



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Coordinación de un fragmento organometálico de 12 electrones
al anillo aromático de complejos pinza POCOP

TESIS PARA GRADUACIÓN POR
EXAMEN PROFESIONAL
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Noel Ángel Espinosa Jalapa

TUTOR

Dr. Ronan Le Lagadec
Instituto de Química, UNAM

COMITÉ TUTOR

Dra. Larissa Alexandrova
Instituto de Investigación en Materiales, UNAM
Dra. Virginia Montiel Palma
Centro de Investigaciones Químicas, UAEM

MEXICO, D.F. ENERO, 2013



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dra. Norah Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Larissa Alexandrova	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal	Dr. Juventino José García Alejandre	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Jean-Pierre Djukic	Université de Strasbourg, Francia.
Secretario	Dr. Vojtech Jancik	Instituto de Química, UNAM CCIQS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Química Inorgánica 2

Instituto de Química, UNAM

NOMBRE DEL TUTOR

Dr. Ronan Le Lagadec

Instituto de Química, UNAM

SUSTENTANTE

M. en C. Noel Ángel Espinosa Jalapa

Dedicada con especial cariño a mi familia.

A mis padres y mis hermanos que siempre han estado conmigo.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM.

Al Dr. Ronan Le Lagadec por compartirme sus conocimientos, pero sobre todo por su entrañable amistad.

Al Dr. Jean-Pierre Djukic por todo el apoyo recibido durante la estancia realizada en su laboratorio del Institut de Chimie, Université de Strasbourg, Francia.

A los miembros de mi comité tutorial, la Dra. Larissa Alexandrova y la Dra. Virginia Montiel Palma por las siempre interesantes y fructíferas discusiones durante nuestras reuniones semestrales.

Al los miembros del jurado para sus acertados comentarios y sugerencias.

A todos los que me agasajaron con su amistad durante este tiempo, que no puedo mencionarlos porque seguro olvidaría a alguien.

Al CONACyT por la beca otorgada para los estudios de doctorado (No. Registro 208189) y la beca mixta otorgada para la realización de una estancia de investigación en la Université de Strasbourg.

Se agradece el financiamiento por parte de la DGAPA (PAPIIT Proyectos IN205209 y IN204812) y del CONACyT (Proyectos 153151 y 57556).

Parte del trabajo desarrollado en esta tesis se presentó en los congresos internacionales:

19° EuCheMs International Conference on Organometallic Chemistry. Julio 2011, Toulouse, France

Poster: “Planar-chiral heterobimetallic complexes of group 8 with POCOP non-symmetric pincer complex of group 10”

XXV International Conference on Organometallic Chemistry, Septiembre 2012, Lisboa, Portugal

Poster: “Heterobimetallic complexes by η^6 -coordination of CpFe^+ and CpRu^+ fragments to the arene ring of group 10 metals POCOP pincer compounds”

Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012), Octubre 2012, Moscow, Russia

Poster: “Catalytic propiedades of heterobimetallic complexes derived from cyclopentadienyl-ruthenium and group 10 POCOP pincer compounds”

Parte del trabajo desarrollado en esta tesis está contenido en el artículo:

Noel Angel Espinosa-Jalapa, Simón Hernández-Ortega, David Morales-Morales, Ronan Le Lagadec “Facile synthesis of heterobimetallic compounds from the cyclopentadienyl-ruthenium moiety and group 10 POCOP pincer complexes” *J. Organomet. Chem.* **2012**, 716, 103 – 109.

ABSTRACT

The complexation of the $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$ fragment affords sandwich complexes of semiquinone or quinone, derivated from oxidation of aromatic alcohols. The activation of aromatic alcohols towards oxidation is a consequence of the electron-withdrawing properties of ruthenium and is sensitive to electronic and steric effects. The increase of steric hindrance around the alcohol group prevents the formation of intermolecular hydrogen bonding, promoting the alcohol oxidation. Additionally, depending on the symmetry of the molecule, the hydrogen bonding between the ketone and alcohol groups of two molecules generates supramolecular chains in solid state.

A series of heterobimetallic complexes has been prepared by η^6 -coordination of the $[\text{CpRu}]^+$ and $[\text{CpFe}]^+$ fragments to the aromatic ring of pincer complexes of nickel, palladium and platinum. The coordination occurs in an orthogonal fashion and, as a consequence, both faces of the pincer complexes become nonequivalent and thus confers diastereotopicity to the isopropyl substituents. The cyclic voltammetry studies of the new heterobimetallic derivatives showed electronic interactions between the two metals.

A second series of bimetallic complexes has been prepared by η^6 -coordination of $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$, $[\text{CpRu}]^+$, $[\text{CpFe}]^+$ and $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ fragments to the aromatic ring of non-symmetric POCOP pincer derivatives of nickel, palladium and platinum based on a naphthoresorcinat backbone. The reaction is regiospecific and only coordination on the non-cyclometalated ring is observed, generating molecules with planar chirality.

A new methodology to resolve the racemic mixture was developed by using the [cinconidinium][Δ -TRISPHAT] chiral salt. The resolution was achieved in a preparative manner for a series heterobimetallic complexes bearing the $[\text{CpRu}]^+$ fragment. The absolute configurations of the enantiomers were assigned from molecular structures obtained by X-ray diffraction studies. The assignments were supported by optical rotation and circular dichroism experiments.

RESUMEN

La reacción de complejación del resorcinol ó el 1,3-resorcinol al fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^+$ genera complejos tipo sándwich con la respectiva semiquinona ó quinona, derivada de la oxidación de los alcoholes aromáticos. La activación de los alcoholes a la oxidación es consecuencia del efecto electroattractor del rutenio y es sensible a factores electrónicos y estéricos. Un aumento en el impedimento estérico alrededor del alcohol evita que se formen puentes de hidrógeno, favoreciendo la oxidación del alcohol. Dependiendo de la simetría de la molécula, se pueden formar fuertes puentes de hidrógeno entre los alcoholes y las cetonas de moléculas vecinas, lo que genera cadenas supramoleculares en estado sólido.

Se preparó una serie de derivados heterobimetálicos por coordinación η^6 de los fragmentos organometálicos $[\text{CpRu}]^+$ y $[\text{CpFe}]^+$ al anillo aromático de un complejo pinza **POCOP** de níquel, paladio y platino basado en un esqueleto de resorcinol. La coordinación ocurre de manera ortogonal, generando dos caras del complejo pinza no equivalentes, confiriéndole diasteropicidad a los sustituyentes isopropilo. En los estudios por voltamperometría cíclica de los derivados heterobimetálicos se observan interacciones electrónicas entre los dos metales.

Se preparó una segunda serie de derivados heterobimetálicos por coordinación η^6 de los fragmentos organometálicos $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$, $[\text{CpRu}]^+$, $[\text{CpFe}]^+$ y $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ al anillo aromático de un complejo pinza **POCOP** no simétrico de níquel, paladio y platino basado en un esqueleto de 1,3-naftoresorcinol. La reacción es regioespecífica y solo se observó la coordinación del segundo metal en el anillo no ciclometalado, generando moléculas con quiralidad planar.

Utilizando la sal quiral [cinconidinium][Δ -TRISPHAT] se desarrolló una nueva metodología para llevar a cabo la resolución de mezclas racémicas. La resolución se llevó a cabo de manera preparativa para una serie de complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación π del fragmento $[\text{CpRu}]^+$. Se asignaron las configuraciones absolutas de los

enantiómeros usando las estructuras moleculares obtenidas mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. Las asignaciones se fundamentaron con experimentos de rotación óptica y dicroísmo circular.

CONTENIDO

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Complejos π tipo medio sándwich o “piano stool”	3
2.2 Complejos π tipo sándwich	4
2.2.1 Complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{L}_n\text{X}_m]$	6
2.2.2 Complejos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^6\text{-areno})]\text{X}$	7
2.2.3 Complejos $[\text{Cr}(\eta^6\text{-areno})(\text{CO})_3]$	8
2.3 Complejos ciclometalados con ligantes tipo pinza	10
2.3.1 Síntesis de complejos tipo pinza (CTP)	13
2.4 Complejos bimetálicos por modificaciones de un CTP	14
2.4.1 Coordinación σ de un segundo metal al anillo aromático de un CTP	14
2.4.2 Coordinación π de un segundo metal al anillo aromático de un CTP	17
2.4.3 Actividad catalítica de los complejos tipo pinza	22
2.5. Definición de quiralidad	24
2.5.1 Compuestos racémicos	27
2.5.2 Diastereoisómeros	28
2.5.3 Excesos enantioméricos y diastereoisoméricos	30
2.6 Propiedades físicas de los racematos y los enantiómeros	31
2.6.1 Rotación óptica	31
2.6.3 Dispersión óptica rotatoria	32
2.6.4 Dicroísmo circular	34
2.7 Tipos de quiralidad encontrados en química organometálica	35
2.8 Síntesis de CTP quirales	38
2.9 Referencias	40
3. Hipótesis	45
4. Objetivos	45
5. Síntesis de complejos de rutenio bis(areno)	46
5.1 Síntesis de los precursores $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$	46
5.2 Síntesis del precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})]_2$	46
5.3 Sustitución del ligante resorcinol	47

5.4	Sustitución del ligante naftoresorcinol	50
5.5	Estudio estructural por difracción de rayos X	61
5.6	Reactividad de los precursores $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-semiquinona})]\text{X}$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\eta^5\text{-3-hidroxi-naftalen-1-ona})]\text{X}$	69
5.7	Síntesis de los precursores $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^6\text{-1,3-hidroxi-metilbenceno})]\text{X}_2$	70
5.8	Estudio estructural por difracción de rayos X	74
5.9	Reactividad de los precursores $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^6\text{-1,3-hidroxi-metilbenceno})]\text{X}_2$	77
5.10	Síntesis de los CTP-POCOP	79
5.11	Sustitución del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ al anillo aromático del CTP	84
5.12	Parte experimental	86
5.12.1	Materiales y métodos	86
5.12.2	Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^6\text{-1,3-semi-quinona})]\text{X}$ ([5] BF ₄ y [5] PF ₆)	88
5.12.3	Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-hexametilbenceno})(\eta^6\text{-1,3-semi-quinona})]\text{X}$ ([6] BF ₄ y [6] PF ₆)	89
5.12.4	Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^5\text{-3-(OBF}_3\text{)-naftalen-1-ona})]$ (7) y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^3\text{-3-naftalen-1,3-diona})]$ (8)	89
5.12.5	Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^5\text{-3-hidroxi-naftalen-1-ona})]\text{X}$ ([9] BF ₄ y [9] PF ₆)	91
5.12.6	Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-hexametilbenceno})(\eta^5\text{-3-hidroxi-naftalen-1-ona})]$ ([10] BF ₄ y [10] PF ₆)	91
5.12.7	Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^6\text{-1,3-hidroxi-metilbenceno})]\text{X}_2$ ([11] BF ₄ y [11] PF ₆)	92
5.12.8	Síntesis de los CTP-POCOP (13a – c y 14a – c)	93
5.13	Referencias	95
6.	Complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación del fragmento $[\text{CpRu}]^+$ a un CTP-POCOP	97
6.1	Síntesis del precursor $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (15)	97

6.2 Síntesis de los complejos bimetálicos [RuCp(η^6 -C ₆ H ₄ -POCOP{MCl})]PF ₆ . M = Ni (16a), Pd (16b), Pt (16c)	98
6.3 Estudio de las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X	103
6.4 Estudios electroquímicos	108
6.5 Síntesis de los complejos bimetálicos [FeCp(η^6 -C ₆ H ₄ -POCOP{MCl})]PF ₆ . M = Ni (18a), Pd (18b), Pt (18c)	110
6.6 Estudio de las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X	113
6.7 Parte experimental	117
6.7.1 Materiales y métodos	117
6.7.2 Síntesis de los compuestos heterobimetálicos con rutenio (16a – c)	118
6.7.3 Síntesis de los complejos heterobimetálicos con hierro (18a – b y 19b)	119
6.8 Referencias	121
7. Complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación del fragmento [(C ₅ R ₅)Ru] ⁺ a un CTP-POCOP no simétrico	123
7.1 Síntesis del precursor [RuCp*(CH ₃ CN) ₃]PF ₆	123
7.2 Síntesis de los complejos bimetálicos [RuCp*(η^6 -C ₁₀ H ₅ -POCOP{MCl})]PF ₆ M = Ni (21a), Pd (21b), Pt (21c) y [RuCp(η^6 -C ₁₀ H ₅ -POCOP{MCl})]PF ₆ M = Ni (22a), Pd (22b), Pt (22c)	124
7.3 Síntesis de los complejos bimetálicos [FeCp(η^6 -C ₁₀ H ₅ -POCOP{MCl})]PF ₆ M = Ni (23a), Pd (23b), Pt (23c)	131
7.4 Estudio de las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X	132
7.5 Estudios electroquímicos	141
7.6 Complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación del fragmento [Cr(CO) ₃]	143
7.7 Síntesis del precursor [Cr(η^6 -naftaleno)(CO) ₃]	143
7.8 Síntesis de los complejos bimetálicos [Cr(η^6 -C ₁₀ H ₅ -POCOP{MCl})(CO) ₃] M = Ni (25a), Pd (25b), Pt (25c)	143

7.9 Estudio de las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X	146
7.10 Parte experimental	149
7.10.1 Materiales y reactivos	149
7.10.2 Síntesis de los compuestos heterobimetálicos con rutenio (21a – c y 22a – c)	150
7.10.3 Síntesis de los compuestos heterobimetálicos con hierro (23a – c)	153
7.10.4 Síntesis de los compuestos heterobimetálicos con cromo (25a – c)	155
7.11 Referencias	157
8. Resolución de la mezcla de enantiomeros con quiralidad planar	158
8.1 Aniones de fósforo hexacoordinados con quiralidad helicoidal	158
8.2 Generalidades de las sales de TRISPHAT	159
8.3 Síntesis y resolución del anión TRISPHAT	160
8.4 Resolución de los complejos con quiralidad planar	162
8.5 Determinación de la configuración absoluta	170
8.6 Parte experimental	179
8.6.1 Materiales y métodos	179
8.6.2 Síntesis de [<i>n</i> -Bu ₃ NH][<i>rac</i> -TRISPHAT]	179
8.6.3 Síntesis de la sal [cinconidinium][Δ -TRISPHAT]	180
8.6.4 Síntesis de [22][Δ -TRISPHAT] (<i>rac</i> - 26b – c)	180
8.6.5 Resolución de <i>rac</i> - 26b – c	181
8.6.6 Síntesis de 27b – c	183
8.7 Referencias	185
9. Conclusiones	187
10. Anexo	189
11. Publicación	

INTRODUCCIÓN

1. Introducción.

La coordinación de metales de transición a anillos aromáticos ha sido extensivamente investigada desde hace tres décadas, principalmente en síntesis orgánica para la funcionalización de arenos.¹ Los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$ son precursores versátiles para la síntesis de una importante variedad de catalizadores, siendo los más usados los de benceno y sus derivados $\text{C}_6\text{H}_n\text{R}_m$.² Sin embargo, a pesar de los numerosos ejemplos de arenos coordinados de modo η^6 al rutenio, muy pocos ejemplos con hidroquinonas han sido estudiados. Esto se debe a la facilidad de formación de los derivados semiquinonas y quinonas.³ En este trabajo se presenta una serie de compuestos tipo sándwich de rutenio derivados de la coordinación del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ a las hidroquinonas resorcinol y 1,3-naftoresorcinol.

Por otra parte, la química de compuestos conteniendo ligantes tipo pinza ha tenido en los últimos años un gran desarrollo.⁴ Modificaciones de varios parámetros de los ligantes tipo pinza permite un refinamiento o ajuste de las propiedades del centro metálico. Dentro de las modificaciones potenciales está la coordinación π de otro metal al anillo aromático del complejo pinza para generar derivados heterobimetálicos. Se conocen muy pocos ejemplos de derivados bimetálicos en los cuales un fragmento aromático (areno) está coordinado de modo π a un metal y de modo σ a otro metal. Se ha observado que en estos productos, como consecuencia de la complejación del segundo metal, se generan moléculas con disimetría axial.⁵ Adicionalmente, si se modifica un complejo pinza asimétrico, se pueden obtener complejos con quiralidad planar.⁶ En este proyecto se presenta una serie de complejos heterobimetálicos, derivados de la coordinación de un fragmento $[\text{CpRu}]^+$, $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ y $[\text{CpFe}]^+$ a la nube aromática de un complejo pinza fosfinito **POCOP-MCl** (M = Ni, Pd, Pt) derivado de resorcinol y 1,3-naftoresorcinol. Cuando las nuevas especies heterobimetálicas presentaron quiralidad planar se implementó exitosamente una novedosa metodología preparativa para resolver la mezcla de enantiómeros.

1.2 Referencias.

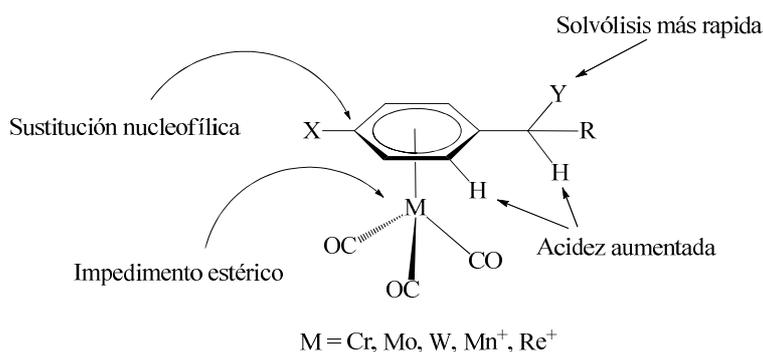
1. *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis*, Kündig, E. P. (Ed), Springer, Berlin, **2004**.
2. Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599.
3. Reingold, J. A.; Son, S. U.; Kim, S. B.; Dullaghan, C. A.; Oh, M.; Frake, P. C.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *Dalton Trans.* **2006**, 2385.
4. *The Chemistry of Pincer Compounds*, D. Morales-Morales, C. M. Jensen (Eds), Elsevier, Amsterdam, **2007**.
5. Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. K. *Organometallics* **2008**, 27, 159.
6. Bonnet, S.; Li, J.; Siegler, M. A.; von Chrzarnowski, L. S.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. K. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3340.

ANTECEDENTES

2. Antecedentes.

2.1 Complejos π tipo medio sándwich o “*piano stool*”.

La mayoría de los metales de transición forman complejos π con ligantes areno, ciclopentadienilo (Cp) ó pentametilciclopentadienilo (Cp*) y usualmente tienen una valencia de 18 electrones. Una de las reacciones más estudiadas es la complejación de arenos a $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ ya que la naturaleza electroattractora del fragmento organometálico permite llevar a cabo sustituciones nucleofílicas sobre el areno, reactividad que es muy utilizada en síntesis orgánica para la funcionalización de arenos (**Esquema 1**). Posterior a la funcionalización del areno, el fragmento organometálico puede ser removido para recuperar el producto orgánico.¹

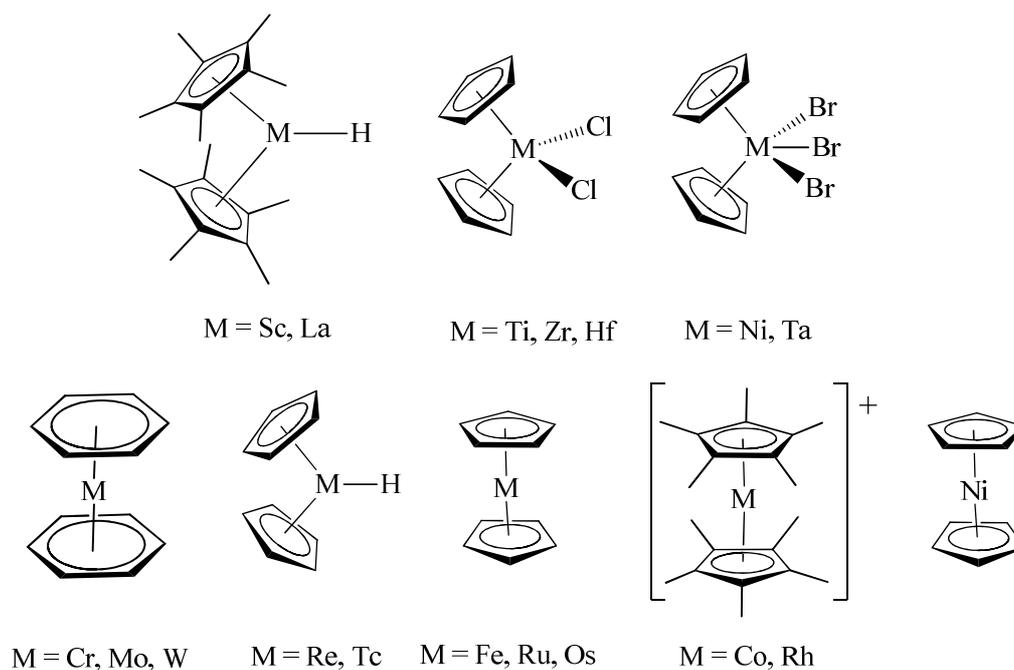


Esquema 1. Modificación de la reactividad de un areno por coordinación temporal de un fragmento $[\text{M}(\text{CO})_3]$.

Los complejos π que completan su esfera de coordinación con tres ligandos L generan una estructura tipo medio sándwich, también llamada de “*piano stool*”. Estas moléculas poseen una geometría que no es completamente octaédrica, por lo que se asigna como pseudo-octaédrica y en algunos casos pseudotetraédrica (si se considera el anillo coordinado como un sustituyente que ocupa una de las caras de un tetraedro).

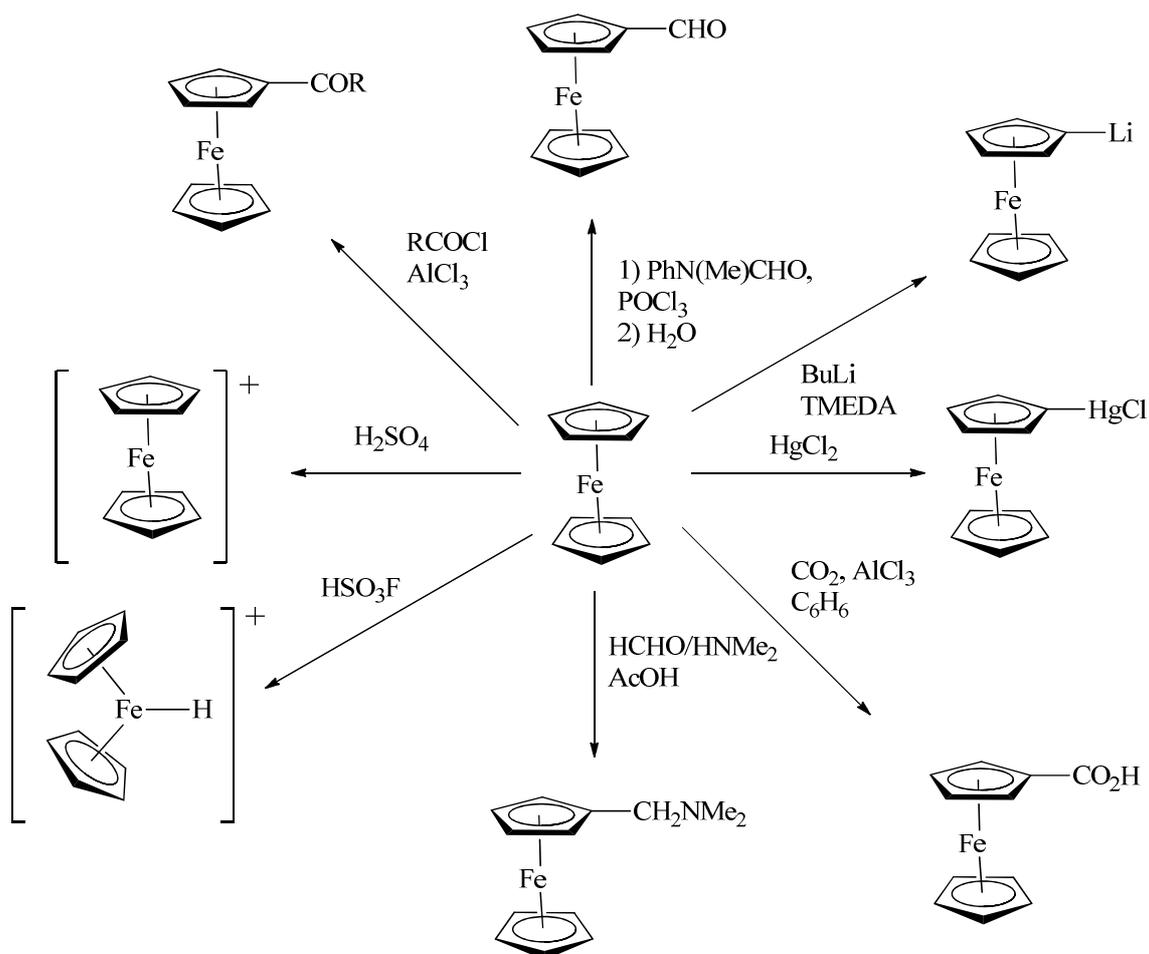
2.2 Complejos π tipo sándwich.

Los complejos metálicos tipo sándwich ocupan un lugar destacado en la química organometálica. El descubrimiento en 1952 de la estructura sándwich del ferroceno por Wilkinson y Fischer constituyó el punto de partida de la rápida expansión de esta química, dando lugar al desarrollo de toda un área de la química.² Los complejos sándwich bis(ciclopentadienilo)-metal o metallocenos y bis(areno)-metal comparten propiedades redox excepcionales, como reservorios de electrones, protones, hidruros y átomos de hidrógeno.³ Los metallocenos con metales del grupo 3 y la mayoría de los compuestos metallocénicos con metales del grupo 4 y 5 no tienen estructura sándwich, sino que los dos anillos de ciclopentadienilo forman un ángulo del orden de 130° y el metal está rodeado por otros ligantes, cuyo número puede llegar hasta tres, en especial para metales del grupo 5.³



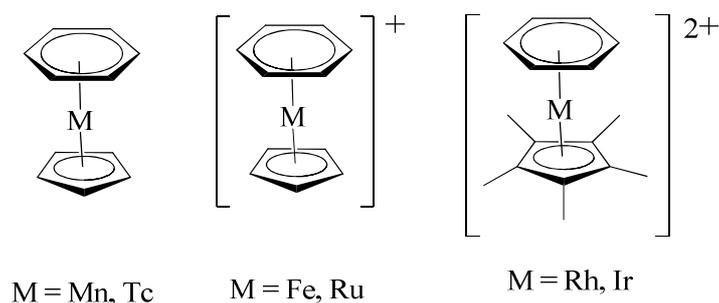
Esquema 2. Complejos metallocénicos con metales de los grupos 3, 4, 5 y 7. Metallocenos con metales de los grupos 8 y 10. Complejos bis(areno) con metales del grupo 6.^{3,4}

Una de las propiedades químicas características del ferroceno es que estos experimentan muchas reacciones electrofílicas, aunque están limitadas en algunos casos por reacciones de oxidación al usarse con electrófilos que son oxidantes fuertes (H_2SO_4 , HNO_3) (Esquema 3).



Esquema 3. Reactividad del ferroceno.³

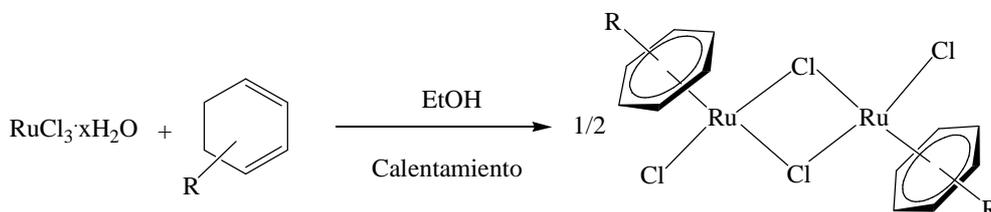
Otra familia de compuestos tipo sandwich corresponde a los complejos ciclopentadienil-metal-areno. Se conocen complejos de este tipo para los grupos 7, 8 y 9, siendo los más estudiados los de hierro y rutenio.



Esquema 4. Complejos ciclopentadienil-metal-areno de las familias 7, 8 y 9.³

2.2.1 Complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{L}_n\text{X}_m]$.

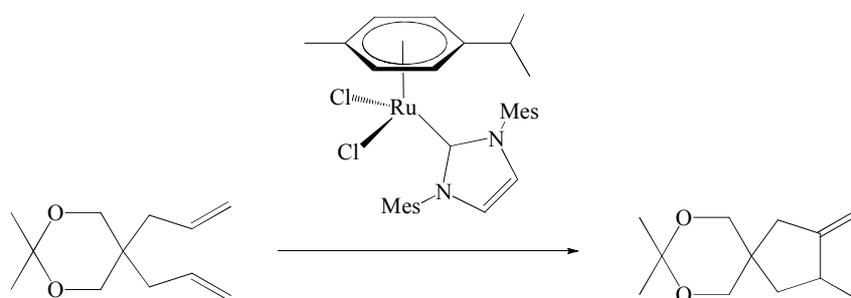
Los derivados $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$ son empleados en la química organometálica como precursores para la preparación de diversos complejos de rutenio.⁵ Un método muy eficiente para la síntesis de estos productos se lleva a cabo por calentamiento de una disolución etanólica de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con el correspondiente ciclohexadieno.⁶



Ecuación 1. Obtención de complejos de rutenio(II) por deshidrogenación del derivado del ciclohexadieno

Estos productos son diamagnéticos, y generalmente son escasamente solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. El dimero $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ es soluble en disolventes clorados como el diclorometano y cloroformo. En estas moléculas el enlace $\mu\text{-Cl}$ es muy lábil y puede ser sustituido con bases de Lewis para dar la correspondiente especie $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{LX}_2]$, la cual tiene una estructura de medio sandwich. En estos complejos la presencia del anillo aromático estabiliza y protege el centro metálico, previniendo la oxidación a rutenio(III).⁷ Por otra parte, los ligantes areno son relativamente

inertes a las reacciones de sustitución, por lo que son considerados frecuentemente como ligantes espectadores. Los tres sitios de coordinación restantes pueden ser usados para introducir una amplia variedad de ligantes, ya sean lábiles (que pueden ser intercambiables en disolución) o voluminosos y fuertemente donadores (que favorecen la descoordinación reversible del areno).⁸ La posibilidad de generar sitios vacantes en el centro metálico permite la sustitución de sustratos orgánicos y es utilizada en una amplia gama de procesos catalíticos como reacciones de oxidación de productos orgánicos,^{9,10} adiciones nucleofílicas regioselectivas a alcanos y alquinos,¹¹ así como para la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).¹²

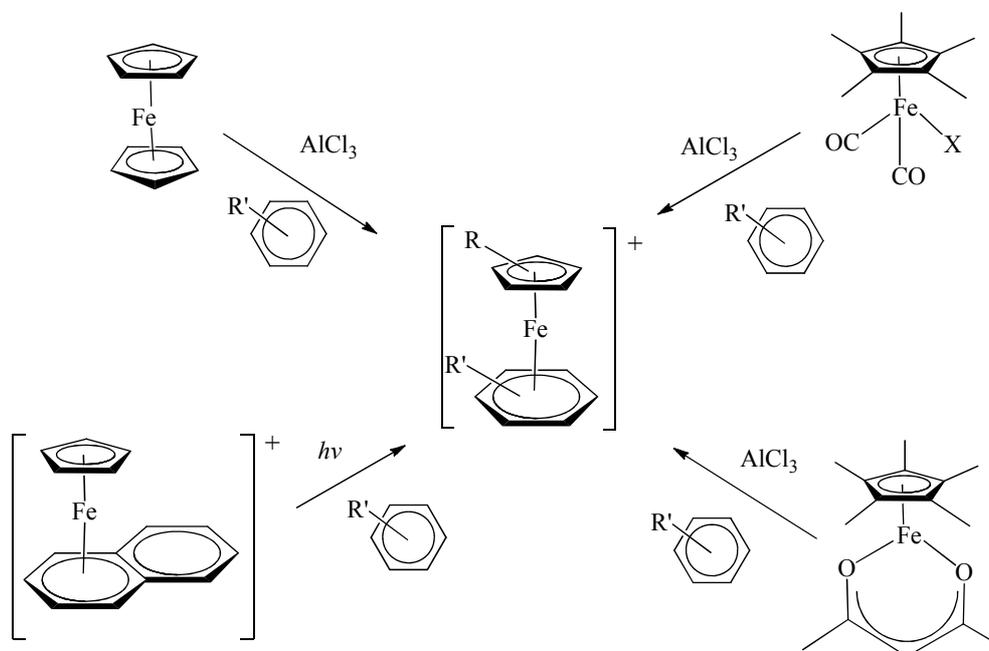


Ecuación 2. El fragmento NHC-carbeno heterocíclico favorece la descoordinación del ligante *p*-cimeno. Esta especie de rutenio coordinativamente insaturada es la responsable de la actividad catalítica del complejo de rutenio en la cicloisomerización de dienos.¹²

2.2.2 Complejos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^6\text{-areno})]\text{X}$.

Cuando el ferroceno es calentado con un compuesto aromático en presencia de tricloruro de aluminio(III) se lleva a cabo la sustitución de uno de los ligantes Cp por el areno. En esta reacción, el Cp del ferroceno es abstraído por el tricloruro de aluminio, y se descompone en dos fragmentos: $[\text{AlCl}_3\text{-Cp}]^-$ y $[\text{CpFe}]^+$, favoreciéndose la reacción de intercambio de ligante.¹³ Esta es una de las rutas sintéticas más ampliamente utilizadas para la síntesis de complejos tipo sándwich asimétricos $[\text{Fe}(\text{Cp})(\eta^6\text{-areno})]^+$. Una vasta gama de derivados aromáticos y poliaromáticos han sido sustituidos usando esta metodología.¹⁴

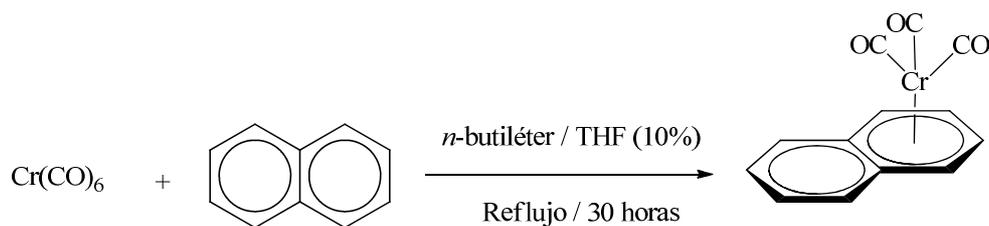
En el caso de los derivados $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\eta^6\text{-areno})]^+$ estos se preparan partiendo de materias primas del tipo $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)\text{L}_n\text{X}_m]$ (**Esquema 5**).³



Esquema 5. Rutas sintéticas para obtener complejos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\eta^6\text{-areno})]$.

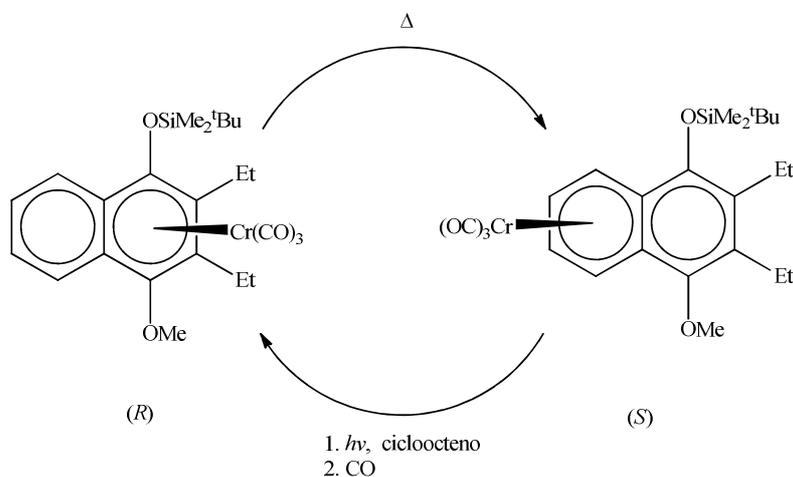
2.2.3 Complejos $[\text{Cr}(\eta^6\text{-areno})(\text{CO})_3]$.

La síntesis general de los derivados $[\text{Cr}(\eta^6\text{-areno})(\text{CO})_3]$ se lleva a cabo a partir del $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ por desplazamiento de tres ligandos carbonilo (**Ecuación 3**). Cuando se requiere llevar a cabo la coordinación del areno en condiciones de reacción más suaves se parte de los precursores $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-naftaleno})]$ ó $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{L})_3]$ ($\text{L} = \text{NH}_3$ ó CH_3CN).



Ecuación 3: Ruta sintética para la obtención del complejo $[\text{Cr}(\eta^6\text{-naftaleno})(\text{CO})_3]$.¹⁵

Dentro de la reactividad conocida de estos productos se encuentra la posibilidad de generar rearrreglos haptotrópicos. El fenómeno de migración haptotrópica de metales ocurre con complejos π de metales de transición en los cuales el ligante π -enlazado exhibe múltiples posibilidades de coordinación.¹⁶ Esto ha sido reportado para varios metales y diversos ligantes π , cíclicos y acíclicos, incluyendo derivados sándwich y medio sándwich, siendo los complejos $[\text{Cr}(\eta^6\text{-areno})(\text{CO})_3]$ los más estudiados.¹⁷ La mayoría de los estudios informados tratan sobre migraciones haptotrópicas a través de derivados del naftaleno, pero el desplazamiento de metales en sistemas π aromáticos más extensos es también conocido.¹⁸



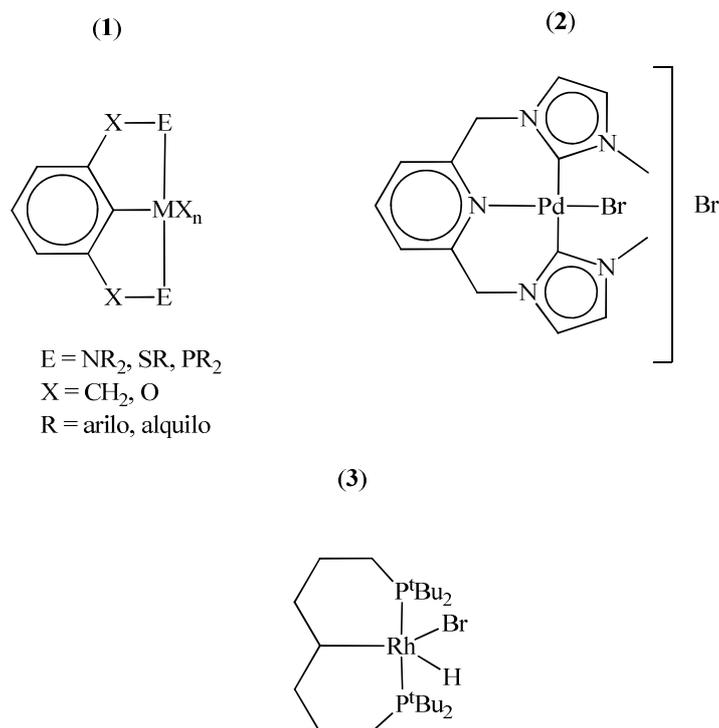
Esquema 6. Desplazamiento haptotrópico del fragmento tricarbonylcromo termo-ópticamente modulado. Las formas isoméricas del par de complejos son quirales, lo cual en principio permite la construcción de *switches* moleculares que llevan información quiral.¹⁹

El mecanismo de los rearrreglos ha sido establecido para diferentes condiciones. Un mecanismo intramolecular, bimolecular o disociativo puede explicar la isomerización. Estudios que involucran complejos enantioméricamente puros indican que en disolventes no coordinantes estas reacciones ocurren estrictamente en una manera intramolecular, implicando que el fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ se desplaza a lo largo de la misma cara del ligante areno.¹⁹

2.3 Complejos ciclometalados con ligantes tipo pinza.

Un ligante tipo pinza es básicamente un ligante que se coordina a un centro metálico de manera tridentada en una conformación meridional. Los ligantes tipo pinza más recurrentes en la literatura son aquellos que poseen un anillo arilo central con dos sustituyentes colgantes en posición *orto* que contienen átomos donadores. El complejo tipo pinza (CTP) se forma por un enlace organometálico con el carbono central del arilo y cerrando la pinza la coordinación de los átomos donadores de los sustituyentes. Los átomos donadores en los sustituyentes pueden ser N, P, O, S ó Se y se representan por el acrónimo **ECE** (**Figura 7**, Estructura **1**). Cuando alguno de los átomos donadores son átomos de carbono se representan por los acrónimo **CCE** ó **CCC**, según sea el caso. Otras arquitecturas también han sido sintetizadas, como ligantes tipo pinza basados en un esqueleto alifático, con un anillo piridina central, con un carbeno N-heterocíclico central, entre otras.²⁰

Los CTP con metales de transición usando fósforo como átomo donador fueron primeramente reportados en los años 70.²¹ No fue sino hasta los años 80, cuando una revisión cuidadosa de las propiedades de dichos compuestos, reveló que estas especies, debido a sus puntos de fusión relativamente altos (sublimaban sin descomponer), presentaban una alta estabilidad térmica, propiedad que podría ser utilizada en catálisis homogénea.²²



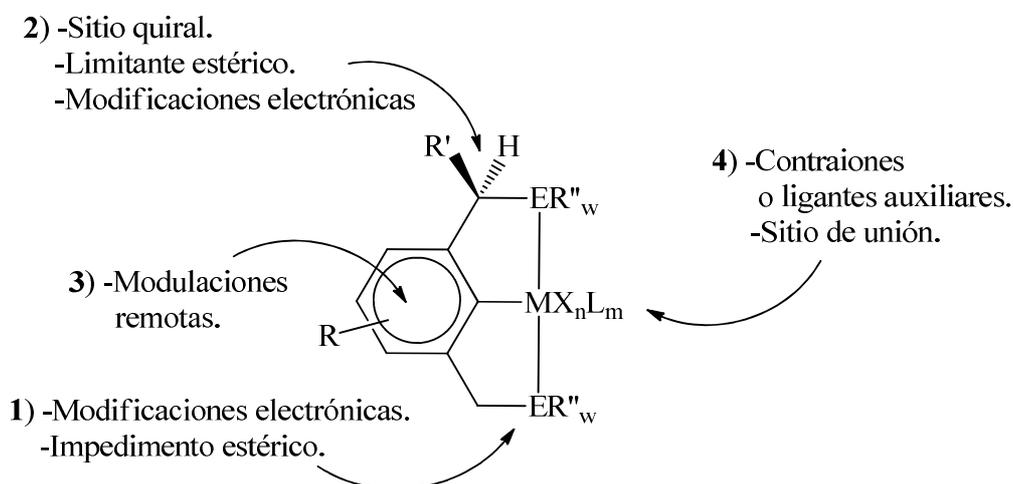
Esquema 7. (1): Estructura típica de un ligante y de un CTP-ECE. (2): CTP-CNC (E = N). (3): CTP-PCP basado en un esqueleto alifático.²³

La presencia del enlace σ metal-carbono y de los átomos donadores quelato son responsables de la alta estabilidad de estos compuestos. Una de las características más marcadas de estos ligantes es que son buenos donadores σ , debido al enlace M-C que forman, lo que le confiere un marcado carácter nucleofílico al centro metálico. Esta característica ha sido muy utilizada sobre todo en complejos del tipo NCN y PCP para reacciones de acoplamiento C-C, como en la reacción de Heck²⁴ y Suzuki.²⁵ Otra reacción muy útil es la funcionalización de alilos para la síntesis de una amplia variedad de reactivos.²⁶

La síntesis de una gran variedad de ligantes tridentados tipo pinza ha venido a desarrollar vertiginosamente la química de estos complejos y sus aplicaciones van desde su uso como catalizadores en síntesis orgánica, moléculas de interés en procesos de autoensamblado, reconocimiento molecular, hasta el uso de estas moléculas como

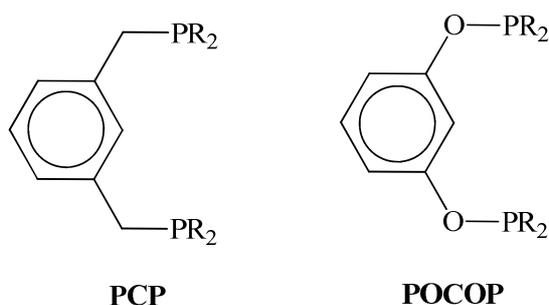
componentes fundamentales en la síntesis de materiales dendriméricos.²⁰ Modificaciones de varios parámetros de los ligantes tipo pinza permiten un refinamiento o ajuste de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico.

- 1) El efecto estérico puede ser modulado cambiando el tamaño de los sustituyentes del átomo electrodonador, además de que dependiendo del átomo electrodonador y del carácter electroattractor o electrodonador de los sustituyentes se pueden modular las propiedades electrónicas del centro metálico.
- 2) La generación de un centro quiral por funcionalización de la cadena alifática permite la síntesis de CTP quirales que pueden ser útiles en catálisis asimétrica.
- 3) Modificaciones finas de las propiedades electrónicas pueden ser logradas por la funcionalización del anillo aromático.
- 4) Sitios que no exhiben influencias significativas o indeseables pueden ser utilizados para otros fines, como por ejemplo, para modificar la solubilidad del complejo, para la introducción de sitios de reconocimiento molecular o para anclar el CTP a una matriz o soporte.²⁷



Esquema 8. Sitios de potencial modificación y sus efectos al centro metálico.

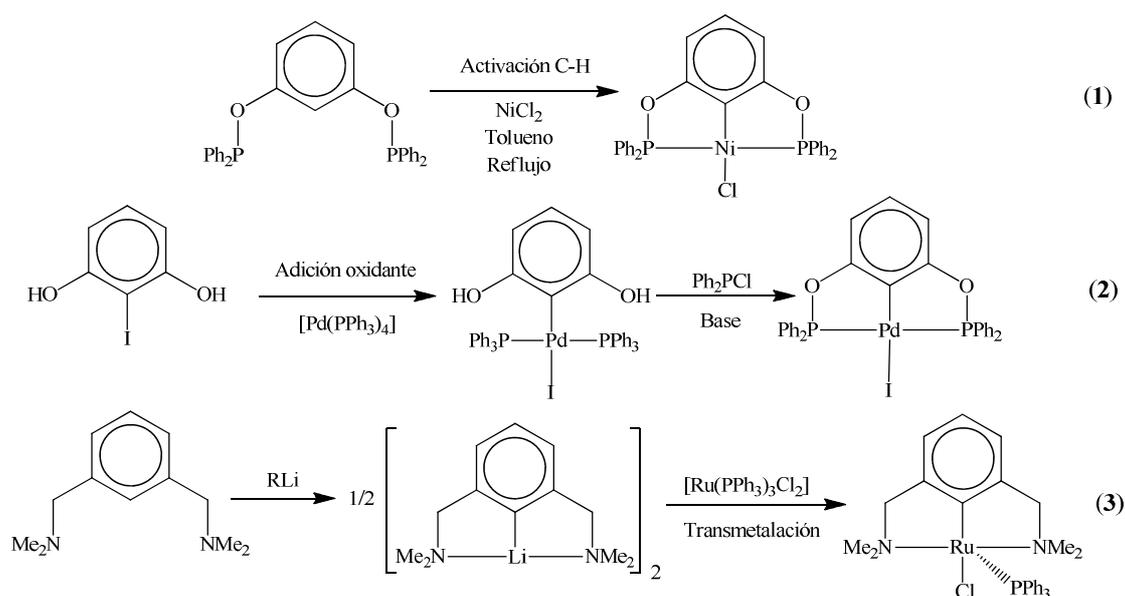
Los ligantes fosfinito **POCOP** tienen un átomo de oxígeno entre el fósforo y el areno central, a diferencia de las fosfinas **PCP** que tienen CR^1R^2 , esta modificación les confiere una mayor estabilidad térmica, además de que no se descomponen al aire, lo que representa una gran ventaja para su manejo.



Esquema 9. Ligantes pinza, las fosfinas clásicas y los ligantes fosfinito.

2.3.1 Síntesis de complejos tipo pinza (CTP).

La ciclometalación ocurre cuando un ligante tipo pinza se coordina de tal forma que forma dos ciclos de cinco miembros para tener una estructura del tipo $[M(\mathbf{ECE})X_nL_m]$. Dentro de las rutas sintéticas de CTP, la más utilizada es la ciclometalación directa, por activación C–H (**Esquema 10**, ecuación 1).²⁸ Esta ruta es sobre todo utilizada para la síntesis de complejos **PCP** y **SCS**. Otra ruta sintética implica la adición oxidante de precursores metálicos en bajo estado de oxidación al precursor del ligante pinza o sobre el ligante pinza (**Esquema 10**, ecuación 2).²⁹ Una ruta alternativa implica la síntesis inicial del derivado litiado del ligante pinza y la posterior adición del precursor metálico (**Esquema 10**, ecuación 3).³⁰ Esta ruta generalmente sólo se aplica a ligantes pinza **NCN**, debido a que la litiación del ligante **PCP** no ocurre selectivamente sobre el carbono central del ligante pinza.



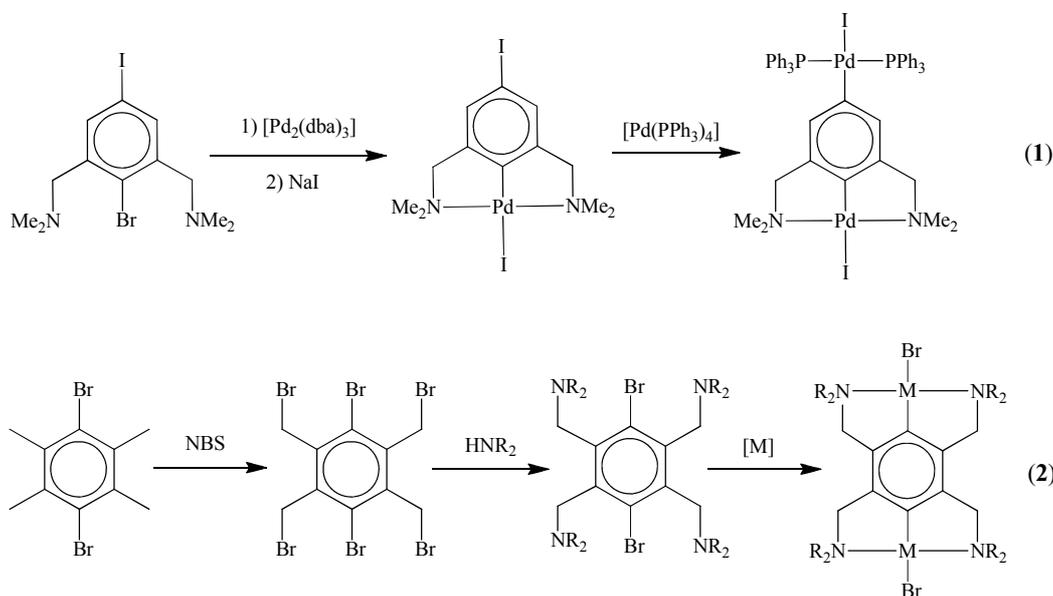
Esquema 10. Diferentes rutas sintéticas para la obtención de un CTP por ciclometalación.

2.4 Complejos bimetálicos por modificación de un CTP.

Los CTP que están basados en un anillo aromático central pueden ser funcionalizados para generar especies bimetálicas. La modificación de los CTP por coordinación al anillo aromático de otro metal es un campo reciente. Básicamente la sustitución del segundo metal al anillo aromático del CTP puede llevarse a cabo por coordinación σ o por coordinación π .

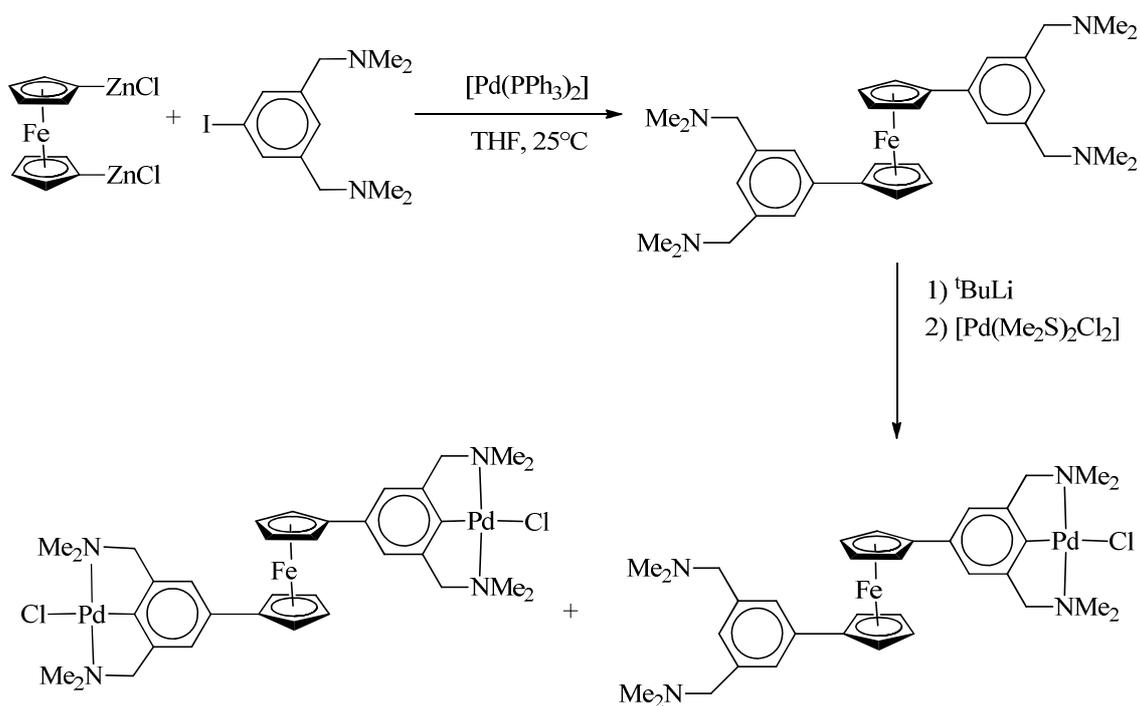
2.4.1 Coordinación σ de un segundo metal al anillo aromático del CTP.

La funcionalización del anillo aromático del CTP permite la sustitución por coordinación σ del anillo aromático a otro metal. La sustitución de un halógeno en posición *para* de un ligante pinza NCN permite la adición oxidante de otro metal en bajo estado de oxidación (**Esquema 11**, ecuación 1).³¹ Otra síntesis implica la construcción de un complejo NCN 1,4-disustituido por dos centros metálicos. La síntesis implica la ciclometalación por adición oxidante del metal al ligante pinza (**Esquema 11**, ecuación 2).³²



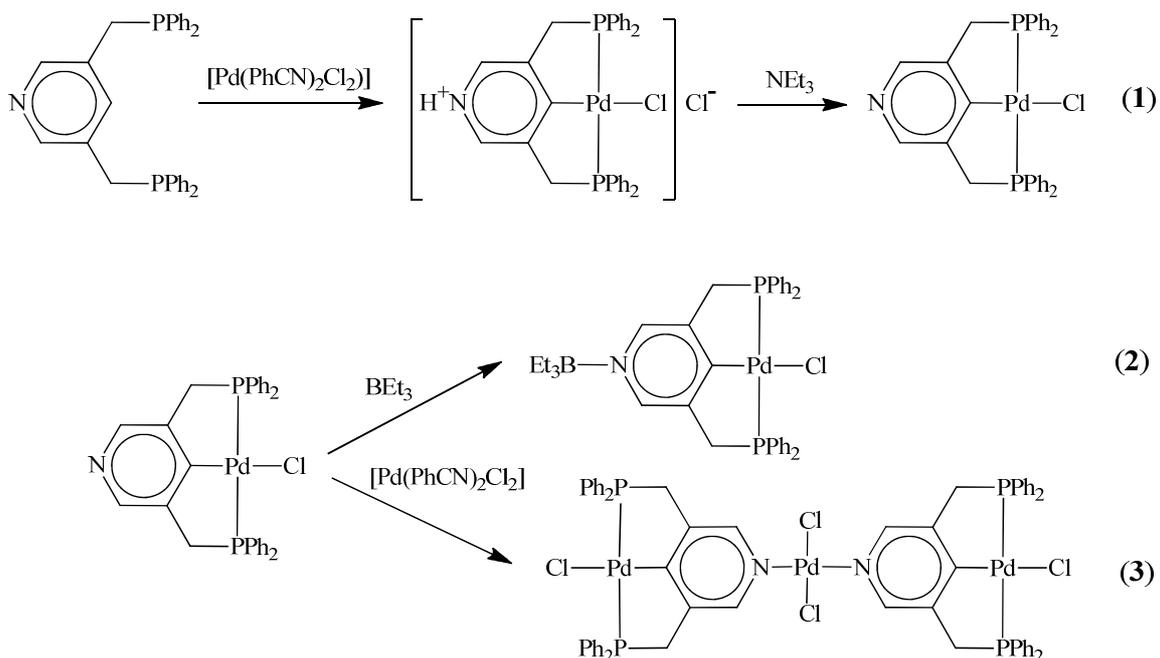
Esquema 11. Modificación de complejos pinza por coordinación σ de un segundo metal al anillo aromático.

Sobre el ligante tipo pinza *para* sustituido con un halógeno se pueden llevar a cabo reacciones de acoplamiento C–C, esto permite sintetizar ligantes pinza con brazos colgantes con una gran variedad de sustituyentes, entre los cuales pueden ser derivados ferrocénicos (**Esquema 12**). Estas moléculas pueden ser usadas como bloques de construcción para preparar moléculas más grandes.³³ También se ha observado que estos derivados en los cuales dos diferentes metales se encuentran unidos vía unidades orgánicas conjugadas tienen propiedades electrónicas que tienen aplicaciones en diversas áreas de la química. Tales compuestos pueden ser usados, por ejemplo, para la creación de materiales con propiedades conductoras a lo largo de cadenas organometálicas π conjugadas,³⁴ para la síntesis de materiales líquidos cristalinos³⁵ así como en el diseño de dispositivos moleculares, por ejemplo sensores ópticos.³⁵



Esquema 12. La síntesis de un complejo *para*-funcionalizado NCN-PdCl.³⁶

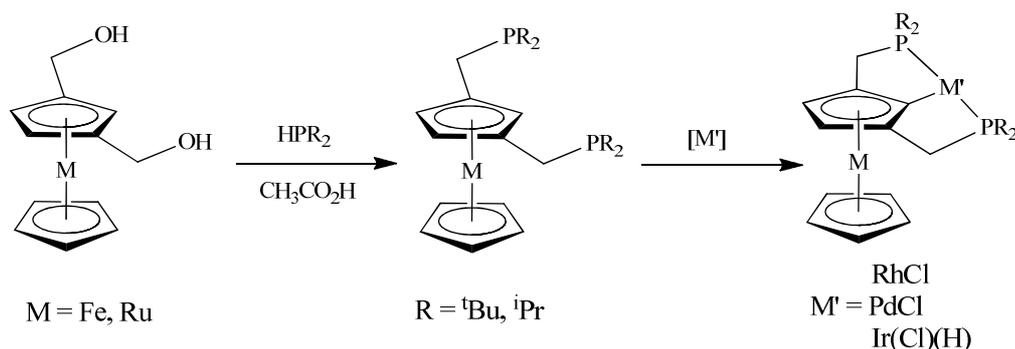
Dentro de la literatura se encuentra informado un complejo pinza **PCP** basado en un anillo de piridina funcionalizada.³⁷ La disponibilidad del par electrónico de la piridina en esta molécula permite la coordinación con una base de Lewis (**Esquema 13**, ecuación 2). La coordinación σ inicial del centro metálico no impide la doble sustitución de otro metal a través del heteroátomo (**Esquema 13**, ecuación 3).



Esquema 13. La síntesis de un complejo basado en piridina del tipo **PCP-PdCl**.

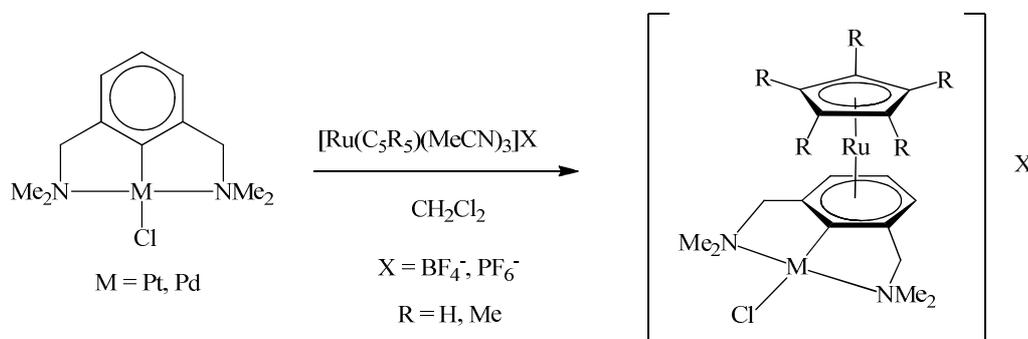
2.4.2 Coordinación π de un segundo metal al anillo aromático del CTP.

Generalmente en una primera etapa se lleva a cabo la coordinación π de un metal al precursor del ligante pinza y en una segunda etapa la coordinación σ al ligante pinza de un segundo metal por ciclometalación. Han sido informada una serie de complejos pinza **PCP** de Rh, Pd y Ir funcionalizados a partir de derivados del ferroceno ó del rutenaceno en los cuales uno de los anillos Cp soporta simultáneamente la coordinación π y la coordinación σ (**Esquema 14**). Las síntesis informadas del ligante pinza en los derivados de ferroceno y rutenaceno son en general poco eficientes.³⁸



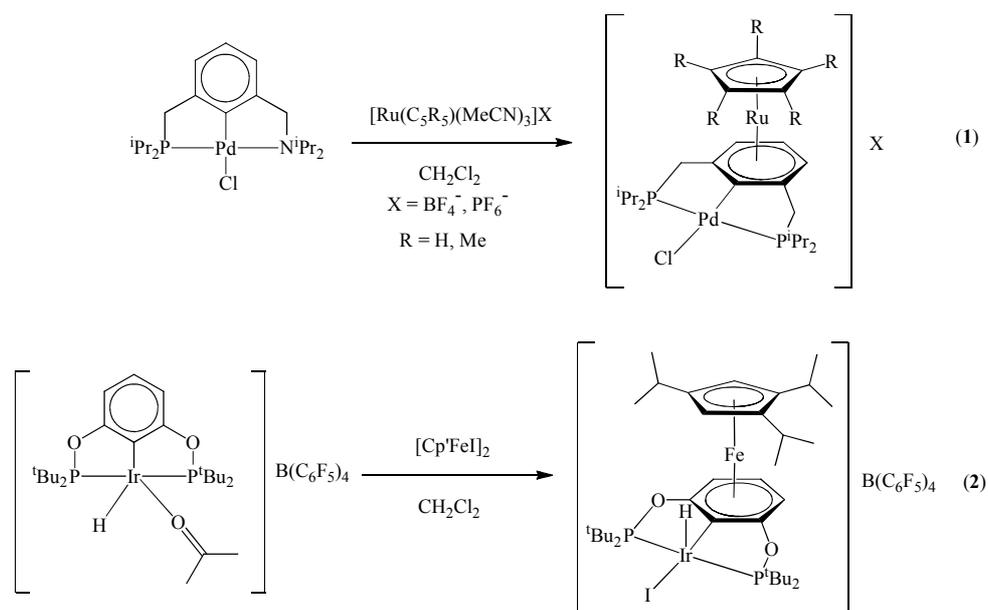
Esquema 14. Síntesis de complejos bimetalicos con ligantes pinza basados en derivados de ferrocenos y rutenacenos.³⁸

Simultáneamente a la realización de este trabajo de investigación, el grupo de investigación del Dr. Gerard van Koten desarrolló la síntesis de derivados heterobimetálicos por coordinación π de un fragmento $[\text{Cp}'\text{Ru}]\text{X}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp, Cp}^*$; $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$) al anillo aromático de un CTP.³⁹ Esta metodología empleada es innovadora en el sentido que invierte los pasos de las síntesis previamente informados para la obtención de especies bimetalicas por modificación de complejos pinza.



Ecuación 4. Síntesis de complejos bimetalicos con ligantes pinza **NCN**.³⁹

Una de las ventajas de esta ruta sintética es que se puede controlar la selectividad de la coordinación π del segundo metal en sistemas poliaromáticos,⁴⁰ en contraste con las dificultades observadas cuando se quiere llevar a cabo selectivamente la coordinación η^1 de

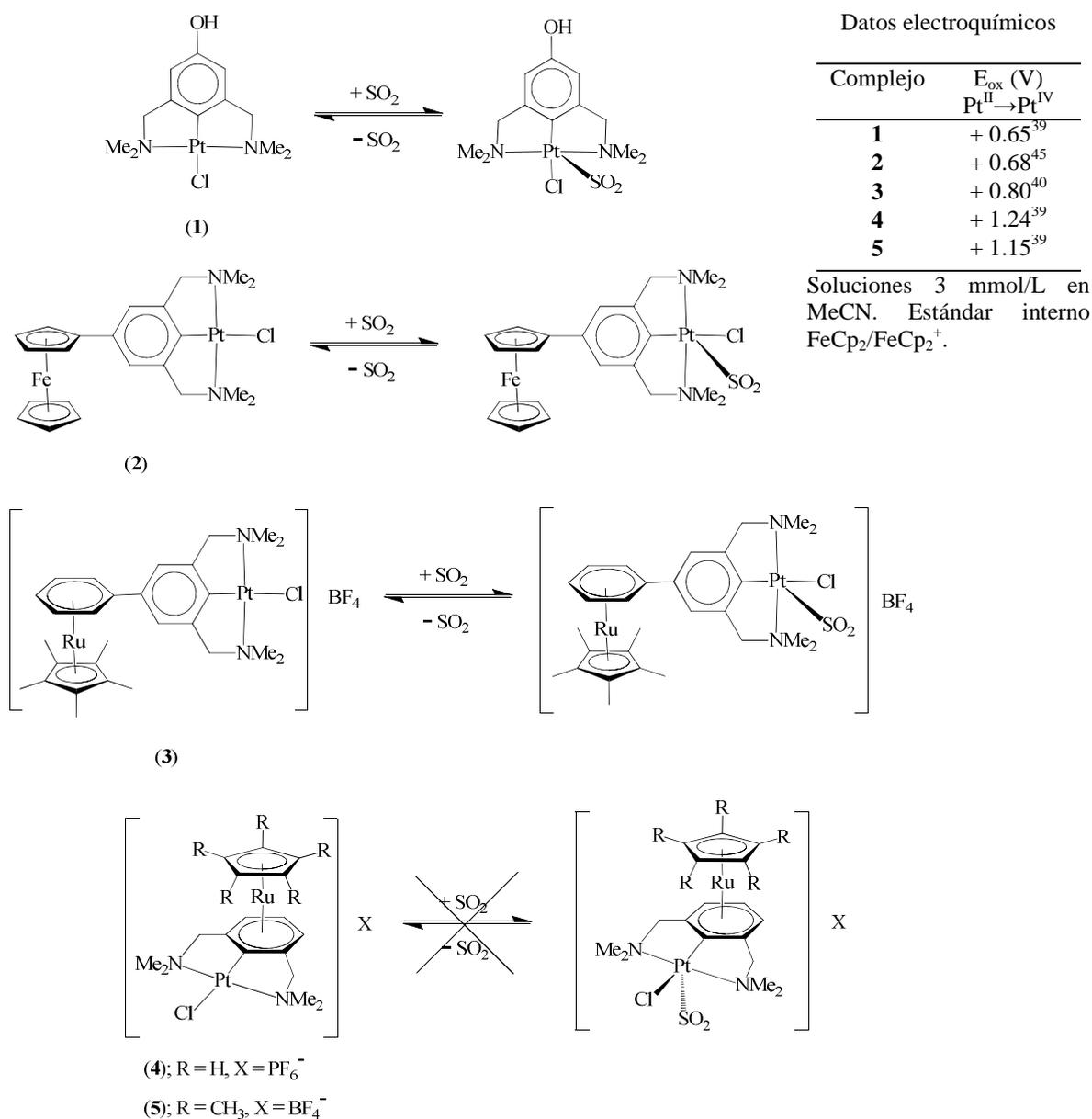


Esquema 16. Síntesis de derivados bimetalicos por modificación de CTP-PCP y POCOP.⁴³

Una de las aplicaciones de los CTP es su uso en el diseño de sensores. Se sabe que en las moléculas del tipo NCN-PtCl el centro metálico tiene un notable carácter nucleofílico, pudiendo formar un enlace reversible con un centro electrofílico. Esta característica los hace útiles como sensores de SO₂.⁴⁴ Por ejemplo, los cristales incoloros del derivado NCN-PtCl absorben SO₂ gaseoso para formar el aducto NCN-Pt(Cl)(SO₂) (**Esquema 17**, complejo **1**), el cual es de color naranja. Este cambio de color viene acompañado con un cambio en la densidad electrónica en el centro metálico del CTP, la reducción de la densidad electrónica se explica por la coordinación η¹ de SO₂ al platino.

Los cambios en la densidad electrónica sobre el centro metálico del CTP, como consecuencia de la coordinación del segundo metal pueden ser monitoreados por voltamperometría cíclica. Por funcionalización del complejo NCN-PtCl previamente descrito se han sintetizado una serie de derivados heterobimetalicos descritos en el **Esquema 17**. En el caso de los complejos **2**⁴⁵ y **3**⁴⁰ se observa que el efecto de la coordinación del segundo metal sobre la densidad electrónica en el platino no es tan importante (+0.03 V y +0.15 V, respectivamente), por lo que también pueden ser usados

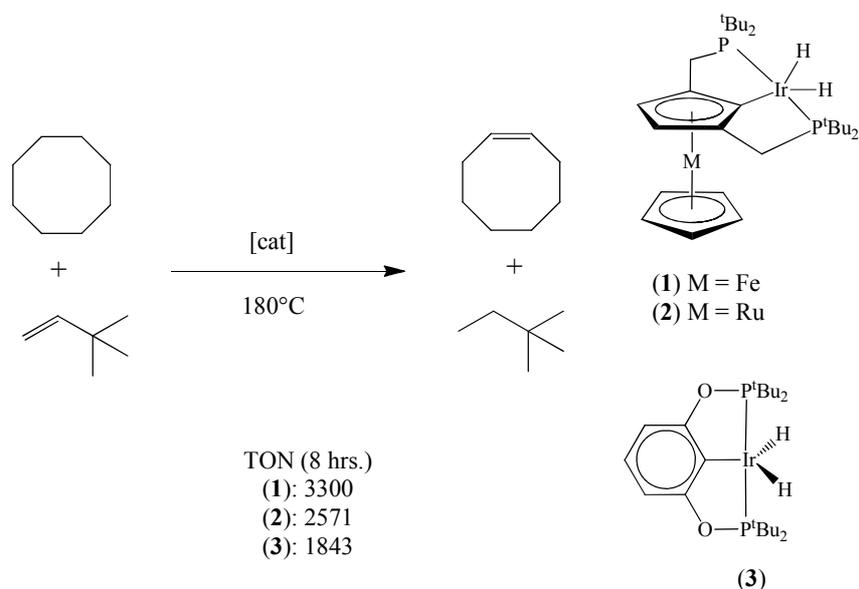
como sensores químicos de SO_2 . En el caso de los complejos **4** y **5** el efecto de la coordinación π del segundo metal ha generado un cambio mucho más drástico en la densidad electrónica del platino (+0.59 V y +0.5 V, respectivamente), lo que se ve reflejado en una nula reactividad hacia la coordinación η^1 de SO_2 .³⁹



Esquema 17. Reactividad observada frente al SO_2 y datos electroquímicos del CTP NCN-PtCl y de los derivados heterobimetálicos funcionalizados.

2.4.3 Actividad catalítica de los complejos heterobimetálicos.

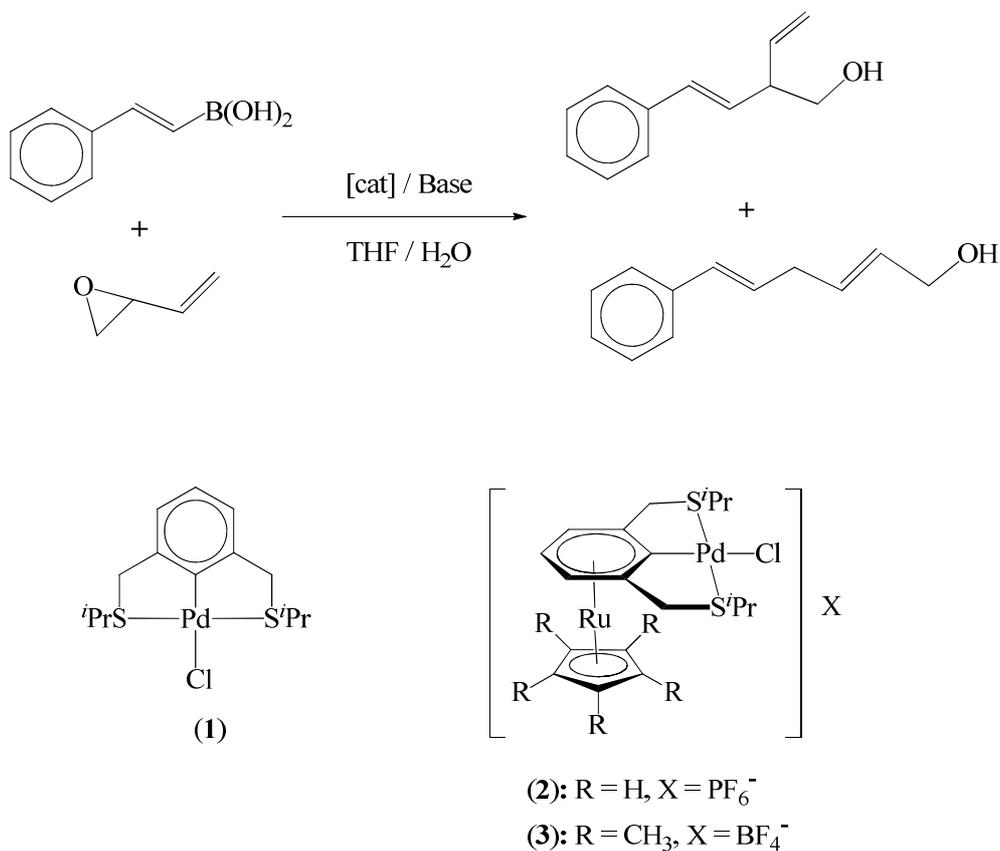
El estudio de la actividad catalítica de estos complejos aún está en desarrollo, se han probado derivados bimetalicos de **CTP-PCP** de iridio funcionalizados a partir de derivados del ferroceno y rutenaceno en la deshidrogenación de alcanos.^{38c} Comparando la actividad catalítica del derivado heterobimetálico (**Esquema 18**. Complejos **1** y **2**) contra uno de los CTP más eficientes en la deshidrogenación de ciclooctano (**Esquema 18**. Complejo **3**) se observó que **1** y **2** generan un aumento drástico en el número de ciclos catalíticos, lo que implica que hay un aumento importante en la eficiencia de la deshidrogenación del ciclooctano.



Esquema 17. Comparación de la actividad catalítica de dos derivados heterobimetálicos **PCP-IrH₂** y el complejo pinza **POCOP-IrH₂** en deshidrogenación de alcanos.

Los derivados heterobimetálicos de **CTP-SCS** y **CTP-PCP** de paladio, en los cuales sobre el mismo anillo que soporta la η^1 -coordinación del paladio se ha llevado a cabo la coordinación η^6 del fragmento organometálico [Cp'Ru]X, se ha evaluado su actividad catalítica en una reacción de acoplamiento cruzado entre ácido *trans*-fenilvinilborónico y vinilepóxido, observándose que los derivados bimetalicos de **PCP** generaron una nula

actividad catalítica y los derivados bimetalicos de **SCS** una actividad catalítica modesta, pero superior al CTP-**SCS** sin modificar (**Esquema 18**).⁴⁶



catalizador	Rend. en GC (%) a t = 10h	Proporción lineal/ramificado a t = 10h
1	13	3.77
2	95	3.00
3	86	2.63

Esquema 18. Reacción de acoplamiento cruzado entre ácido *trans*-fenilvinilborónico y vinilepóxido.⁴⁶

Estas observaciones se explican no sólo como consecuencia de la disminución de la densidad electrónica sobre el centro catalítico, sino debido también a un congestionamiento estérico alrededor del centro catalítico que impide el acceso a los fragmentos orgánicos. La mejor actividad catalítica de los derivados bimetalicos **SCS** en comparación con el

complejo monometálico **SCS** se atribuye al efecto electroatractor del rutenio así como a la carga positiva que agrega el fragmento $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ al complejo bimetálico, ya que en estudios previos del mecanismo de la reacción se ha observado que especies catalíticas de paladio más pobres en densidad electrónicas y cargadas positivamente favorecen la transmetalación del grupo *trans*-fenilvinilborónico al paladio, que es un paso determinante para que se lleve a cabo la catálisis.^{40a}

2.5 Definición de quiralidad.

El concepto de quiralidad y el adjetivo quiral es quizás uno de los conceptos más difundidos y que más interesan e inspiran a los científicos en todo el mundo. El descubrimiento y estudio de estructuras y morfologías quirales, observados en procesos naturales o en reacciones diseñadas dentro de un laboratorio, capturan nuestra imaginación y nos generan ideas para desarrollar investigaciones de vanguardia. Partiendo del hecho de que uno de los objetivos principales de muchos químicos es controlar las estructuras tridimensionales de las moléculas, podría compararse este trabajo con el de un artista, ya que es el químico el que crea su propio campo de estudio.

Regresando en el tiempo, el término quiralidad resume una extensa obra iniciada por filósofos, matemáticos y artistas, quienes especularon sobre los espejos y sus efectos y eventualmente se sorprendieron acerca de la realidad de tales universos inaccesibles. Una de las interpretaciones más agudas sería la hecha por Immanuel Kant, el famoso filósofo prusiano, quien estuvo cautivado por lo que él denominó contrapartes incongruentes para describir la existencia de dos objetos que son imagen en el espejo y que no son superponibles.

“¿Qué puede ser más parecido a mi mano o mi oído y ser más igual en todos los puntos que su imagen en el espejo? Y sin embargo no se puede poner la mano tal como esta se ve en el espejo sobre la original.”⁴⁷

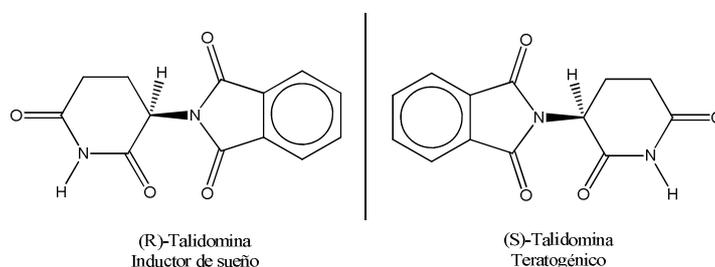
Este análisis kantiano ciertamente golpea directamente sobre nuestra percepción de objetos idénticos y no idénticos, exactamente igual que modifica nuestras ideas sobre todas las propiedades geométricas, que claramente no son las mismas. La aportación de estas observaciones, fuera del ámbito estrictamente científico, han permitido desarrollar el concepto de quiralidad como lo entendemos hasta ahora, esto quizás podría representarse con una de las sentencias más referidas en textos científicos sobre síntesis asimétrica y estereoquímica:

“¿Cómo te gustaría vivir en la casa de los espejos, Kitty? ¿Me pregunto si ellos te dan leche ahí dentro? Quizás la leche del otro lado del espejo no sea buena para beber.”

A través del espejo y lo que Alicia encontró ahí:

Lewis Carroll

Evidentemente, Lewis Carroll apenas pudo vislumbrar lo que esta sentencia implica, considerando lo ignorante que él pudo ser sobre la composición química y estereoquímica de la leche. Increíblemente, esta sentencia se anticipó a lo que tristemente quedó demostrado casi un siglo después con la talidomina. La talidomina fue un fármaco que se usó brevemente como sedante y contra las náuseas en Europa, principalmente en Gran Bretaña durante el periodo entre 1959 – 1962. El fármaco se expedía como una mezcla racémica. Sin embargo se demostró posteriormente que las propiedades deseadas eran las de la (R)-talidomina, en contraste con la (S)-talidomina que tiene un espectro de actividad biológica muy diferente que se comprobó que fue responsable de los aproximadamente 2000 casos de malformaciones en niños nacidos de mujeres que la tomaron durante el embarazo.⁴⁸



Esquema 19. Los enantiómeros de la talidomina y sus diferentes efectos.

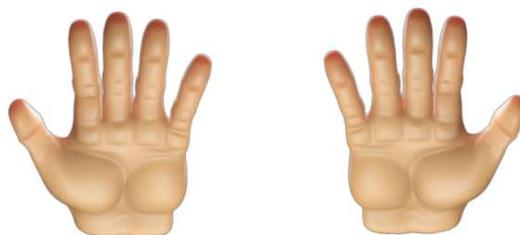
Quizás la definición más simple y general de quiralidad podría ser la dada por Lord Kelvin (1824 – 1907):

Llamo a cualquier figura geométrica, o a un grupo de puntos, quiral y digo que esta tiene quiralidad si su imagen en un plano del espejo, descrito idealmente, no puede ser superpuesta de tal forma que coincida consigo misma. Dos manos derechas, iguales y similares, son homoquiralmente similares. Una mano derecha y una izquierda, iguales y similares son heteroquiralmente similares o aloquiralmente similares (pero heteroquiral es mejor). Estas son también llamadas enantiomorfas. Cualquier objeto y su imagen en un plano del espejo son heteroquiralmente similares.⁴⁹

Actualmente, la definición de quiralidad está definida por la IUPAC como:

La propiedad geométrica de un objeto rígido (o un arreglo espacial de puntos) que no son superponibles sobre su imagen en el espejo; tales objetos no tienen elementos de simetría de segunda clase (un plano en el espejo, $\sigma = S_1$, un centro de inversión, $i = S_2$, un eje de rotación reflectivo, S_{2n}). Si el objeto es superponible en su imagen en el espejo el objeto es descrito como aquiral.⁴⁹

Un objeto quiral, cualesquiera que sea su naturaleza, existe en la forma de dos imágenes enantiómericamente especulares. La palabra quiralidad viene del griego $\chi\epsilon\iota\rho$ = Kheir (mano).



Esquema 20. El ejemplo por excelencia de quiralidad son las manos. La mano izquierda es imagen especular de la derecha y no son superponibles entre sí.

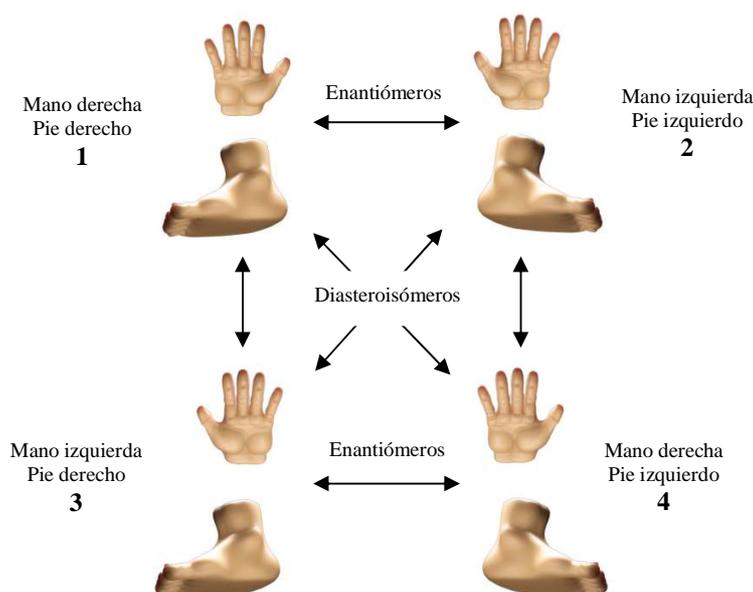
2.5.1 Compuestos racémicos.

Cuando dos enantiómeros están presentes en cantidades iguales, tal que tienen una estequiometría 1:1, a este se llama compuesto racémico o mezcla racémica. Una mezcla racémica no tiene efecto sobre la luz polarizada debido a la compensación que cada enantiómero aporta a la rotación del plano de la luz polarizada.⁴⁸ Una mezcla racémica puede ocurrir, particularmente en el estado cristalino, en tres diferentes formas. Esto es un importante concepto debido a que la posibilidad de la separación directa de dos enantiómeros depende de la naturaleza de la mezcla racémica en estado sólido.

- 1) *Compuestos racémicos*: Este es el tipo cristalino más común. Los dos enantiómeros, en iguales cantidades, están presentes en un arreglo bien definido dentro de una estructura cristalina. Este tipo de compuestos racémicos es algunas veces llamado un “verdadero compuesto racémico”. En este arreglo la celda unitaria contiene al menos los dos enantiómeros y el grupo espacial es centrosimétrico.⁴⁹
- 2) *Conglomeratos*: Un conglomerato es una mezcla equimolecular de cristales de los dos enantiómeros. Así, un enantiómero único está presente en la celda unitaria. Una descripción sencilla es decir que los dos enantiómeros presentes en la disolución se separan y forman cristales distintos. Este fenómeno, el cual es llamado resolución espontánea, es la que permitió a Louis Pasteur separar mecánicamente los cristales levógiro y dextrógiro del tartrato de amonio y sodio tetrahidratado.⁴⁹
- 3) *Disoluciones sólidas o compuestos pseudo-racémicos*: Esta es una forma rara en la cual el arreglo de los enantiómeros en el cristal es variable y no definido. El significado de esto es que mientras la estequiometría de los dos enantiómeros en el cristal completo puede ser 1:1, es posible encontrar estructuras de la celda unitaria homoquirales.⁴⁹

2.5.2 Diastereoisómeros.

El término diastereoisómero aplica a los casos en los cuales hay más de un elemento quiral presente en el mismo compuesto, si este compuesto tiene n distintos elementos quirales habrá un máximo de n^2 isómeros que llevarán el nombre de diastereoisómeros.

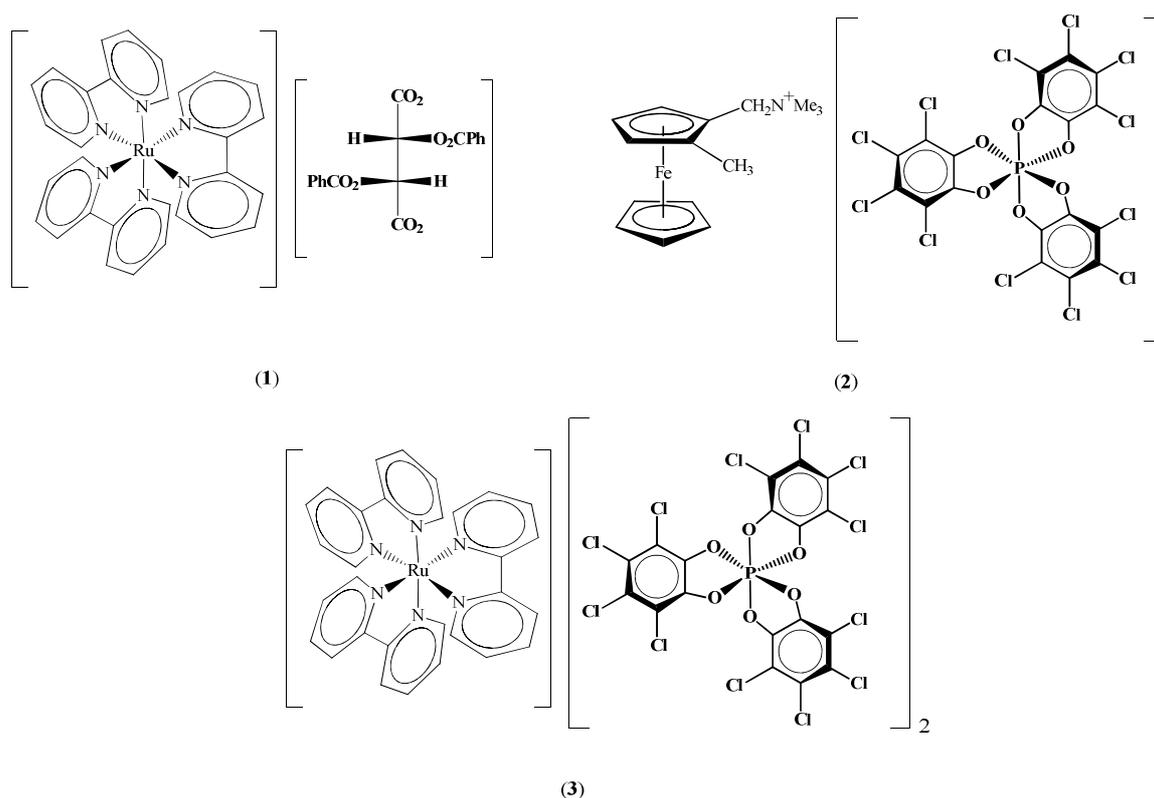


Esquema 21. Posibles combinaciones para un objeto que posee dos centros estereogénicos. Las combinaciones 1/2 y 3/4 son enantiómeros, cada grupo de combinaciones diastereoméricas son imágenes especulares una de la otra. Para cada par de enantiómeros existe su correspondiente compuesto racémico: *rac*-(1, 2) y *rac*-(3, 4). Las combinaciones 1/3, 1/4, 2/3 y 2/4 generan diastereoisómeros. De manera global hay dos pares de diastereoisómeros por un par de enantiómeros.

Los enantiómeros de un compuesto tienen las mismas propiedades físicas (excepto en el sentido de la rotación del plano de la luz polarizada), en contraste con los diastereoisómeros, los cuales tienen diferentes propiedades físicas como diferentes solubilidades y puntos de ebullición, lo cual puede ser útil en su separación.

Cuando una molécula tiene más de un centro quiral y además un plano de simetría interno se produce una molécula aquiral. Este material aquiral es también llamado compuesto *meso*.⁴⁹

Un ejemplo en química organometálica de compuestos diastereoisoméricos son las sales donde la parte catiónica y aniónica son quirales. La naturaleza de los elementos quirales involucrados en este caso puede ser variada: un catión con simetría C_2 y un anión conteniendo átomos de carbonos asimétricos tales como tartrato de dibenzoilo (**Esquema 22**, estructura **1**), un catión con quiralidad planar con un anión de simetría D_3 (**Esquema 22**, estructura **2**) o un anión y un catión, ambos con simetría D_3 (**Esquema 22**, estructura **3**).⁵⁰



Esquema 22. Pares iónicos diastereoisoméricos que tienen diferentes tipos de quiralidad.

2.5.3 Excesos enantioméricos y diastereoisomericos.

Una mezcla de enantiómeros puede existir ya sea en una forma enantiopura o una forma enriquecida. El término enantiopuro es aplicado a compuestos con un exceso enantiomérico (*ee*) igual o mayor al 98%. Esto también aplica para los diastereoisómeros. Un tipo particular de exceso enantiomérico son las mezclas *escalémicas*. El término *escalémico* se usa para referirse a mezclas binarias de enantiómeros en proporciones diferentes a la racémica y es muy usada para referirse a la síntesis de complejos con quiralidad planar que generan preferentemente un enantiómero sobre otro.⁵¹

- 1) *Exceso enantiomérico*: La pureza enantiomérica (*p*) ó el exceso enantiomérico (*ee*) de una mezcla de (+)-**a**, (-)-**a** es definida por la fórmula:

$$(ee) = \frac{\{[(+) - \mathbf{a}] - [(-) - \mathbf{a}]\}}{\{[(+) - \mathbf{a}] + [(-) - \mathbf{a}]\}}$$

Donde [(+)-**a**] > [(-)-**a**], así como [(+)-**a**] y [(-)-**a**] representan las concentraciones de los dos enantiómeros.

- 2) *Exceso diastereoisomérico*: El exceso diastereoisomérico (*de*) de dos diastereoisómeros **a** y **b** puede ser definido por la fórmula:

$$(de) = \frac{\{[\mathbf{a}] - [\mathbf{b}]\}}{\{[\mathbf{a}] + [\mathbf{b}]\}}$$

Donde [**a**] > [**b**]. Es importante recalcar que el exceso diastereoisomérico no establece la pureza enantiomérica de los diastereoisómeros **a** y **b**. Algunas veces en la literatura el (*ee*) y el (*de*) son considerados como equivalentes, particularmente cuando el (*ee*) es determinado por RMN con el uso de un reactivo quiral de desplazamiento. Esto sólo tiene sentido cuando el (*ee*) del reactivo quiral de desplazamiento es igual a uno.

2.6 Propiedades físicas de los racematos y los enantiómeros.

2.6.1 Rotación óptica.

La luz polarizada o linealmente polarizada está formada por ondas que sólo vibran en un plano. Cuando la luz no polarizada pasa a través de un polarizador, se filtran las ondas de luz que vibran al azar, por lo que la mayor parte de la luz que ha pasado vibra en una sola dirección. La dirección de vibración se denomina eje del filtro. Cuando la luz polarizada pasa a través de una disolución que contiene un compuesto quiral, este hace que el plano de vibración de la luz gire. La rotación del plano de polarización de la luz se denomina actividad óptica y las sustancias que giran el plano de polarización de la luz se les denominan ópticamente activas.⁴⁹

2.6.2 Rotación específica.

La rotación angular de la luz polarizada por un compuesto quiral es una propiedad física característica de ese compuesto, igual que el punto de ebullición o la densidad. La rotación (α) que se observa en un polarímetro depende de la concentración de la disolución de la muestra y de la longitud de la celda, así como de la actividad óptica del compuesto. En la práctica, la rotación específica de una sustancia está definida por la relación:

$$[\alpha] = \frac{\alpha_{medido}}{l \times c} \quad [\alpha] = [^\circ], \quad l = [dm], \quad c = \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

Dos aspectos importantes de la rotación específica son:

- 1) El valor medido de α debe estar entre 0° y 360° .
- 2) La rotación específica depende de la concentración, el disolvente usado para la determinación, la temperatura y la longitud de onda de la luz incidente. Por lo tanto, la rotación específica sólo tiene sentido si estos parámetros son especificados, y debe de ser expresadas como:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = x (c, \text{disolvente}), \text{ con } T = [^{\circ}\text{C}], \lambda = [\text{nm}].$$

La longitud de onda que se utiliza con más frecuencia en polarimetría es la que corresponde a la línea amarilla del espectro de emisión de sodio, denominada *línea D del sodio* (589 nm), también se usa como fuente de luz el mercurio, denominada *línea de mercurio* (578, 546, 436 y 365 nm).

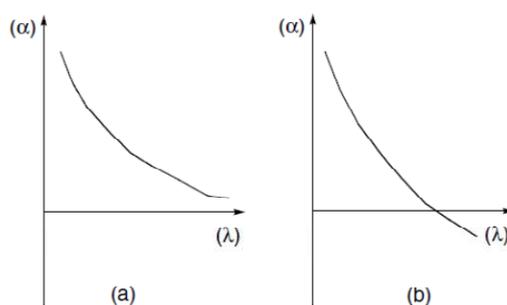
A los compuestos que giran el plano de polarización de la luz hacia la derecha (sentido de las manecillas del reloj) se les denomina *dextrógiros* (*d*), a los compuestos que giran el plano de polarización hacia la izquierda (sentido contrario a las manecillas del reloj) se les denomina *levógiros* (*l*). En la nomenclatura IUPAC, el sentido de la rotación se especifica mediante los signos (+) y (-).

2.6.3 Dispersión óptica rotatoria.

La dispersión óptica rotatoria consiste en medir la variación de la rotación óptica con respecto a la longitud de onda. La rotación específica de un compuesto, ya sea puro o en disolución, varía en función de la longitud de onda. Dos tipos de variaciones pueden distinguirse en curvas donde $[\alpha] = f(\lambda)$.

1) Variaciones monotónicas:

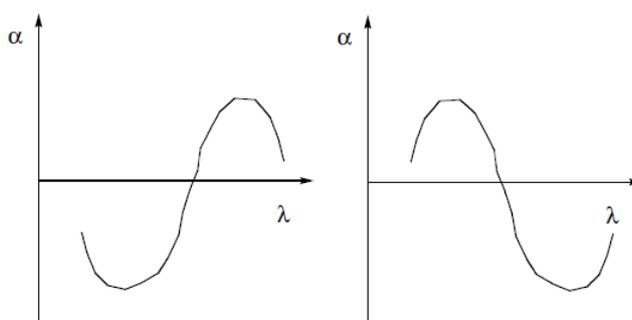
En este caso, la función $[\alpha] = f(\lambda)$ varía de acuerdo a $1/\lambda^2$. La gráfica observada puede mostrar valores de $[\alpha]$ positivos y negativos. Sólo se puede observar una curva positiva o negativa cuando la substancia a través de la cual la luz pasa no absorbe a la longitud de onda en estudio.



Esquema 23. Dos tipos de dispersión óptica rotatoria con valores positivos **(a)** y valores negativos **(b)**.

2) Curvas con efecto Cotton:

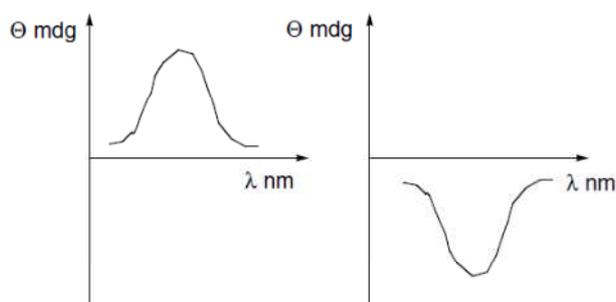
En el caso donde hay absorción, la diferencia en los índices de refracción $\delta(n) = (n_G - n_D)$ pasa a través de un máximo y mínimo con un punto de inflexión. Este es un efecto Cotton positivo o negativo. Para los dos enantiómeros esas curvas son estrictamente simétricas con respecto al eje x, pero de sentido opuesto. Se puede establecer que en compuestos análogos, si las transiciones electrónicas correspondientes presentan efectos Cotton del mismo signo, los compuestos poseen la misma configuración óptica.



Esquema 24. Curvas mostrando un efecto Cotton positivo (izquierda) y un efecto Cotton negativo (derecha).

2.6.4 Dicroísmo circular.

Este es un fenómeno de la misma naturaleza de la dispersión óptica. Esta parte del hecho que los coeficientes de extinción para dos ondas con polarización circular hacia la derecha y hacia la izquierda, ϵ_L y ϵ_R respectivamente, son diferentes cuando las ondas que pasan a través de una sustancia ópticamente activa posee un cromóforo a la longitud de onda en estudio, en este caso la región de la luz ultravioleta. Las ondas con polarización circular hacia la derecha y hacia la izquierda se convierte en luz elípticamente polarizada y el efecto Cotton puede ser observado en la región de absorción del compuesto. La elipticidad Θ se define por $\Theta = K(\epsilon_L - \epsilon_R)$, donde $\Theta = [\text{mili grados}]$. Las curvas $\Theta = f(\lambda)$ son simétricas para dos enantiómeros.⁵²



Esquema 25. Dicroísmo Circular positivo (izquierda) y Dicroísmo Circular negativo (derecha).

Con el fin de poder comparar las curvas obtenidas en dicroísmo circular, los valores de Θ se convierten en elipticidad molar:

$$[\Theta] = \frac{\Theta}{10cl} \quad c = [M], \quad l = [cm]$$

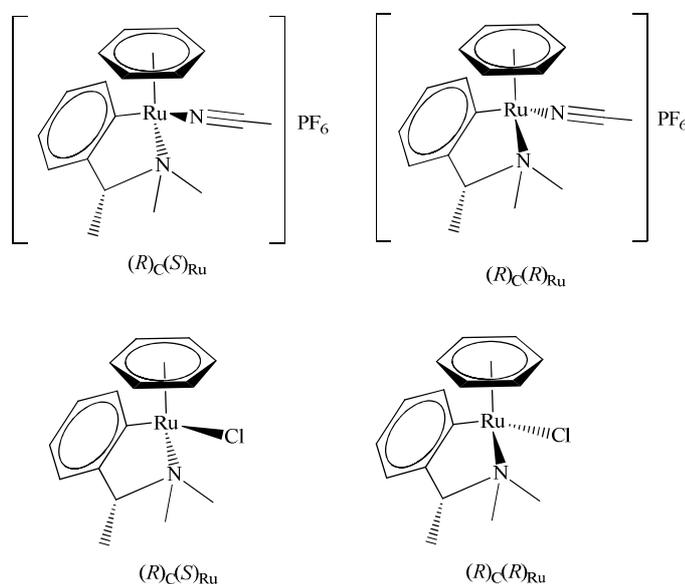
Si el fenómeno esta expresado como dicroísmo circular molar, donde $\delta\epsilon = (\epsilon_L - \epsilon_R)$ y las unidades de $\delta\epsilon$ son $M^{-1}cm^{-1}$, entones $\delta\epsilon$ y $[\Theta]$ están relacionados por:

$$\delta\epsilon = \frac{[\Theta]}{3298}$$

2.7 Tipos de quiralidad encontrados en química organometálica.

- 1) Un metal coordinado a diferentes tipos de ligandos.

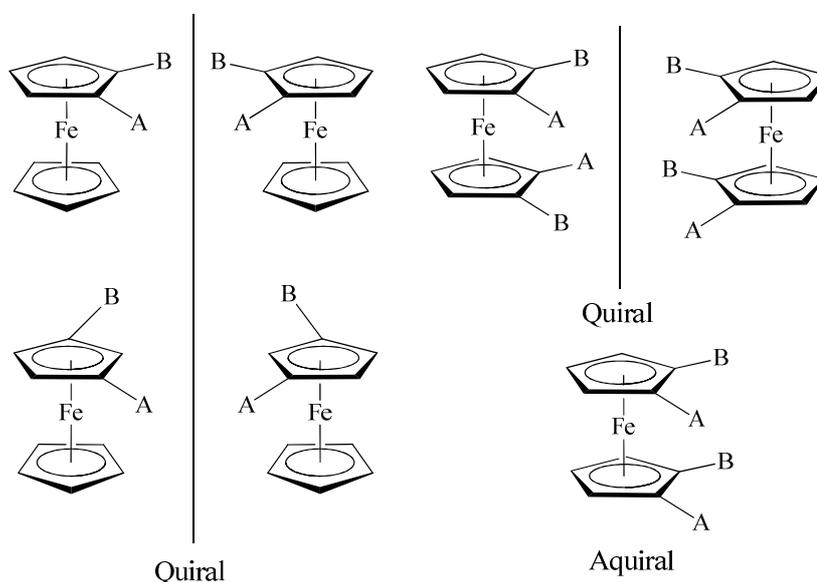
En química orgánica el carbono tetraédrico enlazado a cuatro diferentes grupos es el arquetipo de elemento quiral. Sin embargo, mientras la hibridación sp^3 es capaz de formar pirámides triangulares, los metales de transición, debido a una mayor disponibilidad de electrones de valencia, pueden tener números de coordinación mayores a cuatro. Como consecuencia de esto, las geometrías posibles son más numerosas que en el caso de un carbono sp^3 . Los complejos π que completan su esfera de coordinación con tres ligandos L generan una estructura tipo medio sándwich, también llamada de “*piano stool*”. Estas moléculas poseen una geometría que no es completamente octaédrica, por lo que se asigna como pseudooctaédrica y en algunos casos pseudotetraédrica (si se considera el anillo coordinado como un sustituyente que ocupa una de las caras de un tetrahedro), generando un caso análogo a un carbono sp^3 quiral.



Esquema 26. En los ejemplos presentados la configuración absoluta del rutenio se asignó utilizando los siguientes números de prioridad: 1° (η^6 -C₆H₆), 2° (NCMe/Cl), 3° (NMe₂) y 4° (C_{fenilo}).⁵³

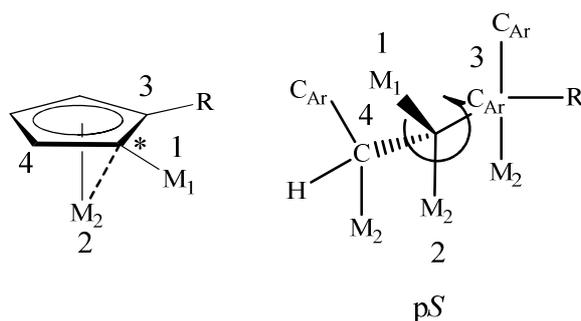
2) Quiralidad planar:

Este grupo comprende a los complejos tipo sandwich bis-areno, metalloceno, Cp'-areno ó cimantreno. En este caso el elemento quiral se compone del metal y del ligante proquiral. En el caso de los derivados del ferroceno la sustitución 1,2 y la sustitución 1,3 generan estructuras con quiralidad planar. Cuando hay dos anillos equivalentes bisustituídos se pueden tener dos posibilidades. En la primera, los dos anillos tienen sustituyentes idénticos en la misma posición. En este caso es aquiral porque contiene un plano de simetría. En el segundo caso, cada plano proquiral tiene la misma configuración, la molécula tiene una simetría C_1 y es quiral.



Esquema 27. Tipos de conformaciones que generan quiralidad planar en derivados ferrocénicos.^{3, 49}

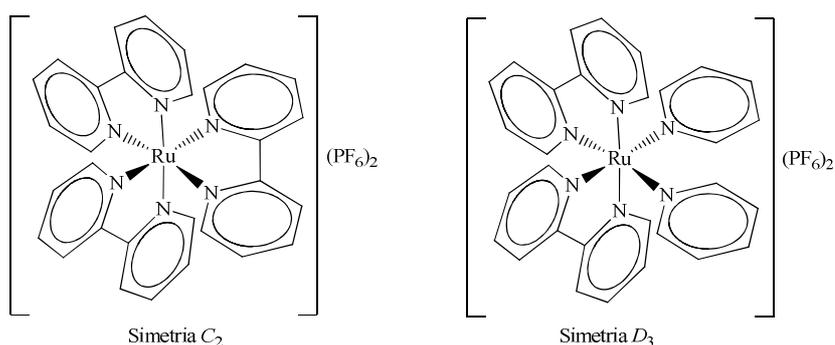
Los descriptores estereoquímicos de quiralidad para arreglos con quiralidad planar, ya sea para metallocenos o compuestos metálicos π -areno se escriben como pS ó pR y se definen aplicando una versión extendida de la llamada regla de Cahn-Ingold-Prelog a carbonos sp^2 sustituidos y enlazados a metales. Este descriptor siempre se referirá al carbón del areno que soporta el sustituyente con el más alto número atómico.⁵¹



Esquema 28. Las reglas de Cahn-Ingold-Prelog extendidas a metalocenos. Se utiliza el orden de prioridad de los sustituyentes siguiendo las reglas de Cahn-Ingold-Prelog. La quiralidad se asigna al carbono que tiene los sustituyentes de mayor prioridad, se considera un carbono sp^3 contando el enlace con el metal π -coordinado.⁵¹

3) Metales con ligandos quelatos quirales que generan geometrías helicoidales:

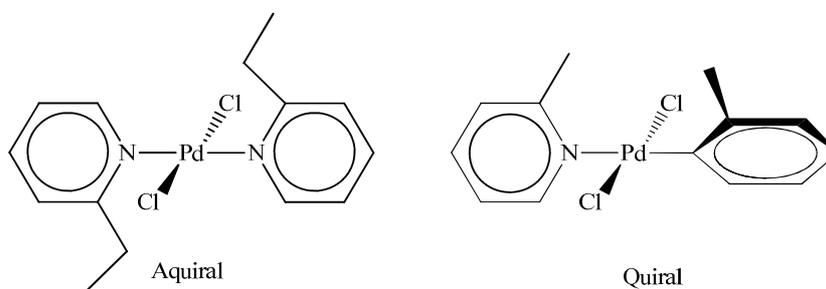
Este tipo es frecuentemente encontrado en complejos hexacoordinados del tipo $M(L\cap L)_2A_2$, en los cuales al menos dos ligandos en posición *cis* son bis(quelato). En el caso de los complejos $M(L\cap L)_2A_2$, estos tienen una simetría C_2 , mientras que para $M(L\cap L)_3$ la simetría es D_3 (**Esquema 29**). Los tres ligandos *bis*(quelato) que están coordinados al centro metálico deben ser de hecho equivalentes, este tipo de geometría de propela determina el carácter quiral de la molécula.⁴⁹



Esquema 29: Complejos hexacoordinados de rutenio.

- 4) Metales rodeados por cuatro ligantes o dos ligantes bis(quelato) que dan un complejo con quiralidad axial:

Un complejo cuadrado plano del tipo ML_4 puede ser quiral inclusive si los ligantes que rodean al metal no son quirales. Este atropisomerismo puede resultar de una conformación particular relacionada con la posición de los ligantes situados a lo largo del eje de la molécula. La quiralidad axial puede también originarse de dos ligantes monodentados coordinados en posición *trans* formados de anillos planares teniendo sustituyentes lo suficiente grandes para impedir la libre rotación sobre el eje que los une.⁴⁹



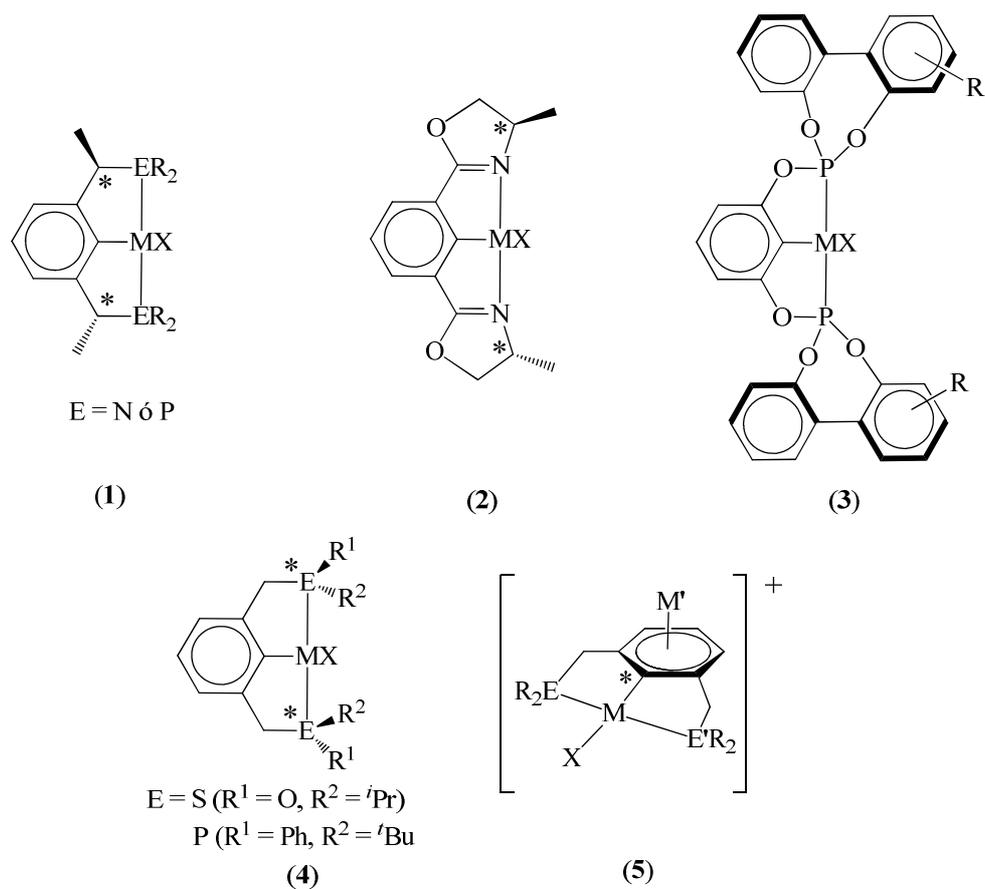
Esquema 30: Complejos tetracoordinados de paladio. En el primer caso se observa que el plano de simetría pasa a través de los dos anillos de piridina, en el segundo caso los dos planos conteniendo los anillos de piridina forman un ángulo de 30° .⁵⁴

2.8 Síntesis de CTP quirales.

Como consecuencia de la posibilidad de sintetizar una amplia gama de ligantes tipo pinza con diferentes propiedades químicas y geométricas, se han diseñado diversas metodologías para la obtención de CTP quirales, las cuales se pueden resumir en cinco rutas sintéticas:

1. Por sustitución de las posiciones bencílicas (**Esquema 31**, estructura 1).⁵⁵
2. Por introducción de sustituyentes con un centro quiral en su esqueleto orgánico (**Esquema 31**, estructura 2).⁵⁶

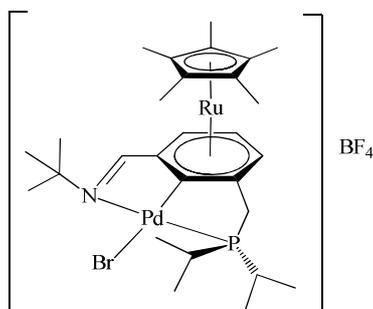
3. Por introducción de sustituyentes orgánicos con quiralidad axial (**Esquema 31**, estructura **3**).⁵⁷
4. Por introducción de átomos estereogénicos de azufre⁵⁸ ó fosforo⁵⁹ (**Esquema 31**, estructura **4**).
5. Por coordinación de un segundo metal al anillo aromático de un CTP disimétrico (**Esquema 31**, estructura **5**).⁶⁰



Esquema 31. Modificaciones a los ligandos y CTP para obtener complejos pinza quirales.

Uno de los inconvenientes que presenta la síntesis de CTP quirales es la dificultad de sintetizar los ligandos quirales. En general implican muchos pasos y el rendimiento neto es bajo.⁵⁹ Adicionalmente cuando se sintetizan complejos pinza quirales con sustituyentes en las posiciones bencílicas, el efecto sobre el centro catalítico no es eficiente (debido a que son posiciones remotas), lo que genera poca selectividad en la catálisis asimétrica.⁵⁵

Dentro de las ventajas que presentan los CTP con quiralidad planar sobre los demás tipos de pinzas quirales pueden ser que el efecto de la asimetría de la molécula sobre el centro catalítico puede ser más efectivo que cuando se tienen sustituyentes estereogénicos en las posiciones bencílicas o en el heteroátomo, ya sea porque los sustituyentes en los átomos electrodonadores se vuelven diastereotópicos (debido a la disimetría axial de la molécula) o por un mayor impedimento estérico del segundo metal y sus ligandos.⁵¹ Adicionalmente puede haber interacciones electrónicas entre los dos metales, lo que permitiría modular la reactividad del centro catalítico. Estas interacciones también pueden ser importantes en procesos catalíticos que involucren cambios en los estados de oxidación del metal.^{38b}



Esquema 32. Complejo heterobimetálico con quiralidad planar preparado a partir de un CTP asimétrico.⁶⁰

2.9 Referencias.

1. *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis*, Kündig, E. P. (Ed), Springer, Berlin, **2004**.
2. *Ferrocenes*, Tongi, A.; Hayashi, T. (Eds), VCH, Weinheim, **1995**.
3. *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Astruc, D. Springer, **2007**.
4. *Organometallics*, Elschenbroich, C.; Salzer A. VCH, Weinheim, **1992**.
5. Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. I. *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2599.
6. Bennett, M. A; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
7. Therrien, B. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 493.

8. Semeril, D.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Helvet. Chimica Acta* **2001**, *84*, 3335.
9. Karlsson, U.; Wang, G. Z.; Bäckvall, J. E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1196.
10. a) Cook, J.; Hamlin, J. E.; Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 144. b) Cook, J.; Hamlin, J. E.; Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2342.
11. a) Kita, Y.; Maeda, H.; Omori, K.; Okuno, T.; Tamura, Y. *Synlett* **1993**, 273. b) Ruppin, C.; Dixneuf, P. H.; Lécolier, S. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5365. c) Kabouche, Z.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5359. d) Philippot, K.; Devanne, D.; Dixneuf, P. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1199.
12. a) Grishin, I. D.; Grishin, D. F. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, *77*, 233. b) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689. c) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
13. Künding, P. E.; Jeger, P.; Bernardelli, G. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1909.
14. Abd-El-Aziz, A. S.; Bernardin, S. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 219.
15. Uemura, M.; Minami, T.; Hirotsu, K.; Hayashi, Y. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 469.
16. Oprurenko, Y. F. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 683.
17. Oprurenko, Y. F.; Akhmedov, N. G.; Laikov, D. N.; Malyugina, A. G.; Mstislavsky, V. I.; Rozynyatovsky, V. A.; Ustynyuk, Y. A.; Ustynyuk, N. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 136.
18. Jahr, H. C.; Nieger, M.; Dötz, K. H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 185.
19. a) Jahr, H. C.; Nieger, M.; Dötz, K. H. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5333. b) Jahr, H. C.; Nieger, M.; Dötz, K. H. *Chem. Commun.* **2003**, 2866.
20. *The Chemistry of Pincer Compounds*, Morales-Morales, D.; Jensen, C. M. (Eds), Elsevier, Amsterdam, **2007**.
21. Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
22. Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 278.
23. Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576.
24. Morales-Morales, D.; Redón, R.; Young, C.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2953.

25. Wolfe, J. P.; Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550.
26. a) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837. b) Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabó, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026. c) Wallner, O. A.; Szabó, K. *J. Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6976. d) Sebelius, S.; Olsson, V. J.; Wallner, O. A.; Szabó, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8150.
27. Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.
28. Gomez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Alvarez, C.; Toscano, R.A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5059.
29. Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 4883.
30. Sutter, J.-P.; James, S. L.; Steenwinkel, P.; Karlen, T.; Grove, D. M.; Veldman, N.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 941.
31. Jeon, S. L.; Loveless, D. M.; Yount, W. C.; Craig, S. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 11060.
32. a) Back, S.; Frosch, W.; del Rio, I.; van Koten, G.; Lang, H. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 584. b) Back, S.; Albrecht, M.; Spek, A. L.; Rheinwald, G.; Lang, H.; van Koten, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 1024.
33. a) Coat, F.; Lapinte, C. *Organometallics* **1996**, *15*, 477. b) Astruc, D. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383. c) Brady, M.; Weng, W.; Zhou, Y.; Seyler, J. W.; Amoroso, A.; Arif, A. M.; Böhme, M.; Frenking, G.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775.
34. a) Kaharu, T.; Matsubara, H.; Takahashi, S. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 145. b) Abe, A.; Kimura, N.; Tabata, S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6238.
35. a) Beer, P. D.; Hayes, E. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 167. b) Razumiene, J.; Vilkanauskite, A.; Gureviciene, V.; Laurinavicius, V.; Roznyatovskaya, N.V.; Ageeva, Y. V.; Reshetova, M. D.; Ryabov, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *668*, 83. c) Fratoddi, I.; Battocchio, C.; Furlani, A.; Mataloni, P.; Polzonetti, G.; Russo, M. V. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *674*, 10.
36. Köcher, S.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 230.
37. Weisman, A.; Gozin, M.; Kraatz, H.-B.; Milstein, D. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1792.

38. a) Farrington, E. J.; Martinez, E. V.; Williams, B. S.; van Koten, G.; Brown, J. M. *Chem. Commun.* **2002**, 308. b) Koridze, A. A.; Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Lagunova, V. Y.; Petukhova, I. I.; Ezerniskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Vorontsov, E. V.; Baya, M.; Poli, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 4585. c) Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Ezerniskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Koridze, A. A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5466. d) Koridze, A. A.; Sheloumov, A. M.; Kuklin, S. A.; Lagunova, V. Y.; Petukhova, I. I.; Dolgushin, F. M.; Ezerniskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Macharashvili, A. A.; Chedia, R. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1077.
39. Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 159.
40. a) Bonnet, S.; van Lenthe, J. H.; Siegler, M. A.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, J. M. K. *Organometallics* **2009**, *28*, 2325. b) Bonnet, S.; Siegler, M. A.; van Lenthe, J. H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, J. M. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4667.
41. a) Djukic, J.-P.; Maise, A.; Pfeffer, M.; de Cian, A.; Fischer, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 657. b) Berger, A.; de Cian, A.; Djukic, J.-P.; Fischer, J.; Pfeffer, M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3230. c) Berger, A.; Djukic, J.-P.; Pfeffer, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 5243. c) Djukic, J.-P.; Berger, A.; Duquene, M.; Pfeffer, M.; de Cian, A.; Kyritsakas-Gruber, N.; Vachon, J.; Lacour, J. *Organometallics*, **2004**, *23*, 5757.
42. Bonnet, S.; van Lenthe, J. H.; van Dam, H. J. J.; A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2542.
43. Walter, M. C.; White, P. S. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1842.
44. a) Albrecht, M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Nature*, **2000**, *406*, 970. b) Albrecht, M.; Gossage, R. A.; Frey, U.; Ehlers, A. W.; Baerends, E. J.; Merbach, A. E., van Koten, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 850. c) Albrecht, M.; Schlupp, M.; Batgon, J.; van Koten, G. *Chem. Commun.* **2001**, 1874.
45. Köcher, S.; Lutz, M.; Spek, A. L., Prasad, R.; van Klink, G. P. M., van Koten, G.; Lang, H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4454.

46. Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Organometallics* **2010**, *59*, 1157.
47. Cintas, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4016.
48. *Química Orgánica*, Carey, F. C. McGraw Hill, **1999**.
49. *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Amouri, H.; Gruselle, M. Wiley, **2008**.
50. Lacour, J.; Virgine, H.-V. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 373.
51. Djukic, J.; Hijazi, A.; Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 406.
52. *Circular Dichroism & Linear Dichroism*, Rodger, A.; Nordén B. Oxford Press Inc. **1997**.
53. Fernández, S.; Pfeffer, M.; Rittleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 2390.
54. Biagini, M. C.; Ferrari, M.; Lanfranchi, M.; Marchino, L.; Pellinghelli, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1575.
55. a) Longmire, J. M.; Zhang, X. *Organometallics* **1998**, *17*, 4374. b) Díez-Barra, E.; Guerra, J.; Lopez-Solera, I.; Merino, S.; Rodriguez-Lopez, J.; Sanehez-Verdu, P.; Tejada, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 541.
56. a) Gosiewska, S.; Herreras, S. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Havenith, R. W. A.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 2549. b) Motoyama, Y.; Makihara, N.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Chem. Lett.* **1997**, 951. c) Gerisch, M.; Krumper, J. R.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2003**, *22*, 47.
57. Wallner, O. A.; Olsson, V. J.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1767.
58. Evans, D. R.; Huang, M.; Seganish, W. M.; Fettinger, J. C.; Williams, T. L. *Organometallics* **2002**, *21*, 893.
59. a) Morales-Morales, D.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 44. b) Medici, S.; Gagliardo, M.; Williams, S. B.; Chase, P. A.; Gladiani, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 694.
60. Bonnet, S.; Li, J.; Siegler, M. A.; von Chrzarnowski, L. S.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, J. M. K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3340.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3. Hipótesis

La coordinación π de un fragmento organometálico de hierro, rutenio ó cromo al anillo aromático de un CTP-**POCOP** con metales del grupo 10, permitirá sintetizar derivados heterobimetálicos con disimetría axial. Partiendo de un complejo pinza no simétrico se generarán moléculas con quiralidad planar. El uso de un agente quiral como TRISPHAT hará posible la separación física de los enantiómeros de estos complejos.

4. Objetivos

Se llevará a cabo la síntesis de derivados heterobimetálicos por coordinación π de un fragmento organometálico de hierro, rutenio o cromo al anillo aromático de un CTP-**POCOP** de níquel, paladio ó platino basado en resorcinol ó 1,3-naftoresorcinol, para lo cual se evaluarán dos diferentes rutas sintéticas:

1. En una primera etapa llevar a cabo la coordinación π del rutenio al esqueleto aromático del precursor del ligante pinza, para posteriormente llevar a cabo la síntesis del ligante pinza **POCOP**. En una segunda etapa realizar la coordinación σ al ligante pinza **POCOP** del níquel, paladio ó platino.
2. Llevar a cabo la coordinación π de un fragmento organometálico de hierro, rutenio o cromo al anillo aromático de un CTP-**POCOP** previamente sintetizado.

Comparar las propiedades electroquímicas de los derivados heterobimetálicos con los CTP de partida.

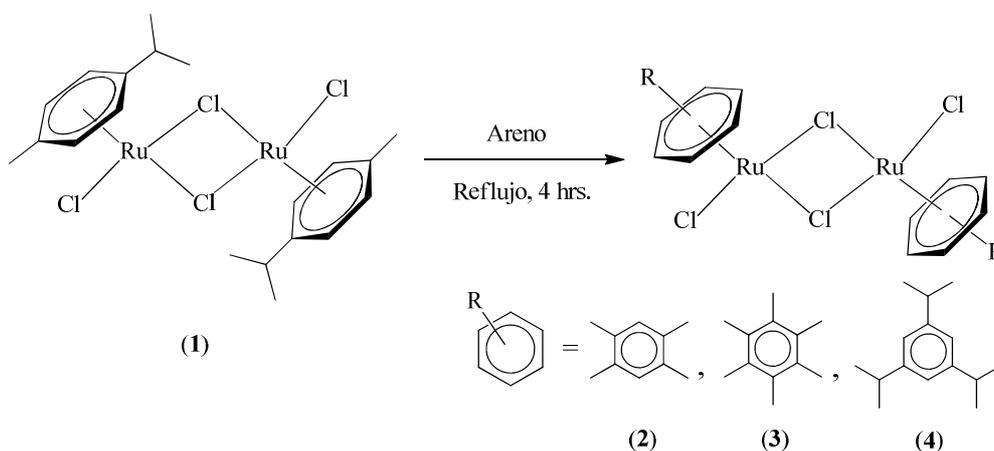
Llevar a cabo la resolución de la mezcla racémica de los derivados heterobimetálicos con quiralidad planar.

**COMPLEJOS TIPO SANDWICH DERIVADOS DEL
RESORCINOL Y EL 1,3-NAFTORESORCINOL**

5. Síntesis de complejos de rutenio bis(areno).

5.1 Síntesis de los precursores $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$.

Los diferentes precursores $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$ se prepararon siguiendo las metodologías previamente informadas.^{1,2} El dímero $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ (**1**) se sintetizó por calentamiento de una disolución etanólica de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y α -terpineno.¹ Partiendo de **1** se puede obtener una diversa gama de derivados $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$ por intercambio térmico del p -cimeno por otro alquilbenceno (**Ecuación 1**). Usando esta ruta sintética se obtuvieron **2**, **3** y **4**. La caracterización por RMN-¹H de los productos obtenidos coincidió con lo previamente informado en la literatura.²



Ecuación 1. Obtención de los dímeros de rutenio.

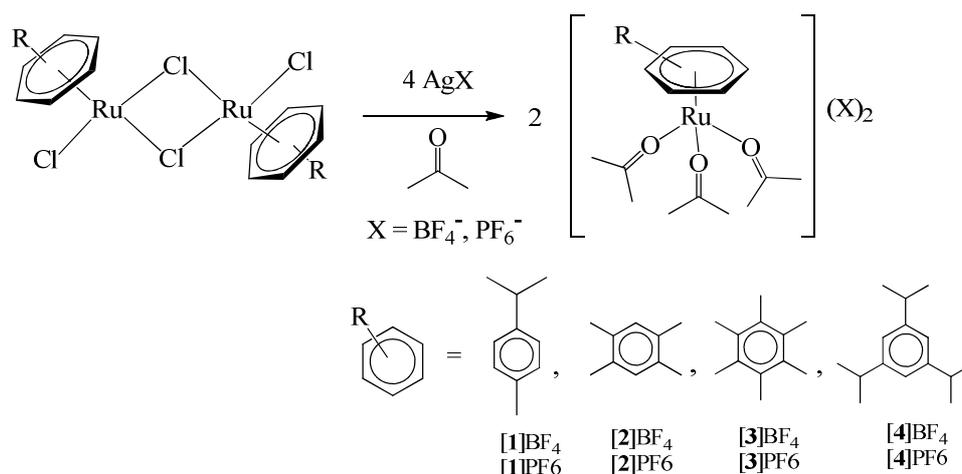
El dímero de p -cimeno se obtiene como cristales rojos, todos los demás dímeros son polvos de color rojo. Los dímeros son solubles en disolventes halogenados y presentan poca solubilidad en alcoholes.

5.2 Síntesis del precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})_3]\text{X}$.

Una reacción muy utilizada para la síntesis de complejos bis-areno de rutenio consiste en la sustitución de un areno al rutenio por el desplazamiento de tres moléculas de disolvente débilmente coordinadas en el precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{disolvente})_3]\text{X}_2$.³ El método general para la síntesis de este precursor se lleva a cabo por tratamiento de los dímeros $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$ con sales de plata en un disolvente coordinante como acetona o

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

tetrahidrofurano. Basándonos en esta reacción se trataron los complejos **1**, **2**, **3**, y **4** con las sales de AgBF_4 y AgPF_6 en acetona (**Ecuación 2**). A una suspensión en acetona de **1**, **2**, **3** ó **4** se le agregaron 4 equivalentes de la sal de plata, observándose la inmediata precipitación de AgCl . Posteriormente se filtró el AgCl y la disolución se evaporó a sequedad. El residuo aceitoso corresponde al precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})_3]\text{X}_2$, el cual se utilizó siempre fresco y sin purificaciones posteriores.



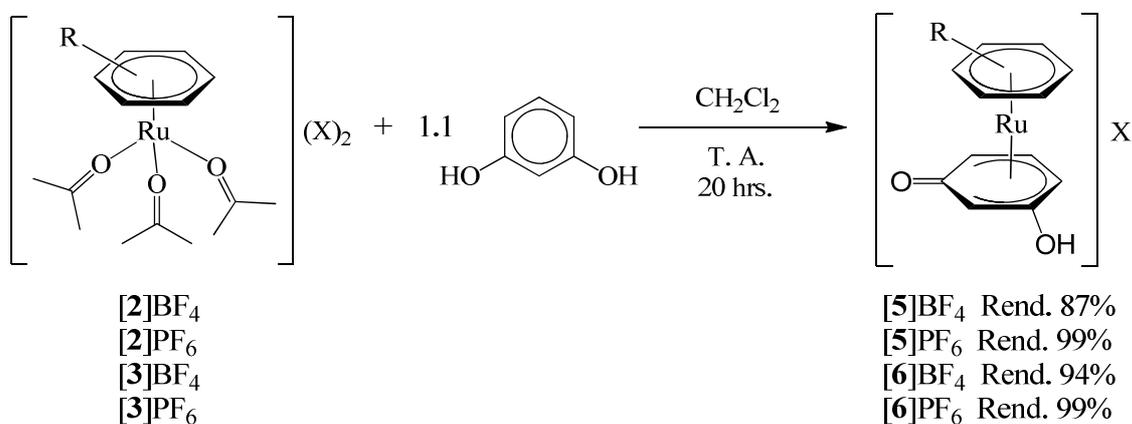
Ecuación 2. Síntesis de los precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})_3]\text{X}_2$.

5.3 Sustitución del ligante resorcinol.

Una de las rutas sintéticas propuestas para la obtención de los complejos heterobimetálicos tipo sándwich inicia con la coordinación π del rutenio al anillo aromático del resorcinol ó del 1,3-naftoresorcinol, para posteriormente llevar a cabo la síntesis del ligante pinza **POCOP** por sustitución nucleofílica del alcóxido aromático a la clorofosfina. Siguiendo los objetivos planteados en el proyecto se llevaron a cabo las reacciones de sustitución del resorcinol y 1,3-resorcinol a la esfera de coordinación del derivado de rutenio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})_3]\text{X}_2$, obteniendo los productos descritos en el presente capítulo.

Los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^5\text{-1,3-semiquinona})]\text{X}$ (**[5]**BF₄ y **[5]**PF₆) y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-hexametilbenceno})(\eta^5\text{-1,3-semiquinona})]\text{X}$ (**[6]**BF₄ y **[6]**PF₆) se obtuvieron al llevar a cabo la coordinación del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ al fragmento aromático del resorcinol (**Ecuación 3**). Todos estos compuestos al formarse precipitan de la mezcla de

reacción. Son unos polvos blancos que tienen baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos usados en el laboratorio. Después de la purificación, los productos se obtienen en forma de cristales incoloros.



Ecuación 3. Productos caracterizados en la reacción de sustitución de resorcinol.

La caracterización por RMN e IR corrobora que se ha llevado a cabo la coordinación del fragmento resorcinol. En la RMN-¹H en DMSO-*d*₆ se observa que las señales correspondientes a los protones del anillo aromático de resorcinol se encuentran desplazadas hacia campo alto en comparación con el resorcinol libre, esto como consecuencia del efecto electroattractor del rutenio (**Tabla 1, Esquema 1**). El mayor desplazamiento se observa en H1 y H4 (~ 1 ppm). En las condiciones en las que se obtuvieron los espectros de resonancia no se observó la señal correspondiente al protón del alcohol.

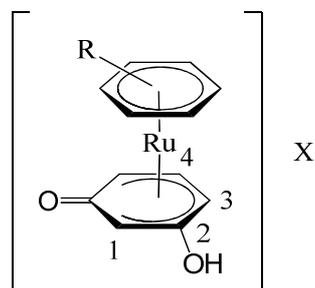


Figura 1. Numeración usada para la asignación de señales en RMN.

Tabla 1. Desplazamientos químicos en ppm de $[X]^+$ observados en RMN- ^1H en $\text{DMSO-}d_6$.

	resorcinol	$[5]^+$	$[6]^+$
H1	6.22	5.06	5.21
H3	6.21	5.35	5.55
H4	6.93	5.99	6.08

El hecho de que sólo se observen tres señales para los protones del resorcinol, a pesar de aparentemente los protones se encuentran en entornos químicos diferentes, se puede explicar a que los grupos aromáticos C–OH y C=O se intercambian rápidamente vía puentes de hidrógeno.⁴ Esto se corrobora en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ya que sólo se observan cuatro señales correspondientes a los carbonos del resorcinol, pero adicionalmente estas señales se ven anchas (con excepción de la señal para el C4) (**Figura 2**).

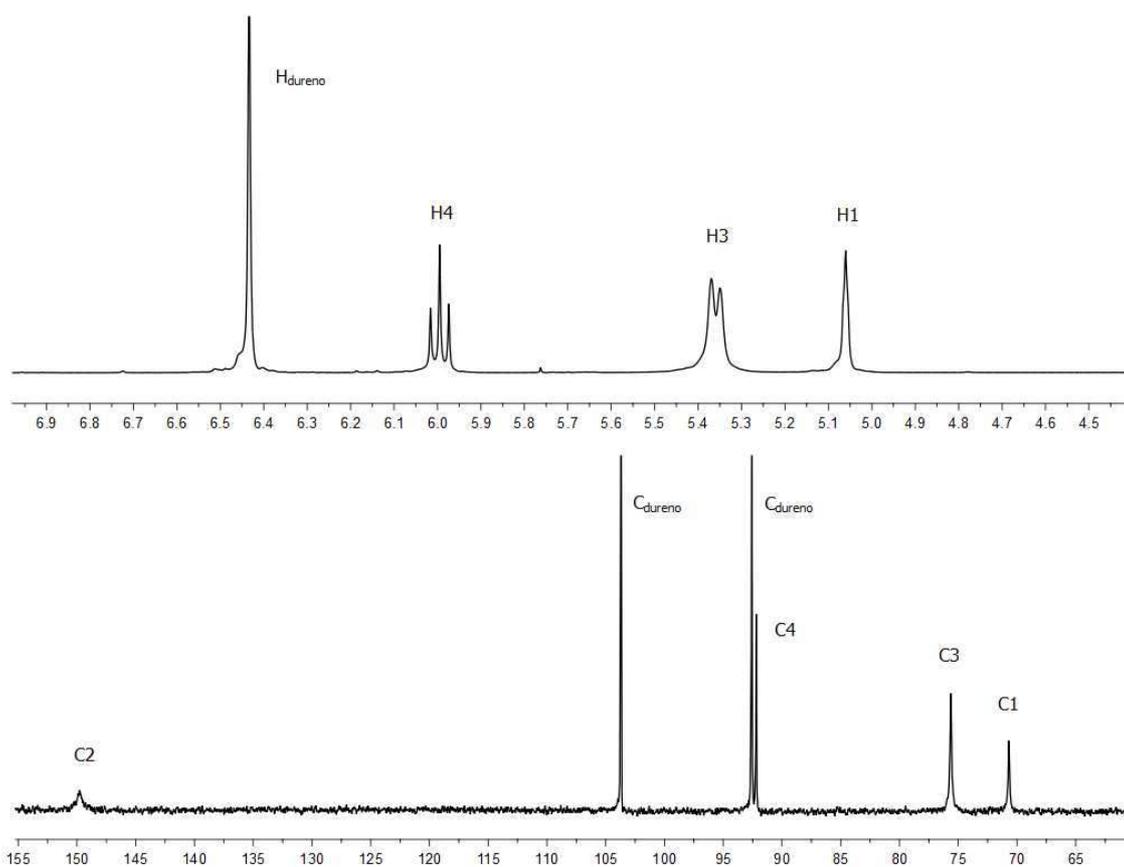


Figura 2. Ampliación en la zona aromática de los espectros de RMN- ^1H (arriba) y RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo) de $[5]^+$ en $\text{DMSO-}d_6$.

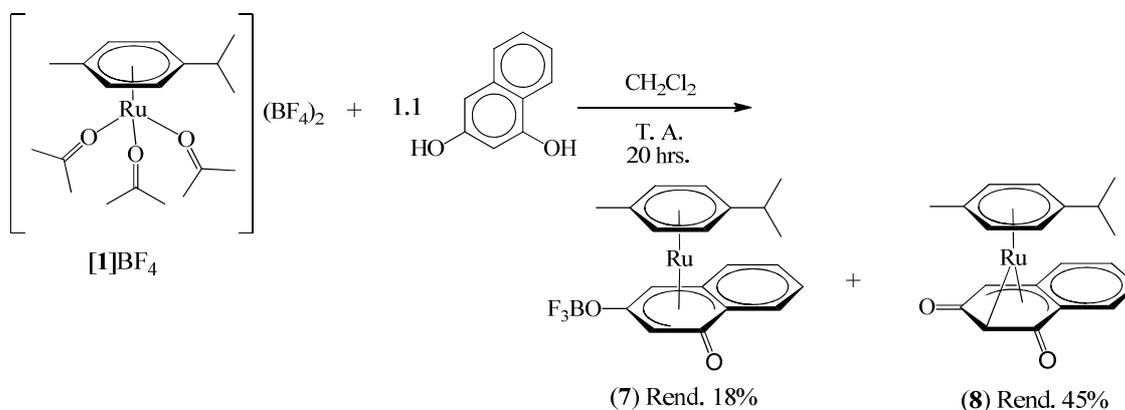
En IR se observa que la banda de absorción que corresponde al grupo alcohol se encuentra desplazada $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$ a menor frecuencia en $[5]^+$ y $[6]^+$ (**Tabla 2**), lo que refleja un debilitamiento del enlace O–H y un aumento en la acidez de los alcoholes como consecuencia (nuevamente) del efecto electrotractor del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$.

Tabla 2. Frecuencias de vibración del grupo OH obtenidas en pastilla de KBr.

	$\nu \text{ O-H (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu \text{ C=O (cm}^{-1}\text{)}$
resorcinol	3177	
$[5]^+$	3080	1793
$[6]^+$	3091	1829

5.4 Sustitución del ligante naftoresorcinol.

Los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^5\text{-3-(OBF}_3\text{)-naftalen-1-ona})]$ (**7**) y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^3\text{-naftalen-1,3-diona})]$ (**8**) se obtuvieron al llevar a cabo la coordinación del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]^{2+}$ a la nube aromática del 1,3-naftoresorcinol (**Ecuación 3**). Después de la reacción entre $[1]\text{BF}_4$ y 1,3-naftoresorcinol se obtuvo un residuo naranja aceitoso. La mezcla se purificó por cromatografía en una columna de alúmina. Se obtuvo una primera fracción que eluyó con una mezcla CH_2Cl_2 (80%) / CH_3CN (20%) y una segunda fracción que eluyó con CH_3CN . Por difusión de una disolución de CH_2Cl_2 de la primera fracción en éter se obtuvieron cristales de color naranja (**7**), la segunda fracción se obtiene como un aceite de color naranja (**8**). Ambos productos son sensibles al oxígeno.



Ecuación 3. Productos caracterizados en la reacción de sustitución de 1,3-naftoresorcinol.

La estructura molecular obtenida de la difracción de rayos X de monocristal de **7** arrojó luz sobre la composición química del compuesto **8** (ver discusión Estudio estructural por difracción de rayos X). Basándonos en **7** se pudo establecer la estructura del segundo producto. Los espectros de RMN-¹H en CD₃CN de **7** y **8** muestran el mismo patrón de señales, con diferencias en los desplazamientos químicos. Se observa que en los productos obtenidos las señales de los protones aromáticos del *p*-cimeno se encuentran desdobladas en un grupo de cuatro dobletes (en comparación con el singulete observado en [1]BF₄), produciéndose el mayor desdoblamiento en **8**. Esto se explica como consecuencia de la asimetría axial del complejo sándwich formado. En las señales de los protones correspondientes al 1,3-naftoresorcinol se observan diferencias en la multiplicidad de las señales de los protones H3, H4, H5 y H6. Así como también se observa que hay un cambio drástico en la señal de H10, encontrándose 1.8 ppm desplazado hacia campo alto en **8** (**Figura 3** y **Figura 4**). Esto comportamiento es debido a que el C10 en **8** pierde su carácter aromático y pasa a formar un enlace σ con el rutenio.

La oxidación de un alcohol en **7** y de los dos alcoholes en **8** se corroboró por RMN-¹³C{¹H}. En el espectro de RMN-¹³C{¹H} en CD₃CN de **7** las señales de C1 y C9 se observaron en 161.3 y 142.6 ppm respectivamente, mientras que en **8** estas señales se observaron en 161.7 y 161.5 ppm. La diferencia de 18.8 ppm en los desplazamientos entre el C1 y C9 en **7** indica claramente que se tratan de dos grupos funcionales diferentes. Las señales de los C1, C2, C7, C8, C9 y C10, que corresponden al anillo del 1,3-naftoresorcinol donde se ha llevado a cabo la coordinación del rutenio, se encuentran ~ 20 ppm desplazadas hacia campo alto en comparación con el 1,3-naftoresorcinol libre, como consecuencia del efecto electroatractor del rutenio. Esto explica porque los carbonilos en **7** y **8** se observan en promedio a un desplazamiento químico de 161 ppm (por ejemplo, en la hidroquinona los carbonilos se observan a 184 ppm en CDCl₃).

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

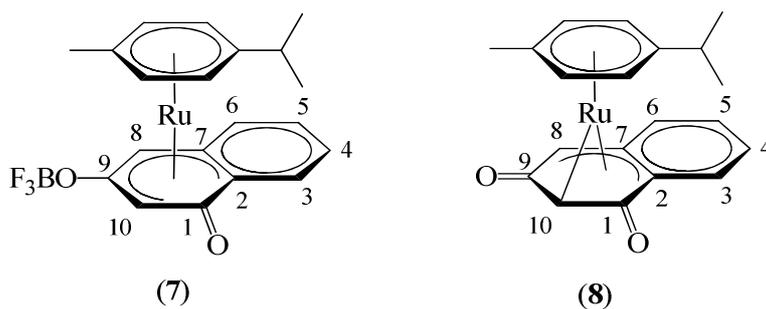


Figura 3. Numeración usada para la asignación de señales en RMN.

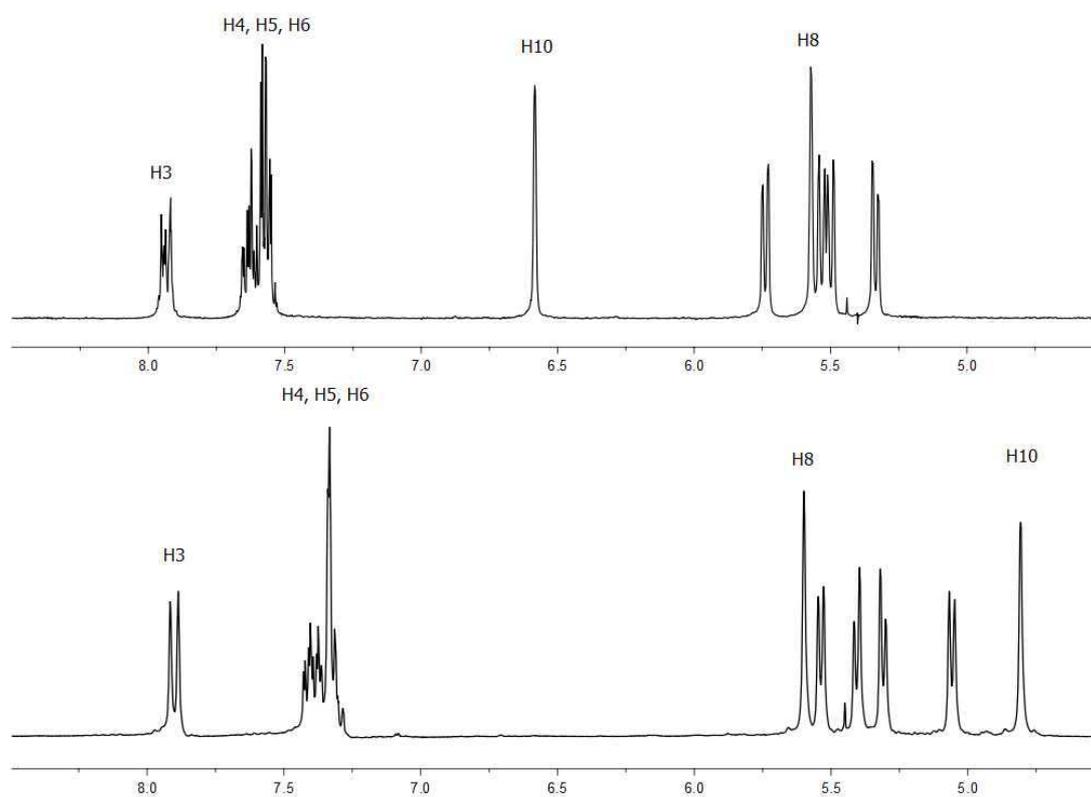


Figura 4. Ampliación en la zona aromática de los espectros de RMN-¹H en CD₃CN (arriba 7, abajo 8).

Con el análisis elemental y espectrometría de masas (FAB⁺) se corroboró la composición química de los nuevos productos. En la espectrometría de masas (FAB⁺) de 7 se observa la masa molecular del compuesto propuesto (m/z 443). En ambos compuestos el

pico base corresponde a la masa molecular del complejo en el que se llevó a cabo la doble desprotonación de los alcoholes (395 m/z).

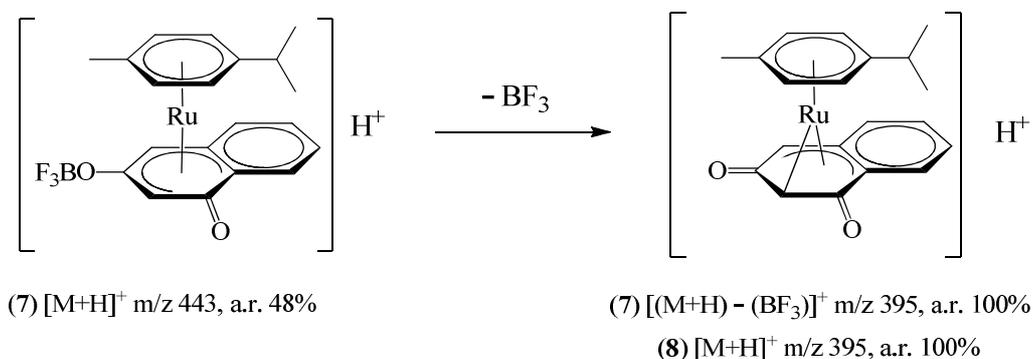
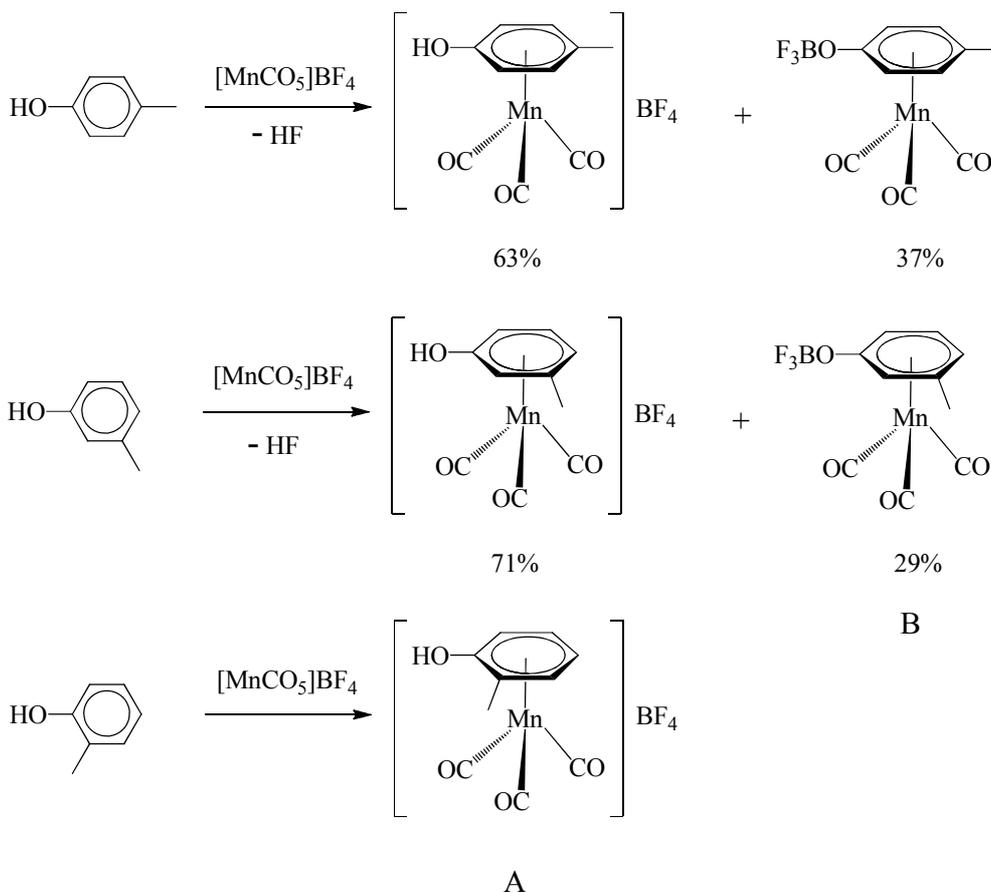


Figura 5. Principales fragmentos observados en espectrometría de masas (FAB⁺).

Un ejemplo previo en el cual se observa la descomposición del contraión BF_4^- con la subsecuente sustitución del fragmento BF_3 en un alcohol aromático está informada para la reacción entre derivados de carbonil manganeso con *o*-, *m*- o *p*-cresoles para la obtención de complejos del tipo medio sándwich.⁵ Dependiendo del cresol se puede obtener ya sea la mezcla de compuestos con el cresol (**A**) y el fenoxido sustituido con BF_3 (**B**) ó sólo **B**. Se observó experimentalmente que cuando se parte del *o*-cresol sólo se obtiene **A**, pero cuando se parte del *m*-cresol y del *p*-cresol se obtiene la mezcla de **A** y **B** (**Esquema 1**).

Este comportamiento se explica por factores estéricos y electrónicos. El *o*-cresol genera mayor impedimento estérico alrededor del grupo hidroxilo, que el *m*- y *p*-cresol, lo que disminuye la reactividad hacia la sustitución de BF_3 . Un aumento en la nucleoficidad del grupo hidroxilo genera un aumento en la reactividad hacia la sustitución de BF_3 . Cuando se lleva a cabo la reacción utilizando fenol no se observa la sustitución del BF_3 , pero cuando se utiliza *p*-metoxifenol sólo se observa el producto donde se ha sustituido el fragmento BF_3 . Este efecto aumenta drásticamente por la coordinación del metal al derivado del fenol, lo que puede expresarse de manera más clara como un incremento de la acidez de los grupos $-OH$ (en cinco ó más unidades de pK_a ⁶).

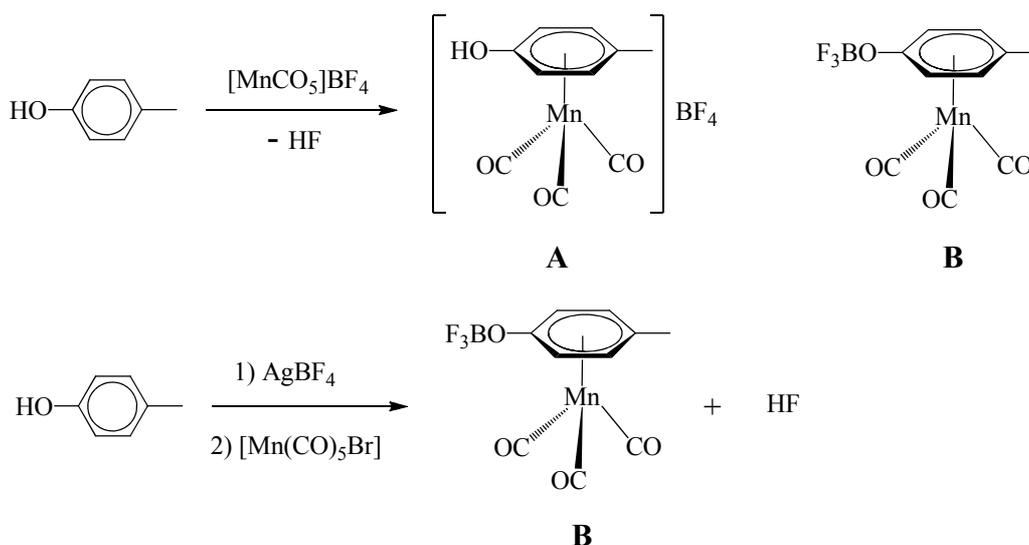
Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol



Esquema 1. Proporción de los productos observados en la reacción de coordinación π del manganeso a diferentes cresoles.

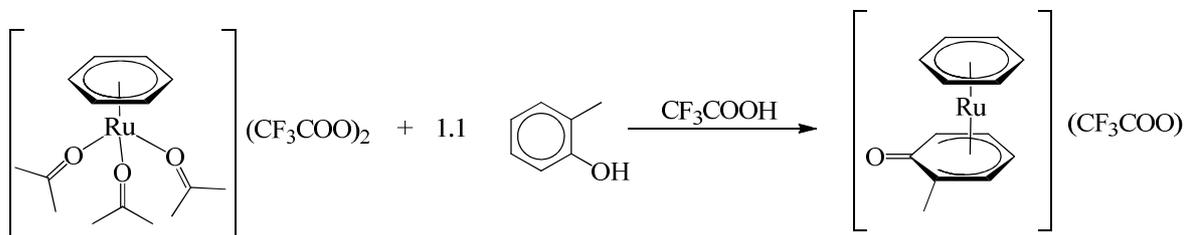
Finalmente se observó que la proporción de la formación de **A** y **B** también depende de la ruta sintética utilizada. Si el *p*-cresol se trata previamente con la sal de plata y posteriormente se le agrega con el precursor del manganeso sólo se obtiene **B** (**Esquema 2**). Estas observaciones sugieren que la activación se ve favorecida de BF_4^- como consecuencia de la previa interacción del alcohol aromático, lo cual puede ser justificado por los fuertes puentes de hidrógeno que se forman entre los átomos de flúor y los sustituyentes $-\text{OH}$.⁷

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol



Esquema 2. Productos observados en la reacción de coordinación π del manganeso al *p*-cresol por dos diferentes rutas sintéticas.

Un comportamiento similar al discutido en el presente trabajo se observa en la síntesis del complejo tipo sandwich $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benceno})(\eta^5\text{-orto-cresolato})](\text{CF}_3\text{COO})$ (**Ecuación 4**).⁸

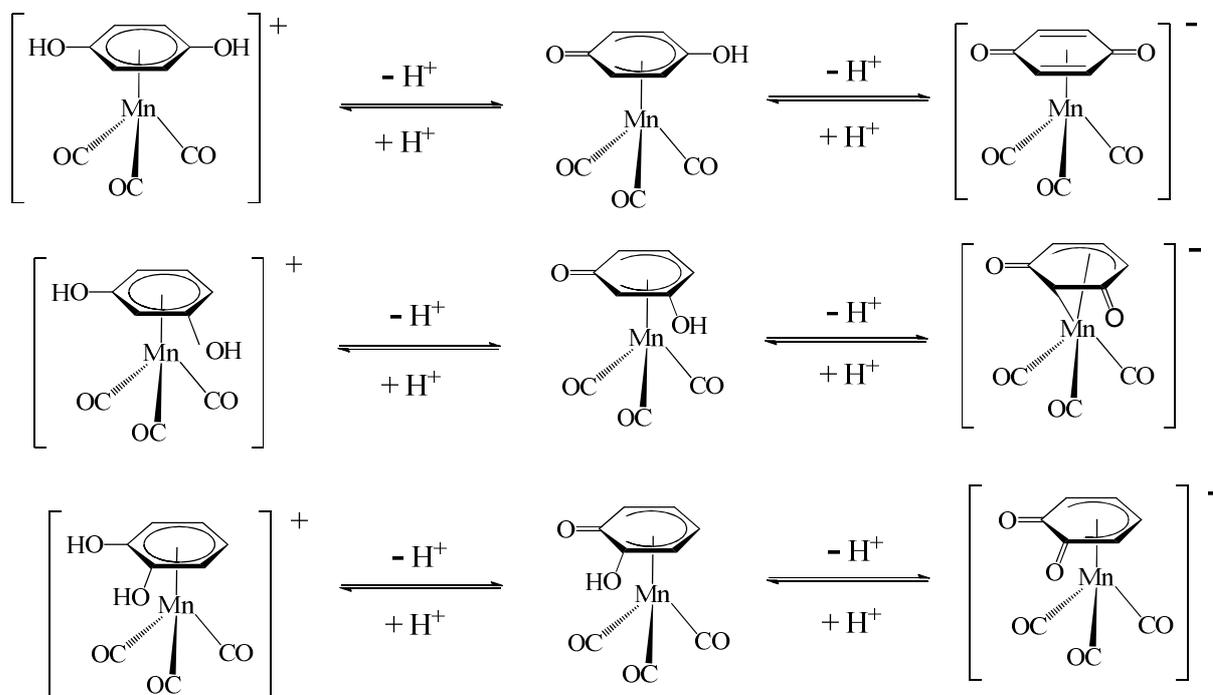


Ecuación 4. Oxidación del orto-cresol por coordinación del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benceno})](\text{CF}_3\text{COO})_2$ en condiciones ácidas.

La desprotonación y posterior oxidación de alcoholes aromáticos por coordinación π de un metal de transición ha sido principalmente estudiado con manganeso⁶ y rodio.⁹ Se observa que la desprotonación está acompañada por una transferencia de electrón al metal, el cual actúa como un agente oxidante interno. En estos casos raramente se observan complejos estables que contengan hidroquinonas π -enlazadas, ya que no es posible aislarlos debido a inestabilidad térmica u oxidante. Se ha informado una familia de complejos derivados de la coordinación π del fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$ a hidroquinona, resorcinol y

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

catecol que presentan las características previamente descritas: una desprotonación/oxidación reversible de los grupos –OH, acompañada por una concomitante transferencia de electrón al metal.⁶



Esquema 3. Desprotonación reversible de complejos de manganeso con quinonas.

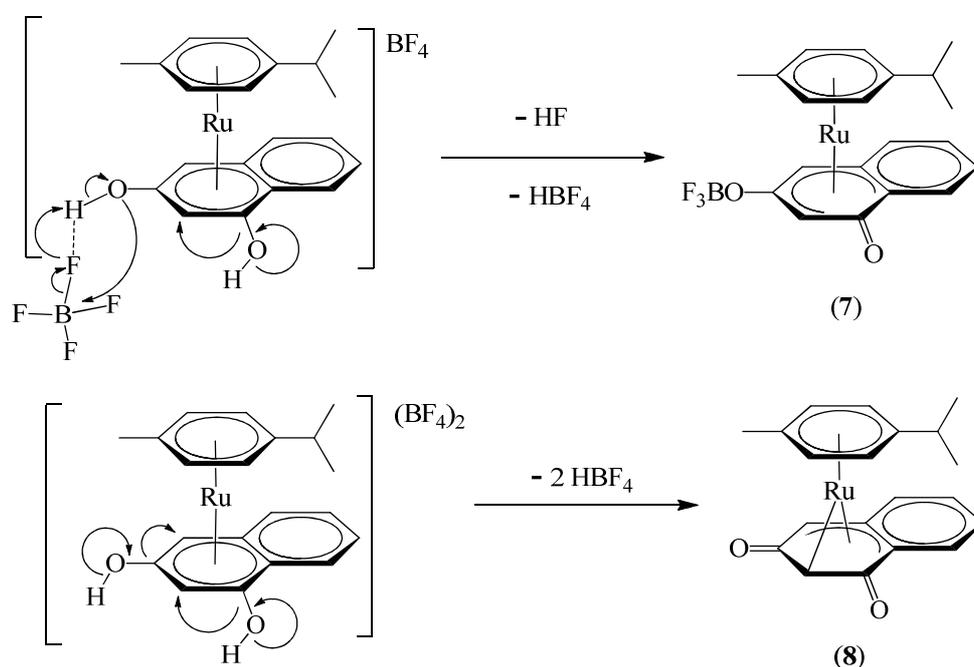
Basándonos en lo previamente discutido se propone un posible mecanismo que explique lo observado experimentalmente.

- El mecanismo implica la inicial coordinación π del rutenio con preferencia sobre el anillo que tiene los grupos –OH, debido a que tiene mayor densidad electrónica.
- De los dos grupos hidroxilo en el naftoresorcinol, el que se encuentra en C9 está menos impedido estéricamente que el que se encuentra en C1, lo que favorece que haya más interacción entre el ión BF_4^- y el grupo hidroxilo en C9 por puentes de hidrógeno.
- Debido al carácter electrofílico del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})]^{2+}$ se produce un aumento importante en la acidez de los alcoholes, permitiendo la desprotonación de los alcoholes en la presencia de la base débil BF_4^- . Los grupos hidroxilo que hayan

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

formado puentes de hidrógeno con los átomos de flúor del BF_4^- se activaran a la sustitución de BF_3 con la liberación de HF al medio.

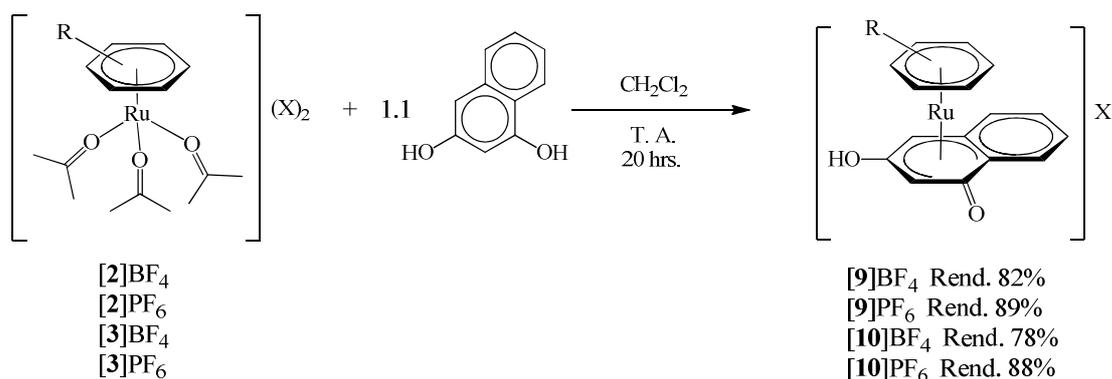
- El centro metálico sirve como un agente oxidante interno, facilitando la transferencia concomitante de electrones del areno coordinado.
- La proporción de productos obtenidos (1:2.5 de **7** y **8** respectivamente) nos dice que la desprotonación de los alcoholes se llevó a cabo más rápidamente que las interacciones por puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y los átomos de flúor del BF_4^- .



Esquema 4. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de **7** y **8**.

Los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^5\text{-3-hidroxi-naftalen-1-ona})\text{X}]$ (**[9]** BF_4 y **[9]** PF_6) y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-hexametilbenceno})(\eta^5\text{-3-hidroxi-naftalen-1-ona})\text{X}]$ (**[10]** BF_4 y **[10]** PF_6) se obtuvieron al llevar a cabo la coordinación del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ a la nube aromática del 1,3-naftoresorcinol (**Ecuación 5**). Los nuevos compuestos al formarse precipitan en la mezcla de reacción. Son unos polvos blancos que tienen baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos usados en el laboratorio. Se obtuvieron cristales de **[9]** BF_4 y **[9]** PF_6 por difusión de una disolución de MeOH en éter. Los nuevos complejos sintetizados son estables al aire.

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol



Ecuación 5. Productos caracterizados en la reacción de sustitución de 1,3-naftoresorcinol.

En RMN se observa que en todos los productos la coordinación π del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ se ha llevado selectivamente sobre el anillo aromático que tiene los grupos hidroxilo. En la zona aromática de los espectros de RMN^{-1}H en $\text{DMSO}-d_6$ de $[\mathbf{9}]^+$ y $[\mathbf{10}]^+$ se observa un conjunto de señales que corresponde a una molécula muy simétrica, en contraste con $\mathbf{8}$ y $\mathbf{9}$ donde se observa un desdoblamiento de estas señales. La señal correspondiente a H8 es la que se encuentra más desplazada hacia campo alto (1.33 ppm y 1.6 ppm respectivamente), la señal de H9 se encuentra prácticamente en el mismo desplazamiento que la materia prima (con un desplazamiento hacia campo alto de 0.05 ppm y 0.3 ppm respectivamente). Los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a H3 – H6 en el complejo sándwich son muy similares, lo que genera que todas las señales se observen encimadas en un multiplete en $[\mathbf{9}]^+$ y dos multipletes en $[\mathbf{10}]^+$ (**Tabla 3**). En las condiciones en las que se obtuvieron los espectros de RMN^{-1}H no se observó la señal del grupo hidroxilo.

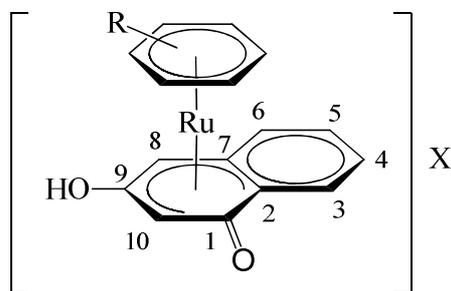


Figura 6. Numeración usada para la asignación de señales en RMN.

Tabla 3. Desplazamientos químicos en ppm observados en la zona aromática en RMN-¹H en DMSO-*d*₆.

	1,3-naftoresorcinol	[9] ⁺	[10] ⁺
H3 – H6	7.98, 7.56, 7.32, 7.17	7.78-7.62	7.75, 7.65
H10	6.54	6.49	6.24
H8	6.62	5.29	5.03

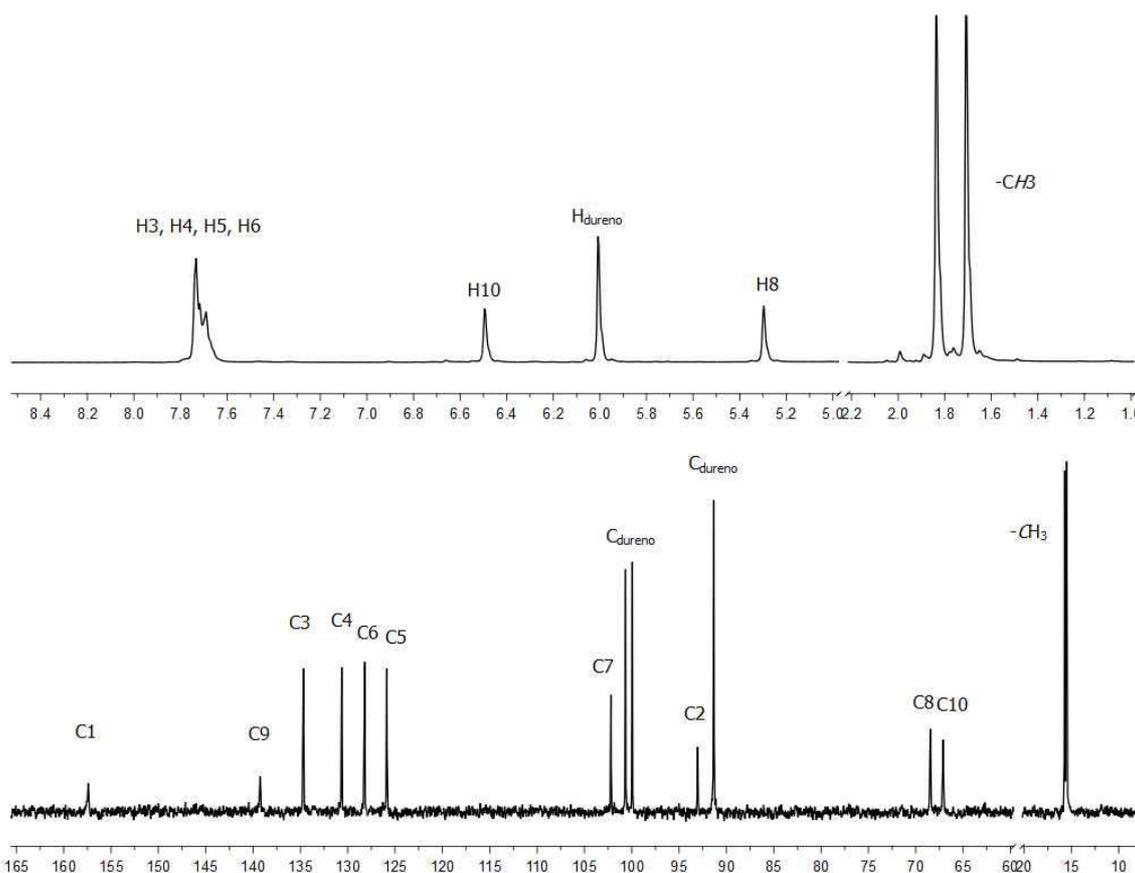


Figura 7. Espectros de RMN-¹H (arriba) y RMN-¹³C{¹H} (abajo) de [9]⁺ en DMSO.

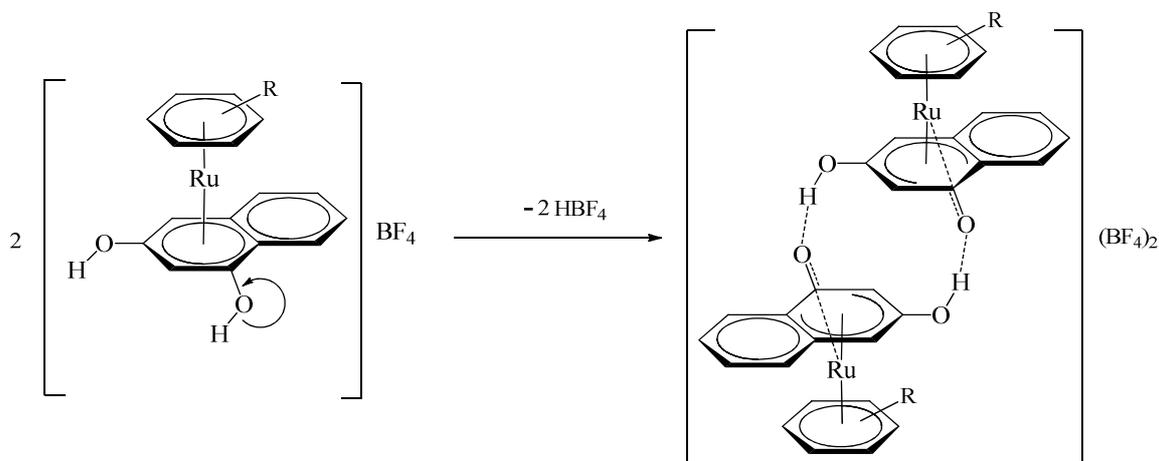
En espectro de RMN ¹³C{¹H} de [9]⁺ las dos señales más desplazadas hacia campo bajo, que corresponden a C1 y C9 tienen una diferencia de 18.2 ppm. Esto nos dice que hay una diferencia química importante entre estos dos carbonos, a pesar de que inicialmente en el 1,3-naftoresorcinol libre son de una naturaleza química casi idéntica ($\delta = 155.9$ ppm y 154.3 ppm en DMSO respectivamente). Sobre la base de las estructura moleculares obtenidas por difracción de rayos X de monocristal de [9]BF₄ y [9]PF₆ (ver discusión

Estudio estructural por difracción), se plantea que nuevamente que se ha llevado a cabo la desprotonación y oxidación posterior del grupo alcoxi en el C1. Partiendo de [2]BF₄ y [3]BF₄ no se detectó la sustitución del grupo hidroxilo con el fragmento BF₃ en el C9, como cuando se parte de [1]BF₄.

Mediante análisis elemental y espectrometría de masas (FAB⁺) se corroboró la composición química de los nuevos productos. En la espectrometría de masas (FAB⁺) se observan picos que corresponden a especies diméricas del catión de [9]⁺ y [10]⁺ (EM [FAB⁺]: [9]⁺ 790 *m/z* y [10]⁺ 845 *m/z*). Estas especies detectadas se pueden formar por puentes de hidrógeno [O–H···O=C] entre la cetona y el alcohol de dos moléculas del fragmento 3-hidroxinaft-1-ona, generando una estructura muy estable. Este tipo de interacciones ha sido previamente estudiado en complejos [Mn(η⁵-semiquinona)(CO)₃]⁴. Estos derivados participan en fuertes puentes de hidrógeno intramoleculares que persisten en disolución.¹⁰

Las diferencias en la reactividad observada en las reacciones descritas en la **Ecuación 3** y la **Ecuación 5** pueden explicarse analizando las propiedades físicas y químicas de los productos formados.

- Mientras que **7** y **8** son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos usados en el laboratorio, [9]X y [10]X tienen muy baja solubilidad. Esta baja solubilidad puede deberse a dos puentes de hidrógeno intermoleculares que se forman entre los grupos hidroxilo y cetónico de dos moléculas del complejo sándwich.
- El voluminoso sustituyente isopropilo en el *p*-cimeno impide que se lleve a cabo la interacción entre dos moléculas, favoreciéndose más la interacción del grupo hidroxilo en C9 con el ión BF₄⁻, a diferencia de los sustituyentes durenos y hexametilbenceno que permiten mayor interacción entre los grupos hidroxilo de moléculas vecinas.
- El mecanismo implica la desprotonación del grupo alcoxi en C1 seguida de la oxidación. El protón del hidroxilo en C9 forma un puente de hidrógeno con una cetona vecina, evitando la desprotonación. La oxidación preferente del grupo hidroxilo en el C1 puede explicarse por la alta estabilidad de las especies diméricas formadas.



Esquema 5. Mecanismo propuesto para la formación de los complejos [9]X y [10]X.

5.5 Estudio estructural por difracción de rayos X.

Se logró caracterizar por difracción de rayos X a los complejos [5]PF₆, 7, [9]BF₄ y [9]PF₆ con las cuales se corroboraron las estructuras previamente propuestas (**Figura 8 – 10**).

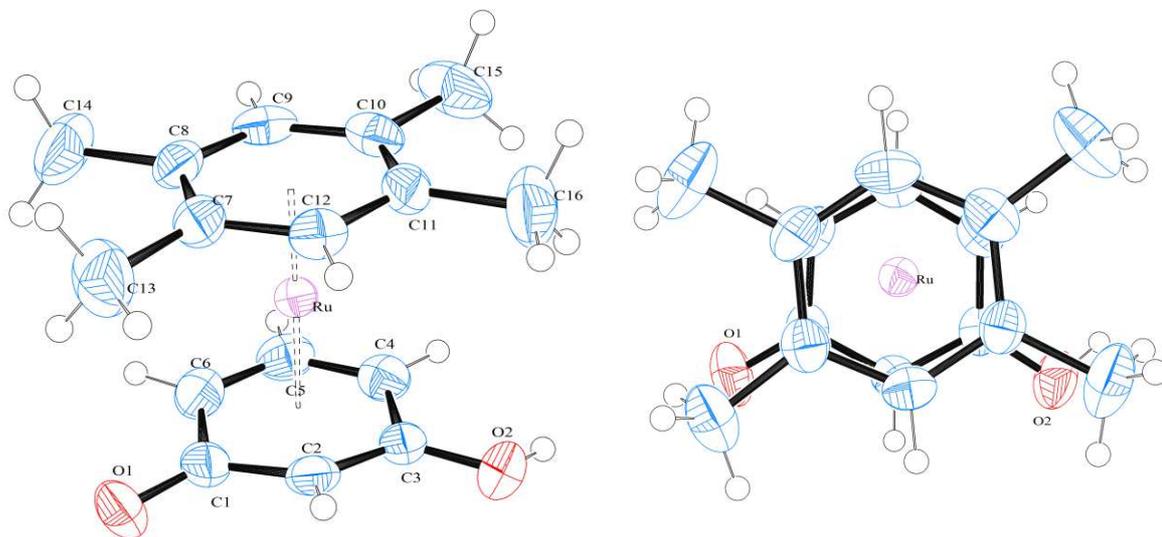


Figura 8. Vistas ORTEP del complejo [5]PF₆. Los elipsoides térmicos están dibujados a un nivel del 50% de probabilidad. El anión es omitido para mayor claridad.

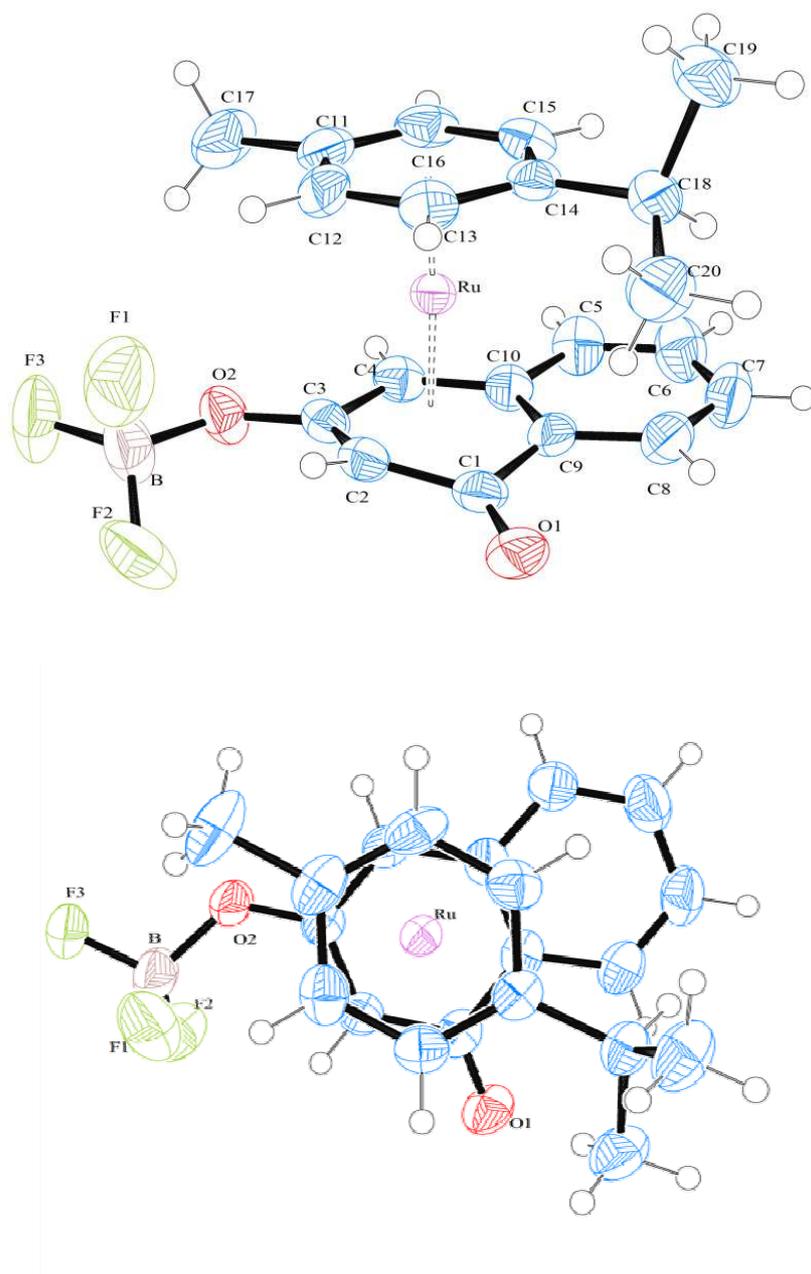


Figura 9. Vistas ORTEP del complejo 7. Los elipsoides térmicos están dibujados a un nivel del 50% de probabilidad. El anión es omitido para mayor claridad.

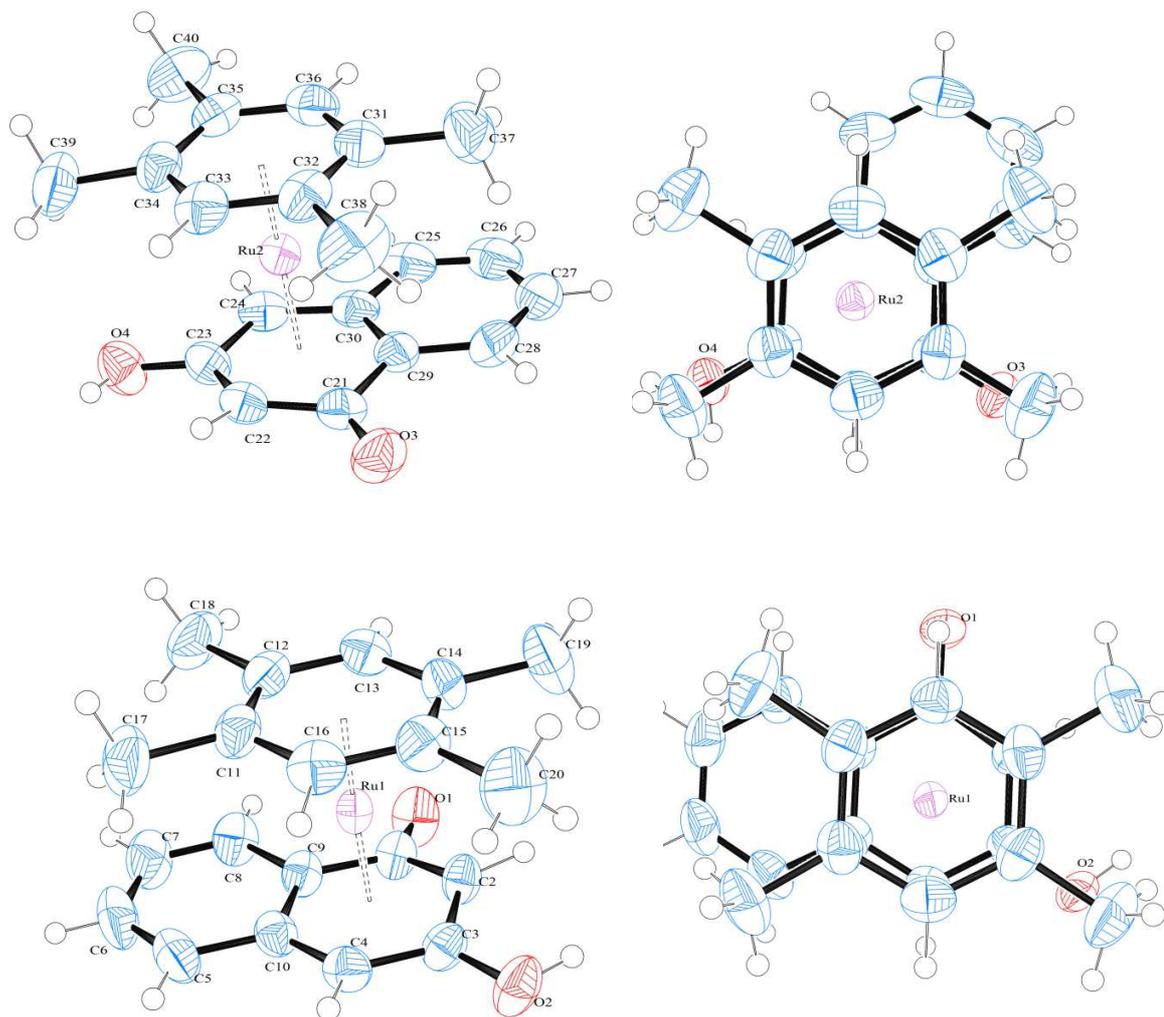


Figura 10. Vistas ORTEP de los complejo $[9]BF_4$ (arriba) y $[9]PF_6$ (abajo). Los elipsoides térmicos están dibujados a un nivel del 50% de probabilidad. El anión es omitido para mayor claridad.

El compuesto $[5]BF_4$ cristalizó en el sistema monoclinico. El complejo **7** cristalizó en el sistema triclinico. Los compuestos $[9]BF_4$ y $[9]PF_6$ cristalizaron en el sistema monoclinico. La estructura de $[9]PF_6$ consiste de dos moléculas independientes por celda unitaria (**Tabla 4**). En los cationes $[5]^+$ y $[9]^+$ se observa que los anillo de dureno y la semiquinona se encuentran eclipsados, a diferencia de **7**, donde se encuentran anti. En el caso de $[5]^+$ dos metilos del dureno se encuentran paralelos a los grupos hidroxí, lo que genera una mayor simetría en la molécula.

Tabla 4. Datos cristalográficos para los compuestos [5]PF₆, 7, [9]BF₄ y [9]PF₆.

	[5]PF ₆	7	[9]BF ₄	[9]PF ₆
formula empírica	C ₁₆ H ₁₉ F ₆ O ₂ PRu	C ₂₀ H ₂₀ BF ₃ O ₂ Ru	C ₂₀ H ₂₁ BF ₄ O ₂ Ru	C ₂₀ H ₂₁ F ₆ O ₂ PRu
peso fórmula	489.35	461.24	481.25	539.41
temperatura (K)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
sistema cristalino	monoclínico	triclínico	monoclínico	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	<i>a</i> = 11.0693(12), <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 13.5086(15), <i>β</i> = 92.865(2) <i>c</i> = 11.6825(13), <i>γ</i> = 90	<i>a</i> = 7.4456(7), <i>α</i> = 98.993(1). <i>b</i> = 9.863(1), <i>β</i> = 100.282(2) <i>c</i> = 13.296(2), <i>γ</i> = 106.098(2).	<i>a</i> = 22.017(2), <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 8.8902(10), <i>β</i> = 112.204(2) <i>c</i> = 21.172(2), <i>γ</i> = 90	<i>a</i> = 11.816(1), <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 9.249(1), <i>β</i> = 94.237(2) <i>c</i> = 18.659(2), <i>γ</i> = 90
volumen (Å ³)	1744.7(3)	900.9(2)	3836.8(7)	2033.6(4)
Z	4	2	8	4
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.863	1.700	1.666	1.762
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.059	0.912	0.868	0.918
<i>F</i> (000)	976	464	1936	1080
tamaño del cristal (mm)	0.29 × 0.14 × 0.12	0.29 × 0.14 × 0.12	0.27 × 0.22 × 0.20	0.264 × 0.158 × 0.114
rango <i>θ</i> (°) de colección de datos	2.31 a 25.36	1.59 a 25.37	1.94 a 25.35	2.19 a 25.39
rango de índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
reflexiones colectadas	14209	7484	30726	16071
reflexiones independientes	3195 [R(int) = 0.0471]	3285 [R(int) = 0.0307]	7024 [R(int) = 0.0467]	3723 [R(int) = 0.0448]
corrección de absorción	empírico	analítico	ninguno	analítico
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²
datos/restricciones/parámetros	3195/364/297	3285/22/257	7024/557/600	3723/183/333
calidad del ajuste en <i>F</i> ²	1.000	1.001	0.927	0.951
índices finales R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0322, <i>wR</i> 2 = 0.0826	<i>R</i> 1 = 0.0283, <i>wR</i> 2 = 0.0587	<i>R</i> 1 = 0.0349, <i>wR</i> 2 = 0.0725	<i>R</i> 1 = 0.0318, <i>wR</i> 2 = 0.0656
índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0.0369, <i>wR</i> 2 = 0.0849	<i>R</i> 1 = 0.0316, <i>wR</i> 2 = 0.0597	<i>R</i> 1 = 0.0464, <i>wR</i> 2 = 0.0754	<i>R</i> 1 = 0.0435, <i>wR</i> 2 = 0.0689
máximo-mínimo densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	0.667 y -0.677	0.601 and y - 0 .340	0.607 y -0.309	0.425 y -0.330

Las distancias de enlace en las estructuras obtenidas se encuentran resumidas en la **Tabla 5**. Se observa que el anillo del alquilbenceno en todas las estructuras es prácticamente plano, como es de esperarse cuando se coordina al centro metálico y las longitudes de enlace C–Ru oscilan entre 2.192 y 2.237 Å para [5]PF₆, 2.167 y 2.237 Å para **7**, 2.165 y 2.215 Å para [9]BF₄, y 2.178 y 2.235 Å para [9]PF₆ por efecto de los sustituyentes. El anillo del naftoresorcinol que está enlazado al rutenio para todas las estructuras está distorsionado, las longitudes de enlace C–Ru oscilan entre 2.186 y 2.376 Å para [5]PF₆, 2.182 y 2.525 Å para **7**, 2.189 y 2.388 Å para [9]BF₄ y 2.186 y 2.471 Å para [9]PF₆, siendo la distancia de enlace más larga la del carbono que tiene sustituido el alcohol desprotonado (C1 en [5]PF₆, C1 para **7**, C1 y C21 en [9]BF₄, C1 en [9]PF₆).

En el caso del complejo **7** la distancia C1–Ru es muy grande en comparación con la distancia C9–Ru como para considerar que hay un enlace (2.525 Å / 2.321 Å respectivamente). También hay una diferencia importante en longitud de enlace C–O, siendo 1.230 Å para el enlace C1–O y 1.328 Å para el enlace C3–OBF₃. Esto confirma que en C1 se tiene la cetona, producto de la oxidación del alcohol.

En las demás estructuras esta diferencia de longitudes no es tan marcada, por ejemplo, en el complejo [5]PF₆ la diferencia de distancias C1–Ru / C3–Ru es tan sólo de 0.019 Å y la diferencia de distancias de enlace C=O / C–OH es de tan sólo 0.098 Å, mucho menor que en **7** (0.204 Å / 0.098 Å respectivamente). Para [9]BF₄ las diferencias de distancia C1–Ru / C9–Ru son 0.085 Å / 0.077 Å y las diferencias de las distancias de enlace son C=O/C–OH 0.067 Å / 0.069 Å. Esto está de acuerdo a lo discutido previamente con respecto a lo observado en RMN, particularmente para el compuesto [5]PF₆ en donde aparentemente en disolución los grupos aromáticos C–OH y C=O se intercambian rápidamente vía puentes de hidrógeno.

Como consecuencia de estas diferencias en las distancias de enlace entre los átomos de carbono de los dos arenos y el átomo de rutenio en el complejo sándwich los anillos no son completamente coplanares, formando un ángulo de 1.54° en [5]PF₆, 4.45° en **7**, 3.30° / 4.03° en [9]BF₄ y 4.42° en [9]PF₆ entre los dos planos de los anillos coordinados.

Tabla 5. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para los complejos [5]PF₆, 7, [9]PF₆ y [5]PF₆.

	[5]PF ₆ ^a	7 ^b	[9]BF ₄ ^c	[9]PF ₆ ^c	
Ru-Areno _(plano)	1.716	1.688	1.691	1.704	
Ru-Nafto/Res _(plano)	1.755	1.785	1.763	1.776	
Ru-Areno _(más corto)	2.192(3) C12	2.167(3) C12	2.165(4) C16	2.171(3) C33	2.178(5) C16
Ru-Areno	2.197(4) C9	2.193(3) C16	2.172(4) C13	2.204(3) C34	2.196(5) C15
Ru-Areno	2.226(3) C8	2.196(3) C15	2.200(4) C11	2.206(4) C36	2.202(5) C14
Ru-Areno	2.229(3) C7	2.198(3) C13	2.212(4) C12	2.218(3) C31	2.207(5) C13
Ru-Areno	2.234(3) C10	2.202(3) C11	2.215(4) C15	2.235(3) C32	2.235(5) C11
Ru-Areno _(más largo)	2.238(3) C11	2.237(3) C14	2.215(4) C14	2.240(4) C35	2.235(5) C12
Ru-Areno _(promedio)	2.219	2.198	2.166	2.212	2.208
Ru-Nafto/Res _(más corto)	2.186(4) C5	2.182(3) C4	2.189(3) C4	2.196(3) C24	2.186(5) C4
Ru-Nafto/Res	2.204(3) C6	2.214(3) C2	2.214(3) C2	2.208(3) C22	2.220(5) C2
Ru-Nafto/Res	2.213(3) C4	2.243(3) C10	2.247(3) C3-OH	2.272(3) C23-OH	2.246(5) C10
Ru-Nafto/Res	2.225(3) C2	2.274(3) C3-OB	2.263(3) C10	2.274(3) C30	2.269(5) C3-OH
Ru-Nafto/Res	2.314(3) C3-OH	2.321(3) C9	2.303(3) C9	2.321(3) C29	2.307(5) C9
Ru-Nafto/Res _(más largo)	2.376(3) C1	2.525(3) C1	2.388(4) C1	2.398(4) C21	2.471(5) C1
Ru-Nafto/Res _(promedio)	2.253	2.293	2.267	2.278	2.283
C-O ⁻ / C=O	1.281(4)	1.230(3)	1.263(4)	1.262(4)	1.238(6)
C-OR	1.320(4)	1.328(3)	1.333(4)	1.331(4)	1.338(6)
Ru-Areno _(centroide) -C _(más corto)	89.58	88.97	89.54	88.96	89.35
Ru-Areno _(centroide) -C _(más largo)	90.36	91.16	90.11	90.74	90.71
Ru-Nafto/Res _(centroide) -C _(más largo)	86.80	84.43	86.13	85.78	85.10
Ru-Nafto/Res _(centroide) -C1	95.04	100.33	95.09	94.97	98.14
Areno _(centroide) - Ru-Nafto/Res _(centroide)	175.94	176.80	176.42	175.56	177.38
Areno _(plano) -Nafto/Res _(plano)	1.54	4.45	3.30	4.03	4.42

a) Areno = dureno, Resorcinol, R = H. b) Areno = *p*-cimeno, Naftoresorcinol, R = BF₃. c) Areno = dureno, Naftoresorcinol, R = H.

En el arreglo molecular en la celda unitaria de los complejos [5]PF₆, [9]BF₄ y [9]PF₆ se observan los puentes de hidrógeno que se forman entre los fragmentos de semiquinona. Estas interacciones en el catión [5]⁺ forman una red organometálica y en [9]⁺ unidades diméricas discretas. Se aprecia claramente que la simetría generada en el catión [5]⁺ favorece que se lleve a cabo las estructuras de cadenas supramoleculares, en el caso de [9]⁺ el segundo anillo del naftaleno no favorece la generación de estas cadenas. Las distancias de los puentes de hidrógeno (*D*) son cortas (2.513 Å, 2.601 Å / 2.557 Å y 2.623 Å para [5]PF₆, [9]BF₄ y [9]PF₆ respectivamente), sobre todo si las comparamos con las distancias en los puentes de hidrógeno informados para el dímero de quinona e hidroquinona (2.74 Å).¹¹ Las distancias de enlace en los puentes de hidrógeno caen dentro de la clasificación de puentes de hidrógeno de fuerza moderada¹² y en lo que respecta al ángulo del puente de hidrógeno en [5]PF₆ cae dentro de la clasificación de puente de hidrógeno fuerte y en [9]BF₄ y [9]PF₆ de fuerza media (177°, 163° / 168° y 167° respectivamente) (Tabla 6 y 7).

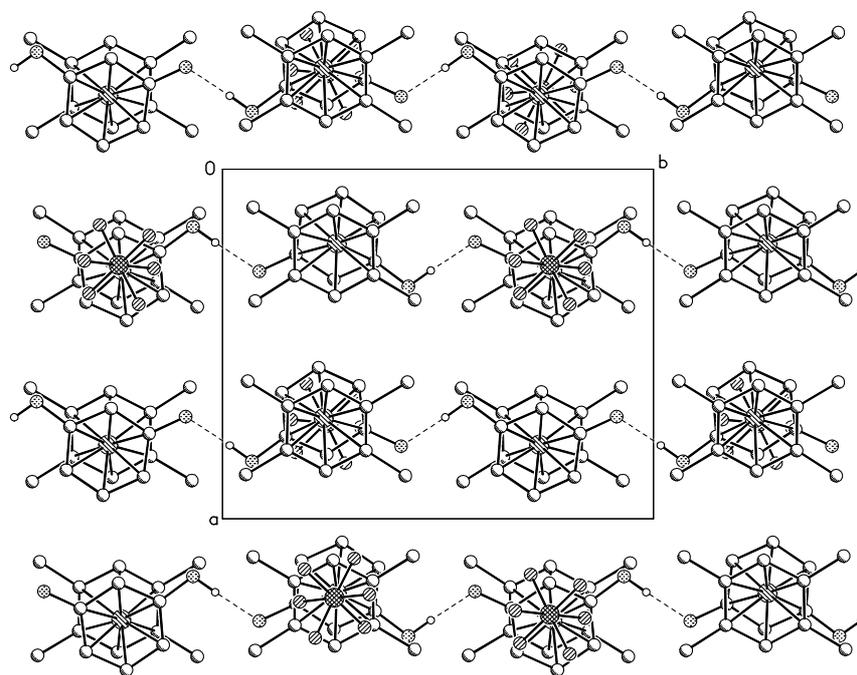


Figura 11. Vista general del arreglo molecular en la celda unitaria del complejo [5]PF₆. A través de puentes de hidrogeno se genera una cadena organometálica.

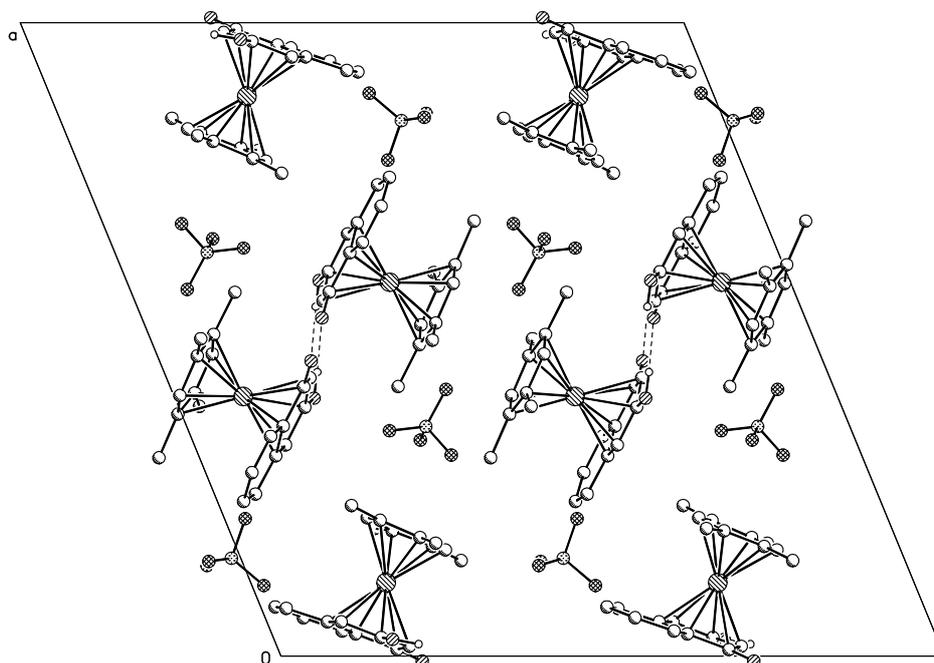


Figura 12. Vista general del arreglo molecular en la celda unitaria del complejo $[9]BF_4$. Se observa que hay puentes de hidrógeno entre dos moléculas de naftoresorcinol.

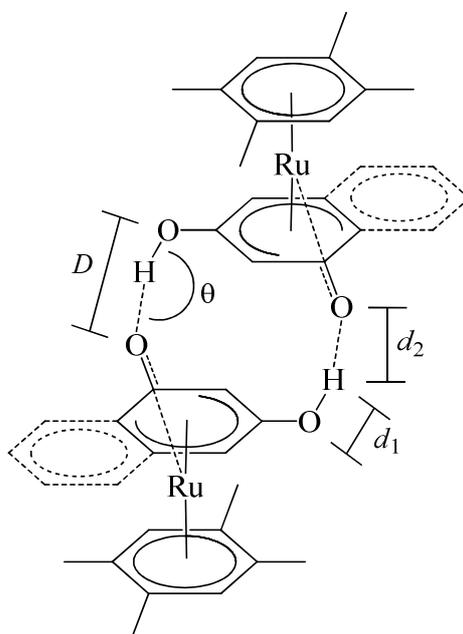


Figura 13. Nomenclatura usada para la definición de los parámetros geométricos de los puentes de hidrógeno presentados.

Tabla 6. Parámetros geométricos de los puentes de hidrógeno.

	[5]PF ₆	[9]BF ₄	[9]PF ₆
d_1	0.86(1)	0.86(1)	0.85(1)
d_2	1.66(1)	1.77(2)	1.72(2)
D	2.513(4)	2.601(4)	2.557(4)
θ	177(4)	163(4)	168(4)

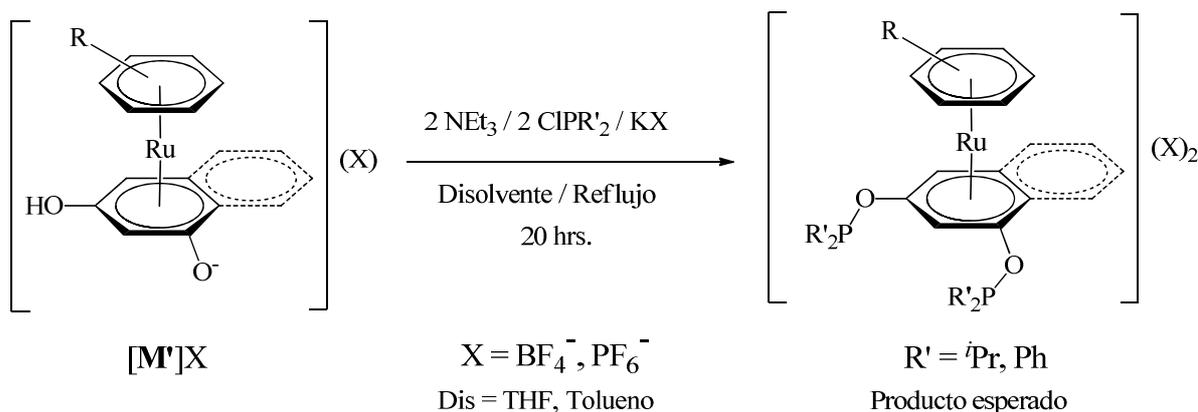
Tabla 7. Clasificación de la fuerza de los puentes de hidrógeno en función de sus parámetros geométricos.

	Fuerte	Moderada	Débil
Tipo de interacción	Fuertemente covalente	Principalmente electrostática	electrostática / dispersiva
H...A	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
X...A	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
X – H vs X...A	X – H \cong X...A	X – H < X...A	X – H \ll X...A
θ	170 – 180	> 130	> 90

5.6 Reactividad de los precursores [Ru(η^6 -areno)(η^5 -semiquinona)]X y [Ru(η^6 -areno)(η^5 -3-hidroxinaftalen-1-ona)]X.

Partiendo de los compuestos [5]X, [6]X, [9]X y [10]X ([M']X) y siguiendo con los objetivos del proyecto se intentó llevar a cabo la síntesis del ligante fosfinito (POCOP). Usando la técnica previamente informada para la síntesis de ligantes POCOP,¹³ se llevó a cabo la reacción entre dos equivalentes de la clororofosfina y [M']X en presencia de una base orgánica (Ecuación 6).

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol



Ecuación 6. Reacciones planteadas para la síntesis de los ligantes fosfinito.

Debido a la baja solubilidad de los compuestos $[M']X$ las reacciones se llevaron a cabo a reflujo de tetrahidrofurano o tolueno. En todos los casos, al final de la reacción se recuperó cuantitativamente el complejo de partida sin reaccionar ($> 90\%$) y trazas del producto esperado.

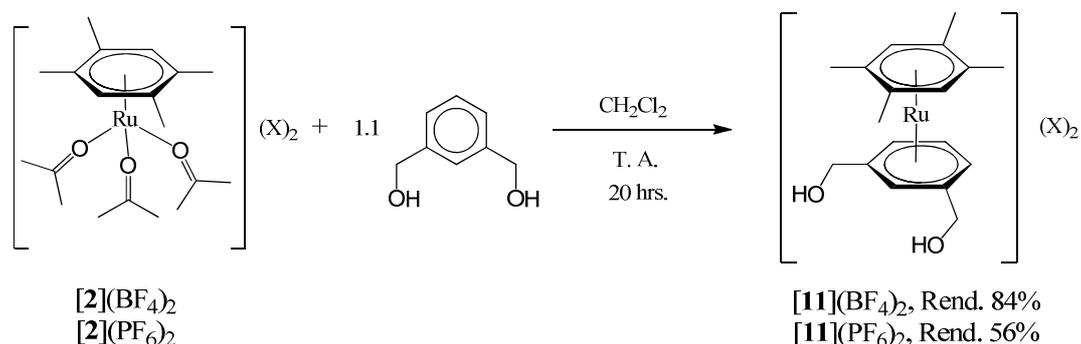
La técnica espectroscópica de rutina para la identificación de los ligantes **POCOP** es $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En los ligantes fosfinitos los átomos de fósforo exhiben señales muy desplazadas a campo bajo en comparación con la clorofosfina de partida (CIP^iPr_2 $\delta = 134.4$ ppm, CIPPh_2 $\delta = 82.3$ ppm en CDCl_3), más aún considerando el efecto electroattractor del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^+$.

En $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción se observó que esta consiste de una mezcla de varios productos. Para el caso de la reacción partiendo de $[9]X$ se observaron señales que por su multiplicidad y su desplazamiento químico podrían pertenecer a trazas del ligante **POCOP** ($[9]\text{BF}_4 + \text{CIP}^i\text{Pr}_2$ $\delta = 232.8$ y 226.5 ppm, $[9]\text{PF}_6 + \text{CIPPh}_2$ $\delta = 167.0$ y 159.5 ppm). Debido a la poca cantidad del producto observado, no fue posible obtenerlo puro para su completa caracterización.

5.7 Síntesis de los precursores $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^6\text{-1,3-hidroximetilbenceno})]X_2$.

Debido a las dificultades observadas en la síntesis del ligante **POCOP** partiendo de los complejos tipo sándwich previamente descritos, se decidió utilizar el ligante 1,3-hidroximetilbenceno, el cual tiene un metileno entre los grupos hidroxilo.

Los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^6\text{-1,3-hidroximetilbenceno})]\text{X}_2$ ($[\mathbf{11}](\text{BF}_4)_2$ y $[\mathbf{11}](\text{PF}_6)_2$) se obtuvieron partiendo de $[\mathbf{2}]\text{X}_2$ y 1,3-hidroximetilbenceno en agitación de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente (**Ecuación 7**). Durante la agitación un precipitado blanco se forma. Al final de la reacción el sólido se recuperó y se recrystalizó por difusión de MeOH / éter. $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)_2$ y $[\mathbf{11}](\text{PF}_6)_2$ se obtienen en buenos rendimientos, como unos cristales incoloros y presentan baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos. Los nuevos derivados sintetizados son estables al aire.



Ecuación 7. Productos caracterizados en la reacción de sustitución del ligante 1,3-hidroximetilbenceno.

En RMN- ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) se corrobora que se ha llevado a cabo la coordinación del fragmento 1,3-hidroximetilbenceno, ya que las señales correspondientes a los protones del anillo se encuentran desplazadas hacia campo alto como consecuencia del efecto electroattractor del rutenio previamente discutido. Se confirma que en la molécula se encuentran los protones de los alcoholes, los cuales exhiben un desplazamiento químico de 6.27 ppm. Las señales que corresponden a los protones de los alcoholes y los metilenos exhiben lo que aparentemente son un triplete y un doblete dobleteado, respectivamente. Esta multiplicidad refleja la disimetría axial de la molécula formada. Los hidrógenos del metileno se vuelven diastereotópicos debido a que se encuentran en entornos químicos diferentes y se acoplan entre sí generando dos dobletes. Debido a la movilidad del sustituyente $-\text{CH}_2\text{OH}$ también se genera disimetría ecuatorial, por lo que hay un desdoblamiento de las señales que corresponden a los protones del sustituyente $-\text{CH}_2\text{OH}$. (**Figura 15**).

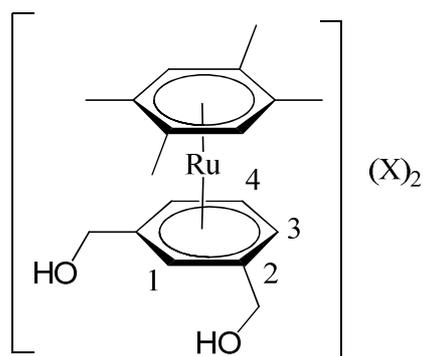


Figura 14. Numeración usada para la asignación de señales en RMN.

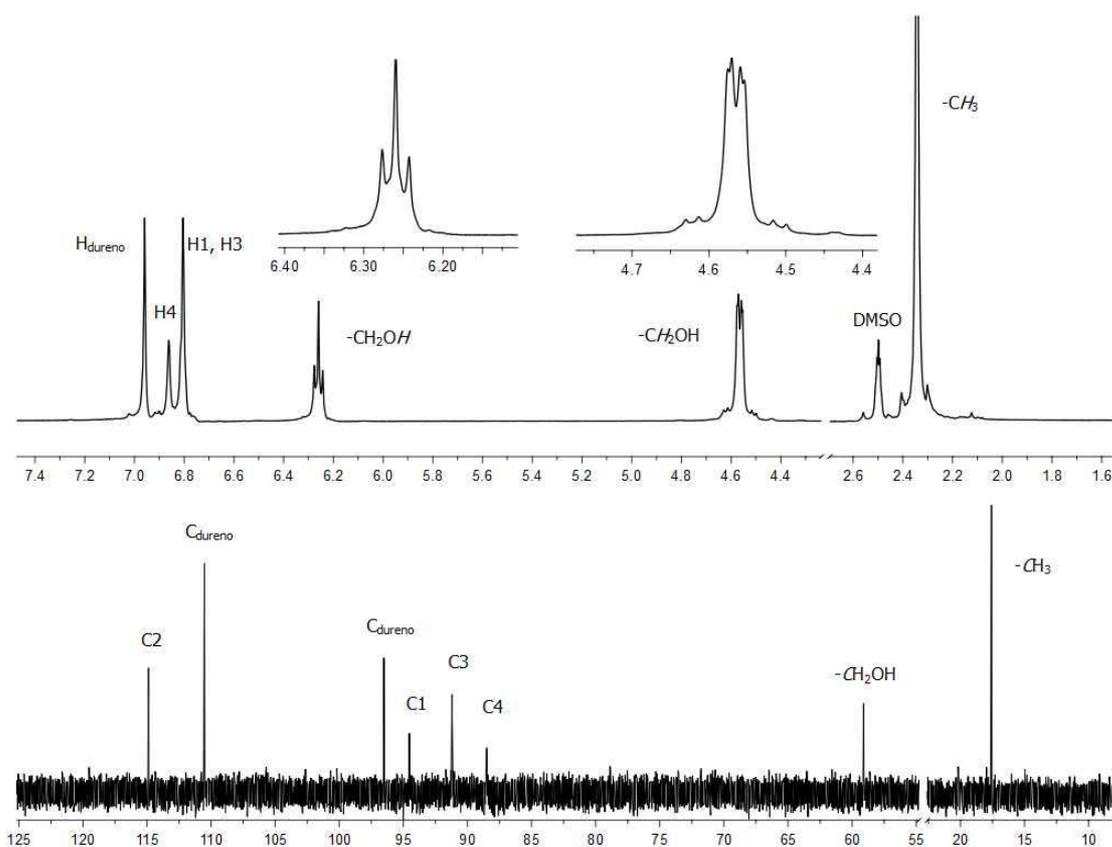


Figura 15. Espectro de RMN- ^1H (arriba) y ^{13}C (abajo) en $\text{DMSO-}d_6$ de $[\mathbf{11}]\text{BF}_4$.

Tanto en RMN- ^1H y RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa que los anillos aromáticos en la molécula tienen un plano de simetría ecuatorial, por lo que los protones aromáticos del dureno sólo se observa una señal en RMN- ^1H y dos señales en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Así como los protones aromáticos del 1,3-hidroximetilbenceno sólo se observan dos y cuatro señales

en RMN- ^1H y RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivamente. En IR se confirma que se tiene el grupo hidroxilo, el cual genera una banda fina en 3578 cm^{-1} .

5.8 Estudio estructural por difracción de rayos X.

Se logró caracterizar por difracción de rayos X de monocristal el producto $[\mathbf{11}](\text{PF}_6)_2$. Sobre la base del arreglo molecular obtenido se corroboró la estructura sándwich propuesta. Se observa que los anillos se encuentran eclipsados, con los sustituyentes de los anillos orientados paralelamente (**Figura 16**). El complejo cristaliza en un sistema ortorrómbico. La molécula es centrosimétrica, por lo que se determina la mitad de la molécula y se genera la molécula completa por simetría (**Tabla 8**).

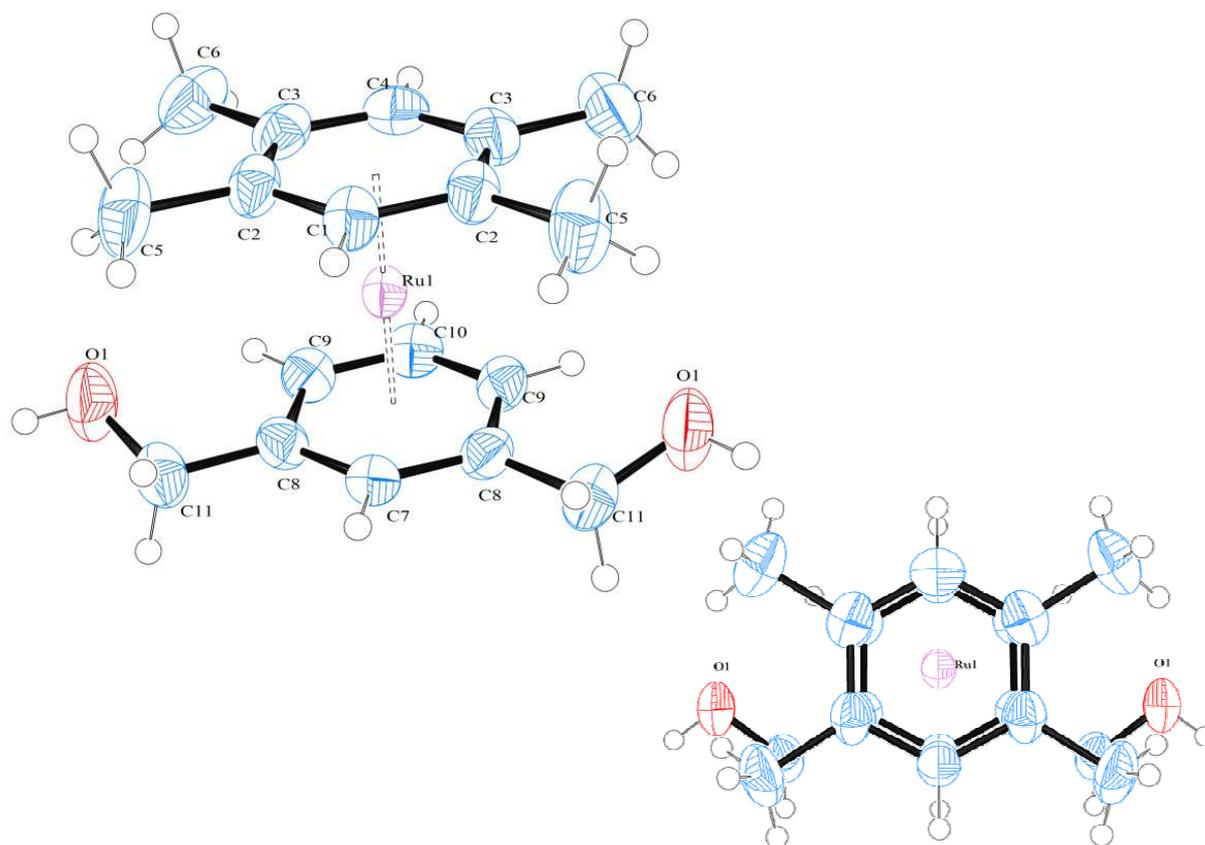


Figura 16. Vistas ORTEP del complejo $[\mathbf{11}](\text{PF}_6)_2$. Los elipsoides térmicos están dibujados a un nivel del 50% de probabilidad. El anión es omitido para mayor claridad.

Tabla 8. Datos cristalográficos para el compuesto [11](PF₆)₂.

[11](PF ₆) ₂	
formula empírica	C ₁₈ H ₂₄ F ₁₂ O ₂ P ₂ Ru
peso fórmula	663.38
temperatura (K)	298(2)
longitud de onda (Å)	0.71073
sistema cristalino	ortorrómbico
grupo espacial	<i>Pnma</i>
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 19.4176(19), \alpha = 90.$ $b = 13.1074(13), \beta = 90.$ $c = 9.0232(9), \gamma = 90.$
volumen (Å ³)	2296.5(4)
Z	4
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.919
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.934
<i>F</i> (000)	1320
tamaño del cristal (mm)	0.38 × 0.26 × 0.22
rango θ de colección de datos (°)	2.10 a 25.38
rango de índices	$-23 \leq h \leq 23$ $-15 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 10$
reflexiones colectadas	23953
reflexiones independientes	2206 [R(int) = 0.0765]
corrección de absorción	empírica
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F^2
datos/restricciones/parámetros	2206/337/258
calidad del ajuste en F^2	1.000
índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0396, wR2 = 0.1000$
índices <i>R</i> (todos los datos)	$R1 = 0.0463, wR2 = 0.1042$
máximo-mínimo densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	1.347 y -0.349

En la estructura molecular se observa que los dos anillos aromáticos son prácticamente planos, las longitudes de enlace C–Ru oscilan entre 2.210 y 2.249 Å para el durenol y entre 2.190 y 2.255 Å para el 1,3-hidroximetilbenceno. Los anillos son prácticamente coplanares, formando un ángulo de 179.6° entre los dos centroides de los anillos aromáticos

y el rutenio, con un ángulo de 2.27° entre los dos planos de los anillos coordinados (Tabla 9).

Tabla 9. Distancias de enlace en [Å] y ángulos [°] para el complejo [11](PF₆)₂.

	[11](PF ₆) ₂
Ru–Areno _(plano)	1.730
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) _{2(plano)}	1.722
Ru–Areno C9 _(más corto)	2.210(3)
Ru–Areno C9	2.210(3)
Ru–Areno C10	2.211(5)
Ru–Areno C7	2.220(5)
Ru–Areno C8	2.249(3)
Ru–Areno C8 _(más largo)	2.249(3)
Ru–Areno _(promedio)	2.224
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) ₂ C4 _(más corto)	2.190(5)
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) ₂ C1	2.213(5)
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) ₂ C3	2.236(3)
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) ₂ C3	2.236(3)
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) ₂ C2	2.255(3)
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) ₂ C2	2.255(3)
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) _{2(promedio)}	2.230
C–OH	1.430(5)
C–OH	1.430(5)
Ru–Areno _(centroide) -C _(más corto)	88.89
Ru–Areno _(centroide) -C _(más largo)	90.73
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) _{2(centroide)} -C _(más corto)	89.28
Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) _{2(centroide)} -C(CH ₂ OH)	90.79
Areno _(centroide) -Ru–C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) _{2(centroide)}	179.59
Areno _(plano) -C ₆ H ₄ (CH ₂ OH) _{2(centroide)}	2.27

En el arreglo molecular en la celda unitaria se observan los puentes de hidrógeno que se forman entre los alcoholes y átomos de flúor de los iones PF₆⁻. Hay un puente de hidrógeno trifurcado entre tres átomos de flúor de dos diferentes iones PF₆⁻ y una molécula de hidrógeno formando una red polimérica en las que los cationes [11]²⁺ se encuentran unidos a través de los iones PF₆⁻ (Figura 17). La longitud del puente de hidrógeno ($D = 2.897 \text{ \AA}$) así como el ángulo formado (113°) nos dicen que los puentes son debidos principalmente a interacciones electrostáticas y son de fuerza moderada (Tabla 10).

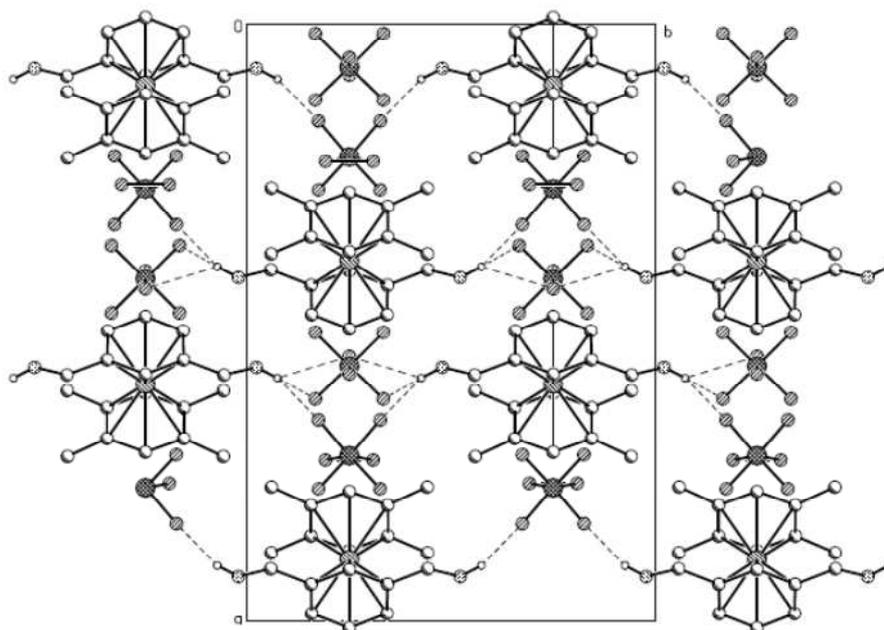


Figura 17. Vista general del arreglo molecular en la celda unitaria del complejo (12). Se observa que se generan puentes de hidrógeno entre los grupos –OH de una molécula de 1,3-hidroximetilbenceno y cuatro iones PF₆⁻ vecinos a través del flúor.

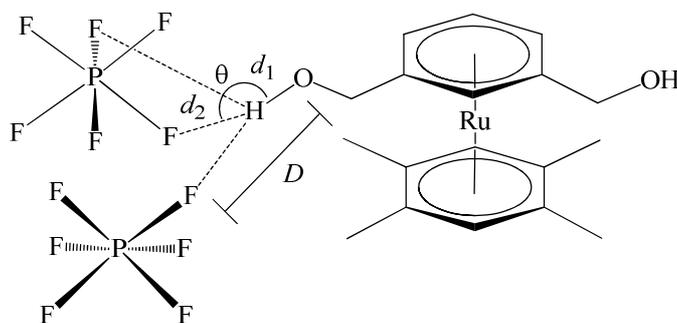


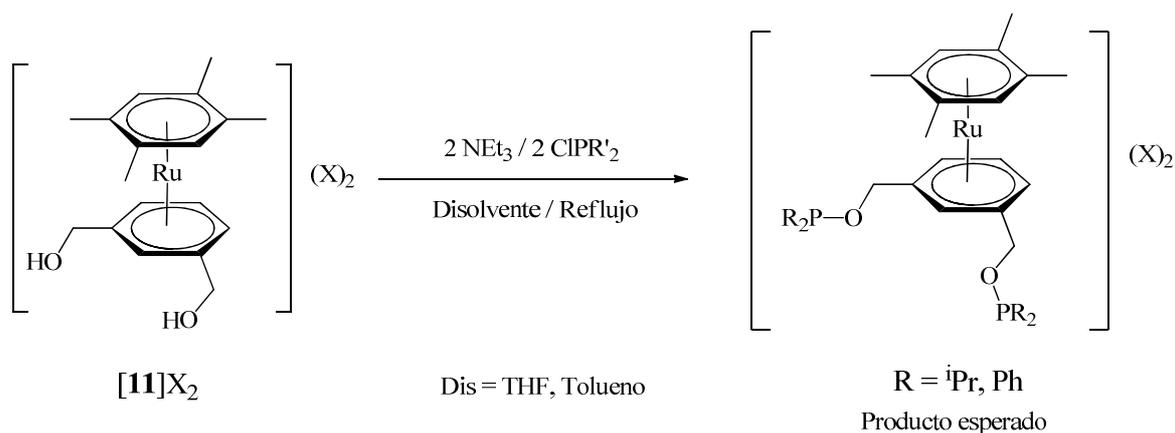
Figura 18. Descripción del puente de hidrógeno trifurcado entre dos iones PF₆⁻ y una molécula de [11]²⁺. Nomenclatura usada para la definición de los parámetros geométricos del puente de hidrógeno presentado.

Tabla 10. Parámetros geométricos del puente de hidrógeno.

	[11]PF ₆
d_1	0.84 (1)
d_2	2.46(5)
D	2.897(7)
θ	113(4)

5.9 Reactividad de los precursores [Ru(η^6 -dureno)(η^6 -1,3-hidroximetilbenceno)]X₂.

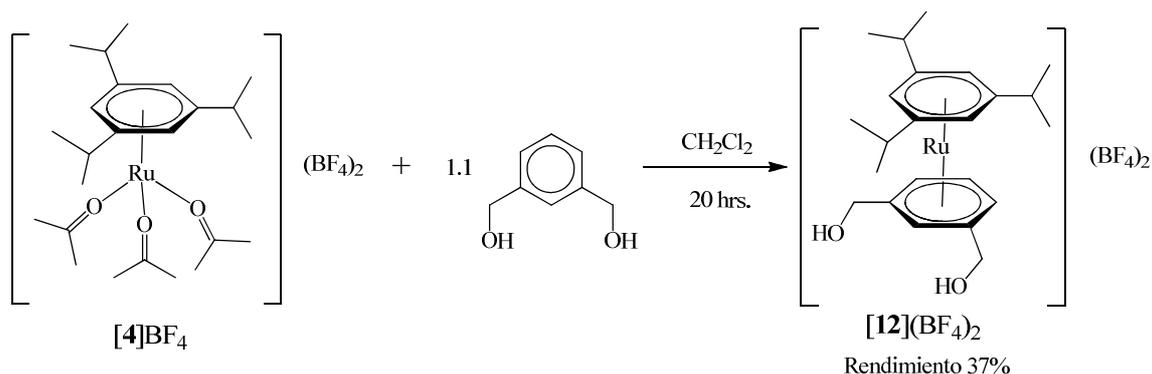
Partiendo de los compuestos [11](X)₂ y siguiendo con los objetivos del proyecto se intentó llevar a cabo la síntesis del ligante **POCOP**. Se llevaron a cabo las reacciones en condiciones análogas a las descritas para la síntesis de ligantes **POCOP** (Ecuación 8).



Ecuación 8. Reacciones planteadas para la síntesis de los ligantes fosfinito.

Como en los casos anteriores, el problema de la solubilidad de los compuestos fue la principal limitante ya que, para que se lleve a cabo la sustitución de la clorofosfina los reactivos deben encontrarse en disolución. Al final de la reacción se recuperó cuantitativamente el complejo de partida (> 90 %) y en RMN-³¹P{¹H} sólo se detectaron trazas del ligante **POCOP** esperado.

Una de las posibles soluciones para modificar la reactividad de los precursores anteriores es utilizar dímeros de rutenio que tengan cadenas alifáticas que aumenten su solubilidad. Partiendo de **[4]**BF₄ y el ligante 1,3-hidroximetilbenceno se preparó el complejo [Ru(η⁶-triisopropilbenceno)(η⁶-1,3-hidroximetilbenceno)](BF₄)₂ (**[12]**(BF₄)₂) (**Ecuación 9**).



Ecuación 9. Síntesis de [Ru(η⁶-triisopropilbenceno)(η⁶-1,3-hidroximetilbenceno)](BF₄)₂.

Durante la agitación se forma un precipitado. El precipitado corresponde a **[12]**(BF₄)₂ y en la disolución hay una mezcla de productos. Es probable que en disolución se encuentre aún más de **[12]**(BF₄)₂, lo que explicaría el bajo rendimiento de la reacción.

A la mezcla de reacción de la síntesis del complejo **[12]**(BF₄)₂ sin purificar, se le agregaron dos equivalentes de clorofosfina y dos equivalentes de NEt₃. Después de 20 horas de reacción el disolvente se evaporó y el residuo se caracterizó por RMN. En RMN-³¹P{¹H} se observaron señales que podrían ser debidas al ligante **POCOP** en 152.8 y 151.8 ppm. No ha sido posible separar y caracterizar los productos de la reacción.

Debido a las dificultades observadas para la síntesis del ligante fosfinito, derivadas de la modificación de la reactividad de los precursores una vez que se ha llevado a cabo la coordinación π del rutenio, se optó por continuar con los objetivos del proyecto modificando el complejo pinza por coordinación π del rutenio.

Una ruta sintética propuesta para la obtención de los derivados heterobimetálicos involucra la coordinación π del rutenio a la nube aromática de un CTP-**POCOP**.

5.10 Síntesis de los CTP-POCOP.

Se sintetizaron dos series de CTP-**POCOP** del grupo 10. Una primera serie de derivados simétricos basados en resorcinol y una segunda asimétricos basados en 1,3-naftoresorcinol.

Los CTP-**POCOP** con sustituyentes fenilos en los átomos de fósforo son los más comunes, debido a que dentro de las clorofosfinas usadas para la síntesis de los ligantes fosfinito las aromáticas son más resistentes a la oxidación que las alifáticas, lo que facilita su manejo. Sin embargo, partiendo de los CTP con sustituyentes fenilos en los fósforos se obtuvieron mezclas de productos más complejas. Esto se debe a que el rutenio puede llevar a cabo la coordinación π sobre los anillos aromáticos del esqueleto del CTP y también sobre los fenilos de los sustituyentes de los átomos de fósforo. Por lo tanto se decidió partir de CTP con sustituyentes isopropilo en el átomo de fósforo.

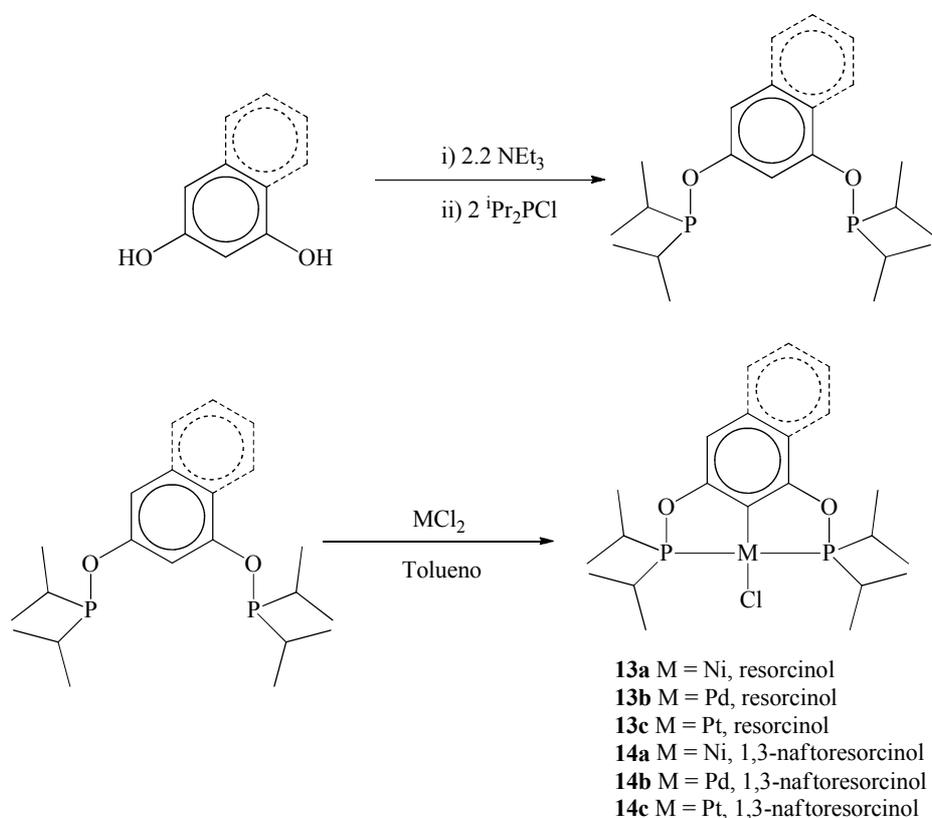
Los complejos CTP-**POCOP** derivados del resorcinol se sintetizaron siguiendo la metodología previamente informada^{13,14,15} con algunas modificaciones y los nuevos derivados del 1,3-naftoresorcinol se sintetizaron siguiendo la metodología desarrollada por el grupo de investigación del Dr. Morales-Morales.¹⁶ La síntesis del complejo pinza inicia con la desprotonación de los alcoholes aromáticos seguida por la adición de la clorofosfina para dar el ligante fosfinito. En un segundo paso se lleva a cabo la coordinación del ligante pinza al níquel, paladio o platino y la posterior metalación directa en reflujo de tolueno, para dar el complejo pinza tetracoordinado con geometría cuadrada plana (**Esquema 6**).

Cristales adecuados para difracción de rayos X fueron obtenidos por evaporación lenta de una mezcla CH_2Cl_2 / Et_2O para **14a** y **15b**. La estructura del complejo de níquel **14a** consiste de dos moléculas independientes en la unidad asimétrica (solo un catión se muestra en la **Figura 19**). Las estructuras son isoestructurales y cristalizan de un sistema monoclinico (**Tabla 12**).

En las estructuras moleculares de los complejos se observa que el centro metálico tiene una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada, dos de los sitios de coordinación

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

están ocupados por los átomos de fósforo en una conformación *trans*. Las distancias de enlace P–M entre los dos átomos de fósforos son ligeramente diferentes (una diferencia de 0.012 Å para **14a** y 0.011 Å para **14b**), un inherente efecto de la naturaleza no simétrica de la molécula (**Tabla 11**), en contraste con los análogos CTP derivados del resorcinol, en los cuales las distancias de enlace entre los átomos de fósforos y el metal son prácticamente iguales (una diferencia de 0.0021 Å para CTP niquelitado,¹³ 0.008 Å para el CTP paladado,¹⁴ y 0.0052 Å para el CTP platinado¹⁵). El enlace organometálico M–C y el ligante cloruro en posición *trans* completan la esfera de coordinación.



Esquema 6. Síntesis de los complejos pinza derivados del resorcinol **13a**, **13b**, **13c** y del 1,3-naftoresorcinol **14a**, **14b**, **14c**

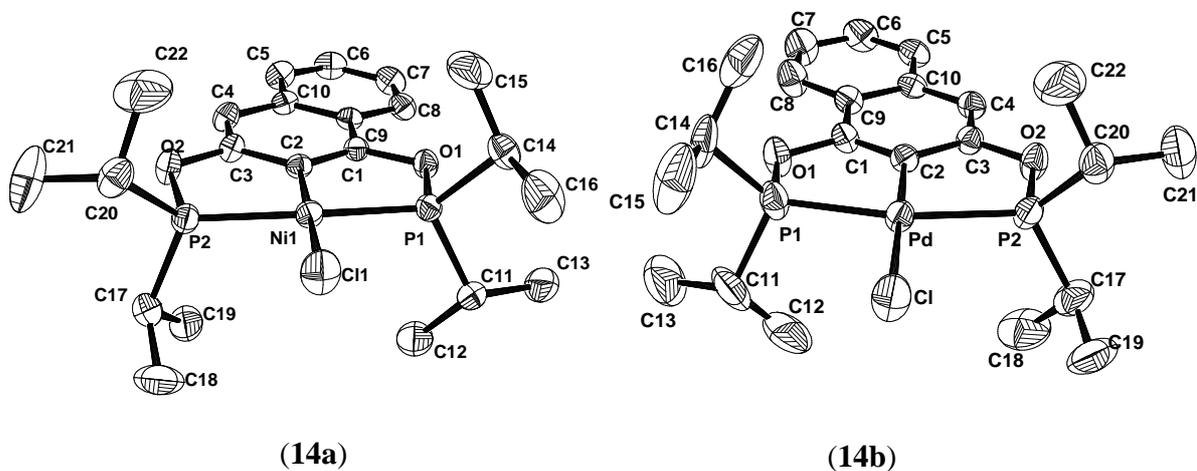


Figura 19. Vistas ORTEP de los complejo **14a** y **14b**. Los elipsoides térmicos están dibujados a un nivel del 50% de probabilidad.

Tabla 11. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para los compuestos **14a** y **14b**.

	14a		14b
M–C(2)	1.876(2)	1.881(2)	1.980(2)
M–P(1)	2.1459(6)	2.1481(6)	2.2580(9)
M–P(2)	2.1576(6)	2.1568(6)	2.2696(8)
M–Cl	2.1850(6)	2.1834(7)	2.3570(8)
P(1)–M–P(2)	162.93(3)	164.88(3)	160.78(3)
C(2)–M–Cl	176.39(6)	178.65(7)	179.15(8)

Tabla 12. Datos cristalográficos para los compuestos **14a** y **14b**.

	14a	14b
formula empírica	C ₂₂ H ₃₃ ClNiO ₂ P ₂	C ₂₂ H ₃₃ ClO ₂ P ₂ Pd
peso fórmula	485.58	533.27
temperatura (K)	298(2)	298(2)
longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	<i>a</i> = 23.573(2), α = 90 <i>b</i> = 8.5014(8), β = 106.8970(10) <i>c</i> = 25.957(2), γ = 90	<i>a</i> = 34.216(4), α = 90 <i>b</i> = 8.2920(9), β = 108.934(2) <i>c</i> = 19.034(2), γ = 90
volumen (Å ³)	4977.2(8)	5108.1(10)
Z	8	8
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.296	1.387
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.030	0.970
<i>F</i> (000)	2048	2192
tamaño del cristal (mm)	0.39 × 0.30 × 0.27	0.28 × 0.16 × 0.13
rango θ de colección de datos (°)	1.64 a 25.37	2.20 a 25.35
rango de índices	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-41 ≤ <i>h</i> ≤ 40 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
reflexiones colectadas	39672	20415
reflexiones independientes	9108 [R(int) = 0.0443]	4664 [R(int) = 0.0647]
corrección de absorción	analítico	analítico
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²
datos/restricciones/parámetros	9108/118/564	4664/177/312
calidad del ajuste en <i>F</i> ²	0.967	0.946
índices finales R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0344, <i>wR</i> 2 = 0.0861	<i>R</i> 1 = 0.0318, <i>wR</i> 2 = 0.0669
índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0.0433, <i>wR</i> 2 = 0.0894	<i>R</i> 1 = 0.0424, <i>wR</i> 2 = 0.0669
máximo-mínimo densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	0.450 y -0.254	0.661 y -0.276

En la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante $\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OP}^i\text{Pr}_2)_2$ se observa un doblete a 27.3 ppm ($J_{\text{PC}} = 27$ Hz) para los carbonos de los metinos y 4 dobletes a 16.9, 16.5, 16.1 y 17.5 ppm ($J_{\text{PC}} \approx 2.5$ Hz). Esas señales están de acuerdo con la geometría de la molécula donde todos los sustituyentes isopropilo no son equivalentes. Contrastantemente, el espectro del complejo **14a** muestra dos tripletes a 28.0 y 27.9 ppm ($J_{\text{PC}} = 9$ Hz) para los carbonos de los metinos y 4 señales, dos tripletes a 17.6 y 17.5 ppm ($J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz) y dos singuletes 16.8 and 16.8 ppm para los carbonos de los metilos. Estos cambios en la multiplicidad son característicos de los acoplamientos virtuales generalmente observados en el espectro de RMN de compuestos pinza **PCP**.¹³ Las señales para los átomos de carbono del anillo aromático que soportan coordinación η^1 , a excepción de C7 también presentan acoplamientos virtuales con un rango de constantes de acoplamiento desde 6.8 Hz (C2 y C8), 9.8 (C1 y C9) hasta 21 Hz (C10) para **14a** (las constantes virtuales son ligeramente menores para **14b** y **14c**) (**Figura 21**).

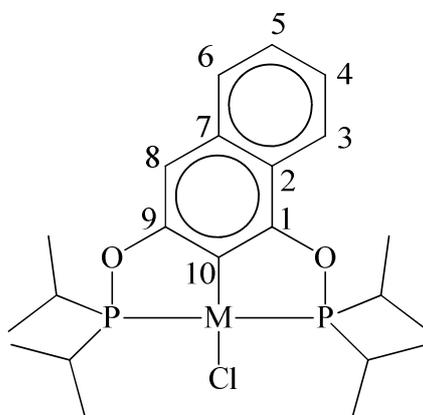


Figura 20. Numeración utilizada para la asignación en RMN.

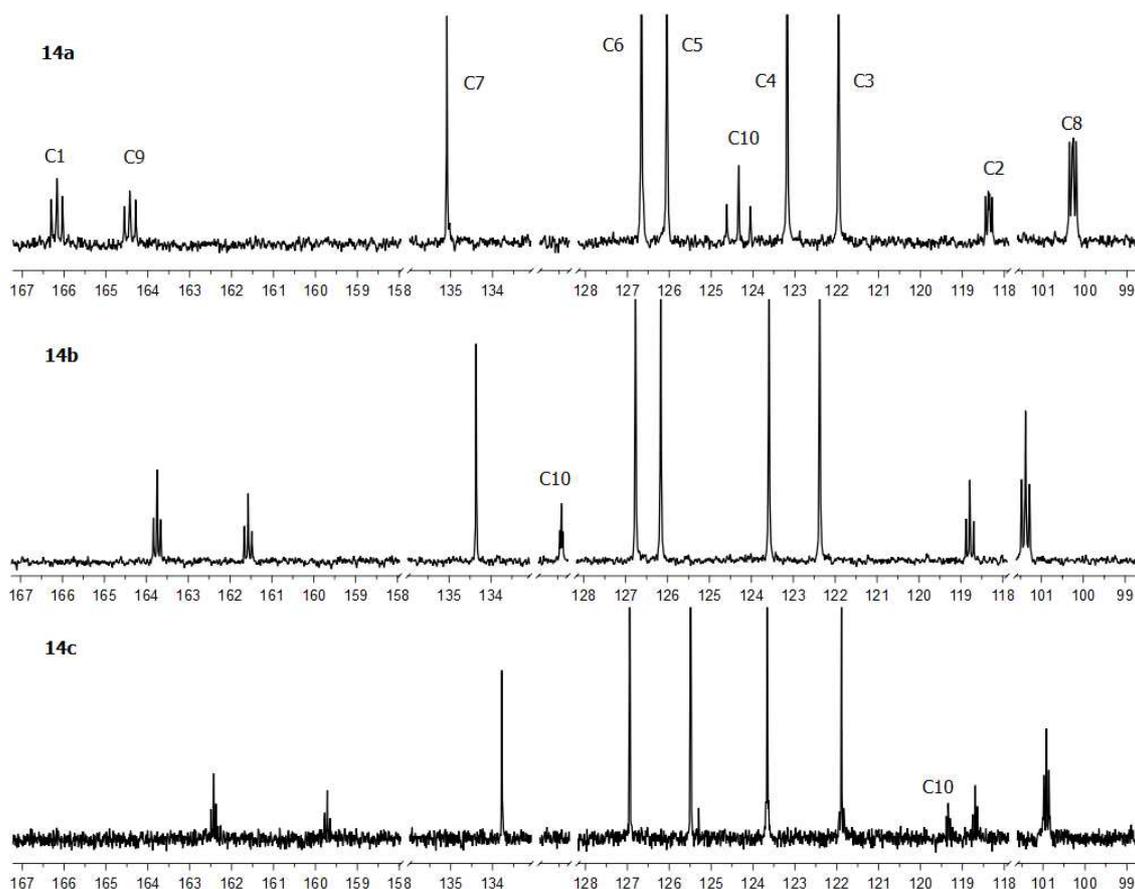
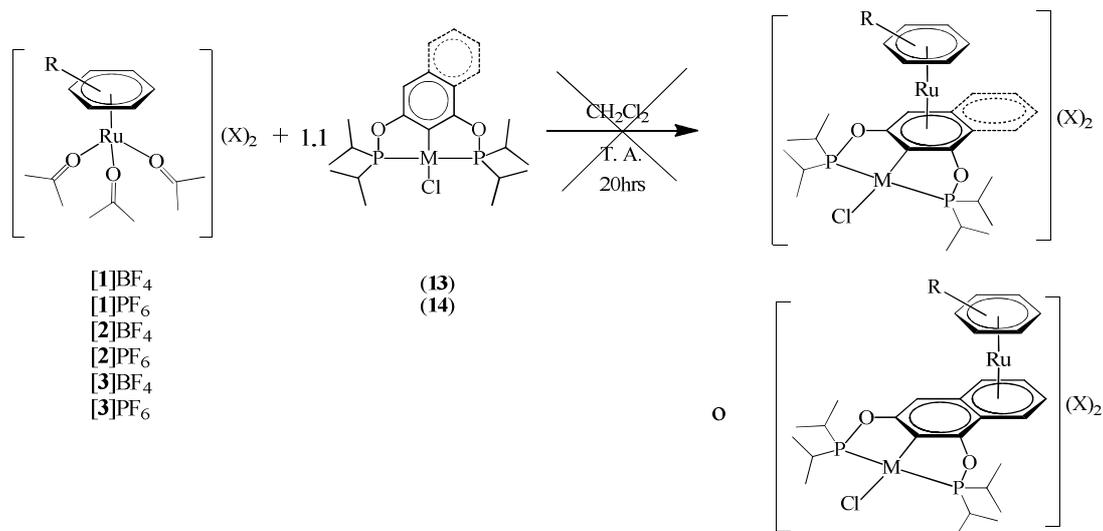


Figura 21. Ampliación de los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de los complejos **14a** – **c** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.11 Sustitución del fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ al anillo aromático del CTP.

Se llevaron a cabo las reacciones entre los precursores **[1]X**, **[2]X**, **[3]X** y los complejos pinza **13a** – **c** y **14a** – **c** en diclorometano a temperatura ambiente por 20 horas (**Ecuación 10**). Partiendo de **14a** – **c** se tienen dos posibles sitios donde se puede llevar a cabo la coordinación π del rutenio, por lo que se pueden generar dos isómeros.

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

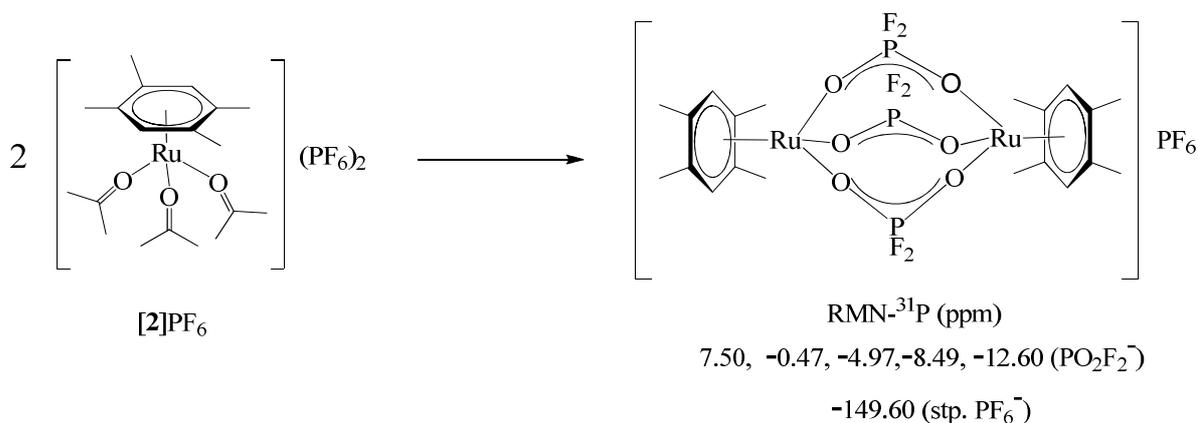


Ecuación 10. Ruta sintética planteada por coordinación del fragmento $[Ru(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ al anillo aromático del CTP.

Al final del tiempo de reacción y posterior purificación de la mezcla de reacción, en general se recuperó cuantitativamente el CTP de partida ($> 90\%$). Cuando la reacción se monitoreó por RMN- $^{31}P\{^1H\}$ en CD_2Cl_2 no se observaron cambios en la señal de los CTP de partida **13a – c** (para los complejos **13a – c** en RMN- $^{31}P\{^1H\}$ en CD_2Cl_2 se observa un singulete con un desplazamiento en promedio de 185 ppm). Partiendo de **14a – c** sólo se detectaron señales que por su desplazamiento químico y su multiplicidad pudieran ser debidas a trazas del derivado heterobimetálico esperado.

Se observó que partiendo de los precursores $[1]PF_6$, $[2]PF_6$, $[3]PF_6$ el contraión PF_6^- en las condiciones de reacción va evolucionando al ligante bidentado $PO_2F_2^-$ que genera especies diméricas muy estables, las cuales inclusive pudieron ser aisladas y caracterizadas (**Ecuación 11**). Este producto ya ha sido previamente informado y se propone que es producto de la condensación aldólica de las acetonas coordinadas al centro metálico.¹⁷

Se modificaron las condiciones de reacción, partiendo de **14a – c** en reflujo de dicloroetano a diferentes tiempos de reacción, recuperándose nuevamente cuantitativamente el CTP de partida.



Ecuación 11. Reacción de hidrólisis del ión PF_6^- .

Debido a las dificultades observadas en la síntesis de los derivados heterobimetálicos utilizando el precursor $[Ru(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})_3]X_2$ se decidió extender el proyecto a generación de complejos sándwich del tipo ciclopentadienilo-rutenio-areno por coordinación π de un fragmento arenófilo como es el $[CpRu]^+$. Los resultados de estos experimentos se presentarán en el siguiente capítulo.

5.12 Parte Experimental.

5.12.1 Materiales y métodos.

Todos los experimentos se realizaron empleando las técnicas de Schlenk usando nitrógeno o argón. Los siguientes disolventes fueron destilados y secados con su respectivo agente secante: acetona ($CaSO_4$), diclorometano (P_2O_5), metanol (Mg), tolueno (Na), tetrahidrofurano (Na). Disolventes grado HPLC como éter etílico anhidro y acetonitrilo se usaron como se recibieron. El α -terpineno, durenol, hexametilbenceno, 1,3,5-triisopropilbenceno, resorcinol, 1,3-naftoresorcinol, 1,3-hidroximetilbenceno, clorodiisopropilfosfina, clorodifenilfosfina, tetrafluoroborato de plata y hexafluorofostato de plata fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co. La clorodifenilfosfina se destiló al vacío antes de usarse. El tricloruro de rutenio trihidratado fue comprado en Strem Chemicals.

Los espectros de RMN fueron obtenidos con un espectrómetro JEOL GX300 (RMN-¹H 300 MHz, RMN-¹³C{¹H} 75.56 MHz, RMN-³¹P{¹H} 121.65 MHz), empleando como disolventes CDCl₃, CD₃CN y DMSO-*d*₆. La referencia para los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C{¹H} fue el mismo disolvente deuterado y para RMN-³¹P{¹H} ácido fosfórico al 85%. Los espectros de masas fueron obtenidos usando un espectrómetro JEOL JMS-SX102A, con alcohol *m*-nitrobenzilico como matriz (Modo de ionización: FAB+). Los espectros de IR fueron realizados en un equipo Bruker-Tensor 27 FT-IR usando KBr en la técnica de reflectancia difusa y en un equipo Bruker-Alpha ATR. Los análisis elementales se hicieron en un instrumento analizador Exeter Analytical CE-440. Los datos de difracción de rayos X fueron colectados a 298 K en un difractómetro Bruker SMART APEX CCD equipado con un tubo sellado de Molibdeno (0.71073 Å). Los cuadros fueron integrados usando el software Bruker SAINT,¹⁸ con un algoritmo de integración de estrecho marco. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson y refinadas utilizando el método de cuadrados mínimos a *F*² utilizando SHELXS-97.¹⁹

El precursor organometálico [Ru(η⁶-*p*-cimeno)Cl₂]₂ (**1**) fue preparado según lo descrito en la literatura.¹ La misma metodología descrita para la síntesis de [Ru(η⁶-hexametilbenceno)Cl₂]₂ (**3**) por intercambio térmico² fue utilizada para la preparación de [Ru(η⁶-dureno)Cl₂]₂ (**4**) y [Ru(η⁶-1,3,5-triisopropilbenceno)Cl₂]₂ (**5**) modificando el tiempo del reflujo a cuatro horas. Se obtuvieron como unos sólidos marrón-rojizos con una solubilidad similar al complejo de *p*-cimeno. (**4**) RMN ¹H [CD₃Cl, δ ppm] 4.98 (s 2H, H_{aromático}), 2.05 (s 12H, CH₃). (**5**) RMN ¹H [CD₃Cl, δ ppm] 5.12 (s 3H, H_{aromático}), 3.04 (stp 3H *J* = 6 Hz, CH(CH₃)₂), 1.25 (d 18H *J* = 6 Hz, CH(CH₃)₂).

El complejo [Ru(η⁶-*p*-cimeno)(acetona)₃]X₂ (**[1]**BF₄ y **[1]**PF₆) se preparó según la metodología descrita en la literatura.³ Los derivados [Ru(η⁶-dureno)(acetona)₃]X₂ (**[2]**BF₄ y **[2]**PF₆), [Ru(η⁶-hexametilbenceno)(acetona)₃]X₂ (**[3]**BF₄ y **[3]**PF₆) y [Ru(η⁶-dureno)(1,3,5-triisopropilbenceno)₃]X₂ (**[4]**BF₄ y **[4]**PF₆) se prepararon utilizando la misma metodología.

En un experimento típico para obtener **[1]**BF₄ y **[1]**PF₆ se suspendieron 100 mg (0.163 mmol) de **1** en 20 mL de acetona y se le agregaron 0.652 mmol de AgX

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

(X = BF₄⁻ 127 mg, X = PF₆⁻ 165 mg). Después de 15 minutos se filtró el AgCl y la disolución se evaporó a sequedad.

En un experimento típico para obtener [2]BF₄ y [2]PF₆ se suspendieron 100 mg (0.163 mmol) de **2** en 20 mL de acetona y se le agregaron 0.652 mmol de AgX (X = BF₄⁻ 127 mg, X = PF₆⁻ 165 mg). Después de 15 minutos se filtró el AgCl y la disolución se evaporó a sequedad.

En un experimento típico para obtener [3]BF₄ y [3]PF₆ se suspendieron 100 mg (0.155 mmol) de **3** en 20 mL de acetona y se le agregaron 0.62 mmol de AgX (X = BF₄⁻ 121mg, X = PF₆⁻ 157 mg). Después de 15 minutos se filtró el AgCl y la disolución se evaporó a sequedad.

En un experimento típico para obtener [4]BF₄ y [4]PF₆ se suspendieron 100 mg (0.132 mmol) de **3** en 20 mL de acetona y se le agregaron 0.53 mmol de AgX (X = BF₄⁻ 103mg, X = PF₆⁻ 134 mg). Después de 15 minutos se filtró el AgCl y la disolución se evaporó a sequedad.

Todos los productos se obtuvieron como unos sólidos aceitosos de color naranja. Estos precursores no se utilizaron inmediatamente después de sintetizados.

5.12.2 Síntesis de [Ru(η⁶-dureno)(η⁶-1,3-semiquinona)]X ([5]BF₄ y [5]PF₆).

A [2]X se le agregaron 20 mL de CH₂Cl₂ y bajo agitación vigorosa 39 mg (0.359 mmol) de resorcinol. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 20 horas. Durante la agitación se forma un precipitado blanco. Al terminar el tiempo de reacción la suspensión se filtró y el sólido se recristalizó por difusión de una mezcla MeOH / éter. Los cristales de los productos son incoloros y son estables bajo condiciones atmosféricas.

Numeración usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 1**.

[5]⁺ RMN-¹H (DMSO-*d*₆): δ 6.43 (s 2H, H_{dureno}), 5.99 (t 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H4), 5.35 (d 2H ³J_{HH} = 6 Hz, H3), 5.06 (s 1H, H1), 2.14 (s 12H, H_{dureno}). RMN-³¹P{¹H} (DMSO-*d*₆): δ 149.7 (s ancho, C2), 103.7 (s, C_{dureno}), 92.6 (s, C_{dureno}), 92.2 (s, C4), 75.6 (s, C3), 70.7

(s, C1), 16.9 (s, CH₃), 16.6 (s, CH₃). EM (FAB⁺): *m/z* 690 [M₂+H]⁺ (6%), 345 [M+H]⁺ (85%).

[5]BF₄: 122.3 mg (Rendimiento 87%). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3080 (ancha, O–H), 1793 (ancha, C=O), 1077 (intensa, B–F). Análisis Elemental. Esperado: C 44.57%, H 4.44%. Encontrado: C 44.29%, H 4.38%.

[5]PF₆: 159.5 mg (Rendimiento 99%). RMN-³¹P{¹H} (DMSO-*d*₆): δ -143.6 (stp ¹J_{PF} = 711 Hz, PF₆). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3080 (ancha, O–H), 1793 (ancha, C=O), 826 (intensa, P–F). Análisis Elemental. Esperado: C 39.27%, H 3.91 %. Encontrado: C 39.20%, H 3.82%.

5.12.3 Síntesis de [Ru(η^6 -hexametilbenceno)(η^6 -1,3-semiquinona)]X ([6]BF₄ y [6]PF₆).

A [3]X se le agregaron 20 mL de CH₂Cl₂ y 38 mg (0.341 mmol) de resorcinol. Durante la agitación se forma un precipitado blanco. Al terminar el tiempo de reacción la suspensión se filtró y el sólido se lavó con éter. Los productos se obtienen como un sólido blanco y son estables bajo condiciones atmosféricas.

Numeración usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 1**.

[6]⁺ RMN-¹H (DMSO-*d*₆): δ 6.08 (t 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{meta}), 5.53 (d 2H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{meta}), 5.21 (s 1H, H_{orto}), 2.26 (s 15H, H_{hexametilbenceno}), 2.03 (s 3H, H_{hexametilbenceno}). RMN-¹³C{¹H} (DMSO-*d*₆): δ 144.5 (s, C2), 106.7 (s, C_{hexametilbenceno}), 93.9 (s, C4), 77.2 (s, C3), 72.7 (s, C1), 16.43 (s, CH₃), 15.59 (s, CH₃). EM (FAB⁺): *m/z* 373 [M+H]⁺ (88%).

[6]BF₄: 134.4 mg (Rendimiento 94%). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3093, (ancha, O–H), 1829 (C=O), 1077 (intensa, B–F).

[6]PF₆: 161 mg (Rendimiento 99%). RMN-³¹P{¹H} (DMSO-*d*₆): δ -143.6 (stp ¹J_{PF} = 711 Hz, PF₆). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3093, (ancha, O–H), 1829 (C=O), 832 (intensa, P–F).

5.12.4 Síntesis de los complejos [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(η^5 -3-(OBF₃)-naftalen-1-ona)] (7) y [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(η^3 -3-naftalen-1,3-diona)] (8).

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

A [1]X se le agregaron 20 mL de CH₂Cl₂ y bajo agitación vigorosa 57 mg (0.359 mmol) de 1,3-naftoresorcinol, se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 20 horas. Después del tiempo de reacción, la disolución se concentró a ~ 5 mL y se purificó a través de una columna de alúmina. Se obtuvo una primera fracción amarilla que eluyó con una mezcla CH₂Cl₂ (80%) / CH₃CN (20%) (**7**), y una segunda fracción amarilla oscura que eluyó con CH₃CN (**8**). Las fracciones se colectaron y se evaporaron a sequedad. (**7**) cristalizó por difusión en una mezcla CH₂Cl₂ / éter, obteniéndose unos cristales naranjas. **8** es un aceite de color naranja. Ambos productos son sensibles al aire.

Numeración usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 3**.

(**7**). 28 mg. (Rendimiento 18%). RMN-¹H (CD₃CN): δ 7.95 (m 1H, H3), 7.60 (m 3H, H4, H5, H6), 6.59 (s 1H, H10), 5.75 (1H dd 1H ³J_{HH} = 6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H_{p-cimeno}), 5.57 (d 1H ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H8), 5.53 (d 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{p-cimeno}), 5.50 (d 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{p-cimeno}), 5.34 (dd 1H ³J_{HH} = 6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H_{p-cimeno}) 2.43 (stp 1H ³J_{HH} = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 2.00 (s 3H, H CH₃), 1.21 y 1.18 (d 6H ³J_{HH} = 2 Hz, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CD₃CN): δ 161.3 (s, C1), 142.6 (cuarteto, J_{CF} = 3 Hz C9), 135.2 (s, C3), 130.5 (s, C4), 128.8 (s, C6), 127.9 (s, C5), 113.4 (s, C2), 103.9 (s, C7), 101.8 (s, C8), 94.7 (s, C10), 89.9 (s, C_{p-cimeno}), 89.2 (s, C_{p-cimeno}), 87.4 (s, C_{p-cimeno}), 86.5 (s, C_{p-cimeno}), 69.5 y 69.3 (s, C_{p-cimeno}), 31.8 (s, CH(CH₃)₂), 22.9 (s, CH(CH₃)₂), 22.2 (s, CH(CH₃)₂), 17.7 (s, CH₃). (FTIR, cm⁻¹): ν 1612 (fuerte, C=O). EM (FAB⁺): m/z 460 [M+H]⁺ (48%), 394 [(M+H) – (BF₃)]⁺ (100%), 235 [(M+H) – (1,3-naftoresorcinol)]⁺ (6%). Anal. Elem: Esperado: C 52.08%, H 4.37%. Encontrado: C 51.11%, H 4.27%.

(**8**). 68 mg. (Rendimiento 45%). RMN-¹H (CD₃CN): δ 7.91 (d 1H ³J_{HH} = 8.6, H3), 7.39 (m 3H, H4, H5, H6), 5.59 (s 1H, H8), 5.53 (1H d 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{p-cimeno}), 5.40 (d 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{p-cimeno}), 5.31 (d 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{p-cimeno}), 5.05 (d 1H ³J_{HH} = 6 Hz, H_{p-cimeno}), 4.80 (d 1H ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H10) 2.37 (stp 1H ³J_{HH} = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.77 (s 3H, CH₃), 1.16 y 1.13 (d 6H ³J_{HH} = 3 Hz, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CD₃CN): δ 161.7 (s, C1), 161.5 (s, C1), 132.3 (s, C3), 128.4 (s, C4), 127.7 (s, C6), 126.9 (s, C5), 108.5 (s, C2), 103.6 (s, C7), 97.5 (s, C8), 91.3 (s, C10), 87.2 (s, C_{p-cimeno}), 86.1 (s, C_{p-cimeno}), 84.2 (s, C_{p-cimeno}), 83.3 (s, C_{p-cimeno}), 68.2 y 67.2 (s, C_{p-cimeno}), 31.2 (s, CH(CH₃)₂), 22.1 (s, CH(CH₃)₂), 21.4 (s, CH(CH₃)₂), 16.2 (s, CH₃). (FTIR, cm⁻¹): ν 1662, 1537 (fuerte, C=O). EM (FAB⁺):

m/z 395 $[M+H]^+$ (100%), 235 $[(M+H) - (1,3\text{-naftoresorcinol})]^+$ (4%). Anal. Elem: C 61.05%, H 5.12%. Encontrado: C 59.62%, H 5.06%.

5.12.5 Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-dureno})(\eta^5\text{-3-hidroxinaftalen-1-ona})]\text{X}$ ($[\mathbf{9}]\text{BF}_4$ y $[\mathbf{9}]\text{PF}_6$).

A $[\mathbf{2}]\text{X}$ se le agregaron 20 mL de CH_2Cl_2 y bajo agitación vigorosa 57 mg (0.359 mmol) de 1,3-naftoresorcinol. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 20 horas. Durante la agitación se forma un precipitado blanco. Al terminar el tiempo de reacción la suspensión se filtró y el sólido se recristalizó por difusión de una mezcla MeOH / éter. Los cristales de los productos son incoloros y son estables bajo condiciones atmosféricas.

Numeración usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 6**.

$[\mathbf{9}]^+$ RMN- ^1H (DMSO- d_6): δ 7.71 (m 4H, H3, H4, H5 y H6), 6.49 (s 1H, H10), 6.00 (s 2H, H_{dureno}), 5.29 (s 1H, H8), 1.83 (s 6H, CH_3), 1.70 (s 6H, CH_3). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6): δ 157.4 (s, C1), 139.3 (s, C9), 134.7 (s, C3), 130.6 (s, C4), 128.2 (s, C6), 125.9 (s, C5), 102.2 (s, C7), 100.6 (s, C_{dureno}), 99.9 (s, C_{dureno}), 93.0 (s, C2), 91.3 (s, C_{dureno}), 68.5 (s, C8), 67.1 (s, C10), 15.7 (s, CH_3), 15.5 (s, CH_3). EM (FAB $^+$): m/z 790 $[\text{M}_2+\text{H}]^+$ (4%), 395 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (50%).

$[\mathbf{9}]\text{BF}_4$: 128 mg. (Rendimiento 82%). IR (FTIR, cm^{-1}): ν 3065 (ancha, O–H), 1627 (fina, C=O), 1080 (intensa, B–F). Análisis Elemental. Esperado: C 49.91%, H 4.40 %. Encontrado: C 49.68%, H 4.28%.

$[\mathbf{9}]\text{PF}_6$: 156 mg. (Rendimiento 89%). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6): δ -143.6 (stp $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz, PF_6). IR (FTIR, cm^{-1}): ν 3065 (fina, O–H), 1615 (intensa, C=O), 835 (P–F). Análisis Elemental. Esperado: C 44.53%, H 3.92 %. Encontrado: C 44.45%, H 3.78%.

5.12.6 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-hexametilbenceno})(\eta^5\text{-3-hidroxinaftalen-1-ona})]\text{X}$ ($[\mathbf{10}]\text{BF}_4$ y $[\mathbf{10}]\text{PF}_6$).

A $[\mathbf{3}]\text{X}$ se le agregaron 20 mL de CH_2Cl_2 y 50 mg (0.31 mmol) de 1,3-naftoresorcinol. Durante la agitación se forma un precipitado blanco. Al terminar el tiempo de reacción la

suspensión se filtró y el sólido se lavó con éter. Los productos se obtienen como un sólido blanco y son estables bajo condiciones atmosféricas.

Numeración usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 6**.

[**10**]⁺ RMN-¹H (DMSO-*d*₆): δ 7.75 y 7.65 (m 4H, H3, H4, H5 y H6), 6.24 (s 1H, H10), 5.03 (s 1H, H8), 1.82 (s 18H, CH₃).

[**10**]BF₄: 123 mg. (Rendimiento 78%). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3075 (ancha, O–H), 1627 (fina, C=O), 1080 (intensa, B–F). EM (FAB⁺): *m/z* 423 [M+H]⁺ (36%).

[**10**]PF₆: 155 mg. (Rendimiento 88%). RMN-³¹P{¹H} (DMSO-*d*₆): δ -143.6 (stp ¹J_{PF} = 711 Hz, PF₆). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3075 (ancha, O–H), 1627 (fina, C=O), 840 (P–F). EM (FAB⁺): *m/z* 845 [M₂+H]⁺ (3%), 423 [M+H]⁺ (40%).

5.12.7 Síntesis del complejo [Ru(η⁶-dureno)(η⁶-1,3-hidroximetilbenceno)]X₂ ([11**]BF₄ y [**11**]PF₆).**

A [**2**]X se le agregaron 20 mL de CH₂Cl₂ y bajo agitación vigorosa 0.050 g (0.359 mmol) de 1,3-hidroximetilbenceno. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 20 horas. Durante la agitación se forma un precipitado blanco. Al terminar el tiempo de reacción la suspensión se filtró y el sólido se recrystalizó por difusión de una mezcla MeOH / éter. Los cristales de los productos son incoloros y son estables bajo condiciones atmosféricas.

Nomenclatura usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 14**.

[**11**]⁺ RMN-¹H (DMSO-*d*₆): δ 6.97 (s 2H, H_{dureno}), 6.87 (s 1H, H4), 6.81 (s 3H, H1 y H3), 6.27 (t 2H ³J_{HH} = 6 Hz, -CH₂OH), 4.58 (d 4H ³J_{HH} = 6 Hz, -CH₂OH), 2.35 (s 12H, -CH₃). RMN-¹³C{¹H} (DMSO-*d*₆): δ 114.9 (s, C2), 110.5 (s, C_{dureno}), 96.5 (s, C_{dureno}), 94.5 (s, C1), 91.2 (s, C3), 88.5 (s, C4), 59.1 (s, -CH₂OH), 17.6 (s, -CH₃).

[**11**]BF₄: 149 mg. (Rendimiento 84%). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3578 (fina, O–H), 1080 (B–F). EM (FAB⁺): *m/z* 460 [(M+H) + (BF₄)]⁺ (4%), 374 [M+H]⁺ (38%).

[11]PF₆: 121 mg. (Rendimiento 56%). RMN-³¹P{¹H} (DMSO-*d*₆): δ -143.6 (stp ¹J_{PF} = 711 Hz, PF₆). IR (FTIR, cm⁻¹): ν 3578 (fina, O-H), 826 (intensa, P-F). EM (FAB⁺): *m/z* 374 [M+H]⁺ (24%). Análisis Elemental. Esperado: C 32.59%, H 3.65 %. Encontrado: C 32.89%, H 3.59%.

5.12.8 Síntesis de los complejos pinza POCOP (13a – c y 14a – c).

El ligante y los complejos POCOP derivados del resorcinol (13a,¹³ 13b,¹⁴ 13c¹⁵) y del 1,3-naftoresorcinol (14a, 14b, 14c)¹⁶ se sintetizaron siguiendo la metodología previamente informada con algunas modificaciones aquí descritas.

Para la síntesis del ligante C₆H₄-1,3-(OP^{*i*}Pr₂)₂ se utilizó la base 4-dimetilaminopiridina. A la mezcla de sólidos 4-dimetilaminopiridina (305 mg / 2.5 mmol) y resorcinol (137 mg / 1.25 mmol) se le agregaron 30 mL de THF y la mezcla de reacción se agitó por 15 minutos.

Para la síntesis del ligante C₁₀H₆-2,10-(OP^{*i*}Pr₂)₂ se utilizó la trietilamina (0.35 mL / 2.5 mmol) la cual se agregó a una solución de naftoresorcinol (200 mg / 1.25 mmol) en 30 mL de THF y la mezcla de reacción se agitó por 15 minutos a temperatura ambiente.

La mezcla previamente descrita fué agregada gota a gota a una solución de ^{*i*}Pr₂PCl (0.4 mL / 2.5 mmol) en 10 mL de THF en un baño de hielo y agitada por 20 horas. El THF se evaporó a baja presión y al residuo se le agregaron 30 mL de tolueno bajo agitación intensa, resultando en una suspensión blanca. La solución fue filtrada a través de una columna corta de celita. La evaporación del tolueno a presión reducida resultó en un aceite amarillo claro

La caracterización de (C₆H₄-1,3-(OP^{*i*}Pr₂)₂) coincide con lo informado previamente. Con las modificaciones descritas se obtuvo un rendimiento del 92 %, (393 mg).

Numeración usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 20**.

C₁₀H₆-2,10-(OP^{*i*}Pr₂)₂: 471 mg (Rendimiento 96 %). RMN-¹H (CDCl₃): δ 8.03 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 8 Hz 1H, H6), 7.29 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.19 (td ³J_{HH} = 9 Hz 1H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 7.12 (m 1H, H10), 7.04 (m 1H, H8), 1.89

Complejos tipo sándwich derivados del resorcinol y 1,3-naftoresorcinol

(m 4H, CH(CH₃)₂), 1.07 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 156.4 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C1), 154.9 (d ²J_{CP} = 8.3 Hz C9), 134.0 (s, C7), 125.7 (s, C6), 125.6 (s, C5), 122.1 (s, C4), 120.9 (s, C3), 105.2 (d ²J_{CP} = 14.3 Hz, C10), 104.8 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C2), 104.5 (d ³J_{CP} = 7.5 Hz, C8), 27.3 (d ¹J_{CP} = 18 Hz, CH(CH₃)₂), 16.9, 16.5, 16.1 y 17.5 (d ²J_{CP} = 2.2 Hz, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 148.4 (s, P_a), 146.5 (s, P_b).

El ligante recién preparado (1.25 mmol) se disolvió en 30 mL de tolueno y se le agregaron 1.25 mmol de MCl₂ (Ni, Pd or Pt). La suspensión fue calentada a reflujo por 20 horas. La solución fue filtrada a través de una columna corta de silica gel (70-230). El complejo es retenido en la columna y se recupera eluyendo con una mezcla CH₂Cl₂ (70 %) / Hexano (30 %). La fracción se deja evaporar lentamente recuperándose cristales de los CTP.

La caracterización de **13a – c** coincide con lo informado previamente. Con las modificaciones descritas se obtuvieron los siguientes rendimientos Partiendo de 162 mg de NiCl₂ se obtuvieron 447 mg de **13a** (Rendimiento 82 %). Partiendo de 222 de PdCl₂ se obtuvieron 532 mg de **13b** (Rendimiento 88 %). Partiendo de 332 mg de PtCl₂ se obtuvieron 565 mg de **13c** (Rendimiento 79 %).

14a. Partiendo de 162 mg de NiCl₂ se obtuvieron 467 mg (Rendimiento 77%, cristales naranjas). RMN-¹H (CDCl₃): δ 7.80 (d ³J_{HH} = 9 Hz 1H, H3), 7.53 (d ³J_{HH} = 9 Hz 1H, H6), 7.27 (t ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H5), 7.17 (t ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H4), 6.74 (s 1H, H8), 2.42 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.36 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 166.2 (t ^vJ_{CP} = 9.8 Hz C1), 164.4 (t ^vJ_{CP} = 9.8 Hz C9), 135.1 (s, C7), 126.7 (s, C6), 126.1 (s, C5), 124.3 (t ^vJ_{CP} = 21 Hz, C10), 123.2 (s, C4), 122.0 (s, C3), 118.4 y 118.3 (d ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C2), 100.3 y 100.3 (d ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C8), 28.0 y 27.9 (t ^vJ_{CP} = 9 Hz, CH(CH₃)₂), 17.6 y 17.5 (t ^vJ_{CP} = 3.7 Hz, CH(CH₃)₂), 16.8 (s, CH(CH₃)₂), 16.8 (s, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 186.0 (d ²J_{PaPb} = 331 Hz), 185.5 (d ²J_{PaPb} = 331 Hz). EM (FAB⁺): m/z 486 [(M+H)]⁺ (100%), 449 [(M+H)-Cl]⁺ (96%). Anal. Element. para C₂₂H₃₃ClNiO₂P₂. Calculado: C, 54.42; H, 6.85. Encontrado: C, 54.53; H, 6.80.

14b. Partiendo de 222 mg de PdCl₂ se obtuvieron 480 mg (Rendimiento 72%, cristales incoloros). RMN-¹H (CDCl₃): δ 7.86 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H3), 7.57 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H6), 7.31 (ddd ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.21 (ddd ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 6.89 (s 1H, H8), 2.47 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.31 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 163.7 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz C1), 161.6 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz C9), 134.4 (s, C7), 128.4 (t ²J_{CP} = 3 Hz, C10), 126.8 (s, C6), 126.2 (s, C5), 123.6 (s, C4), 122.4 (s, C3), 118.8 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C2), 101.4 (t ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C8), 29.0 y 28.9 (t ^vJ_{CP} = 11 Hz, CH(CH₃)₂), 17.4 y 17.3 (t ^vJ_{CP} = 3.8 Hz, CH(CH₃)₂), 16.8 (s, CH(CH₃)₂), 17.2 (s, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 187.9 (s, br). EM (FAB⁺): m/z 534 [(M+H)]⁺ (100%), 497 [(M+H)-Cl]⁺ (95%). Anal. Elemen. para C₂₂H₃₃ClO₂P₂Pd. Calculado C, 49.55; H, 6.24. Encontrado: C, 49.41; H, 6.15.

14c. Partiendo de 332 mg de PtCl₂ se obtuvieron 630 mg (Rendimiento 81%, cristales amarillo pálido). RMN-¹H (CDCl₃): δ 7.87 (d ³J_{HH} = 9 Hz 1H, H3), 7.55 (d ³J_{HH} = 9 Hz 1H, H6), 7.27 (ddd ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H5), 7.18 (ddd ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H4), 6.90 (s, Pt satélites ⁴J_{HPt} = 18 Hz 1H, H8), 2.60 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.26 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} 400 MHz (CDCl₃): δ 162.4 (t ^vJ_{CP} = 4.5 Hz C1), 159.7 (t ^vJ_{CP} = 4.5 Hz C9), 133.8 (s, C7), 126.9 (s, C6), 125.5 (s, C5), 123.7 (s, C4), 121.9 (s, Pt satélites J_{CPt} = 10 Hz C3), 119.3 (t ^vJ_{CP} = 3.8 Hz, C10), 118.7 (t ^vJ_{CP} = 3.8 Hz, C2), 100.9 (t ^vJ_{CP} = 4.5 Hz, C8), 29.6 y 29.4 (t ^vJ_{CP} = 12 Hz, CH(CH₃)₂), 16.9 y 16.8 (t ^vJ_{CP} = 2.3 Hz, CH(CH₃)₂), 16.7 (s, CH(CH₃)₂), 16.6 (s, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 175.0 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 3055 Hz). EM (FAB⁺): m/z 622 [(M+H)]⁺ (92%), 587 [(M+H) - Cl]⁺ (46%). Anal. Element. para C₂₂H₃₃ClO₂P₂Pt. Calculado C, 42.48; H, 5.35. Encontrado: C, 41.73; H, 5.51.

5.13 Referencias.

1. Bennett, M. A; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
2. Bennett, M. A.; Huang, T. N; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorganic Synth.* **1982**, 21, 74.

3. Bennett, M. A.; Matheson, Robertson, G. L.; Steffen, W. L.; Turney, T. W. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 32.
4. Oh, M.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 1290.
5. Seo, H.; Lee, S. G.; Shin, D. M.; Hong, B. K.; Hwang, S.; Chung, D. S.; Keun, Y. C. *Organometallics* **2002**, *21*, 3417.
6. Reingold, J. A.; Uk, S. S.; Bok, S. K.; Dullaghan, C. A.; Oh, M.; Frake, P. C.; Carpenter, G. B.; Swegart, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 2385.
7. Sun, S.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 257.
8. MacIntosh, A. D.; Yang, H.; Pike, R. D.; Sweigart, D. A. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *719*, 14.
9. a) Oh, M.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 1. b) Reingold, J. A.; Uk, S. S.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, *16*, 1.
10. Braga, D.; Grepioni, F.; Elschenbroich, C.; Paganelli, F.; Scheimann, O. *Organometallics* **2001**, *20*, 1875.
11. Sakurai, T. *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 403.
12. Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
13. Pandaris, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321.
14. Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 958.
15. Wang, Z.; Sugiarti, S.; Morales, C. M.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1923.
16. Estudiante-Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 58.
17. Bennet, M. A.; Matheson, T. W.; Robertson, G. B.; Steffen, W. L.; Turney, T. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 32.
18. AXS, SAINT, Software Reference Manual; Bruker: Madison, WI, 1998
19. Sheldrick G. M. SHELXTL (Version 6.10). Bruker AXS Inc.; Madison, WI, 2000.

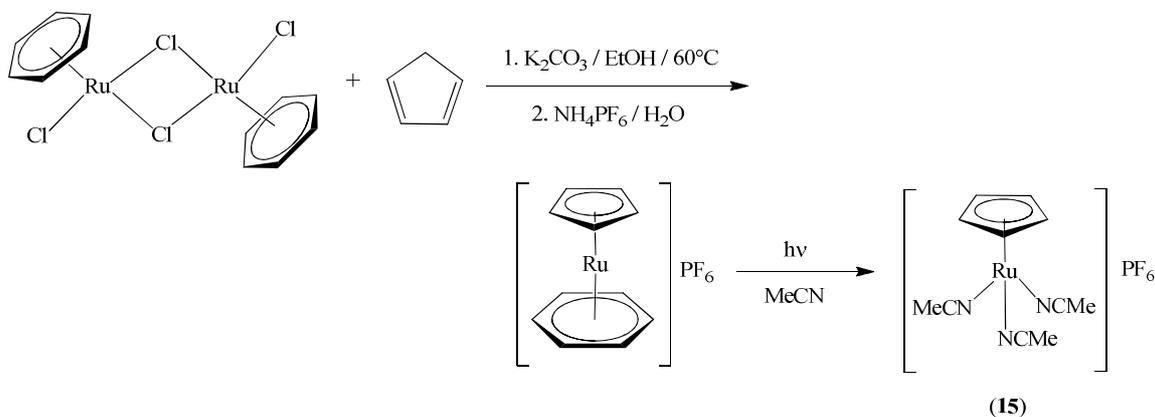
**COMPLEJOS HETEROBIMETÁLICOS DERIVADOS DE UN
COMPLEJO PINZA POCOP SIMÉTRICO**

6. Complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación del fragmento $[\text{CpRu}]^+$ a un CTP-POCOP.

Como consecuencia de las dificultades en la síntesis de los derivados heterobimetálicos con el precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})_3]\text{X}$, se decidió extender el proyecto a la modificación del CTP por coordinación π del fragmento $[\text{CpRu}]^+$. En el complejo $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$, el rutenio tiene un marcado carácter electrofílico, lo que le permite llevar a cabo la complejación de arenos por desplazamiento de los ligandos lábiles CH_3CN .¹

6.1 Síntesis del precursor $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**15**).

La síntesis del precursor **15** se llevó a cabo siguiendo la metodología previamente descrita.² Se requirió primero sintetizar el complejo $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^6\text{-benceno})]\text{PF}_6$ por introducción del ligante ciclopentadienilo al complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benceno})\text{Cl}_2]_2$ y la posterior metátesis de cloruro por hexafluorofosfato. La irradiación con luz UV de una solución de $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^6\text{-benceno})]\text{PF}_6$ en acetonitrilo resulta en la conversión cuantitativa a **15** (Ecuación 1).



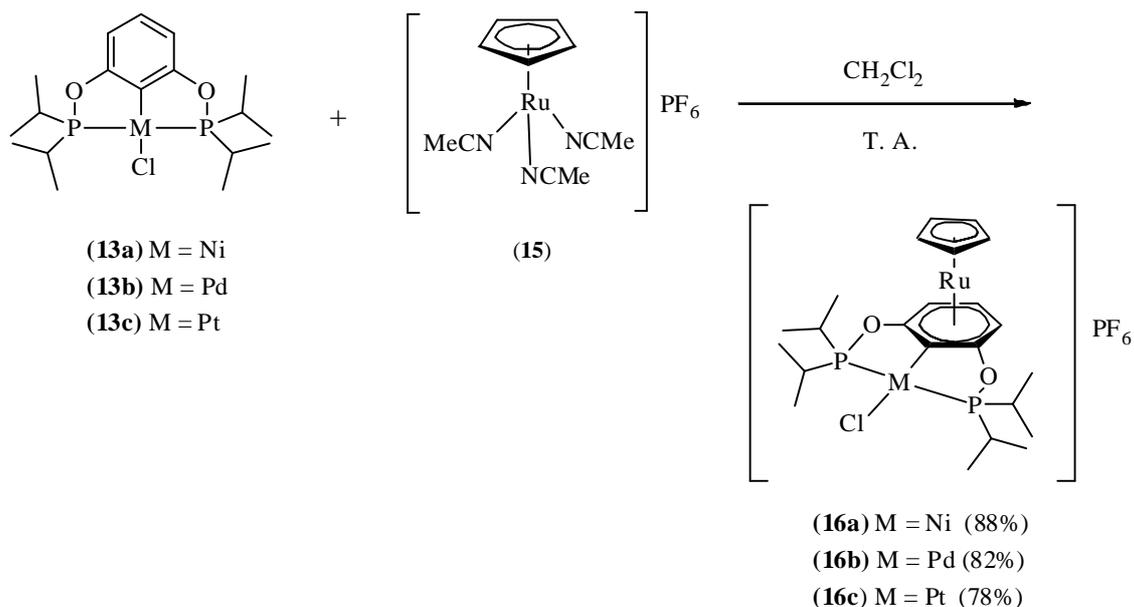
Ecuación 1. Ruta sintética para la preparación de **15**.

En este capítulo se presentan los resultados de las reacciones entre el precursor **15** y los complejos pinza POCOP derivados de resorcinol (**13a – c**).

6.2 Síntesis de los complejos bimetalicos $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{-POCOP}\{\text{MCl}\})]\text{PF}_6$.

M = Ni (16a), Pd (16b), Pt (16c).

Los complejos bimetalicos **16a**, **16b** y **16c** se prepararon por la reacción del precursor $[\text{RuCp}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ con un ligero exceso del CTP **13a – c** en diclorometano a temperatura ambiente (**Ecuación 2**).



Ecuación 2. Ruta sintética usada para la síntesis de **16a**, **16b** y **16c**.

La reacción fue monitoreada por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y se observó que para obtener los productos en rendimientos mayores al 50% se requieren al menos 3 días de reacción a temperatura ambiente (**Figura 1**). Cuando la reacción se llevó a cabo a reflujo de dicloroetano durante 15 horas, no se aislaron los complejos bimetalicos, recuperándose cuantitativamente los CTP de partida.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

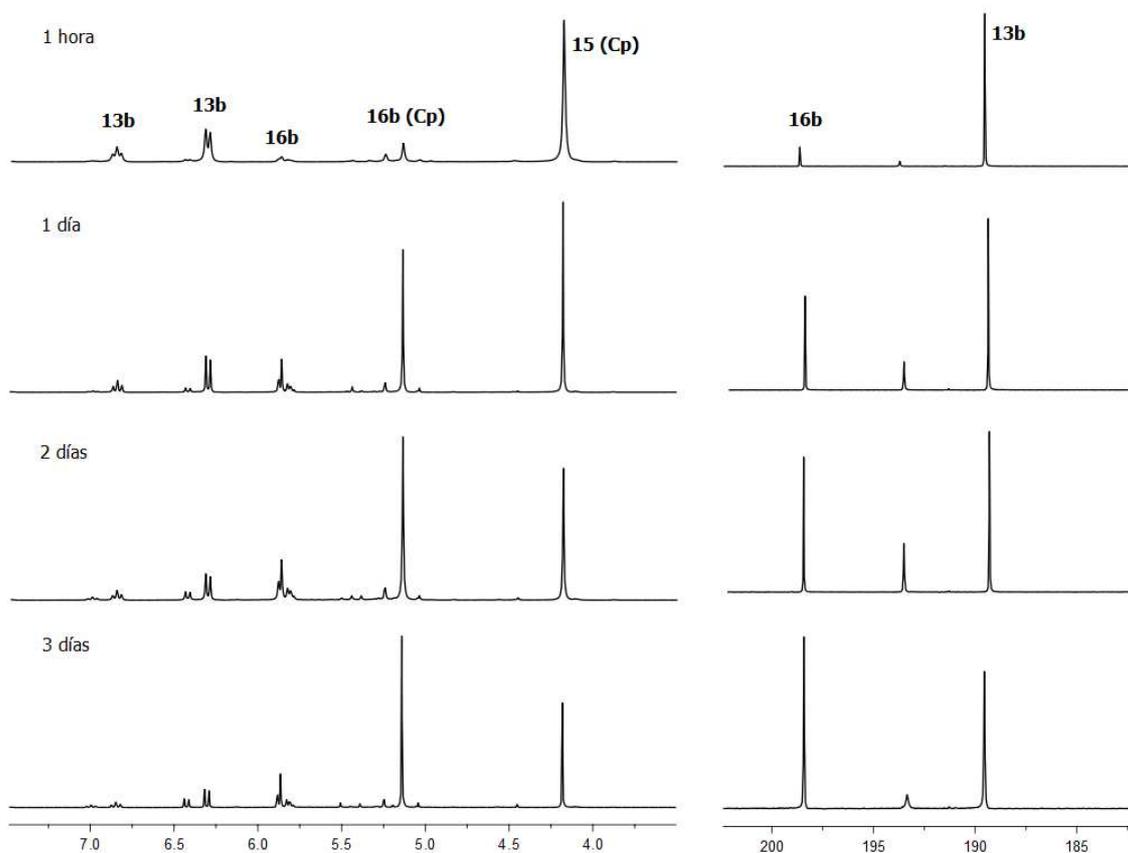


Figura 1. Ampliaciones de los espectros de RMN- ^1H (izquierda) y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) en CD_2Cl_2 a diferentes tiempos (1 hora, 1 día, 2 días, 3 días respectivamente) para la formación de **16b**. La reacción se realizó en un tubo de RMN, sellado y sin agitación a temperatura ambiente.

La baja reactividad aparentemente es más consecuencia de una congestión estérica alrededor del rutenio que por requerimientos electrónicos para la coordinación π . La importancia del efecto estérico se pudo comprobar cuando se partió del CTP **17b**, en el cual el anillo aromático se encuentra sustituido con dos sustituyentes ^tBu en las posiciones 4 y 5. Bajo las mismas condiciones de reacción previamente descritas para la preparación de **16b**, después de 3 días sólo se detectaron trazas del producto bimetálico y el CTP **17b** se recuperó cuantitativamente ($> 90\%$). Se sabe que efectos estéricos son cruciales en la coordinación η^6 del fragmento $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}]^+$.³ Tal control estérico de las reacciones ha sido usado para incrementar la regioespecificidad usando Cp^* en lugar de Cp .⁴

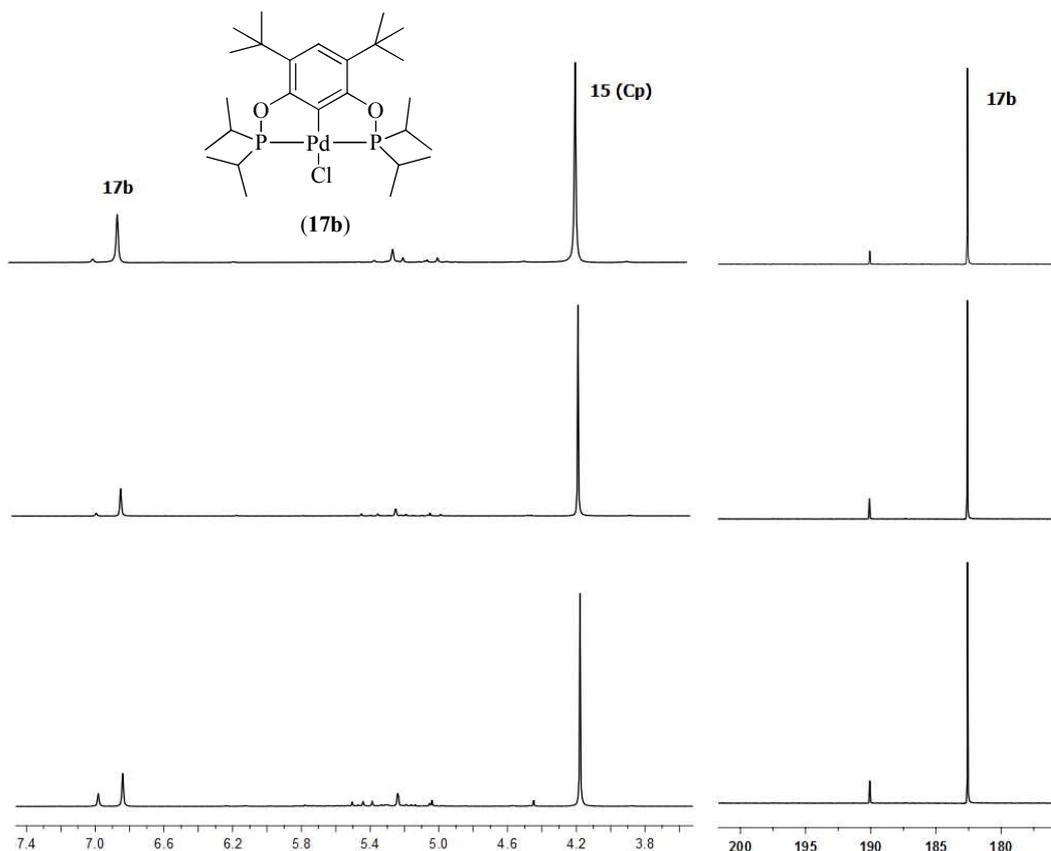


Figura 2. Ampliaciones de los espectros de RMN- ^1H (izquierda) y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (derecha) en CD_2Cl_2 a diferentes tiempos (1 día, 2 días, 3 días respectivamente) de la mezcla de reacción de **15** y **17b**. La reacción se realizó en un tubo de RMN sellado sin agitación a temperatura ambiente.

En los espectros de RMN- ^1H y RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los derivados heterobimetálicos se observa que el fragmento pinza se ha disimetrizado por efecto de la coordinación del rutenio. Por ejemplo, el espectro de RMN- ^1H de **13b** a temperatura ambiente muestra dos sistemas AB de multipletes bien resueltos para los grupos isopropilo axiales y ecuatoriales, mientras que **16b** muestra un sistema ancho de multipletes para los grupos isopropilo (**Figura 2**). Tal desdoblamiento de las señales indica que la coordinación π del rutenio genera que las dos caras del CTP se vuelvan no equivalentes. Las señales de los protones aromáticos del areno coordinado η^6 aparecen desplazadas hacia campo alto, comparado con el CTP sin coordinar, siendo el protón en posición *para* el que exhibe el más grande

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

desplazamiento (aproximadamente 1.0 ppm de diferencia entre **13a – c** y **16a – c**). Por otro lado los protones en posición *meta* muestran el más pequeño desplazamiento (aproximadamente 0.45 ppm de diferencia entre **13a-c** y **16a-c**).

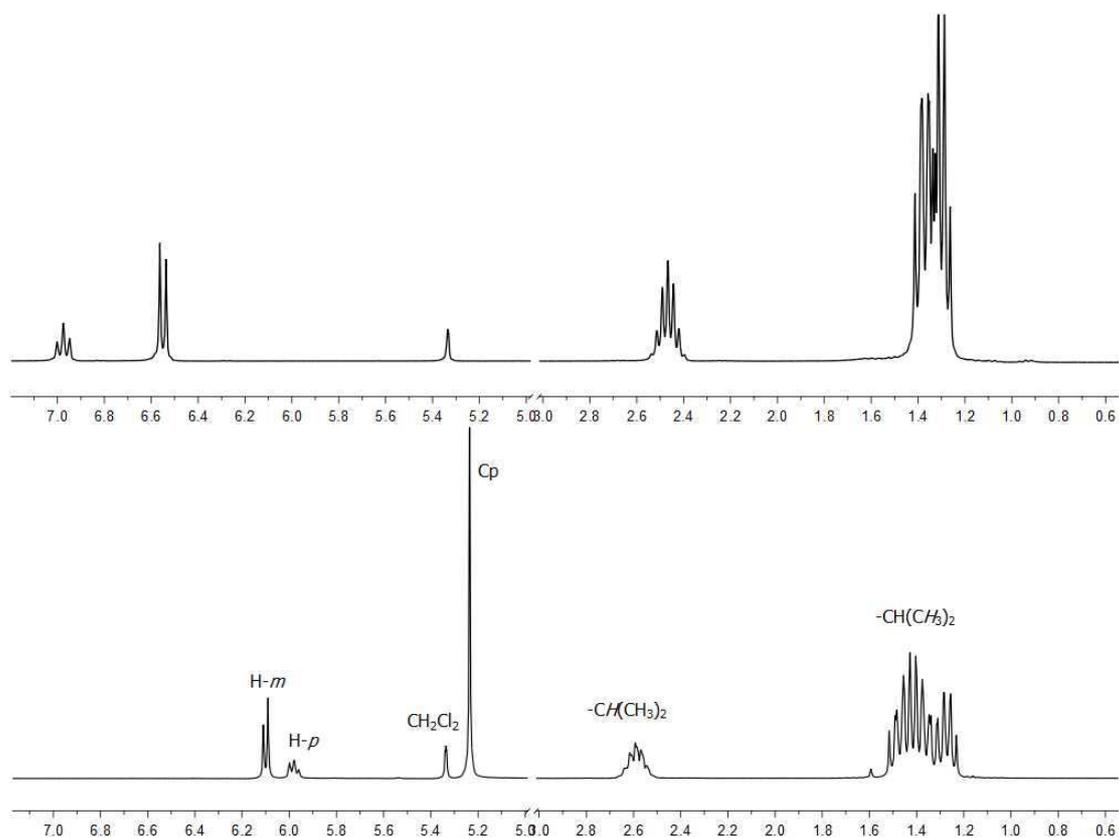


Figura 3. RMN-¹H de **13b** (arriba) y **16b** (abajo) en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente.

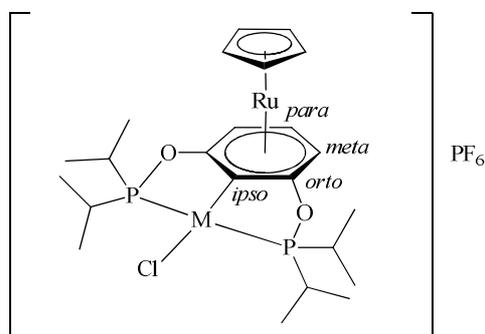


Figura 4. Nomenclatura usada para la asignación de señales en RMN.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo bimetálico **13a** exhibe un triplete ($J \approx 11$ Hz) en 28 ppm para el carbono del metileno y 2 señales en 18 ppm (triplete, $J \approx 2$ Hz) y 17 ppm (singulete) para los carbonos de los metilos. Esos tripletes observados son característicos de los acoplamientos virtuales generalmente presentes en los espectros de RMN de CTP-PCP.⁵ Las señales de los átomos de carbono del anillo aromático, a excepción del C_{para} , también presentan tales acoplamientos virtuales con un rango de J desde aproximadamente 11 Hz (C_{orto} y C_{meta}) hasta aproximadamente 20 Hz (C_{ipso}) para **16a** (las constantes virtuales son ligeramente menores para **16b** y **16c**). Como consecuencia de la coordinación del rutenio, como se observa en RMN- ^1H , las señales que pertenecen a los sustituyentes isopropilo están desdobladas en dos diferentes series, mostrando nuevamente su no equivalencia (**Figura 4**). Características similares son observadas para los espectros de todos los compuestos, con los satélites adicionales debido al acoplamiento con el platino en los complejos **13c** y **16c**.

En RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, los derivados bimetálicos muestran señales desplazadas hacia campo bajo comparado con los CTP sin coordinar ($\Delta\delta \sim 11$ ppm **16a** y ~ 9 ppm para **16b** y **16c**). Este desplazamiento es considerado consecuencia de las propiedades electroattractoras del fragmento $[\text{CpRu}]^+$.

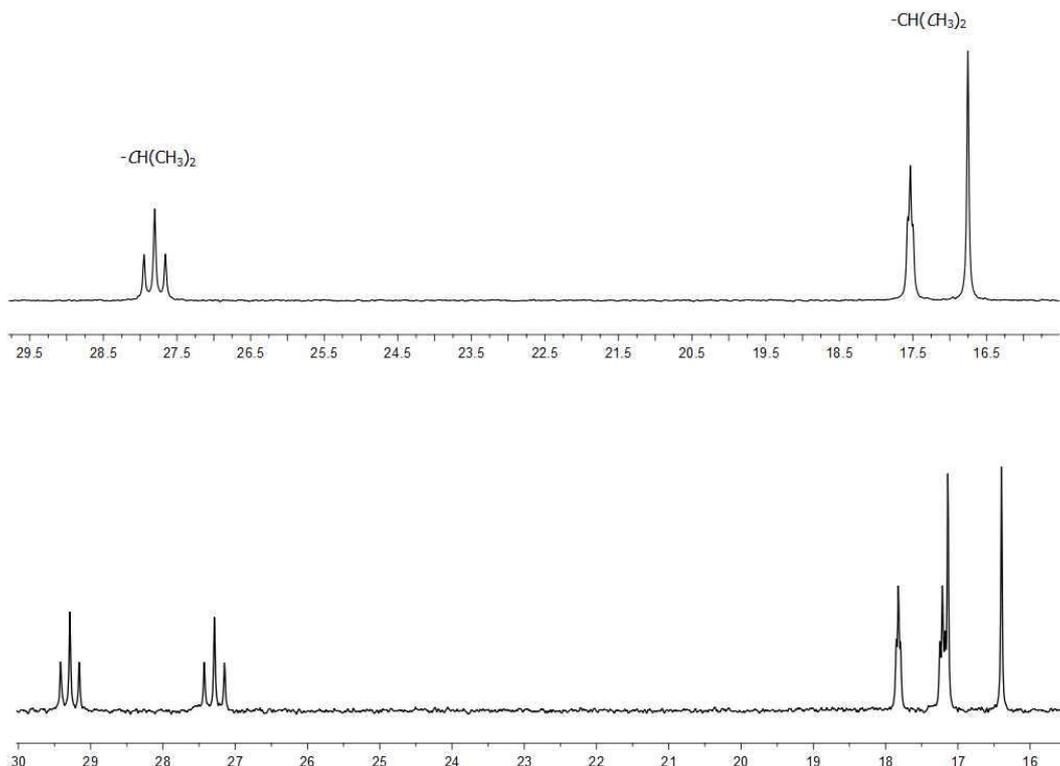


Figura 5. RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **13a** (arriba) y **16a** (abajo) en CDCl_3 a temperatura ambiente.

6.3 Estudio de las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X.

Se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X de todos los nuevos complejos heterobimetálicos por difusión lenta de éter en una disolución de diclorometano. Las estructuras moleculares de los compuestos **16a**, **16b** y **16c** son isoestructurales y se confirma su naturaleza heterobimetálica (**Figura 5**). La estructura molecular del complejo de níquel (**18a**) consiste de 2 moléculas independientes en la unidad asimétrica (sólo se muestra un catión en la **Figura 5**). Los datos cristalográficos más importantes están resumidos en la **Tabla 1**.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

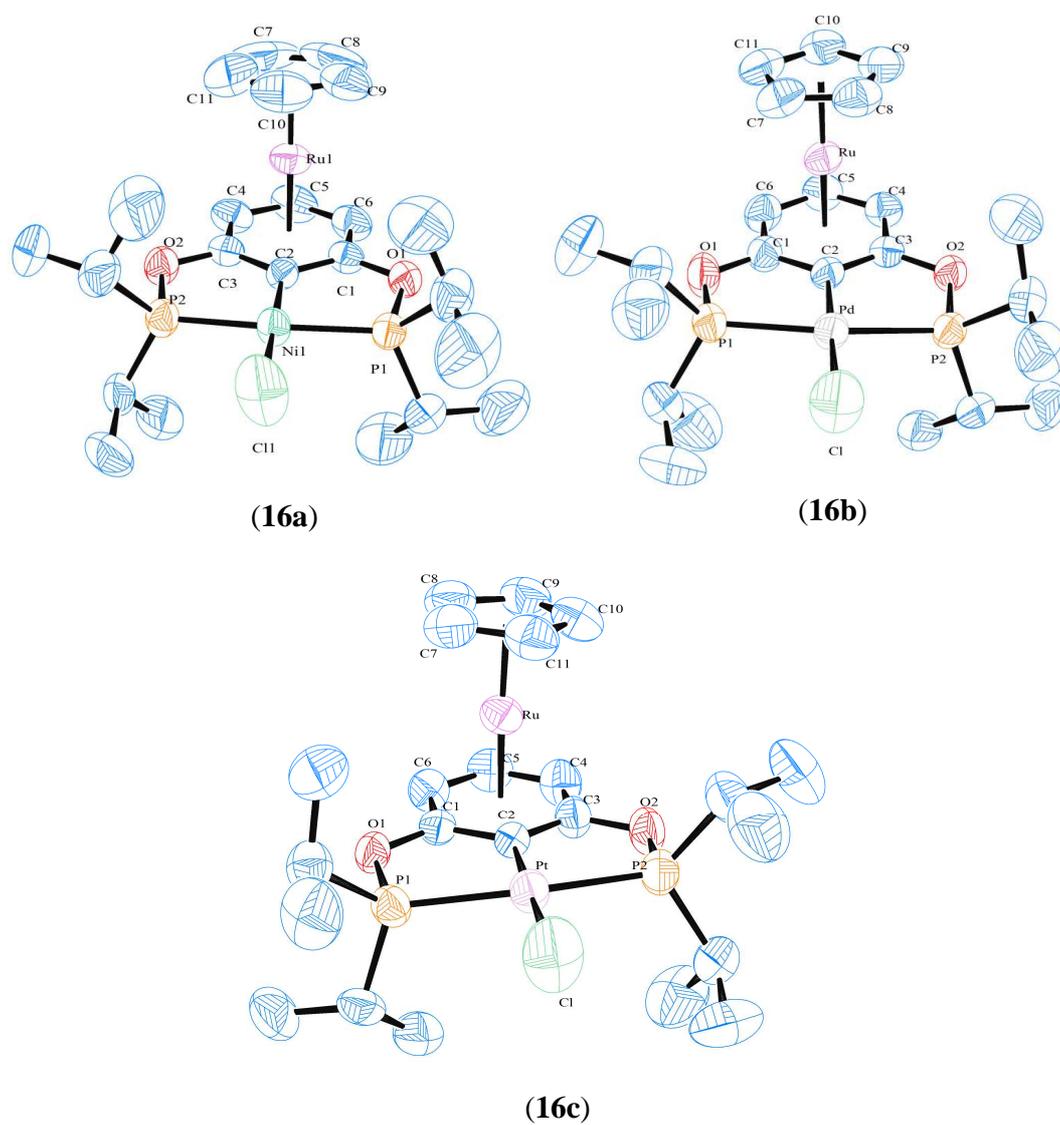


Figura 6. Vistas ORTEP de los complejos **16a**, **16b** y **16c**. Los elipsoides térmicos están dibujados con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y el anión PF_6^- son omitidos para más claridad.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos **16a**, **16b**, **16c**.

	16a	16b	16c
formula empírica	C ₂₃ H ₃₆ ClF ₆ NiO ₂ P ₃ Ru	C ₂₃ H ₃₆ ClF ₆ O ₂ P ₃ PdRu	C ₂₃ H ₃₆ ClF ₆ O ₂ P ₃ PtRu
peso fórmula	746.66	794.35	883.04
temperatura (K)	298(2)	298(2)	298(2)
longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico
grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	<i>a</i> = 10.7590(9), <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 52.044(4), <i>β</i> = 92.562(2) <i>c</i> = 11.0207(9), <i>γ</i> = 90	<i>a</i> = 7.7654(7), <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 28.875(2), <i>β</i> = 96.246(10) <i>c</i> = 13.5886(11), <i>γ</i> = 90	<i>a</i> = 7.7807(5), <i>α</i> = 90 <i>b</i> = 28.904(2), <i>β</i> = 96.344(1) <i>c</i> = 13.577(1), <i>γ</i> = 90
volumen (Å ³)	6164.8(9)	3028.8(4)	3034.7(4)
Z	8	4	4
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.609	1.742	1.933
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.399	1.396	5.405
<i>F</i> (000)	3024	1584	1712
tamaño del cristal (mm)	0.32 × 0.15 × 0.04	0.34 × 0.22 × 0.14	0.34 × 0.18 × 0.06
rango <i>θ</i> de colección de datos	1.86 a 25.41°	1.66 a 25.39°	1.67 a 25.35°
rango de índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -62 ≤ <i>k</i> ≤ 62 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -34 ≤ <i>k</i> ≤ 34 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
reflexiones colectadas	51186	24898	25005
reflexiones independientes	11304 [R(int) = 0.0824]	5560 [R(int) = 0.0335]	5550 [R(int) = 0.0646]
corrección de absorción	analítico	analítico	analítico
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²
datos/restricciones/parámetros	11304/1033/839	5560/761/460	5550/767/460
calidad del ajuste en <i>F</i> ²	0.878	0.945	0.827
índices finales R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0527, <i>wR</i> 2 = 0.0870	<i>R</i> 1 = 0.0273, <i>wR</i> 2 = 0.0680	<i>R</i> 1 = 0.0339, <i>wR</i> 2 = 0.0522
índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0.1059, <i>wR</i> 2 = 0.1005	<i>R</i> 1 = 0.0353, <i>wR</i> 2 = 0.0703	<i>R</i> 1 = 0.0557, <i>wR</i> 2 = 0.0557
máximo- mínimo densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	0.667 y -0.633	0.427 y -0.376	0.971 y -0.550

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

Se observa que el centro metálico del complejo pinza se encuentra tetracoordinado con una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada, dos de los sitios de coordinación están ocupados por los ligandos donadores de fósforo en una conformación *trans*, completando la esfera de coordinación el enlace organometálico M-C_{ipso} y el ligante cloruro en posición *trans* entre sí. En todos los complejos los ángulos P(1)-M-P(2) y C_{ipso}-M-Cl son menores que 180°, lo cual es típico para CTP-ECE.⁶

Las longitudes de los enlaces entre los ligandos y el metal en el CTP se incrementan ligeramente desde Ni hasta Pt. Interesantemente, la coordinación del fragmento de rutenio no altera las longitudes de los enlaces entre los ligandos y los centros metálicos Ni, Pd y Pt en el CTP. En los nuevos complejos heterobimetálicos como en los complejos pinza monometálicos de partida permanecen casi iguales (**Tabla 2**). En todos los compuestos la distancia entre el átomo de rutenio y el anillo ciclopentadienilo es ligeramente más grande que entre el átomo de rutenio y el plano del anillo areno (**16a**: 1.805 Å / 1.806 Å y 1.716 Å / 1.721 Å, **16b**: 1.828 Å y 1.720 Å, **16c**: 1.816 Å y 1.723 Å).

Tabla 2. Comparación de longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados en los complejos monometálicos **13a-c** y los bimetálicos **16a-c**.

	13a ⁵	16a	13b ⁷	16b	13c ⁸	16c
	(M = Ni)	(M = Ni)	(M = Pd)	(M = Pd)	(M = Pt)	(M = Pt)
M-C _{ipso}	1.879(2)	1.865(6)	1.847(6)	1.974(6)	1.976(3)	1.965(5)
M-P(1)	2.1582(6)	2.155(2)	2.161(2)	2.28(2)	2.2823(9)	2.264(1)
M-P(2)	2.1603(6)	2.162(2)	2.168(2)	2.28(2)	2.2863(9)	2.269(1)
M-Cl	2.1944(6)	2.163(2)	2.152(2)	2.37(2)	2.344(1)	2.376(1)
P(1)-M-P(2)	164.01(3)	163.70(8)	177.5(2)	160.380(6)	159.41(3)	161.20(4)
C _{ipso} -M-Cl	178.31(6)	176.8(2)	165.07(8)	178.72(2)	176.86(9)	179.0(1)

Sin embargo, los anillos ciclopentadienilo y areno no son paralelos, formando un ángulo diedral de 7.30° / 7.11° para (**16a**), 4.77° para (**16b**) y 5.14° para (**16c**). Es importante notar que las distancias de enlace entre los átomos de rutenio y los diferentes átomos de carbono del areno son diferentes, el átomo de carbono en posición *para* está mucho más cerca al rutenio que el átomo de carbono que soporta la coordinación η¹ (C_{ipso} en **Figura 3**), la

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

diferencia promedio es de 0.12 Å. Estas diferencias probablemente reflejan la congestión estérica entre el ligante Cp y los voluminosos grupos isopropil del complejo pinza.

Tabla 3. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionadas para los complejos bimetalicos.

	16a	16b	16c	
Ru–Cp _(plano)	1.805	1.806	1.828	1.816
Ru–Cp _(más corto)	2.129(9)	2.147(7)	2.178(6)	2.168(7)
Ru–Cp	2.146(9)	2.147(8)	2.181(6)	2.173(6)
Ru–Cp	2.16(1)	2.177(8)	2.189(6)	2.177(7)
Ru–Cp	2.167(9)	2.180(8)	2.194(6)	2.178(7)
Ru–Cp _(más largo)	2.169(9)	2.186(9)	2.197(6)	2.182(7)
Ru–Cp _(promedio)	2.153	2.167	2.188	2.176
Ru–areno _(plano)	1.716	1.721	1.720	1.723
Ru–C _{para}	2.159(7)	2.151(6)	2.174(3)	2.170(6)
Ru–C _{meta}	2.191(7)	2.183(6)	2.199(3)	2.192(6)
Ru–C _{meta}	2.197(7)	2.204(6)	2.207(3)	2.207(5)
Ru–C _{ortho}	2.231(6)	2.235(6)	2.227(3)	2.219(6)
Ru–C _{ortho}	2.238(6)	2.242(6)	2.266(3)	2.277(5)
Ru–C _{ipso}	2.312(6)	2.293(5)	2.261(3)	2.279(5)
Ru–areno _(promedio)	2.2213	2.218	2.2225	2.2243
Ru–Cp _(centroide) –C _(más corto)	88.46	89.09	89.41	89.56
Ru–Cp _(centroide) –C _(más largo)	91.23	90.88	90.55	90.38
Ru–areno _(centroide) –C _{para}	86.85	86.92	87.62	87.29
Ru–areno _(centroide) –C _{ipso}	93.42	92.78	91.40	91.93
Cp _(centroide) –Ru– areno _(centroide)	177.49	176.72	178.17	177.43
Cp _(plano) –areno _(plano)	7.11	7.29	4.77	5.14

6.4 Estudios electroquímicos.

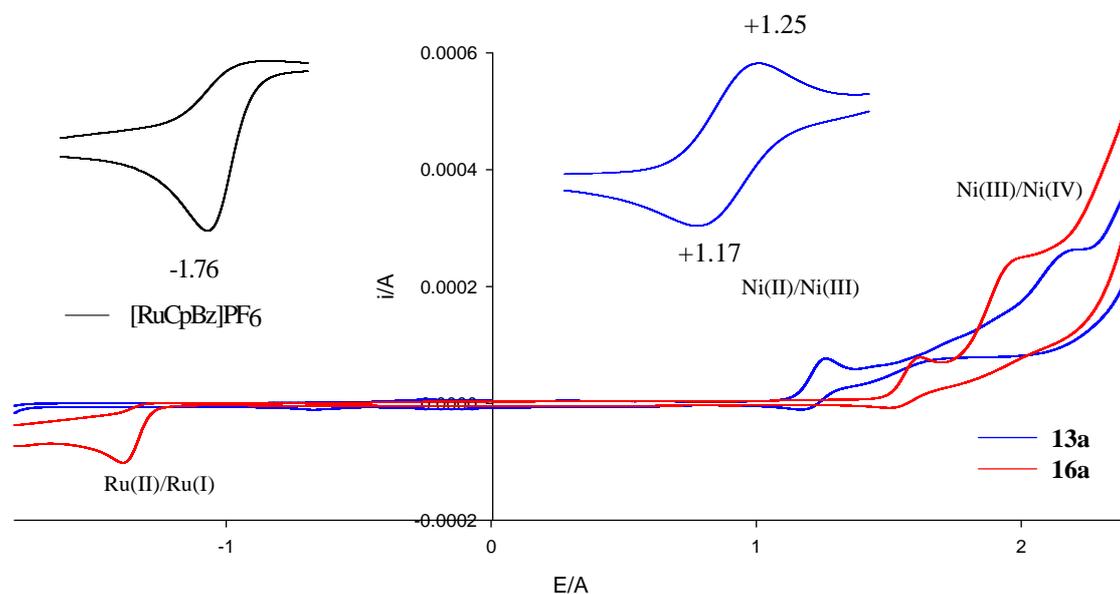
Para estudiar la influencia del segundo metal en la densidad electrónica del complejo pinza, se corrieron voltaamperometrías cíclicas (VC's) de los compuestos **13a – c** y **16 a – c** en acetona (**Tabla 4**). Todos los potenciales de oxidación discutidos son relativos al electrodo de referencia Ag/AgCl.

Tabla 4. Potenciales de oxidación (V) determinados por voltaamperometría cíclica.

Complejo	$E_{ox}(M^{II}/M^{III})$	$E_{ox}(M^{III}/M^{IV})$	$E(M^{II}/M^{IV})$	$E_{red}(Ru^{II}/Ru^{I})$
13a	+1.21*	+2.16		
13b	+1.55	+1.99		
13c	+1.43	+1.89		
16a	+1.60	+1.99		-1.38
16b			+2.08	-1.50
16c			+2.08	-1.69
[Ru(Cp)(η^6 -benceno)]PF ₆				-1.76

*Reversible. Todas las oxidaciones y las reducciones se observan como una onda irreversible. Electrodo de ref. Ag/AgCl. [Complejo] = 3 mM, (*n*-Bu)₄NPF₆ 0.1 M, velocidad de barrido 0.1 Vs⁻¹.

El complejo **13a** exhibe una onda reversible a un electrón en +1.26 V, la cual se puede atribuir a la oxidación Ni(II)/Ni(III) y una onda irreversible en +2.16 V que se puede atribuir a la oxidación Ni(III)/Ni(IV). Para los complejos de paladio y platino los voltaamperogramas muestran dos ondas irreversibles a +1.55 V y +1.91 V para **13b** y 1.43 V y +1.89 V para **13c**, los cuales pueden ser debidas, como en el caso de níquel, a las oxidaciones M(II)/M(III) y M(III)/M(IV). Debido a la alta electronegatividad de los átomos de oxígeno, estos potenciales son más positivos que los reportados para los análogos CTP-PCP.⁹ Para el derivado bimetálico **16a** las dos ondas de oxidación se encuentran desplazadas hacia potenciales más positivos en comparación con **13a**. La primer onda de oxidación se observa en +1.60 V, volviéndose casi irreversible y la segunda onda en +1.99 V (**Gráfica 1**). Los compuestos **16b** y **16c** muestran solo una onda de oxidación a +2.08 V (ambos al mismo potencial), la cual se debe a la oxidación irreversible M(II)/M(IV). Este comportamiento es similar al observado en los derivados bimetálico NCN de paladio y platino,¹⁰ como SCS y PCP de paladio.¹¹



Gráfica 1. VC's de los compuestos **13a**, **16a** y del complejo $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^6\text{-benceno})]\text{PF}_6$ (superior izquierdo) en acetona. Electrodo de ref. Ag/AgCl, $[\text{M}] = 3 \text{ mM}$, $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ 0.1 M, velocidad de barrido 0.1 Vs^{-1} .

En reducción **16a** muestra una onda irreversible a -1.38 V , mientras que para **16b** se observan 3 ondas a -2.14 V , -1.79 V y -1.50 V . Finalmente, el compuesto **16c** tiene dos ondas irreversibles a -2.14 V y -1.69 V . Se ha reportado que para las especies $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^6\text{-areno})]^+$ se observa una onda irreversible a un electrón a muy bajos potenciales ($E_{\text{red}} < -2.0 \text{ V vs. SCE}$ en acetonitrilo).¹² Este potencial debido al rutenio también se observan en la VC de **16a – c**, con algunas nuevas ondas a potenciales muy negativos que deben de ser debido a interacciones electrónicas entre los centros metálicos. Todas estas observaciones discutidas son consistentes con las propiedades electroattractoras del fragmento $[\text{CpRu}]^+$, que resultan en una disminución de la densidad electrónica en el metal del CTP-POCOP.

Logrado el objetivo en la síntesis de los nuevos compuestos bimetálicos por coordinación del fragmento $[\text{RuCp}]^+$, se decidió extender el estudio a la preparación de complejos heterobimetálicos tipo sándwich por coordinación del fragmento $[\text{FeCp}]^+$. La modificación de complejos tipo pinza por coordinación π de hierro es un campo poco

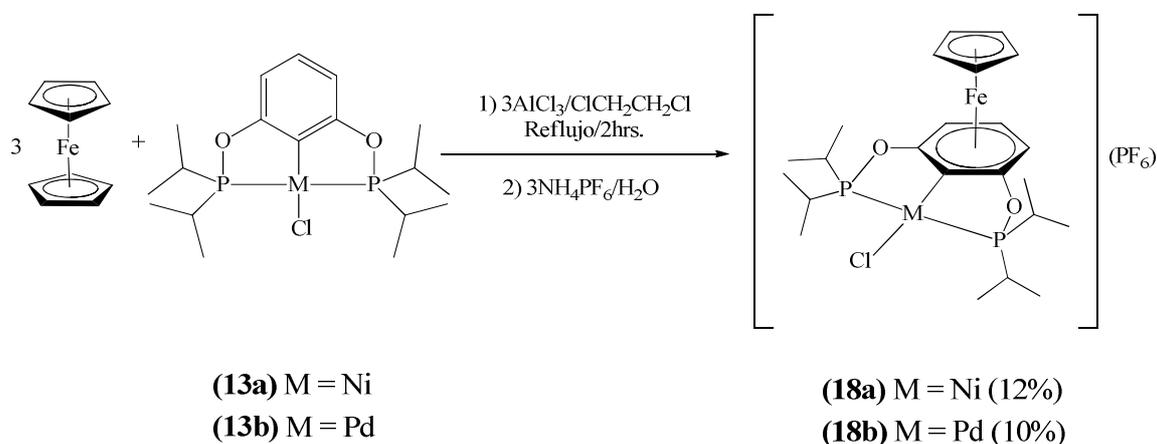
Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

estudiado. Hasta ahora, sólo hay un ejemplo de la modificación de dos CTP-POCOP de iridio por coordinación del fragmento $[\text{Cp}'\text{Fe}]^+$ ($\text{Cp}' = 1,2,4\text{-C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$).¹³

6.5 Síntesis de los complejos bimetalicos $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{-POCOP}\{\text{MCl}\})]\text{PF}_6$.

M = Ni (18a), Pd (18b), Pt (18c).

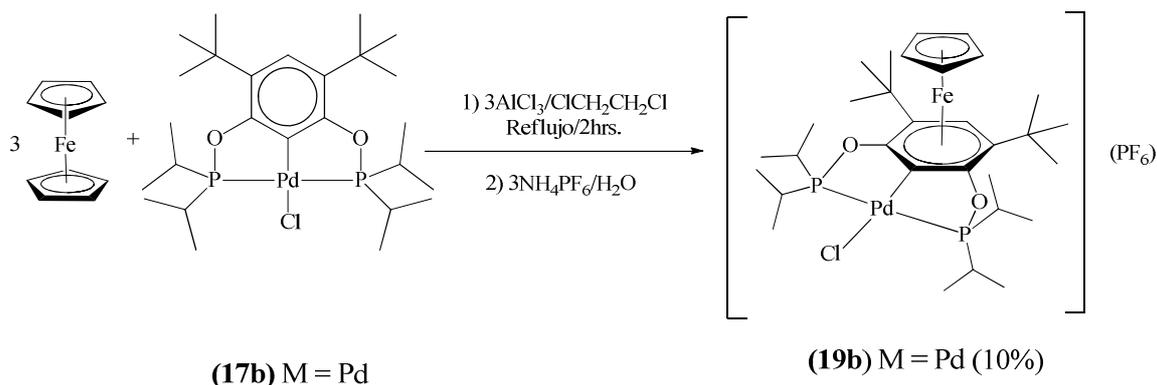
Usando la conocida activación de metallocenos por un ácido de Lewis¹⁴ se llevó a cabo la síntesis de los nuevos complejos heterobimetálicos partiendo de los complejos **13a – c** y ferroceno en presencia de un exceso de cloruro de aluminio(III) a temperatura de reflujo de 1,2-dicloroetano, seguida por una reacción de metátesis con una solución acuosa de hexafluorofosfato de amonio para obtener la sal de PF_6^- .



Ecuación 3. Síntesis de 18a y 18b.

Partiendo de los complejos **13a** y **13b** se pudo aislar y caracterizar los complejos **18a** y **18b** en bajos rendimientos. Cuando se usó el complejo **13c** no se detectó el correspondiente complejo bimetalico. En todos los casos después de la purificación de la mezcla de reacción se recuperó ~ 70% de los complejos **13a – c**. Para corroborar el efecto estérico y electrónico en el rendimiento de la reacción se utilizó nuevamente el complejo pinza **17b**, en el cual los sustituyentes isopropilos por efecto inductivo aumentan la densidad electrónica en el anillo aromático. Cuando se llevó a cabo la reacción utilizando el complejo **17b** se obtuvo el derivado heterobimetalico **19b** en bajo rendimiento (**Ecuación 4**).

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.



Ecuación 4. Síntesis de **19b**.

El bajo rendimiento obtenido en la síntesis de **18a** y **18b** puede deberse a la inestabilidad de los derivados heterobimetálicos en las condiciones de reacción. Esto se confirma porque cuando las disoluciones en CD_2Cl_2 de los complejos bimetálicos fueron monitoreadas por $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente se observó que descomponen lentamente, liberándose el CTP monometálico por demetalación.

El comportamiento en RMN de los complejos bimetálicos con hierro son similares a los complejos de rutenio, con ciertas diferencias que es importante discutir. En $\text{RMN-}^1\text{H}$ se observa que el fragmento pinza se ha disimetrizado por efecto de la coordinación del hierro. Mientras que todos los complejos con rutenio presentan dos sistemas anchos de multipletes que corresponden a los hidrógenos de los metinos y los metilos de los sustituyentes isopropilo (**Figura 4**), los complejos con hierro presentan un mayor desdoblamiento de estas señales. Los hidrógenos de los metinos en el complejo **18a** generan dos multipletes (2.66 y 2.53 ppm) y **18b** dos septupletes (2.88 y 2.23 ppm; $J = 7$ Hz), mientras que los hidrógenos de los metilos generan un multiplete ancho en **18a** (1.24 ppm) para **18b** se observan ocho dobletes (1.70, 1.64, 1.35, 1.28, 1.20, 0.99 y 0.93 ppm en CD_2Cl_2 ; $J = 7$ Hz). Tal desdoblamiento de las señales claramente indica que la coordinación π del hierro genera que las dos caras del complejo pinza se vuelvan no equivalentes, pero se observa que el fragmento de hierro genera un efecto mucho más drástico en la discriminación diasterotópica de los sustituyentes isopropilos.

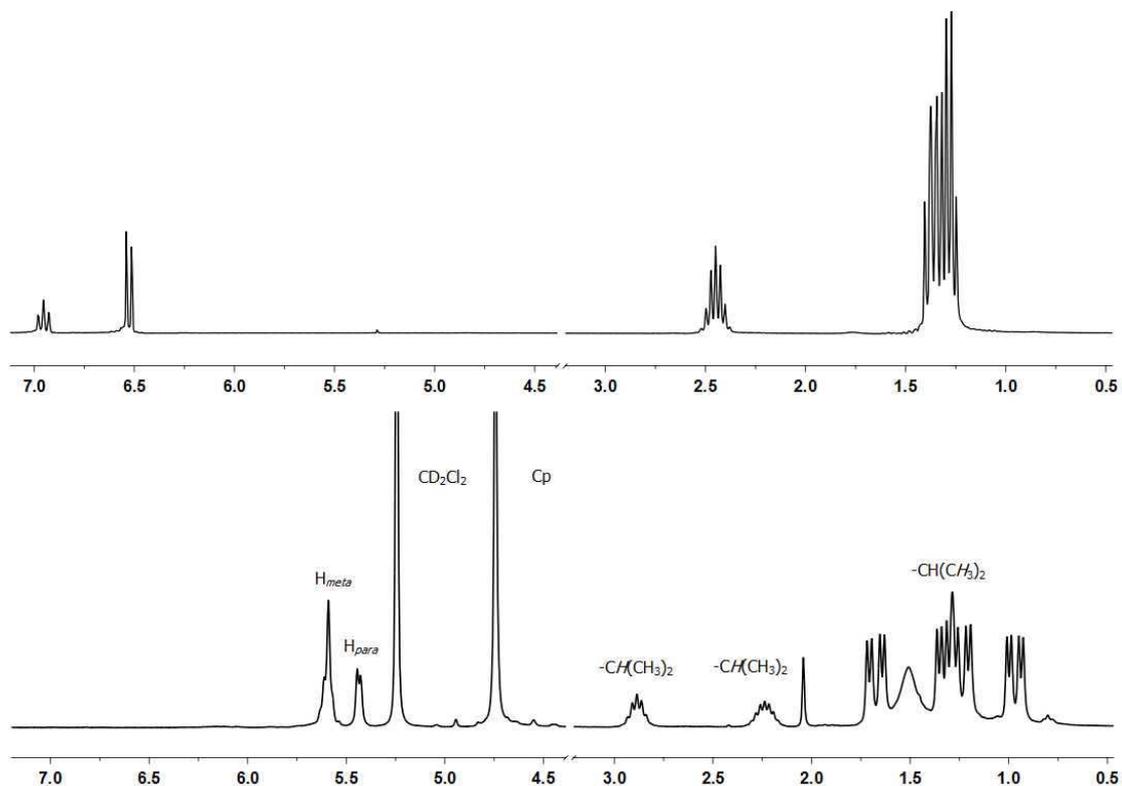


Figura 8. Espectros de RMN- ^1H de **13b** (arriba) y **18b** (abajo) en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente.

Al igual que los derivados de rutenio, los protones aromáticos del areno coordinado η^6 al hierro aparecen desplazados hacia campo alto, comparado con el complejo pinza sin coordinar (**Figura 8**).

En RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, los derivados bimetálicos muestran señales desplazadas hacia campo bajo comparado con los CTP sin coordinar ($\Delta\delta \sim 10$ ppm). Este desplazamiento se considera que es consecuencia de las propiedades electroatrasoras del fragmento $[\text{FeCp}]^+$.

6.6 Estudio de la estructura molecular obtenidas por difracción de rayos X.

Se obtuvieron cristales de calidad suficiente para el experimento de difracción de rayos X de monocristal del complejo heterobimetálico **19b** por difusión lenta de éter en una solución de diclorometano. En la estructura molecular se confirma su naturaleza heterobimetálica (**Figura 6**). Los datos cristalográficos más importantes están resumidos en las **Tablas 4 – 6**.

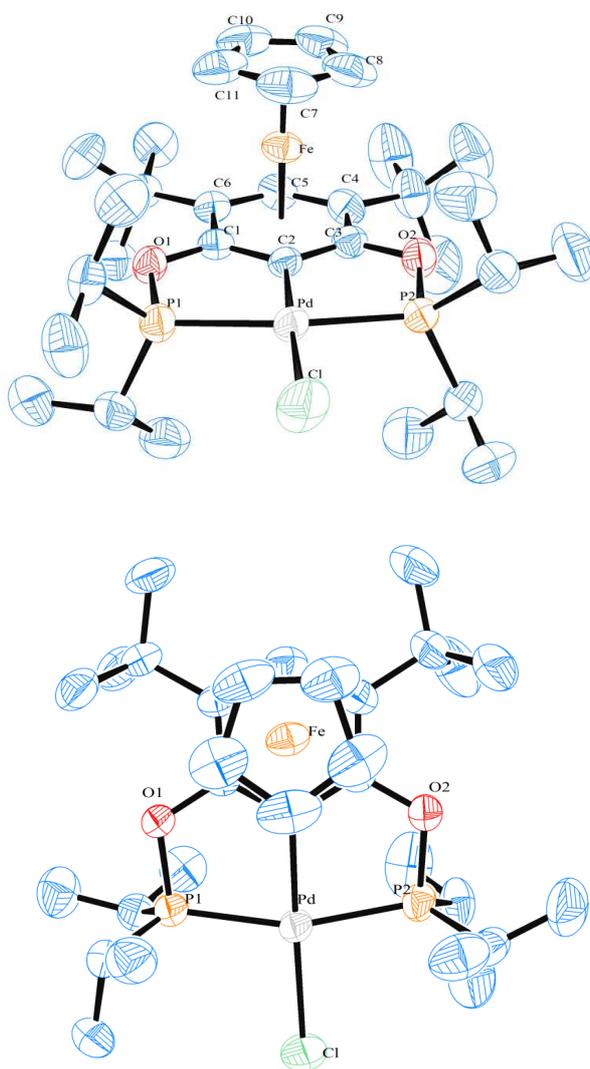


Figura 6. Vista ORTEP del complejo **19b**. Los elipsoides térmicos están dibujados con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y el anión PF_6^- son omitidos para más claridad.

Tabla 5. Datos cristalográficos para el compuesto **19b**.

	19b
formula empírica	C ₃₁ H ₅₂ ClF ₆ FeO ₂ P ₃ Pd
peso fórmula	861.34
temperatura (K)	298(2)
longitud de onda (Å)	0.71073
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	<i>a</i> = 10.7062(8), α = 90. <i>b</i> = 23.2963(18), β = 96.6700(10). <i>c</i> = 15.2876(12), γ = 90.
volumen (Å ³)	3787.1(5)
Z	4
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.511
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.111
<i>F</i> (000)	1768
tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.17 × 0.14
rango θ (°) de colección de datos	1.75 a 25.34
rango de índices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
reflexiones colectadas	31158
reflexiones independientes	6913 [R(int) = 0.0678]
corrección de absorción	analítica
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²
datos/restricciones/parámetros	6913/363/475
calidad del ajuste en <i>F</i> ²	0.848
índices finales R [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0361, <i>wR</i> 2 = 0.0669
índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0.0572, <i>wR</i> 2 = 0.0720
máximo-mínimo densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	0.540 y -0.433

Tabla 6. Comparación de longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados entre el complejo monometálico **17b** y el bimetálico **19b**.

	17b ¹⁵	19b
Pd-C _{ipso}	1.994(2)	1.989(3)
Pd-P(1)	2.2618(8)	2.275(1)
Pd-P(2)	2.2520(7)	2.261(1)
Pd-Cl	2.3608(6)	2.345(1)
P(1)-Pd-P(2)	160.86(2)	161.27(4)
C _{ipso} -Pd-Cl	178.54(5)	178.5(1)

Tabla 7. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionadas para el complejo **19b**.

	19b
Fe-Cp _(plano)	1.670
Fe-Cp _(más corto)	2.036(4)
Fe-Cp	2.053(4)
Fe-Cp	2.056(4)
Fe-Cp	2.060(4)
Fe-Cp _(más largo)	2.061(4)
Fe-Cp _(promedio)	2.053
Fe-areno _(plano)	1.572
Fe-C _{para}	2.052(3)
Fe-C _{meta}	2.111(3)
Fe-C _{meta}	2.113(3)
Fe-C _{ortho}	2.128(3)
Fe-C _{ortho}	2.128(4)
Fe-C _{ipso}	2.152(3)
Fe-areno _(promedio)	2.114
Fe-Cp _(centroide) -C _(más corto)	89.12
Fe-Cp _(centroide) -C _(más largo)	90.30
Fe-areno _(centroide) -C _{para}	88.33
Fe-arene _(centroide) -C _{ipso}	91.74
Cp _(centroide) -Fe-areno _(centroide)	179.31
Cp _(plano) -areno _(plano)	2.34

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

Se puede observar que la coordinación del fragmento de hierro no altera la distancia alrededor de los centros metálico Pd y permanecen casi igual en el complejo heterobimetálico como en el complejos pinza de partida (**Tabla 6**). La distancia entre los planos Cp-Ru y areno-Ru en **16b** son más grandes en comparación con las distancias entre los planos Cp-Fe y areno-Fe en **16b** (**Figura 7**). En **19b** se observa que los anillos están casi coplanares, formando un ángulo diedral de 2.34° y un ángulo entre los centroides de los dos anillos y el centro metálico de 179.31° . En el caso de **16b** se observa que los anillos forman un angulo diedral más grande (5.14°) y el ángulo entre los centroides de los dos anillos y el centro metálico de 178.14° . Estas diferencias en el arreglo molecular están de acuerdo con lo observado en RMN. La contracción del radio atómico del átomo de hierro en comparación con el átomo de rutenio genera que los dos anillos se encuentren más cerca entre sí, lo que produce una mayor congestión estérica alrededor del paladio y debido a la disimetría axial de la molécula, se produce una mayor diferenciación diasterotópica de los sustituyentes isopropilo.

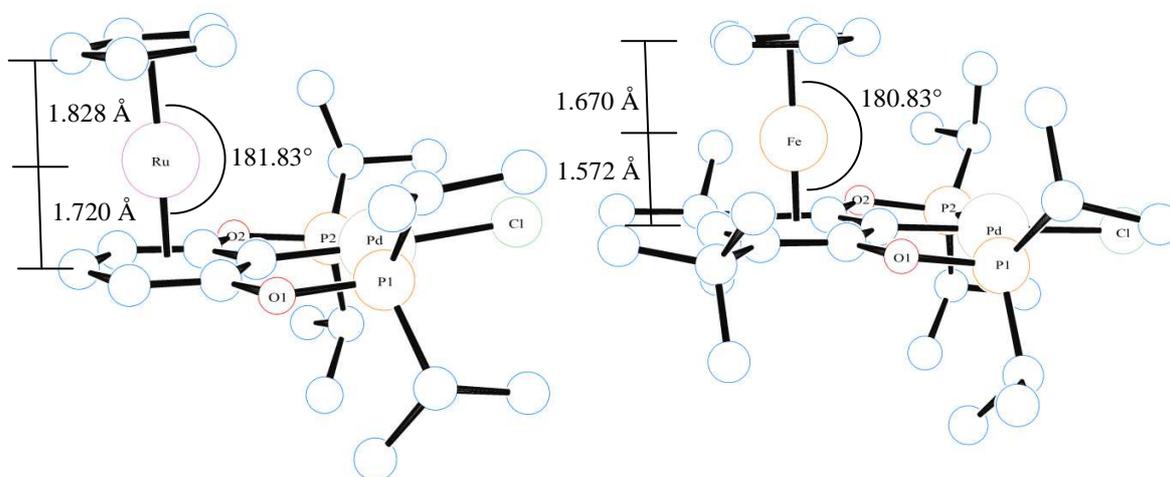


Figura 7. Distancias entre los planos Cp-Metal, Areno-Metal y los ángulos internos que forman los centroides de los dos anillos y el centro metálico para **16b** (izquierda) y **19b** (derecha).

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

El siguiente objetivo del proyecto consistió en la generación de los derivados heterobimetálicos por modificación de un complejo pinza asimétrico, con el fin de generar quiralidad planar en la molécula. Para este fin se llevaron a cabo en una primera etapa las reacciones entre el precursor de rutenio **15** y los derivados metálicos del 1,3-naftoresorcinol (**14a – c**). En una segunda etapa se llevaron a cabo las reacciones de coordinación del fragmento $[\text{FeCp}]^+$ a **14a – c**. Todos los resultados obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en el siguiente capítulo.

6.7 Parte Experimental.

6.7.1 Materiales y métodos.

Los siguientes disolventes fueron destilados y secados con su respectivo agente secante: diclorometano (P_2O_5), acetonitrilo (P_2O_5). Disolventes grado HPLC como etanol, agua, acetona, éter etílico anhidro y dicloroetano anhidro se usaron como se recibieron. El ciclopentadieno, carbonato de potasio, ferroceno, cloruro de aluminio(III), hexafluorofosfato de amonio y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co. Antes de usarse, el ciclopentadieno se *crackeó* y se destiló, el ferroceno y el cloruro de aluminio(III) fueron sublimados al vacío (40°C y 100°C , respectivamente) y la sal de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio se cristalizó de MeOH/agua. El precursor $[\text{RuCp}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**15**) se preparó según la metodología previamente informada.²

Las determinaciones electroquímicas fueron realizadas con un equipo AUTOLAB PGSTAT 12. Fue usado un sistema de tres electrodos: de carbón vítreo como electrodo de trabajo, de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de Pt como electrodo auxiliar. Los tres electrodos fueron ensamblados dentro de una celda sellada con una tapa plástica equipada con un burbujeador de gas inerte (N_2). Antes de cada experimento la solución problema fue burbujeadada con N_2 durante cinco minutos y el flujo de gas fue mantenido constante durante las determinaciones electroquímicas. El electrodo de trabajo fue pulido con alúmina de diferentes diámetros antes de cada determinación, lavado con agua y acetona y finalmente limpiado y secado con papel. Los potenciales fueron referidos contra el electrodo Ag/AgCl. Todos los barridos de potencial fueron llevados a cabo a una

velocidad de 0.100 V s^{-1} en disoluciones 3 mM de acetona usando como analito soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en una concentración 0.1 M.

6.7.2 Síntesis de los compuestos heterobimetálicos con rutenio (16a – c).

En un experimento típico 100 mg (0.23 mmol) de $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ y 0.27 mmol del CTP en 15 mL de diclorometano fueron agitados a temperatura ambiente de 3 a 4 días. La solución fue vertida sobre una columna corta de sílice (70-230) y el complejo pinza sin coordinar fue removido eluyendo con diclorometano. Los nuevos complejos heterobimetálicos fueron eluidos con una mezcla CH_2Cl_2 (80%) / éter (20%) dando una fracción amarilla pálida. La fracción fue colectada y concentrada a aproximadamente 5 mL y se puso a cristalizar por difusión de éter. Los productos se obtienen como cristales amarillos.

Para la nomenclatura usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 3**.

16a Tiempo de reacción 3 días. 151 mg. (Rendimiento 88%). RMN- ^1H (CDCl_3): δ 6.06 (s ancha, 3H, H-*m* and H-*p*), 5.27 (s, 5H, Cp), 2.57 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 139.7 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 11 \text{ Hz}$, C_{orto}), 97.1 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 20 \text{ Hz}$, C_{ipso}), 80.7 (s, C_{para}) 80.3 (s, Cp), 70.6 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 11 \text{ Hz}$, C_{meta}), 29.3 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 10 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 10 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.8 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.2 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 194.7 (s, $P^i\text{Pr}_2$), -144.4 (stp, $J_{\text{PF}} = 713 \text{ Hz}$, PF_6). EM (FAB $^+$): m/z 601 $[(\text{M}+\text{H}) - \text{PF}_6]^+$ (100%), 400 $[(\text{M}^++\text{H}) - (\text{Ru}+\text{Cp}+\text{Cl}+\text{PF}_6)]^+$ (12%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{ClF}_6\text{NiO}_2\text{P}_3\text{Ru}\cdot 0.4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: Calculado: C, 38.06; H, 5.19. Encontrado: C, 38.43; H, 4.84.

16b Tiempo de reacción: 4 días. 149 mg. (Rendimiento 82%) RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.10 (d, $^3J = 6 \text{ Hz}$, 2H, H-*m*), 5.98 (t, $^3J = 6 \text{ Hz}$, 1H, H-*p*), 5.24 (s, 5H, Cp), 2.59 (m, 4H,

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1.38 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 137.6 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz, C_{orto}), 98.7 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C_{ipso}), 80.3 (s, Cp and C_{para}), 70.9 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, C_{meta}), 29.9 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.1 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.7 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 196.3 (s, P^iPr_2), -144.5 (stp, $J_{\text{PF}} = 712$ Hz, PF_6). EM (FAB $^+$): m/z 649 [(M+H) - PF_6] $^+$ (100%), 447 [(M+H) - (Ru+Cp+Cl+ PF_6)] $^+$ (30%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{PdRu}$. Calculado: C, 34.77; H, 4.57. Encontrado: C, 34.64; H, 4.32.

16c Tiempo de reacción: 4 días. 158 mg (Rendimiento 78%). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 5.99 (d, $^3J = 6$ Hz, satélites $J_{\text{HPt}} = 15$ Hz, 2H, H-*m*), 5.79 (t, $^3J = 6$ Hz, 1H, H-*p*), 5.09 (s, 5H, Cp), 2.62 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 136.9 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 7$ Hz, C_{orto}), 92.5 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, C_{ipso}), 80.4 (s, Cp), 79.5 (s, C_{para}), 70.5 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, C_{meta}), 30.8 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 15$ Hz $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 15$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.14 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.5 (vt, $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 183.0 (s, satélites $J_{\text{PPt}} = 2914$ Hz, P^iPr_2), -144.50 (stp, $J_{\text{PF}} = 712$ Hz, PF_6). EM (FAB $^+$): m/z 737 [(M+H) - PF_6] $^+$ (35%), 497 [(M+H) - (Ru+Cp+Cl+ PF_6)] $^+$ (45%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{PdRu}$. Calculado: C, 31.28; H, 4.11. Encontrado: C, 31.19; H, 3.84.

6.7.3 Síntesis de los complejos heterobimetálicos con hierro (18a – b y 19b).

A una mezcla del complejo pinza (0.4 mmol), cloruro de aluminio(III) (160 mg/1.2 mmol) y ferroceno (223 mg/1.2 mmol) se le agregaron 15 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo durante 2 horas. Posteriormente la mezcla de reacción fue vertida sobre 15 mL de una solución acuosa de hexafluorofosfato de amonio (1.2 mmol) con agitación vigorosa. La mezcla resultante se agitó durante 25 minutos. La fase orgánica fue separada y evaporada a sequedad, el residuo se redisolvió en 10 mL de diclorometano y la disolución fue purificada a través de una columna corta de sílice (70-230). El ferroceno sin reaccionar se eluyó con una mezcla hexano (50 %) / éter (50 %), el complejo pinza se recuperó eluyendo con diclorometano y el complejo bimetálico eluyó

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

con una mezcla diclorometano (80 %) / éter (20 %) recuperándose una fracción roja. Esta fracción fue colectada y concentrada hasta cerca de 5 mL y recristalizada por difusión lenta de CH₂Cl₂/éter, dando los complejos como cristales de color rojo.

Para la nomenclatura usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 3**.

18a 33 mg (Rendimiento 12%). RMN-¹H (CDCl₃): δ 6.17 (s ancha, 2H, H_{meta}), 5.23 (s, 1H, H_{para}), 4.86 (s, 5H, Cp), 2.66 (m ancho, 2H, CH(CH₃)₂), 2.53 (m ancho, 2H, CH(CH₃)₂), 1.50 (m, 12H, CH(CH₃)₂), 1.24 (m, 12H, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃): δ 196.4 (s, PⁱPr₂), -144.0 (stp, PF₆).

18b 30 mg (Rendimiento 10%). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ 5.59 (s ancha, 2H, H_{meta}), 5.44 (s ancha, 1H, H_{para}), 4.74 (s, 5H, Cp), 2.88 (stp, 2H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 2.23 (stp, 2H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.70 (d, 3H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.64 (d, 3H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.35 (d, 3H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 1.28 (m, 6H CH(CH₃)₂), 1.20 (d, 3H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 0.99 (d, 3H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂), 0.93 (d, 3H, ³J = 7 Hz, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CD₂Cl₂): δ 140.4 (d, J_{CP} = 8.3 Hz, C_{ortho}), 85.2 (d, J_{CP} = 1.5 Hz, C_{ipso}), 81.3 (s, C_{para}), 76.4 (s, Cp), 67.4 (d, J_{CP} = 12.8 Hz, C_{meta}), 31.4 (d, J_{CP} = 22.6 Hz, CH(CH₃)₂), 28.5 (d, J_{CP} = 32.5 Hz, CH(CH₃)₂), 19.0 (s, CH(CH₃)₂), 18.3 (s, CH(CH₃)₂), 16.9 (d, J_{CP} = 5.3 Hz, CH(CH₃)₂), 15.7 (d, J_{CP} = 5.3 Hz, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 196.3 (s, PⁱPr₂), -144.5 (stp, J_{PF} = 712 Hz, PF₆).

19c 34 mg (Rendimiento 8%). RMN-¹H (DMSO-*d*₆): δ 5.84 (s ancha, 1H, H_{para}), 4.98 (s ancha, 5H, Cp), 2.75 (m ancho, 4H, CH(CH₃)₂), 1.46 (s ancha, 30H, CH(CH₃)₂), 1.23 (s ancha, 6H, CH(CH₃)₂), 1.09 (s ancha, 6H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (DMSO-*d*₆): δ 133.2 (vt, ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C_{ortho}), 98.8 (m, C_{ipso}), 98.0 (vt, ^vJ_{CP} = 4.5 Hz, C_{meta}), 79.3 (s, C_{para}), 77.0 (s, Cp), 35.1 (s, C(CH₃)₃), 30.1 (vt, ^vJ_{CP} = 10 Hz, CH(CH₃)₂), 29.9 (s, C(CH₃)₃), 28.7 (vt, ^vJ_{CP} = 10 Hz, CH(CH₃)₂), 18.2 (vt, ^vJ_{CP} = 2.3 Hz, CH(CH₃)₂), 18.0 (s, CH(CH₃)₂),

16.9 (vt, $^{\nu}J_{CP} = 2.3$ Hz, CH(CH₃)₂), 16.8 (s, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 197.1 (s, PⁱPr₂), -144.5 (stp, $J_{PF} = 712$ Hz, PF₆). EM (FAB⁺): m/z 715 [(M+H) – PF₆]⁺ (42%), 598 [(M+H) – (Fe+Cp+PF₆)]⁺ (8%), 559 [(M+H)-(Fe+Cp+Cl+PF₆)]⁺ (50%).

6.8 Referencias

1. Slugov, C.; Rüba, E.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Mereiter, K. *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1241.
2. Trost, B. M.; Older, C. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2544.
3. Wheeler, D. E.; Hill, S. T.; Carey, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 157.
4. Bonnet, S.; Siegler, M. A.; van Lenthe, J. H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4667.
5. Pandaris, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321.
6. Solano-Prado, M. A.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, *29*, 592.
7. Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 958.
8. Wang, Z.; Sugiarti, S.; Morales, C. M.; Jensen, C. M.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1923.
9. a) Gagliardo, M.; Rodriguez, G.; Dam, H. H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Havenith, R. W. A.; Coppo, P.; De Cola, L.; Hartl, F.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *45*, 2143. b) Jude, H.; Krause Bauer, J. A.; Connick, W. B. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *43*, 725.
10. Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 159.
11. Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 1157.
12. Gusev, O. V.; Ievlev, M. A.; Peterleitner, M. G.; Peregudova, S. M.; Denisovich, L. I.; Petrovskii, P. V.; Ustynyuk, N. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 57.
13. Walter, M. C.; White, P. S. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1842.

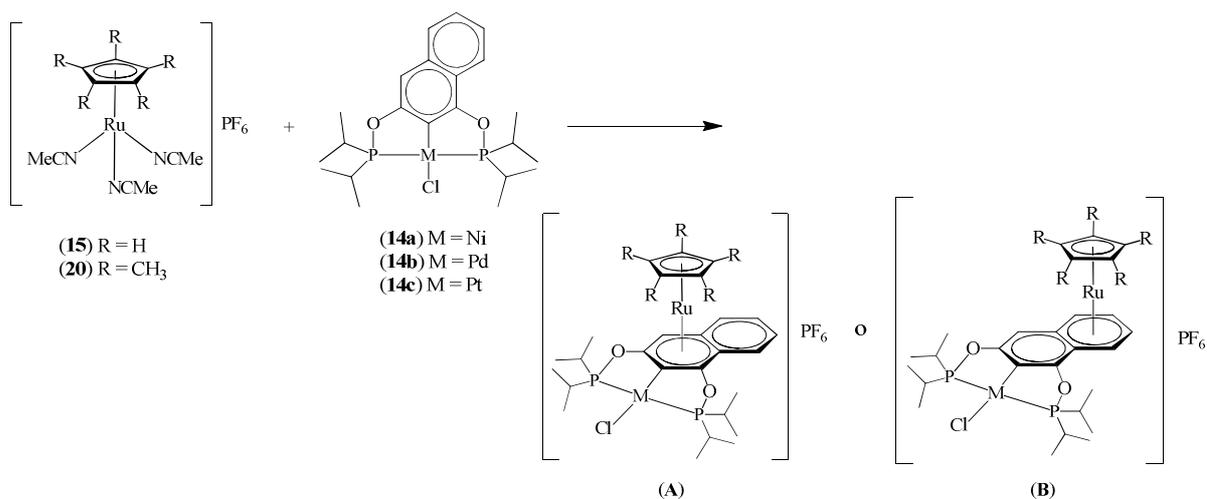
Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP simétrico.

14. a) Nesmeyanov, A. N.; Vol'kenau, N. A.; Isaeva, L. S.; *Tetrahedron Lett.* **1963**, *25*, 1725. b) Nesmeyanov, A. N.; Vol'kenau, N. A.; Isaeva, L. S.; *Dokl. Chem.* **1967**, *176*, 106.
15. Bedford, R. B.; Betham, M.; Charmant, J. P. H.; Haddow, M. F.; Orpen, A. G.; Pilarski, L. T. *Organometallics* **2007**, *26*, 6346.

**COMPLEJOS HETEROBIMETÁLICOS DERIVADOS DE UN
COMPLEJO PINZA POCOP NO SIMÉTRICO**

7. Complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación del fragmento $[(C_5R_5)Ru]^+$ a un complejo pinza POCOP no simétrico.

La síntesis de los complejos heterobimetálicos se llevó a cabo por coordinación π del fragmento $[(C_5R_5)Ru]^+$ en los derivados de 1,3-naftoresorcinol (**14a-c**). Debido a que el esqueleto aromático de **14a-c** consiste de dos anillos fusionados se espera que se generen dos isómeros (**Ecuación 1**). Como se discutió previamente, los factores estéricos son importantes en la reactividad del fragmento $[(C_5R_5)Ru]^+$, observándose importantes diferencias entre los fragmentos $[CpRu]^+$ y $[Cp^*Ru]^+$.¹ Con el fin de incrementar la regioespecificidad de la reacción se llevó a cabo una primera serie de reacciones usando el precursor $[RuCp^*(MeCN)_3]PF_6$ (**20**) en vez de $[RuCp(MeCN)_3]PF_6$ (**15**), esperando obtener preferentemente el isómero **B** (**Ecuación 1**). Posteriormente, se realizó una segunda serie de reacciones utilizando el precursor **15** de la cual se espera menor regioespecificidad.



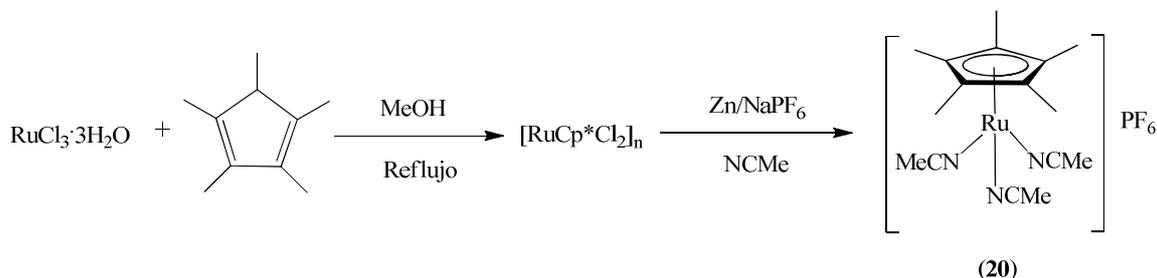
Ecuación 1. Productos esperados de la coordinación π del fragmento $[(C_5R_5)Ru]^+$

7.1 Síntesis del precursor $[RuCp^*(CH_3CN)_3]PF_6$ (**20**).

La síntesis del precursor **20** se llevó a cabo siguiendo la metodología previamente descrita.² Se requirió primero llevar a cabo la síntesis de $[Ru(Cp^*)Cl_2]_n$.³ Este complejo se preparó por reacción del ligante pentametilciclopentadienilo con $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ en MeOH a temperatura de reflujo. El posterior tratamiento de una disolución de $[Ru(Cp^*)Cl_2]_n$ con

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

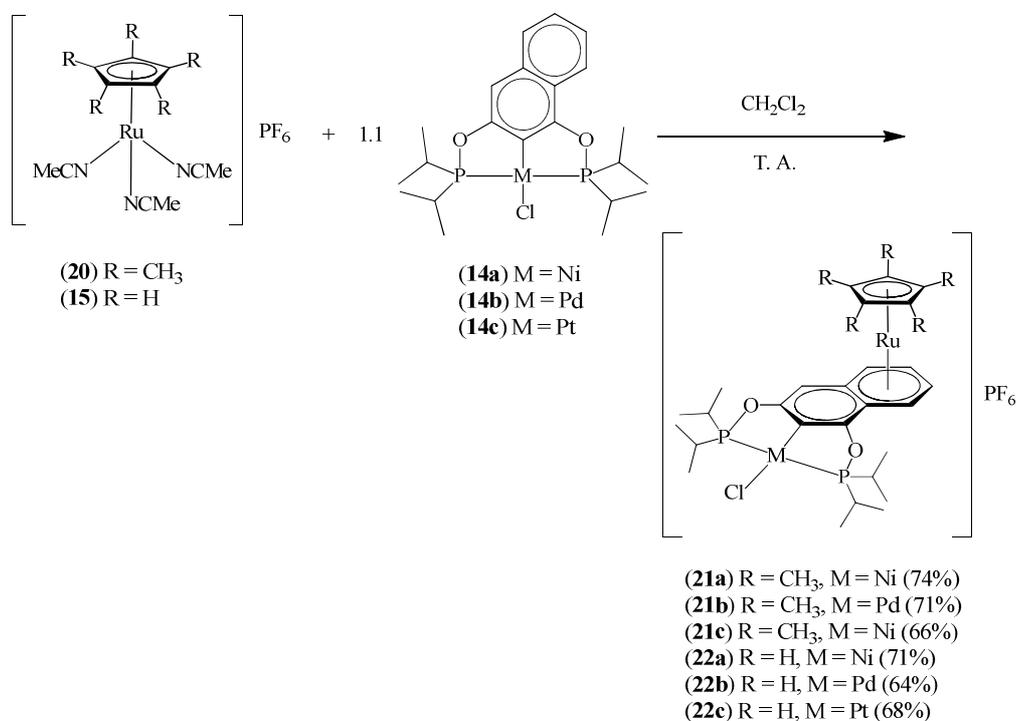
polvo de zinc y hexafluorofosfato de sodio en acetonitrilo resulta en la conversión cuantitativa a **20** (Ecuación 2).



Ecuación 2. Ruta sintética para la preparación de **20**.²

7.2 Síntesis de los complejos bimetalicos [RuCp*(η^6 -C₁₀H₅-POCOP{MCl})]PF₆ M = Ni (21a**), Pd (**21b**), Pt (**21c**) y [RuCp*(η^6 -C₁₀H₅-POCOP{MCl})]PF₆ M = Ni (**22a**), Pd (**22b**), Pt (**22c**).**

Las reacciones de los precursores **20** y **15** con los compuestos **14a – c** en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente por 20 horas generaron los derivados **21a – c** (Cp**Ru*) y **22a – c** (Cp*Ru*) en rendimientos de moderados a buenos (Ecuación 3).



Ecuación 3. Ruta sintética usada para la síntesis de **21a-c** y **22a-c**

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

A pesar de las diferencias en el tamaño de los sustituyentes Cp y Cp* sólo se observó la formación de un isómero. Los tiempos de reacción son notablemente menores que para los complejos pinza basados en resorcinol, para los cuales se requirió al menos 3 días de reacción en las mismas condiciones. Esto es probablemente debido a las menores restricciones estéricas. Sin embargo, en este caso, la reacción es regioselectiva y sólo se obtuvo un compuesto con la coordinación del anillo no ciclometalado del esqueleto naftilo.

La RMN de los derivados bimetálicos claramente indica que las dos caras del complejo pinza se han vuelto no equivalentes. El espectro de RMN- ^1H de **14a** a temperatura ambiente muestra dos sistemas AB de multipletes bien definidos para los isopropilos, mientras que para **21a** y **22a** se observa un sistema AB de cuatro multipletes anchos (**Figura 2**). Como consecuencia de las propiedades electroattractoras del fragmento $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Ru}]^+$ se observa un corrimiento hacia campo alto de los desplazamientos químicos en los protones aromáticos, con el mayor desplazamiento de los protones del anillo no metalado. Por ejemplo, las señales para los hidrógenos H3 –H6 para **21a** y **22b** se encuentran entre 0.51 y 1.85 ppm desplazadas hacia campo alto en comparación con **14a**, mientras que en el protón H8 en posición *meta* al anillo niquelatado sólo se observa una diferencia de 0.01 ppm para **21a** y 0.19 ppm para **22a**.

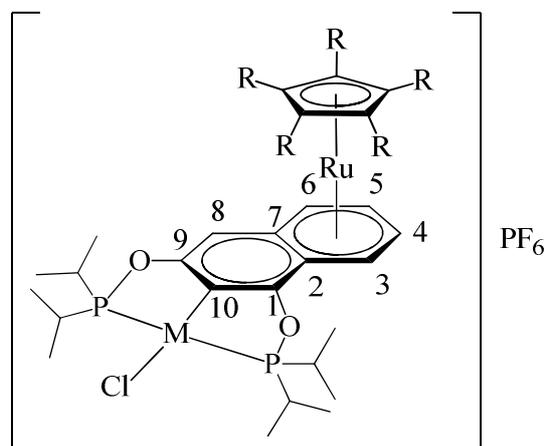


Figura 1. Numeración usada para la asignación de señales en RMN.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

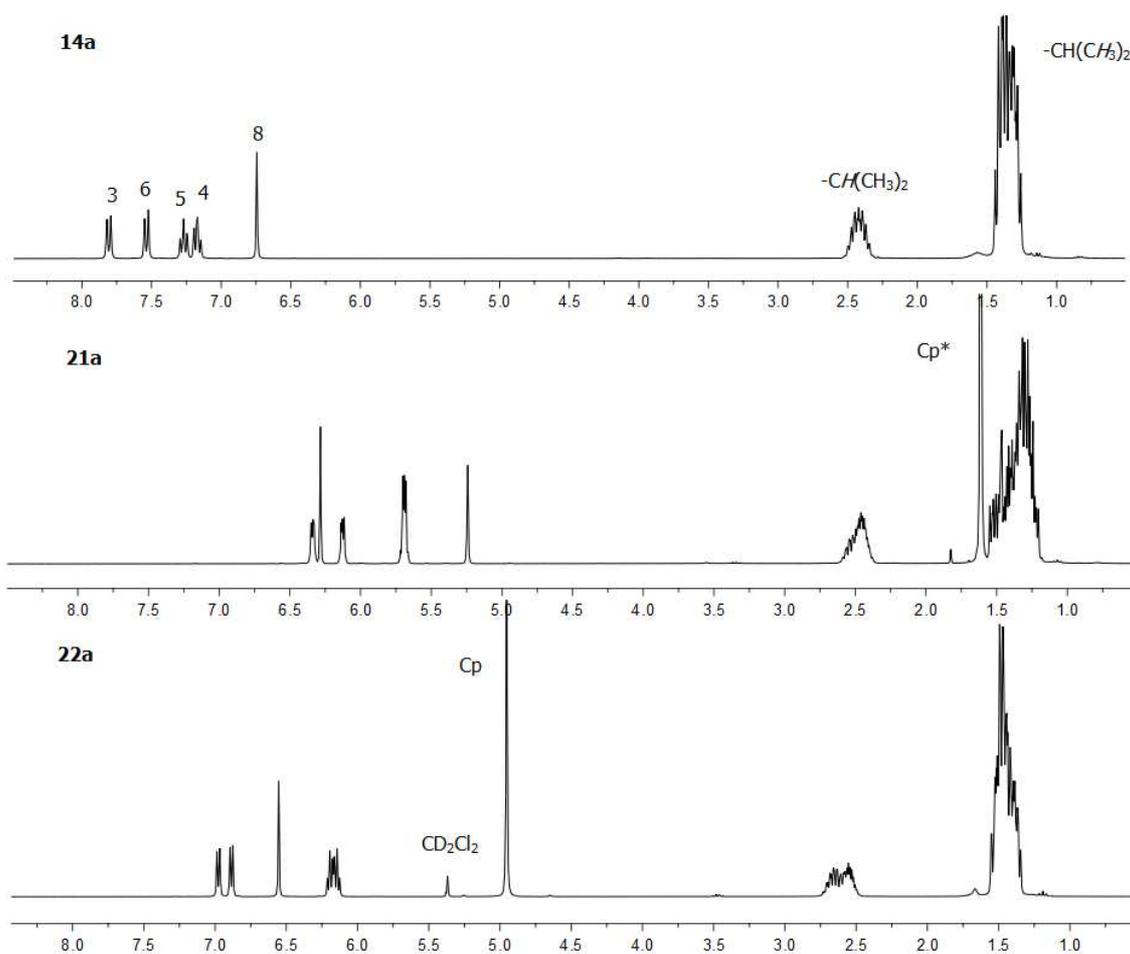


Figura 2. Espectros de RMN- ^1H de **14a** (en CDCl_3), **21a** y **22a** (en CD_2Cl_2) a temperatura ambiente.

Con el fin de corroborar si la coordinación η^6 puede llevarse a cabo en el anillo metalado del esqueleto naftil, la reacción entre **14a** y **15** fue monitoreada por RMN- ^1H a temperatura ambiente (**Figura 3**). Desde el inicio se observaron sólo señales correspondientes a la formación de **22a** y no se observó ninguna señales de la coordinación del rutenio al anillo niquelatado, confirmando que la reacción es regioselectiva.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

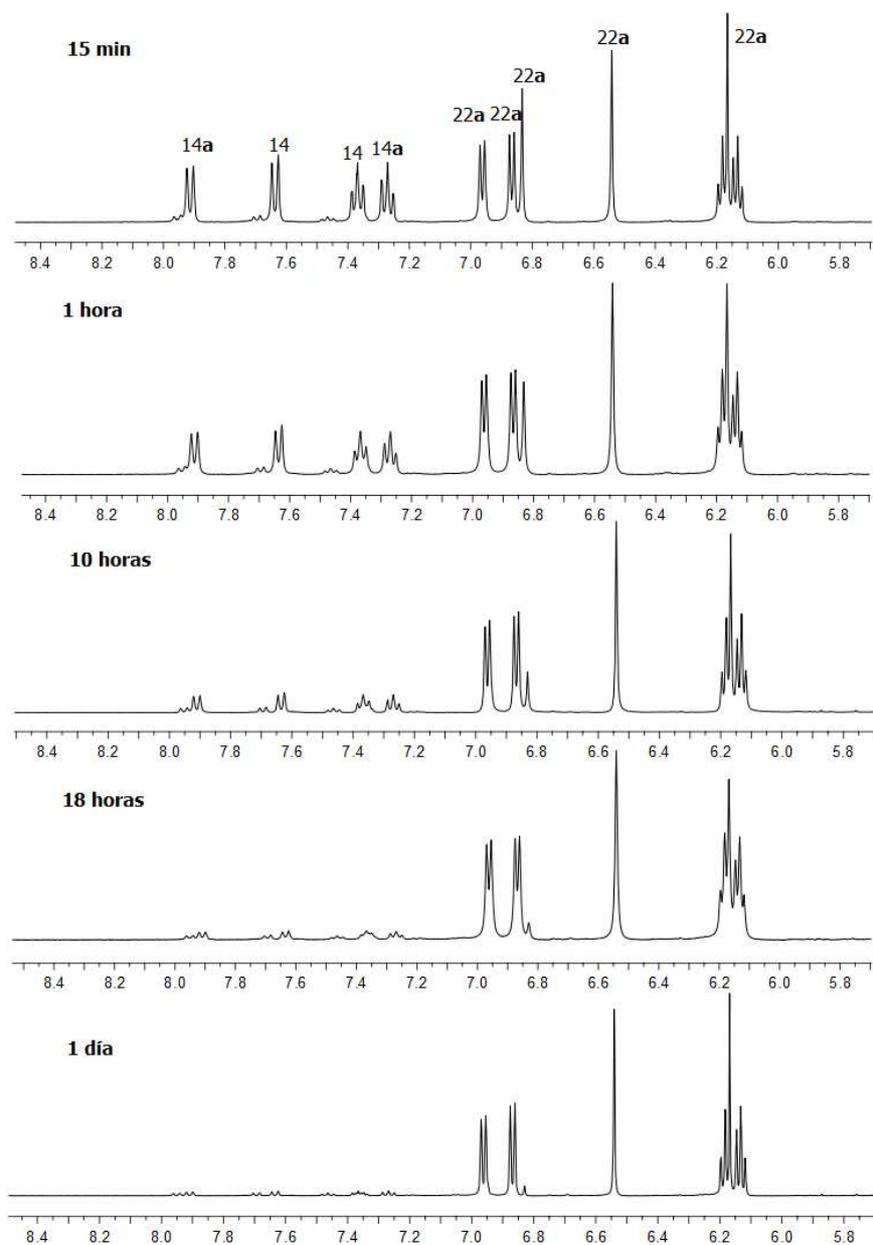


Figura 3. RMN- ^1H en la zona aromática a diferentes tiempos para la síntesis de **22a**. La reacción se llevó a cabo en un tubo de resonancia en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente, sin agitación.

En la RMN- ^1H de los derivados **14c**, **21c** y **22c** se observan los satélites debidos a un sistema de dos espines AX ($A = ^1\text{H}$, $X = ^{195}\text{Pt}$) en δ 6.90 ppm (s, $^4J_{\text{HPt}} = 18$ Hz), 6.47 ppm (s, $^4J_{\text{HPt}} = 16.8$ Hz) y 6.62 ppm (s, $^4J_{\text{HPt}} = 16.5$ Hz) respectivamente para H8.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

En la RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{-(OP}^i\text{Pr}_2)_2$ se observa un doblete a 27.29 ppm ($J_{\text{PC}} = 27$ Hz) para los carbonos de los metinos y 4 dobletes a 16.86, 16.51, 16.11 y 17.54 ppm ($J_{\text{PC}} \approx 2.5$ Hz). Estas señales están de acuerdo con la geometría de la molécula donde todos los sustituyentes isopropilo son inequivalentes. Contrastantemente, el espectro del complejo **14a** muestra dos tripletes a 28.02 y 27.86 ppm ($J_{\text{PC}} = 9$ Hz) para los carbonos de los metinos y 4 señales, dos tripletes a 17.62 y 17.54 ppm ($J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz) y dos singuletes 16.81 and 16.75 ppm para los carbonos de los metilos. Estos cambios en la multiplicidad son característicos de los acoplamientos virtuales generalmente observados en los espectro de RMN de CTP-PCP.⁴ Para el complejo bimetálico **21a**, las señales que pertenecen a los sustituyentes isopropilo están desdobladas en dos diferentes conjuntos en comparación con **14a**, mostrando un patrón más complejo como consecuencia de disimetría axial y ecuatorial de las especies heterobimetálicas (**Figura 4**).

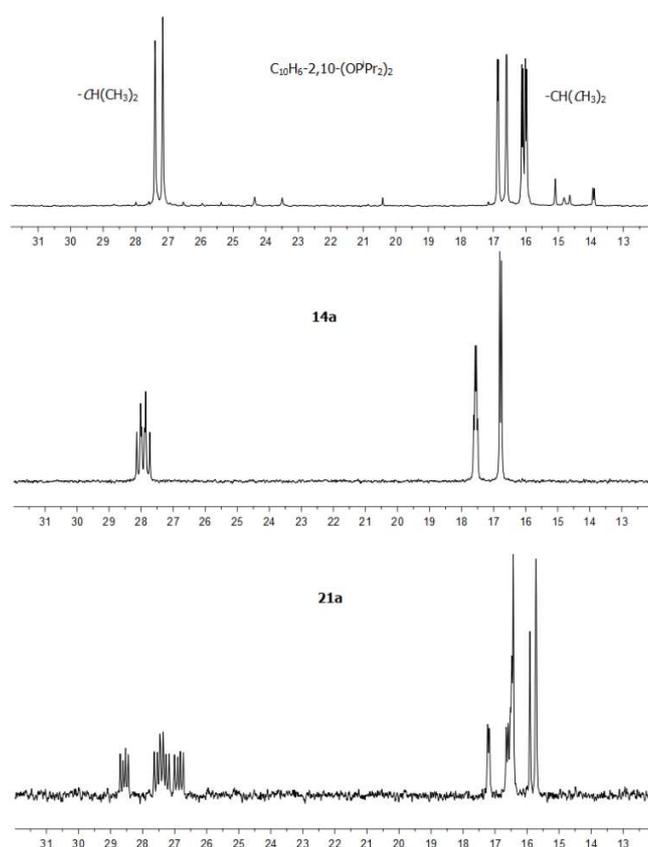


Figura 4. Ampliación de los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona alifática de **14a** (en CDCl_3), **21a** y **22a** (en CD_2Cl_2) a temperatura ambiente.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

Mientras que la RMN- ^1H confirma la disimetrización axial del fragmento pinza, en RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ se puede observar la naturaleza asimétrica del fragmento pinza. Para un complejo pinza no simétrico con los dos núcleos de fósforo en conformación *trans*, los dos átomos de fósforo están en diferentes ambientes químicos y magnéticos, por lo que se espera observar dos dobletes. Por ejemplo, para el complejo **14a** se pueden distinguir dos dobletes (δ 185.97 y 185.50 ppm $^2J_{\text{PaPb}} = 331$ Hz), sin embargo, las señales externas son difíciles de observar debido a que se genera un sistema AB en el cual el desplazamiento químico de los dos dobletes están muy cercano entre sí, contribuyendo a incrementar la intensidad de las dos señales centrales. En contraste, cuando se ha llevado a cabo la coordinación π del rutenio, los dobletes están más definidos (**Figura 5**). Para los espectros de **21a** y **22a** se observan dos dobletes a δ 194.57 y 193.06 ppm con $^2J_{\text{PaPb}} = 333$ Hz y δ 194.32 y 193.65 ppm con $^2J_{\text{PaPb}} = 331$ Hz respectivamente

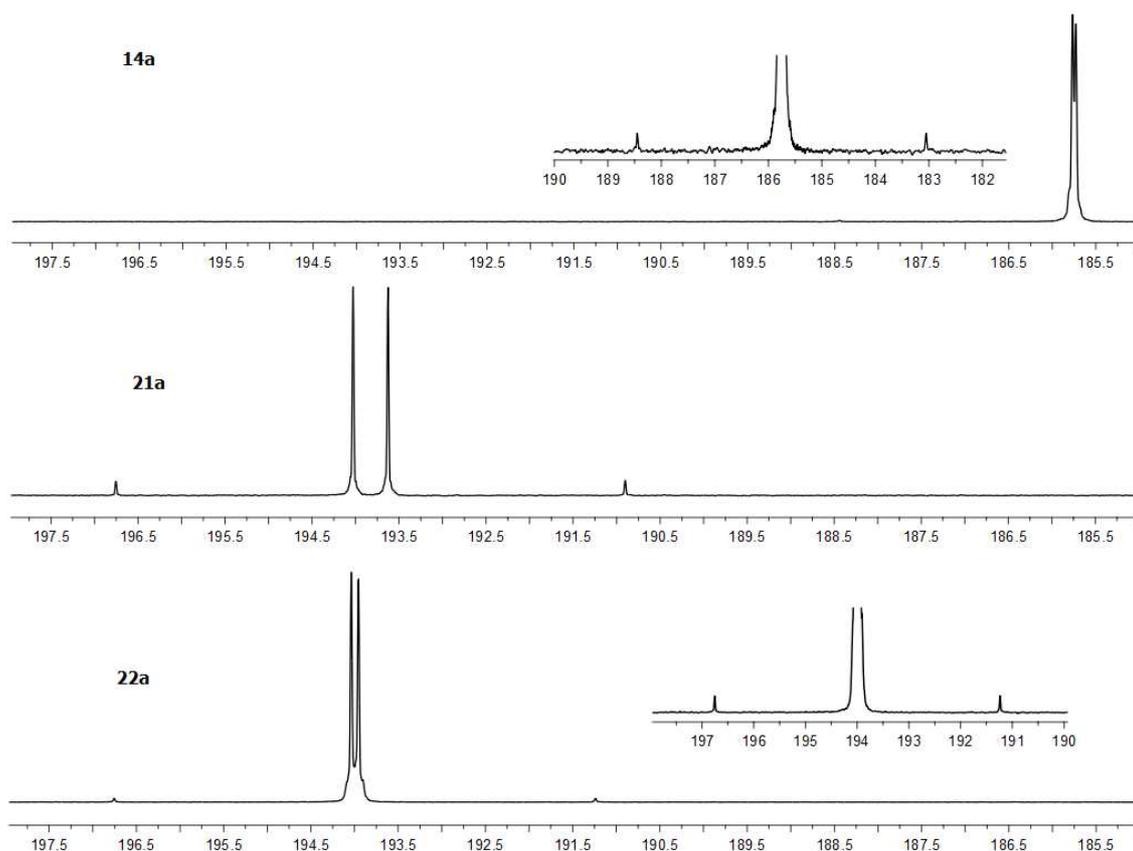


Figura 5. RMN- $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ de **14a** (en CDCl_3), **21a** y **22a** (en CD_2Cl_2) a temperatura ambiente.

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

Los nuevos derivados heterobimetálicos **21c** y **22c** exhiben un mayor desdoblamiento de las señales en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ debido a los acoplamientos con el platino. En el espectro del complejo **14c** en CD_3Cl se observa un sistema AX ($A = ^{31}\text{P}$, $X = ^{195}\text{Pt}$) el cual consiste de un singulete en 175.01 ppm con dos satélites ($^1J_{\text{PPt}} = 3055 \text{ Hz}$). A pesar de que los átomos de fósforo en el complejo **14c** no son equivalentes, la disimetría de la molécula no es suficiente para que en las condiciones en las que se determinó la RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observen los dos dobletes, como en el sistema AB descrito para **14a**. Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 de los derivados heterobimetálicos exhiben dos dobletes en δ 182.44 y 180.45 ppm ($d^2J_{\text{PaPb}} = 416 \text{ Hz}$) para **21c** y δ 182.38 y 181.08 ppm ($d^2J_{\text{PaPb}} = 414 \text{ Hz}$) para **22c**, consecuencia de la no equivalencia de los núcleos de fósforo (sistema AB). Pero también se observan los acoplamientos debido a al sistema de tres espines ABX ($A, B = ^{31}\text{P}$, $X = ^{195}\text{Pt}$), generando dos satélites por cada señal del sistema AB. Para **21c** en δ 185.14, 181.72, 181.18 y 177.76 ppm ($^1J_{\text{PaPt}} = 2973 \text{ Hz}$) y para **22c** en δ 185.25, 181.85, 181.61 y 178.21 ppm ($^1J_{\text{PaPt}} = 2988 \text{ Hz}$), con una intensidad para cada par de satélites del sistema ABX proporcional a la intensidad de los singuletes del sistema AB (**Figura 6**).

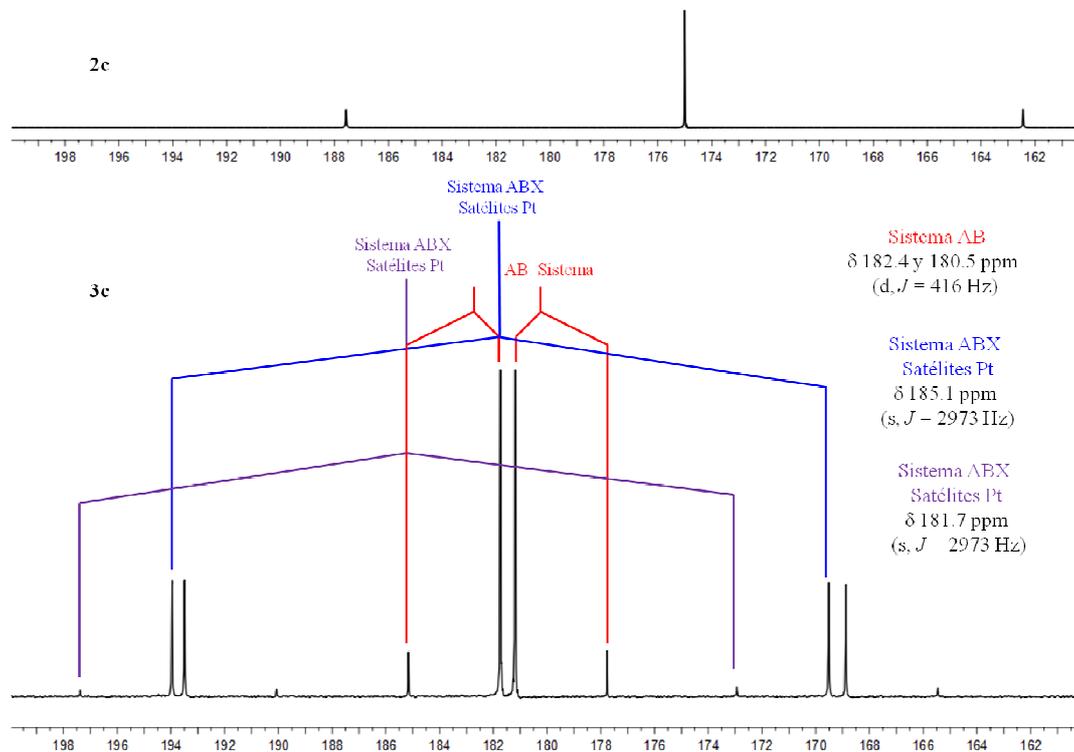
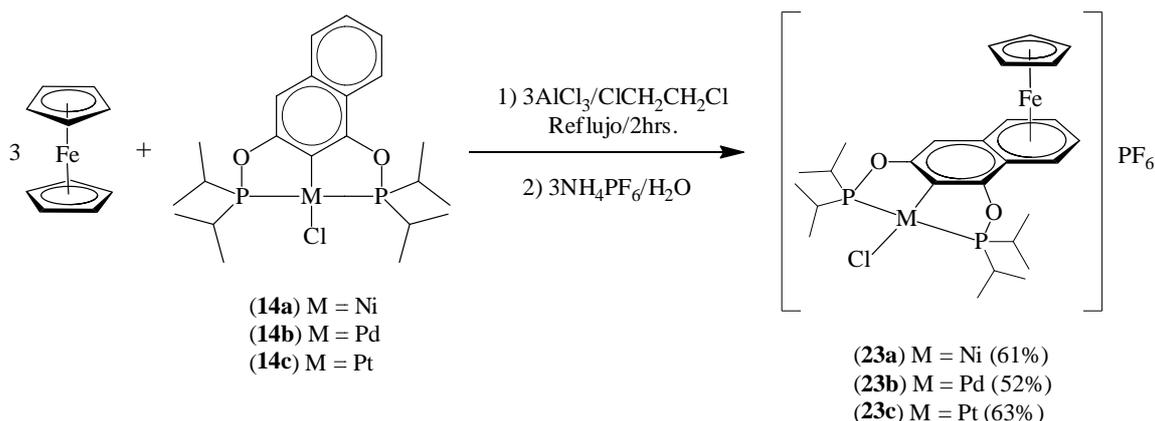


Figura 6. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **14c** (en CDCl_3) y **21c** (en CD_2Cl_2) a temperatura ambiente.

7.3 Síntesis de los complejos bimetalicos $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_5\text{-POCOP}\{\text{MCl}\})]\text{PF}_6$ **M = Ni (23a), Pd (23b), Pt (23c).**

Siguiendo los objetivos planteados en el proyecto se sintetizaron los complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación π del fragmento $[\text{CpFe}]^+$ a **14a – c**.

Se llevó a cabo la síntesis de los nuevos complejos partiendo de **14a-c** y ferroceno en presencia de un exceso de cloruro de aluminio(III) a temperatura de reflujo de 1,2-dicloroetano, seguida por una reacción de metátesis con una disolución acuosa de hexafluorofosfato de amonio para obtener la sal de PF_6^- (**Ecuación 3**). Se observó la misma regioespecificidad como en el caso de los derivados heterobimetálicos de rutenio. Señales ligeramente anchas se observaron en los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de los nuevos complejos sintetizados (**Figura 7**).



Ecuación 3. Síntesis de los derivados heterobimetálicos **23a – c**.

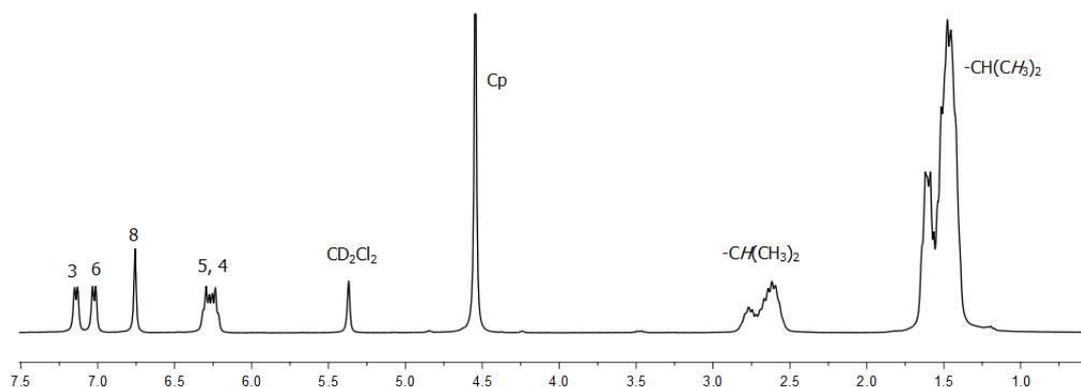


Figura 7. Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ en CD_2Cl_2 de **23a** temperatura ambiente.

Con el fin de determinar si este ensanchamiento de las señales era consecuencia de algún equilibrio dinámico, se llevaron a cabo experimentos de RMN a temperatura variable en CD₂Cl₂. Sin embargo, no se observaron cambios en los espectros de RMN, descartando un posible rearrreglo haptotrópico dentro del rango de temperatura estudiado (desde 25 hasta -60°C).⁵ Tal ensanchamiento de las señales en RMN para complejos pinza conteniendo el fragmento [CpFe]⁺ se han observado previamente,⁶ por lo que se propone que el ensanchamiento es consecuencia de alguna propiedad electromagnética del átomo de hierro.

Los nuevos complejos con hierro exhiben en RMN las mismas características, previamente discutidas para los derivados heterobimetálicos de rutenio. En RMN-³¹P{¹H} se observa que aparentemente el fragmento [Cp*Ru]⁺ contribuye más en la diferenciación de los dos átomos de fósforo que los fragmentos [CpRu]⁺ y [CpFe]⁺ y por lo tanto, la naturaleza asimétrica de los CTP en **22a – c** es más evidente.

7.4 Estudio de las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X.

Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X de los complejos **22a – c** y **23a – c**. Los cristales fueron obtenidos por difusión lenta de éter en una disolución de diclorometano. Las estructuras cristalinas de son isoestructurales y se confirma su naturaleza heterobimetálica (**Figura 9** y **10**). Las estructuras de los complejos **22a** y **22c** consisten de 2 moléculas independientes en la unidad asimétrica (sólo se muestra un catión en la **Figura 9**).

En todos los complejos los ángulos entre P-M-P son menores de 180°C, lo cual es típico para CTP-ECE. Las distancias entre el átomo de hierro y el átomo de rutenio y el plano del ciclopentadienilo y el plano del areno se incrementa como consecuencia del mayor radio atómico del centro metálico (por ejemplo desde 1.660 Å en **23a** hasta 1.804 Å en **22a** para el plano del ciclopentadienilo y 1.557 Å en **23a** hasta 1.720 Å en **22a** para el plano del areno). Para todos los compuestos, la distancia entre el átomo de rutenio o el átomo de hierro y el plano promedio del anillo ciclopentadienilo es ligeramente más larga que entre el átomo de rutenio o hierro y el plano promedio del anillo areno (por ejemplo en **22a** 1.804/1.719 Å and 1.807/1.716 Å; **22b** 1.795 /1.711 Å y **22c** 1.809 /1.723 Å y 1.813/1.718

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

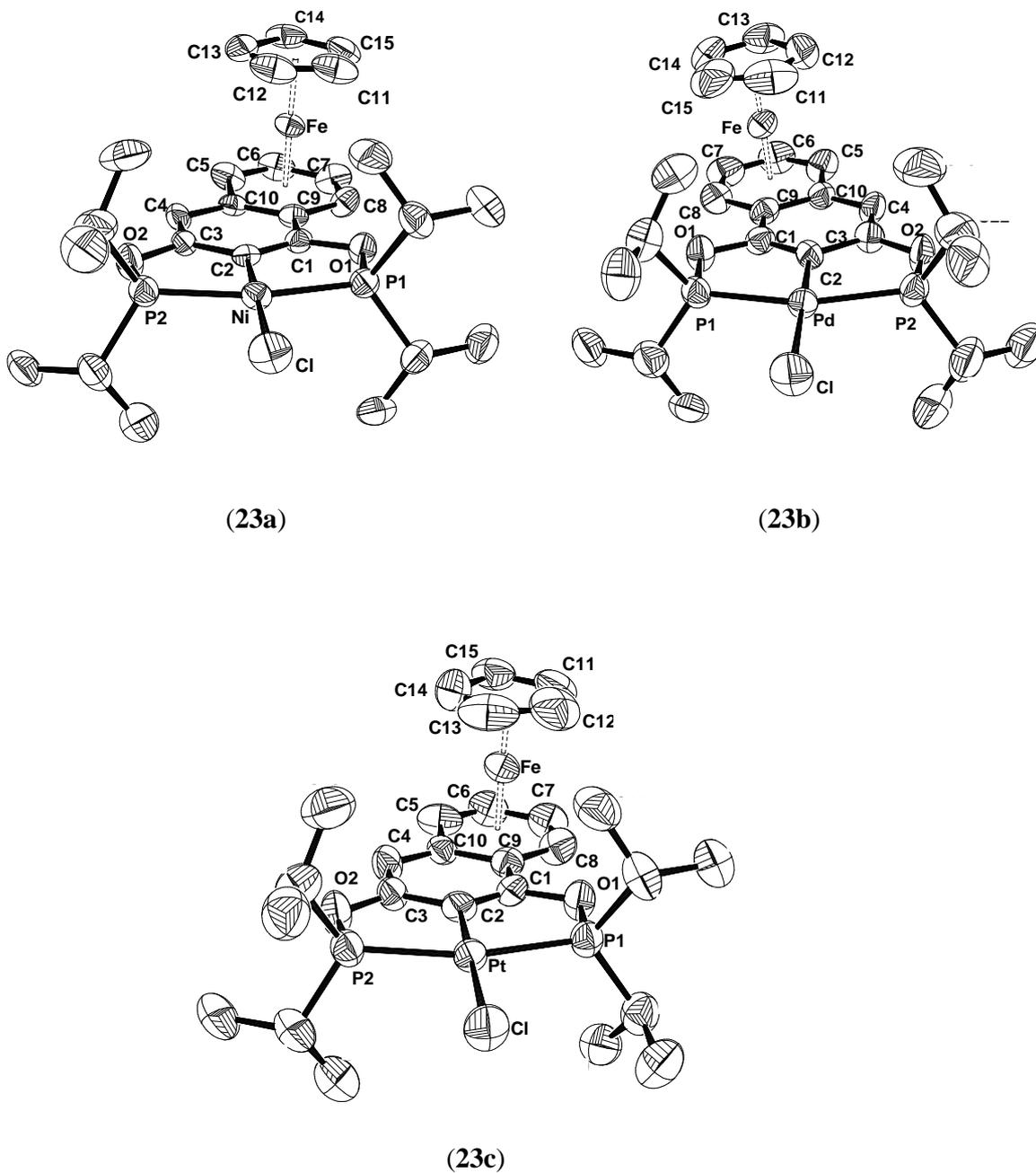


Figura 10. Vista ORTEP para los complejos **23a – c**. Los elipsoides térmicos están dibujados con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y el contraión PF_6^- son omitidos para más claridad.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos **22a – c**.

	22a	22b	22c
formula empírica	C ₅₄ H ₇₆ Cl ₂ F ₁₂ Ni ₂ O ₄ P ₆ Ru ₂	C ₂₇ H ₃₈ ClF ₆ O ₂ P ₃ PdRu	C ₅₄ H ₇₆ Cl ₂ F ₁₂ O ₄ P ₆ Pt ₂ Ru ₂
peso fórmula	1593.43	844.40	1866.19
temperatura (K)	150.0(1)	298(2)	150.0(1)
longitud de onda (Å)	0.71069	0.71073	0.71069
sistema cristalino	monoclínico	ortorrómbico	monoclínico
grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	a = 16.787(1), α = 90 b = 13.557(1), β = 90.041(1) c = 27.926(1), γ = 90	a = 16.9395(11), α = 90 b = 13.5596(9), β = 90 c = 28.602(2), γ = 90	a = 16.832(1), α = 90 b = 13.431(1), β = 90.051(1) c = 28.285(1), γ = 90
volumen (Å ³)	6355.4(6)	6569.6(8)	6394.4(3)
Z	8	8	8
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.665	1.707	1.938
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.363	1.293	5.137
<i>F</i> (000)	3232	3376	3632
tamaño del cristal (mm)	0.30 × 0.20 × 0.18	0.26 × 0.17 × 0.08	0.18 × 0.08 × 0.04
rango θ de colección de datos	3.20 a 30.03	1.86 a 25.37	2.82 a 26.37
rango de índices	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -35 ≤ <i>l</i> ≤ 26
reflexiones colectadas	46108	51765	36805
reflexiones independientes	18312 [R(int) = 0.0488]	6034 [R(int) = 0.1144]	12947 [R(int) = 0.0510]
corrección de absorción	semiempírico desde equivalentes	analítico	semiempírico desde equivalentes
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²
datos/restricciones/parámetros	18312/0/756	6034/579/467	12947/0/756
calidad del ajuste en <i>F</i> ²	1.043	1.153	1.078
índices finales R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0845	R1 = 0.0860, wR2 = 0.2031	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0937
índices <i>R</i> (todos los datos)	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0865	R1 = 0.1424, wR2 = 0.2271	R1 = 0.0524, wR2 = 0.0963
máximo-mínimo de densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	0.742 y -0.632	2.316 y -0.746	1.417 y -1.102

Tabla 2. Datos cristalográficos para los compuestos **23a** – **c**.

	23a	23b	23c
formula empírica	C ₂₇ H ₃₈ ClF ₆ FeNiO ₂ P ₃	C ₂₇ H ₃₈ ClF ₆ FeO ₂ P ₃ Pd	C ₂₇ H ₃₈ ClF ₆ FeO ₂ P ₃ Pt
peso fórmula	751.49	799.18	887.87
temperatura (K)	298(2)	298(2)	298(2)
longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
sistema cristalino	ortorrómbico	ortorrómbico	ortorrómbico
grupo espacial	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	<i>a</i> = 17.0269(14), α = 90 <i>b</i> = 13.2282(11), β = 90 <i>c</i> = 28.684(2), γ = 90	<i>a</i> = 17.074(2), α = 90 <i>b</i> = 13.2009(16), β = 90 <i>c</i> = 29.002(4), γ = 90	<i>a</i> = 17.0443(2), α = 90 <i>b</i> = 13.1286(9), β = 90 <i>c</i> = 29.024(2), γ = 90
volumen (Å ³)	6460.6(9)	6536.7(14)	6494.7(8)
Z	8	8	8
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.545	1.624	1.816
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.322	1.281	5.039
<i>F</i> (000)	3088	3232	3488
tamaño del cristal (mm)	0.35 × 0.13 × 0.09	0.40 × 0.20 × 0.04	0.26 × 0.19 × 0.09
rango θ de colección de datos	1.86 a 25.45	1.84 a 25.38	1.84 a 25.35
rango de índices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
reflexiones colectadas	67751	51213	68330
reflexiones independientes	5930 [R(int) = 0.1218]	5991 [R(int) = 0.1807]	59944 [R(int) = 0.1005]
corrección de absorción	analítico	analítico	analítico
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²	cuadrados mínimos sobre <i>F</i> ²
datos/restricciones/parámetros	5930/703/495	5994/639/495	5930/703/495
calidad del ajuste en <i>F</i> ²	1.008	0.943	0.943
índices finales R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0801, <i>wR</i> 2 = 0.1823	<i>R</i> 1 = 0.0718, <i>wR</i> 2 = 0.1502	<i>R</i> 1 = 0.0588, <i>wR</i> 2 = 0.1365
índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> 1 = 0.1499, <i>wR</i> 2 = 0.2134	<i>R</i> 1 = 0.1955, <i>wR</i> 2 = 0.1899	<i>R</i> 1 = 0.1093, <i>wR</i> 2 = 0.1540
máximo-mínimo de densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	0.861 y -0.562	0.909 y -0.495	2.162 y -0.927

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

Comparando las estructuras de rutenio y hierro, derivados de un mismo complejo pinza, se observa que las distancias de enlace entre los cuatro ligantes coordinados al centro metálico en el CTP son similares. Por ejemplo, las distancias de enlace Pd–C son 1.950 Å en **22b** y 1.960 Å en **23b**. Más interesante es el hecho de que esas distancias de enlace son muy cercanas a las distancias en los complejos pinza monometálicos (enlace Pd–C 1.980 Å para **14b**). Se puede considerar que el efecto de la coordinación del segundo metal en las distancias de enlace alrededor del centro metálico en el complejo pinza no es significativo.

Tabla 3. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para los derivados heterobimetálicos y los complejo pinza monometálicos.

	14a		22a		23a
Ni–C(10)	1.876(2)	1.881(2)	1.871(3)	1.883(3)	1.873(7)
Ni–P _b	2.1459(6)	2.1481(6)	2.159(1)	2.1570(8)	2.155(2)
Ni–P _a	2.1576(6)	2.1568(6)	2.1667(8)	2.1585(8)	2.173(3)
Ni–Cl	2.1850(6)	2.1834(7)	2.190(1)	2.2023(8)	2.182(2)
P _a –Ni–P _b	162.93(3)	164.88(3)	164.43(3)	164.74(3)	165.0(1)
C(10)–Ni–Cl	176.39(6)	178.65(7)	178.1(1)	177.6(1)	177.3(2)

	14b	22b	23b
Pd–C(10)	1.980(2)	1.950(9)	1.96(1)
Pd–P _b	2.2580(9)	2.284(3)	2.274(3)
Pd–P _a	2.2696(8)	2.272(4)	2.291(3)
Pd–Cl	2.3570(8)	2.367(3)	2.367(3)
P _a –Pd–P _b	160.78(3)	160.9(1)	161.0(1)
C(10)–Pd–Cl	179.15(8)	177.4(3)	176.70(3)

	22c		23c
Pt–C(10)	1.980(1)	1.98(1)	1.98(1)
Pt–P _b	2.270(3)	2.261(2)	2.256(3)
Pt–P _a	2.266(3)	2.268(3)	2.278(3)
Pt–Cl	2.376(3)	2.373(2)	2.363(3)
P _a –Pt–P _b	161.4(1)	161.7(1)	161.8(1)
C(10)–Pt–Cl	176.9(3)	177.2(3)	176.50(3)

Tabla 4. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para los derivados heterobimetálicos **22a** y **23a** basados en el complejo pinza de níquel.

	22a M = Ru		23a M = Fe
M-Cp _(plano)	1.804	1.807	1.660
M-areno _(plano)	1.719	1.716	1.556
M-Cp _(más corta)	2.153(3)	2.146(4)	2.02(1)
M-Cp	2.164(3)	2.160(3)	2.02(1)
M-Cp	2.174(3)	2.166(4)	2.029(9)
M-Cp	2.181(3)	2.173(3)	2.04(1)
M-Cp _(más larga)	2.181(3)	2.185(3)	2.04(1)
M-Cp _(promedio)	2.1706	2.166	2.028
M-C3	2.184(3)	2.193(3)	2.064(9)
M-C4	2.197(3)	2.201(3)	2.075(9)
M-C5	2.208(3)	2.212(3)	2.08 (1)
M-C6	2.218(3)	2.214(3)	2.088(9)
M-C2	2.264(3)	2.262(3)	2.126(8)
M-C7	2.317(3)	2.310(3)	2.171(8)
M-areno _(promedio)	2.231	2.232	2.101
M-Cp _(centroide) -C _(más corta)	89.09	89.70	88.99
M-Cp _(centroide) -C _(más larga)	90.57	91.38	90.04
M-areno _(centroide) -C3	87.58	88.14	88.72
M-areno _(centroide) -C7	93.76	93.38	93.12
Cp _(centroide) -M-areno _(centroide)	179.11	179.01	177.16
Cp _(plano) -areno _(plano)	4.17	2.56	1.95

Tabla 5. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para los derivados heterobimetálicos **22b** y **23b** basados en el complejo pinza de paladio.

	22b M = Ru	23b M = Fe
M–Cp _(plano)	1.795	1.642
M–areno _(plano)	1.711	1.535
M–Cp _(más corta)	2.13(1)	2.00(2)
M–Cp	2.14(1)	2.00(1)
M–Cp	2.14(2)	2.01(1)
M–Cp	2.18(2)	2.03(2)
M–Cp _(más larga)	2.19(2)	2.04(1)
M–Cp _(promedio)	2.16	2.02
M–C3	2.13(1)	2.03(1)
M–C4	2.16(1)	2.03(1)
M–C5	2.18(1)	2.05(1)
M–C6	2.25(1)	2.07(1)
M–C2	2.29(1)	2.10(1)
M–C7	2.29(5)	2.16(1)
M–areno _(promedio)	2.22	2.07
M–Cp _(centroide) –C _(más corta)	89.26	89.41
M–Cp _(centroide) –C _(más larga)	90.73	90.39
M–areno _(centroide) –C3	87.81	88.20
M–areno _(centroide) –C7	93.26	93.10
Cp _(centroide) –M–areno _(centroide)	178.56	178.39
Cp _(plano) –areno _(plano)	3.04	2.22

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

Tabla 6. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para los derivados heterobimetálicos **22c** y **23c** basados en el complejo pinza de platino.

	22c M = Ru		23c M = Fe
M–Cp _(plano)	1.809	1.813	1.650
M–areno _(plano)	1.723	1.718	1.542
M–Cp _(más corta)	2.15(1)	2.15(1)	2.00(2)
M–Cp	2.17(1)	2.16(1)	2.02(1)
M–Cp	2.17(1)	2.17(1)	2.02(2)
M–Cp	2.18(1)	2.17(1)	2.03(2)
M–Cp _(más larga)	2.19(1)	2.18(1)	2.03(2)
M–Cp _(promedio)	2.17	2.17	2.02
M–C3	2.184(8)	2.17(1)	2.03(1)
M–C4	2.20(1)	2.19(1)	2.05 (1)
M–C5	2.21(1)	2.21(1)	2.06(2)
M–C6	2.22(1)	2.21(1)	2.06(1)
M–C2	2.27(1)	2.27(1)	2.11(1)
M–C7	2.33(1)	2.30(1)	2.16(1)
M–areno _(promedio)	2.236	2.23	2.08
M–Cp _(centroide) –C _(más corta)	89.03	88.91	89.03
M–Cp _(centroide) –C _(más larga)	90.88	90.98	91.11
M–areno _(centroide) –C3	87.46	87.66	88.36
M–areno _(centroide) –C7	93.81	93.33	92.42
Cp _(centroide) –M–areno _(centroide)	179.07	179.14	176.87
Cp _(plano) –areno _(plano)	3.54	2.60	1.25

7.5 Estudios electroquímicos.

Para estudiar la influencia del segundo metal en la densidad electrónica del centro metálico en el CTP, se determinaron las voltaamperometrías cíclicas (VC's) de los complejos pinza **14a – c** y de los derivados heterobimetálicos **21a – c**, **22a – c** y **23a – c** en acetona (**Tabla 7**). Todos los potenciales discutidos son relativos al electrodo de referencia Ag/AgCl.

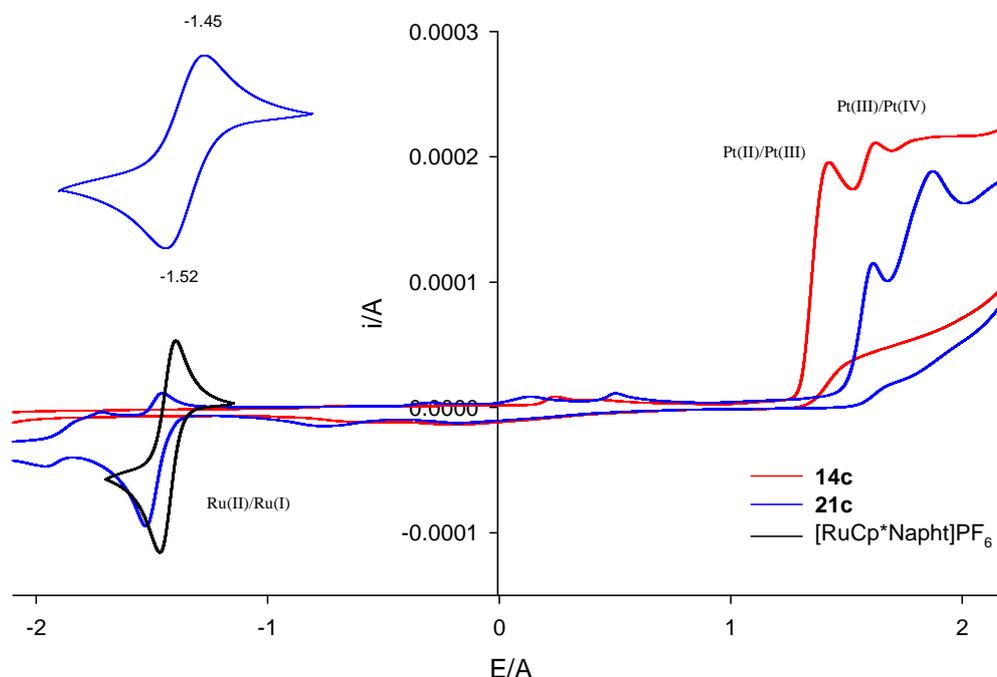
Tabla 7. Potenciales de oxidación y potenciales $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}$ determinados por voltaamperometría cíclica.

complejo	$E_{\text{ox}}(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}})$ (V)	$E_{\text{ox}}(\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}})$ (V)	$E(\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}})$ (V)	$E(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}})$ (V)
14a	+1.25	indeterminado		
14b		+1.49		
14c	+1.42	+1.62		
[Ru(Cp*)(naftaleno)]PF ₆				-1.43
21a	+1.39	+2.00		-1.51*
21b	+1.66	+1.87		-1.44*
21c	+1.62	+1.87		-1.48
[Ru(Cp)(naftaleno)]PF ₆				-1.17
22a	+1.40	+1.80		-1.23
22b		+1.78		-1.25*
32c		+1.71		-1.24
[Fe(Cp)(naftaleno)]PF ₆			-0.87	
23a	+1.44	+1.90	-0.93	
23b		+1.68	-0.93	
23c		+1.66	-0.94	

Todos los potenciales de oxidación se observaron como una onda irreversible. *Sólo se observó reducción. Electrodo de referencia Ag/AgCl, [Complejo] = 3mM en acetona, (*n*-Bu)₄NPF₆ 0.1 M, velocidad de barrido 0.1 Vs⁻¹.

Todos los complejos experimentan oxidación completamente irreversible. Para el complejos pinza **14a** se observa una onda irreversible en oxidación a +1.25 V, que puede deberse a la oxidación a un electrón Ni(II)/Ni(III), para **14b** sólo se observa una onda irreversible que puede deberse a una oxidación a dos electrones Pd(II)/Pd(IV) y para **14c** se observan dos ondas a +1.42 y +1.62 V, las cuales se pueden atribuir a las oxidaciones a un electrón Pt(II)/Pt(III) y Pt(III)/Pt(IV). En el caso de los complejos bimetálicos, las ondas cuasireversible a un electrón en reducción se atribuye a las reducciones Ru(II)/Ru(I) y Fe(II)/Fe(I), ya que se determinó el potencial redox de los complejos

$[\text{RuCp}^*(\eta^6\text{-naftaleno})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-naftaleno})]\text{PF}_6$ y $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-naftaleno})]\text{PF}_6$, para los cuales se observan ondas reversibles en potenciales < -1.5 V.



Gráfica 1. VC's de los compuestos **14c** y **21c** en acetona. Electrodo de referencia Ag/AgCl, [Complejo] = 3mM, $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ 0.1 M, velocidad de barrido 0.1 Vs^{-1} .

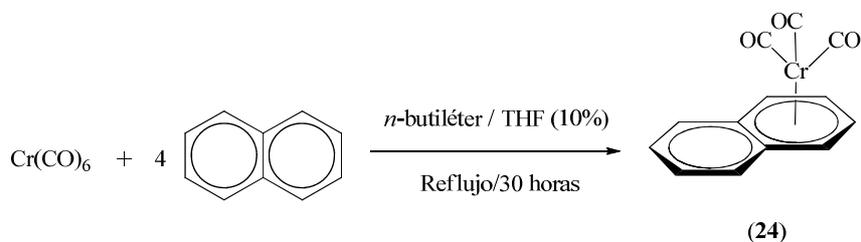
Las oxidaciones debidas al centro metálico del CTP en los derivados heterobimetálicos se encuentran a potenciales más positivos en comparación con el CTP libre. Por ejemplo, las oxidaciones atribuidas a Ni(II)/Ni(III) están desplazadas +0.14 V, +0.15 V y +0.19 V a potenciales más positivos para **21a**, **22a** y **23a** respectivamente, mientras que las reducciones Ru(II)/Ru(I) y Fe(II)/Fe(I) ocurren a potenciales más negativos en comparación con $[\text{RuCp}^*(\eta^6\text{-naftaleno})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-naftaleno})]\text{PF}_6$ o $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-naftaleno})]\text{PF}_6$ (-0.08 V para **21a** y -0.06 V en **22a** y **23a**). Estas observaciones reflejan las interacciones entre los centros metálicos y son consistentes con las propiedades electroattractoras de los fragmentos $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$, $[\text{CpRu}]^+$ y $[\text{CpFe}]^+$ lo cual resulta en una disminución de la densidad electrónica en el metal del CTP.

7.6 Complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación del fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$.

Con el fin de evaluar si factores electrónicos (mas que estéricos) son determinantes en la regioespecificidad de la reacción, fue estudiada la coordinación de un fragmento organometálico diferente a un medio sándwich. Los complejos de cromo han sido ampliamente estudiados y representan una clase bien establecida de compuestos organometálicos. Un método general para obtener complejos del tipo $[\text{Cr}(\eta^6\text{-areno})\text{L}_3]$ es a través de la coordinación π del fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$. Estos complejos son muy útiles como modelos para estudiar efectos electrónicos involucrados en la coordinación π , debido a la reactividad que presentan, como por ejemplo, rearrreglos haptotrópicos.⁷

7.7 Síntesis del precursor $[\text{Cr}(\eta^6\text{-naftaleno})(\text{CO})_3]$ (**24**).

La síntesis del precursor **24** se llevó a cabo siguiendo la metodología previamente descrita.⁸ Se preparó el complejo por reacción del hexacarbonilcromo con un exceso de naftaleno en una mezcla *n*-butiléter (90 %) / tetrahidrofurano (10 %) a temperatura de reflujo durante 30 horas (**Ecuación 4**).

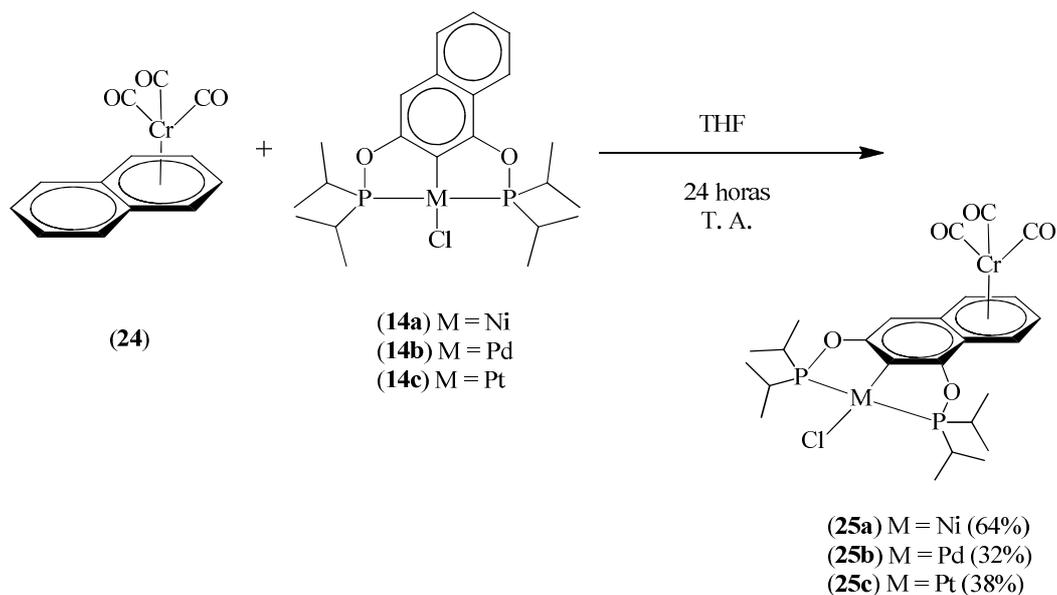


Ecuación 4. Ruta sintética para la obtención del complejo **24**.

7.8 Síntesis de los complejos bimetálicos $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{-POCOP}\{\text{MCl}\})(\text{CO})_3]$ **M = Ni (25a), Pd (25b), Pt (25c)**.

Partiendo de **24** y los complejos pinza **14a – c** en THF a temperatura ambiente se obtuvieron los complejos **25a – c** en rendimientos ligeramente menores a los obtenidos en la síntesis de los complejos análogos de rutenio y hierro, observándose la misma regioespecificidad (**Ecuación 5**).

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.



Ecuación 5. Síntesis de los derivados heterobimetálicos **25a-c**.

Se confirmó la presencia de los grupos carbonilo por IR, todos los compuestos generaron dos señales a frecuencias ligeramente menores a 2000 cm^{-1} (**Tabla 8**). Las frecuencias de vibración de los compuestos **25a – c** son ligeramente menores a la materia prima (~ 7 y $\sim 4\text{ cm}^{-1}$, respectivamente) y se mantienen sin cambios entre sí.

Tabla 8. Frecuencias de vibración del grupo CO obtenidas por FT-IR en disolución (3 mM en CH_2Cl_2).

	$\nu\text{ CO (cm}^{-1}\text{)}$	
24	1965 (fina)	1889 (ancha)
25a	1958 (fina)	1885 (ancha)
25b	1959 (fina)	1886 (ancha)
25c	1958 (fina)	1884 (ancha)

El comportamiento en RMN de los complejos bimetalicos con cromo son similares a los complejos de rutenio y hierro. En RMN- ^1H se observa que el CTP se ha disimetrizado por efecto de la coordinación del cromo. Mientras que todos los complejos con rutenio y hierro presentan dos sistemas anchos de multipletes que corresponden a los hidrógenos de los metinos y los metilos de los sustituyentes isopropilo (**Figura 2 y 8**), los complejos con cromo presentan un mayor desdoblamiento de estas señales. Los hidrógenos de los metinos

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

en el complejo **25a – c** generan dos multipletes (δ en CD_2Cl_2 2.59 y 2.49 ppm para **25a**, 2.82 y 2.66 ppm para **25b**, 2.87 y 2.70 ppm para **25c**). Mientras que los hidrógenos de los metilos generan un multiplete ancho en **25a** (1.45 ppm) y para **25b – c** se observan dos dobletes (δ en CD_2Cl_2 1.55 y 1.41 ppm para **25b**, 1.41 y 1.27 ppm para **25c**). Tal desdoblamiento de las señales claramente indica que la coordinación π del cromo genera que las dos caras del CTP se vuelvan no equivalentes, pero se observa que el fragmento de cromo genera un efecto ligeramente mayor en la discriminación diasterotópica de los sustituyentes isopropilos. También se observa que el efecto electroattractor del fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ es mayor que en los complejos con rutenio y hierro, ya que los protones aromáticos que se encuentran en el anillo que soporta la coordinación η^6 del cromo se encuentran desplazados desde 1.42 hasta 1.85 ppm hacia campo alto. En $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa que el fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ contribuye más a la diferenciación entre los dos átomos de fósforo que los fragmentos $[\text{CpRu}]^+$ y $[\text{CpFe}]^+$, lo que hace más evidente la naturaleza asimétrica del CTP. Finalmente en $\text{RMN-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se confirma la presencia de los carbonilos, los cuales generan un singulete desplazado a campo bajo (δ en CD_2Cl_2 233.2 ppm para **25a**, 233.5 ppm para **25b** y 233.7 ppm para **25c**) (**Figura 11**).

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

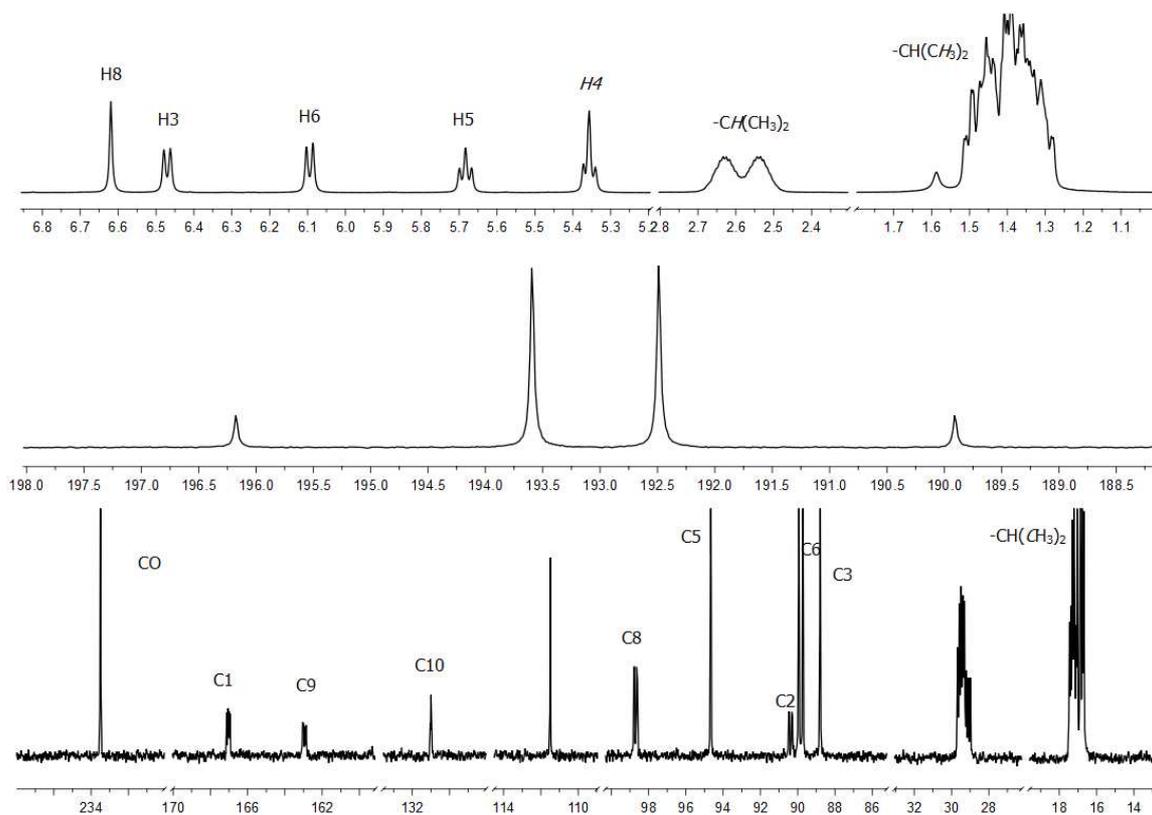


Figura 11. RMN-¹H (arriba), RMN-³¹P{¹H} (centro) y RMN-¹³C{¹H} (abajo) de **25b** en CD₂Cl₂.

7.9 Estudio de las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X.

Se obtuvieron monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos X de los complejos **25a** – **c**. Las estructuras cristalinas son isoestructurales y se confirma su naturaleza heterobimetálica (**Figura 12**).

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

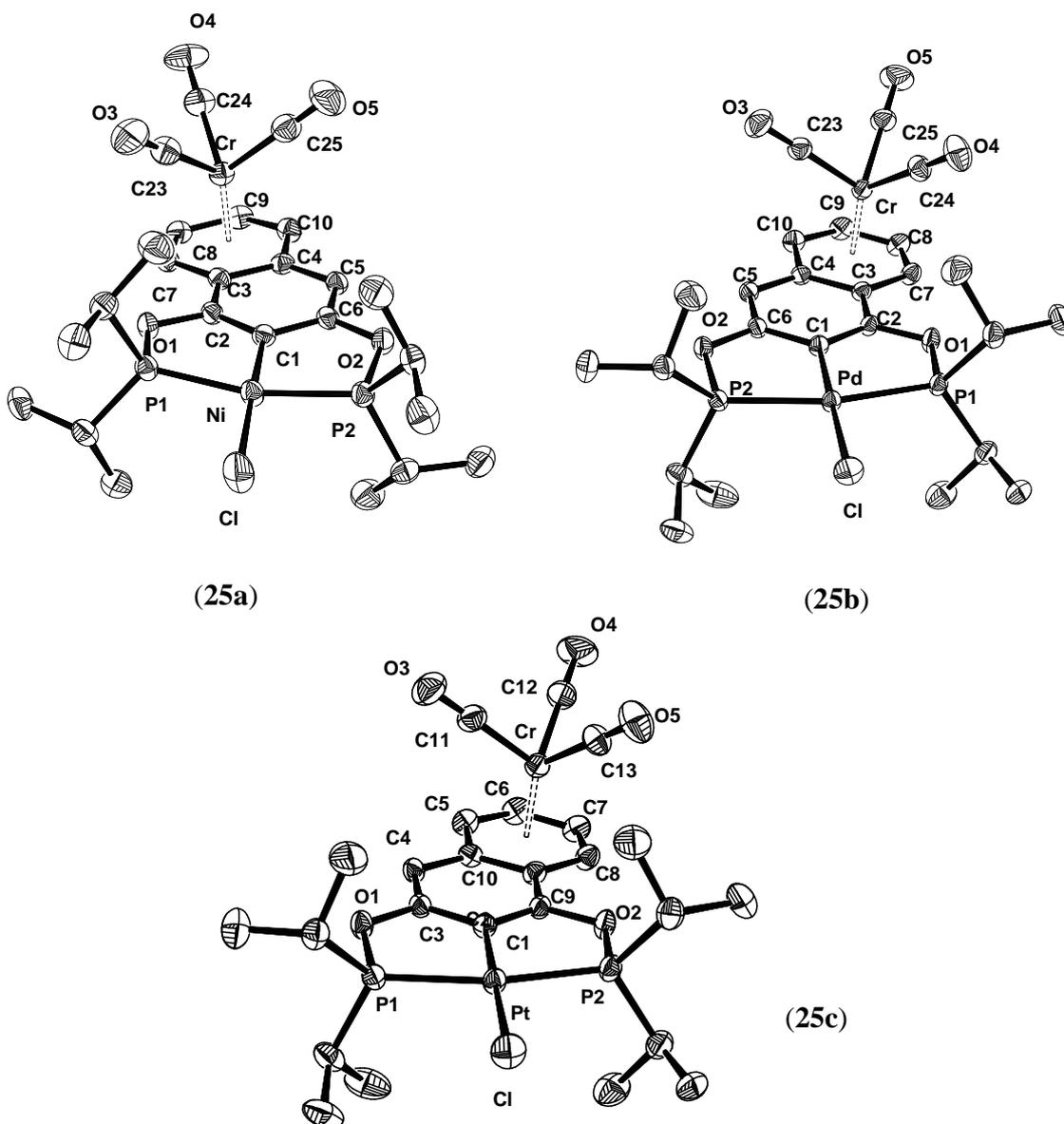


Figura 10. Vista ORTEP para los complejos **25a-c**. Los elipsoides térmicos están dibujados con un 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno son omitidos para más claridad.

Tabla 8. Datos cristalográficos para los compuestos **25a** – **c**.

	25a	25b	25c
formula empírica	C ₂₅ H ₃₃ ClCrNiO ₅ P ₂	C ₂₅ H ₃₃ ClCrO ₅ P ₂ Pd	C ₂₅ H ₃₃ ClCrO ₅ P ₂ Pt
peso fórmula	621.61	669.30	759.99
temperatura (K)	150.0(1)	150.0(1)	150.0(1)
longitud de onda (Å)	0.71069	0.71069	0.71073
sistema cristalino	monoclínico	ortorrómbico	ortorrómbico
grupo espacial	C2/c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	a = 35.728(1), α = 90 b = 10.946(1), β = 109.585(1) c = 15.424(1), γ = 90	a = 11.488(1), α = 90 b = 13.505(1), β = 90 c = 18.355(1), γ = 90	a = 11.5738(1), α = 90 b = 13.6509(1), β = 90 c = 18.4648(16), γ = 90
volumen (Å ³)	5683.0(7)	2847.7(4)	2917.3(4)
Z	8	4	4
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.453	1.561	1.726
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.284	1.251	5.395
F(000)	2576	1360	1488
tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.10 × 0.06	0.40 × 0.28 × 0.26	0.35 × 0.20 × 0.18
rango θ de colección de datos	2.80 a 26.73	3.22 a 30.02	1.86 a 25.38
rango de índices	-45 ≤ h ≤ 32 -12 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 19 -24 ≤ l ≤ 25	-13 ≤ h ≤ 13 -16 ≤ k ≤ 16 -22 ≤ l ≤ 22
reflexiones colectadas	14470	21336	32274
reflexiones independientes	5921 [R(int) = 0.0391]	8106 [R(int) = 0.0284]	5357 [R(int) = 0.0406]
corrección de absorción	semiempírico desde equivalentes	semiempírico desde equivalentes	semiempírico desde equivalentes
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F ²	cuadrados mínimos sobre F ²	cuadrados mínimos sobre F ²
datos/restricciones/parámetros	5921/0/324	8106/0/325	5357/0/324
calidad del ajuste en F ²	1.091	1.081	1.000
índices finales R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1071	R1 = 0.0204, wR2 = 0.0501	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0488
índices R (todos los datos)	R1 = 0.0616, wR2 = 0.1144	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0505	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0497
Parámetro de Flack		0.003(12)	-0.001(4)
máximo-mínimo de densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	0.481 y -0.682	0.352 y -0.602	0.940 y -0.237

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

Al igual que en el caso de los derivados heterobimetálicos con rutenio y hierro, no se observan cambios importantes en las distancias de enlace entre los cuatro ligantes alrededor del centro metálico del complejo pinza como consecuencia de la coordinación π del fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ en comparación con los complejos pinza monometálicos (**Tabla 9**).

Tabla 9. Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para los CTP monometálicos en los derivados heterobimetálicos.

	25a	25b	25c
M–C(1)	1.872(3)	1.982(2)	1.825(5)
M–P(1)	2.160(1)	2.2765(5)	2.2572(11)
M–P(1)	2.157(1)	2.2702(5)	2.2652(11)
M–Cl	2.179(1)	2.3535(4)	2.3618(10)
P(1)–M–P(2)	164.42(4)	161.00(2)	161.68(4)
C(1)–M–Cl	174.6(1)	178.40(5)	178.23(13)

Partiendo de la hipótesis de que los derivados heterobimetálicos generados por modificación de los CTP asimétricos **14a-c** poseen quiralidad planar, el siguiente objetivo del proyecto consistió en la resolución de la mezcla de enantiómeros. Todos los resultados obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en el siguiente capítulo.

7.10 Parte Experimental.

7.10.1 Materiales y métodos.

El pentametilciclopentadieno, el polvo de zinc y la sal de hexafluorofosfato de sodio se adquirieron en Aldrich Chemical Co. Los precursores $[\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6^2$ (**20**), $[\text{RuCp}^*\text{Cl}_2]_n^3$ y $[\text{Cr}(\eta^6\text{-naftaleno})(\text{CO})_3]^8$ se prepararon según la metodología previamente informada.

7.10.2 Síntesis de los compuestos heterobimetálicos con rutenio (21a-b y 22a-c).

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

En un experimento típico 116 mg (0.23 mmol) de $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ y 0.25 mmol del CTP en 15 mL de diclorometano fueron agitados a temperatura ambiente durante 20 horas. La solución fue vertida sobre una columna corta de sílice (70-230) y el complejo pinza sin coordinar fue separado eluyendo con diclorometano. Los nuevos complejos heterobimetálicos fueron eluidos con una mezcla diclorometano/éter 80:20 dando una fracción amarilla pálida. La fracción fue colectada y concentrada a aproximadamente 5 mL y se puso a cristalizar por difusión de éter. Los productos se obtienen como cristales amarillos.

Para la numeración usada en la asignación de señales en RMN ver **Figura 1**.

21a. Partiendo de 121 mg de **14a**, el compuesto **21a** se obtuvo en un rendimiento del 74% (147 mg). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.33 (m 1H, H3), 6.28 (s 1H, H8), 6.12 (s 1H, H6), 5.69 (m 2H, H5 and H4), 2.58 hasta 2.42 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.61 (s 15H, Cp^*), 1.56 hasta 1.21 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 169.7 y 169.6 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 9$ Hz C1), 162.6 y 162.5 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 9$ Hz C9), 131.7 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 20.4$ Hz C10), 100.6 (s, C7), 93.9 y 93.8 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C8), 93.1 (s, Cp^*), 86.6 (s, C6), 85.7 (s, C5), 84.5 y 84.3 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, C2), 82.4 (s, C4), 79.3 (s, C3), 28.5, 27.4 y 26.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.2 y 16.6 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.6, 16.43, 15.9 y 15.7 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 9.1 (s, Cp^*). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 194.6 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 333$ Hz), 193.1 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 333$ Hz), -144.4 (stp $^1J_{\text{PF}} = 711$ Hz, PF_6). EM (FAB $^+$): m/z 721 [(M+H) - PF_6] $^+$ (100%), 449 [(M+H) - (Ru+Cp*+Cl+ PF_6)] $^+$ (5%), 391 [(M+H) - (Ru+Ni+Cp*+Cl+ PF_6)] $^+$ (12%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{ClF}_6\text{NiO}_2\text{P}_3\text{Ru}$. Calculado: C, 44.34; H, 5.58. Encontrado: C, 44.31; H, 5.48.

21b. Partiendo de 133 mg de **14b**, el compuesto **21b** se obtuvo en un rendimiento del 71% (149 mg). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.58 (s 1H, H8), 6.53 (m 1H, H3), 6.32 (s 1H, H6), 5.86 (m 2H, H 5 and H4), 2.75 hasta 2.56 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.73 (s 15H, Cp^*), 1.62 hasta 1.24 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 168.5 y 168.1 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz C1), 160.7 y 160.6 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz C9), 134.7 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz C10), 100.9 (s, C7), 96.4 y 96.2 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C8), 94.3 (s, Cp^*), 87.9 (s, C6), 86.9 (s, C5), 86.1 y 86.0 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C2), 83.5

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

(s, C4), 80.9 (s, C3), 30.3 y 29.3 (m, CH(CH₃)₂), 17.8 (dd $^{\vee}J_{CP} = 4.5$ Hz, $^{\vee}J_{CP} = 1.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 17.5 (d $^{\vee}J_{CP} = 1.5$ Hz, CH(CH₃)₂), 17.4 (s, CH(CH₃)₂), 17.2 (m, CH(CH₃)₂), 17.0 (s, CH(CH₃)₂), 16.7 (m, CH(CH₃)₂), 10.0 (s, Cp*). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 196.4 (d $^2J_{PaPb} = 420$ Hz), 194.2 (d $^2J_{PaPb} = 430$ Hz), -144.4 (stp $^1J_{PF} = 711$ Hz, PF₆). EM (FAB⁺): *m/z* 771 [(M+H) – PF₆]⁺ (100%), 563 [(M+H) – (Ru+Cp*+PF₆)]⁺ (3%), 497 [(M+H) – (Ru+Cp*+Cl+PF₆)]⁺ (15%), 391 [(M+H) – (Ru+Ni+Cp*+Cl+PF₆)]⁺ (8%). Anal. Elemen. para C₃₂H₄₈ClF₆O₂P₃PdRu. Calculado: C, 42.03; H, 5.29. Encontrado: C, 42.05; H, 5.20.

21c. Partiendo de 155 mg de **14c**, el compuesto **21c** se obtuvo en un rendimiento del 66% (152 mg). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ 6.47 (s Pt satélites $^4J_{HPt} = 16.8$ Hz 1H, H8), 6.42 (m 1H, H3), 6.18 (s 1H, H6), 5.71 (m 2H, H5 and H4), 2.76 hasta 2.62 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.60 (s 15H, Cp*), 1.49 hasta 1.11 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CD₂Cl₂): δ 167.2 (t $^{\vee}J_{CP} = 5.3$ Hz C1), 158.5 (t $^{\vee}J_{CP} = 6$ Hz C9), 126.9 (t $^{\vee}J_{CP} = 4.5$ Hz C10), 100.0 (s, C7), 96.2 and 96.1 (d $^{\vee}J_{CP} = 2.3$ Hz, C8), 94.1 (s, Cp*), 87.4 (s, C6), 87.0 (s, C5), 86.7 y 86.6 (d $^{\vee}J_{CP} = 3$ Hz, C2), 83.7 (s, C4), 80.4 (s, Pt satélites $J_{CPt} = 12.8$ Hz C3), 31.0 y 29.7 (m, CH(CH₃)₂), 17.5 a 16.5 (m, CH(CH₃)₂), 10.1 (s, Cp*). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 185.1 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2973$ Hz), 181.7 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2973$ Hz), 181.2 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2994$ Hz), 177.8 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2994$ Hz), -144.5 (stp $^1J_{PF} = 711$ Hz, PF₆). Sistema AB: 182.4 (d $^2J_{PaPb} = 416$ Hz), 180.5 (d $^2J_{PaPb} = 416$ Hz). EM (FAB⁺): *m/z* 859 [(M+H) – PF₆]⁺ (100%), 586 [(M+H) – (Ru+Cp*+Cl+PF₆)]⁺ (10%), 391 [(M+H) – (Ru+Ni+Cp*+Cl+PF₆)]⁺ (40%). Anal. Elemen. para C₃₂H₄₈ClF₆O₂P₃PtRu. Calculado: C, 38.31; H, 4.82. Encontrado: C, 38.25; H, 4.67.

En un experimento típico 100 mg (0.23 mmol) de [CpRu(MeCN)₃]PF₆ y 0.27 mmol del CTP en 15 mL de diclorometano fueron agitados a temperatura ambiente durante 20 horas. La solución fue vertida sobre una columna corta de sílice (70-230) y el complejo pinza sin coordinar fue separado eluyendo con diclorometano. Los nuevos complejos heterobimetálicos fueron eluidos con una mezcla diclorometano/éter 80:20 dando una fracción amarilla pálida. La fracción fue colectada y concentrada a aproximadamente 5 mL y se puso a cristalizar por difusión de éter. Los productos se obtienen como cristales amarillos.

22a. Partiendo de 121 mg de **14a**, el compuesto **22a** se obtuvo en un rendimiento del 71% (130 mg). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ 6.97 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H3), 6.88 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H6), 6.55 (s 1H, H8), 6.19 (t ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H5), 6.14 (t ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H4), 4.95 (s 5H, Cp), 2.79 hasta 2.61 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.39 hasta 1.15 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CD₂Cl₂): δ 170.8 (t ^vJ_{CP} = 10 Hz C1), 165.3 (t ^vJ_{CP} = 11 Hz C9), 133.0 (t ^vJ_{CP} = 20.5 Hz C10), 102.8 (s, C7), 96.73 y 96.7 (d ^vJ_{CP} = 6.8 Hz, C8), 85.3 (s, C6), 84.1 (s, C5), 83.4 y 83.3 (d ^vJ_{CP} = 7.6 Hz, C2), 82.6 (s, C4), 79.5 (s, Cp), 78.6 (s, C3), 28.5 (m, CH(CH₃)₂), 17.5 (m, CH(CH₃)₂), 17.00, 16.8 y 16.9 (s, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 194.3 (d ²J_{PaPb} = 331 Hz), 193.7 (d ²J_{PaPb} = 331 Hz), -155.7 (stp ¹J_{PF} = 711 Hz, PF₆). EM (FAB⁺): *m/z* 653 [(M+H) - PF₆]⁺ (100%), 449 [(M+H) - (Ru+Cp+Cl+PF₆)]⁺ (8%). Anal. Elemen. para C₂₇H₃₈ClF₆NiO₂P₃Ru. Calculado: C, 40.70; H, 4.81. Encontrado: C, 40.56; H, 4.61.

22b. Partiendo de 133 mg de **14b**, el compuesto **22b** se obtuvo en un rendimiento del 64% (124 mg). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ 7.05 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H3), 6.93 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H6), 6.73 (s 1H, H8), 6.23 (t ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H5), 6.18 (t ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H4), 4.97 (s 5H, Cp), 2.82 hasta 2.55 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.49 hasta 1.31 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CD₂Cl₂): δ 168.5 y 168.4 (d ^vJ_{CP} = 5.3 Hz C1), 162.6 y 162.4 (t ^vJ_{CP} = 5.3 Hz C9), 135.2 (t ^vJ_{CP} = 2.3 Hz C10), 102.1 (s, C7), 96.7 y 96.7 (d ^vJ_{CP} = 3 Hz, C8), 85.5 (s, C6), 84.4 (s, C5), 84.2 y 84.1 (d ^vJ_{CP} = 3.8 Hz, C2), 82.7 (s, C4), 79.7 (s, Cp), 79.2 (s, C3), 29.4 (m, CH(CH₃)₂), 17.3 (dd ^vJ_{CP} = 5.3, ^vJ_{CP} = 1.5 Hz, CH(CH₃)₂), 17.1 (m, CH(CH₃)₂), 16.8 y 16.8 (s, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 196.5 (d ²J_{PaPb} = 420 Hz), 194.7 (d ²J_{PaPb} = 420 Hz), -157.8 (stp ¹J_{PF} = 710 Hz, PF₆). EM (FAB⁺): *m/z* 699 [(M+H) - PF₆]⁺ (78%), 497 [(M+H) - (Ru+Cp+Cl+PF₆)]⁺ (24%). Anal. Elemen. para C₂₇H₃₈ClF₆O₂P₃PdRu. Calculado: C, 38.40; H, 4.54. Encontrado: C, 38.40; H, 4.33.

22c. Partiendo de 155 mg de **2c**, el compuesto **22c** se obtuvo en un rendimiento del 68% (146 mg). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ 6.95 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H3), 6.80 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H6), 6.62 (s Pt satellites ⁴J_{HPt} = 16.5 Hz 1H, H8), 6.09 (td ³J_{HH} = 6 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H5), 6.04 (td ³J_{HH} = 6 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H4), 4.82 (s 5H, Cp), 2.82 hasta 2.61 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.39 hasta 1.24 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C (CD₂Cl₂): δ 167.4 (t ^vJ_{CP} = 6 Hz

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

C1), 160.3 ($t^{\nu}J_{CP} = 6$ Hz C9), 127.4 ($t^{\nu}J_{CP} = 4.5$ Hz C10), 101.2 (s, C7), 98.1 y 98.0 ($d^{\nu}J_{CP} = 7.6$ Hz, C8), 85.1 (s, C6), 84.9 y 84.8 ($d^{\nu}J_{CP} = 3$ Hz, C2), 84.4 (s, C5), 82.9 (s, C4), 79.5 (s, Cp), 78.6 (s, Pt satélites $J_{CPt} = 12.8$ Hz C3), 29.9 (m, CH(CH₃)₂), 16.8 (m, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 185.3 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2978$ Hz), 181.9 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2977$ Hz), 181.6 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2916$ Hz), 178.2 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2988$ Hz), -157.8 (stp $^1J_{PF} = 710$ Hz, PF₆). Sistema AB: 182.4 ($d^2J_{PaPb} = 414$ Hz), 181.1 ($d^2J_{PaPb} = 414$ Hz). EM (FAB⁺): m/z 788 [(M+H) - PF₆]⁺ (28%), 586 [(M+H) - (Ru+Cp+Cl+PF₆)]⁺ (5%). Anal. Elemen. para C₂₇H₃₈ClF₆O₂P₃PtRu. Calculado: C, 34.75; H, 4.10. Encontrado: C, 34.70; H, 3.96.

7.10.3 Síntesis de los compuestos heterobimetálicos con hierro (23a – c).

A una mezcla del CTP (0.4 mmol), cloruro de aluminio(III) (160 mg, 1.2 mmol) y ferroceno (223 mg, 1.2 mmol) se le agregaron 15 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo durante 2 horas. Posteriormente la mezcla de reacción fue vertida sobre 15 mL de una solución acuosa de hexafluorofosfato de amonio (1.2 mmol) con agitación vigorosa durante 25 minutos. La fase orgánica fue separada y evaporada a sequedad, el residuo se redisolvió en 10 mL de diclorometano y la disolución fue purificada a través de una columna corta de sílice (70-230). El ferroceno sin reaccionar se eluyó con una mezcla hexano (50 %) / éter (50 %), el complejo pinza se recuperó eluyendo con diclorometano y el complejo bimetálico eluyó con una mezcla diclorometano (80 %) / éter (20 %) recuperándose una fracción roja. Esta fracción fue colectada y concentrada hasta cerca de 5 mL y recristalizada por difusión lenta de CH₂Cl₂/éter, dando los complejos como cristales de color rojo.

Para la numeración usada en la asignación de señales en RMN ver **Figura 1**.

23a. Partiendo de 194 mg de **14a**, el compuesto **23a** se obtuvo en un rendimiento del 61% (183 mg). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ 7.14 ($d^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H3), 7.02 ($d^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H6), 6.75 (s 1H, H8), 6.29 ($t^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H5), 6.23 ($t^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H4), 4.54 (s 5H, Cp), 2.76 and 2.61 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.58 y 1.47 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-¹³C{¹H} (CD₂Cl₂): δ 171.5 ($t^{\nu}J_{CP} = 10$ Hz C1), 166.7 ($t^{\nu}J_{CP} = 11$ Hz C9), 133.9 ($t^{\nu}J_{CP} = 20$ Hz

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

C10), 101.0 (s, C7), 98.2 y 98.2 ($d^{\nu}J_{CP} = 6$ Hz, C8), 86.0 (s, C6), 84.3 (s, C5), 83.7 (s, C4), 81.2 y 81.1 ($d^{\nu}J_{CP} = 6$ Hz, C2), 79.9 (s, C3), 76.3 (s, Cp), 28.7 (m, $CH(CH_3)_2$), 17.7 ($t^{\nu}J_{CP} = 2.3$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 17.5 (m, $CH(CH_3)_2$), 17.1 (s, $CH(CH_3)_2$), 16.9 ($d^{\nu}J_{CP} = 3$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 16.8 (s, $CH(CH_3)_2$). RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2): δ 195.2 ($d^2J_{PaPb} = 331$ Hz), 194.4 ($d^2J_{PaPb} = 331$ Hz), -155.69 ($stp^1J_{PF} = 711$ Hz, PF_6). EM (FAB $^+$): m/z 605 [(M+H) - PF_6] $^+$ (55%), 485 [(M+H) - (Fe+Cp+ PF_6)] $^+$ (32%), 449 [(M+H) - (Fe+Cp+Cl+ PF_6)] $^+$ (100%). Anal. Elemen. para $C_{27}H_{38}ClF_6FeNiO_2P_3$. Calculado: C, 43.15; H, 5.10. Encontrado: C, 43.27; H, 5.11.

23b. Partiendo de 213 mg de **14b**, el compuesto **23b** se obtuvo en un rendimiento del 52% (166 mg). RMN- 1H (CD_2Cl_2): δ 7.22 ($d^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H3), 7.08 ($d^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H6), 6.93 (s 1H, H8), 6.33 ($t^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H5), 6.27 ($t^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H4), 4.57 (s 5H, Cp), 2.82 y 2.66 (m 4H, $CH(CH_3)_2$), 1.55 y 1.41 (m 24H, $CH(CH_3)_2$). RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2): δ 169.1 y 169.0 ($d^{\nu}J_{CP} = 8$ Hz C1), 163.9 y 163.9 ($d^{\nu}J_{CP} = 10$ Hz C9), 135.8 (m, C10), 101.4 (s, C7), 99.6 y 99.5 ($d^{\nu}J_{CP} = 4$ Hz, C8), 86.3 (s, C6), 84.7 (s, C5), 83.8 (s, C4), 82.07 y 81.9 ($d^{\nu}J_{CP} = 4$ Hz, C2), 80.4 (s, C3), 76.5 (s, Cp), 29.7 (m, $CH(CH_3)_2$), 17.2 y 16.8 (m, $CH(CH_3)_2$). RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2): δ 197.4 ($d^2J_{PaPb} = 418$ Hz), 195.4 ($d^2J_{PaPb} = 418$ Hz), -157.8 ($stp^1J_{PF} = 710$ Hz, PF_6). EM (FAB $^+$): m/z 653 [(M+H) - PF_6] $^+$ (36%), 534 [(M+H) - (Fe+Cp+ PF_6)] $^+$ (12%), 497 [(M+H) - (Fe+Cp+Cl+ PF_6)] $^+$ (100%). Anal. Elemen. para $C_{27}H_{38}ClF_6FeO_2P_3Pd \cdot \frac{1}{2} C_4H_{10}O$. Calculado: C, 41.65; H, 5.18. Encontrado: C, 41.60; H, 4.85.

23c. Partiendo de 249 mg de **14c**, el compuesto **23c** se obtuvo en un rendimiento del 63% (224 mg). RMN- 1H (CD_2Cl_2): δ 7.11 ($d^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H3), 6.94 ($d^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H6), 6.85, 6.82 y 6.80 (s Pt satélites $^4J_{HPt} = 15$ Hz 1H, H8), 6.18 ($t^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H5), 6.12 ($t^3J_{HH} = 6$ Hz 1H, H4), 4.42 (s 5H, Cp), 2.87 y 2.70 (m 4H, $CH(CH_3)_2$), 1.41 y 1.27 (m 24H, $CH(CH_3)_2$). RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2): δ 168.1 ($t^{\nu}J_{CP} = 6$ Hz C1), 161.7 ($t^{\nu}J_{CP} = 7$ Hz C9), 128.0 (m, C10), 99.6 y 99.5 ($d^{\nu}J_{CP} = 4$ Hz, C8), 99.3 (s, C7), 85.7 (s, C6), 84.6 (s, C5), 84.0 (s, C4), 82.7 y 81.6 ($d^{\nu}J_{CP} = 4$ Hz, C2), 79.8 (s, Pt satélites $J_{CPt} = 12.8$ Hz C3), 76.3 (s, Cp), 30.0 (m, $CH(CH_3)_2$), 16.9 (m, $CH(CH_3)_2$). RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2): δ 185.9 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2906$ Hz), 182.5 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt} = 2973$ Hz), 182.2 (s, Pt satélites $^1J_{PaPt}$

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

= 2984 Hz), 178.8 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2984$ Hz), -157.8 (stp $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, PF_6). Sistema AB: 183.0 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 415$ Hz), 181.7 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 415$ Hz). EM (FAB⁺): *m/z* 742 [(M+H) - PF_6]⁺ (45%), 621 [(M+H) - (Fe+Cp+ PF_6)]⁺ (37%), 586 [(M+H) - (Fe+Cp+Cl+ PF_6)]⁺ (100%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{FeO}_2\text{P}_3\text{Pt}$. Calculado: C, 36.52; H, 4.31. Encontrado: C, 36.49; H, 4.23.

7.10.4 Síntesis de los complejos heterobimetálicos con cromo (25a – c).

Síntesis de **25a**: A una mezcla de **14a** (92 mg, 0.19 mmol) y 0.38 mmol (100 mg) de **24** se le agregaron 10 mL de THF y la mezcla fue agitada durante 24 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se evaporó a sequedad y al residuo se le agregaron 10 mL de una mezcla CH_2Cl_2 / hexano 30:70. La suspensión resultante se vertió sobre una columna de sílice. El naftaleno libre, y los complejos **14a** y **24** fueron removidos eluyendo con la mezcla CH_2Cl_2 / hexano 30:70. El complejo heterobimetálico eluye con una mezcla CH_2Cl_2 / hexano 60:40. Se colectó esta fracción y se evaporó a sequedad, el residuo se cristalizó de CH_2Cl_2 / pentano, obteniéndose cristales rojos del derivado **25a** en un rendimiento del 64% (76 mg).

Para la numeración usada en la asignación de señales en RMN ver **Figura 1**.

RMN-¹H (CD_2Cl_2): δ 6.46 (s 1H, H8), 6.46 (d $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H3), 6.07 (d $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H6), 5.68 (t $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H5), 5.33 (t $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H4), 2.59 y 2.49 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN-¹³C{¹H} (CD_2Cl_2): δ 233.2 (CO) 169.6 y 169.5 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 8$ Hz C1), 166.0 y 165.8 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 9$ Hz C9), 127.6 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 20.4$ Hz, C10), 112.5 (s, C7), 97.4 y 97.3 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C8), 94.7 (s, C5), 89.7 (s, C4), 89.6 (s, C6), 89.5 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C2), 88.7 (s, C3), 28.6 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.5 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN-³¹P{¹H} (CD_2Cl_2): δ 192.4 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 330$ Hz), 190.2 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 330$ Hz). IR (FTIR, 3 mM en CH_2Cl_2): ν 1958 (CO, fina), 1885 (CO, ancha). EM (FAB⁺): *m/z* 620 [(M+H)⁺ (12%), 536 [(M+H) - (3CO)]⁺ (85%), 484 [(M+H) - (3CO+Cr)]⁺ (72%), 449 [(M+H) -

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

$(3\text{CO}+\text{Cr}+\text{Cl})]^+$ (100%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClCrNiO}_5\text{P}_2$. Calculado: C, 48.30; H, 5.35. Encontrado: C, 48.15; H, 5.40.

Síntesis de **25b** – **c**: A una mezcla de **14b** (101 mg / 0.19 mmol) o **14c** (118mg / 0.19 mmol) y 0.38 mmol (100 mg) de **24** se le agregaron 10 mL de THF y se agitó durante 24 horas. Posteriormente la mezcla de reacción se evaporó a sequedad y al residuo se le agregaron 10 mL de una mezcla CH_2Cl_2 / hexano 30:70. La suspensión resultante se vertió sobre una columna de sílice. El naftaleno libre, y los complejos **14a** y **24** fueron separados eluyendo con la mezcla CH_2Cl_2 / hexano 30:70. El complejo heterobimetálico eluye con CH_2Cl_2 . Se colectó esta fracción y se evaporó a sequedad, el residuo se cristalizó de CH_2Cl_2 / hexano, obteniéndose cristales rojos de los derivado **25b** o **25c**.

25b. Se obtuvieron 41 mg (Rendimiento 32%). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.50 (s 1H, H8), 6.35 (d $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H3), 5.97 (d $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H6), 5.66 (t $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H5), 5.23 (t $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz 1H, H4), 2.63 y 2.54 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 233.5 (CO), 167.1 y 163.0 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz C1), 163.0 y 162.9 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz C9), 131.0 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, C10), 111.5 (s, C7), 98.8 y 98.6 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C8), 94.7 (s, C5), 90.5 y 90.3 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C2), 89.9 (s, C4), 89.7 (s, C6), , 88.8 (s, C3), 29.4 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). NMR- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 194.4 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 418$ Hz), 191.8 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 418$ Hz). IR (FTIR, 3 mM en CH_2Cl_2): ν 1958 (CO, fina), 1885 (CO, ancha). EM (FAB $^+$): m/z 670 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (3%), 586 $[(\text{M}+\text{H}) - (3\text{CO})]^+$ (22%), 534 $[(\text{M}+\text{H}) - (3\text{CO}+\text{Cr})]^+$ (10%), 499 $[(\text{M}+\text{H}) - (3\text{CO}+\text{Cr}+\text{Cl})]^+$ (60%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ClCrO}_5\text{P}_2\text{Pd}$. Calculado: C, 44.86; H, 4.97. Encontrado: C, 44.67; H, 5.00.

25c. Se obtuvieron 55 mg (Rendimiento 38%). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.56 (s Pt satélites $^4J_{\text{HPt}} = 17$ Hz 1H, H8), 6.51 (d $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 1H, H3), 6.13 (d $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 1H, H6), 5.67 (t $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 1H, H5), 5.38 (t $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 1H, H4), 2.79 y 2.71 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 233.7 (CO), 165.9 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 6$ Hz C1), 160.9 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 6$ Hz C9), 122.9 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz C10), 110.6 (s, C7), 98.7 y 98.5 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C8), 94.1 (s, C6), 91.1 y 91.0 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C2), 90.3 (s, C 5 and C4), 88.3 (s, Pt satélites $J_{\text{CPt}} =$

Complejos heterobimetálicos derivados de un complejo pinza POCOP no simétrico.

12 Hz C3), 29.9 (m, CH(CH₃)₂), 16.7 (m, CH(CH₃)₂). NMR-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 183.11 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 3017 Hz), 179.7 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 3020 Hz), 179.2 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 3025 Hz), 175.8 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 3025 Hz). Sistema AB: 180.4 (d ²J_{PaPb} = 416 Hz), 178.5 (d ²J_{PaPb} = 415 Hz). IR (FTIR, 3 mM en CH₂Cl₂): ν 1958 (CO, fina), 1885 (CO, ancha). EM (FAB⁺): m/z 758 [M+H]⁺ (10%), 674 [(M+H) – (3CO)]⁺ (58%), 622 [(M+H) – (3CO+Cr)]⁺ (14%), 586 [(M+H) – (3CO+Cr+Cl)]⁺ (100%). Anal. Elemen. para C₂₅H₃₃ClCrO₅P₂Pt. Calculado: C, 39.61; H, 4.39. Encontrado: C, 39.30; H, 4.20.

7.11 Referencias.

1. a) Wheeler, D. E.; Hill, S. T.; Carey, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *249*, 157.
b) Bonnet, S.; Siegler, M. A.; van Lenthe, J. H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, R. J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4667.
2. Steinmetz, B.; Schenk, W. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 943.
3. Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1984**, *3*, 274.
4. Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321.
5. Gridnev, I. D. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1798.
6. Koridze, A. A.; Kuklin, S. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Lagunova, V. Y.; Petukhova, I. I.; Ezerniskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Petrovskii, P. V.; Vorontsov, E. V.; Baya, M.; Poli, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 4585.
7. a) Oprurenko, Y. F. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 683. b) Oprurenko, Y. F.; Akhmedov, N. G.; Laikov, D. N.; Malyugina, A. G.; Mstislavsky, V. I.; Rozynyatovsky, V. A.; Ustynyuk, Y. A.; Ustynyuk, N. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 136. c) Jahr, H. C.; Nieger, M.; Dötz, K. H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 185.
8. Uemura, M.; Minami, T.; Hirotsu, K.; Hayashi, Y. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 469.

SEPARACIÓN DE LOS ENANTIÓMEROS

8. Resolución de la mezcla de enantiómeros con quiralidad planar.

Se realizó una estancia de investigación en el periodo comprendido entre el 1 de julio y el 31 de diciembre del 2011 en el Institut de Chimie, Université de Strasbourg, Francia en el grupo de investigación a cargo del Dr. Michel Pfeffer, bajo la supervisión del Dr. Jean-Pierre Djukic. Dentro del Laboratoire de Synthèses Metallo-induites, en colaboración con otros grupos de investigación, se han desarrollado intensivamente importantes investigaciones relacionadas a la síntesis de complejos ciclotmetalados. Una de las principales líneas de investigación está dirigida al desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis y resolución de mezclas racémicas de derivados organometálicos con quiralidad planar.

Los complejos heterobimetálicos con quiralidad planar, previamente sintetizados en el Instituto de Química en México, fueron estudiados en la Université de Strasbourg para desarrollar diferentes metodologías que permitieran la resolución de la mezcla racémica. Los resultados obtenidos durante la estancia realizada se presentan en este capítulo.

8.1 Aniones de fósforo hexacoordinados con quiralidad helicoidal.

La geometría octaédrica de los fósforos pentavalentes hexacoordinados permite la formación de aniones quirales por complejación al átomo central de tres ligantes bidentados dianiónicos. Estos aniones con quiralidad helicoidal existen como enantiómeros Λ o Δ . El anión tris(benzendiolato)fosfato puede ser fácilmente preparado partiendo de catecol, pentacloruro de fósforo y una amina, pero desafortunadamente posee una estructura que experimenta racemización en disolución.¹ La introducción de átomos electroattractores en el anillo aromático del catecol incrementa la estabilidad configuracional. La sustitución de todos los hidrógenos aromáticos por cloro resulta en el derivado tris(tetraclorobencendiolato)fosfato(V) con simetría D_3 (**Figura 1**). Este anión, conocido como TRISPHAT puede ser resuelto por asociación con una sal de amonio quiral.

8.2 Generalidades de las sales de TRISPHAT.

Las sales del tipo TRISPHAT forman pares iónicos diastereoméricos con cationes quirales. Pueden ocurrir interacciones de corto alcance, que permiten una enantiodiferenciación en RMN.¹ La naturaleza de los elementos quirales involucrados pueden ser variados, siendo las más estudiadas cationes con quiralidad planar y con quiralidad helicoidal.² El grupo de investigación de los Drs. Djukic y Pfeffer, en colaboración con el Dr. Lacour y el Dr. Künding demostraron que las sales de TRISPHAT pueden ser usadas para determinar la pureza enantiomérica de complejos con quiralidad planar. Este procedimiento se aplicó en complejos tipo $[\text{Cr}(\eta^6\text{-areno})(\text{CO})_3]$, así como a derivados heterobimetálicos de cromo basados en complejos ciclometalados de paladio.³ Estos resultados amplían el campo de aplicación de los aniones como agentes de desplazamiento quiral en RMN a especies neutras.

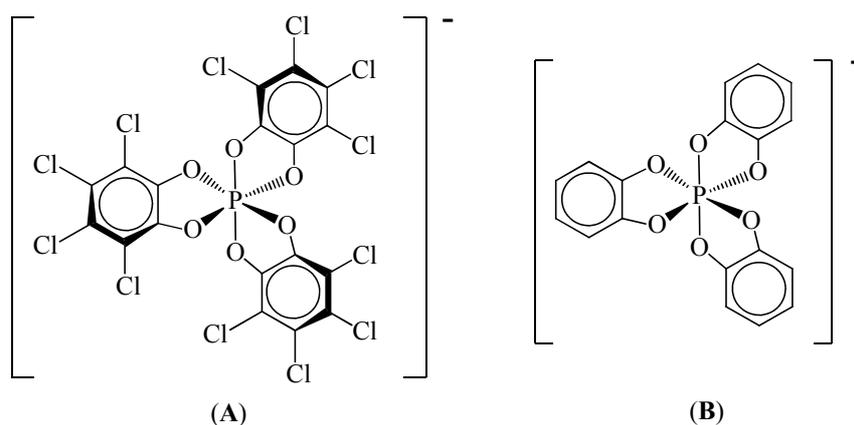


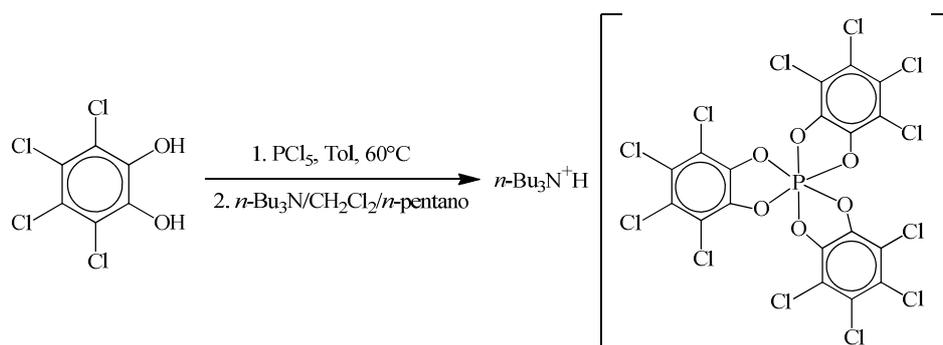
Figura 1. El anión Δ -tris(tetraclorobencendiolato)fosfato, también conocido como TRISPHAT (A) y el anión tris(benzendiolato)fosfato (B).

La resolución de mezclas de diastereoisómeros con contraiones aniónicos quirales han sido ampliamente estudiados,⁴ pero sólo pocos ejemplos exitosos de tales separaciones físicas han sido presentadas. Una vez que se lleva a cabo la asociación de los aniones con los cationes quirales, en la gran mayoría de los ejemplos informados la separación se lleva a cabo por diferencia de solubilidad entre los diastereoisómeros generados.

Un ejemplo de separación de diastereoisómeros utilizando el anión TRISPHAT es presentado para la resolución de una mezcla de un complejo de rutenio con quiralidad planar basado en un carbazol.⁵ Los autores argumentan que la resolución ocurre por un control supramolecular, consecuencia del reconocimiento quiral por asociación de los cationes y aniones quirales. Otro ejemplo muy relacionado con el tema de investigación desarrollado en esta tesis es el presentado por Bonnet et al.⁶ En el referido trabajo se lleva a cabo la síntesis de dos complejos tipo pinza asimétricos por sustitución de dos diferentes átomos electrodonadores en el ligante tipo pinza. Posteriormente se lleva a cabo la coordinación π del fragmento $[(C_5R_5)Ru]^+$ en el anillo aromático del esqueleto del complejo pinza para generar el complejo heterobimetálico con quiralidad planar. La resolución se lleva a cabo por intercambio del contraión BF_4^- o PF_6^- por TRISPHAT y la posterior cristalización de unos de los diastereoisómeros. Cabe mencionar que en ninguno de los casos presentados se logra una resolución preparativa de la mezcla de enantiómeros. Sólo se asigna la configuración absoluta de uno de los enantiómeros basándose en la difracción de rayos X obtenida para un cristal obtenido de la mezcla de los diastereoisómeros generados por asociación con el anión TRISPHAT, que en ninguna manera se puede considerar representativo de la muestra.

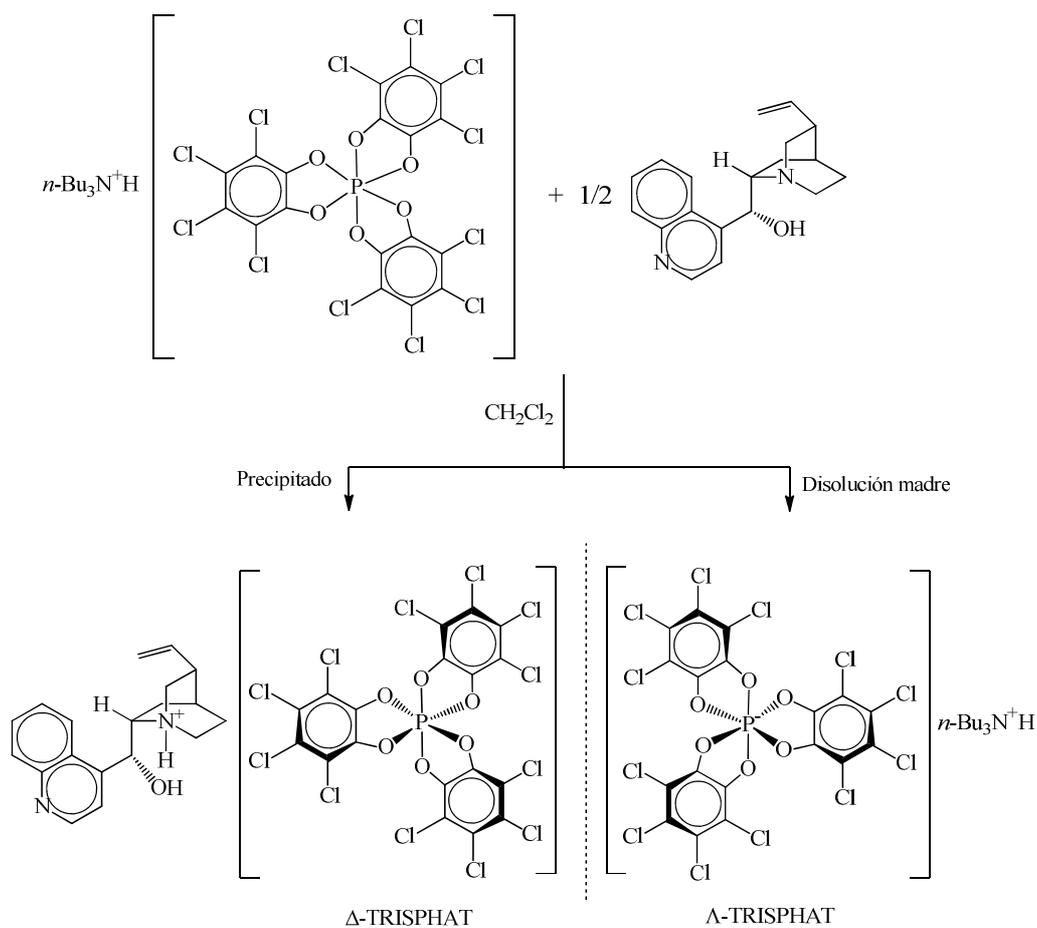
8.3 Síntesis y resolución del anión TRISPHAT.

La síntesis de los enantiómeros del anión TRISPHAT se llevó a cabo siguiendo la metodología publicada.⁷ Ambos enantiómeros se obtienen de la resolución de la mezcla racémica de la sal $[n-Bu_3NH][rac-TRISPHAT]$. La preparación de la sal se lleva a cabo por adición de tetracloropirocatecol anhidro a una disolución caliente de pentacloruro de fósforo(V) en tolueno. Posteriormente el tolueno se evapora y el residuo se disuelve en una mezcla diclorometano/pentano a la que se le agrega la *n*-tributilamina para generar la sal $[n-Bu_3NH][rac-TRISPHAT]$, la cual precipita (**Ecuación 1**). Durante la mayoría de los pasos descritos es necesaria una estricta atmósfera inerte, para evitar la hidrólisis del PCl_5 . Una vez que la sal ha precipitado, no se requieren condiciones especiales para su manejo.



Ecuación 1. Síntesis de $[n\text{-Bu}_3\text{NH}][\text{rac-TRISPHAT}]$.

La resolución de la mezcla de enantiómeros se lleva a cabo por adición de (–)-cinconidina a una disolución de $[n\text{-Bu}_3\text{NH}][\text{rac-TRISPHAT}]$ en diclorometano, precipitando predominantemente el diastereoisómero [cinconidinium][Δ -TRISPHAT]. La posterior purificación del precipitado por recristalización por evaporación lenta de una mezcla acetona/acetato de etilo aumenta el exceso diastereoisomérico (> 99 %). La disolución madre se filtra y se concentra para generar un precipitado que consiste de la sal enriquecida con el enantiómero $[n\text{-Bu}_3\text{NH}][\Lambda\text{-TRISPHAT}]$ con impurezas de los derivados de cinconidina generados en la reacción, las cuales son extraídas por una filtración rápida a través de una columna de sílice eluyendo con diclorometano. La evaporación lenta del disolvente genera la precipitación de cristales, los cuales tienen un exceso enantiomérico > 96 % (**Ecuación 2**).



Ecuación 2. Resolución de $[n\text{-Bu}_3\text{NH}][\text{rac-TRISPHAT}]$.

8.4 Resolución de los complejos con quiralidad planar.

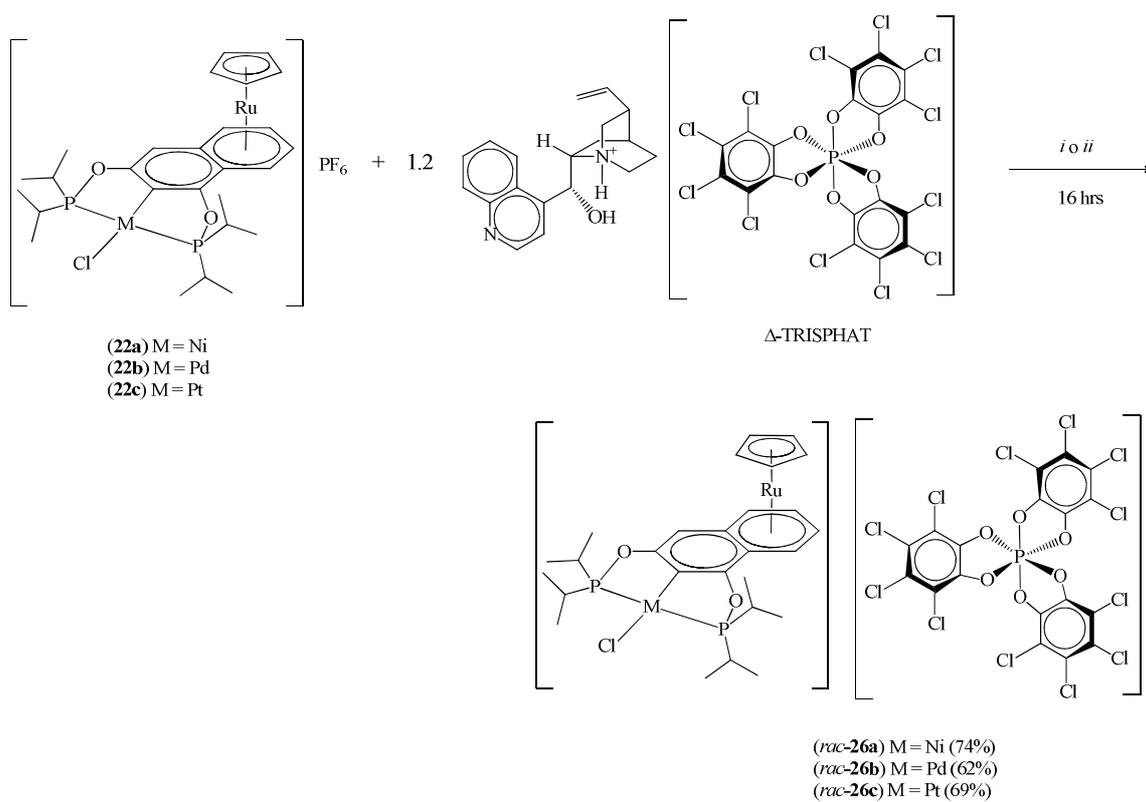
Partiendo de la hipótesis de que los derivados heterobimetálicos generados por modificación de los complejos pinza ásimétricos **14a** – **c** poseen quiralidad planar, el siguiente objetivo del proyecto consistió en la separación de la mezcla de enantiómeros. Para este fin se llevó a cabo la síntesis y resolución de la sal de TRISPHAT. Usando la sal $[\text{cinchonidinium}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ se generó la mezcla de diastereoisómeros y posteriormente se implementó una metodología para llevar a cabo la separación de los diastereoisómeros por cristalización. Los resultados obtenidos se discuten en el presente capítulo.

Para la generación de los diastereoisómeros, se agitó una mezcla **22a – c** o **23a – c** con un ligero exceso de [cinconidinium][Δ -TRISPHAT] en CD_2Cl_2 durante 16 horas. La suspensión resultante se filtró y se analizó por RMN. En $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observó que partiendo de los complejos **22a** y **23a** la metátesis del contraión PF_6^- por $[\text{TRISPHAT}]^-$ se ha llevado cuantitativamente, esto por la casi total desaparición de la señal del PF_6^- ($\delta = -144.4$, stp) y la aparición de un singulete en -81.15 ppm debido al átomo de fósforo del TRISPHAT. Para los complejos **22b – c** y **23b – c** la metátesis es mucho menor. En la serie **23a – c** se observó demetalación del fragmento $[\text{CpFe}]^+$.

Debido a la inestabilidad de los complejos heterobimetálicos **23a – c** se decidió seguir con la resolución utilizando sólo los derivados **22a – c**. Para aumentar el rendimiento de la metátesis se agitó nuevamente una mezcla **22b – c** con un ligero exceso de [cinconidinium][Δ -TRISPHAT] pero ahora en una mezcla CD_2Cl_2 / acetona- d^6 / D_2O en una proporción 1:1:1.5 durante 16 horas (**Ecuación 3**). Se separó la fase acuosa de la orgánica. La fase orgánica se evaporó y se analizó por RMN. Se observó en $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que el rendimiento de la metátesis del contraión PF_6^- por $[\text{TRISPHAT}]^-$ aumentó considerablemente. En $\text{RMN-}^1\text{H}$ de la fase acuosa sólo se observaron señales que pertenecen al catión [cinconidinium] $^+$ y en $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sólo se observó el anión PF_6^- .

Una vez establecidas las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción de metátesis, se llevaron a cabo las reacciones previamente discutidas (**Ecuación 3**). Las mezclas de reacción se purificaron por cromatografía a través de una columna de sílice. Se recuperaron dos fracciones, la primera eluyó con CH_2Cl_2 y la segunda con una mezcla CH_2Cl_2 80 % / éter 20 %. Por el análisis de RMN de las fracciones recuperadas se determinó que la primera fracción corresponde a *rac*-**26a – c** y la segunda fracción a **22a – c** (**Figura 2**). De manera análoga a lo que previamente se ha informado, en todas las reacciones se observó que el producto de la metátesis *rac*-**26a – c** tiene una menor polaridad que el complejo de partida **22a – c**, por lo que eluye rápidamente en la cromatografía a través de la columna de sílice.³

Separación de los enantiómeros



Ecuación 3. Reacción de metátesis para la obtención de *rac*-24a (*i* = CH₂Cl₂) y *rac*-24b – c (*ii* = CH₂Cl₂ / acetona / H₂O).

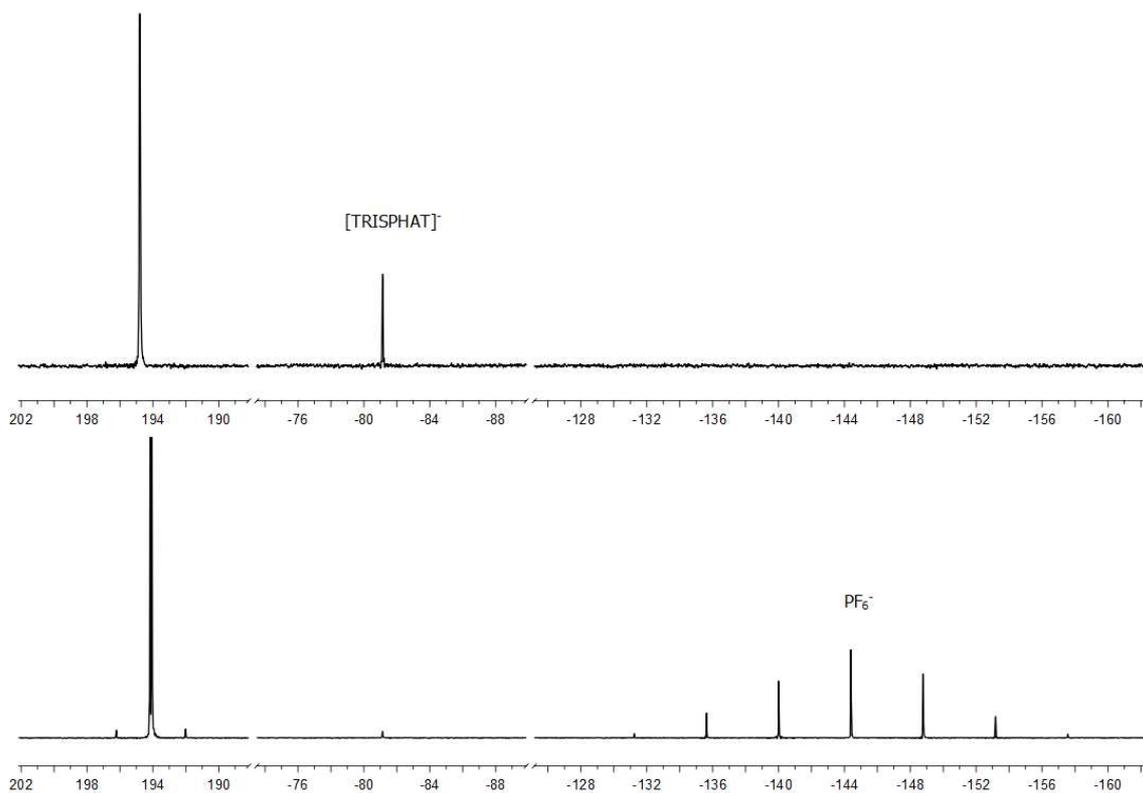


Figura 2. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 de las fracciones recuperadas después de la reacción de metátesis. *rac*-**26a** (arriba) y **22a** (abajo).

En RMN- ^1H se observa que la formación de los pares diastereoisoméricos por interacción entre el anión $[\text{TRISPHAT}]^-$ y los cationes quirales genera una no equivalencia en los enantiómeros. Esto es particularmente evidente en los protones aromáticos del complejo tipo pinza, donde se observa para *rac*-**26a** – **c** un desdoblamiento de las señales en dos grupos de señales. La integración de las señales está de acuerdo a una mezcla 1:1 de diastereoisómeros (**Figura 4**).

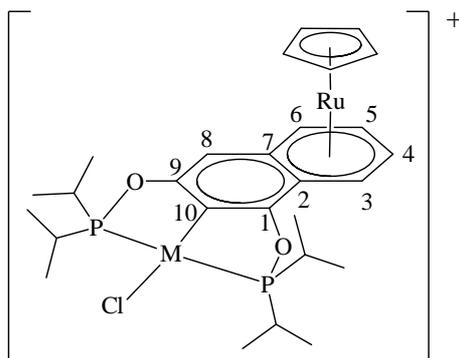


Figura 4. Numeración usada en la asignación de señales en RMN.

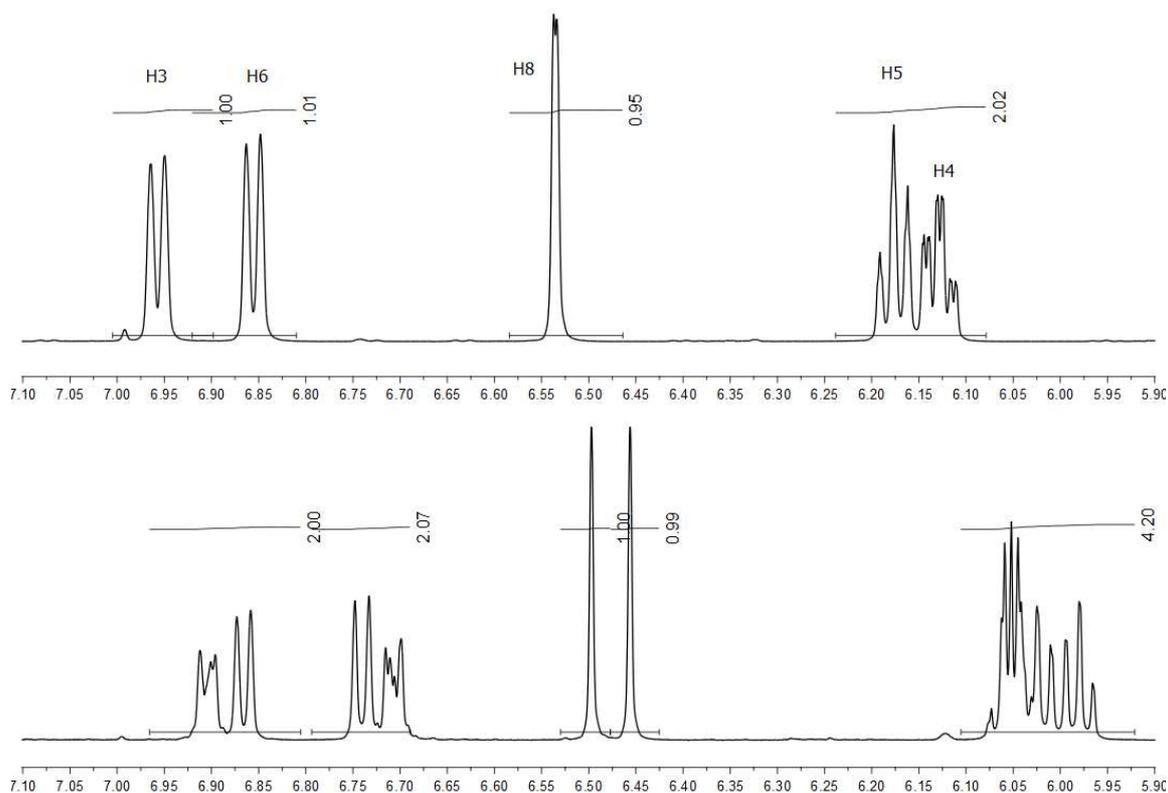


Figura 4. Espectros de RMN- ^1H en CD_2Cl_2 de **22a** (arriba) y *rac*-**26a** (abajo).

Los diastereoisómeros tienen propiedades físicas diferentes, por lo que se intentó la separación de los diastereoisómeros por diferentes tipos de cristalización.

Partiendo de *rac-26a* no fue posible llevar a cabo la separación. Se intentó cristalizar por difusión de éter en una disolución de diclorometano, por evaporación lenta de una mezcla CH_2Cl_2 / acetato de etilo y de otra mezcla acetona / hexano. En todos los casos lentamente se va formando un sedimento aceitoso que consiste de la mezcla equimolar de los diastereoisómeros.

Partiendo de *rac-26b - c* se logró la separación de los diastereoisómeros de manera preparativa. La metodología aplicada para la separación de los diastereoisómeros consistió en una cristalización por evaporación lenta de una mezcla CH_2Cl_2 / acetato de etilo. Al evaporarse el CH_2Cl_2 se forman unos cristales en el seno de la disolución. Los cristales se separaron de la disolución y ambas fracciones se analizaron por RMN. Comparando los espectros de RMN- ^1H de la mezcla equimolar de los diastereoisómeros de partida con los espectros de las dos fracciones obtenidas por cristalización, se observa que cada una de las fracciones está compuesta principalmente de uno de los diastereoisómeros (**Figuras 5 y 6**).

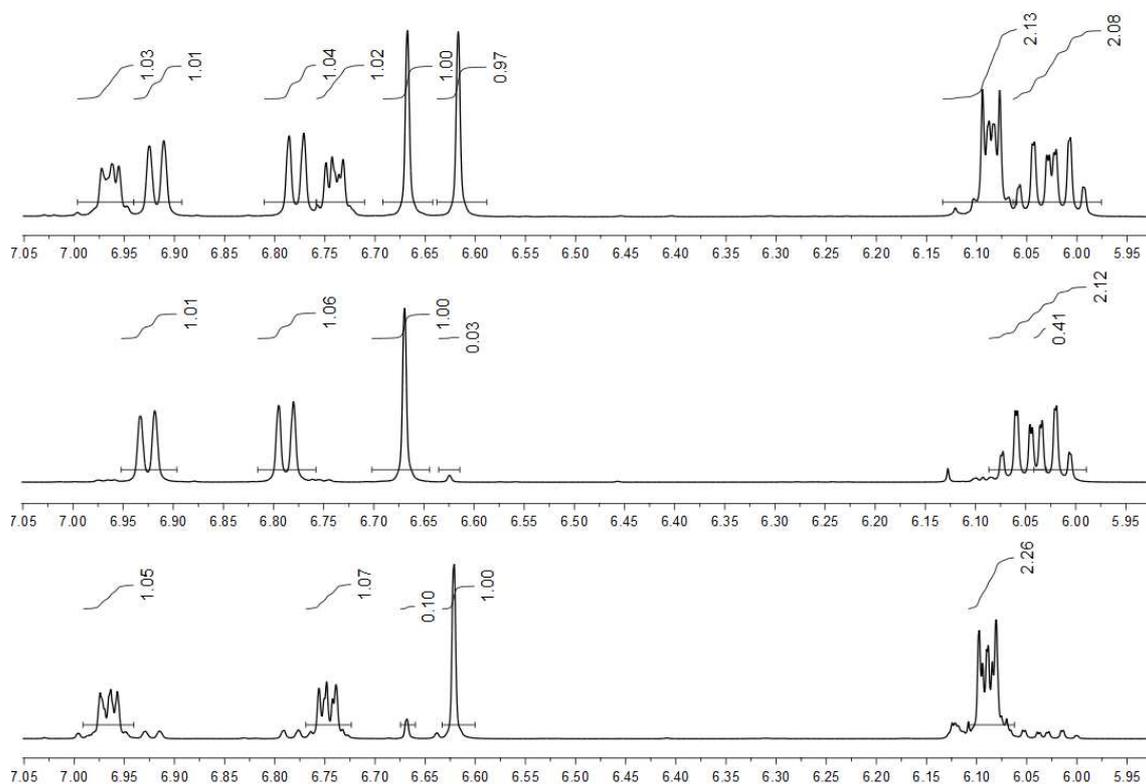


Figura 5. Espectros de RMN- ^1H en CD_2Cl_2 de *rac-26b* (arriba), *cristales-26b* (centro) y *disolución-26a* (abajo).

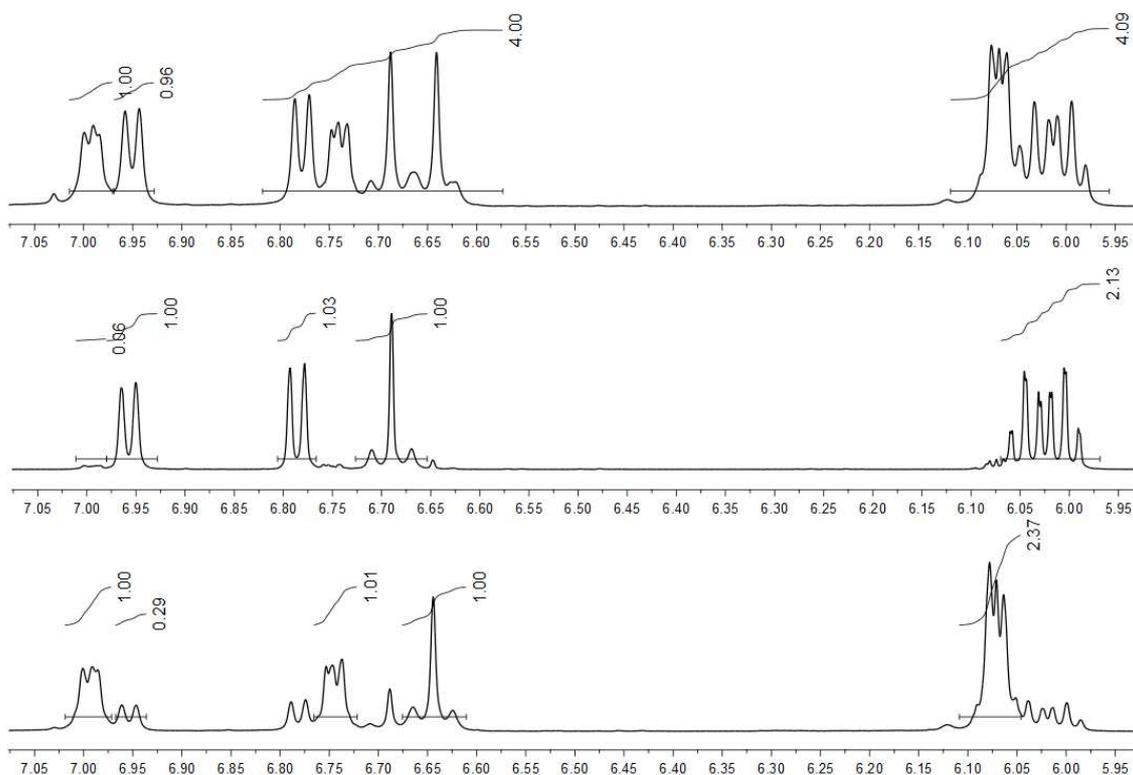


Figura 6. Espectros de RMN- ^1H en CD_2Cl_2 de *rac*-**26c** (arriba), *cristales*-**26c** (centro) y *disolución*-**26c** (abajo).

Debido a que el reactivo que genera la enantiodiferenciación en RMN se encuentra en la misma proporción que la especie quiral, en este caso el exceso diastereoisomérico (*de*) es igual al exceso enantiomérico (*ee*).⁸ Basándonos en la integración de los dos singuletes observados en 6.67 y 6.62 ppm para *rac*-**26b** (Figura 5), se puede determinar que la fracción *cristales*-**26b** tiene un *ee* = 94 % ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52$), mientras que la fracción *disolución*-**26c** tiene un *ee* = 90 % ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -479$). Basándonos en la integración del multiplete observado en 7.00 ppm y el doblete en 6.62 ppm para *rac*-**26c** (Figura 6), se puede determinar que la fracción *cristales*-**26c** tiene un *ee* = 89 % ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21$), mientras que la fracción *disolución*-**26c** tiene un *ee* = 55 % ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -396$).

En los espectros de RMN- ^{31}P también se observan diferencias importantes entre la mezcla equimolar y las muestra enriquecidas. Por ejemplo, en el espectro de *rac*-**26b** se

observa que uno de los dobletes se ha desdoblado en un conjunto de dos dobletes de la misma intensidad. Mientras que para la fracción *crisales-26b* se observa principalmente un doblete y para la fracción *disolución-26b* los dos dobletes, pero con intensidades diferentes (**Figura 7**). Este comportamiento está de acuerdo con lo observado en RMN- ^1H , en donde se observó que la fracción *crisales-26b - c* tienen un mayor *ee*. Para *rac-26c* se observan las mismas diferencias previamente discutidas, pero el ensanchamiento de las señales impide hacer una distinción tan clara como en *rac-26b* (**Figura 8**).

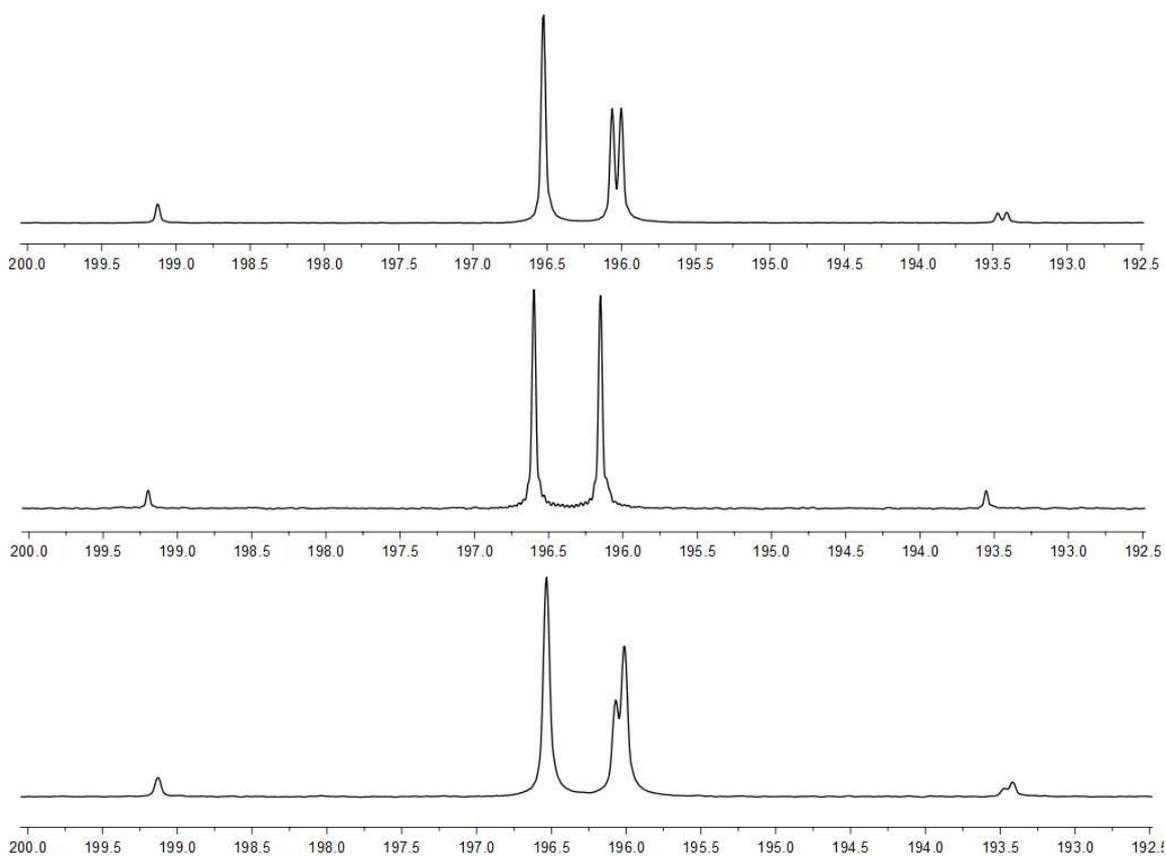


Figura 7. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 de *rac-26b* (arriba), *crisales-26b* (centro) y *disolución-26a* (abajo).

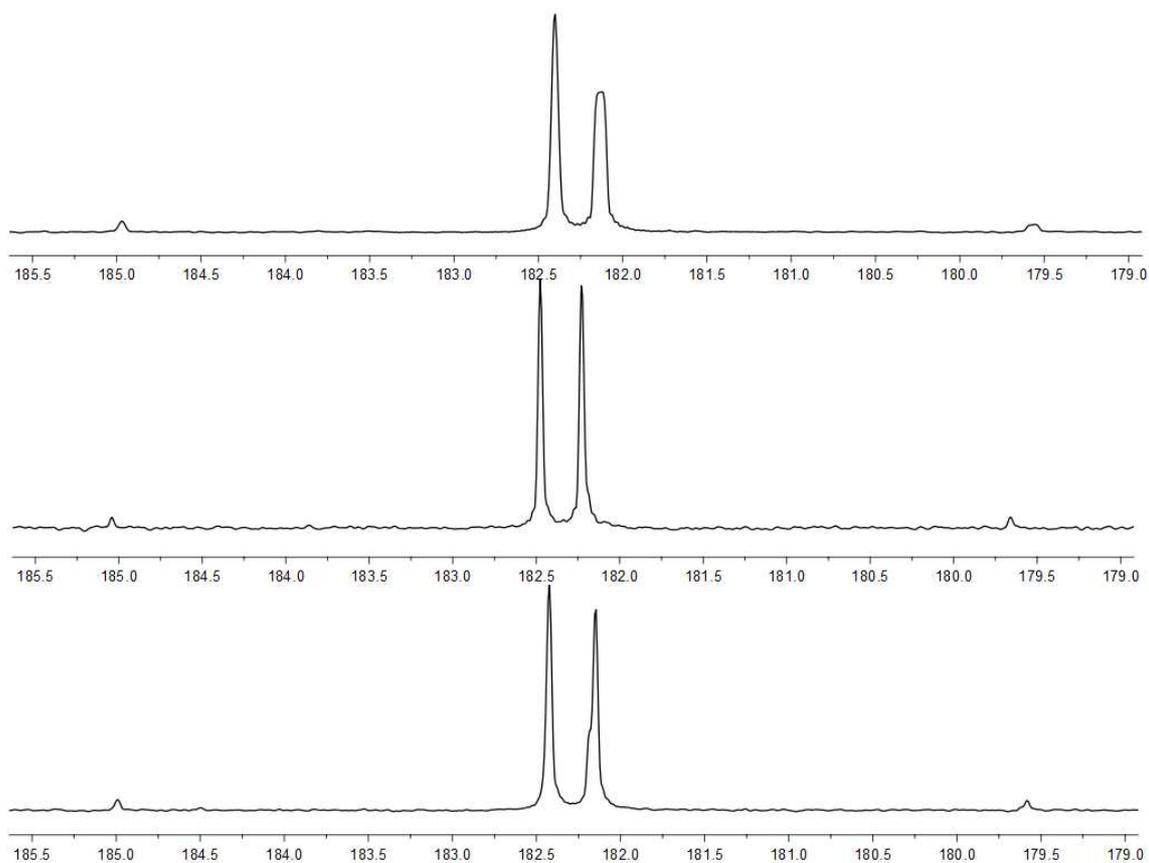


Figura 8. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 de *rac*-**26c** (arriba), *cristales*-**26c** (centro) y *disolución*-**26c** (abajo).

8.5 Determinación de la configuración absoluta.

Para la determinación de las configuraciones absolutas se recurrió a las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X de monocristal. Se obtuvieron cristales apropiados para difracción de rayos X de las fracciones *cristales-26b* y *cristales-26c*. Las dos estructuras son isomorfas y cristalizan en un sistema cristalino triclinico dentro del grupo espacial P_1 , el cual corresponde a una molécula no centrosimétrica (**Tabla 1**). En el arreglo molecular se confirma que se ha llevado a cabo completamente la metátesis del anion PF_6^- por $[\text{TRISPHAT}]^-$ (**Figura 9**).

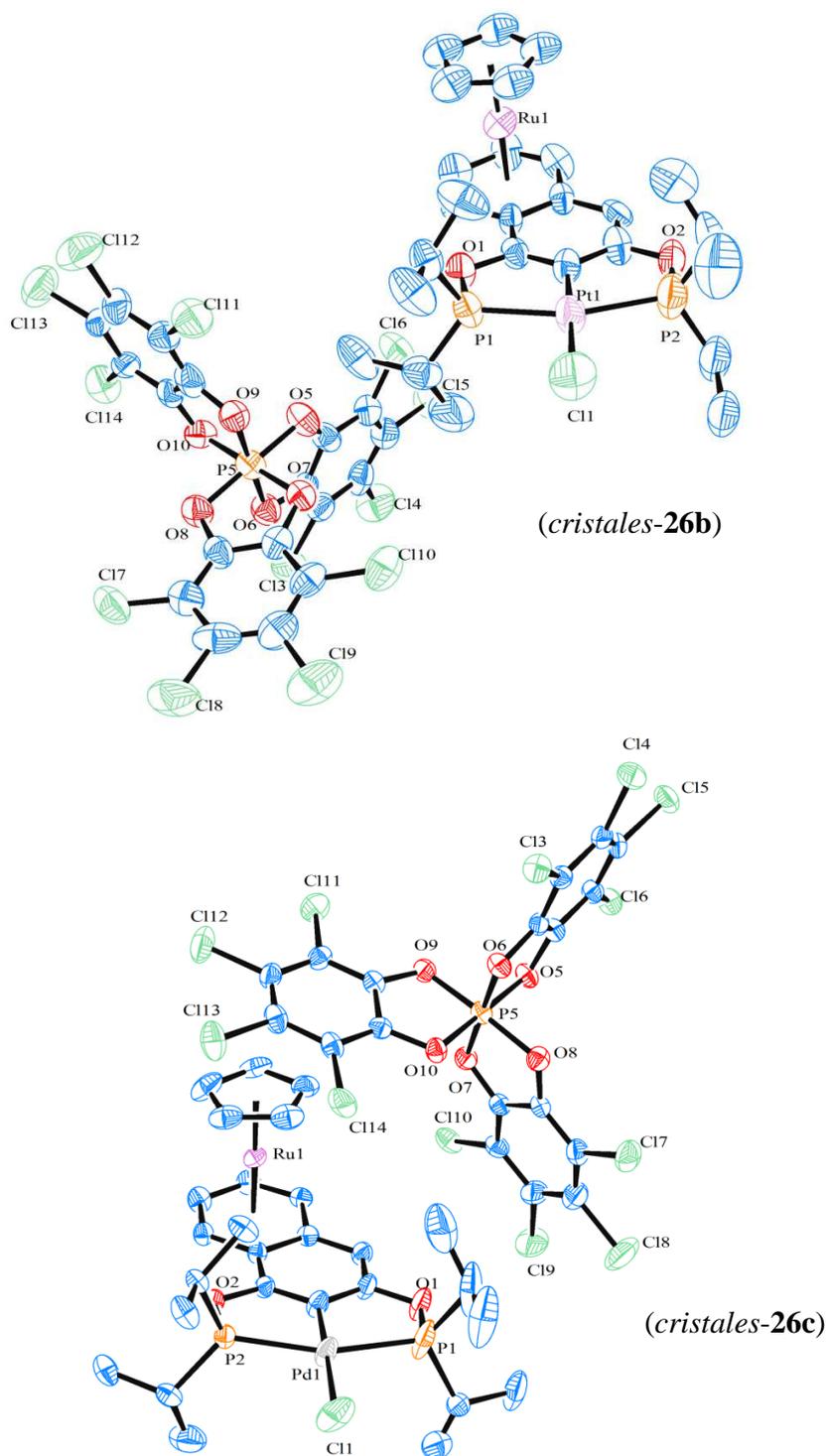


Figura 9. Vistas ORTEP para *cristales-26b* – *c*. Los elipsoides térmicos están dibujados a un nivel del 50% de probabilidad.

Tabla 1. Datos cristalográficos para *cristales-26b* y *cristales-26c*.

	<i>cristales-26b</i>	<i>cristales-26c</i>
formula empírica	$C_{45}H_{38}Cl_{13}O_8P_3PdRu \cdot 0.25(C_4H_8O_2) \cdot 0.5(CH_2Cl_2)$	$C_{45}H_{38}Cl_{13}O_8P_3PtRu \cdot 0.25(CH_2Cl_2) \cdot 0.25(CO)$
peso fórmula	1532.47	1584.91
temperatura (K)	150.0(1)	298(2)
longitud de onda (Å)	0.71069	0.71073
sistema cristalino	triclínico	triclínico
grupo espacial	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
dimensiones de la celda unitaria (en Å y °)	$a = 13.066(1), \alpha = 69.801(1)$ $b = 13.978(1), \beta = 88.400(1)$ $c = 17.262(1), \gamma = 87.407(1)$	$a = 13.112(3), \alpha = 69.495(4)$ $b = 14.151(4), \beta = 88.196(4)$ $c = 17.4436(13), \gamma = 87.508(4)$
volumen (Å ³)	2955.5(4)	3027.9(13)
Z	2	2
densidad (g/cm ³ , calculada)	1.722	1.738
coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.324	3.279
<i>F</i> (000)	1522	1548
tamaño del cristal (mm)	0.24 × 0.20 × 0.08	0.27 × 0.16 × 0.04
rango θ de colección de datos	2.81 a 28.70°	1.98 a 25.35°
rango de índices	$-17 \leq h \leq 17$ $-18 \leq k \leq 18$ $-23 \leq l \leq 20$	$-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 17$ $-20 \leq l \leq 20$
reflexiones colectadas	28211	24947
reflexiones independientes	18883 [R(int) = 0.0337]	20748 [R(int) = 0.0347]
corrección de absorción	múltiple escaneo	semiempírico desde equivalentes
método de refinamiento	cuadrados mínimos sobre F^2	cuadrados mínimos sobre F^2
datos/restricciones/parámetros	18333/1385/13	20748/691/1456
calidad del ajuste en F^2	1.065	0.968
índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0389, wR2 = 0.0980$	$R1 = 0.0575, wR2 = 0.1171$
índices <i>R</i> (todos los datos)	$R1 = 0.0409, wR2 = 0.1007$	$R1 = 0.1016, wR2 = 0.1362$
parámetro de Flack	0.00(2)	-0.005(5)
máx.-mín. densidad electrónica residual (e·Å ⁻³)	1.583 y -1.163	0.745 y -0.585

La asignación de las configuraciones absolutas se realizó utilizando la notación de Schlögl para arenos 1,2-sustituidos.⁸ El orden de prioridad de los sustituyentes se determinaron utilizando las reglas de Cahn-Ingold-Prelog. Se considera que el átomo de carbono que soporta el sustituyente de más alta prioridad es el carbono quiral. Se utiliza como punto de referencia la cara del complejo que contiene el areno 1,2-sustituido. Un eje pasa a través del areno el cual está orientado a través del metal y la dirección de rotación de este eje va en sentido del sustituyente de menor prioridad. Se asigna la configuración *pR* para la rotación hacia la derecha y *pS* para la rotación a la izquierda.⁸ Ambos compuestos tienen una configuración absoluta *pR* (**Figura 10**), el valor del parámetro de Flack nos permite dar certidumbre a la configuración que se ha asignado (0.00 para *crisales-26b* y -0.005 para *crisales-26c*).⁹

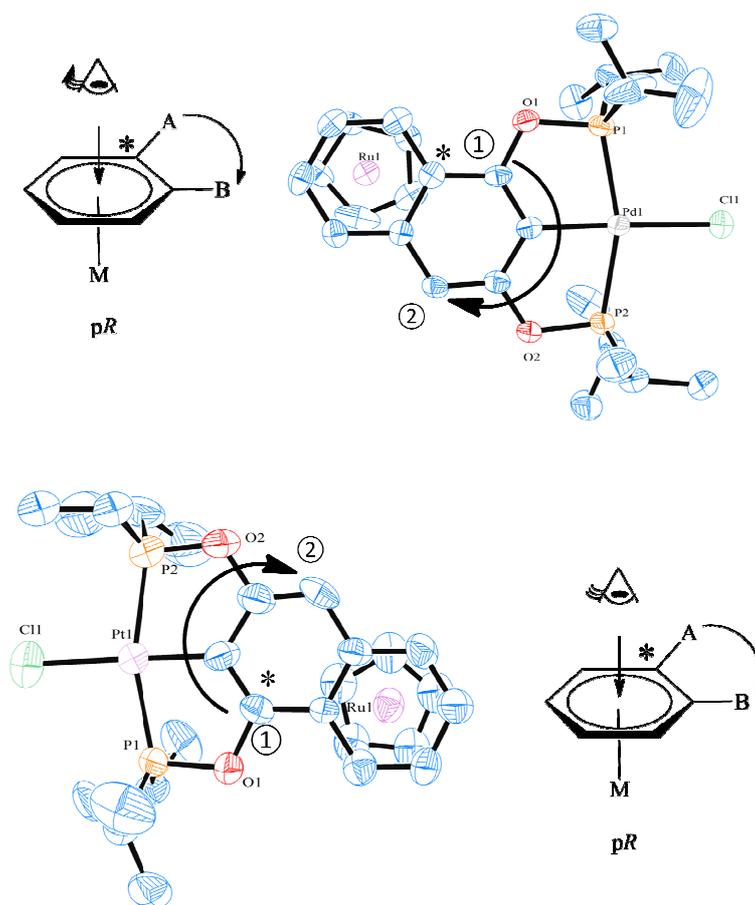
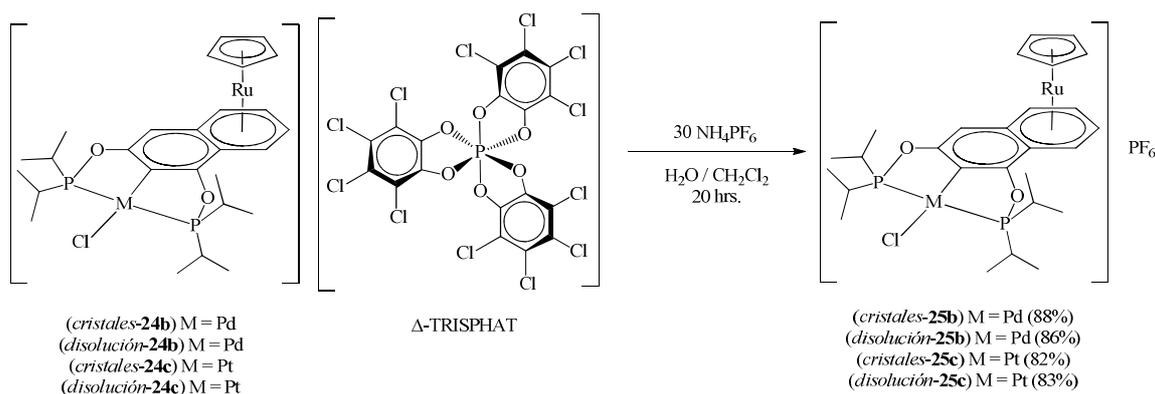


Figura 10. Asignación de las configuraciones absolutas para *crisales-26b* (arriba) y *crisales-26c* (abajo).

La determinación de las configuraciones absolutas no puede fundamentarse exclusivamente en las estructuras moleculares obtenidas por la difracción de rayos X de monocristal, este debe de estar soportada por otras técnicas espectroscópicas como rotación óptica y dicroísmo circular. Aunque los valores de rotación óptica determinados para cada par de diastereoisómeros nos permitiría soportar las configuraciones absolutas asignadas ($[\alpha]_D^{20} = +52$ / $[\alpha]_D^{20} = -479$ y $[\alpha]_D^{20} = +21$ / $[\alpha]_D^{20} = -396$ para *crisales-26b – c* / *disolución-26b – c* respectivamente), debido a la presencia del anión $[\text{TRISPHAT}]^-$ no puede ser concluyente.¹⁰

Para regenerar los enantiómeros se llevó a cabo la reacción de metátesis del anión $[\text{TRISPHAT}]^-$ por el anión PF_6^- . La metátesis se realizó en una mezcla bifásica consistente de una disolución acuosa concentrada de hexafluorofosfato de amonio en contacto con una disolución de los diastereoisómeros **26b – c** en diclorometano (**Ecuación 6**).



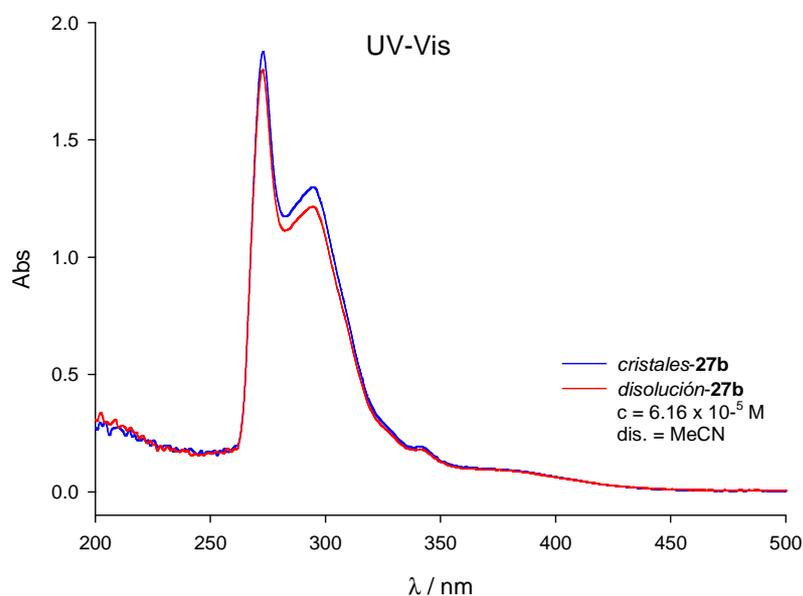
Ecuación 4. Reacción de metátesis para regenerar los enantiómeros.

Se separó la fase acuosa de la orgánica. La fase orgánica se evaporó y se purificó por una cromatografía a través de una columna de sílice. Los diastereoisómeros de partida eluyen con CH_2Cl_2 y los complejos **27b – c** eluyen con una mezcla CH_2Cl_2 80 % / éter 20 %. Se corroboró la pureza de los enantiómeros por RMN y análisis elemental.

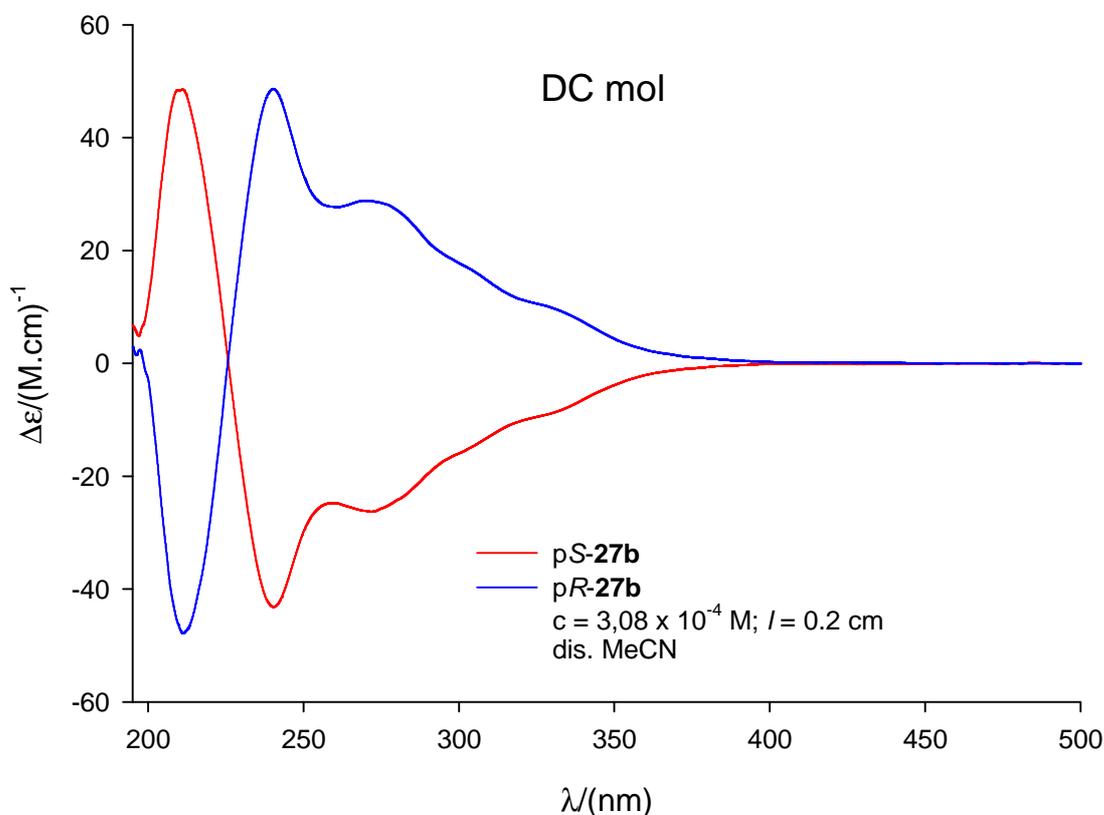
Para soportar la configuración absoluta asignada utilizando la estructura molecular obtenida de la difracción de rayos X se realizaron estudios de rotación óptica (RO) y dicroísmo circular (DC) de los enantiómeros **27b – c**.

Se determinaron los nuevos valores de RO, observándose un incremento importante en el valor de las rotaciones ópticas positivas en comparación con el valor determinado para su análogo diastereoisómero (en CH_2Cl_2 : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +536$ / $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -420$ y $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +364$ / $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -246$ para cada par de enantiómeros *crisales-27b – c* / *disolución-27b – c*). Este aumento en la rotación óptica es debido al intercambio de $[\text{TRISPHAT}]^-$ por PF_6^- , ya que en el diastereoisómero parte de la rotación es compensada por efecto del valor negativo de la rotación de $[\text{TRISPHAT}]^-$ (en etanol $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -371$).¹¹

Se preparó una disolución de referencia de cada enantiómero y por diluciones de la misma, se prepararon muestras con diferentes concentraciones. Se adquirió el espectro de UV-Vis de cada par de enantiómeros y posteriormente se determinó el espectro de absorción en DC. Para los enantiómeros *crisales-27b* / *disolución-27b* en CH_3CN en UV-Vis se observan absorciones en la región comprendida entre una longitud de onda (λ) $\sim 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$, con una absorción máxima (λ_{max}) en 273 (**Gráfica 1**). Se determinaron los espectros de DC en CH_3CN . Para el par de enantiómeros se observan dicrografías con un efecto Cotton opuesto, a una misma λ (**Grafica 2**).

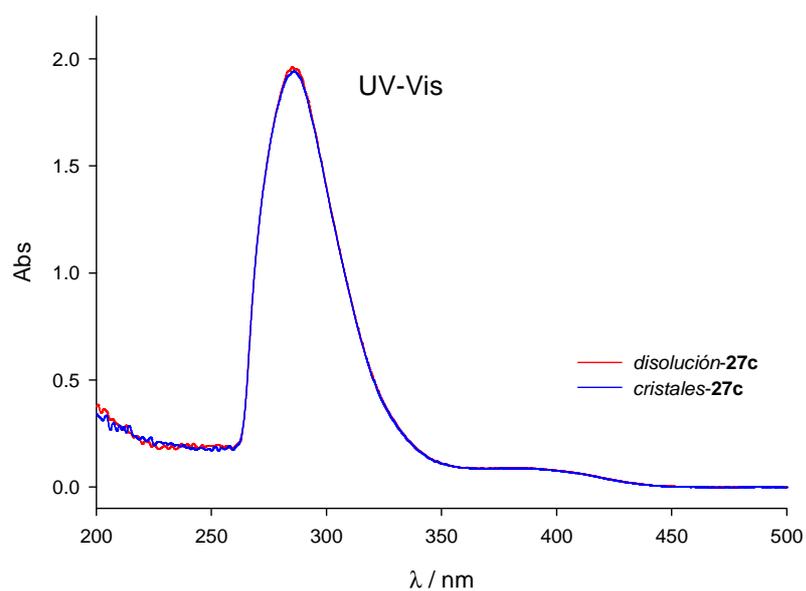


Gráfica 1. Espectros de UV-Vis para los enantiómeros de **27b**.

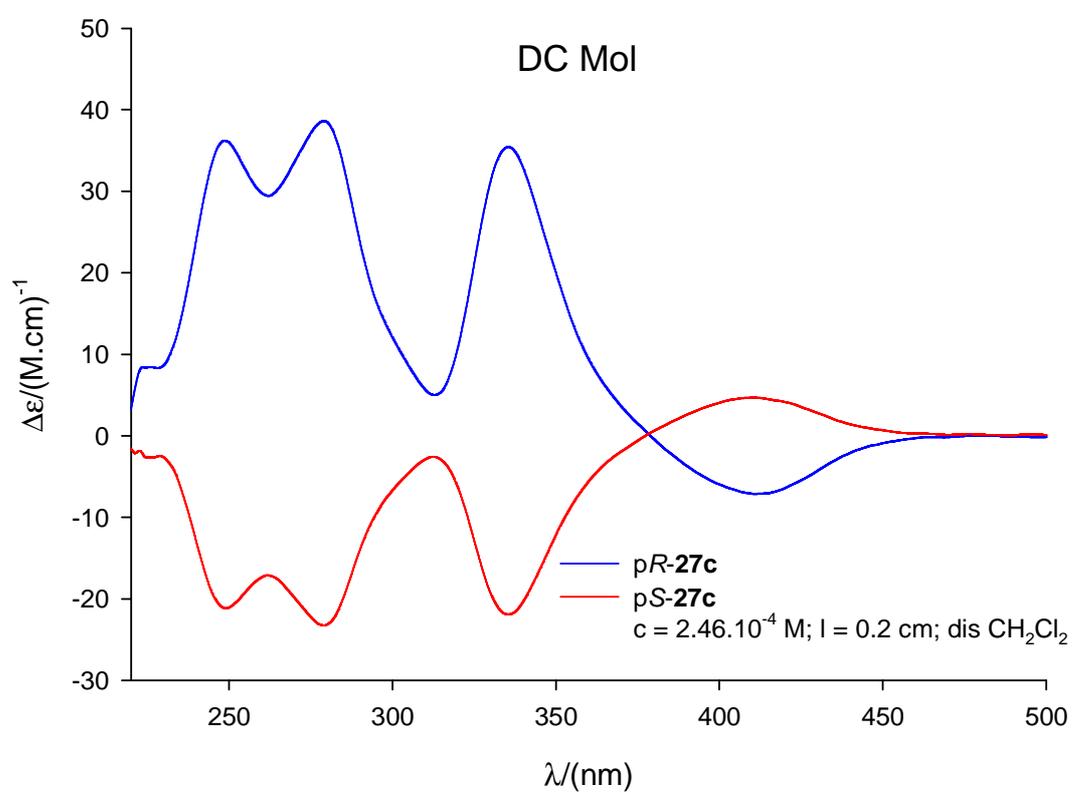


Gráfica 2. Curvas de DC para los enantiómeros de **27b**.

Para los enantiómeros *crisales-27c* / *disolución-27c* en CH_2Cl_2 en UV-Vis se observan absorciones en la región comprendida entre $\lambda \sim 250 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$, con una $\lambda_{\text{max}} = 284$ (**Gráfica 3**). Se determinaron los espectros de DC en CH_2Cl_2 . Para el par de enantiómeros se observan dicrogramas con un efecto Cotton opuesto, a una misma λ (**Grafica 4**). La diferencia de los valores de dicroísmo circular molar ($\Delta\epsilon$) para una misma λ entre las dos curvas está de acuerdo al menor *ee* para la fracción *disolución-27c*, calculado previamente en RMN- ^1H para *disolución-26c*.

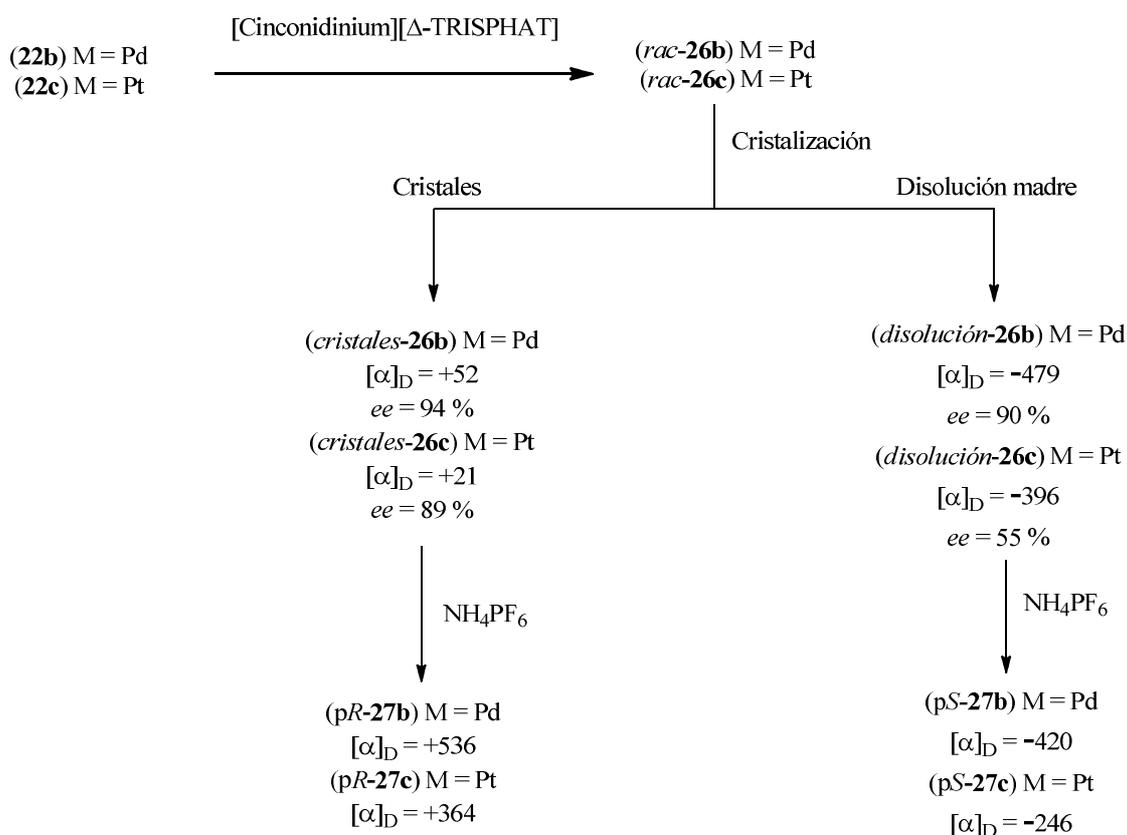


Gráfica 3. Espectros de UV-Vis para los enantiómeros de **27c**.



Gráfica 4. Curvas de DC para los enantiómeros de **27c**.

Sobre la base de la caracterización de los enantiómeros por RO y DC se concluye que se llevó a cabo satisfactoriamente la resolución de la mezcla racémica de los compuestos **22b** y **22c**. Los pasos seguidos en la resolución están resumidos en el **Esquema 1**. Es importante notar que es el primer caso reportado para complejos bimetálicos con quiralidad planar en el que se logra la resolución de manera preparativa.



Esquema 1. Resolución de la mezcla de enantiómeros para los complejos **22b – c**.

8.6 Parte experimental.

8.6.1 Materiales y métodos.

Los espectros de DC y RO fueron determinados en Strasbourg. Los DC fueron determinados en un espectropolarímetro J-810 de Jasco, usando una celda de cuarzo con una longitud de 2 mm. Para cada compuesto, se adquirieron los dicrogramas por triplicado y corregido contra el espectro del blanco (el disolvente) adquirido en las mismas condiciones. Los valores de $\Delta\epsilon$ están en $\text{cm}^2\text{mmol}^{-1}$ y λ en nm. Las RO se adquirieron en un polarímetro de PerkinElmer modelo 341 usando una fuente de 589 nm (Na), en una celda de cuarzo de 1dm de longitud.

El tetracloropirocatecol, pentacloruro de fósforo y la cinconidina se adquirieron en Aldrich Chemical Co. La *n*-tributilamina se destiló al vacío antes de usarse. La sal quiral [cinconidinium][Δ -TRISPHAT] se preparó siguiendo la metodología previamente informada⁷ con una serie de modificaciones que se describen a continuación.

8.6.2 Síntesis de [*n*-Bu₃NH][*rac*-TRISPHAT].

En un matraz de Schlenk de 250 mL, 2.0 g de tetracloropirocatecol fueron suspendidos en 200 mL de tolueno seco y calentado a temperatura de reflujo en un sistema de destilación Dean-Stark. Se recolectaron ~ 180 mL de tolueno y bajo flujo de argón se removió el dispositivo Dean-Stark. La disolución remanente se evaporó a sequedad a presión reducida. El residuo sólido se trituró dentro del matraz de Schlenk y finalmente el polvo beige fue secado al vacío a 60°C durante una noche.

1.88 g (7.6 mmol) del tetracloropirocatecol anhidro se agregaron a un matraz de Schlenk de 250 mL. En otro matraz Schlenk bola de 250 mL se agregaron 0.53 g (2.53 mmol) de pentacloruro de fósforo. Al primer matraz se le agregaron 100 mL de tolueno y al segundo 50 mL de tolueno. Las suspensiones resultantes se calentaron a 60° C hasta que se observó la completa disolución de los sólidos. Para el siguiente paso, el matraz con la disolución de pentacloruro de fósforo se conectó a un burbujeador de aceite con salida a una trampa con agua. Posteriormente, la disolución caliente de tetracloropirocatecol se transfirió vía una

cánula al matraz con la disolución de pentacloruro de fósforo. Durante la adición se observa la generación abundante de HCl gaseoso, el cual fue desplazado hacia la trampa con agua con el flujo de argón. La velocidad de adición se controla fácilmente sumergiendo la cánula en la disolución de tetracloropirocatecol cada vez que se observa que la generación de gases ha disminuido. Toda la mezcla se agrega en aproximadamente 20 minutos. Al final de la adición, el matraz se lavó con 10 mL más de tolueno y la disolución se agregó de la misma manera. El matraz con toda la mezcla de reacción se dejó en agitación por ~20 hrs a 60°C.

Después del tiempo de reacción, la mezcla de reacción se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trituró dentro del matraz y el polvo fino se secó al vacío a 70° C durante 4 horas. Posteriormente, se agregaron 20 mL de diclorometano y 60 mL de pentano y se dejó en agitación por 15 minutos. A la disolución resultante se le agregaron 10 mL de una disolución de *n*-tributilamina recién destilada en diclorometano (0.6 mL de *n*-Bu₃N, 2.53 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 20 horas a temperatura ambiente. El producto [*n*-Bu₃NH][*rac*-TRISPHAT] precipita durante la agitación. La disolución se filtró y el precipitado se lavó con 15 mL de ciclohexano. El sólido se secó al vacío durante 4 horas. Por esta metodología se recuperaron 1.72 g (1.80 mmol) de [*n*-Bu₃NH][*rac*-TRISPHAT] en un rendimiento del 72 %. La caracterización espectroscópica coincide con lo informado.

8.6.3 Síntesis de la sal [cinconidinium][Δ-TRISPHAT].

La resolución de [*n*-Bu₃NH][*rac*-TRISPHAT] se realizó siguiendo la metodología informada previamente.⁶

8.6.4 Síntesis de [22][Δ-TRISPHAT] (*rac*-26b – c).

Se disolvieron 50 mg de 22 (**22b**: 0.059 mmol, **22c**: 0.053 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂, posteriormente se agregaron 1.2 equivalentes de [cinconidinium][Δ-TRISPHAT] (75 mg, 0.071 mmol / 72 mg, 0.064 mmol respectivamente) y se agregó lentamente acetona hasta que se disolvió completamente la sal de TRISPHAT (~ 8 mL). Finalmente, se agregaron 15 mL de agua destilada y desgasificada y se dejó en agitación por ~ 16 horas. Se separaron las dos fases, la fase orgánica se evaporó a sequedad y se redisolvió en CH₂Cl₂. La

disolución se purificó a través de una columna corta de sílice. El producto de la metátesis eluye con CH_2Cl_2 , esta fracción amarilla se colectó y se evaporó a sequedad.

Numeración usada para la asignación de señales en RMN ver **Figura 4**.

rac-**26b**. 54 mg, rendimiento 62%. RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.92 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H3), 6.84 (m 1H, H3), 6.78 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H6), 6.67 (s 1H, H8), 6.62 (m 1H, H6), 6.50 (s 1H, H8), 6.05 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H5), 6.01 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H4), 5.96 (m 2H, H5 y H6), 4.80 (s 10H, Cp), 2.63 hasta 2.58 (m 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 hasta 1.30 (m 48H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 197.1 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 422$ Hz), 195.5 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 422$ Hz), 195.5 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 422$ Hz), -81.15 (s, TRISPHAT).

rac-**26c**. 57 mg, rendimiento 69%. RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.95 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H3), 6.86 (m 1H, H3), 6.78 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H6), 6.69 (s Pt satélites $^4J_{\text{HPt}} = 16.2$ Hz 1H, H8), 6.61 (m 1H, H6), 6.51 (s Pt satélites $^4J_{\text{HPt}} = 18$ Hz 1H, H8), 6.03 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H5), 5.94 (m 2H, H5 y H4), 5.99 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H4), 4.80 (s 10H, Cp), 2.90 hasta 2.65 (m 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 hasta 1.25 (m 48H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 182.4 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2975$ Hz), 182.2 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2986$ Hz), -81.2 (s, TRISPHAT). Sistema AB: 182.8 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 416$ Hz), 181.7 (d ancho $^2J_{\text{PaPb}} = 416$ Hz).

8.6.5 Resolución de *rac*-**26b** – c.

Se disolvieron 50 mg de *rac*-**26b** – c en 5 mL de CH_2Cl_2 . La disolución se vertió en un vial de 10 mL y se le agregaron 3 mL de acetato de etilo. El vial se dejó abierto para que se evaporara en condiciones atmosféricas. Después de ~ 20 horas se forman cristales en el seno de la disolución, los cuales se recuperaron. Los cristales se lavaron con 1 mL de acetato de etilo y se secaron al vacío por 4 horas. La disolución madre se evaporó a sequedad a presión reducida y el residuo se trituró con éter. El precipitado se recuperó y se secó al vacío durante 4 horas.

crisales-26b. 23 mg, rendimiento 46%. $[\alpha]_D^{20} = +52$ ($c = 0.00109$ g/mL en CH_2Cl_2). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.92 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H3), 6.78 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H6), 6.67 (s 1H, H8), 6.05 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H5), 6.01 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H4), 4.85 (s 5H, Cp), 2.73 hasta 2.58 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 hasta 1.30 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 168.9 y 168.8 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz C1), 162.3 y 162.3 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz C9), 142.2 y 142.1 (s, TRISPHAT), 135.9 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz C10), 123.0, 114.3 y 114.1 (s, TRISPHAT), 102.1 (s, C7), 98.02 y 97.9 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, C8), 85.1 (s, C6), 83.9 (m, C5 and C2), 82.4 (s, C4), 79.3 (s, Cp), 78.9 (s, C3), 29.5 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.2 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 197.1 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 422$ Hz), 195.5 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 422$ Hz), -81.15 (s, TRISPHAT). EM-Alta Resolución (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ Calculado: 699.13, Encontrado: 699.12, $[\text{TRISPHAT}]^-$ Calculado: 768.560, Encontrado: 768.560. Anal. Elemen. para $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{Cl}_{13}\text{O}_8\text{P}_3\text{PdRu}$. Calculado: C, 36.82; H, 2.61. Encontrado: C, 36.55; H, 2.97.

disolución-26b. 24 mg, rendimiento 48%. $[\alpha]_D^{20} = -479$ ($c = 0.00099$ g/mL en CH_2Cl_2). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.84 (m 1H, H3), 6.62 (m 1H, H6), 6.50 (s 1H, H8), 5.96 (m 2H, H5 y H6), 4.73 (s 5H, Cp), 2.65 hasta 2.44 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 hasta 1.24 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 168.9 y 168.8 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz C1), 162.4 y 162.3 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz C9), 142.2 y 142.1 (s, TRISPHAT), 135.9 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz C10), 123.0, 114.3 y 114.1 (s, TRISPHAT), 102.2 (s, C7), 98.0 y 97.9 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, C8), 85.1 (s, C6), 83.8 (m, C5 y C2), 82.3 (s, C4), 79.3 (s, Cp), 79.0 (s, C3), 29.6 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.1 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 197.1 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 422$ Hz), 195.5 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 422$ Hz), -81.2 (s, TRISPHAT). EM-Alta resolución (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ Calculado: 699.13, Encontrado 699.12, $[\text{TRISPHAT}]^-$ Calculado 768.560, Encontrado: 768.560.

crisales-26c. 23 mg, rendimiento 46%. $[\alpha]_D^{20} = +21$ ($c = 0.001$ g/mL en CH_2Cl_2). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.95 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H3), 6.78 (d $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H6), 6.69 (s Pt satélites $^4J_{\text{HPt}} = 16.2$ Hz 1H, H8), 6.03 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H5), 5.99 (t $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H4), 4.83 (s 5H, Cp), 2.90 hasta 2.75 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 hasta 1.25 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 167.8 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz C1), 160.1 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 8$ Hz C9), 142.2 y 142.1 (s, TRISPHAT), 128.2 (t $^{\nu}J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz C10), 123.0, 114.3 y 114.1 (s, TRISPHAT), 101.2 (s, C7), 98.0 y 97.9 (d $^{\nu}J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, C8), 84.6 (s ancho, C6 y C2), 83.9 (s, C5), 82.6

(s, C4), 79.5 (s, Cp), 78.4 (s, Pt satélites $J_{\text{CPt}} = 12.1$ Hz C3), 29.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $\text{RMN}^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 182.4 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2975$ Hz), 182.2 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2986$ Hz), -81.2 (s, TRISPHAT). Sistema AB: 182.8 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 416$ Hz), 181.7 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 416$ Hz). EM-Alta Resolución (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ Calculado: 787.072, Encontrado: 787.072, $[\text{TRISPHAT}]^-$ Calculado: 768.552, Encontrado: 768.560. Anal. Elemen. para $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{Cl}_{13}\text{O}_8\text{P}_3\text{PtRu}$. Calculado: C, 34.72; H, 2.46. Encontrado: C, 34.70; H, 2.82.

disolución-26c. 24 mg, rendimiento 48%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -396$ (c = 0.00108 g/mL en CH_2Cl_2). RMN^{-1}H (CD_2Cl_2): δ 6.86 (m 1H, H3), 6.61 (m 1H, H6), 6.51 (s Pt satélites $^4J_{\text{HPt}} = 18$ Hz 1H, H8), 5.94 (m 2H, H5 y H4), 4.70 (s 5H, Cp), 2.70 hasta 2.62 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 to 1.22 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $\text{RMN}^{-13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 167.7 (t $^{\vee}J_{\text{CP}} = 6$ Hz C1), 160.1 (t $^{\vee}J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz C9), 142.2 y 142.1 (s, TRISPHAT), 128.1 (m, C10), 123.0, 114.3 y 114.1 (s, TRISPHAT), 101.2 (s, C7), 98.0 (m, C8), 84.7 (s ancho, C6 y C2), 84.0 (s, C5), 82.6 (s, C4), 79.1 (s, Cp), 78.5 (s, Pt satélites $J_{\text{CPt}} = 12.1$ Hz C3), 30.3 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.7 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $\text{RMN}^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 182.4 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2975$ Hz), 182.2 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2986$ Hz), -81.2 (s, TRISPHAT). Sistema AB: 182.8 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 416$ Hz), 181.68 (d $^2J_{\text{PaPb}} = 416$ Hz). EM-Alta Resolución (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ Calculado: 787.072, Encontrado: 787.072, $[\text{TRISPHAT}]^-$ Calculado: 768.552, Encontrado: 768.560.

8.6.6 Síntesis de 27b-c.

Se disolvieron 30 mg de **26** en 5 mL de CH_2Cl_2 (**26b**: 0.020 mmol, **26c**: 0.019 mmol), posteriormente se agregaron 5 mL de una disolución acuosa concentrada de NH_4PF_6 (100 mg, 0.613 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por ~ 20 horas. Se separaron las dos fases, la fase orgánica se evaporó a sequedad y se redisolvió en CH_2Cl_2 . La disolución se purificó a través de una columna corta de sílice. Se recuperaron dos fracciones, la primera eluyó con CH_2Cl_2 y la segunda eluyó con una mezcla CH_2Cl_2 80 % / éter 20 %. La primera fracción corresponde a complejo de partida **26**, la segunda fracción corresponde a **27**. Estas fracciones se colectaron y se evaporaron a sequedad.

pR-27b. 15 mg, rendimiento 88 %. $[\alpha]_D^{20} = +536$ ($c = 0.00104$ en CH_2Cl_2). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 7.05 ($d^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H3), 6.93 ($d^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H6), 6.73 (s 1H, H8), 6.23 ($t^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H5), 6.18 ($t^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H4), 4.97 (s 5H, Cp), 2.82 hasta 2.55 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 hasta 1.31 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 196.5 ($d^2J_{\text{PaPb}} = 420$ Hz), 194.7 ($d^2J_{\text{PaPb}} = 420$ Hz), -157.75 (stp $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, PF_6). UV/Vis (CH_3CN , 6.158×10^{-5} M) λ_{max} (ϵ) 273 (3.047×10^4), 294 (2.110×10^4). CD (CH_3CN , 6.158×10^{-5} M, 20°C) λ ($\Delta\epsilon$) 211 (-48), 240 ($+48$), 272 ($+29$). EM (FAB $^+$): 699 [(M+H) – PF_6] $^+$ (78%), 497 [(M+H) – (Ru+Cp+Cl+ PF_6)] $^+$ (24%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{PdRu}$. Calculado: C, 38.40; H, 4.54. Encontrado: C, 38.62; H, 4.67.

pS-27b. 14.5 mg, rendimiento 86 %. $[\alpha]_D^{20} = -420$ ($c = 0.00106$ g/mL en CH_2Cl_2). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 7.05 ($d^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H3), 6.93 ($d^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H6), 6.73 (s 1H, H8), 6.23 ($t^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H5), 6.18 ($t^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H4), 4.97 (s 5H, Cp), 2.82 hasta 2.55 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 hasta 1.31 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 196.5 ($d^2J_{\text{PaPb}} = 420$ Hz), 194.7 ($d^2J_{\text{PaPb}} = 420$ Hz), -157.75 (stp $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, PF_6). UV/Vis (CH_3CN , 6.158×10^{-5} M) λ_{max} (ϵ) 273 (3.047×10^4), 294 (2.110×10^4). CD (CH_3CN , 6.158×10^{-5} M, 20°C) λ ($\Delta\epsilon$) 211 ($+48$), 240 (-45), 272 (-26). EM (FAB $^+$): 699 [(M+H) – PF_6] $^+$ (78%), 497 [(M+H) – (Ru+Cp+Cl+ PF_6)] $^+$ (24%). Anal. Elemen. para $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{PdRu}$. Calculado: C, 38.40; H, 4.54. Encontrado: C, 38.89; H, 5.12.

pR-27c. 14.5 mg, rendimiento 82 %. $[\alpha]_D^{20} = +364$ ($c = 0.0011$ g/mL en CH_2Cl_2). RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 6.95 ($d^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H3), 6.80 ($d^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz 1H, H6), 6.62 (s Pt satélites $^4J_{\text{HPt}} = 16.5$ Hz 1H, H8), 6.09 (td $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, H5), 6.04 (td $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, H4), 4.82 (s 5H, Cp), 2.82 hasta 2.61 (m 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 hasta 1.24 (m 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 167.4 ($t^{\nu}J_{\text{CP}} = 6$ Hz C1), 160.3 ($t^{\nu}J_{\text{CP}} = 6$ Hz C9), 127.4 ($t^{\nu}J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz C10), 101.2 (s, C7), 98.1 y 98.0 ($d^{\nu}J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, C8), 85.1 (s, C6), 84.9 y 84.8 ($d^{\nu}J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C2), 84.4 (s, C5), 82.9 (s, C4), 79.5 (s, Cp), 78.6 (s, Pt satélites $J_{\text{CPt}} = 12.8$ Hz C3), 29.9 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.8 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): δ 185.3 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2978$ Hz), 181.9 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2977$ Hz), 181.6 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2916$ Hz), 178.2 (s, Pt satélites $^1J_{\text{PaPt}} = 2988$ Hz), -157.8 (stp $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, PF_6). Sistema AB: 182.4 ($d^2J_{\text{PaPb}} = 414$ Hz), 181.1 (d^2J_{PaPb}

= 414 Hz). UV/Vis (CH₂Cl₂, 4.929 × 10⁻⁵ M) λ_{max} (ε) 284 (2.644 × 10⁴), 321 (1.713 × 10⁴). CD (CH₂Cl₂, 4.929 × 10⁻⁵ M, 20°C) λ (Δε) 248 (+36), 279 (+38), 335 (+35), 412 (-7). EM (FAB⁺): 788 [(M+H) - PF₆]⁺ (28%), 586 [(M+H) - (Ru+Cp+Cl+PF₆)]⁺ (5%). Anal. Elemen. para C₂₇H₃₈ClF₆O₂P₃PtRu·0.5C₄H₁₀O(éter). Calculado: C, 35.90; H, 4.47. Encontrado: C, 36.32; H, 4.61.

pS-27c. 14.8 mg, rendimiento 83 %. [α]_D²⁰ = -246 (c = 0.001 g/mL en CH₂Cl₂). RMN¹H (CD₂Cl₂): δ 6.95 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H3), 6.80 (d ³J_{HH} = 6 Hz 1H, H6), 6.62 (s Pt satélites ⁴J_{HPt} = 16.5 Hz 1H, H8), 6.09 (td ³J_{HH} = 6 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H5), 6.04 (td ³J_{HH} = 6 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H4), 4.82 (s 5H, Cp), 2.82 hasta 2.61 (m 4H, CH(CH₃)₂), 1.39 hasta 1.24 (m 24H, CH(CH₃)₂). RMN-³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ 185.3 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 2978 Hz), 181.9 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 2977 Hz), 181.6 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 2916 Hz), 178.2 (s, Pt satélites ¹J_{PaPt} = 2988 Hz), -157.8 (stp ¹J_{PF} = 710 Hz, PF₆). Sistema AB: 182.4 (d ²J_{PaPb} = 414 Hz), 181.1 (d ²J_{PaPb} = 414 Hz). UV/Vis (CH₂Cl₂, 4.929 × 10⁻⁵ M) λ_{max} (ε) 284 (2.644 × 10⁴), 321 (1.713 × 10⁴). CD (CH₂Cl₂, 4.929 × 10⁻⁵ M, 20°C) λ (Δε) 248 (-21), 279 (-23), 335 (-22), 412 (+5). EM (FAB⁺): 788 [(M+H) - PF₆]⁺ (28%), 586 [(M+H) - (Ru+Cp+Cl+PF₆)]⁺ (5%). Anal. Elemen. para C₂₇H₃₈ClF₆O₂P₃PtRu·CH₂Cl₂. Calculado: C, 33.03; H, 3.96. Encontrado: C, 32.85; H, 4.49.

8.7 Referencias.

1. a) Lacour, J.; Virgine, H.-V. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 373. b) Planas, J. G.; Prim, D.; Rose, E.; Rose-Munch, F.; Monchaud, D.; Lacour, J. *Organometallics* **2001**, 20, 4107. c) Lacour, J.; Frantz, R. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 15.
2. a) Lacour, J. *C. R. Chimie* **2010**, 13, 985. b) Lacour, J.; Moraleda, D. *Chem. Commun.* **2009**, 7073.
3. a) Berger, A.; Djukic, J.-P.; Pfeffer, M.; Cian, A.; Kyritsakas-Gruber, N.; Lacour, J.; Vial, L. *Chem. Commun.* **2003**, 658. b) Berger, A.; Djukic, J.-P.; Pfeffer, M.; Lacour, J.; Vial, L.; Cian, A.; Kyritsakas-Gruber, N. *Organometallics* **2003**, 22, 5243. c) Djukic, J.-P.; Berger, A.; Duquene, M.; Pfeffer, M.; de Cian, A.; Kyritsakas-Gruber, N.; Vachon, J.; Lacour, J. *Organometallics* **2004**, 23, 5757.

4. a) Monchaud, D.; Lacour, J.; Coudret, C.; Fraysse, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 388. b) Lacour, J.; Goujon-Ginglinger, C.; Torche-Haldimann, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3695. c) Jodry, J.; Lacour, J. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4297.
5. Amouri, H.; Caspar, R.; Gruselle, M.; Guyard-Duhayon, C.; Boubekeur, K.; Lev, D. A.; Collins, L. S. B.; Grotjahn, D. B. *Organometallics* **2004**, 23, 4338.
6. Bonnet, S.; Li, J.; Siegler, M. A.; von Chrzarnowski, L. S.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Gebbink, J. M. K. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3340.
7. Favarger, F.; Goujon-Ginglinger, C.; Monchaud, D.; Lacour, J. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8521.
8. *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Amouri, H.; Gruselle, M. Wiley, **2008**.
9. Flack, H. D. *Acta Cryst.* **1983**, A20, 876.
10. Flack, H. D.; Bernardelli, G. *Chirality* **2008**, 20, 681.
11. Determinado experimental de la sal [Cinconidinium][TRISPHAT] que se usó durante la investigación. El reportado es $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -375$, ver ref. 7.

CONCLUSIONES

9. Conclusiones

La reacción de complejación del resorcinol ó el 1,3-resorcinol al fragmento $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})]^{2+}$ genera complejos tipo sándwich con la respectiva semiquinona ó quinona, derivada de la oxidación de los alcoholes aromáticos, esto como consecuencia del efecto electroatractor del rutenio y es sensible a factores electrónicos y estéricos. Las estructuras derivadas de las semiquinonas participan en la formación de fuertes puentes de hidrógeno entre los alcoholes y las cetonas de moléculas vecinas, lo que genera arreglos moleculares muy estables. Estos cambios en la reactividad de los fragmentos orgánicos complejados al rutenio impidieron la síntesis del ligante tipo pinza.

La baja reactividad de los complejos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{acetona})_3]^{2+}$ hacia la coordinación π se debe, entre otros factores, a que estos participan en reacciones con los contraiones PF_6^- , BF_4^- generando especies diméricas muy estables.

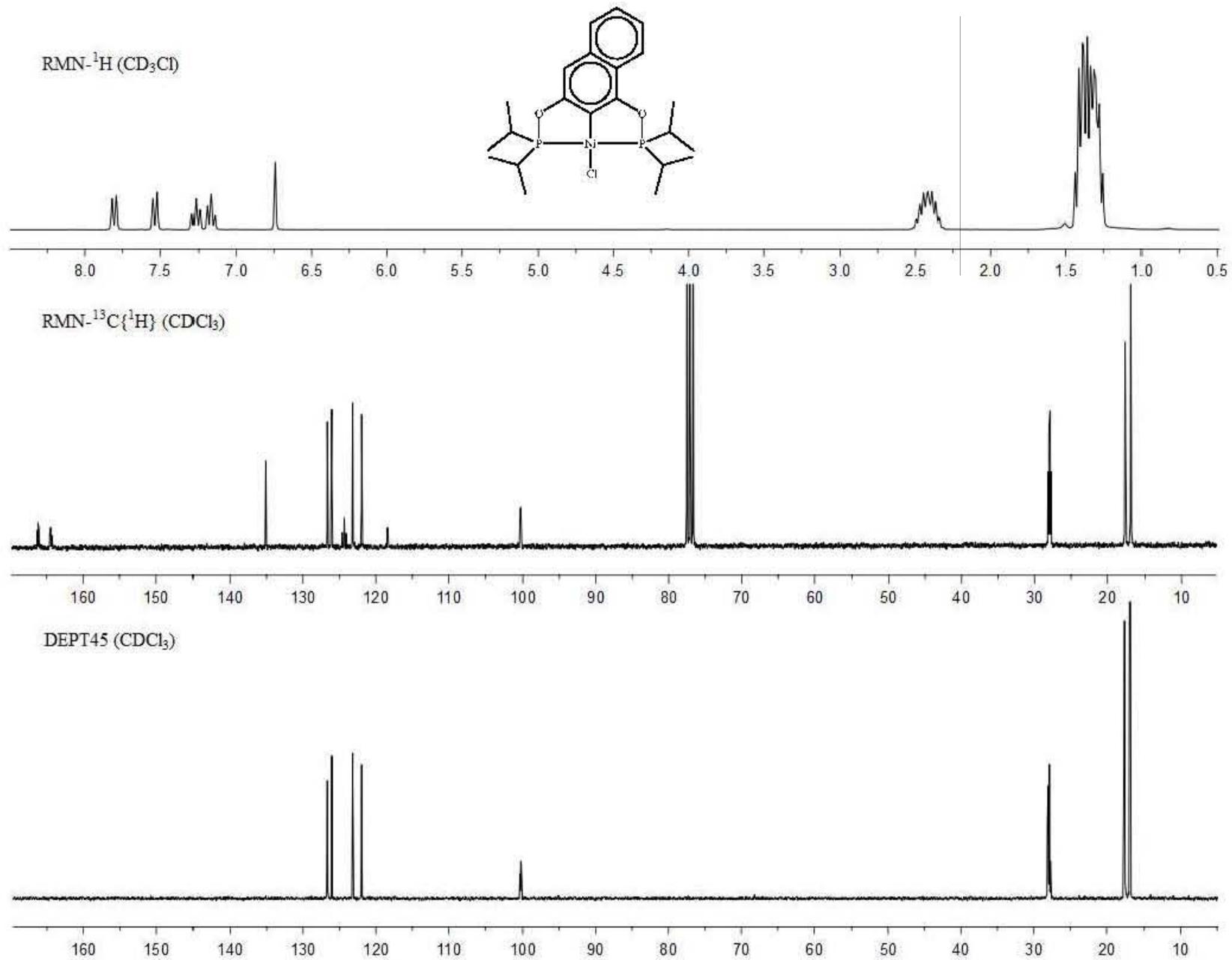
La coordinación η^6 de los fragmentos organometálicos $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$, $[\text{CpRu}]^+$, $[\text{CpFe}]^+$ y $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ al anillo aromático de **CTP-POCOP** de níquel, paladio y platino permitió llevar a cabo la síntesis de una serie de derivados heterobimetálicos. La coordinación ocurre de manera ortogonal, generando que las dos caras del CTP se vuelvan inequivalentes. La reactividad observada en la coordinación del fragmento organometálico sugiere que factores estéricos son determinantes en la formación de los derivados heterobimetálicos. En los estudios por voltamperometría cíclica de los nuevos compuestos heterobimetálicos se confirmó la naturaleza electroatractora de los fragmentos organometálicos de rutenio, hierro y cromo.

La posibilidad de coordinar un segundo metal al anillo aromático del esqueleto de un CTP asimétrico permitió sintetizar moléculas con quiralidad planar. Cuando la coordinación η^6 de los fragmentos organometálicos se llevó a cabo al anillo aromático de un **CTP-POCOP** basado en un esqueleto de 1,3-naftoresorcinol se determinó que la reacción es regioespecífica, sólo observándose la coordinación del segundo metal en el anillo no ciclometalado.

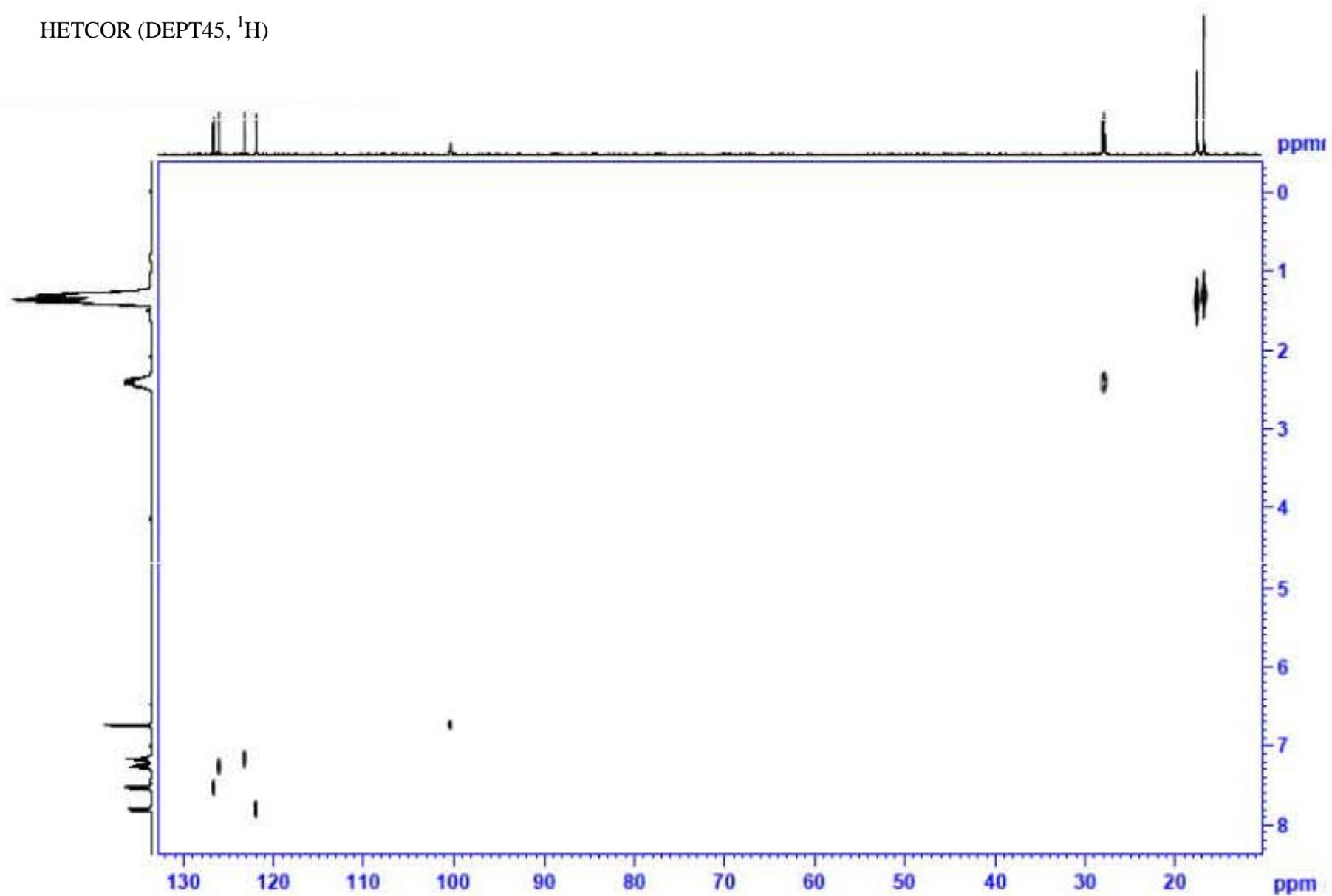
Utilizando la sal quirál $[\text{cindonidium}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ se desarrolló una metodología razonada para lograr la separación de manera preparativa de la mezcla racémica de una

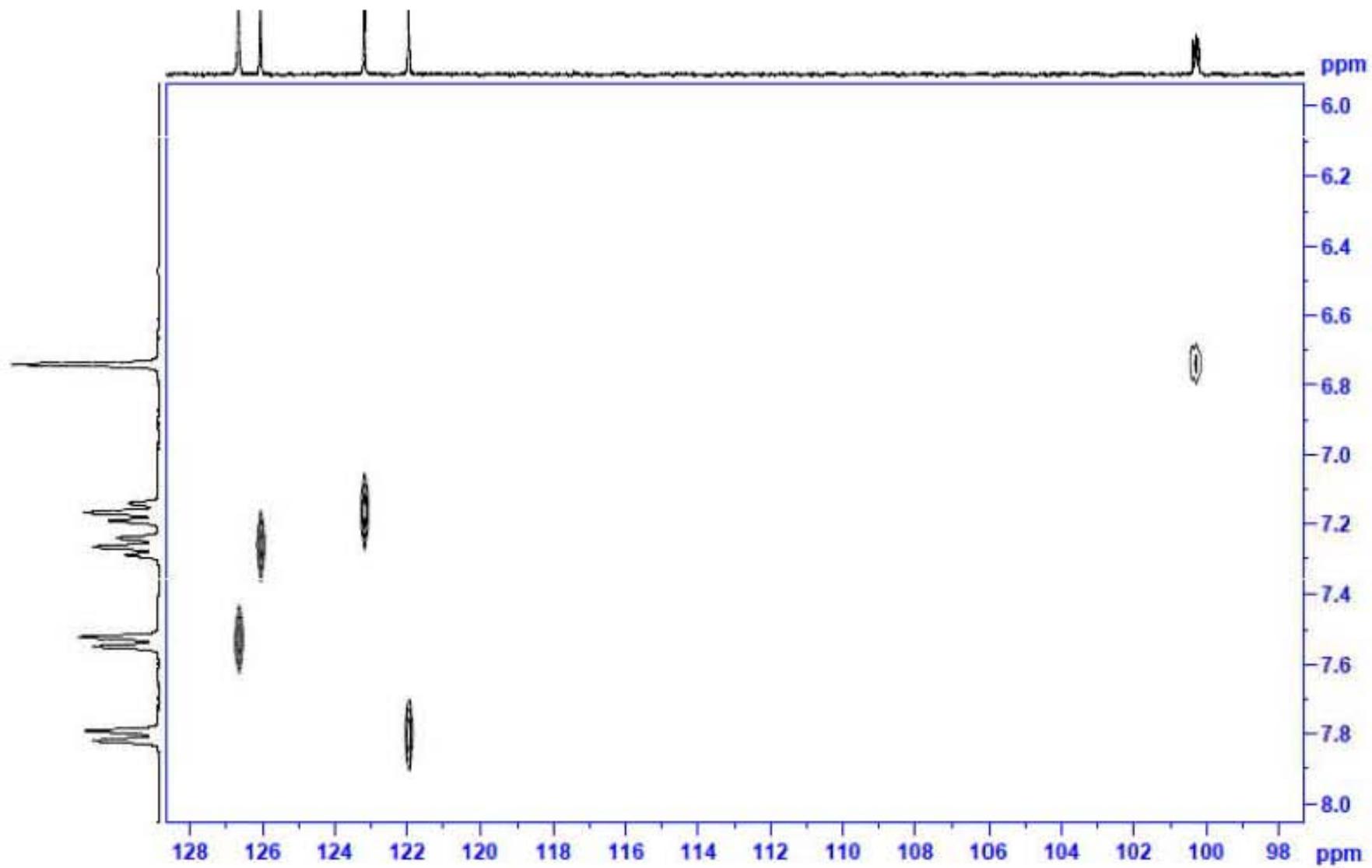
serie de complejos heterobimetálicos derivados de la coordinación π del fragmento [CpRu]⁺. Los cambios de las propiedades físicas y químicas (como solubilidad y estabilidad) a lo largo de la familia de los complejos heterobimetálicos demostró ser muy útil para lograr la resolución de la mezcla racémica. Basados en las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X de monocristal de los diastereoisómeros se asignaron las configuraciones absolutas. En una segunda etapa se llevó a cabo la completa caracterización de los enantiómeros por RMN, rotación óptica y dicroísmo circular.

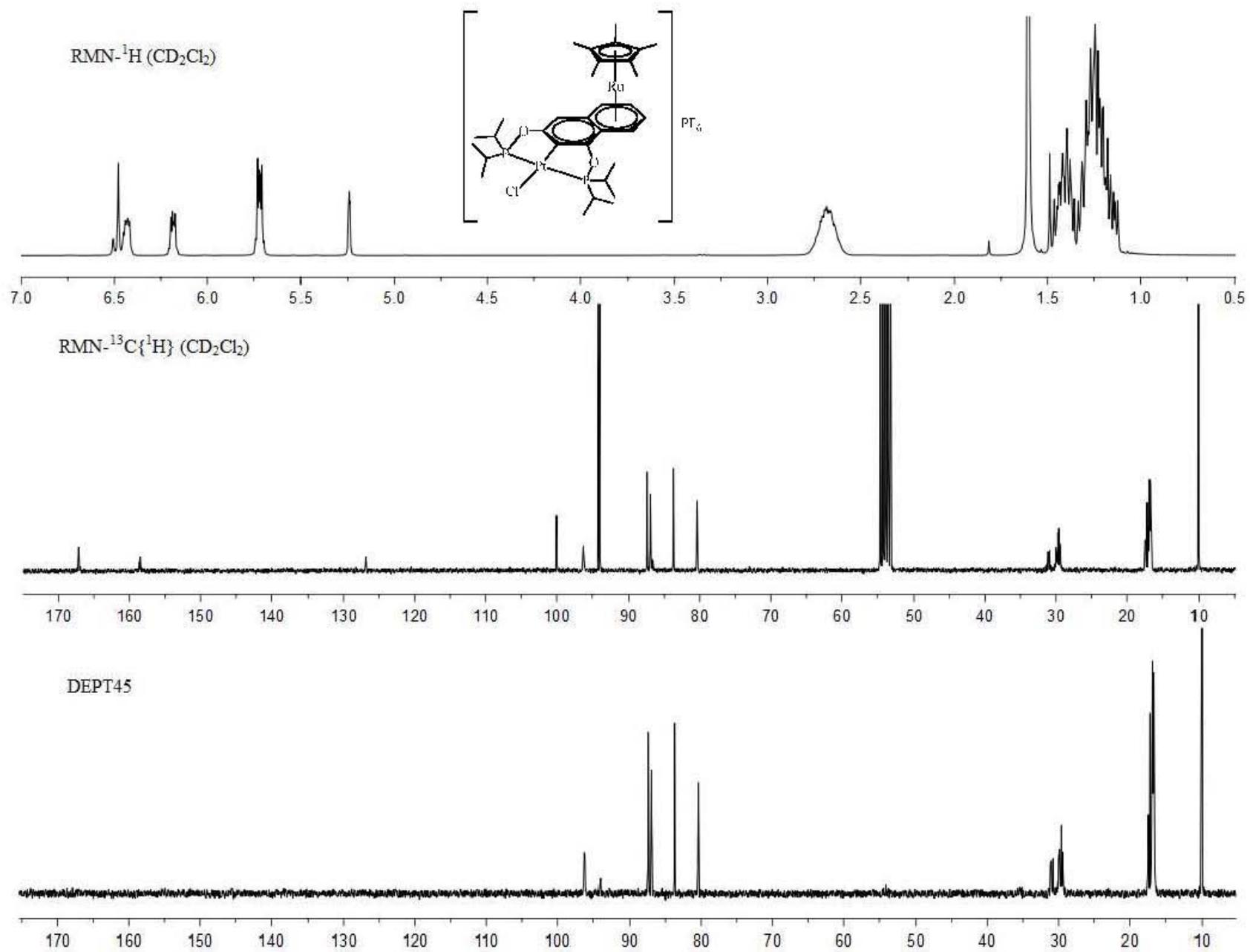
ANEXO



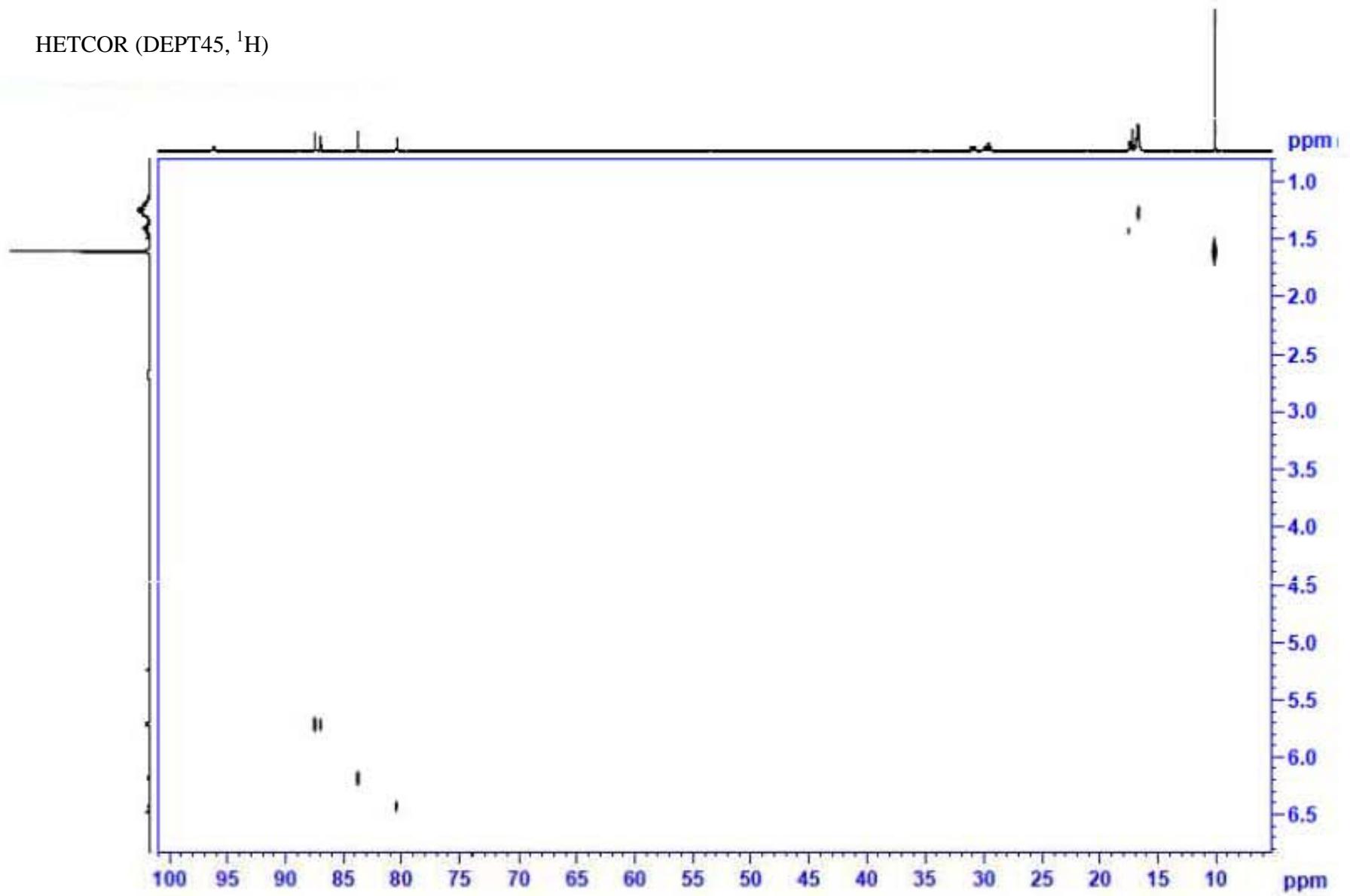
HETCOR (DEPT45, ^1H)

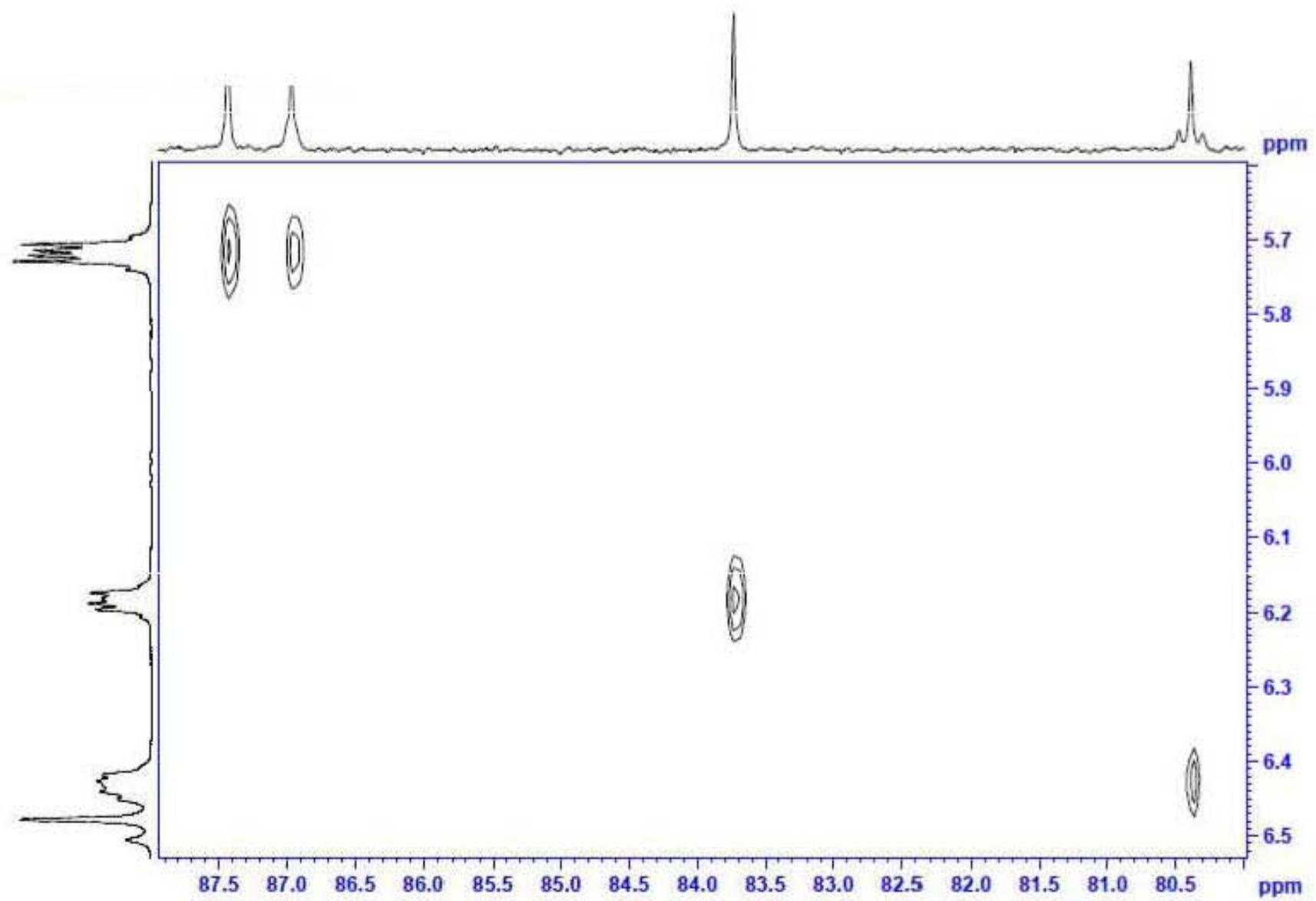


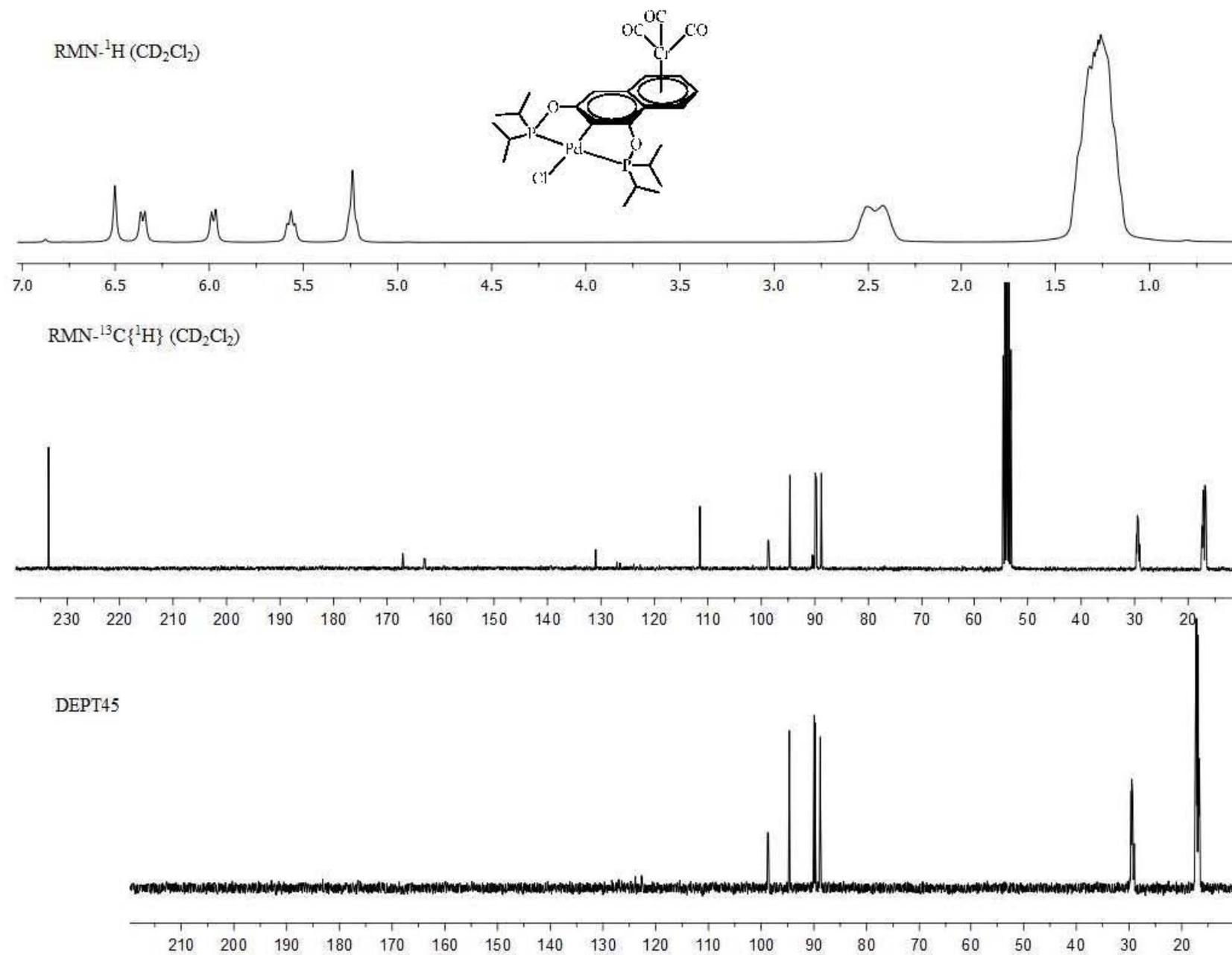




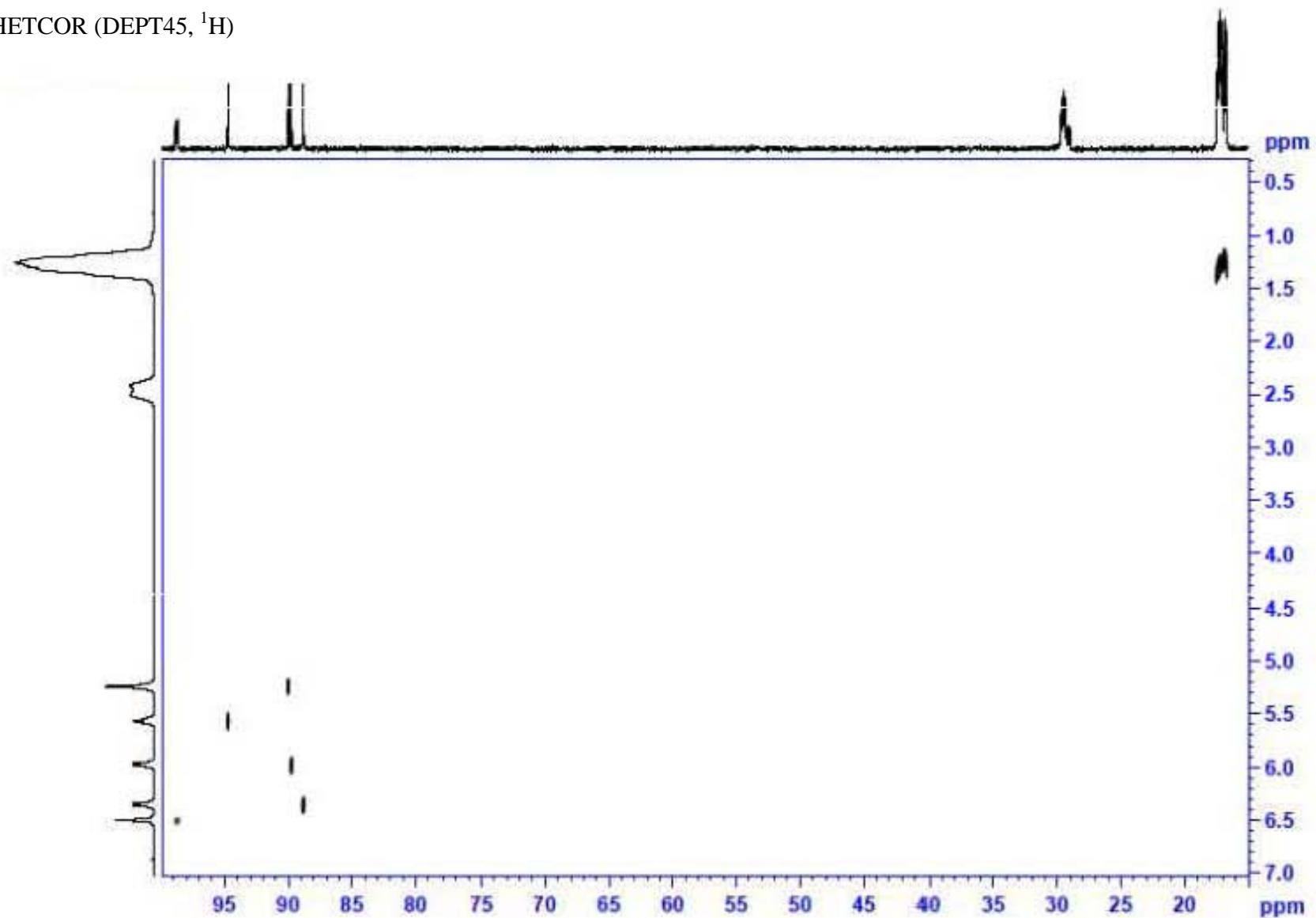
HETCOR (DEPT45, ^1H)

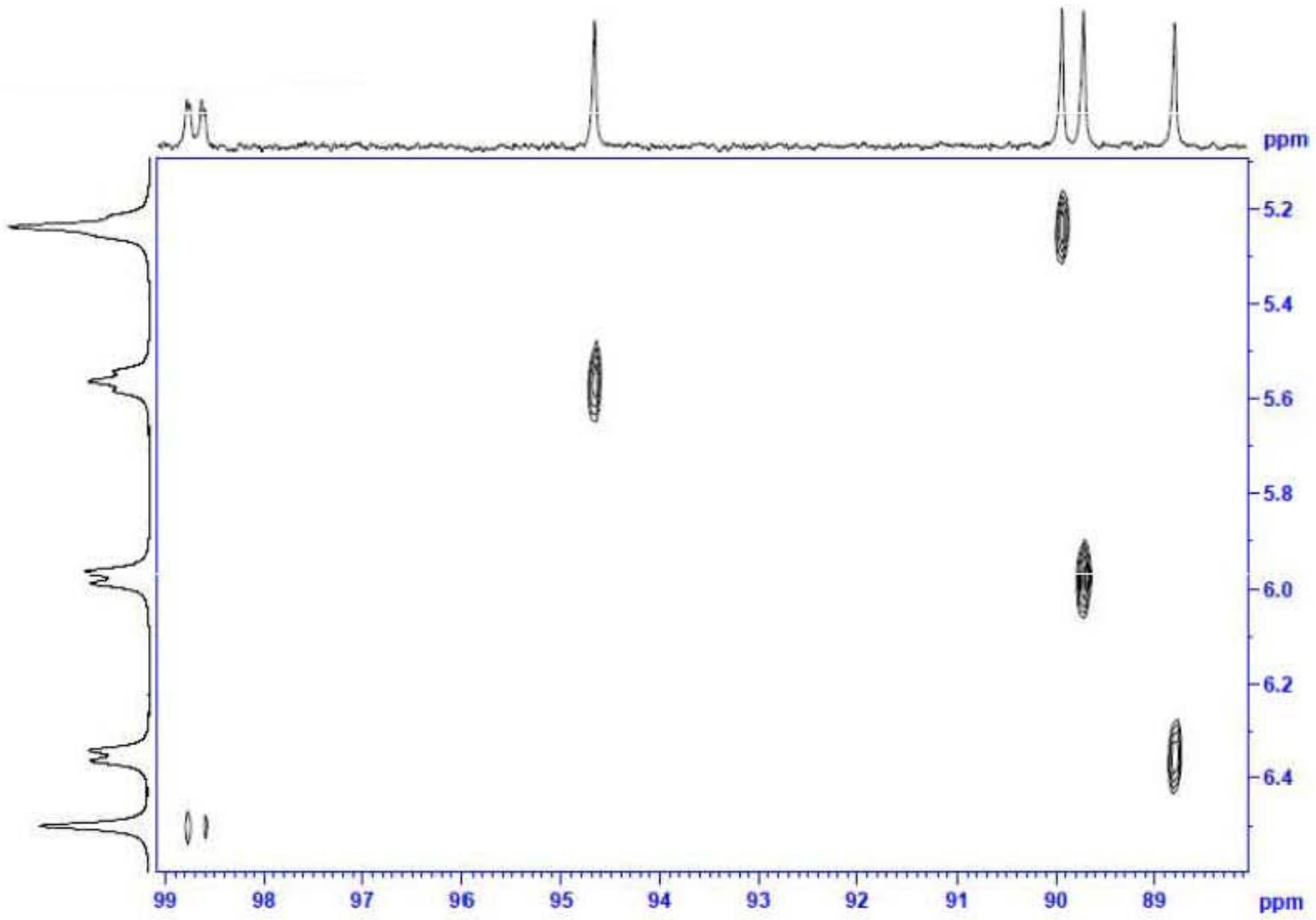


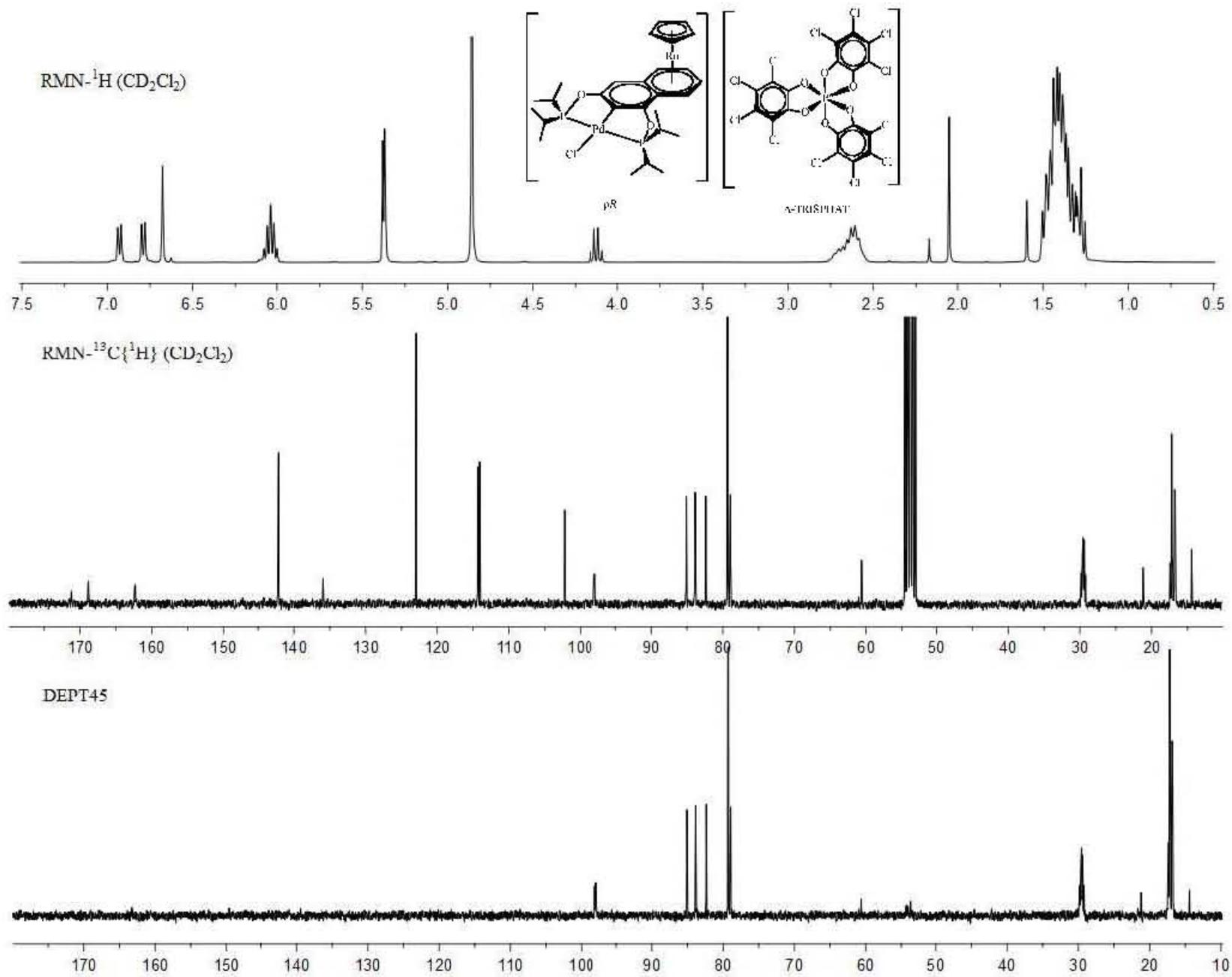




HETCOR (DEPT45, ^1H)







HETCOR (DEPT45, ^1H)

