometálica debido a sus propiedades estabilizantes y a su escasa reactividad una vez unidos al metal de transición.

El compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1**) se puede sintetizar de dos maneras:⁽⁵⁾

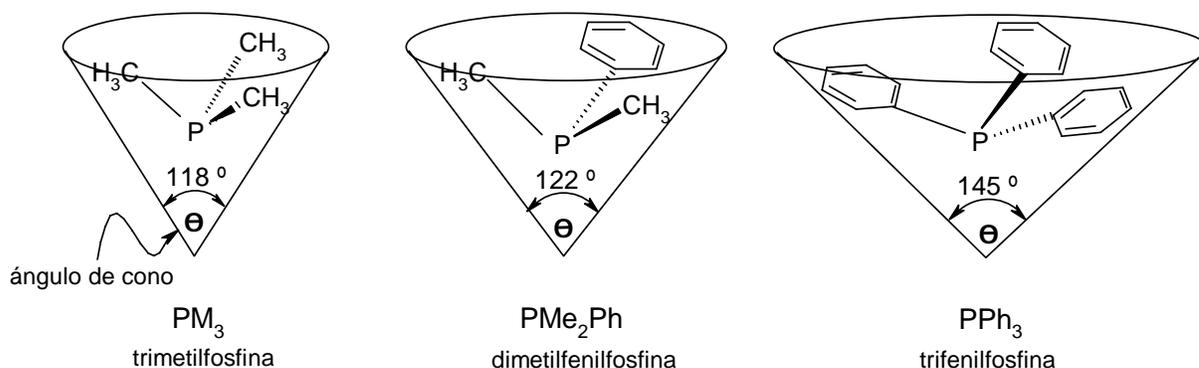
1) A partir del ciclopentadieno y el dicloro-*tris*(trifenilfosfina)rutenio, por un periodo de dos días en benceno, obteniéndose **1** con un rendimiento del 60%.

2) A partir del ciclopentadieno, tricloruro de rutenio trihidratado y trifenilfosfina, en reflujo de etanol, agitando durante 1 hora, para dar **1** como cristales rojo-naranja, con un punto de fusión de 140-143 °C y en un rendimiento del 70%.



Esquema 2.5. Síntesis del compuesto **1**.

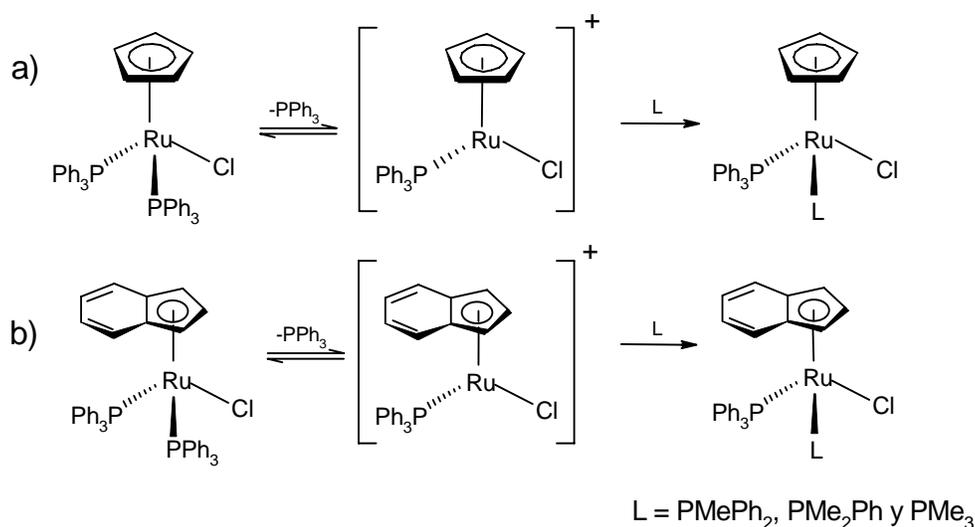
Los estudios de reactividad del compuesto **1** son extensos y se pueden distinguir dos tipos: por un lado los que involucran al cloro como centro reactivo, y por otro los que involucran a las fosfinas. La reactividad de estos ligantes depende del medio de reacción: en disolventes polares, se favorecen a los del primer tipo y en disolventes no polares a los del segundo. Se tienen así compuestos catiónicos del tipo $[\text{CpRuL}_1\text{L}_2\text{L}_3]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) o neutros del tipo $[\text{CpRuClL}_1\text{L}_2]$ donde $\text{L}_1, \text{L}_2 =$ fosfitos y fosfinas con ángulo de cono menor a la PPh_3 (145°), como por ejemplo, la PMe_3 (118°) y la PMe_2Ph (122°), (esquema 2.6).⁽¹⁰⁾



Esquema 2.6. Ángulos de cono.

En el compuesto neutro **1** el impedimento estérico generado entre las moléculas de trifenilfosfina (PPh_3) y la alta densidad electrónica existente en el centro metálico del rutenio, permite la fácil sustitución de una de ellas para generar la especie de $16e^-$ $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)]^+$. La evidencia de esta labilidad se encontró por medio de la espectrometría de masas, encontrándose el ión $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)]^+$ en abundancia. La especie reactiva de $16e^-$ puede formar diferentes compuestos con fosfinas mixtas para dar los compuestos quirales $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)(\text{L})$ $\text{L} = (\text{PMePh}_2), (\text{PMe}_2\text{Ph})$ y (PMe_3) , (esquema 2.7(a)).⁽⁵⁾

Los estudios cinéticos han demostrado que la sustitución de la primera trifenilfosfina del compuesto **1** al igual que el análogo $[(\eta^5\text{-Ind})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (Ind = indenilo), (esquema 2.7 (b))⁽¹¹⁾, procede por un mecanismo disociativo. Así las reacciones de $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**1**) y $[(\eta^5\text{-Ind})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ con ligantes neutros donadores σ ocasionan la fácil sustitución de una trifenilfosfina para generar especies mixtas del tipo $[(\eta^5\text{-Ind})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)\text{L}]$ y $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)\text{L}]$, donde L = (PMePh₂), (PMe₂Ph) y (PMe₃), (esquema 2.7).^(11, 12)

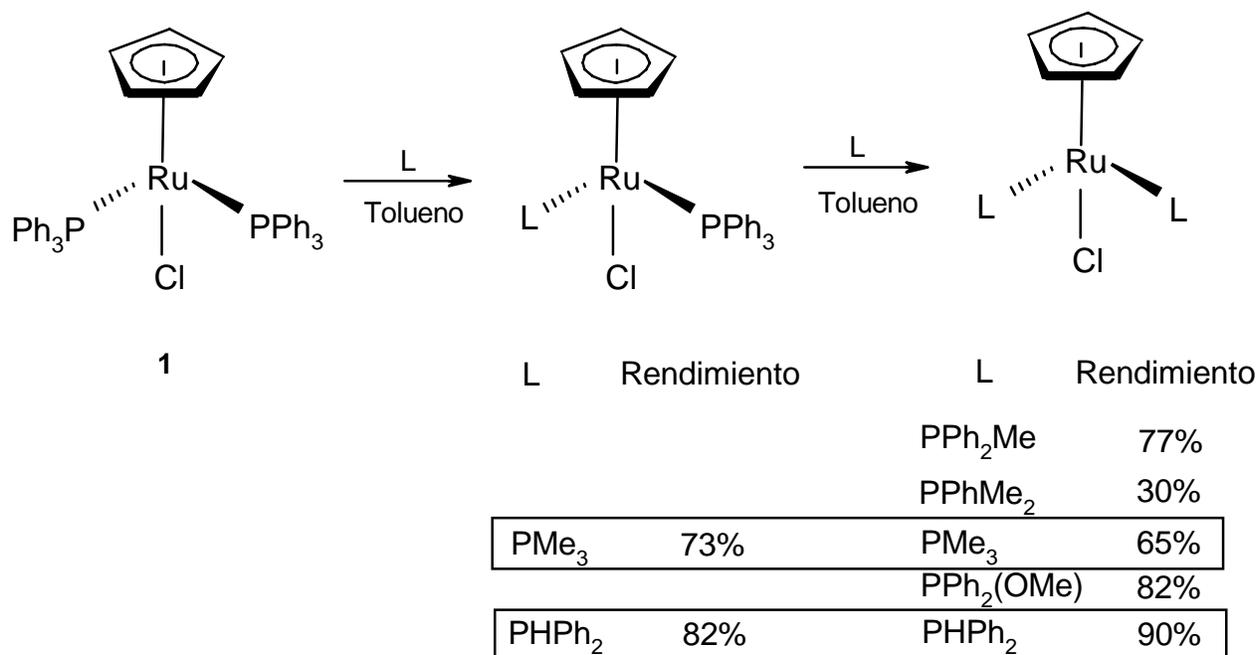


Esquema 2.7. Mecanismo disociativo de la trifenilfosfina en los compuestos
a) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ y **b)** $[(\eta^5\text{-Ind})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$.

La sustitución de una segunda molécula de trifenilfosfina se lleva a cabo en condiciones más drásticas que la primera. La disustitución se lleva a cabo en exceso del ligante, siendo L un ligante más básico y con un menor ángulo de cono que la trifenilfosfina saliente, para así generar la especie disustituida CpRuClL_2 .

Como ejemplo, se tiene que calentando el compuesto $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ **1** en un disolvente no polar como el tolueno, en presencia de un exceso de fosfina, se pueden

generar compuestos de rutenio disustituídos con rendimientos desde moderados hasta altos, (esquema 2.8).^(5, 12)

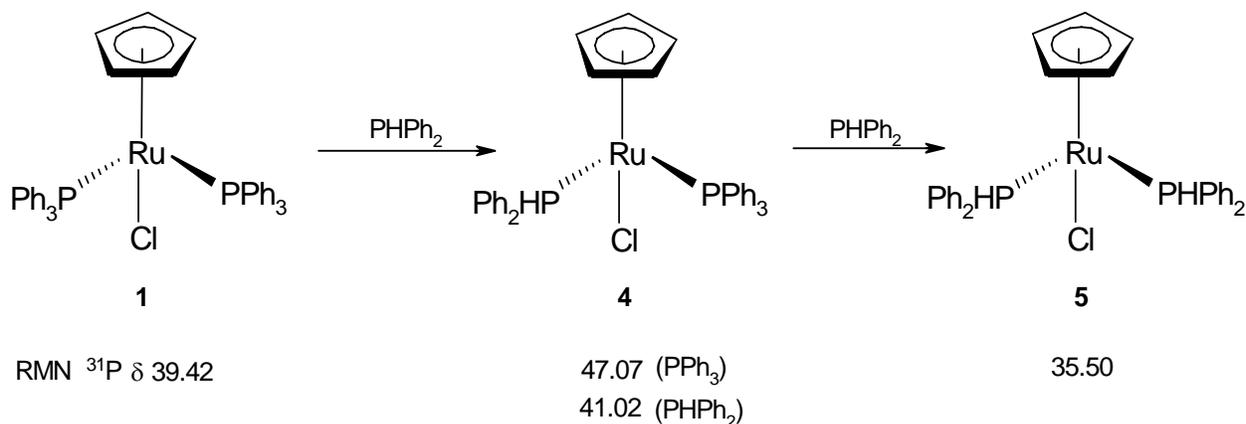


Esquema 2.8. Mono y disustitución del compuesto **1**.

En el estudio de la reactividad del compuesto CpRuCl(PPh₃)₃ (**1**) frente a la fosfina secundaria PhPh₂ se encontró que en presencia de dos equivalentes de PhPh₂, agitando por dos horas, en tolueno a 60 °C, se obtiene el compuesto monosustituído CpRuCl(PPh₃)(PhPh₂) (**4**) con un rendimiento del 82 %. Es importante mencionar que la presencia de dos equivalentes no conduce a la especie disustituída y si favorece la velocidad de formación de **4** (esquema 2.9).⁽¹²⁾

Para formar el derivado disustituído CpRuCl(PhPh₂)₂ (**5**) se requiere de cinco equivalentes de PhPh₂ a partir del compuesto **4**, ó de diez equivalentes a partir del compuesto **1** (2.5 días a 100 °C), lo que conduce al compuesto disustituído **5** con un

90% de rendimiento de acuerdo con la intensidad de las señales en RMN de ^{31}P , (esquema 2.9).⁽¹²⁾



Esquema 2.9. Reactividad del compuesto **1** frente a la difenilfosfina.

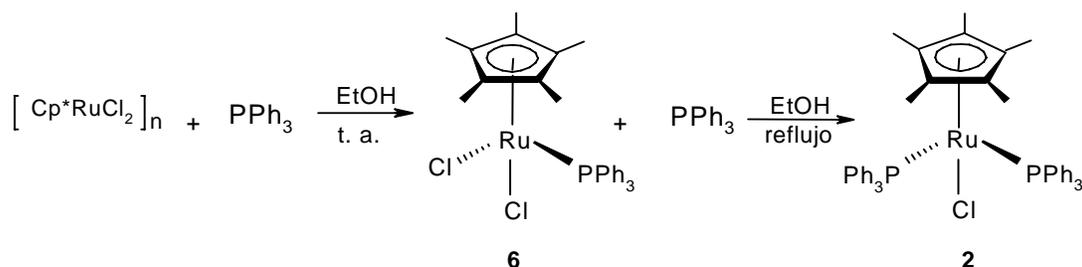
2.2 Compuestos de rutenio con el ligante pentametilciclopentadienilo (Cp^*)

El ligante ciclopentadienilo Cp^* se caracteriza por tener una mayor densidad electrónica, así como un mayor efecto estérico, lo que confiere a los sistemas que lo contienen una reactividad diferente en comparación con el ligante Cp .^(5, 12)

Estas propiedades de mayor capacidad donadora σ y aceptora π del ligante Cp^* , así como su volumen, han permitido aislar compuestos en estado de oxidación altos y también especies insaturadas de 16 electrones, como los compuestos $\text{Cp}^*\text{RuClPR}_3$ ($\text{R} = \text{Cy}, i\text{-Pr}$).⁽¹³⁾

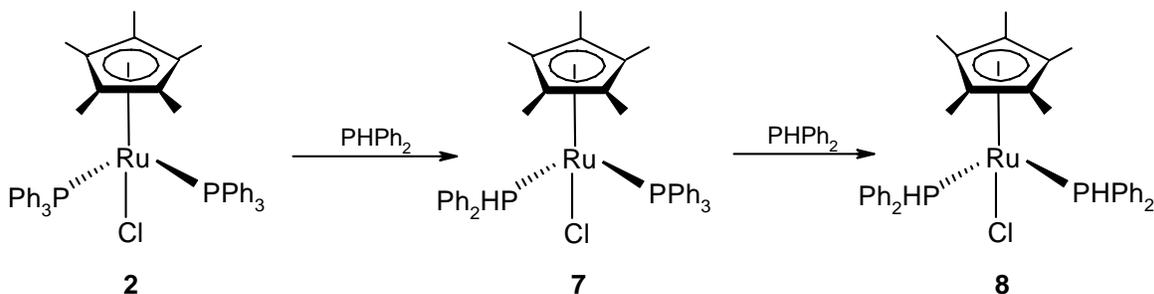
La química del ligante Cp^* con el rutenio se ha desarrollado fundamentalmente a partir del oligómero $(\text{Cp}^*\text{RuCl}_2)_n$, preparado simultáneamente por Bercaw y Moro-Oka en 1984,⁽¹⁴⁾ el cual reacciona con ligantes como las fosfinas terciarias y fosfitos para obtener compuestos del tipo $\text{Cp}^*\text{RuClL}_2$ [$\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, \text{PPh}_2(\text{OMe}), \text{PPh}(\text{OMe}_2), \text{P}(\text{OMe})_3$].

A partir de este oligómero $(\text{Cp}^*\text{RuCl}_2)_n$ se puede sintetizar el compuesto $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**), (esquema 2.10), análogo a **1**, en presencia de trifenilfosfina en etanol, agitándose por 30 minutos se observa la formación del intermediario paramagnético $\text{Cp}^*\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ (**6**), el cual si se hace reaccionar nuevamente con otro equivalente de trifenilfosfina, en un reflujo de etanol por una hora, da lugar a cristales rojo-naranja, con un punto de fusión de 137-139 °C y un rendimiento de **2** del 70%.⁽¹²⁾



Esquema 2.10. Síntesis del compuesto **2**.

Con el fin de comparar la reactividad del compuesto **2** con el análogo $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**1**), se hizo reaccionar **2** con un equivalente de difenilfosfina para generar el compuesto monosustituido $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)$ (**7**), la reacción se agita por 10 minutos a temperatura ambiente, usando tolueno como medio de reacción. La reacción procede limpiamente con un rendimiento del 56%. El compuesto tiene un punto de fusión de 185-190 °C,⁽¹²⁾ (esquema 2.11).



Esquema 2.11. Reactividad del compuesto **2** frente a la difenilfosfina.

También se observó que la adición de un ligero exceso de 0.2 equivalentes de difenilfosfina provoca la aparición del compuesto disustituido $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_2)_2$ (**8**). Debido a la semejanza en solubilidades, el compuesto mixto $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)$ (**7**) y el compuesto disustituido $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_2)_2$ (**8**) no pueden purificarse por cristalización ni por cromatografía en columna. El compuesto **7** en mezcla con **8** cristaliza en una mezcla de hexano-éter, dando cristales rectangulares rojos del compuesto **7** mismos que se separaron manualmente. El compuesto **7** presentó un punto de fusión de 185-190 °C, con un rendimiento aproximado del 56%.⁽¹²⁾

El estudio comparativo entre los compuestos **1** y **2** mostró que la sustitución de una trifenilfosfina por una difenilfosfina procede más rápido en el compuesto **2** con el ligante Cp^* .

Como era de esperarse la segunda substitución de la trifenilfosfina por la difenilfosfina en los compuestos **1** y **2** se da con mayor dificultad que la primera substitución, y sigue siendo más reactivo el sistema **2** con el ligante Cp^* , comparado con **1** con el Cp .

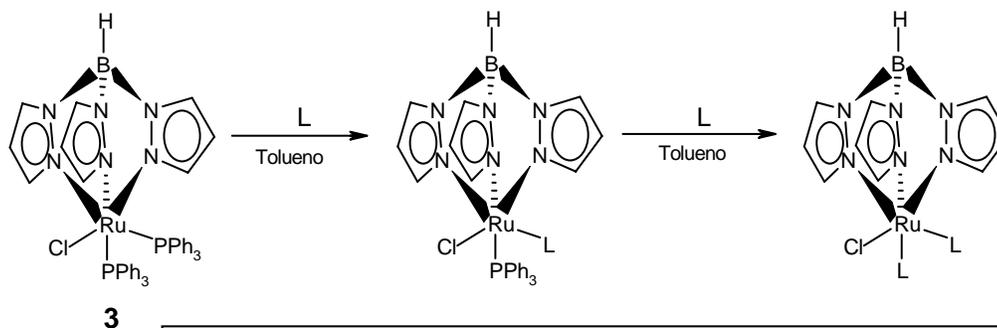
2.3 Compuestos de rutenio con el ligante [Tris(pirazolil)borato] (Tp)

El ligante tris(pirazolilborato) (Tp) introducido por Trofimenko⁽⁸⁾ en compuestos con metales de transición es usualmente comparado con el Cp y el Cp^* , debido a la similitud entre la carga y el número de electrones que son capaces de donar (donador de $5e^-$) al metal. No obstante, las diferencias entre el tamaño, propiedades electrónicas y simetría entre los ligantes son obvias. El ángulo de cono del Tp es cercano a 180° ⁽¹⁵⁾, por encima de 100° y 146° calculados para el Cp ⁽¹⁵⁾ y el Cp^* ⁽¹⁵⁾ respectivamente. Es por ello que el ligante Tp parece desfavorecer altos números de coordinación en el centro metálico. La versatilidad del Tp puede favorecer una química diferente, ya que puede hacer uso de dos ó tres átomos de nitrógeno unidos al metal, mientras que el $\eta^5\text{-Cp}$ y $\eta^5\text{-Cp}^*$ difícilmente modifican su forma de enlace.

Con el ligante Tp es posible preparar el compuesto $\text{TpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**3**) análogo a los compuestos **1** y **2** a partir de la sal de potasio TpK y el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en etanol a reflujo por 1 hora, obteniendo un rendimiento del 90 %.⁽¹⁶⁾

El compuesto **3** ha demostrado ser un buen catalizador de hidracinas para la transformación de alquinos terminales en nitrilos por la fácil sustitución de la PPh_3 .⁽¹⁷⁾

El estudio comparativo de la sustitución de la PPh_3 en el compuesto **3**, sustituyendo por fosfinas de distinta basicidad como la difenilmetilfosfina, dimetilfenilfosfina, trimetilfosfina y difenilfosfina, dio lugar a los productos monosustituídos, al utilizar una relación estequiométrica 1:2 del compuesto **3** y del ligante L respectivamente. Los compuestos disustituídos con $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PMePh_2 y PPh_2 se obtuvieron con una relación estequiométrica 1:2.8. El compuesto disustituído cuando $\text{L} = \text{PMe}_3$ se obtuvo usando una relación estequiométrica de 1:8 debido a que la trimetilfosfina es un compuesto muy volátil, (esquema 2.12).⁽⁹⁾



Rendimientos		
	compuestos monosustituídos	compuestos disustituídos
$\text{L} = \text{PPh}_2\text{Me}$		53%
PPhMe_2	46%	61%
PMe_3	71%	44%
PPh_2	42%	57%

Esquema 2.12. Reactividad del compuesto **3** frente a fosfinas más básicas.

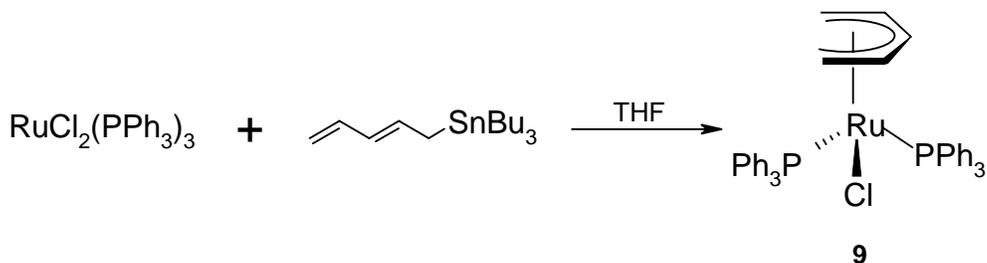
La reactividad de las fosfinas terciarias, PR_3 , está dada por la naturaleza de los grupos R, ya que estos determinan la habilidad donadora/aceptora de éstas. Su ángulo θ determina el impedimento estérico de las fosfinas, mismas que por su volumen pueden llevar a disociaciones lentas o rápidas, como consecuencia de su presencia alrededor del metal.⁽¹⁰⁾

2.4 Compuestos de rutenio con el ligante pentadienilo

El ligante pentadienilo se empezó a estudiar sistemáticamente en la década de los ochentas, su interés radica en la versatilidad que presenta este ligante acíclico al enlazarse a metales de transición. Al ser el ligante acíclico puede ofrecer una mayor diversidad en su modo de enlace comparado con los análogos Cp y Cp*, mismas que se coordinan prácticamente en todos los casos con una hapticidad η^5 .⁽¹⁸⁾

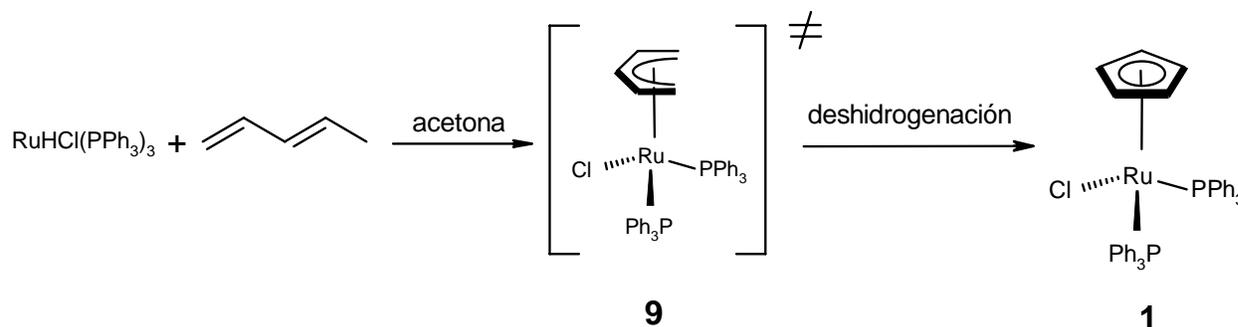
Bleeke ha estudiado el compuesto $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**9**), el cual resultó ser un excelente precursor de la familia de pentadienilos con rutenio y fosfinas, al llevar a cabo reacciones de sustitución que permiten aislar compuestos del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)\text{L}$ [L= PPh_3 , PMe_3 , PMe_2Ph , PEt_3 , PEt_2Ph] y $(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3$.⁽¹⁹⁾

El compuesto **9** se sintetizó siguiendo la metodología desarrollada por Seyferth⁽²⁰⁾ y Powell,⁽²¹⁾ utilizando el precursor 2,4-pentadieniltributilestaño y el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (esquema 2.13).



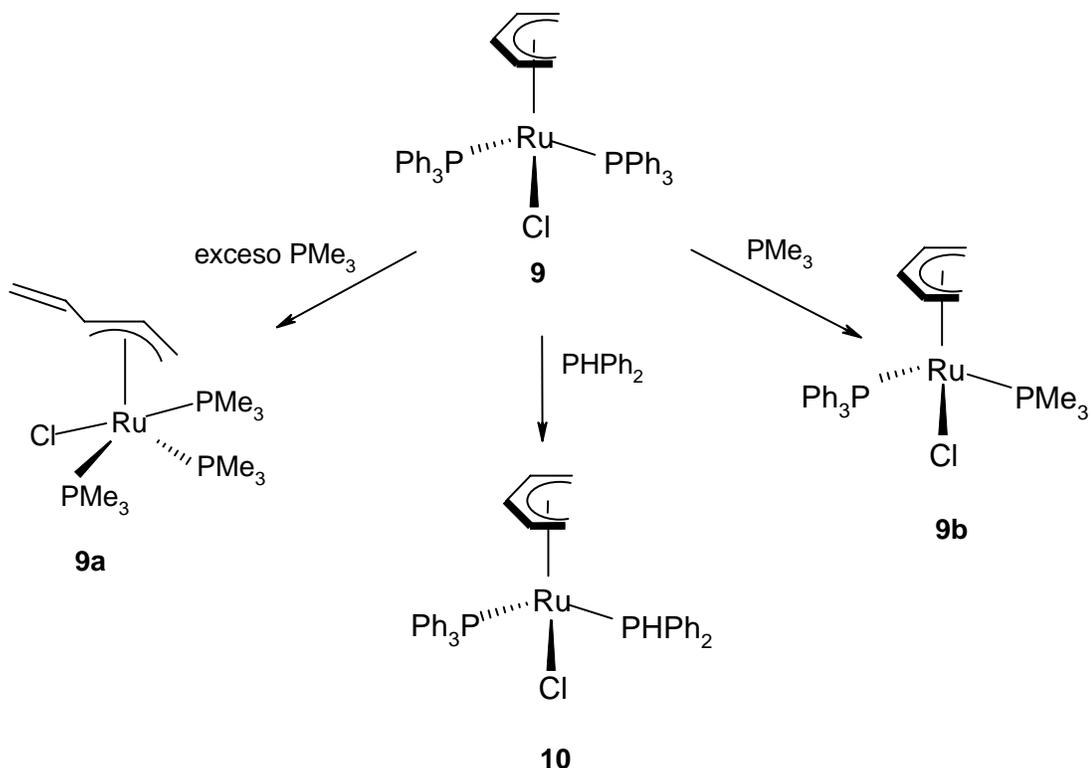
Esquema 2.13. Síntesis del compuesto **9**.

El compuesto **9** se obtiene como un polvo amarillo-naranja, estable al aire cuyo punto de fusión es de 135-143 °C, en un 80% de rendimiento. Anteriormente Mann ya había detectado el compuesto **9**, observándolo a través de la RMN ^1H como un intermediario de reacción del $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ con el ligante 1,3-pentadieno en acetona,⁽²²⁾ (esquema 2.14). Bajo esas condiciones de reacción no logró aislar el compuesto, ya que éste es propenso a la deshidrogenación para producir el compuesto cíclico **1**, (esquema 2.14).



Esquema 2.14. Intermediario de reacción **9** a partir del $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ con el ligante 1,4-pentadieno.

Los estudios de reactividad para este tipo de compuestos con ligantes acíclicos son escasos y consisten mayoritariamente en reacciones de sustitución con la PMe_3 , PEt_3 y la PPh_2 . A manera de ejemplo, se presentan los productos de sustitución $(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3$ (**9a**) y $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)\text{L}$ [$\text{L} = \text{PMe}_3$ (**9b**),⁽¹⁹⁾ PPh_2 (**10**),^(6b)], en el esquema 2.15 con la trimetilfosfina y la difenilfosfina.

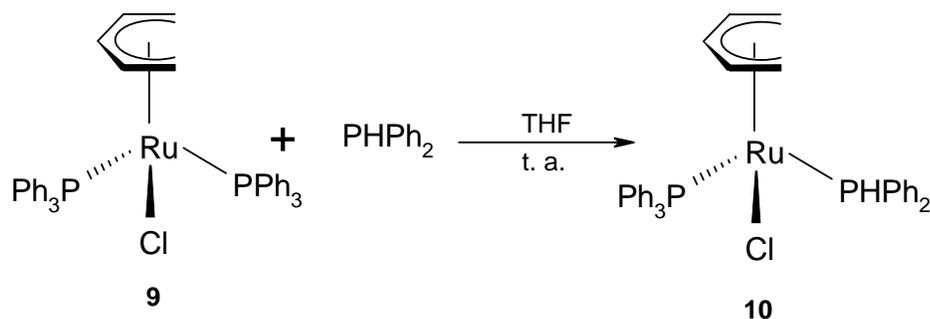


Esquema 2.15. Reactividad del compuesto **9** frente a la trimetilfosfina y la difenilfosfina.

La sustitución de las fosfinas se llevó a cabo en solución de tolueno o tetrahidrofurano a 20 °C en cantidad estequiométrica para producir $(\eta^5\text{-pentadienilo})\text{RuCl}(\text{PR}_3)(\text{PPh}_3)$ (**9b**, R = Me; **10**, R₃ = HPh₂), en las cuales se observa que la fosfina substituida se coloca del lado abierto del pentadienilo. En presencia de exceso de trimetilfosfina se obtuvo el compuesto $\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{PMe}_3)_3$ (**9a**).

Tomando en cuenta la facilidad con la cual estos compuestos pueden sufrir reacciones de sustitución frente a fosfinas terciarias, y la habilidad de los ligantes pentadienilo para modificar su hapticidad de $\eta^5 \rightarrow \eta^3$, se decidió explorar la reactividad de la fosfina secundaria PPh₂ empleando uno y dos equivalentes para sustituir una y dos PPh₃ en el compuesto **9**.⁽²³⁾

La reacción de **9** frente a un equivalente de PPh_2 se llevó a cabo en tolueno a temperatura ambiente por 12 horas con agitación, obteniendo el compuesto monosustituido $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)$ (**10**), esquema 2.16.



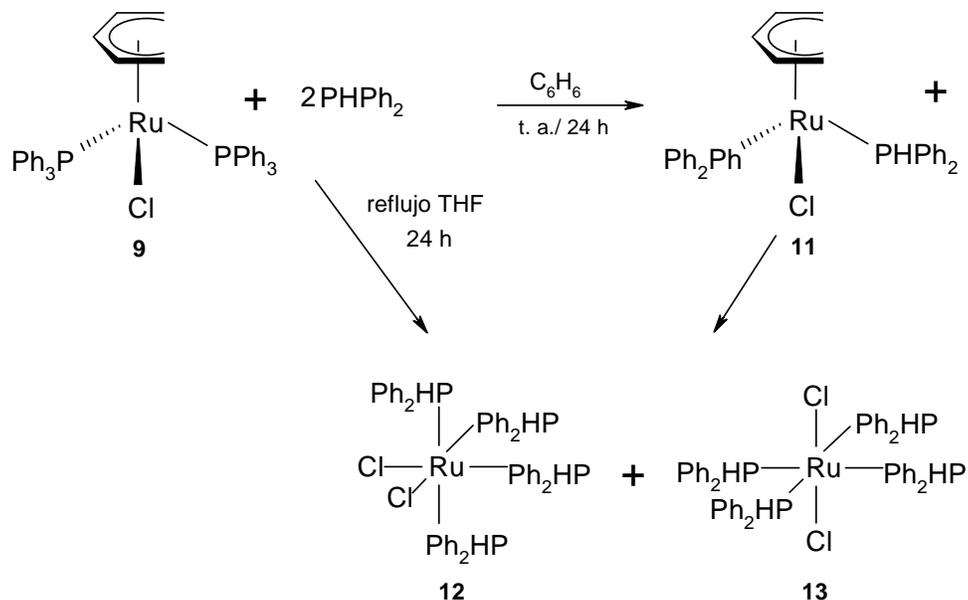
Esquema 2.16. Reactividad del compuesto **9** frente a un equivalente de difenilfosfina.

El compuesto **10** mostró estabilidad al aire por varios días. Esta molécula al tener dos sustituyentes diferentes presenta asimetría, en donde al ser el átomo de rutenio un centro quiral, puede conducir a reacciones estereoselectivas en el fragmento orgánico de la molécula.

También se estableció que tanto en solución como en estado sólido, la difenilfosfina se adiciona del lado abierto del ligante pentadienilo, al igual que se observa en los compuestos estudiados por Bleeker⁽¹⁹⁾ para fosfinas terciarias.

La reacción de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**9**) con dos equivalentes de difenilfosfina se llevó a cabo en agitación de benceno, a temperatura ambiente por 24 horas y también en reflujo de THF por 25 horas, monitoreando la reacción a través de la RMN de ^{31}P , se encontró que ambas reacciones se llevan a cabo, pero no es posible aislar el producto de interés. La primera reacción permite detectar la presencia del producto disustituido $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_2)_2$ (**11**) en RMN de ^{31}P (36.4 ppm); sin embargo, no es posible aislarlo ya que se favorece la formación de los compuestos *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2)_4$ (**12**) [$\delta^{31}\text{P}$ = 40.12 (t) y 24.6 ppm (t)] y *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2)_4$ (**13**)

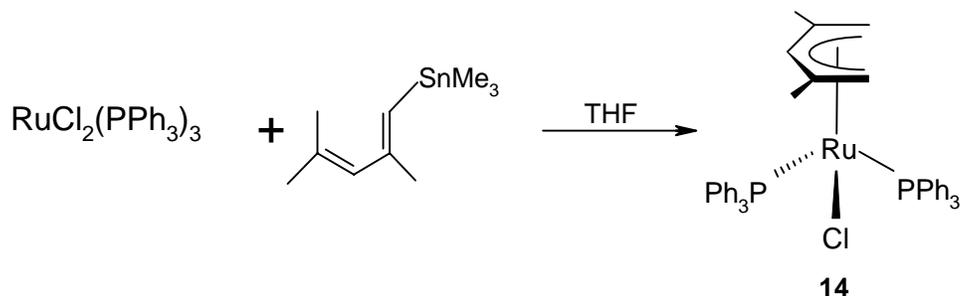
$[\delta^{31}\text{P} = 19.7 \text{ ppm, (s)}]$, producto de la ruptura del enlace metal-ligante pentadienilo $\text{Ru-C}_5\text{H}_7$; mientras que en la segunda reacción con THF, bajo condiciones más severas, el compuesto organometálico **11** no se detecta, ya que se destruye formando como productos únicos los compuestos de coordinación **12** y **13**, esquema 2.17.



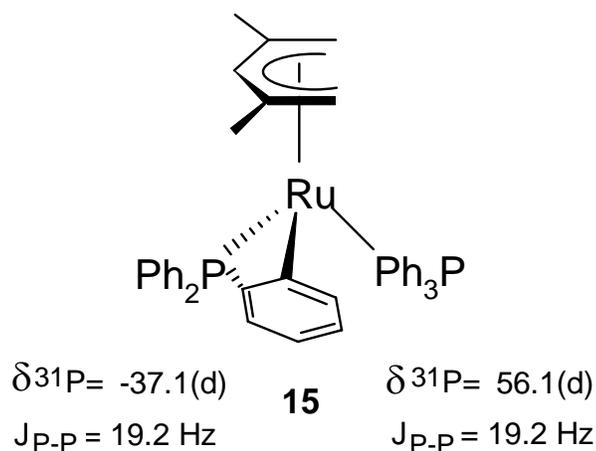
Esquema 2.17. Reactividad del compuesto **9** frente a dos equivalentes de difenilfosfina en distintos disolventes.

Tratando de conseguir una mayor estabilidad en el enlace rutenio-pentadienilo se sintetizó el compuesto análogo, pero ahora con sustituyentes metilo en las posiciones 2 y 4 del pentadienilo.

La síntesis se llevó a cabo a partir de dicloro(23)

Esquema 2.18. Síntesis del compuesto **14**.

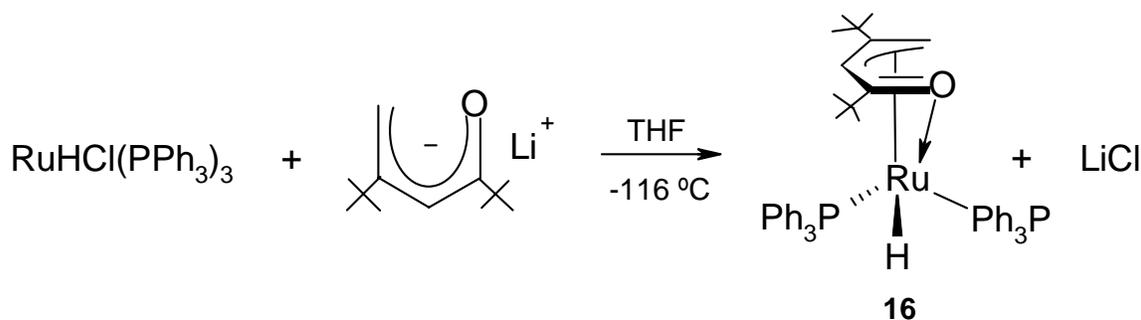
El compuesto $(2,4\text{-dimetil-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**14**) se obtuvo en un rendimiento del 30%, por lo cual se intentó también la síntesis a partir de la adición del 2,4-dimetil-pentadienuro de litio a una solución en THF al dicloro^1\text{H}, ^{13}C y ^{31}P del compuesto **14** [$\delta^{31}\text{P} = 36.48$ (s) y 28.9 (s)], sugieren su obtención, además del producto de ortometalación **15**, esquema 2.19.⁽²³⁾

Esquema 2.19. Compuesto ortometalado **15**.

2.5 Compuestos de rutenio con el ligante 2,4-dimetil-oxopentadienilo

En la década de los noventa, del siglo pasado, aparecieron en la literatura algunos ejemplos de compuestos en los que un metileno terminal del ligante pentadienilo se ha substituido por un átomo de oxígeno. Estos estudios demostraron que el ligante oxopentadienilo ofrece un amplio potencial en la química organometálica al tener la capacidad de enlazarse al metal en una gran variedad de modos de enlace, aún mayor al pentadienilo (esquema 1.1), además este ligante puede presentar un comportamiento químico distinto al tener un átomo de oxígeno, el cual es más electronegativo que el carbono.

En el laboratorio se sintetizó una molécula del tipo “medio-sandwich” con un ligante oxopentadienilo voluminoso, así se sintetizó el compuesto $[\eta^{3:1}\text{-CH}_2\text{C}(\text{t-Bu})\text{CHC}(\text{t-Bu})\text{O}]\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2$ (**16**), a partir del $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ y del anión de litio de la cetona α, β -insaturada: 2,2,5,6,6-pentametil-4-hepten-3-ona.



Esquema 2.20. Síntesis del compuesto “medio-sandwich” **16**.

La forma de purificación de **16** se lleva a cabo por medio de extracciones con hexano, se reduce el volumen y se precipita a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. El compuesto es un sólido de color mostaza, que se obtiene en un rendimiento de 64% y con un punto de fusión de $165\text{-}172\text{ }^\circ\text{C}$. La estructura de rayos x presenta un rutenio con una geometría octaédrica distorsionada, con dos trifenilfosfinas y un hidruro, éste último determinado

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Manejo de los compuestos organometálicos

3.1.1 Secado del material, disolventes y reactivos

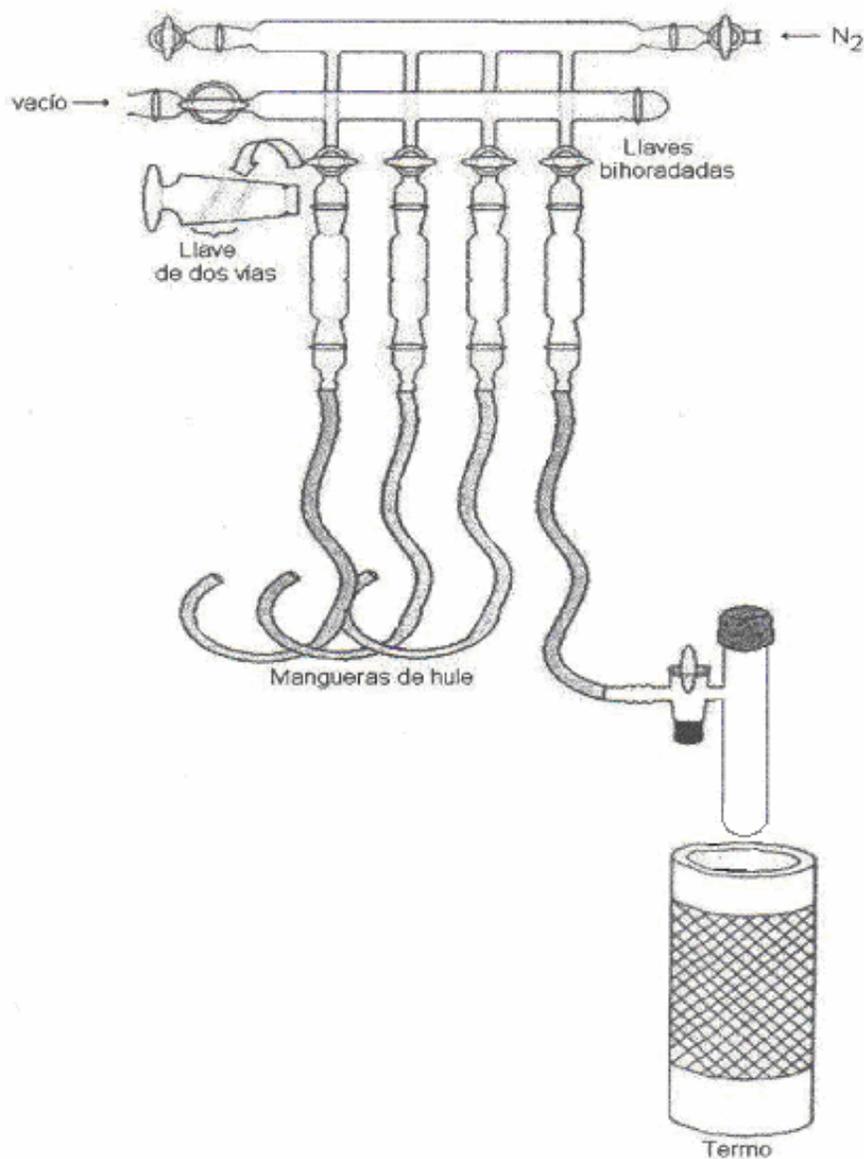
Los compuestos organometálicos son termodinámicamente inestables frente al oxígeno y la humedad, debido a esto, los compuestos organometálicos se trabajan con material previamente lavado y secado en una estufa a 100 °C por tres horas; se enfría a vacío. El material debe mantenerse bajo atmósfera inerte.

También es importante manejar los reactivos líquidos como la diisopropilamina y el óxido de mesitilo recién destilados en presencia de un agente desecante, en este caso se utilizó hidróxido de sodio en ambos casos.

El secado de los disolventes se llevó a cabo por medio de un reflujo bajo atmósfera inerte y en presencia de agentes que reaccionan con la humedad, por ejemplo, el THF se secó a través de un reflujo de dos horas en presencia de sodio metálico y benzofenona formando un complejo de color azul, el cual reacciona con el agua presente en el disolvente. Como segundo paso, el disolvente es recolectado en un matraz Schlenk, vía cánula para evitar la hidratación del disolvente por el agua presente en el medio ambiente. Por último, si el disolvente no está recién destilado, éste se desgasifica conectándolo a la línea de vacío, saturándolo de nitrógeno, dándole golpes suaves al Schlenk para mezclar el disolvente con el nitrógeno y realizar evacuaciones de oxígeno usando la línea de vacío.

En el caso de los disolventes deuterados como el benceno, cloroformo, THF, etc.; se desgasifican en un Schlenk pequeño que se sumerge en un termo con nitrógeno

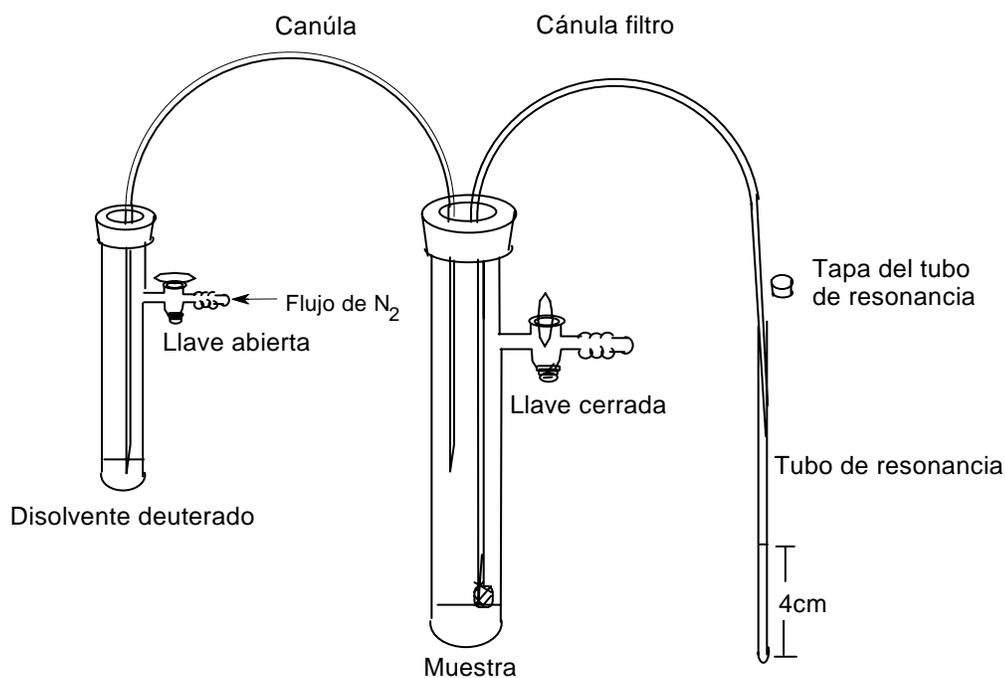
líquido hasta que se congele el disolvente, el oxígeno es evacuado por medio de vacío y se deja descongelar en presencia nuevamente de nitrógeno. El procedimiento se repite mínimo tres veces, (esquema 3.1).



Esquema 3.1. Desgasificación del disolvente deuterado.⁽⁶⁾

3.1.2 Preparación de las muestras para la RMN

Para preparar una muestra se necesitan aproximadamente 20 mg de compuesto, el cual se trasvasa rápidamente y bajo atmósfera de nitrógeno de un matraz Schlenk a otro conectado a la línea de vacío y entonces con una cánula se hace pasar disolvente deuterado previamente desgasificado. Una vez disuelta la muestra, con otra cánula se filtra a un tubo de resonancia hasta alcanzar una altura de 4 cm, todo esto bajo una presión de nitrógeno, (esquema 3.2).



Esquema 3.2. Preparación de las muestras de RMN.

3.2 Reactivos

Los reactivos y disolventes utilizados en las síntesis aquí descritas son:

Reactivos (marca Aldrich)	Disolventes (marca Aldrich)
RuCl ₃ ·3H ₂ O (tricloruro de rutenio trihidratado)	Metanol
PPh ₃ (trifenilfosfina)	Dietil éter
Li(HBEt ₃) [Trietilborohidruro de litio] (Super hidruro)	Tolueno
DPA (Diisopropilamina)	Etanol
n-BuLi (Butil-litio)	Tetrahidrofurano
MeC(Me)CHC(Me)O (óxido de mesitilo)	

3.3 Equipos empleados en la caracterización de los compuestos sintetizados

Los espectros de RMN se obtuvieron en espectrómetros JEOL GSX-270 MHz y JEOL ECLIPSE 400 MHz, para los espectros de ¹H y ¹³C se utilizó el tetrametilsilano como referencia interna y para los espectros de ³¹P el ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85% como referencia externa.

Los espectros de IR fueron obtenidos mediante la técnica de pastilla en KBr, en un espectrofotómetro FT-IR, Perkin Elmer Spectrum GX.

Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica de impacto electrónico a 20 eV y por LRESI (low resolution electron spray ionization) en la Universidad de Washington, en San Luis Missouri, EUA.

El análisis elemental se llevó a cabo en un equipo Thermo-Finnigan Mod. Flash 1112 para C, H y N.

La difracción de rayos X se realizó en un equipo detector de área Kappa CCD a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ y para el refinamiento de los datos se empleó el programa SHELX y SQUEZEE, según el caso.

Los puntos de fusión de las muestras se tomaron en tubos capilares sellados bajo atmósfera inerte en un fusiómetro Gallempkamp (digital).

3.4 Síntesis del compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

El compuesto dicloro-*tris*(trifenilfosfina)rutenio $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ se obtuvo de acuerdo a las condiciones reportadas por Poddar y Agarwala.⁽²⁴⁾

En un matraz bola de 500 ml con salida lateral, se disuelve 1g (3.8 mmol) de tricloruro de rutenio trihidratado en 200 mL de metanol desgasificado, se adicionan 6g (23.0 mol) de trifenilfosfina y la mezcla se pone a reflujo por 9 h. La solución va cambiando de color café-rojo oscuro a azul-verde, con un precipitado café. La solución se filtra, y el precipitado se lava dos o tres veces con dietil-éter anhidro. El producto se obtiene en un 96% de rendimiento y funde sin descomponer entre $155\text{-}157\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.5 Síntesis del compuesto $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ ^(25, 29)

En un matraz Schlenk se disolvieron 2 g (2 mmol) de $\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$ en 25 mL de tolueno seco y desgasificado, dando una solución café oscura a la cual se adicionaron en cantidad equimolar 2 mL (2 mmol) de superhidruro $\text{Li}(\text{HBEt}_3)$ 1M en THF, dando de inmediato una coloración púrpura. Se mantuvo la mezcla en agitación por 40 min y la solución se concentró a vacío (0.05 mm de Hg). Se agregan 40 mL de etanol seco y desgasificado observándose *in situ* la precipitación de un polvo púrpura,

la solución se puso en refrigeración a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas. El sobrenadante se filtró con una cánula filtro y se purificó con lavados de etanol y dietil-éter. El producto se obtiene en un rendimiento del 90% y funde con descomposición a temperaturas mayores a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.6 Síntesis del oxopentadienuro de litio

En un matraz Schlenk se disuelve $48\text{ }\mu\text{L}$ (0.344 mmol) de diisopropilamina en 0.44 mL de THF, se disminuye la temperatura con un baño de etanol-nitrógeno líquido a $-116\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se le agregan 0.22 mL de n-BuLi (1.6 M en hexano), se retira el baño y se deja que alcance la temperatura ambiente y se continua agitando a esa temperatura por 15 minutos. Se lleva nuevamente a $-116\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se le adicionan $39\text{ }\mu\text{L}$ (0.344 mmol) de óxido de mesitilo. Se retira el baño y se deja que la solución llegue a temperatura ambiente (~ 30 minutos). El anión se utiliza *in situ*.

3.7 Síntesis de la mezcla de compuestos



En un matraz Schlenk se disuelven 300 mg (0.313 mmol) de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en 20 mL de THF y se disminuye la temperatura con un baño de etanol-nitrógeno líquido hasta $-116\text{ }^{\circ}\text{C}$. A esta solución se le adiciona vía cánula el anión del oxopentadienuro de litio. Se deja que la temperatura suba lentamente sin retirar el baño y cuando la solución alcanza la temperatura ambiente se deja 2 horas en agitación a temperatura ambiente. La reacción se retira y se evapora el disolvente bajo vacío.

La purificación se hace por cromatografía en columna (1 cm de ancho por 15 cm de alto) empacada con una suspensión de alúmina al 5% en una mezcla de hexano-tolueno (9:1). La muestra se aplica en tolueno ($\sim 1\text{ mL}$).

Se comienza a eluir con una mezcla hexano-tolueno para separar la PPh_3 libre y se continua eluyendo con tolueno puro y luego se le adiciona una mezcla de tolueno-cloruro de metileno 7:3 para obtener el compuesto **18**. Después se va aumentando la polaridad hasta utilizar cloruro de metileno puro y se obtiene una fracción de color naranja correspondiente al compuesto **17**. Los productos se obtienen con un rendimiento del 15% (35.5 mg) y del 14% (31.7 mg) para **18** y **17** respectivamente.

El compuesto **17** es un polvo de color anaranjado con un punto de fusión de 190-195 °C y el compuesto **18** es un polvo amarillo con un punto de fusión de 205-209 °C. Ambos funden con descomposición.

3.8 Síntesis del compuesto 18

En un matraz Schlenk se colocan 100 mg (0.108 mmol) de $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, se disuelve en 50 ml de THF dando una solución color café oscuro, la cual se agita y se lleva a -116 °C, con un baño de etanol-nitrógeno, se adicionan vía cánula dos equivalentes del oxopentadienuro de litio preparado *in situ*, (sección 4.5), se deja llegar a temperatura ambiente y se mantiene en agitación por 20 horas. La solución pasa de café oscuro a un color amarillo brillante.

La solución se evapora bajo vacío (0.05 mm de Hg) y se purifica por medio de 2 o 3 lavados con hexano, observando inmediatamente la precipitación de un polvo amarillo pálido. El sobrenadante se filtra y el polvo se seca a vacío. El producto se obtiene en un rendimiento del 65% (65.2mg, 0.09 mmol) y funde entre 205-209 °C con descomposición.

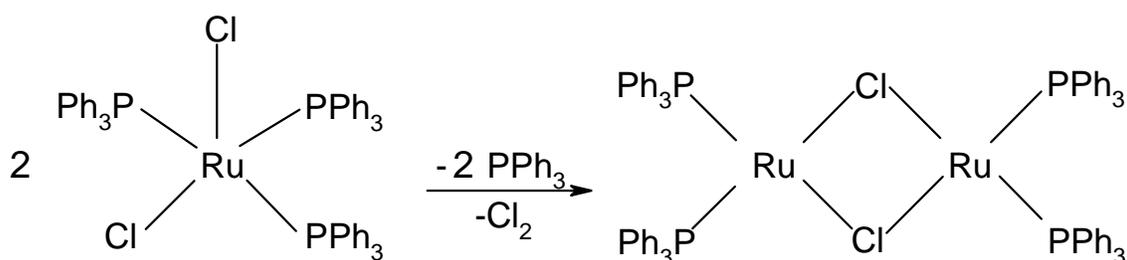
CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Síntesis del compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

El producto de la reacción del tricloruro de rutenio trihidratado con trifenilfosfina ha sido estudiada en detalle,^(26, 27, 28) quedando establecido que es necesario un exceso de trifenilfosfina en metanol a reflujo prolongado para obtener el dicloro-*tris*(trifenilfosfina)rutenio (II).⁽²⁶⁾

Este compuesto es moderadamente soluble en cloroformo, acetona, benceno, y acetato de etilo, observándose como una solución café-amarillenta. Esta solución es sensible al aire y un color verde es indicativo de la formación de especies de rutenio oxidadas. Este compuesto a temperatura ambiente es fluxional y disocia fácilmente la trifenilfosfina para dar un dímero halopuenteado,^(26,27) como se muestra a continuación:



Esquema 4.1. Formación del dímero $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$.

El compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ por RMN de ^{31}P en cloroformo-*d* muestra una señal ancha en 41 ppm, mientras que el dímero presenta dos dobletes en 49.59 y 52.59 ppm, con una $J_{\text{P-P}} = 36.54$ Hz. La difracción de rayos x muestra una estructura de

octaedro distorsionado, con un sitio de coordinación vacante, el cual puede ser ocupado por un átomo de hidrógeno de un anillo aromático.⁽²⁶⁾ La estructura del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ también ha sido descrita como una pirámide de base cuadrada (C_{2v}), (figura 4.1).⁽²⁸⁾

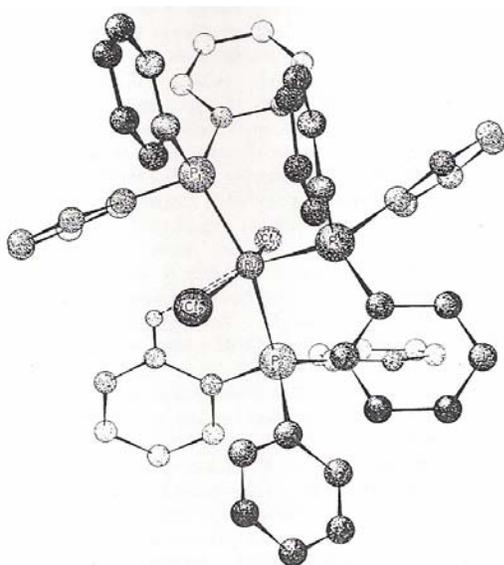


Figura 4.1. Estructura de rayos x del compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

4.2 Síntesis del compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ ⁽²⁹⁾

El clorohidruro-*tris*(trifenilfosfina)rutenio (II) se obtiene de la reacción entre el dicloro-*tris*(trifenilfosfina)rutenio (II) en presencia del superhidruro $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ en agitación de tolueno, obteniendo un compuesto con un color púrpura. El sólido cristalino descompone después de varias horas de exposición al aire.

Este compuesto es moderadamente soluble en cloroformo y cloruro de metileno, ligeramente soluble en benceno, tolueno y tetrahidrofurano, e insoluble en éter etílico y etanol.

El compuesto es extremadamente activo en hidrogenaciones catalíticas de olefinas, pero es poco efectivo en su isomerización. El tratamiento del compuesto con D_2 da

como resultado la deuteración de la posición *orto* de los fenilos de las trifenilfosfinas, así como la deuteración del enlace Ru-H.⁽²⁹⁾

La caracterización por RMN de ^{31}P en cloroformo-*d* muestra una señal ancha en 59.0 ppm. La RMN de ^1H en cloroformo-*d* muestra la señal de un hidruro en -17.79 ppm y se observa como una señal doble de dobles.

La estructura cristalina se obtiene de una solución supersaturada en benceno y muestra una molécula monomérica con una pentacoordinación muy distorsionada. La molécula puede visualizarse como una bipirámide trigonal, donde dos trifenilfosfinas axiales se colocan hacia la posición perpendicular hasta lograr acomodar una trifenilfosfina en posición ecuatorial, (figura 4.2).⁽³⁰⁾

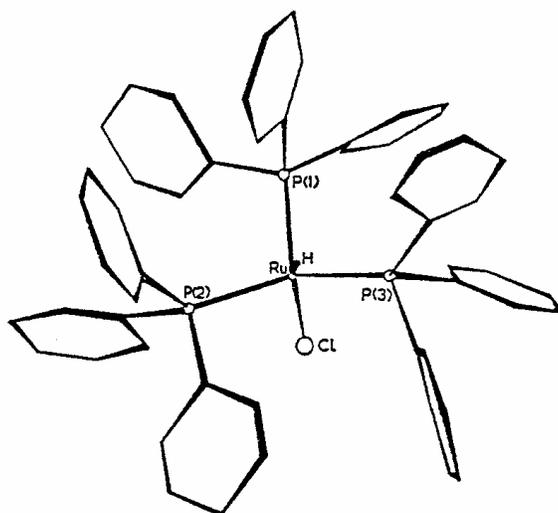


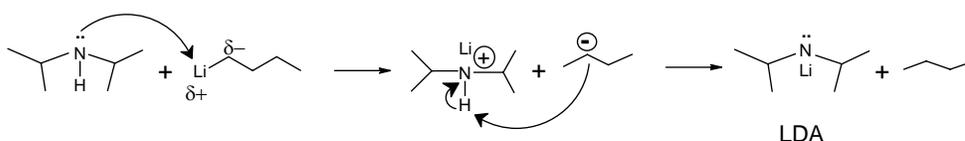
Figura 4.2. Estructura molecular de $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$.

4.3 Síntesis del oxopentadienuro de litio

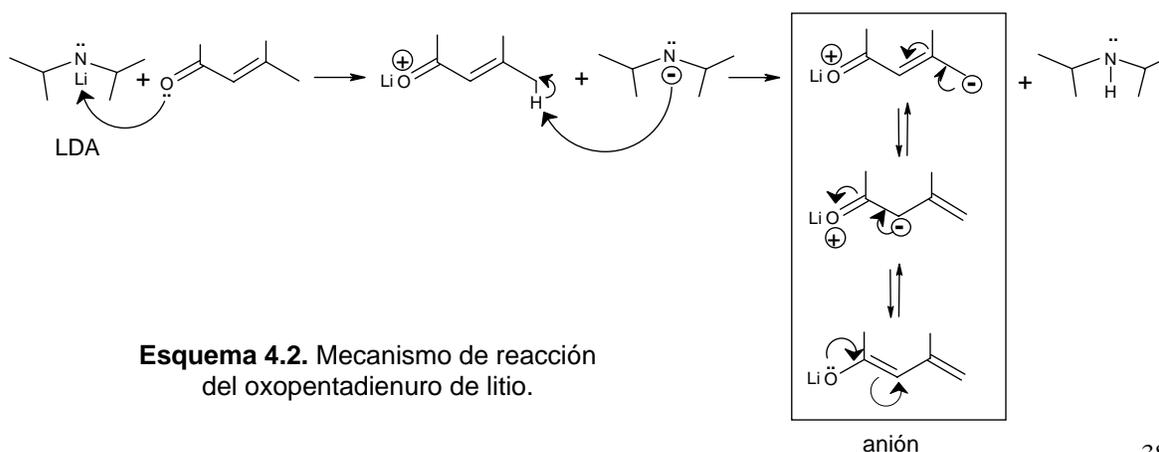
Para la formación del anión del óxido de mesitilo, el primer paso es disolver diisopropilamina en THF y llevar la solución a $-116\text{ }^\circ\text{C}$ con un baño de etanol-nitrógeno. A esa temperatura se agrega n-butillitio formando el amiduro metálico LDA

(diisopropilamido de litio); a esta solución se le quita el baño frío para que la temperatura suba hasta la ambiente y una vez que alcanza esta temperatura se deja 15 minutos con agitación. El mecanismo de reacción propuesto se describe en el esquema 4.2 y es el siguiente: La amina en solución dona al litio su par de electrones generando una amina cuaternaria con carga positiva y produciendo el carbanión del n-butano ($C_4H_9^-$) que se estabiliza con el protón de la amina cuaternaria, el cual dona su par de electrones al nitrógeno generando especies estables en solución. Siendo ahora la especie más reactiva el diisopropilamido de litio (LDA), se lleva nuevamente a $-116\text{ }^\circ\text{C}$, y se agrega el óxido de mesitilo. Este ligante es una especie más reactiva que la amina de litio ya que cuenta con un átomo más electronegativo y dos metilos que le proporcionan estabilidad, siendo el litio un átomo electropositivo prefiere interactuar con el oxígeno generándose una carga positiva que se estabiliza por resonancia y produciendo una amina aniónica, que se estabiliza tomando un protón del oxopentadienuro de litio regenerando la diisopropilamina; ahora la especie más reactiva es el oxopentadienuro de litio el cual conforme va alcanzando la temperatura ambiente toma un color amarillo claro después de agitarse durante 30 minutos, el cual es indicativo de la formación del 2,4-dimetil-oxopentadienuro de litio.

Formación del LDA:

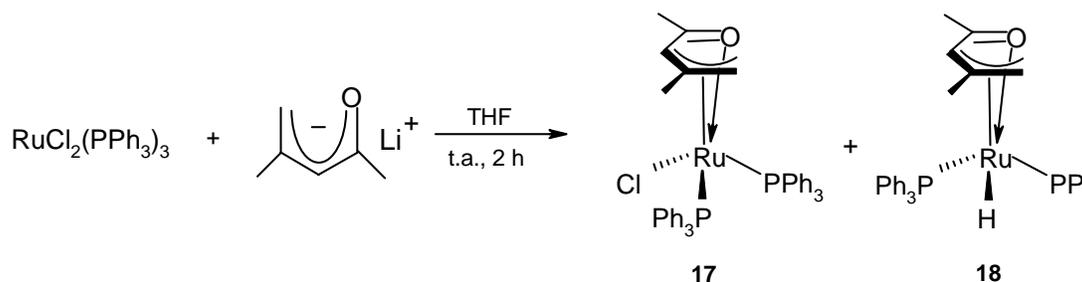


Formación del anión del óxido de mesitilo:



Esquema 4.2. Mecanismo de reacción del oxopentadienuro de litio.

4.4 Síntesis de los compuestos $[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (17**) y $[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) a partir del oxopentadienuro de litio y el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$**



Esquema 4.3. Síntesis de los compuestos **17** y **18**.

Los compuestos **17** y **18** se obtienen a partir de la reacción entre el dicloro-*tris*(trifenilfosfina)rutenio y 1.1 equivalentes del anión del óxido de mesitilo usando como medio de reacción THF, observando una coloración rojiza. La adición se hace a $-116\text{ }^\circ\text{C}$ y luego se agita por 2 horas a temperatura ambiente y se evapora a vacío quedando un residuo de color ámbar.

Se ha observado en la RMN de ^{31}P que durante la formación de los compuestos **17** y **18**, se forma también el dímero de $16e^-$ $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ y se libera la trifenilfosfina de forma inmediata al agregar el anión a $-116\text{ }^\circ\text{C}$. Además la reacción se puede continuar agitando por toda una noche sin observar la formación de nuevas especies, ni la descomposición de las especies **17** y **18**.

La forma de purificar los compuestos **17** y **18** se hace por medio de una cromatografía en columna de alúmina desactivada al 5% y preparada con una mezcla de hexano-tolueno, aplicando el crudo de reacción en mezcla hexano-tolueno 9:1. La columna se comienza a eluir con hexano, obteniendo como primera fracción la PPh_3 libre. Se conoce la dificultad de separar la trifenilfosfina cuando está coordinada y libre en una mezcla de reacción, debido a su solubilidad semejante.⁽²⁶⁾

Después se continúa eluyendo con tolueno-cloruro de metileno 7:3, obteniendo una fracción amarilla que corresponde al compuesto **18**. Una tercera fracción de color anaranjada es obtenida al eluir con cloruro de metileno y que corresponde al compuesto **17**. En la base de la columna se observa un compuesto café que tentativamente se propone que sea el dimero $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]_2$.

El compuesto **18** es un polvo de color amarillo que cristaliza en solución de éter-etílico y que presenta un punto de fusión de 205-209 °C con descomposición. El compuesto **17** cristaliza en una solución saturada de THF-hexano usando el método de difusión líquida indirecta obteniéndose cristales grandes de color ámbar-rojizo que a simple vista se observan cuadrados. El punto de fusión de los cristales es de 190-195 °C con descomposición. Los compuestos **17** y **18** se obtienen en un rendimiento aproximado del 15% y 14% respectivamente.

Tratando de obtener **17** como producto único se intentaron las siguientes síntesis:

a) El primer intento consistió en disolver el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en THF y hacerlo reaccionar con 1.2 equivalentes de óxido de mesitilo a temperatura ambiente, no se observaron señales en el espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto **17**. La agitación continuó bajo condiciones de reflujo, observándose un cambio de color café oscuro a rojizo. La RMN de ^1H reveló una señal doble de dobles para el hidruro en -17.0 ppm, la cual corresponde al compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$.

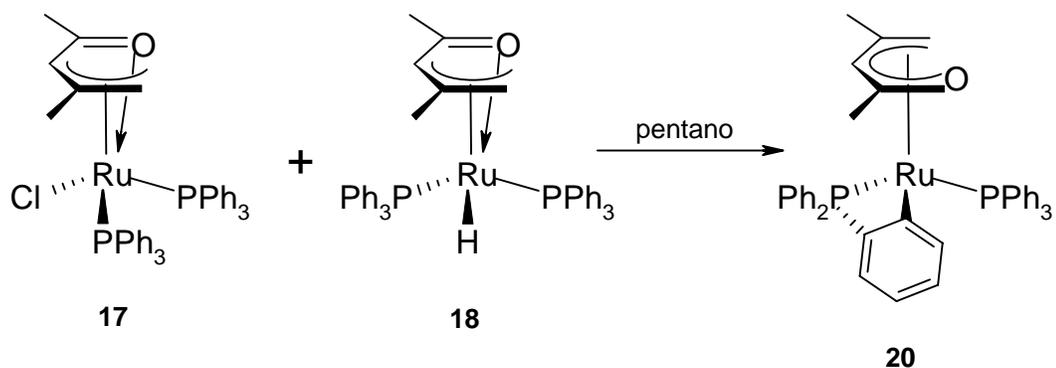
b) El segundo intento consistió en hacer reaccionar el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ disuelto en THF con exceso de óxido de mesitilo en presencia de K_2CO_3 a temperatura ambiente y también bajo condiciones de reflujo, para inducir la captura del ácido clorhídrico y así formar **17**, pero no se observó la formación de éste.

c) Por último, se intentó la misma reacción anterior, pero en lugar de usar K_2CO_3 , se utilizó como base de Lewis la trietilamina, la cual puede ser capaz de formar el

clorhidrato correspondiente como consecuencia de atrapar el HCl formado en la reacción. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y bajo condiciones de reflujo, observando por medio de la RMN de ^1H la señal característica en -17.0 ppm para el compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$. En RMN de ^{31}P se observa una señal fina en 46.7 ppm y otras señales en pequeña cantidad, pero ninguna de éstas es evidencia de la formación de **17**.

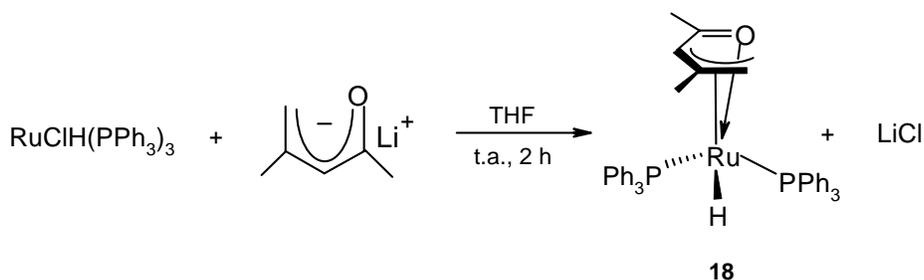
De estas reacciones se puede concluir que la formación de **18** se debe a la presencia *in situ* del compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ y no a una transformación de **17** a **18**. Lo anterior se confirmó al observar que el compuesto **18** en CDCl_3 puede transformarse en **17**, pero no ocurre lo inverso.

Cabe mencionar que en una de las reacciones como la descrita en el esquema 4.4, se procedió a cristalizar la mezcla de **17** y **18** obteniendo el compuesto $[\{\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**20**) en trazas. Este compuesto es producto de la activación del enlace C-H dando el producto de ortometalación con pérdida de HCl ó H_2 , según el caso.



Esquema 4.4. Obtención del compuesto de ortometalación **20**.

4.5 Síntesis del compuesto $[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) a partir del oxopentadienuro de litio y el $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$



Esquema 4.5. Síntesis del compuesto **18**.

Para sintetizar este compuesto se preparó el oxopentadienuro de litio como se describió anteriormente en la sección 4.3. Una vez preparado el anión se adiciona lentamente a una solución en THF del compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ a una temperatura de $-116\text{ }^\circ\text{C}$, en seguida se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente, se retira el baño de nitrógeno-etanol y se continua en agitación por 2 horas más.

La solución de $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ en THF presenta una coloración púrpura oscura y a medida que la reacción transcurre toma un color púrpura más claro, después de agitarse por 2 horas, la solución cambia totalmente a color amarillo, y cuando se evapora el disolvente a vacío queda un residuo aceitoso de color ámbar.

Para purificar el compuesto se lava con hexano observando la formación de una solución café clara traslúcida y un precipitado muy fino de color amarillo. La solución de color manzana se filtra con una cánula con filtro, encontrando en ésta el exceso de anión de litio y la trifenilfosfina libre.

El polvo de color amarillo se seca bajo vacío y se obtiene en un rendimiento del 65%. El polvo obtenido es muy fino, y algunas veces sino se deja reposar lo suficiente éste pasa por el filtro. El compuesto **18** tiene un punto de fusión de $205\text{-}209\text{ }^\circ\text{C}$ con descomposición.

De lo anterior se deduce que la síntesis del compuesto **18** queda perfectamente establecida y se deben buscar rutas alternativas para favorecer la formación exclusiva del compuesto clorado **17**, ya que se observa que preferentemente se forma el compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ en presencia de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y una base como se describió en la sección 4.4.

El compuesto **18** se transforma, aunque no totalmente, en **17** en presencia de CDCl_3 .

4.6 Caracterización espectroscópica de los compuestos:



4.6.1 RMN de ^1H del compuesto **17**

El compuesto $[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\} \text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**17**) se caracterizó por RMN de ^1H en solución de C_6D_6 (ver anexo 1, pág. 101) presentando una señal ancha para cada uno de los hidrógenos $\text{H}_{1\text{anti}}$ y $\text{H}_{1\text{syn}}$ en 2.11 y en 2.38 ppm respectivamente. También se observa el protón central H_3 en 4.63 ppm como un singulete ancho, el Me_2 se observa en 2.19 ppm con una $J_{\text{P-H}} = 0.98$ Hz, mientras que el Me_4 se observan en 1.03 ppm y una $J_{\text{P-H}} = 0.74$ Hz, ambas señales se presentan como dobletes con constantes de acoplamiento muy pequeñas (<1.0 Hz), (figura 4.3).

De acuerdo al espectro de correlación HETCOR de ^1H y ^{13}C a -90 °C se propone la asignación descrita en la figura 4.4 para los hidrógenos de los aromáticos, en donde: los hidrógenos *orto* **A** se observan en 7.74, 7.05 ppm y 5.88 ppm; este último desplazamiento químico se debe a la protección de los hidrógenos *orto*, ya que se encuentran espacialmente más alejados del cloro y más cercanos al centro metálico. Los hidrógenos *orto* **B** se observan en 7.59 ppm. Los hidrógenos *meta* **a** aparecen en 6.81 ppm y en 7.35 ppm junto con los hidrógenos *para* **A** en este último; mientras que los hidrógenos *meta* **B** están alrededor de 7.17 ppm junto con los hidrógenos *para* **A**.

Los hidrógenos *para B* se observan en 7.24 ppm. Como consecuencia de las señales observadas en el espectro de la figura 4.3 y 4.4 se deduce que hay una conducta dinámica en la molécula, como se describe en la sección 4.6.2.

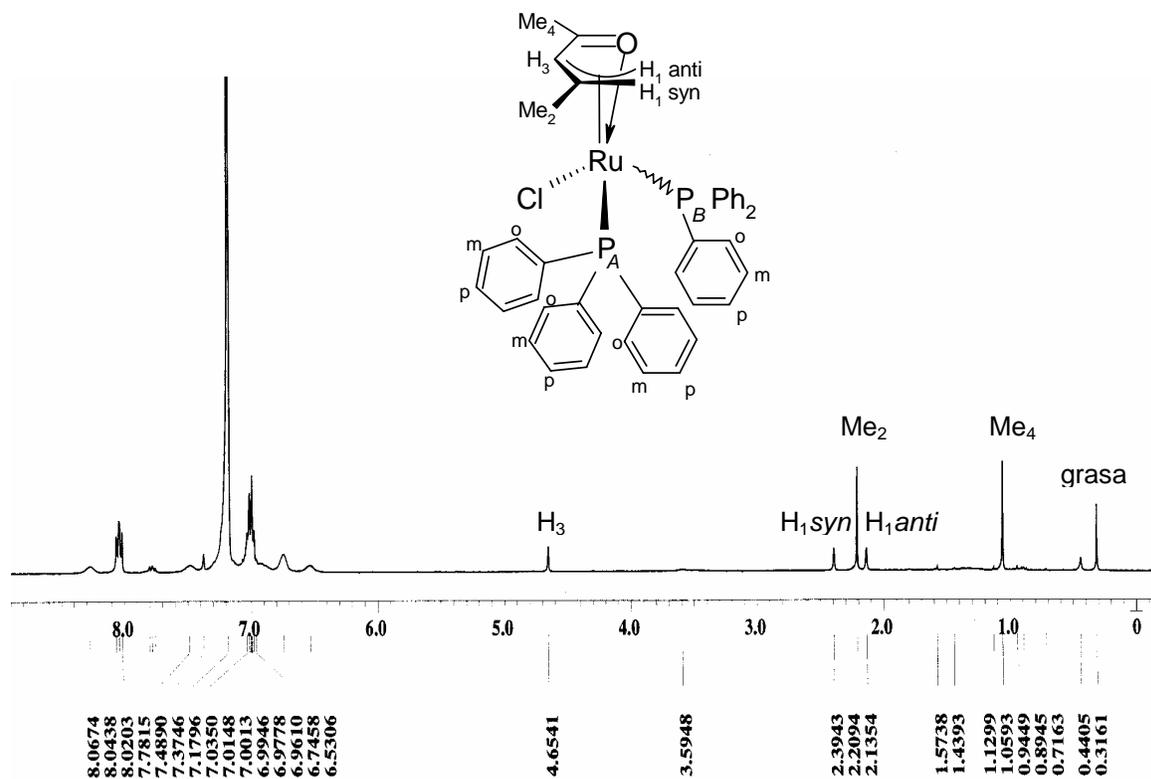


Figura 4.3. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 17. [C₆D₆, 24 °C, 270 MHz]

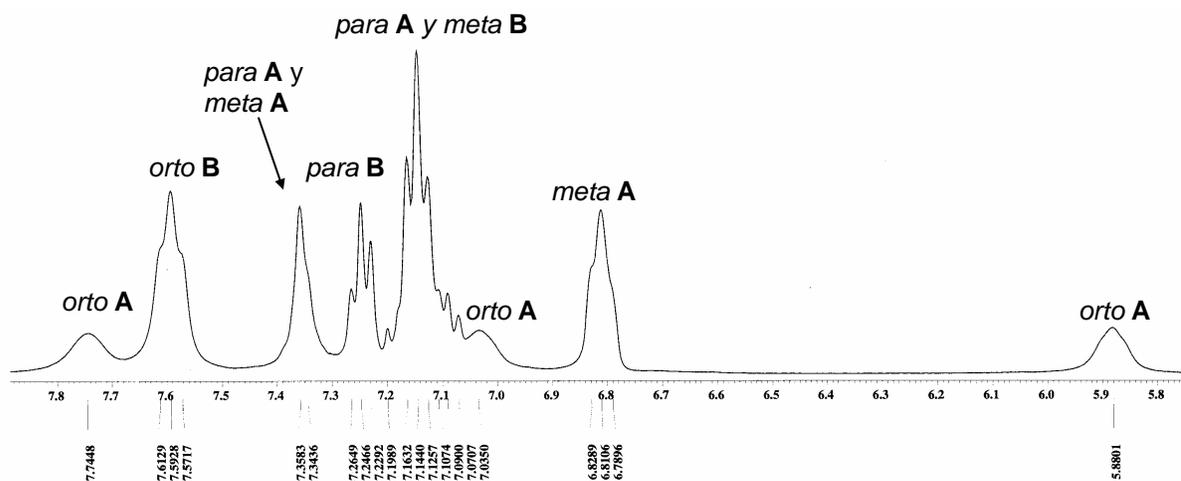


Figura 4.4. Ampliación de la zona de los aromáticos del compuesto 17. [CD₂Cl₂, -90 °C, 400 MHz]

4.6.2 Estudio de temperatura variable de RMN de ^1H en la zona de aromáticos del compuesto 17

El experimento de temperatura variable de RMN de ^1H en tolueno- d_8 muestra que a 0 °C las señales se definen mejor que a temperatura ambiente (20 °C), lo que sugiere que los hidrógenos de los fenilos se vuelvan más estáticos y dejen de promediarse sus desplazamientos químicos. A -40 °C se pierde algo de la resolución en todas las señales, pero se definen un mayor número de ellas. Al bajar aún más la temperatura, a -90 °C, se pierde más la resolución, pero se mantiene la no equivalencia de las señales, lo que indica que a esa temperatura es probable que la viscosidad del disolvente aumente y se pierda con ello la definición de las señales, pero se mantiene la rigidez de las fosfinas, al observar la inequivalencia de los hidrógenos de los fenilos, lo que sugiere un sistema más rígido a baja temperatura.

Por otra parte, si se comparan los espectros a 20 y 80 °C se ve claramente el comportamiento opuesto, en donde todas las señales de hidrógenos *orto* y

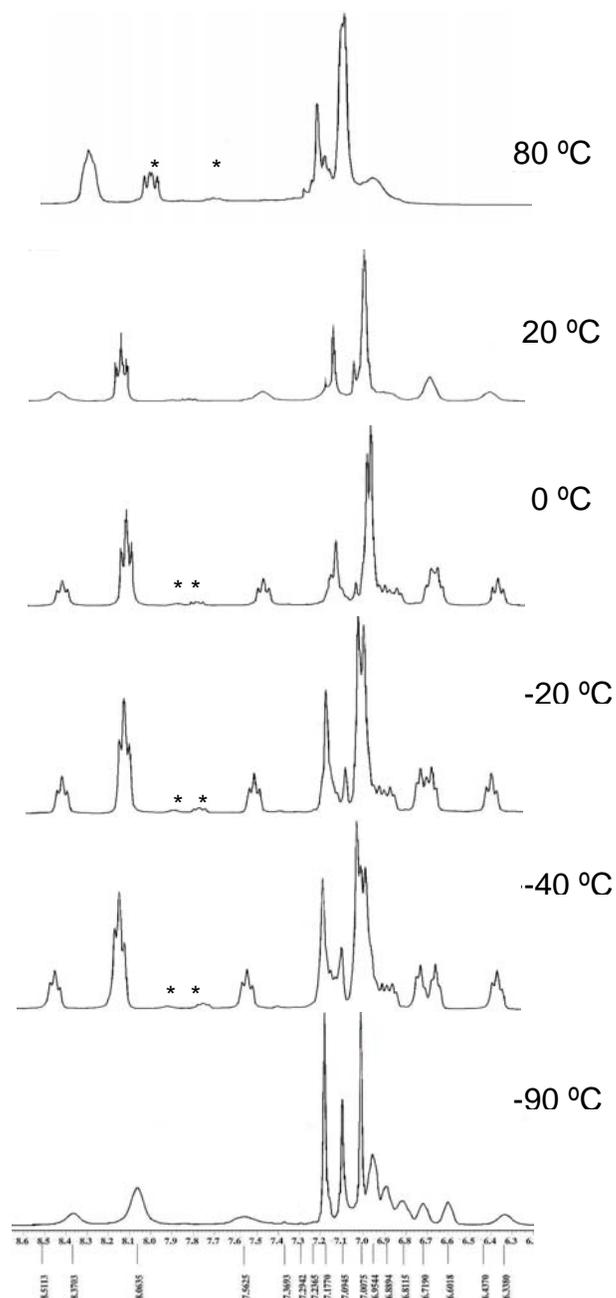


Figura 4.5. Estudio de temperatura variable de la zona de aromáticos del compuesto 17. (*) Señales del compuesto 18. [tolueno- d_8 , 400 MHz].

las correspondientes a los hidrógenos *meta* y *para* se promedian debido al giro más intenso de los fenilos de la molécula a mayor temperatura.

4.6.3 RMN de ^1H del compuesto **18**

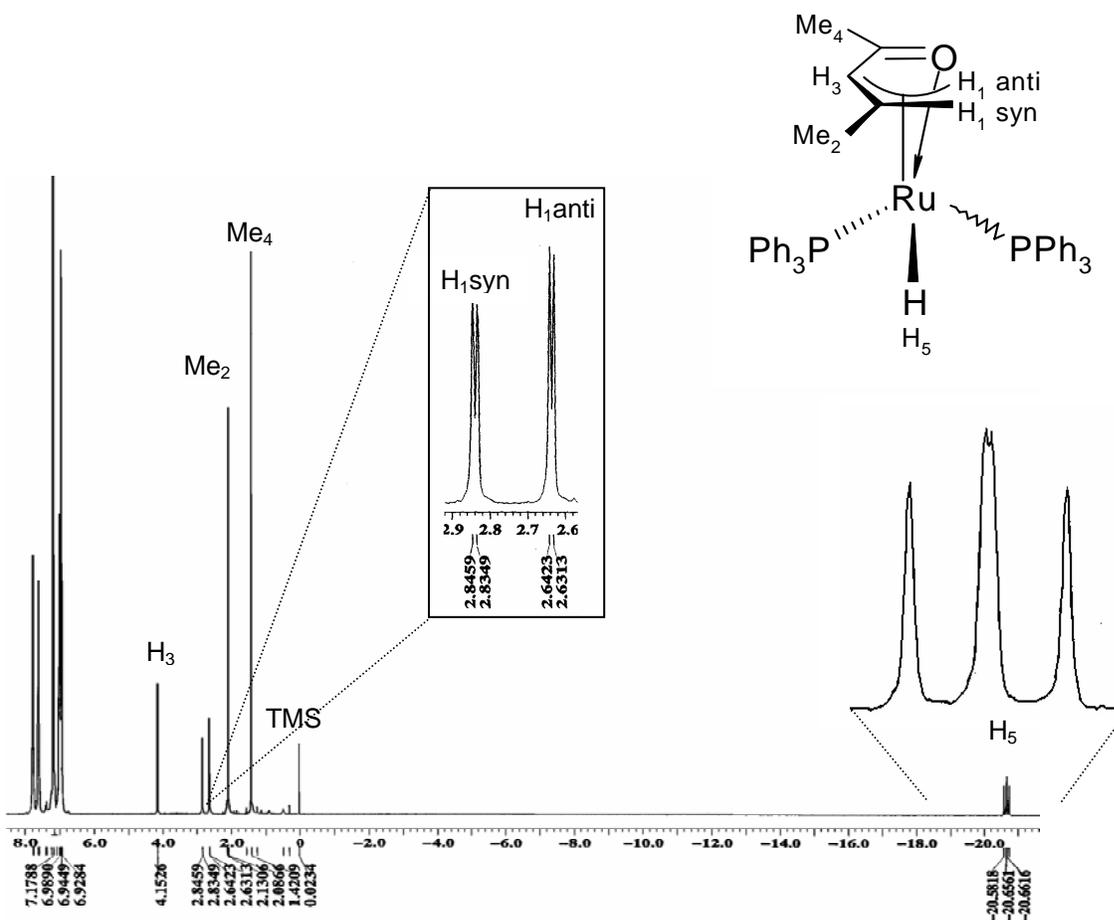
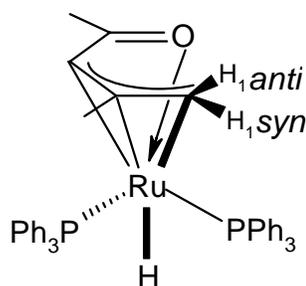


Figura 4.6. Espectro de ^1H del compuesto **18**. [C_6D_6 , 400 MHz]

El compuesto **18** se caracterizó por RMN de ^1H en solución de C_6D_6 (ver anexo 1, pág. 101) presentando una señal en -20.65 ppm para H_5 , la cual corresponde a una señal doble de dobles debido al acoplamiento con los dos fósforos de las trifenilfosfinas no equivalentes. En el espectro esta señal parece como un triplete, pero

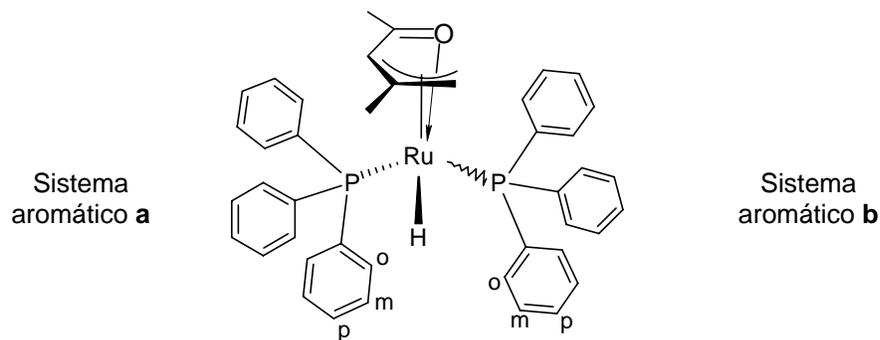
en la ampliación se puede observar claramente la multiplicidad del hidruro. La constante de acoplamiento es de $J_{P-H} = 29.7$ Hz.

Para el protón H_3 se observa un singulete en 4.15 ppm, para los protones de los metilos Me_2 y Me_4 se observan como singuletes en 2.08 y 1.42 ppm respectivamente. En la parte alílica de la molécula se tienen dos hidrógenos del metileno terminal $H_{1\text{anti}}$ y $H_{1\text{syn}}$, estos hidrógenos no son equivalentes, ya que el $H_{1\text{anti}}$ se encuentra más influenciado por el metal, lo cual se refleja en el desplazamiento químico a menor frecuencia (2.63 ppm) que el $H_{1\text{syn}}$ en 2.83 ppm, observando una señal doble para cada uno, debido al acoplamiento que hay con el hidruro a tres enlaces, con una constante de acoplamiento de $J_{H-H} = 4.4$ Hz, esquema 4.6.



Esquema 4.6. Acoplamiento a tres enlaces del hidruro con los hidrógenos *syn* y *anti* del compuesto **18**.

En cuanto a la zona de los hidrógenos aromáticos se puede observar la asimetría de la molécula, misma que genera dos diferentes tipos de sistemas aromáticos designados a y b (esquema 4.7). Los hidrógenos *orto* se observan en 7.61 y 7.76 ppm para ambos sistemas. El resto de los hidrógenos *meta* y *para* en la zona de aromáticos es complejo de asignarse debido al traslape significativo de sus hidrógenos, (esquema 4.7).



Esquema 4.7. Sistemas aromáticos del compuesto **18**

La asignación tentativa de los hidrógenos *orto* del sistema aromático **b**, se hizo considerando la presencia del oxígeno para desplazar a frecuencias mayores los hidrógenos vecinos en comparación con los hidrógenos del sistema **a**, figura 4.7.

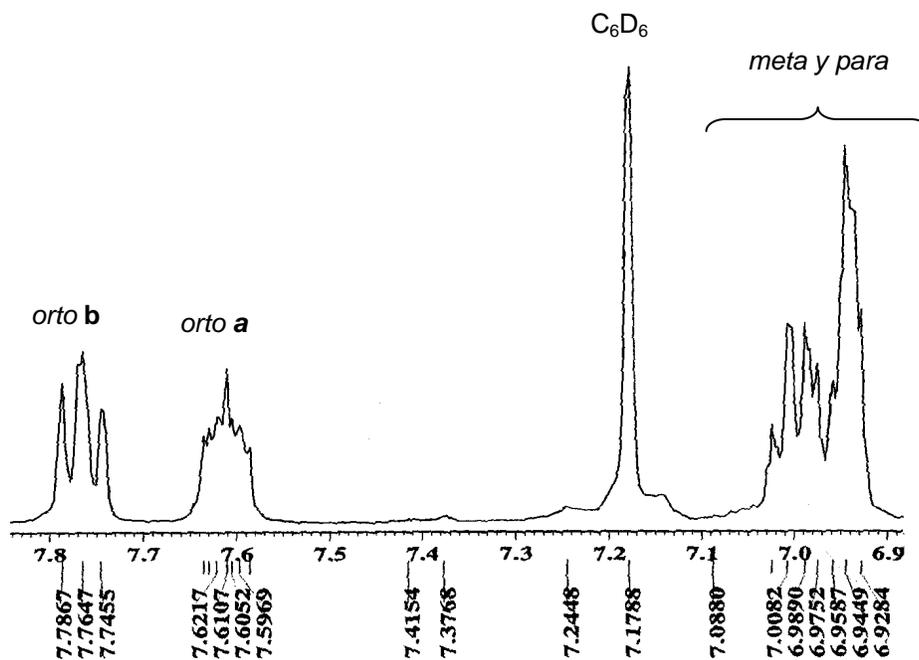


Figura 4.7. Ampliación de zona de los aromáticos del compuesto **18**. [C_6D_6 , 400 MHz]

Comparando la zona de los hidrógenos aromáticos del compuesto **18** con el compuesto **17** se puede observar que éste último es una molécula más rígida al presentar más señales de hidrógenos que el compuesto **18**. Lo anterior permite concluir que comparativamente **18** (con un hidruro enlazado al rutenio) presenta un menor impedimento que **17** (con un cloro enlazado al metal), lo que conduce a un comportamiento distinto de las trifenilfosfinas, siendo más favorable su movimiento en presencia de un ligante tan pequeño como el hidrógeno.

4.6.4 RMN de ^{13}C del compuesto **17**

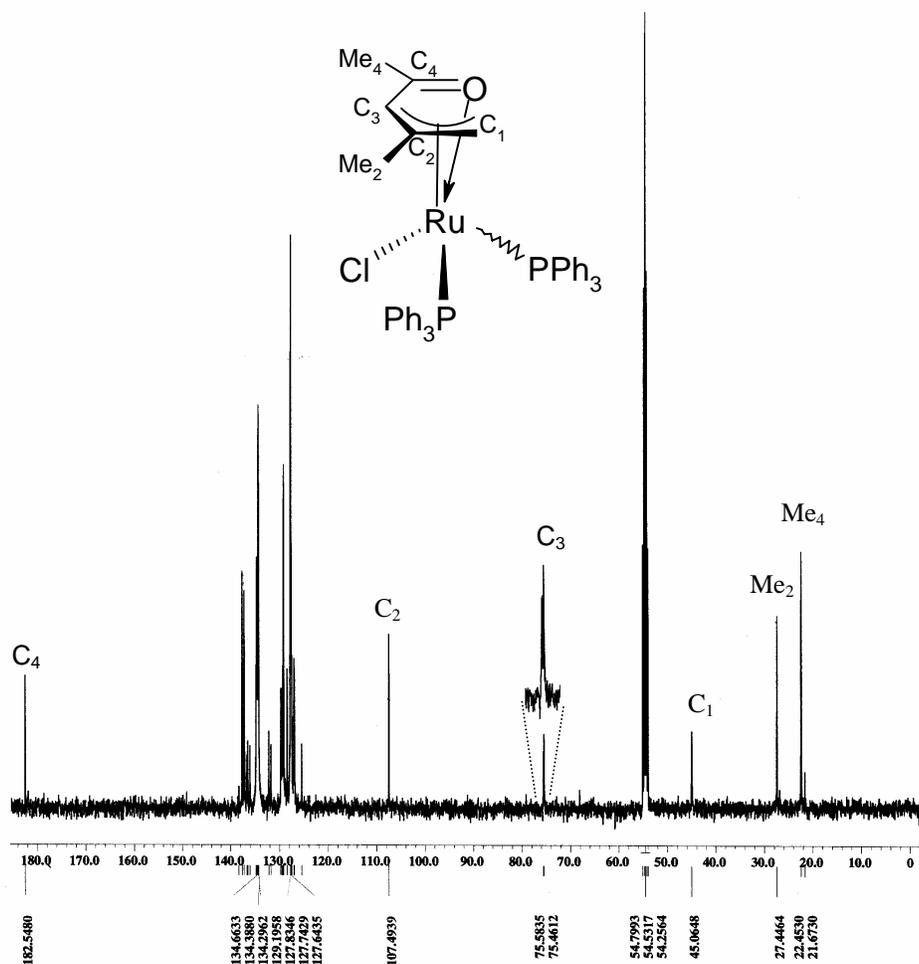
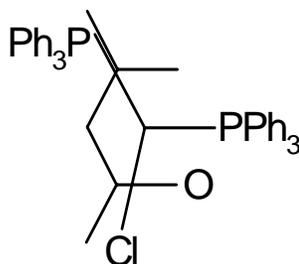


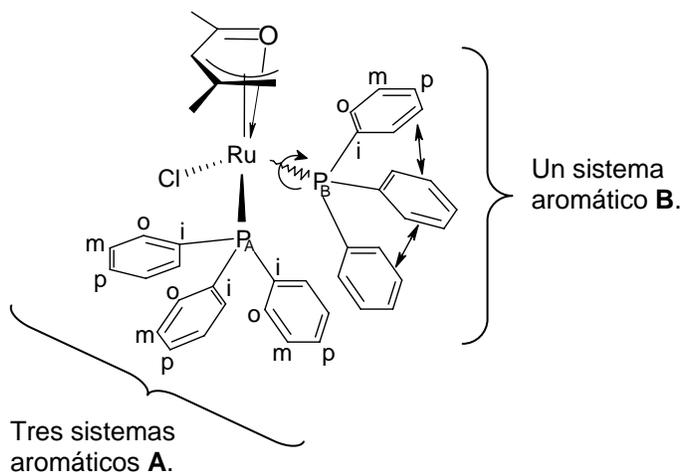
Figura 4.8. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **17**. [$\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, -90°C , MHz]

En el espectro de RMN de ^{13}C (figura 4.8) desacoplado de protón en benceno- d_6 , se observa un singulete para el carbono C_1 en 45.80 ppm. El carbono C_2 se observa en 107.34 ppm como una señal simple. El carbono C_3 se observa como un doblete en 75.69 ppm con una $J_{\text{P-C}}=13.5$ Hz, resultado del acoplamiento con una de las fosfinas, esquema 4.8. El carbono C_4 base del carbonilo, se observa como un singulete en 181.90 ppm, lo que sugiere que no hay una interacción importante de este carbono con el átomo de rutenio. Los metilos Me_2 y Me_4 se observan como singuletes en 22.48 ppm y en 27.29 ppm respectivamente. En el anexo 1 (pág. 103), se presenta la tabla de desplazamientos químicos de ^{13}C del compuesto **17**.



Esquema 4.8. Vista superior de las fosfinas con respecto al ligante.

En la región de los aromáticos del compuesto **17** se observan cuatro sistemas aromáticos químicamente no equivalentes, tres para la fosfina **A**, la cual se encuentra rígida, y uno para la fosfina **B**, que presenta un sistema dinámico, esquema 4.9. Para los carbonos *ipso* **A** se observan tres dobletes en 132.0, 136.30 y 137.0 ppm con constantes de acoplamiento P-C de 50.0, 44.6 y ~ 53.0 Hz respectivamente, mientras que los carbonos *ipso* **B** se observan como un doblete en 137.45 ppm con una $J_{\text{P-C}} = 40.0$ Hz. Los carbonos *orto* **A** aparecen como una señal ancha en un rango de 134.57-139.9 ppm y los carbonos *orto* **B** como un doblete en 134.34 ppm con una $J_{\text{P-C}} = 9.2$ Hz. Se observan tres señales para los carbonos *para* **A** en el rango de 129.31-129.75 ppm. Los carbonos *meta* **A** se observan como un doblete en 127.0 ppm con una constante de acoplamiento P-C de 8.5 Hz y en 127.58 ppm traslapado con la señal de los carbonos *meta* **B** que se observan en 127.74 ppm, figura 4.9.



Esquema 4.9. Sistemas aromáticos del compuesto 17.

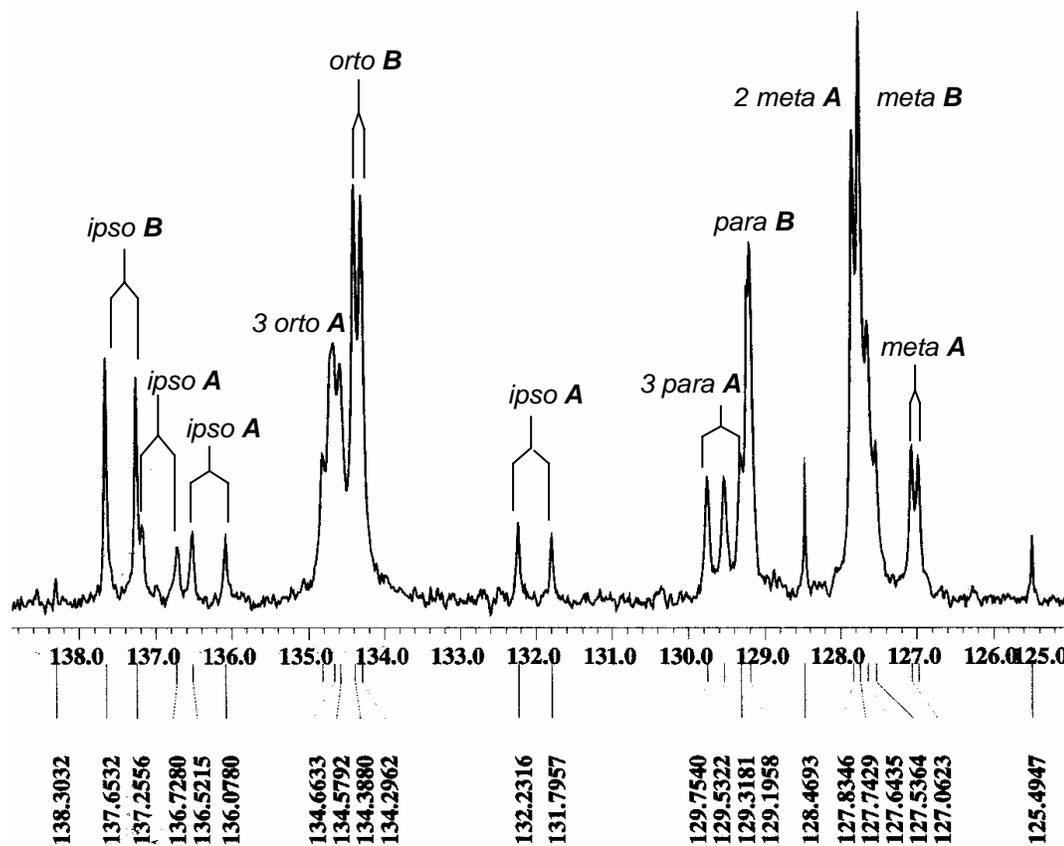


Figura 4.9. Ampliación de la zona de los carbonos de los fenilos del compuesto 17. [CD₂Cl₂, -90 °C, 400 MHz]

4.6.5 RMN de ^{13}C del compuesto 18

En el espectro de ^{13}C desacoplado de protón (figura 4.10) en benceno- d_6 se observa un doblete en 61.87 ppm para el C_1 del metileno terminal, el cual presenta esta multiplicidad debido al acoplamiento que tiene con el fósforo que se encuentra del lado abierto del oxopentadienilo, presentando una constante de acoplamiento de $J_{\text{C-P}} = 20.8 \text{ Hz}$. El carbono cuaternario C_2 se encuentra en 112.54 ppm como una señal simple. El metino C_3 presenta una señal doble en 78.28 ppm con una $J_{\text{P-C}} = 10.4 \text{ Hz}$, lo cual indica el acoplamiento con la fosfina que se encuentra del lado de los metilos. El carbono C_4 , base del carbonilo, presenta una señal simple en 169.54 ppm, siendo este valor característico para compuestos que están coordinados $\eta^{3:1}$ al metal. Los carbonos de los metilos Me_2 y Me_4 se observan como singuletes en 28.58 ppm y 25.59 ppm respectivamente, figura 4.10. En el anexo 1 (pág. 103), se presenta la tabla de desplazamientos químicos de ^{13}C del compuesto 18.

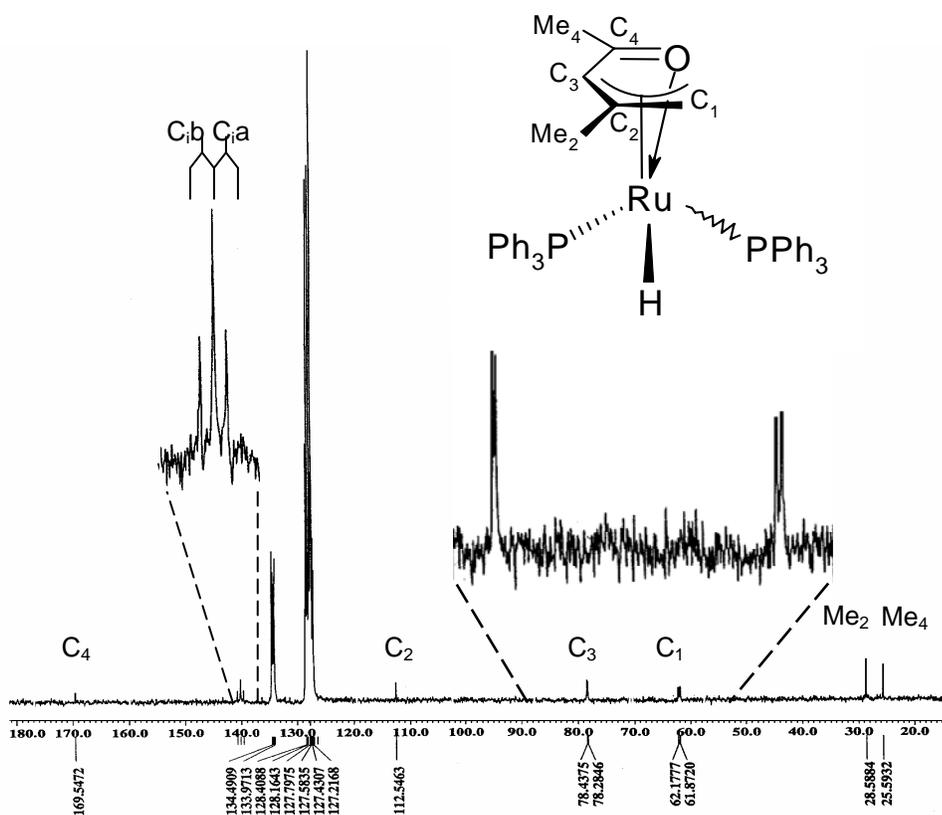


Figura 4.10. Espectro de ^{13}C del compuesto 18. [C_6D_6 , 400 MHz]

Los carbonos de los aromáticos presentan dos sistemas químicamente no equivalentes, observándose ocho diferentes tipos de carbono; dos *ipso*, dos *orto*, dos *meta* y dos *para*.

Al igual que la asignación en protón, se propone que los carbonos del sistema **b** se encuentran más influenciados a través del espacio por el oxígeno, por lo que se asignan tentativamente de la siguiente manera: los carbonos *ipso* del sistema **a** en 140.03 ppm ($J_{C-P} = 38.44$ Hz), mientras que para el sistema **b** se encuentra en 140.21 ppm ($J_{C-P} = 39.97$ Hz) y se observan como un doble de dobles, la señal para cada carbono debería observarse como doble de dobles, pero en la ampliación se observa un triplete aparente que correspondería a dos dobletes traslapados con una constante de acoplamiento promedio de $J_{P-C} = 37.4$ Hz.

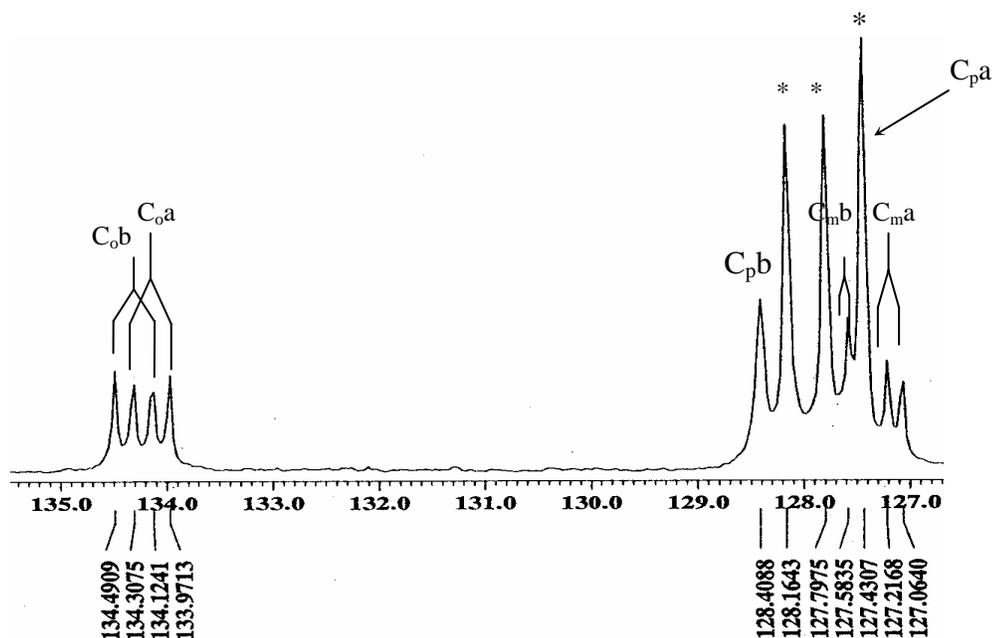


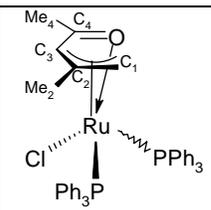
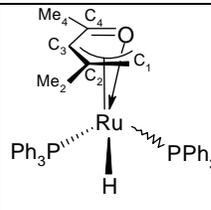
Figura 4.11. Ampliación de la zona de los carbonos orto, meta y para de los fenilos del compuesto **18**. *) Señales del C_6D_6 . [C_6D_6 , 400 MHz]

Los carbonos *orto b* se observan en 134.64 ppm y los *orto a* en 133.12 ppm, y se observan como dobletes con una $J_{P-C} = 18.6$ y 20.2 Hz respectivamente. El carbono *meta b* se observa como un doblete en 129.3 ppm con una constante de

acoplamiento $J_{P-C} = 7$ Hz y el carbono *meta* **a** como un doblete en 127.75 ppm traslapada bajo las señales de benceno.⁽³¹⁾ El carbono *para* **b** se observa en 128.25 ppm como un singulete y el *para* **a** en 127.43 ppm, traslapado por la señal de benceno en 127.25 ppm.⁽³²⁾

A continuación se resumen algunos de los desplazamientos químicos de ^{13}C de los compuestos **17** y **18** en la tabla 4.1.

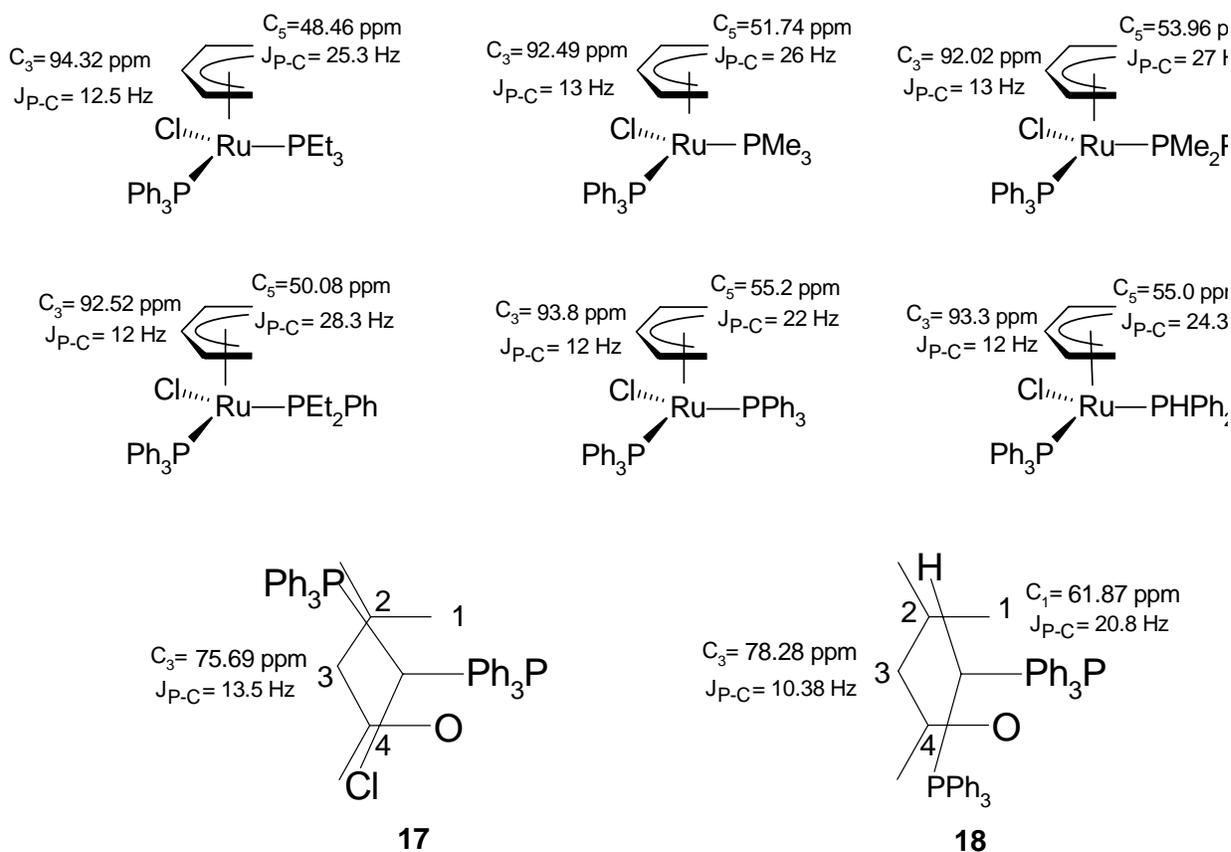
Tabla 4.1. Desplazamientos químicos de ^{13}C de los compuestos **17** y **18**.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Me ₂	Me ₄
 <p>(17)</p>	45.87 (s)	107.34 (s)	75.69 (d, $J_{P-C} = 13.5$ Hz)	181.90 (s)	27.29 (s)	22.48 (s)
 <p>(18)</p>	61.87 (d, $J_{P-C} = 20.8$ Hz)	112.54 (s)	78.28 (d, $J_{P-C} = 10.4$ Hz)	169.54 (s)	28.58 (s)	25.59 (s)

d= doblete, s= singulete.

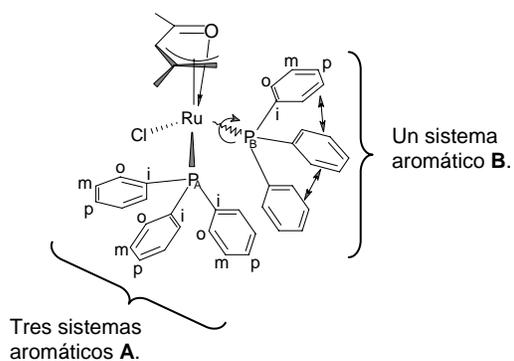
Como se puede observar en la tabla 4.1, el compuesto **17** presenta un acoplamiento en el carbono C₃ de $J_{P-C} = 13.5$ Hz, el cual es semejante a las constantes de acoplamiento reportadas para los compuestos del esquema 4.10, en los cuales una de las trifenilfosfinas se coloca en forma análoga al derivado oxopentadienilo descrito en el esquema 4.8. La ausencia de acoplamiento fósforo-carbono en el C₁ sugiere que el átomo de cloro se encuentra en posición opuesta a éste, mientras que la otra trifenilfosfina está prácticamente paralela al C₂ y en posición opuesta al átomo de oxígeno.

Por otra parte, el compuesto **18** presenta un acoplamiento fósforo-carbono en C₁ de 20.8 Hz y en C₃ de 10.4 Hz. En compuestos con el ligante pentadienilo, rutenio, cloro y dos fosfinas¹⁹ se pueden observar acoplamientos P-C para C1 y C3 del orden de 22.0 a 28.3 Hz y de 12 a 13 Hz respectivamente, lo cual apoya la propuesta de que una de las fosfinas se encuentra del lado del oxígeno del ligante oxopentadienilo y la otra fosfina del lado abierto del ligante oxopentadienilo.

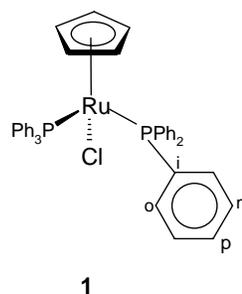


Esquema 4.10. Constantes de acoplamiento fósforo-carbono.

Las asignaciones de los carbonos aromáticos se llevaron a cabo por comparación con compuestos análogos anteriormente sintetizados en el laboratorio con el ligante Cp y Cp*, y que contienen en su estructura al metal rutenio y una o dos trifenilfosfinas, la asignación de los carbonos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* de los grupos fenilo en la RMN de ¹³C se detalla en el esquema siguiente:⁽¹²⁾

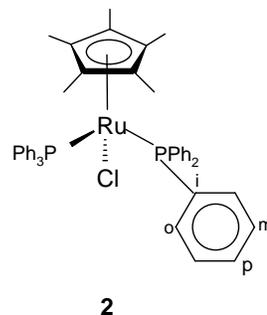


17

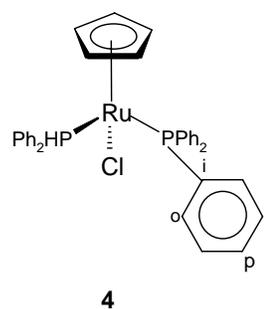
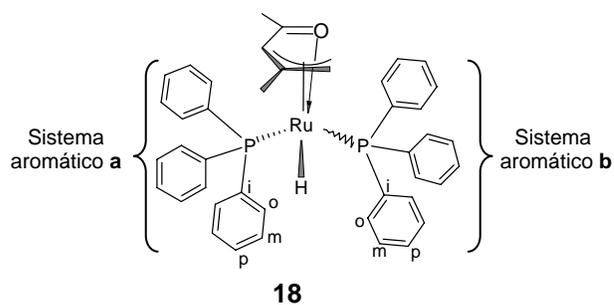


I	138.3 ppm (ta, 19.8 Hz)
O	133.8 ppm (ta, 5.5 Hz)
M	127.5 ppm (ta, 4.4 Hz)
P	129.7 ppm (s)

	A	B
i	132.0 ppm (d, $J_{P-C}=50.0$ Hz)	137.5 ppm (d, $J_{P-C}=40$ Hz)
	136.3 ppm (d, $J_{P-C}=44.6$ Hz)	
	137.0 ppm (d, $J_{P-C}\sim 53.0$ Hz)	
o	134.6-139.9 ppm	134.3 ppm (d, $J_{P-C}=9.2$ Hz)
m	127.4-127.9 ppm	127.7-128.0 ppm
	127.0 ppm (d, $J_{P-C}=8.5$ Hz)	
p	129.3-129.8 ppm	129.1-129.4 ppm



I	137.2 ppm (muy ancha)
O	134.8 ppm (s, ancho)
M	126.7 ppm (ta, 4.4 Hz)
P	128.1 ppm (s)



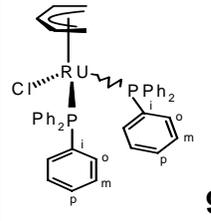
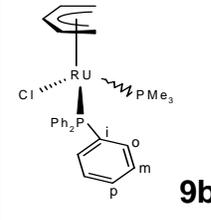
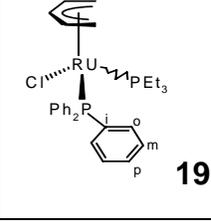
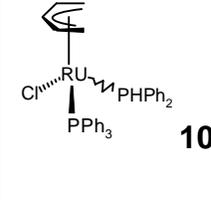
i	136.5 ppm (d, 41.9 Hz)
o	133.7 ppm (d, 9.9 Hz)
m	127.7 ppm (d, 9.9 Hz)
p	129.2 ppm (d, 2.2 Hz)

	a	b
i	139.9 ppm (dd, $J_{P-C}=56.12$ Hz)	140.3 ppm (dd, $J_{P-C}=51.50$ Hz)
o	134.0 ppm (d, $J_{P-C}=10.76$ Hz)	134.3 ppm (d, $J_{P-C}=11.53$ Hz)
m	127.1 ppm (d, $J_{P-C}=8.46$ Hz)	127.5 ppm (traslapado con la señal del benceno)
p	128.4 ppm (traslapado con la señal del benceno)	128.4 ppm (s)

Esquema 4.11. Desplazamientos químicos de ^{13}C de los grupos fenilos de la trifenilfosfina.

Los compuestos **17** y **18** también fueron asignados comparativamente a los compuestos con el ligante pentadienilo y en la tabla 4.2 se puede observar que sus desplazamientos para los carbonos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* son semejantes a los observados en los compuestos **17** y **18**. Además de acuerdo a las constantes de acoplamiento P-C reportadas para los compuestos con el ligante pentadienilo se hizo una asignación más precisa de los carbonos aromáticos de **17** y **18**, observándose un orden decreciente de las J_{P-C} : *ipso* > *orto* > *meta*.

Tabla 4.2. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento P-C para carbonos aromáticos de compuestos con el ligante pentadienilo.

	ipso	Orto	para	meta	ref.
 9	138.16 (d, J_{P-C} = 39 Hz)	134.04 (d, J_{C-P} = 10 Hz) 133.39 (d, J_{P-C} = 10 Hz)	129.14 (s) 128.73 (s)	127.78 (d, J_{P-C} = 9 Hz) 127.20 (d, J_{P-C} = 9 Hz)	19
 9b	136.50 (d, J_{P-C} = 35Hz)	134.0 (d, J_{P-C} = 10 Hz)	129.13 (s)	n.r.	19
 19	136.77 (d, J_{P-C} = 36 Hz)	134.04 (d, J_{P-C} = 10 Hz)	129.51 (s)	128.07 (d, J_{P-C} = 9 Hz)	19
 10	131.6 (d)	133.8 (d)	128.0 (m)	129.4 (s)	23

d= dobelete, m= multiplete, s= singulete, n.r. = no reportada.

4.6.6 RMN de ^{31}P de los compuestos 17 y 18

El espectro de RMN de ^{31}P desacoplado del compuesto **17**, en benceno deuterado, muestra dos señales dobles: una corresponde a la trifenilfosfina A, que se observa en 38.29 ppm y la otra a la trifenilfosfina B que se observa en 55.45 ppm, ambas con una $J_{\text{P-P}} = 32.12$ Hz, figura 4.12.

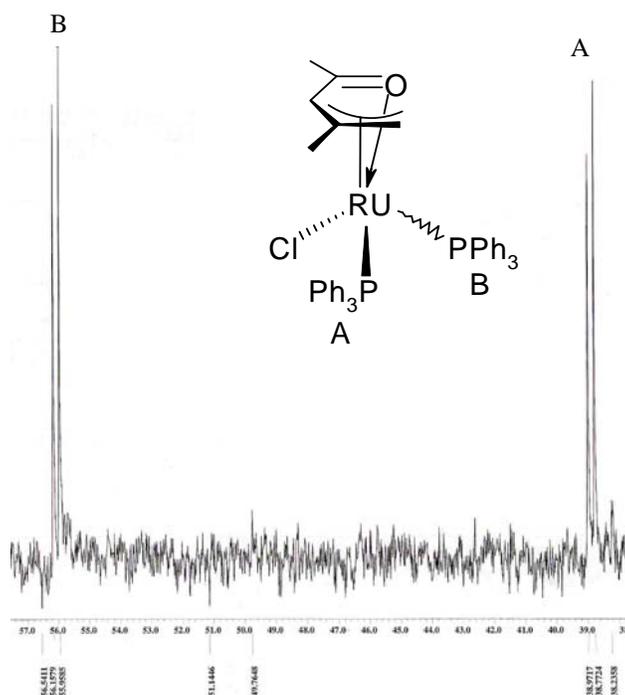


Figura 4.12. Espectro desacoplado de ^{31}P del compuesto **17**.
[C_6D_6 , 270 MHz]

En el espectro de RMN de ^{31}P desacoplado del compuesto **18**, en benceno deuterado, se observan dos dobletes con una constante de acoplamiento $J_{\text{P-P}} = 24.81$ Hz, en 51.13 ppm (A) y 60.60 ppm (B) correspondiendo esta última a la trifenilfosfina que se encuentra del lado abierto del oxopentadienilo (figura 4.13).

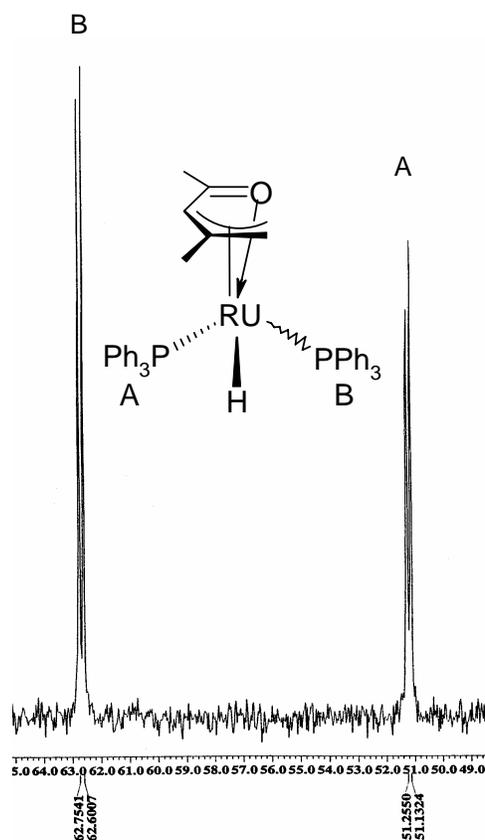
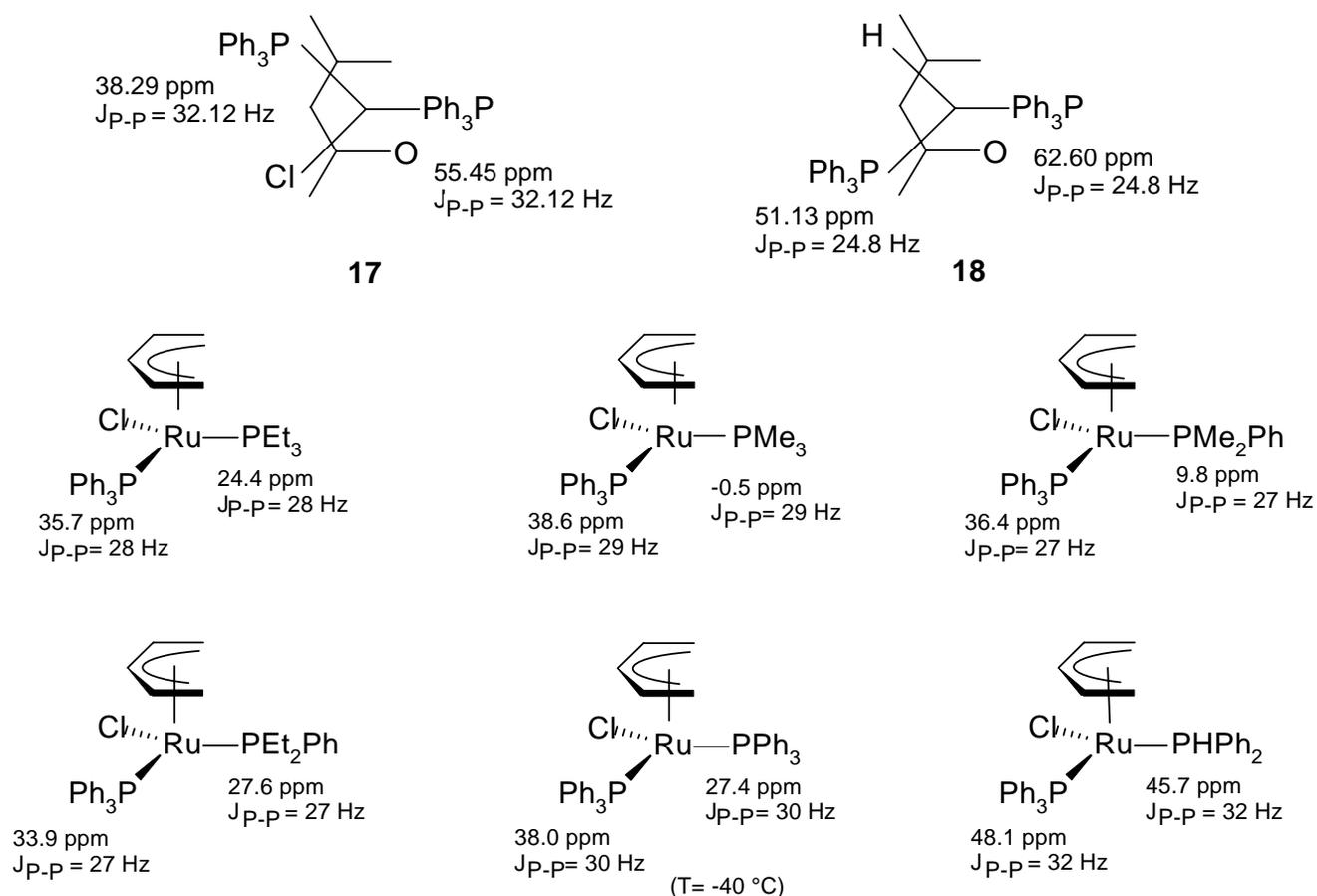


Figura 4.13. Espectro desacoplado de ^{31}P del compuesto **18**. [C_6D_6 , 400 MHz]

En analogía con los compuestos con el ligante pentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7$)RuCl(PPh₃)(L) [L= PPh₃, PMe₃, PEt₃, PEt₂Ph y PME₂PH]⁽¹⁹⁾ y [L= PPh₂]⁽²³⁾ se asignan comparativamente los fósforos de las trifenilfosfinas de los compuestos **17** y **18**, observándose que la fosfina que se encuentra colocada en los vértices del ligante pentadienilo aparece entre 33.9 y 38.6 ppm, mientras que en el compuesto con PPh₂ aparece en 48.1 ppm (esquema 4.12). De esta manera se propone que los desplazamientos químicos en 38.29 ppm (**17**) y 51.13 ppm (**18**) corresponden a la trifenilfosfina que se encuentra colocada en los vértices del ligante oxopentadienilo. Lo anterior también es apoyado al observar que los desplazamientos de las trifenilfosfinas que se encuentran del lado abierto del oxopentadienilo aparecen a frecuencias mayores que las ubicadas en los vértices, debido a la electronegatividad del oxígeno y su cercanía con estas fosfinas.



Esquema 4.12. Desplazamientos químicos de ^{31}P de los compuestos $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{L}_1)$ [L = PPh_3 , PMe_3 , PEt_3 , PEt_2Ph , PMe_2Ph y PPhPh_2].

4.6.7 RMN de ^{31}P del compuesto:



El compuesto ortometalado $[\{\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**20**) se obtuvo al intentar recristalizar la mezcla de los compuestos **17** y **18** en pentano (esquema 4.4). El compuesto **17** cristaliza de color rojizo, **18** es de color amarillo-limón, mientras que **20** es de color amarillo pálido.

El compuesto **20** fue observado en solución, en mezcla mayoritaria de **17** y **18** a través de la RMN de ^{31}P y su caracterización se basa fundamentalmente en la descripción de su estructura cristalina descrita en la sección 4.8.3.

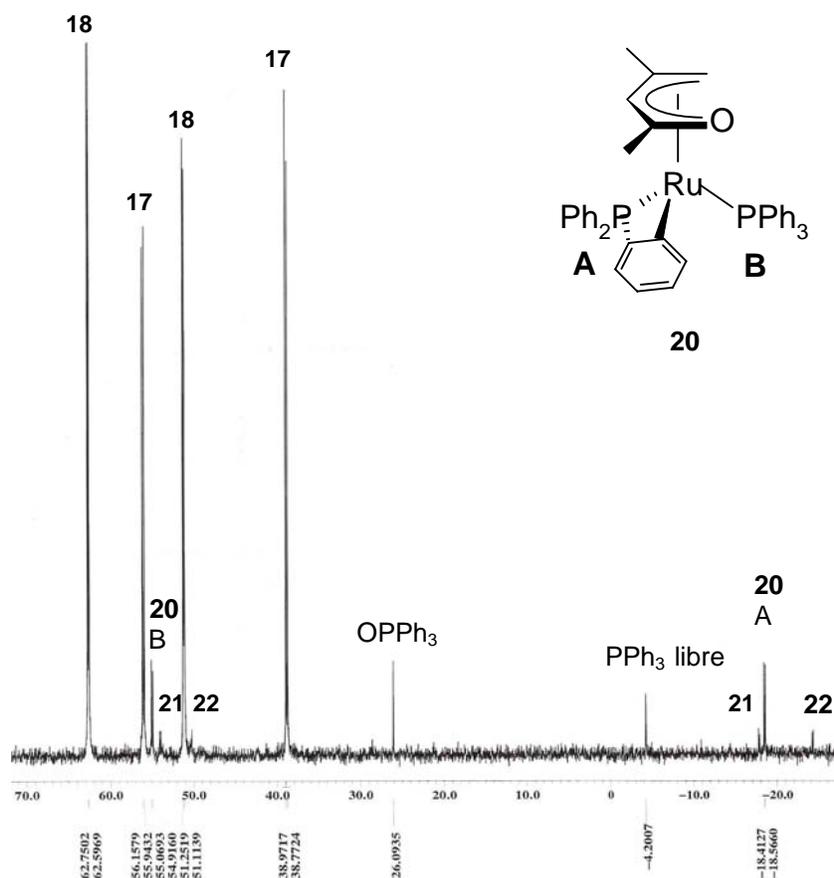
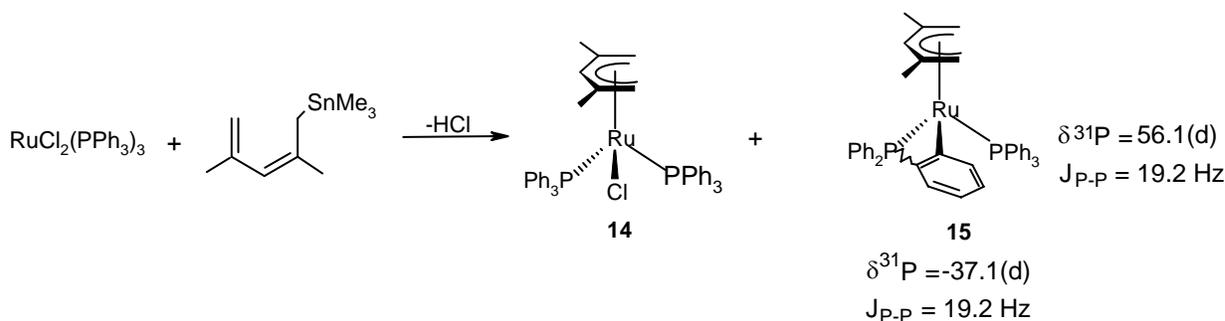


Figura 4.14. Espectro de RMN de ^{31}P de la mezcla de compuestos **17**, **18**, **20**, **21** y **22**. [C_6D_6 , 400 MHz]

En el espectro de RMN de ^{31}P de la mezcla de reacción se observan las señales de las fosfinas del compuesto **20** en -18.56 ppm (B) y 54.99 ppm (A) con una constante de acoplamiento $J_{\text{P-P}} = 24.8$ Hz. También se observan las señales de los compuestos **17** y **18** junto con las de dos nuevos productos **21** y **22** en pequeña proporción. Las señales de fósforo de los compuestos **21** y **22** y presentan dobletes en frecuencias bajas, por lo cual se sugiere que se trate de una especie di-ortometalada. Los

compuestos de ortometalación se caracterizan por tener desplazamientos de fósforo a frecuencias negativas. Debido a la pequeña cantidad en que se encuentran **21** y **22** no fueron aislados.⁽³³⁾

Durante la síntesis del compuesto $[\{2,4\text{-dimetil-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ **14**, llevado a cabo previamente en el laboratorio, se detectó a través de la RMN de ^{31}P la formación del compuesto **14**, junto con el producto de ortometalación $[\{2,4\text{-dimetil-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**15**).



Esquema 4.13. Compuesto de ortometalación **15**.

En el compuesto **20** se observa que la fosfina que se encuentra ortometalada tiene desplazamientos en ^{31}P a frecuencias menores (-37.1 ppm) y se atribuye a la tensión del anillo que se forma con el nuevo enlace Ru-C. Lo anterior es apoyado con los resultados observados en difracción de rayos X, en donde los ángulos de enlace para la fosfina ortometalada es de: Ru1-P1-C7 [87.06(15) °] y P1-Ru1-C8 [67.24(13) °], mientras los correspondientes a la trifenilfosfina son; Ru1-P2-C37 [119.89(14) °], Ru1-P2-C31 [116.86(14) °] y Ru1-P2-C25 [113.36(15) °], lo que sugiere una mayor tensión angular en el fósforo ortometalado. Es conocido que la tensión angular del fósforo se refleja en un corrimiento de su desplazamiento químico en ^{31}P como se describe para compuestos de manganeso.⁽³⁴⁾

4.6.8 Espectrometría de masas de los compuestos 17 y 18

Se trató en repetidas ocasiones de obtener el espectro de masas del compuesto **17** infructuosamente. Se intentaron las técnicas de impacto electrónico a 20 eV y por LRESI (Low Resolution Electron Spray Ionization). Ambas técnicas mostraron únicamente el ión correspondiente a la PPh_3 en 262 m/e y el respectivo patrón de fragmentación de la fosfina.

A diferencia, el espectro de masas del compuesto **18** confirma el peso molecular y algunos fragmentos de la molécula. El espectro se obtuvo por impacto electrónico a 20 eV. A continuación se muestra el espectro de masas y la fragmentación tentativa de **18**, figura 4.15 y esquema 4.14.

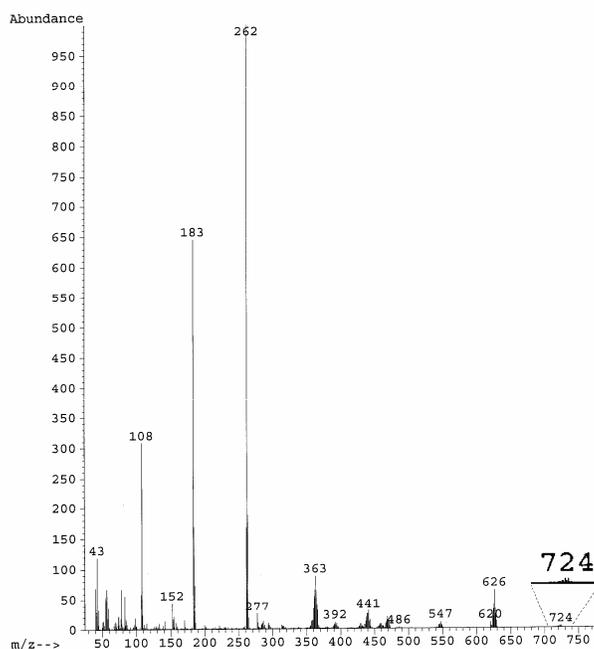
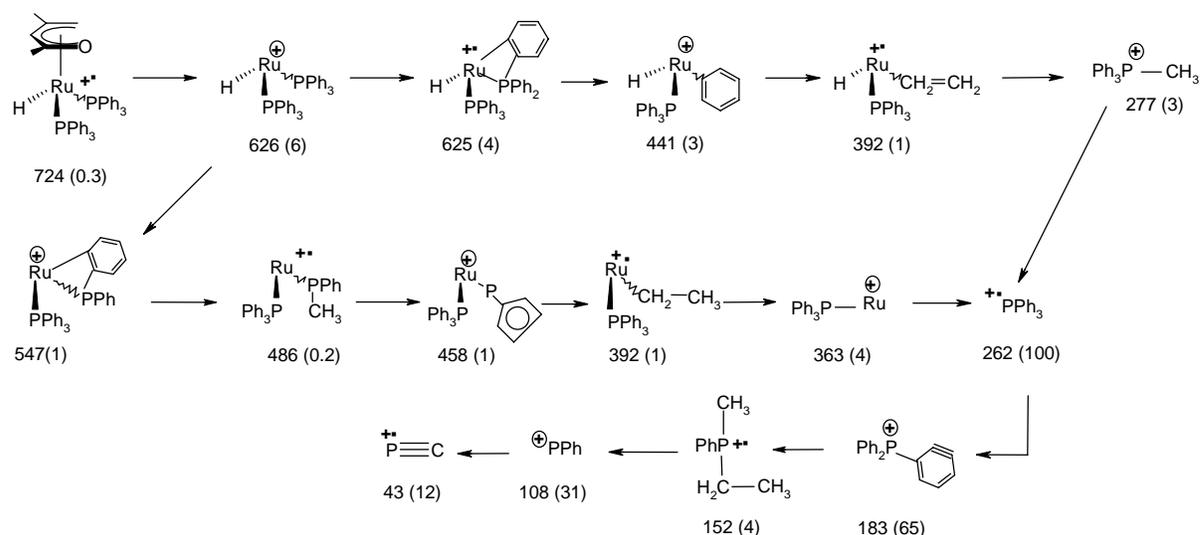


Figura 4.15. Espectro de masas a 20 eV del compuesto 18.



Esquema 4.14. Patrón tentativo de fragmentación del compuesto **18**.

En el espectro de masas del compuesto **18** se observa el ión molecular y su respectiva fragmentación comenzando por la pérdida del ligante oxopentadienilo, favoreciéndose los fragmentos con el átomo metálico y las fosfinas coordinadas. También se observa que hay pérdida de los grupos fenilos, así como rearrreglos de estos grupos fenilos para dar lugar a grupos alquilo y arilo más discretos.

También se obtuvo el espectro de masas por la técnica LRESI y muestra picos más intensos y de mayor abundancia, observando los mismos fragmentos que contienen al rutenio, como en la técnica de impacto electrónico. Sin embargo, se observan algunas señales en valores de mayor peso molecular, lo que sugiere que bajo las condiciones experimentales se dan productos de asociación, figura 4.16.

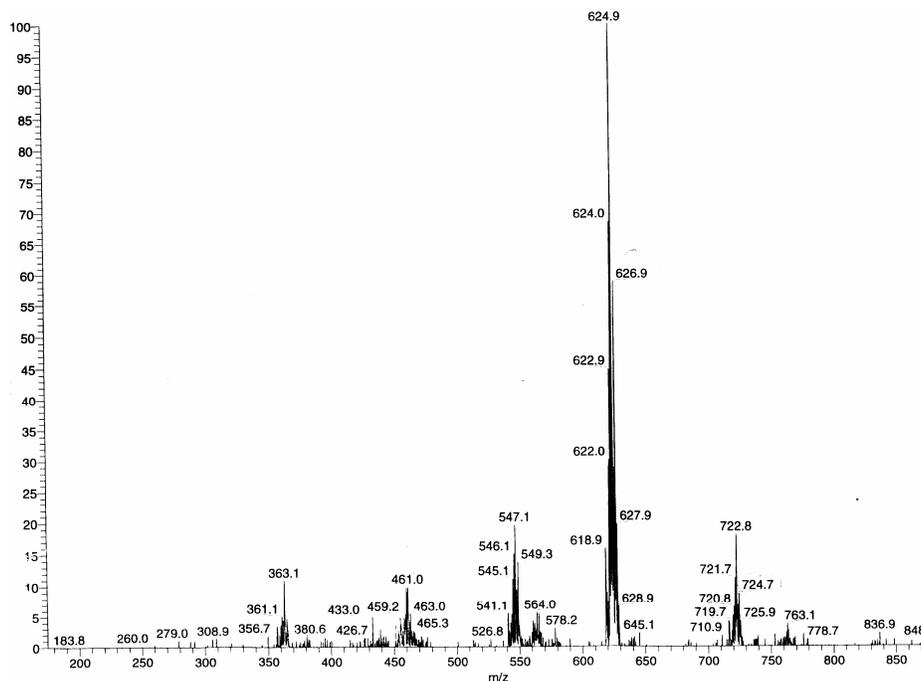


Figura 4.16. Espectro de masas del compuesto **18** por la técnica LRESI.

4.6.9 Espectroscopia en el infrarrojo del compuesto **17** y su precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

En el infrarrojo del compuesto **17** en KBr, se puede observar una banda en 3053 cm^{-1} de $\text{Csp}^2\text{-H}$, un hombro en 3003 cm^{-1} y dos bandas en 2904 y 2863 cm^{-1} de C-H. Se observan bandas en: 1434 cm^{-1} que corresponde al enlace P-C(Ph); 520 cm^{-1} asignada al estiramiento Ru-P,⁽³⁵⁾ 744 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones fuera del plano de los hidrógenos de los fenilos; 696 cm^{-1} la que corresponde a los grupos fenilos monosustituídos, y la región característica de los aromáticos de 1827 a 1967 cm^{-1} .^(36,37)

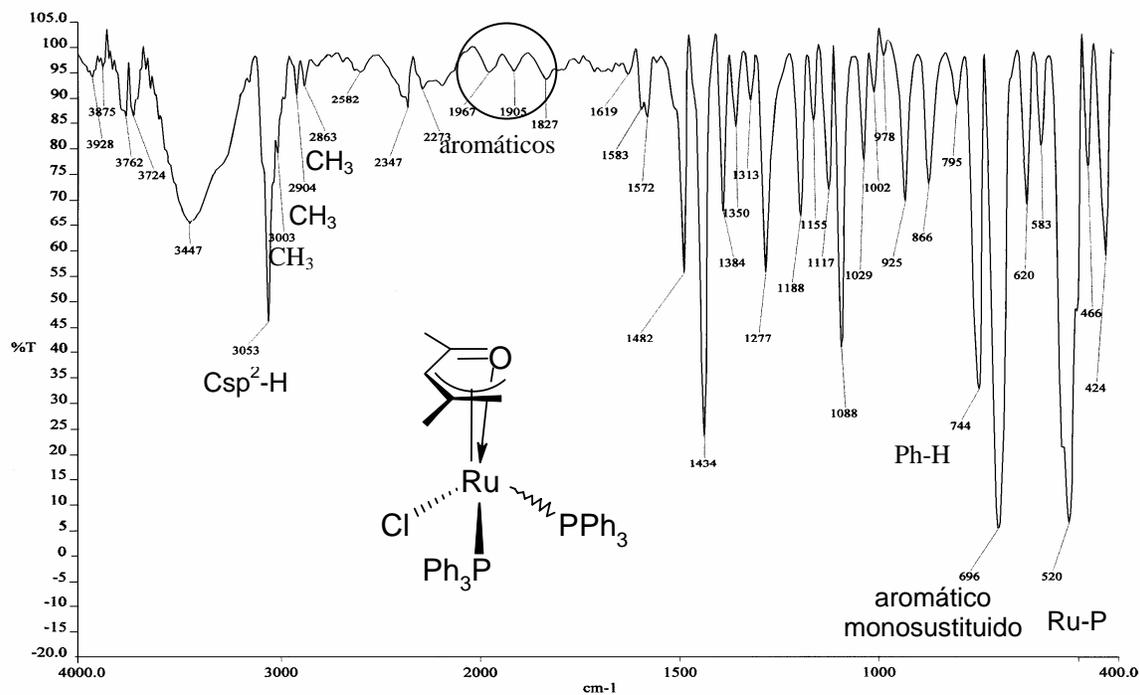


Figura 4.17. Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto 17.

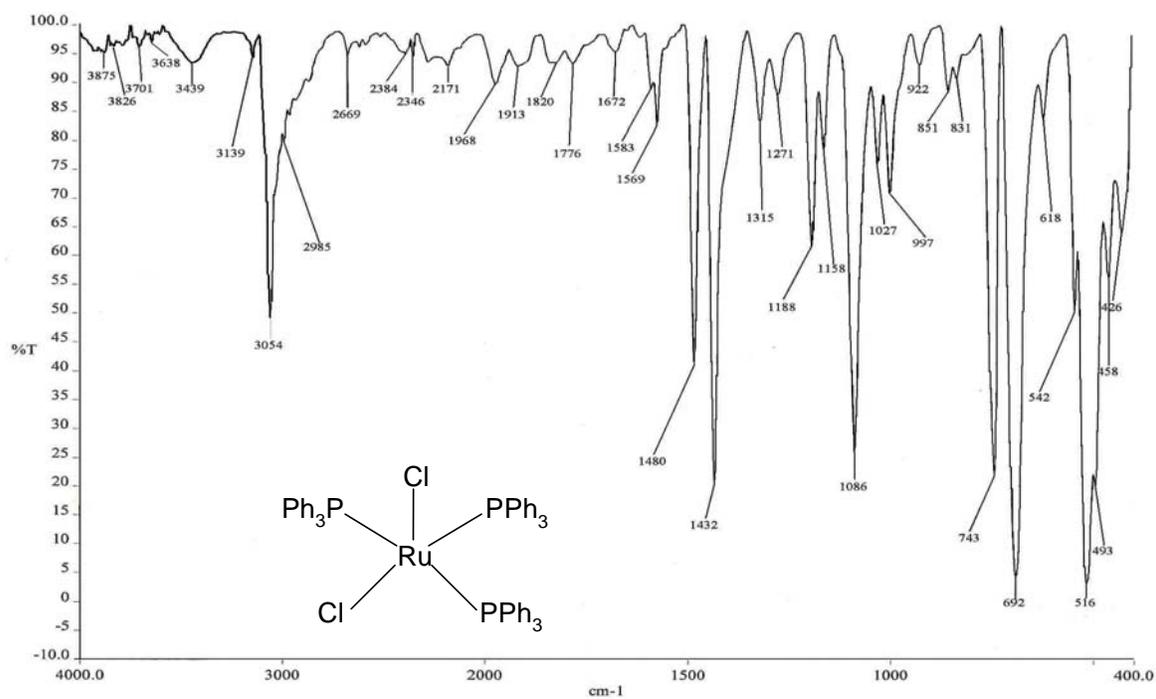


Figura 4.18. Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto RuCl₂(PPh₃)₃.

A diferencia del óxido de mesitilo, que presenta bandas de carbonilo en 1691 cm^{-1} , en el espectro de infrarrojo del compuesto **17** no se observan bandas de carbonilo intensas en esta región y se atribuye al enlace de coordinación que forma el oxígeno con el rutenio, reduciendo el orden de enlace del C=O.

Comparando el espectro de infrarrojo del precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con el espectro del compuesto **17**, se discriminan las bandas en común, siendo las características del compuesto **17** las siguientes: $3762, 3724, 2904, 2863, 1619, 1482(\text{hombro}), 1384, 1350, 1277, 1002, 925, 866, 795$ y 583 cm^{-1} .

4.6.10 Espectroscopia en el infrarrojo del compuesto **18** y su precursor $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$

El infrarrojo del compuesto **18** en KBr, presenta una banda $\text{Csp}^2\text{-H}$ en 3056 cm^{-1} , cuatro bandas CH en $2998, 2959, 2914$ y 2852 cm^{-1} . Se observan bandas en 1640 y 1579 cm^{-1} que tentativamente podrían ser de carbonilos coordinados. También se observan bandas en 537 y 522 cm^{-1} de $\text{Ru-P}^{(35)}$ y en 748 cm^{-1} la que corresponde a las vibraciones fuera del plano de los hidrógenos de los fenilos. Una banda en 695 cm^{-1} que corresponde a los grupos fenilos monosustituídos y la región de los aromáticos entre $1976\text{-}1903\text{ cm}^{-1}$. También se observa la banda característica del enlace Ru-H en 2051 cm^{-1} .^(36,37)

El compuesto **18** tiene bandas en común con el precursor $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, y las bandas que se observan únicas para el compuesto **18** son: $3568, 2998, 2959, 2530, 2051, 1776, 1640, 1579, 1522, 1356, 999, 859, 797, 632, 537, 458$ y 408 cm^{-1} .

Por otro lado, las bandas tentativamente asignadas al carbonilo del compuesto **18** podrían ser la de 1640 cm^{-1} ($\Delta\nu = 51\text{ cm}^{-1}$) ó la de 1579 cm^{-1} ($\Delta\nu = 112\text{ cm}^{-1}$). Ambas se encuentran en frecuencias menores que la correspondiente al óxido de mesitilo (1691 cm^{-1}) lo que refleja, en cualquier caso, la coordinación del oxígeno al metal, siendo la banda de 1579 cm^{-1} por su intensidad más característica para C=O.

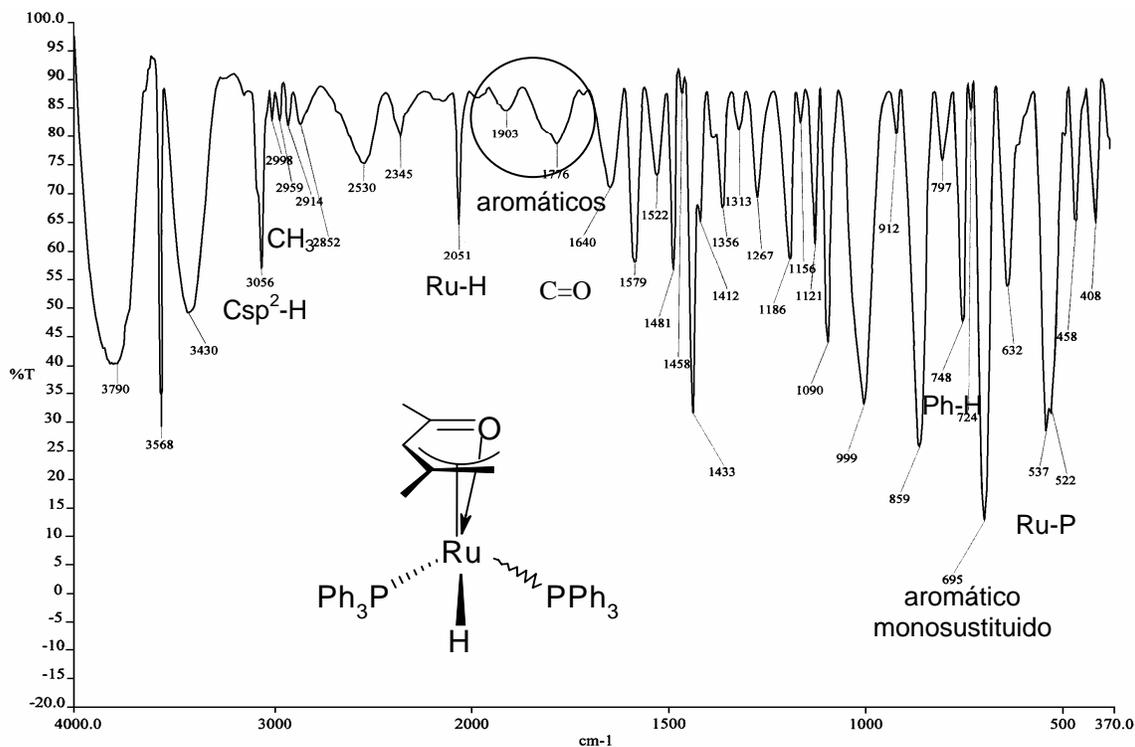
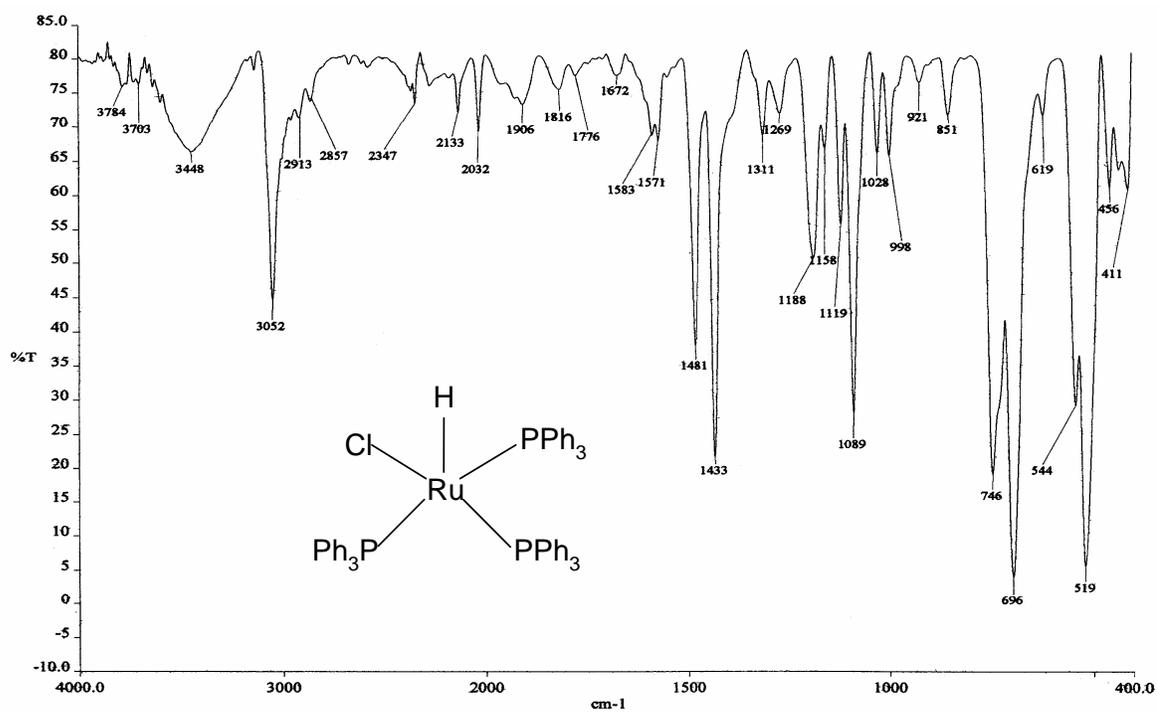
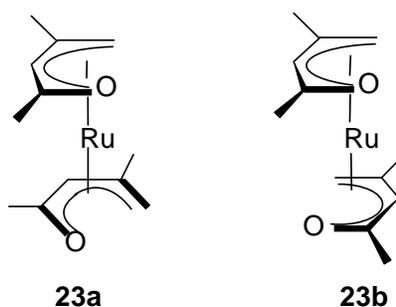


Figura 4.19. Espectro de infrarrojo del compuesto 18.

Figura 4.20. Espectro de infrarrojo en KBr del compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Existen pocos ejemplos de compuestos con ligantes oxopentadienilo coordinados $\eta^{3:1}$ a un metal. Moléculas análogas con el ligante oxopentadienilo coordinado η^5 al rutenio presentan un comportamiento similar en la caracterización por infrarrojo, en donde se observan las bandas de C=O a frecuencias menores respecto a las características de los carbonilos en cetonas α , β -insaturadas sin coordinar.

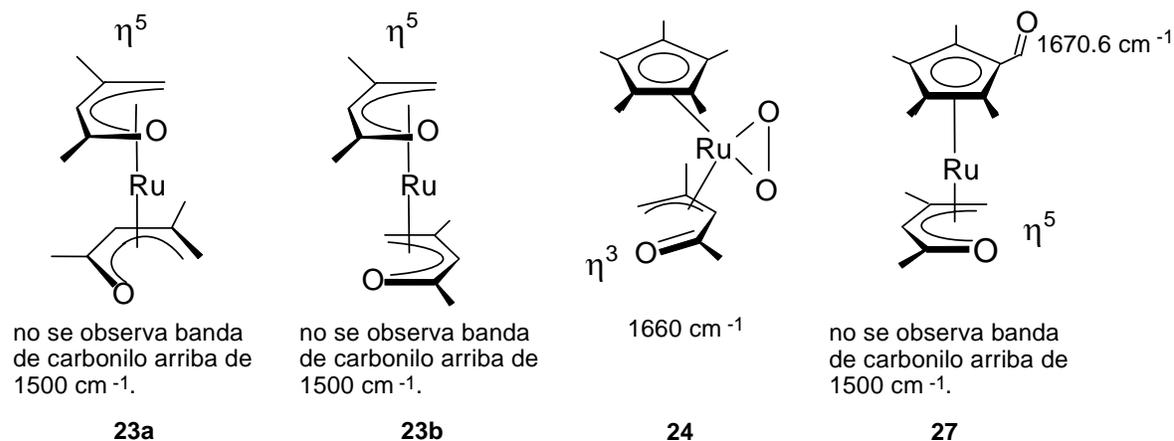
Como ejemplos de moléculas discutidas en la literatura se tienen los estereoisómeros **23a** y **23b**. Los infrarrojos se reportan en KBr y se reportan bandas típicas para C-H, pero además se observan bandas en 1479, 1434 y 1344 cm^{-1} para **23a**, mientras que para el compuesto **23b** se presentan en 1480, 1435 y 1354 cm^{-1} , esquema 4.15.⁽³⁸⁾ Estas frecuencias de estiramiento por debajo de 1500 cm^{-1} refleja la mayor deslocalización del enlace C=O en estos compuestos homolépticos.



Esquema 4.15. Estereoisómeros **23a** y **23b**.

En los estereoisómeros **23a** y **23b** no se reportan bandas para carbonilo entre 1600-1700 cm^{-1} , lo que apoya la presencia de una forma de coordinación η^5 donde el rutenio tiene un enlace deslocalizado con el ligante oxopentadienilo, incluyendo el átomo de oxígeno, lo que debe favorecer una mayor retrodonación del par de electrones del oxígeno al rutenio, lo que disminuye el orden de enlace C=O y se refleja en una vibración a menor frecuencia.

A diferencia de lo anterior, los compuestos enlazados η^3 que no presentan enlace oxígeno-rutenio sí presentan bandas de carbonilos anchas e intensas en la región de 1600 a 1700 cm^{-1} , esquema 4.16.^(36, 37, 39)



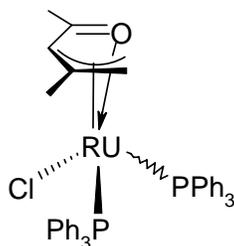
Esquema 4.16. Bandas de IR de compuestos coordinados η^3 y η^5 .

Los compuestos **17** y **18** deben corresponder a una situación intermedia, sin embargo, para el compuesto **17** no es clara la banda del carbonilo, lo que sugiere una analogía con los compuestos coordinados η^5 , pero el estudio en solución de RMN de ^{13}C muestra un desplazamiento de carbonilo en 181.9 ppm, típico de compuestos coordinados $\eta^{3:1}$, por lo que se sugiere que el compuesto debe presentar en estado sólido una contribución importante del par de electrones del oxígeno al rutenio.

Por otro lado, el análisis de las distancias de enlace $\text{Ru}_1\text{-O}_1$ observadas en la difracción de rayos X (sección 4.8.3), en donde la distancia $\text{Ru}_1\text{-O}_1$ es de 2.200(2) Å para **17** y 2.3148(16) Å para **18**, sugieren que hay una mayor donación del par de electrones del oxígeno al rutenio en el compuesto **17** y que el C=O en el compuesto **18** conserva más su carácter de carbonilo comparado con **17**.

4.7 Análisis elemental de los compuestos 17 y 18

El compuesto **17** tiene una fórmula molecular $C_{42}H_{39}O_1Ru_1Cl_1P_2$, con un peso molecular de 758.24 g/mol y el compuesto **18** tiene una fórmula molecular $C_{42}H_{40}O_1P_2Ru_1$, con un peso molecular de 723.80 g/mol. En las tablas 4.3 y 4.4 se puede observar que el porcentaje de H y C experimentales son muy cercanos a los teóricos, confirmando la composición química de los compuestos.



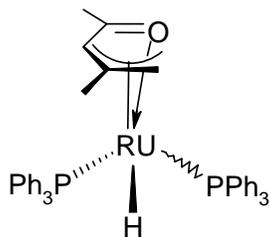
17

Tabla 4.3. Análisis elemental del compuesto **17**.

	%C	%H
Teórico	66.530	5.184
Experimental	66.670	5.384
Diferencia	0.140	0.200

Fórmula condensada: $C_{42}H_{39}O_1Ru_1Cl_1P_2$

Peso molecular: 758.24 g/mol



18

Tabla 4.4. Análisis elemental del compuesto **18**.

	%C	%H
Teórico	69.696	5.570
Experimental	69.683	5.327
Diferencia	0.013	0.243

Fórmula condensada: $C_{42}H_{40}O_1P_2Ru_1$

Peso molecular: 723.80 g/mol

Esquema 4.17 Análisis elemental de **17** y **18**

4.8 Estructuras cristalinas de los compuestos 17, 18 y 20

4.8.1 Difracción de rayos X⁽⁴⁰⁾

La difracción de rayos X en cristales fue descubierta por Marx von Laue en 1912, esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal, el cual está constituido por un patrón de átomos, moléculas o iones que se repiten periódicamente en tres dimensiones. Esta técnica permite establecer el arreglo tridimensional y la posición de los átomos en una molécula.

Los rayos X interaccionan con la nube electrónica de los átomos en la red cristalina, por lo que en algunas ocasiones la asignación de la posición de átomos con pocos electrones como el hidrógeno se complica, especialmente cuando se encuentran unidos a un centro metálico, el cual cuenta con muchos más electrones. En estos casos la difracción de neutrones es útil y detecta con excelente precisión la posición de los átomos ligeros, como el hidrógeno. La técnica de difracción de neutrones consiste en hacer incidir un flujo de neutrones, que a diferencia de los rayos X, interaccionan con los núcleos atómicos de la red cristalina. El flujo de neutrones es generado mediante un reactor nuclear y por lo tanto esta técnica es mucho más cara que la difracción de rayos X, además de que las dimensiones del cristal difractado deben ser 10 veces mayores, lo que dificulta en ocasiones el establecer con precisión la posición de los hidrógenos metálicos.

4.8.2 Datos de los cristales y refinamiento de los compuestos 17,18 y 20

Los cristales de color rojo del compuesto $[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ **17** se obtuvieron por el método de difusión líquida indirecta (ver anexo 2, pág. 104) en THF-hexano, mientras que los cristales de color amarillo-limón del compuesto $[\{1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) se obtuvieron por evaporación lenta de una solución de éter-etílico. Los cristales del compuesto ortometalado $[\{\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**20**) de

color amarillo se obtuvieron al recrystalizar la mezcla de los compuestos **17** y **18** en una solución de pentano, benceno deuterado y éter-etílico.^a Todos los sistemas cristalizaron a -5 °C.

La colección de los datos de difracción de rayos X se hizo en un difractor equipado con un detector de área Kappa CCD a -75 °C y el refinamiento de los datos usando el programa SHELX.

En la tabla 4.5 se presentan los datos cristalográficos obtenidos de los compuestos **17**, **18** y **20**.

A diferencia de las estructuras cristalinas de **17** y **18**, la estructura cristalina del compuesto **20** muestra disolventes de cristalización: éter-etílico y benceno (figura 4.21).

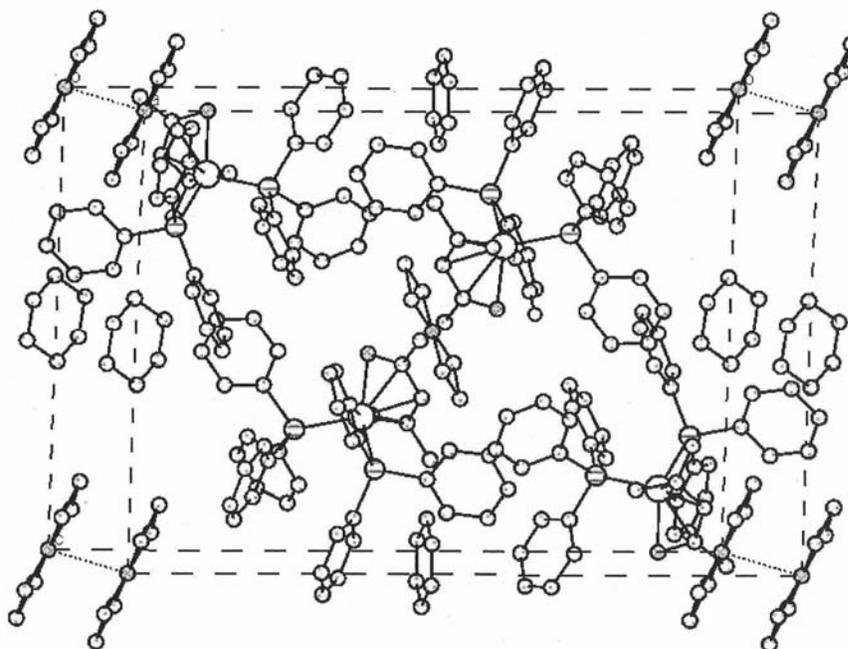


Figura 4.21. Celda unitaria del compuesto **20** con disolvente de cristalización. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

^a La mezcla de los compuestos **17** y **18** se cromatografió utilizando éter-etílico, el residuo aceitoso obtenido se analizó por RMN en C₆D₆. La muestra de RMN se regresa al matraz de cristalización y se pone a recrystalizar añadiendo pentano.

Tabla 4.5. Datos de los cristales y refinamiento de los compuestos **17**, **18** y **20**.

Compuesto	17	18	20
Fórmula molecular	C ₄₂ H ₃₉ Cl ₁ O ₁ P ₂ Ru ₁	C ₄₂ H ₄₀ O ₁ P ₂ Ru ₁	C ₄₂ H ₃₈ O ₁ P ₂ Ru ₁
Peso molecular	758.19	723.75	721.73
Grupo espacial	P 21/n (monoclínico)	P 21/c (monoclínico)	P 21/n (monoclínico)
a (Å)	10.5927(2)	14.6304(2)	10.86590(10)
b (Å)	17.9038(4)	10.2836(2)	23.4861(4)
c (Å)	19.2645(4)	23.7864(5)	15.9331(2)
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	105.0960(1)	102.8860(1)	94.5690(10)
γ (°)	90.00	90.00	90.00
Volumen [Å ³]	3527.42(13)	3488.61(11)	4053.17(9)
Z	4	4	4
Densidad, ρ, [Mg/m ³]	1.428	1.378	1.183
Coef. Abs., μ, [mm ⁻¹]	0.644	0.573	0.493
F(000)	1560	1496	1488
Radiación y longitud de onda	MoKα con λ= 0.71073 Å	MoKα con λ= 0.71073 Å	MoKα con λ= 0.71073 Å
Tipo de barrido	Phi-omega	Phi-omega	Phi-omega
Rango de colección, 2θ [°]	6.84 a 54.98	6.86 a 54.98	3.10 a 54.98
Rango de índice	-13≤h≤13 -23≤k≤22 -25≤l≤21	-18≤h≤18 -13≤k≤13 -30≤l≤27	-14≤h≤14 -30≤k≤30 -20≤l≤20
Reflexiones colectadas	27508	24205	64534
Reflexiones independientes	7984 (R _{int} = 0.0444)	7946 (R _{int} = 0.0507)	9283 (R _{int} = 0.0972)
Reflexiones observadas	6107 (F>4σ(F))	5726 (F>4σ(F))	5814 (F>4σ(F))
Índice R final (F>4σ) (F)	0.0398 (wR2= 0.0792)	0.0402 (wR2= 0.0671)	0.0662 (wR2= 0.1456)
Índice R todos los datos	0.0644 (wR2= 0.0883)	0.0729 (wR2= 0.0760)	0.1189 (wR2= 0.1608)

Como se puede observar en la figura 4.21 la estructura cristalina de **20** cuenta con cinco moléculas desordenadas de éter-etílico por celda unitaria, una molécula completa en el centro de la celda y ocho “medias moléculas” ubicadas en las esquinas de la celda. Para el caso del benceno, se observa que en los lados de la celda hay seis “medias moléculas” sumando en total tres moléculas de benceno.

Estas ocho moléculas de disolvente presentan desorden, por lo que los datos cristalográficos no son de buena calidad.

Buscando mejorar la calidad de la estructura cristalina se utilizó un programa llamado SQUEEZE,⁽⁴¹⁾ el cual es una herramienta útil para identificar las moléculas de disolvente desordenadas y genera un nuevo juego de datos donde las reflexiones asociadas al desorden no son consideradas. El refinamiento de este nuevo juego de datos genera una estructura con parámetros de mejor calidad y el conteo de electrones sobre la región del disolvente provee una buena estimación del número de moléculas de disolvente presentes en la celda unitaria.

El programa SQUEEZE calculó para el compuesto **20** un total de 311 ± 31 electrones (se considera un 10 % de desviación estándar debido al radio de van der Wals) y el conteo de electrones totales para cada una de las moléculas de éter-etílico y de benceno es de 42, por lo tanto para las ocho moléculas de disolvente en la celda unitaria se tiene un total de 336 electrones. Este resultado está de acuerdo con lo calculado por el programa SQUEEZE y por ello nos da confianza de que los parámetros estructurales obtenidos sean de mejor calidad, cuando el desorden del disolvente ha sido “omitido”. En la figura 4.22 se muestra la celda unitaria del compuesto **20** que es resultado del refinamiento con el juego de datos generado por el programa SQUEEZE.^b

^b Se agradece al Químico Industrial Armando Ramírez Monroy por su ayuda en el refinamiento de la estructura cristalina de **20** usando el programa SQUEEZE.

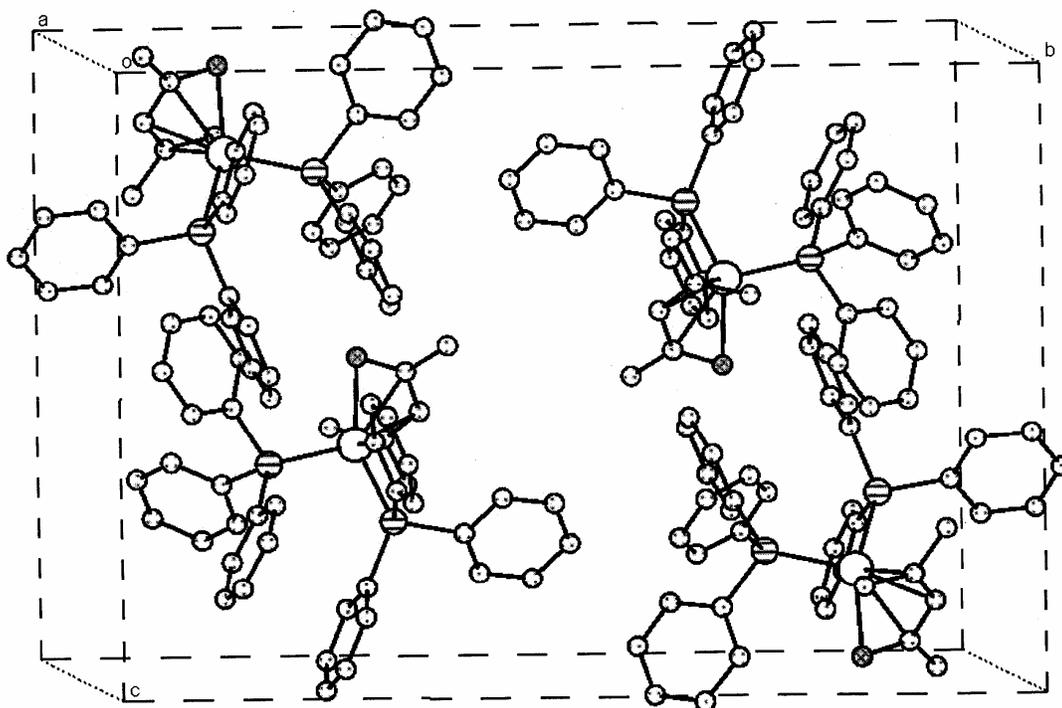


Figura 4.22. Celda unitaria del compuesto **20** obtenido por el programa SQUEEZE. Se han omitido los hidrógenos por claridad.

4.8.3 Estudio y análisis comparativo de las estructuras cristalinas **17**, **18** y **20**

El análisis de las distancias y ángulos de enlace de los ligantes oxopentadienilo en los compuestos **17**, **18** y **20** (figuras 4.23, 4.24 y 4.27 respectivamente) y la comparación con compuestos relacionados permitieron establecer las formas resonantes que predominan en estos sistemas en estado sólido, como se discute a continuación.

Las distancias de enlace seleccionadas de los compuestos **17**, **18** y **20**, así como de compuestos con ligantes η^5 y η^3 relacionados, se muestran en la tabla 4.6 (pág. 79). En esta tabla se puede observar que el compuesto **17** presenta distancias de enlace para C1-C2 y C2-C3 de 1.405(4) y 1.422(5) Å respectivamente. Estas distancias de

enlace presentan un valor intermedio entre un enlace sencillo C-C de 1.54 Å⁽⁴²⁾ y un enlace doble de 1.34 Å⁽⁴²⁾ y son típicas de una deslocalización alílica, como puede observarse al comparar estas distancias con las de fragmentos alílicos de compuestos coordinados η^3 reportados en la literatura como: Cp*Ru[η^3 -2,4-dimetil-oxopentadienilo](O₂)⁽³⁹⁾ (**24**) con distancias de enlace C1-C2 de 1.414(6) y C2-C3 de 1.423(6) Å y Cp*Ru[η^3 -2,4-dimetil-oxopentadienilo](PPh₃)⁽³⁹⁾ (**25**) con distancias de enlace C1-C2 de 1.407(5) Å y C2-C3 de 1.431(5) Å. Contrario a lo esperado, la distancia de enlace C3-C4 de 1.420(5) Å del compuesto **17** es más corta de la encontrada en un ligante oxopentadienilo enlazado con hapticidad η^3 [1.479(8) Å, **24**; 1.460(5) Å, **25**] y ligeramente más larga ó igual a lo esperado para un ligante enlazado al centro metálico con hapticidad η^5 : Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetil-oxopentadienilo)⁽³⁹⁾ (**26**) con una distancia de enlace C3-C4 de 1.398(13) Å, (η^5 -C₅Me₄CHO)Ru(η^5 -2,4-dimetil-oxopentadienilo)⁽³⁹⁾ (**27**) con una distancia C3-C4 de 1.425(10) Å y Ru(*bis*- η^5 -2,4-dimetil-oxopentadienilo)⁽³⁸⁾ (**21b**) con una distancia C3-C4 de 1.424(9) Å. Algo similar ocurre con la distancia C4-O1 de **17** con un valor de 1.278(4) Å, esta distancia es más larga a las encontradas para los compuestos η^3 -oxopentadienilo [1.211(7) Å, **24**; 1.220(4) Å, **25**] y más corta que la distancia C4-O1 de compuestos coordinados η^5 -oxopentadienilo [1.348(11) Å, **26**; 1.294(8) Å, **27**, 1.304(8) Å, **21b**]. Con excepción de la distancia Ru1-C4 que es particularmente larga para el compuesto **17** (2.424(3) Å), el resto de las distancias Ru-C son características para un enlace Ru-alilo y la distancia Ru1-O1 (2.200(2) Å) es también larga comparada con la correspondiente a los compuestos **26**, **27** y **21b**, todos ellos η^5 .

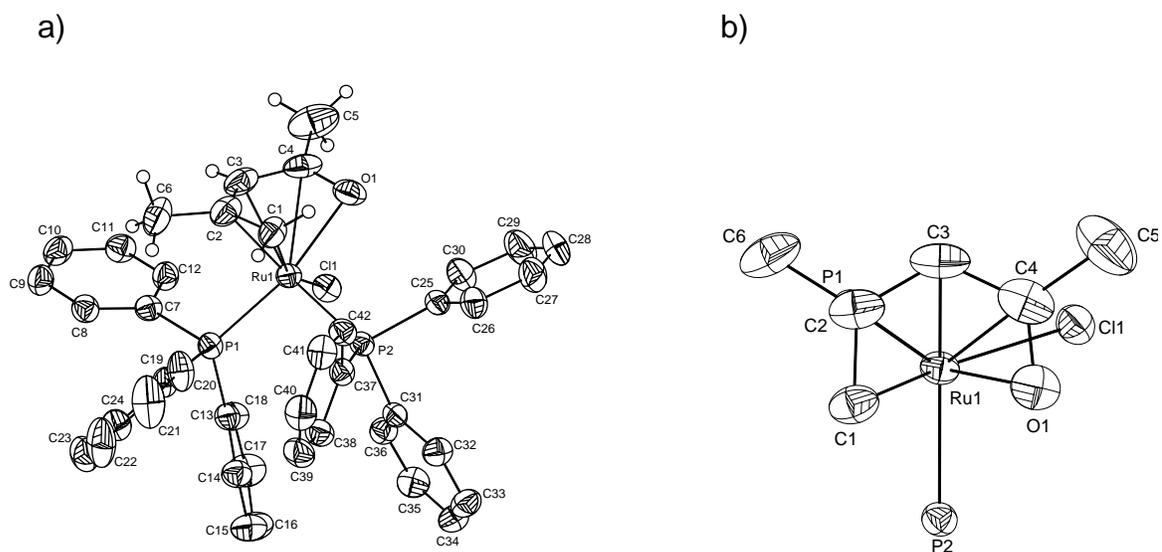


Figura 4.23. (a) Estructura cristalina del compuesto 17. Se han omitido los hidrógenos de los fenilos por claridad. (b) Una vista desde arriba de la disposición de las fosfinas y el cloro con respecto al ligante oxopentadienilo.

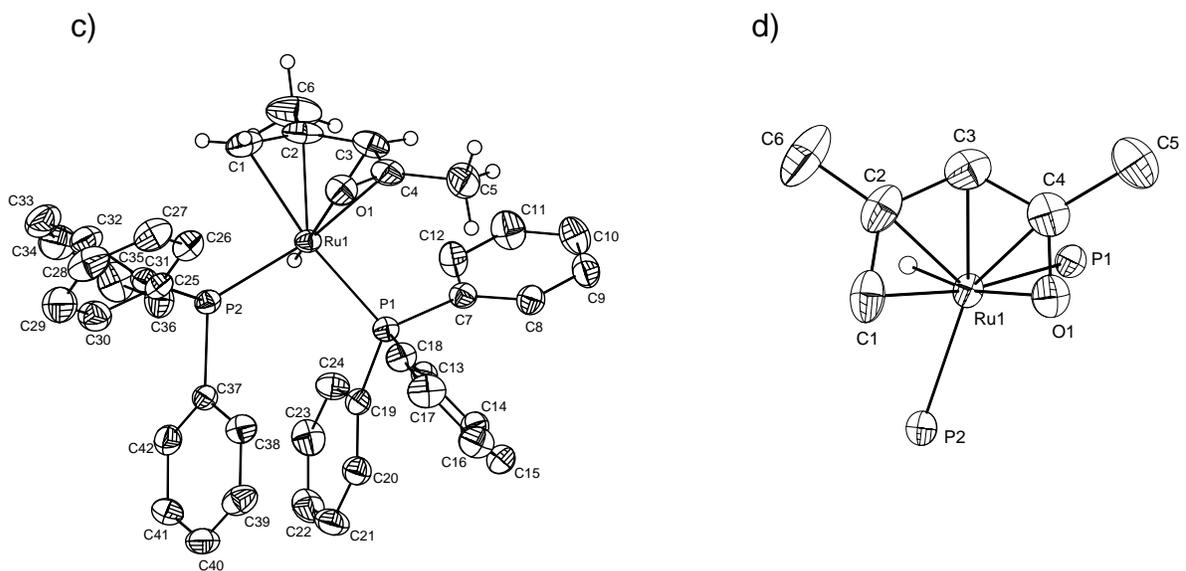


Figura 4.24. (c) Estructura cristalina del compuesto 18. Se han omitido los hidrógenos de los fenilos por claridad. (d) Vista desde arriba de la disposición de las fosfinas y el hidruro con respecto al ligante oxopentadienilo.

Tabla 4.6. Comparación de las distancias de enlace en Å de los compuestos **17**, **18** y **20** con estructuras cristalinas citadas en la literatura con diferentes modos de enlace.

	$\eta^{3:1}$	$\eta^{3:1}$	η^5	η^3	η^3	η^5	η^5	η^5	$\eta^5 \leftrightarrow \eta^{3:1}$	
	17	18	20	24	25	26	27	23b	28 (estructuras resonantes)	
Ref.	este trabajo	este trabajo	este trabajo	39	39	39	39	38	43	
C1-C2	1.405(4)	1.399(5)	1.388(8)	1.414(6)	1.407(5)	1.346(15)	1.383(10)	1.399(9)	1.406(5)	
C2-C3	1.422(5)	1.423(4)	1.438(7)	1.423(6)	1.431(5)	1.424(14)	1.413(10)	1.445(9)	1.421(4)	
C3-C4	1.420(5)	1.430(4)	1.415(7)	1.479(8)	1.460(5)	1.398(13)	1.425(10)	1.424(9)	1.457(4)	
O1-C4	1.278(4)	1.275(3)	1.293(6)	1.211(7)	1.220(4)	1.348(11)	1.294(8)	1.304(8)	1.246(4)	
C4-C5	1.483(5)	1.514(4)	1.493(7)	1.514(8)	1.504(6)	1.494(15)	1.491(10)	n. r.	1.497(4)	
C2-C6	1.511(5)	1.511(4)	1.524(7)	1.494(7)	1.509(5)	1.500(17)	1.500(11)	n. r.	1.505(4)	
O1-Ru1	2.200(2)	2.3148(16)	2.225(3)	n. e.	n. e.	2.160(8)	2.152(5)	2.152(4)	(O1-Rh) 2.309(2)	
Ru1-C1	2.201(3)	2.240(3)	2.297(5)	2.156(5)	2.189(3)	2.161(10)	2.176(7)	n. r.	(Rh-C1) 2.198(3)	
Ru1-C2	2.209(3)	2.182(3)	2.239(5)	2.150(4)	2.145(3)	2.161(10)	2.178(7)	n. r.	(Rh-C2) 2.226(3)	
Ru1-C3	2.257(3)	2.229(3)	2.214(5)	2.199(4)	2.223(3)	2.180 (8)	2.188(7)	n. r.	(Rh-C3) 2.284(3)	
Ru1-C4	2.424(3)	2.329(3)	2.267(5)	n. e.	n. e.	2.170(7)	2.219(7)	n. r.	(Rh-C4) 2.587 (3)	
Ru1-P1	2.2865(8)	2.2913(7)	2.2849(11)	n. e.	2.3205(8)	n. e.	n.e.	n. e.	(Rh-P1) 2.2828(7)	
Ru1-P2	2.3341(8)	2.2728(8)	2.3191(12)	n. e.	n. e.	n. e.	n.e.	n. e.	(Rh-P2) 2.3389 (7)	
	Ru-Cl 2.4545(7)	Ru1-H5 1.53(2)	Ru1-C8 2.059(4)	n.r. = no reportadas, n.e. = no hay enlace.						

Las distancias de enlace del ligante oxopentadienilo de la estructura cristalina del compuesto **18** son muy parecidas a las descritas para el compuesto **17**, (ver tabla 4.6); excepto en las distancias de enlace Ru1-O1 y Ru1-C4 las cuales son 2.3148(16) Å y 2.329(3) Å para el compuesto **18** y respectivamente 2.200(2) Å y 2.424(3) Å para **17**. Esta diferencia puede explicarse por el tamaño del átomo del cloro en el compuesto **17** y del ligante PPh₃ (P1) en el compuesto **18**, ya que ambos sustituyentes se encuentran ubicados debajo del carbono C4 del ligante oxopentadienilo como se puede observar en las figuras 4.25 y 4.26.

El efecto que el cloro tiene en el compuesto **17** se ve reflejado en una distancia Ru1-P2 de 2.3341(8) Å, la cual es significativamente más larga en comparación con la distancia Ru1-P2 de 2.2728(8) Å del compuesto **18** que contiene un hidruro en su estructura. El ángulo de enlace C4-Ru1-Cl1 de 81.19(8)° en el compuesto **17** y C4-Ru1-P1 de 93.34(7)° en el compuesto **18** reflejan este efecto. Un efecto parecido se observa en las distancias Rh-P2 y Rh-P1 para el compuesto **28** quien tiene un metilo coordinado al metal, con una distribución análoga a la del compuesto **18**.

Tabla 4.7. Ángulos seleccionados para el compuesto **17**.

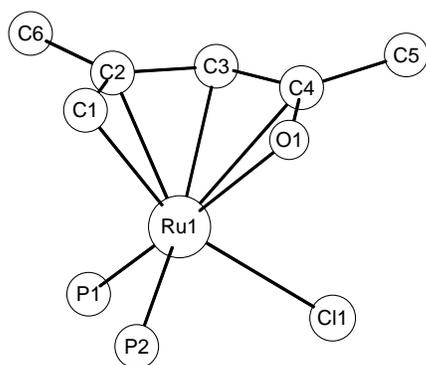


Figura 4.25. Vista del esqueleto del compuesto **17**.

Enace	Ángulo (°)
C4-Ru1-Cl1	81.19(8)
P1-Ru1-Cl1	89.76(3)
P1-Ru1-C4	132.75(9)
P2-Ru1-Cl1	95.24(3)
P1-Ru1-P2	98.88(3)
P1-Ru1-O1	163.93(6)
P2-Ru1-O1	96.40(6)
C4-Ru1-P2	127.98(9)
C4-Ru1-P1	132.75(9)

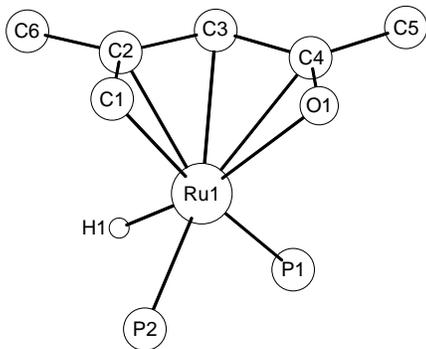


Figura 4.26. Vista del esqueleto del compuesto **18**.

Tabla 4.8. Ángulos seleccionados para el compuesto **18**.

Enlace	Ángulo (°)
C4-Ru1-P1	93.34(7)
P1-Ru1-H1	78.3(9)
C4-Ru1-H1	136.0(10)
P2-Ru1-H1	80.7(10)
P1-Ru1-P2	100.95(3)
P2-Ru1-O1	111.06(6)
P1-Ru1-O1	104.63(5)
C4-Ru1-P2	142.93(8)
C4-Ru1-P1	93.34(7)

Por otra parte, las distancias de enlace del ligante oxopentadienilo del compuesto **20** [C1-C2 (1.388(8) Å), C2-C3 (1.438(7) Å), C3-C4 (1.415(7) Å) y C4-O1 (1.293(6) Å)], son muy parecidas a las encontradas en los compuestos η^5 -oxopentadienilo **26**, **27** y **21b**, (ver tabla 4.6), apoyando una mayor deslocalización a través de los cuatro átomos de carbono y el átomo de oxígeno, proponiéndose que en el ligante oxopentadienilo del compuesto **20** hay una mayor contribución resonante η^5 , comparado con los compuestos **17** y **18**. Algunos ángulos de enlace de **20** se describen en la sección 4.6.7 (pág. 62).

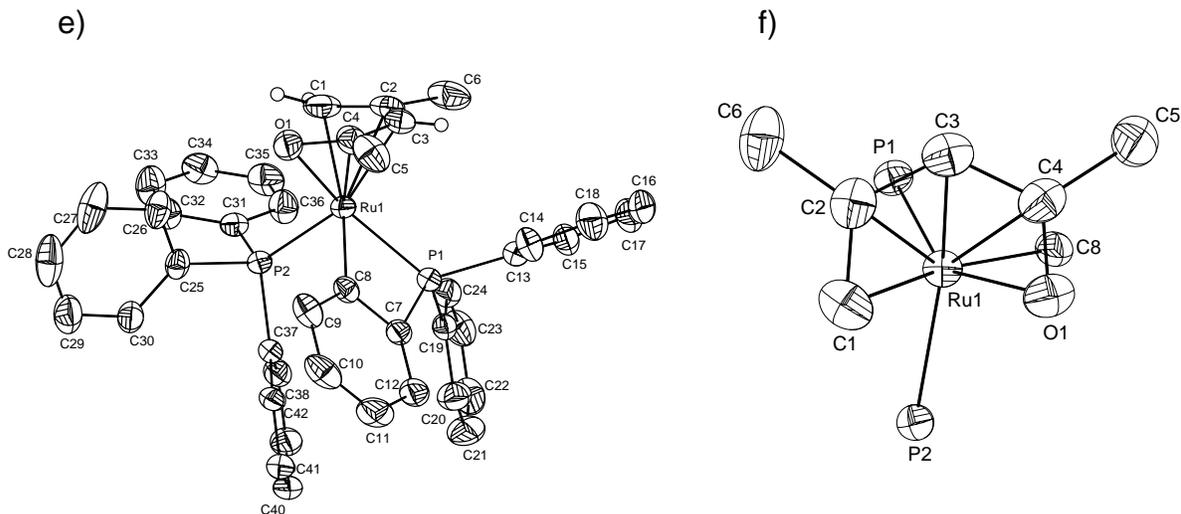
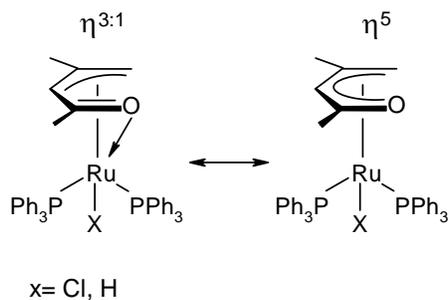


Figura 4.27. (e) Estructura cristalina del compuesto **20**. Se han omitido los hidrógenos de los fenilos por claridad. (f) Vista desde arriba de la disposición de las fosfinas y del fenilo ortometalado con respecto al ligante oxopentadienilo.

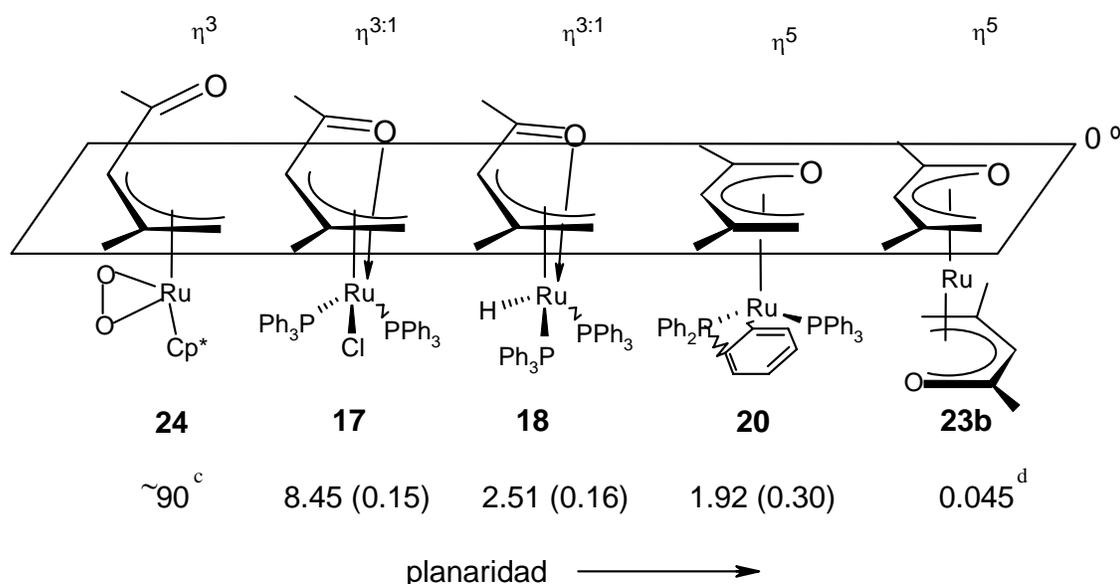
Con base al análisis de las distancias y ángulos de enlace del ligante oxopentadienilo para los compuestos **17**, **18** y **20** se propone que las estructuras cristalinas de los compuestos **17** y **18** presentan estructuras resonantes como las descritas en el esquema 4.18; en donde predomina un modo de enlace $\eta^{3:1}$; mientras que en el compuesto **20** se favorece el modo de enlace η^5 .



Esquema. 4.18. Estructuras resonantes de **17** y **18**.

De acuerdo al ángulo dihedro formado por el plano 1 (C1, C2, C3 y C4) y el plano 2 (C2, C3, C4 y O1) del ligante oxopentadienilo (esquema 4.19), podemos establecer y confirmar el modo de enlace propuesto para cada uno de los compuestos antes mencionados, ya que el ángulo dihedro formado es una medida indirecta de la planaridad del ligante oxopentadienilo.

Para los compuestos **17**, **18** y **20** el ángulo dihedro formado por estos planos es de 8.45° (0.15), 2.51° (0.16) y 1.92° (0.30) respectivamente, y comparados con los compuestos reportados en la literatura η^5 y η^3 -oxopentadienilo **24** y **25** respectivamente, podemos observar que la planaridad aumenta conforme se describe en el esquema 4.19, al igual que gradualmente se favorecen los modos de enlace $\eta^{3:1}$ y η^5 para los compuestos **17**, **18** y **20** respectivamente.



Esquema 4.19. Ángulo dihedro de los compuestos **17**, **18** y **20** comparados con **24** y **23b**.

^c Los compuestos coordinados η^3 al centro metálico presentan ángulos dihedros cercanos a 90° .

^d No se reporta desviación estándar en la referencia 38.

Un comportamiento similar a lo encontrado en los compuestos **17** y **18** se propone para el compuesto $[\{\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_2]^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ (**28**),⁽⁴³⁾ el cual en su forma cristalina presenta una forma de coordinación $\eta^{3:1}$ con distancias de enlace C3-C4 de 1.457(4) Å, C4-O1 de 1.246(4) Å y Rh1-C4 de 2.587(3) Å. En solución se describe el ligante oxopentadienilo como η^5 . Sin embargo, a nuestro juicio, de acuerdo a los datos espectroscópicos de ^{13}C encontrados es factible describirlo también como $\eta^{3:1}$.

4.9 Estudio de la reactividad del compuesto **18** frente a la difenilfosfina

La reactividad del compuesto **18** se llevó a cabo bajo dos condiciones de reacción: a) reflujo y b) temperatura ambiente. Del estudio de las reacciones se puede concluir que la primera es más selectiva, observándose únicamente la formación del compuesto de monosustitución $[\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**29**), mientras que a temperatura ambiente no es selectiva, lo que dificultó su estudio.

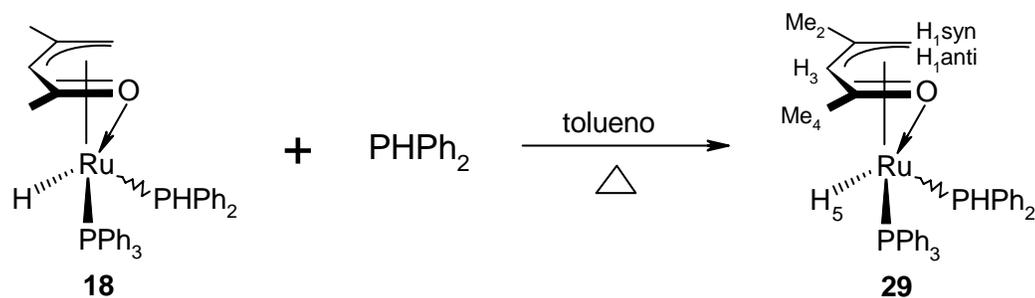
a) La reacción de **18** y PPh_2 se llevó a cabo bajo reflujo de tolueno durante 45 minutos.

En espectro de RMN de ^1H mostró durante el seguimiento de reacción, la presencia del compuesto **18** y señales del nuevo producto de monosustitución **29** en una relación de 2:1 respectivamente. En la región de los hidruros se observa la formación del nuevo enlace rutenio-hidruro en -21.10 ppm con una $J_{\text{P-H}} = 31$ Hz; se observan también los hidrógenos $\text{H}_{1\text{anti}}$ y $\text{H}_{1\text{syn}}$ como dobletes en 3.03 y 3.22 ppm respectivamente, el hidrógeno central H_3 se observa como un singulete en 4.92 ppm; mientras el Me_4 como un singulete en 1.24 y la otra señal del Me_2 debe de estar traslapada en la señal del metilo del tolueno en alrededor de 2.06 ppm. En la zona de los aromáticos, se observa una señal ancha centrada en 7.35 ppm.

En el espectro de RMN ^{31}P se observa una señal doble de dobles en 60.50 ppm que corresponde a la trifenilfosfina enlazada al rutenio. También se observa la señal de la

difenilfosfina coordinada en 46.10 ppm como un doble de dobles. Se observan las señales de **18** en 62.10 y 50.62 ppm, además de una señal ancha en 27.24 ppm, producto de la oxidación de la trifenilfosfina.

A las 3 horas 15 minutos de reflujo se observaron las mismas señales en ^1H y ^{31}P . La reacción se lleva a temperatura ambiente y se evapora bajo vacío; se realizaron extracciones con hexano obteniendo una fracción amarilla y un polvo café. La reacción se repitió tratando de obtener el compuesto monosustituido en mayor rendimiento; sin embargo no se observó que la reacción procediera más eficientemente aún con tiempos prolongados de reacción o con un exceso de PPh_2 . Un reflujo prolongado condujo a la destrucción del compuesto **29**, ya que el ^1H muestra exclusivamente los hidrógenos aromáticos, por lo que se considera debe tratarse de una especie de rutenio con fosfinas sin el ligante oxopentadienilo coordinado.



Esquema 4.20. Reactividad del compuesto **18** frente a la difenilfosfina.

b) La reacción de **18** y PPh_2 se llevó a cabo en una relación estequiométrica 1:1 a temperatura ambiente y se dejó agitar por 45 minutos, observando en la RMN de ^1H el hidruro del compuesto **18** en -20.66 ppm y la del producto monosustituido **29** en -21.10 ppm. Se observan señales en 4.58, 4.33, 4.45 y 4.95 ppm, todas como singuletes.

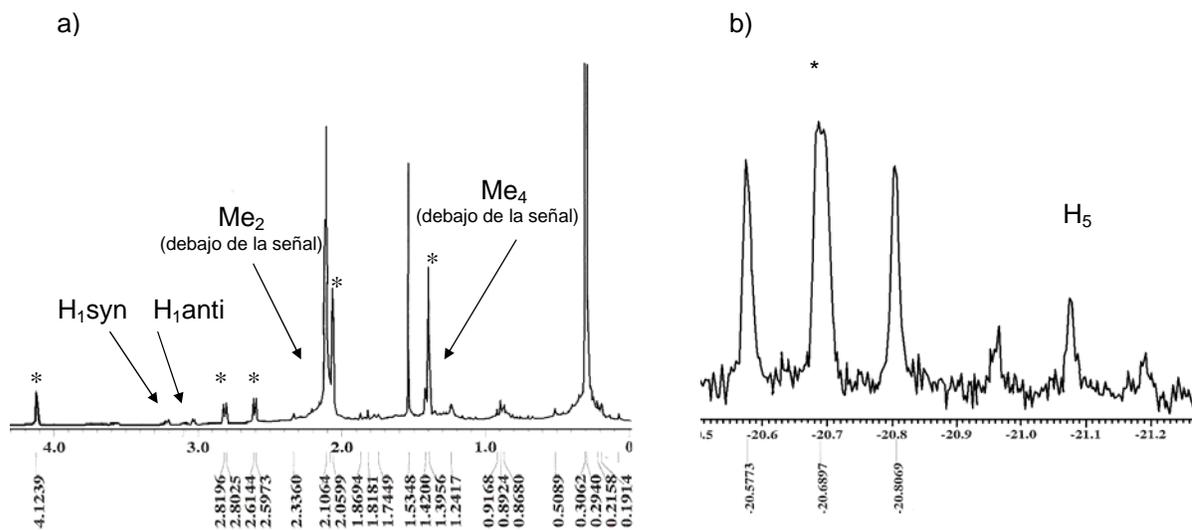


Figura 4.28. Ampliaciones de la RMN de ^1H del seguimiento de reacción de **18** frente a la PPh_2 (45 minutos de reflujo en tolueno). **a)** zona del ligante oxopentadienilo. **b)** zona de los hidruros metálicos. (*) señales correspondientes al compuesto **18**.

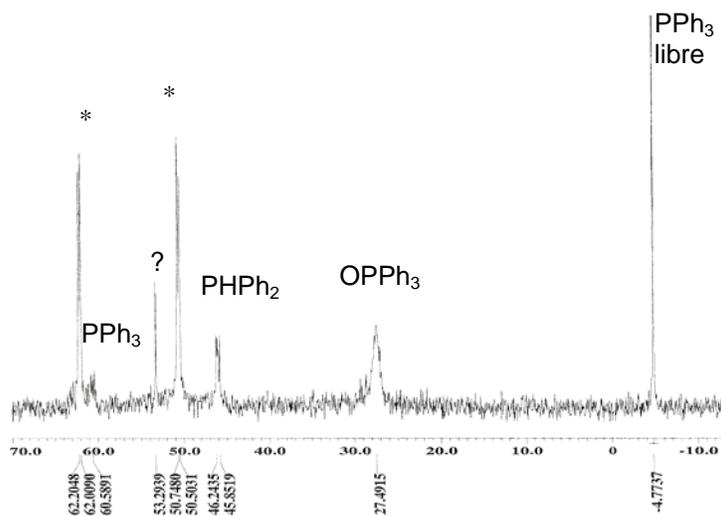


Figura 4.29. Espectro de RMN de ^{31}P del seguimiento de reacción de **18** frente a la PPh_2 (45 minutos de reflujo en tolueno). (*) Señales del compuesto **18**.

En el espectro de RMN de ^{31}P se observaron las señales del compuesto **18** en 62.25 y 51.29 ppm. Las señales del compuesto **29** en 53.73 para la trifenilfosfina, pero no se observa la señal para la difenilfosfina observada anteriormente en el experimento en condiciones de reflujo. Sin embargo, se observaron nuevas señales en 63.30, 51.68, 53.70, 32.70, 26.23, 25.38 y 14.53 ppm; además se observa la señal antes vista en 27.82 ppm, todas se observan como señales anchas y múltiples, lo que indica una baja selectividad en la reacción mencionada.

Después de 65 min de agitación se siguieron observando las mismas señales en ^{31}P , pero además se observó el crecimiento de nuevas señales en 63.30 y 51.68 ppm. En la RMN de ^1H no hubo cambio alguno.

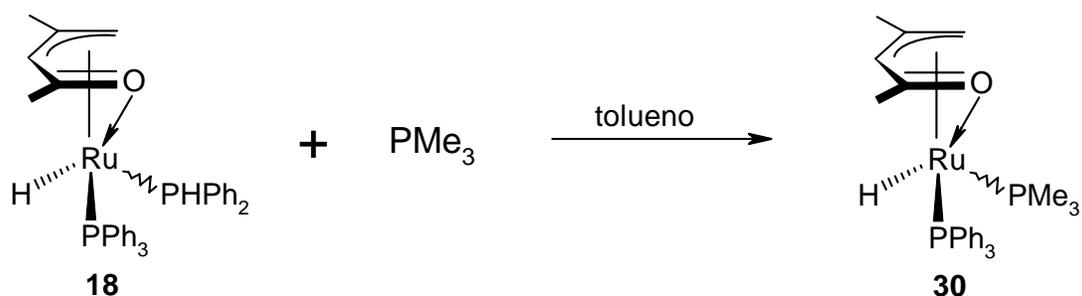
El espectro de RMN ^{31}P a los 85 minutos de agitación ya no mostró evidencia de las señales en 63.30, 51.68 y 14.53 ppm. Las señales que se conservaron fueron las correspondientes al compuesto **18** en 51.13 y 60.60 ppm y las de 53.70, 32.70, 26.23 25.38 ppm. Aparece una señal en 21.57 ppm. En el espectro de ^1H se observa la región de los metilos más simplificada, se observan señales en 1.77 como un triplete ancho y en 1.97, 2.8 y 2.3 ppm singuletes anchos. También se observan dos señales en 5.85 y 5.95 como multipletes, un hidrógeno en 4.35 ppm y el correspondiente al hidrógeno central del oxopentadienilo para el compuesto **18** en 4.12 ppm.

De la última alicuota que se tomó, se agregó al tubo de resonancia un exceso del 10% de PPh_2 observándose en ^{31}P que las señales del compuesto **18** disminuyen y las señales en 53.70, 32.36, 26.17 y 25.35 ppm aumentan. Sin embargo en la RMN de ^1H solo se observa el hidruro de **18** en -20.67 ppm. Tres días después no se observa ligante oxopentadienilo en la RMN de ^1H y tampoco señales de hidruros.

De todo lo anterior se concluye que en condiciones de reflujo, la reacción es selectiva llevando a la formación exclusiva del compuesto **29**, mientras que a temperatura ambiente la reacción no es selectiva formándose **29** además de nuevas especies, dado que se observaron señales que no diferentes a **29**. A tiempos prolongados de

reflujo, se destruye el compuesto **29** rompiéndose el enlace rutenio-ligante oxopentadienilo.

4.10 Estudio de la reactividad del compuesto **18** frente a la trimetilfosfina



Esquema 4.21. Reactividad del compuesto **18** frente a la trimetilfosfina

Las reacciones del compuesto **18** frente a la PMe_3 se llevaron a cabo a temperatura ambiente, dando evidencia de la formación del compuesto $[\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)]$ (**30**). Sin embargo, en los intentos de purificación y recristalización en pentano se observó que el producto no es estable, ya que tiende a formar nuevas especies con hidruros. La separación del compuesto **30** se intentó infructuosamente en diferentes soportes cromatográficos: alúmina, sílica y florisil, en todos los casos se observó la retención del producto.

La síntesis de **30** se llevó a cabo en un matraz Schlenk, en el cual se disolvió el compuesto **18** en tolueno, observándose un color ámbar; se adicionaron 2 equivalentes de PMe_3 cambiando paulatinamente a un color café oscuro. La reacción se agitó por 2 horas 40 minutos a temperatura ambiente. La solución se evaporó bajo vacío y se realizaron extracciones con pentano ó hexano, obteniendo dos fracciones; una solución amarilla brillante, la cual por medio de una cánula filtro se transvasó a un matraz Schlenk y un residuo sólido de color beige, que no fue

posible caracterizar por su insolubilidad. La solución amarilla brillante se estudió espectroscópicamente, previa evaporación del disolvente y se describe a continuación:

Los espectros de ^1H y ^{31}P del crudo de reacción en ^1H (C_6D_6) mostraron la formación de nuevas señales de hidruros en -20.68, -20.35, -18.98, -12.07, -10.45, -9.93 y -8.51 ppm y el espectro de ^{31}P mostró señales en -13.60, -12.61, -7.45, -4.93, -2.37, -1.13, 9.75 y 11.66 ppm, además de las señales antes descritas en 17.25, 2.27 y -3.8 ppm. De aquí se concluye la escasa selectividad en esta reacción.

En los espectros de ^1H en C_6D_6 se observan las mismas señales durante el seguimiento de la reacción. Se observa en la región característica de fenilos, la trifenilfosfina coordinada en 7.5 ppm, así como un hidrógeno en 4.18 ppm de un producto nuevo y en la región de los metilos se observan los típicos dobletes de la trimetilfosfina coordinada en 0.92 ($J_{\text{P-H}} = 7.9$ Hz), 1.13 ($J_{\text{P-H}} = 8.5$ Hz) y 1.34 ppm ($J_{\text{P-H}} = 7.25$ Hz), lo que indica la presencia de más de un producto con señales Ru- PMe_3 .

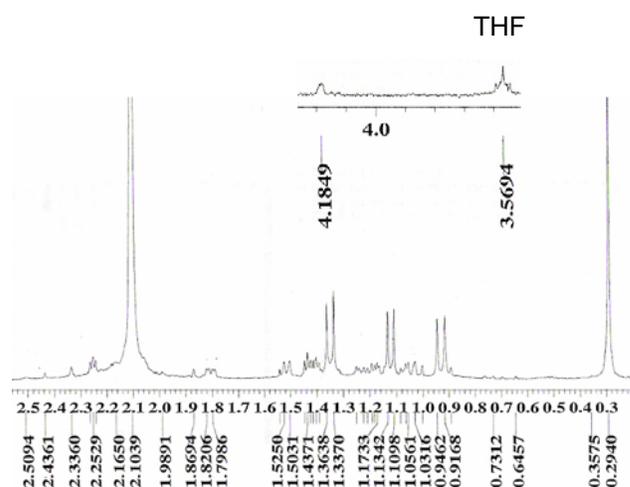


Figura 4.30. RMN de ^1H de la zona de los metilos en C_6D_6 del seguimiento de reacción del compuesto **18** frente a dos equivalentes de la PMe_3 . (2 hrs. 40 min.)

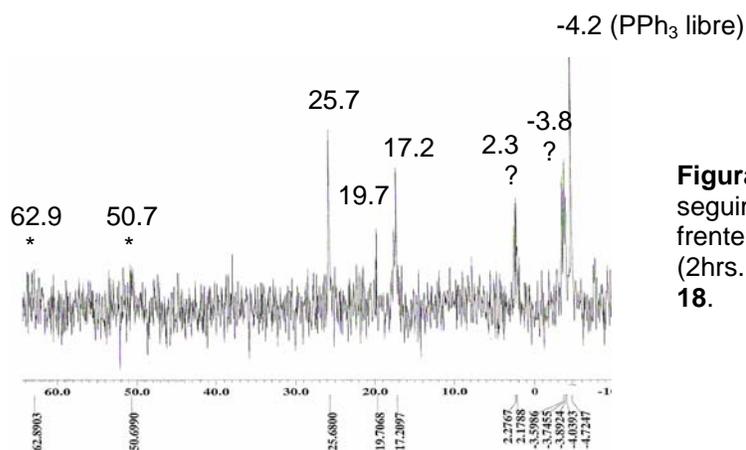


Figura 4.31. RMN de ^{31}P en C_6D_6 del seguimiento de reacción del compuesto **18** frente a dos equivalentes de la PMe_3 . (2hrs. 40 min.). (*)Señales del compuesto **18**.

Se llevó a cabo un seguimiento de reacción por RMN de ^1H y ^{31}P mostrando los espectros de ^{31}P las señales de **18** en 50.7 y 62.9 ppm a 1 hora y 1 hora 40 minutos, mientras que a las 2 horas 40 minutos ya no se observó prácticamente el compuesto **18**. Las señales de **18** al irse consumiendo se transforman en las señales de 17.2, 2.3 y -3.8 ppm. Además también se puede observar la aparición de una señal simple en 25.8 ppm y otro correspondiente a la trifenilfosfina libre en -4.2 ppm. La reacción se repitió bajo las mismas condiciones observando el mismo comportamiento en ^1H y ^{31}P . Con todo lo anterior se concluye que la reacción no es selectiva y por lo cual se tienen que buscar nuevas rutas de síntesis para obtener el compuesto monosustituido $[\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)(\text{PMe}_3)]$ (**30**) como producto único, o al menos en mayor rendimiento para lograr su aislamiento y caracterización.

4.11 Estudio comparativo de los ligantes Cp, Cp*, Tp, pentadienilo y oxopentadienilo y su reactividad frente a fosfinas

Debido a que los compuestos $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**1**), $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**), $\text{TpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**3**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**9**) y $(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_{11})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**14**) son análogos a los compuestos $[\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuX}(\text{PPh}_3)_2]$ [$\text{X} = \text{Cl}$, **17**, $\text{X} = \text{H}$, **18**], en esta sección se describe un estudio comparativo entre ellos.

Los ligantes Cp, Cp*, Tp y pentadienilo se pueden comparar con el ligante oxopentadienilo al ser capaces de donar 5 electrones y poseer la misma carga. Los ligantes pentadienilo y oxopentadienilo enlazados η^5 -U al metal son más demandantes estéricamente que el Cp y el Cp* como resultado de encontrarse más cerca del centro metálico, mientras que comparados con el ligante Tp el volumen es similar. Debido a las diferencias en volumen, los ligantes Cp y Cp* son capaces de formar especies con números de coordinación altos, a diferencia del ligante Tp que parece preferir menor número de coordinación. El ligante acíclico oxopentadienilo no favorece el enlace del oxígeno a metales en bajo estado de oxidación, por lo que se favorece la interconversión $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$, lo cual contrasta perfectamente con la preferencia de enlace η^5 de los ligantes cíclicos Cp y Cp*.

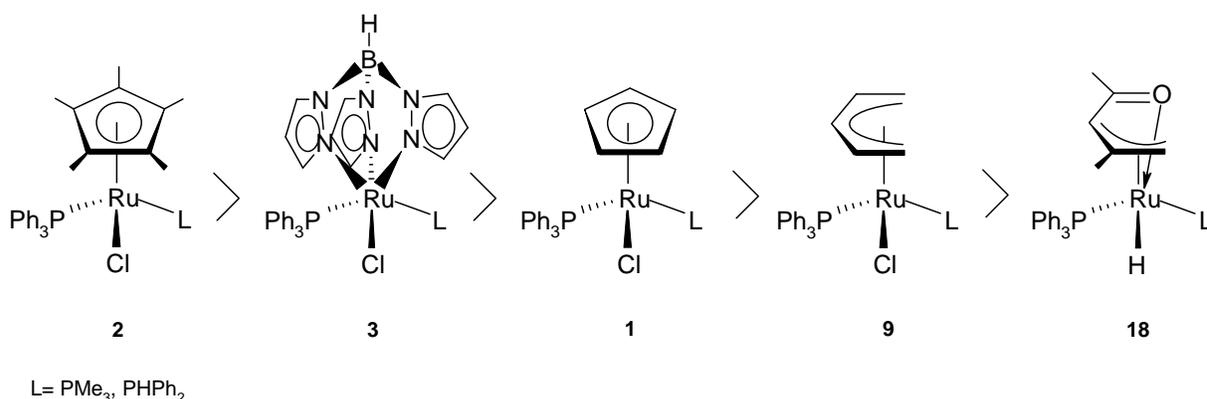
Con estos ligantes se han podido preparar los compuestos **1**, **2**, **3**, **9**, **14** y **18**, cuyos estudios de reactividad frente a fosfinas más básicas se han descrito en las secciones 2.1-2.5, 4.9 y 4.10. En esta tesis se estudió la reactividad de **18**, ya que se puede sintetizar con mayor facilidad que **17**. Específicamente se llevaron a cabo las reacciones de sustitución de PPh₃ por PMe₃ y PPh₂ en el compuesto **18** y los resultados comparativos se describen en el esquema 4.22 (pág. 92).

Los estudios de reactividad de los compuestos **1** y **2** han mostrado que el impedimento estérico generado entre las moléculas de la trifenilfosfina y la alta densidad electrónica existente en el centro metálico del rutenio, permite la fácil sustitución de una o dos trifenilfosfinas para generar las especies mixtas Cp'RuCl(PPh₃)(L) [L=PPh₂, PMe₃] y las especies disustituidas Cp'RuCl(L)₂ [L=PPh₂ y PMe₃], donde Cp' = H o Me, observándose que la primera sustitución se lleva en condiciones suaves y en periodos de tiempos cortos, mientras que la segunda, se lleva a cabo bajo condiciones de reflujo prolongado. Además, el estudio mostró que la sustitución de una trifenilfosfina por la difenilfosfina, procede más rápido en el compuesto **2** con el ligante Cp* (10 min.) que en el compuesto **1** con el ligante Cp (2 horas). El mismo comportamiento se observó cuando se llevó a cabo la segunda sustitución.

Las reacciones del compuesto **3** con el ligante Tp frente a la PPh_2 y PMe_3 , mostraron ser reacciones limpias, en donde se obtuvieron como productos únicos las especies mono y disustituidas. También se observó que la primera sustitución de una trifenilfosfina procede de manera más rápida que la segunda, y considerando la formación de los productos monosustituidos se ve que **3** es menos reactivo que **2** y más que **1**.

Considerando a los ligantes acíclicos, **9** reacciona con PMe_3 y PPh_2 para dar las correspondientes especies monosustituidas **9b** y **10** respectivamente, (esquema 2.15). No así, los intentos de disustitución, los cuales favorecieron la formación de las especies **9a** y **11**. Esta última se transforma fácilmente en los compuestos *cis* y *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2)_4$. Finalmente, para el compuesto **14** (esquema 2.18) no se han llevado a cabo reacciones de disustitución, ya que una vez formado, tiende rápidamente a dar el compuesto de ortometalación **15** (esquema 2.19).

De lo anterior, se puede describir en el esquema 4.22 que la tendencia encontrada de la reactividad para los productos monosustituidos tanto con PMe_3 , como PPh_2 es la siguiente:



Esquema 4.22. Resultados de las reacciones de sustitución de la PPh_3 .

La reactividad del compuesto **18** en presencia de la difenilfosfina mostró ser una reacción selectiva bajo condiciones de reflujo, observándose la formación de la especie monosustituida [$\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuH}(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)$] (**29**), sin embargo a diferencia de los compuestos **1** con Cp, **2** con Cp*, y **3** con Tp, la conversión total del compuesto **18** al compuesto **29** no se favorece, dificultando su aislamiento. En comparación con los compuestos con ligantes Cp, Cp* y Tp, el compuesto **18** bajo condiciones de reflujo prolongado y en presencia de la difenilfosfina no favorece la formación del compuesto monosustituido **29**, sino que se observan por medio de la RMN de ^1H especies de rutenio, sin evidencia del ligante oxopentadienilo.

Por último la reactividad de **18** frente a la trimetilfosfina muestra que la reacción no es selectiva, observándose por medio de la RMN de ^1H más de un producto con señales debidas a enlaces Ru-PMe₃.

De acuerdo a lo anterior, se concluye que la sustitución de fosfinas menos voluminosas y más básicas se dificulta en el caso del compuesto **18** con el ligante oxopentadienilo, en comparación con sus análogos que incluyen los ligantes Cp, Cp* y Tp, en comparación con sus análogos que incluyen los ligantes Cp, Cp* y Tp.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos:

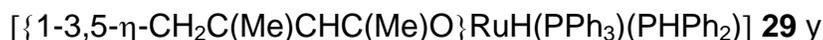


2. Se estableció el diferente arreglo químico y estructural de los compuestos **17** y **18**. Se propone la contribución de dos estructuras resonantes η^5 y $\eta^{3:1}$ para estos compuestos.
3. La ruta de síntesis a partir de la materia prima $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ permite obtener **18** como producto único, mientras que la síntesis de **17** a partir del precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ no es una reacción selectiva, generando las especies **17**, **18** y el dímero $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]_2$.
4. Se estudió la causa de la formación del compuesto **18** en la síntesis del compuesto **17** y se demostró la presencia del compuesto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ en el medio de reacción, partiendo de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y diversos reactivos como el oxopentadienuro de litio, el óxido de mesitilo y diferentes bases.
5. Se estableció que **18** puede transformarse en **17** en una solución de CDCl_3 .
6. El estudio de temperatura variable de RMN de ^1H del compuesto **17**, mostró que éste presenta una estructura más rígida en solución comparada con el derivado de hidruro **18**. Esto se estableció al observar la inequivalencia de los hidrógenos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* de la fosfina que se encuentra en los vértices del oxopentadienilo, mientras que la fosfina del lado abierto del ligante presenta libre giro promediando las señales correspondientes a los hidrógenos de sus fenilos.

7. El estudio en solución de la RMN ^{13}C de los compuestos **17** y **18** mostró que la forma de enlace favorecida en ambos compuestos es $\eta^{3:1}$. El compuesto **17** presenta una menor contribución del híbrido de resonancia η^5 comparado con **18** al encontrarse el desplazamiento químico del grupo carbonilo de **17** a una frecuencia mayor comparada con la de **18**.
8. Los estudios de RMN de ^{31}P para el compuesto **17** y **18** mostraron que la fosfina que se encuentra del lado abierto del ligante oxopentadienilo siempre se observa a frecuencias bajas en comparación con la que se encuentra entre o sobre los vértices.
9. Se obtuvo un nuevo compuesto ortometalado $[\{\eta^5\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O}\}\text{RuCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**20**), producto de la activación de un enlace C-H de un anillo aromático en los compuestos **17** y **18**. Este compuesto **20** presenta como característica la tensión angular del fósforo ortometalado, lo cual se refleja en un corrimiento de su desplazamiento químico en ^{31}P a frecuencias menores.
10. En la espectroscopia en el infrarrojo del compuesto **17** no se observó la señal característica en la región del grupo carbonilo, incluso hasta 1434 cm^{-1} , mientras que en el infrarrojo de **18** se observan bandas en 1640 y 1579 cm^{-1} , lo que apoya la propuesta del estudio de rayos X, en el que el compuesto **17** contribuye con una mayor donación del par libre del átomo de oxígeno del ligante oxopentadienilo al rutenio comparado con el sistema análogo **18**.
11. Las estructuras cristalinas de **17** y **18** presentan distancias de enlace parcialmente deslocalizadas en el ligante oxopentadienilo, sugiriendo la participación de un híbrido de resonancia η^5 . El compuesto **18** mostró una mayor planaridad que el compuesto **17**, proponiendo que el compuesto **18** tiene una mayor contribución del híbrido de resonancia η^5 en comparación con el compuesto **17**. La distancia de enlace de la fosfina del lado abierto del

ligante oxopentadienilo del compuesto **17** es peculiarmente más larga que la de **18**, apoyando la propuesta de que esta fosfina es la primera en sustituirse por otras fosfinas y de aquí que la sustitución de fosfinas ocurra selectivamente.

12. La estructura cristalina de **20** presenta una contribución resonante preferencialmente η^5 . Los ángulos de enlace entre P1-Ru1-C8, Ru1-P1-C7 comparados con Ru1-P2-C37, Ru1-P2-C31 y Ru1-P2-C25 reflejan la tensión angular de la fosfina ortometalada al formar un nuevo enlace Ru-C.
13. Los estudios de reactividad del compuesto **18** frente a la trimetilfosfina y a la difenilfosfina muestran en ambos casos que la primera fosfina en sustituirse es la que se encuentra del lado abierto del ligante oxopentadienilo para dar evidencia de los compuestos



14. El estudio comparativo con compuestos análogos que incluyen a los ligantes Cp, Cp*, Tp, pentadienilo y oxopentadienilo muestra que la sustitución de fosfinas menos voluminosas y más básicas que la trifenilfosfina no se favorece con el ligante oxopentadienilo, por lo que continuar el estudio de estos sistemas es de particular interés.

BIBLIOGRAFÍA

1. Coates G. E., Green M. L. H., P. Powell, Principios de química organometálica, Ed. Reverte, 4^{ta}, **1979**, pág. 6.
2. Bochmann Manfred, *Organometallics Complexes with Transition Metal-Carbon π -Bonds*, Oxford, **1994**, pág. 10-11.
3. Álvarez Toledano C., Torres Miquel H., Cervantes Jáuregui J., Morgado Moreno J., Chamizo Guerrero J. A., García Alejandro J. y Paz Sandoval M. A., *Química Organometálica*, UNAM, **1996**, pág. 194-196.
4. Wilkinson G., Rosenblum M., Witina M. C. y Woodward R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, **1952**, 2125-2126.
5. Davies S. G., McNally J. P. y Smallridge A. J., *Adv. Organomet. Chem.*, 30, **1990**, 1-21.
6. a) Cocullu M. E., Luo L., Nolan S. P., Fagan P. J., Jones N. L. y Calabrese J. C., *Organometallics*, 14, **1995**, 289.
b) Torres-Lubián J. R., Rosales-Hoz M. J., Arif A. M, Ernst R. D. y Paz-Sandoval M. A., *J. Organomet. Chem.*, 585, **1999**, 68-82.
7. Bennett M. A., Matheson T. W., Robertson G. B., Steffen W. L. y Turney T. W., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 32.
8. Trofimenko S., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, **1996**, 1942.
9. Reyna Madrigal A., Tesis "Síntesis de Nuevos Compuestos del Tipo $TpRuCIL_1L_2$ ", **2004**, Cinvestav, México.

10. Tolman C. A., *Chem. Rev.*, 77, **1997**, 313.
11. Gamasa M. P., Gimeno J., González-Bernardo C., Martín-Vaca B. M., Monti D. y Basseti M., *Organometallics*, 15, **1996**, 302-308.
12. Torres Lubián J. R., Tesis “*Síntesis y Estudio de Reactividad de Compuestos Organometálicos de Rutenio con Ligantes Ciclopentadienilo, Pentametilciclopentadienilo y Difenilfosfina*”, **1996**, Cinvestav, México.
13. Arliguie T., Border C., Chaudret B., Devillers J., Poilblanc R., *Organometallics*, 8, **1989**, 1308-1314.
14. a) Oshima N., Suzuki H. y Moro-Oka Y., *Chem. Lett.*, **1984**, 1161.
b) Tilley T. D., Grubbs R. H. y Bercaw J. E., *Organometallics*, 3, **1984**, 274.
15. Slugovc C., Schmidt R. y Kirchner K., *Coor. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, 109-126.
16. Alcock N. W., Burns I. D. y Claire K. S., Hill A. F., *Inorg. Chem.*, 31, **1992**, 2906-2908.
17. Fukumoto Y., Dohi T., Masaoka H., Chatani N. y Murai S., *Organometallics*, 21, **2002**, 3845-3847.
18. a) Ernst R. D., *Comm. Inorg. Chem.*, 21, **1999**, 285-325.
b) Ernst R. D., *Chem. Rev.*, 88, **1988**, 1255-1291.
19. Bleeke J. R. y Rauscher D. J., *Organometallics*, 7, **1988**, 2328-2339.
20. Goldman E. W., Pornet J. y Seyferth D., *J. Organomet. Chem.*, 208, **1981**, 189-193.

21. Powell P., Paz-Sandoval M. A., *J. Organomet. Chem.*, 206, **1981**, 239-255.
22. Mann B. E., Manning P. W. y Spencer C. M., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 312, C64-C66.
23. Pérez Camacho O., Tesis "Síntesis y reactividad de compuestos de rutenio con ligantes η^5 -pentadienilo y fosfinas", **1993**, Civestav, México.
24. Poddar R. K. y Agarwala U., *Indian J. Chem.*, 9, **1971**, 477.
25. Jiménez Tenorio M., Puerta M. C. y Valerga P., *Inorg. Chem.*, 33, **1994**, 3515-3520.
26. Hoffman P. R. y Caulton K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, **1975**, 4221-4228.
27. Armit P. W., F. Boyd A. S. y Stephenson T. A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1975**, 1663-1672.
28. La Placa S. J. y Ibers J. A., *Inorg. Chem.*, 4, **1965**, 778-783.
29. Schunn R. A. y Wonchoba E. R., *Inorganic Syntheses*, XIII, **1972**, 131-134.
30. Skapski A. C. y H. Troughton P. G., *Chem. Commun.*, **1968**, 1230-1231.
31. Batchelor R. y Birchall T., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, **1982**, 674-679.
32. Silverstein R. M., Blasser G. C. y Morrill T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4^{ta} ed., Ed. John Wiley & Sons, **1981**, pág. 292.
33. Cole-Hamilton J. D. y Wilkinson G., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1979**, 1283-1289.

34. Paz-Sandoval M. A., Juárez Saavedra P., Zuñiga Villarreal N., Rosales Hoz Ma. J., Joseph-Nathan P., Ernst R. D. y Arif A. M., *Organometallics*, 11, **1992**, 2467-2475.
35. Sánchez Castro M. Esther, Tesis “*Síntesis y estudio de compuestos organometálicos de rutenio tipo “medio-sandwich” con la difenil y la trifenilfosfina*”, Cinvestav, México, **1997**.
36. Socrates G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Ed. John Wiley&Sons, **1980**, 4-24.
37. Charles B. A., “*Infrared Spectroscopy Tutorial and Reference*” software, Perkin Elmer-Columbia University, **1993**.
38. Schmidt T. y Goddard R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1991**, 1427-1429.
39. Paz-Sandoval M. A., Clemente Navarro M. E., Juárez Saavedra P., Cervantes M., Arif A. M, Ernst R. D., *Organometallics*, 21, **2002**, 592-605.
40. Speakman J. C., *Molecular Structure: its Study by Crystal Diffraction*, Royal Chemical Society, 30, **1977**, 39-40.
41. Van Der SLuis P. y Spek A. L., *Acta Cryst.*, A46, **1990**, 194-201.
42. J. Huheey. E., Keiter E. A., y Keiter R. L., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4 ed., Ed. Haper Collins College Publishers, **1993**, pág. A-30.
43. Bleeke J. R., Donnay E. y Rath N. P., *Organometallics*, 21, **2002**, 4099-4112.

ANEXO 1

Resumen de los desplazamientos químicos de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de los compuestos **17**, **18** y **20**.

Tabla I. Desplazamientos químicos de ^1H de los compuestos **17** y **18**.

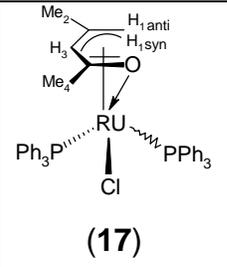
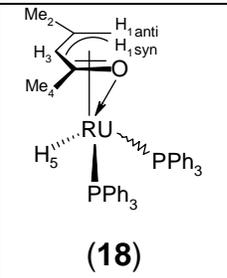
	$\text{H}_{1\text{anti}}$	$\text{H}_{1\text{syn}}$	H_3	H_5	Me_2	Me_4
 <p>(17)</p>	2.11 (sa)	2.38 (sa)	4.63 (sa)	-----	2.19 (d, $J_{\text{P-H}} = 0.98\text{Hz}$)	1.03 (d, $J_{\text{P-H}} = 0.74\text{Hz}$)
 <p>(18)</p>	2.63 (d, $J_{\text{P-C}} = 4.4\text{ Hz}$)	2.83 (d, $J_{\text{P-C}} = 4.4\text{ Hz}$)	4.15 (s)	-20.65 (dd)	2.08 (s)	1.42 (s)

Tabla II. Desplazamientos químicos de ^1H de la zona de aromáticos de los compuestos **17** y **18**.

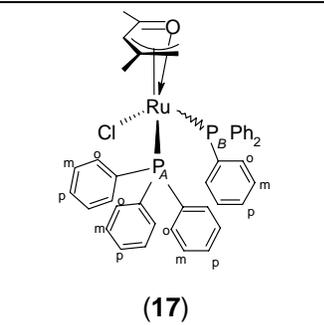
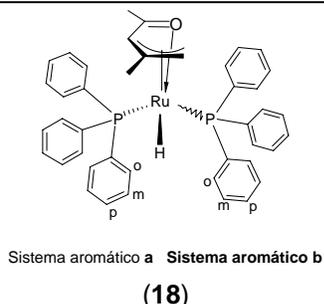
	$\text{H}_{\text{orto A}}$	$\text{H}_{\text{orto B}}$	$\text{H}_{\text{meta A}}$	$\text{H}_{\text{meta B}}$	$\text{H}_{\text{para A}}$	$\text{H}_{\text{para B}}$
 <p>(17)</p>	7.74 7.05 5.88	7.59	6.81 7.35	7.17	7.35 7.17	7.24
 <p>Sistema aromático a Sistema aromático b (18)</p>	7.61	7.76	-----	-----	-----	-----

Tabla III. Desplazamientos químicos de ^{13}C de los compuestos **17** y **18**.

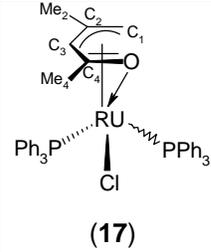
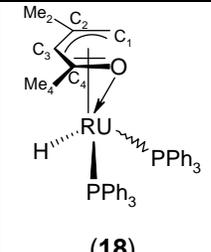
 <p>(17)</p>	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Me ₂	Me ₄
	45.87 (s)	107.34 (s)	75.69 (d, J _{P-C} = 13.5 Hz)	181.90 (s)	27.29 (s)	22.48 (s)
 <p>(18)</p>	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Me ₂	Me ₄
	61.87 (d, J _{P-C} = 20.8 Hz)	112.54 (s)	78.28 (d, J _{P-C} = 10.4 Hz)	169.54 (s)	28.58 (s)	25.59 (s)

Tabla IV. Desplazamientos químicos de ^{13}C de la zona de aromáticos de los compuestos **17** y **18**.

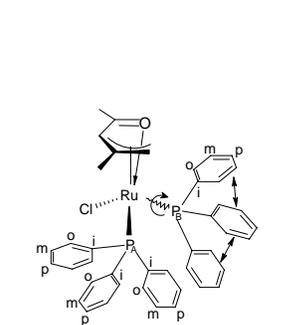
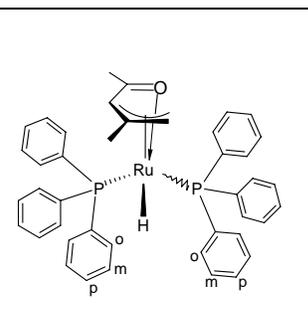
 <p>(17)</p>	C _{ipso A}	C _{orto A}	C _{meta A}	C _{para A}
	132.0 (d, J _{P-C} = 50 Hz)			
	136.3 (d, J _{P-C} = 44.6 Hz)	134.6-139.9	127.0 (d, J _{P-C} = 8.5 Hz)	129.3-129.8
	137.0 (d, J _{P-C} = ~53 Hz)		127.4-127.9	
	C _{ipso B}	C _{orto B}	C _{meta B}	C _{para B}
137.5 (d, J _{P-C} = 40 Hz)	134.3 (d, J _{P-C} = 9.2 Hz)	127.7	129.1-129.4	
 <p>Sistema aromático a Sistema aromático b (18)</p>	C _{ipso A}	C _{orto A}	C _{meta A}	C _{para A}
	139.9 ppm (dd, J _{P-C} = 56.12 Hz)	134.0 ppm (d, J _{P-C} = 10.76 Hz)	127.1 ppm (d, J _{P-C} = 8.46 Hz)	128.4 ppm (traslapado con la señal del benceno)
	C _{ipso B}	C _{orto B}	C _{meta B}	C _{para B}
	140.3 ppm (dd, J _{P-C} = 51.50 Hz)	134.3 ppm (d, J _{P-C} = 11.53 Hz)	127.5 ppm (traslapado con la señal del benceno)	128.4 ppm (s)

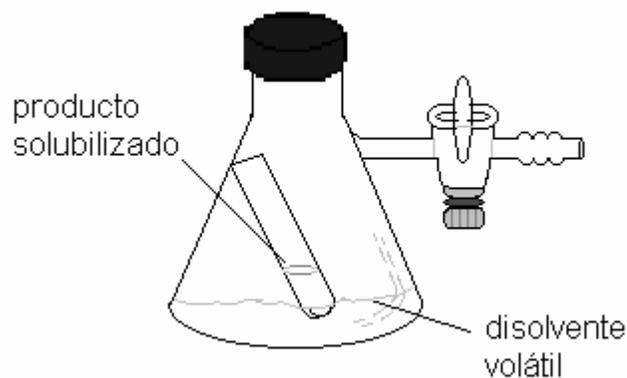
Tabla V. Desplazamientos químicos de ^{31}P de los compuestos **17**, **18** y **20**.

	P_A	P_B
<p>(17)</p>	38.29 (d, $J_{\text{P-P}} = 32.12$ Hz)	55.45 (d, $J_{\text{P-P}} = 32.12$ Hz)
<p>(18)</p>	51.13 (d, $J_{\text{P-P}} = 24.81$ Hz)	60.60 (d, $J_{\text{P-P}} = 24.81$ Hz)
<p>(20)</p>	54.99 (d, $J_{\text{P-P}} = 24.8$ Hz)	-18.56 (d, $J_{\text{P-P}} = 24.8$ Hz)

ANEXO 2

Técnica de cristalización por difusión líquida indirecta.

El producto en forma de polvo se disuelve en la mínima cantidad de disolvente en el que sea totalmente soluble y se coloca en un tubo de ensaye, bajo atmósfera inerte, dentro de un matraz Erlenmeyer con junta esmerilada; posteriormente, en el matraz Erlenmeyer, se agrega un disolvente que debe ser volátil y en el que el producto a cristalizar no sea soluble. Esta técnica favorece el crecimiento lento de cristales.



Sistema de cristalización por difusión líquida indirecta.