



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO(II) CON LIGANTES PINZA POCOP NO
SIMÉTRICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

ROQUE RAMÍRES MANUEL ALEJANDRO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Dr. Juventino José García Alejandre

SECRETARIO: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

PRIMER SUPLENTE: Dr. David Morales Morales

SEGUNDO SUPLENTE: M. en C. Paulino Guillermo Zeron Espinosa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Química Inorgánica 2

Instituto de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

Sustentante: Manuel Alejandro Roque Ramíres



AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT (Proyecto 153151) por el financiamiento y la beca otorgada para los estudios de licenciatura (No. Becario. 23874).

A la DGAPA PAPIIT (Proyecto IN-207316) por el financiamiento y apoyo al proyecto.



ABREVIATURAS

Me: metilo

^tBu: tertbutilo

ⁱPr: isopropilo

Cp: cilopentadienilo

NEt₃: trietilamina

m: multiplete

s: singulete

d: doblete

t: triplete

dd: doble doblete

dt: doble triplete



ÍNDICE	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Generalidades del rutenio	2
2.2. Compuestos ciclometalados	2
2.3. Compuestos tipo pinza	3
2.4. Ligantes tipo pinza	6
2.5. Compuestos tipo pinza de rutenio con fósforo como átomo donador	9
2.6. Compuestos bimetálicos por modificación de un compuesto tipo pinza	15
2.6.1. Compuestos bimetálicos por coordinación σ	15
2.6.2. Compuestos bimetálicos por coordinación π	16
2.7. Quiralidad en química organometálica	17
2.8. Reacciones de decarbonilación de aldehídos	25
3. Objetivos	27
4. Hipótesis	28
5. Sección experimental	29
5.1. Reactivos	29
5.2. Disolventes	29
5.3. Equipos	29
5.4. Síntesis de materias primas	30
5.4.1. Síntesis del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$	30
5.4.2. Síntesis del compuesto $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$	30
5.4.3. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$	31

5.4.4. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$	32
5.4.5. Síntesis del ligante 1,3-bis(ditertbutilfosfinito)naftaleno	32
5.5. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$	33
5.5.1. Conversión de complejo hidruro $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ (1B) al compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}(\text{t-Bu})_2\}_2)]$ (1A).	34
5.6. Síntesis de los derivados bimetálicos del compuesto tipo pinza $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}(\text{t-Bu})_2\}_2)]$	35
5.7. Síntesis de los derivados bimetálicos del compuesto tipo pinza $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}(\text{t-Bu})_2\}_2)]$	35
6. Resultados y análisis	37
6.1. Síntesis de los compuestos tipo POCOP monometálicos	37
6.1.1. Análisis del compuesto 1A	38
6.1.2. Análisis del compuesto 1B	46
6.2. Mecanismo de formación de 1A y 1B	54
6.3. Conversión del compuesto 1B en 1A	56
6.4. Síntesis de los compuestos bimetálicos	57
6.4.1. Derivado bimetálico del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}(\text{t-Bu})_2\}_2)]$. Análisis del compuesto 2A	58
6.4.2. Derivado bimetálico del compuesto $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}(\text{t-Bu})_2\}_2)]$. Análisis del compuesto 2B	61
7. Conclusiones	64
8. Perspectivas	65
9. Referencias	66

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos organometálicos son aquellos que en su estructura presentan al menos un enlace entre un metal y carbono. Mediante el uso de distintos ligantes es posible modular las propiedades del centro metálico de transición.

Una clase de ligantes de particular interés son los ligantes tipo pinza ECE, donde E es un elemento electrodonador como P, N, O y S. Estos ligantes presentan tres sitios de coordinación y se unen al metal en una conformación meridional. Este tipo de ligantes han llamado fuertemente la atención debido a sus aplicaciones muy extensas y a la gran variedad de ligantes que se pueden tener, permitiendo modular la reactividad y las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico [1].

Una clase interesante de este tipo de complejos son los compuestos tipo pinza PCP, con gran aplicación en el área de la catálisis homogénea por su alta estabilidad térmica. Su química ha sido extensamente estudiada con muchos metales de transición. Sin embargo, otra clase de compuestos tipo pinza con fósforo como átomo donador de gran interés, son los compuestos pinza tipo POCOP. La química de estos compuestos ha sido estudiada sobre todo para metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt), pero en el caso de rutenio se tienen aún pocos ejemplos.

Es de interés también, realizar modificaciones a los compuestos tipo pinza para obtener compuestos bimetálicos, con potenciales aplicaciones en catálisis asimétrica.

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de un compuesto tipo pinza POCOP de rutenio utilizando un ligante no simétrico basado en el esqueleto del naftoresorcinol con ^tBu como sustituyentes en el átomo de fósforo. Posteriormente se realizó la coordinación η^6 de un segundo fragmento organometálico de rutenio ($[\text{RuCp}]^+$) al anillo aromático del ligante POCOP para obtener de esta manera compuestos bimetálicos.

2. ANTECEDENTES

2.1. Generalidades del rutenio.

El rutenio es un elemento de número atómico 44 con masa molecular de 101.07 g/mol y cuyo símbolo es Ru, se ubica en el segundo periodo de los metales de transición, en el grupo 8 situado debajo del hierro y por encima del osmio. Su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^75s^1$. Tiene siete isótopos estables, de los cuales dos de ellos (^{99}Ru y ^{101}Ru) son perceptibles en RMN al tener espín nuclear de 5/2.

El rutenio ocupa el lugar 80 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre, tiene un punto de fusión de 2310 °C, un punto de ebullición de 3900 °C y una densidad de 12450 kg/m³ (a 20° C).

El rutenio tiene varios estados de oxidación, entre los que destacan el Ru(0), Ru(II) y Ru(III) como los más comunes. El Ru(II), de configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^6$, tiene una química extensa, generalmente da lugar a complejos monoméricos diamagnéticos hexacoordinados, aunque también existe un número considerable de complejos monoméricos pentacoordinados y dímeros hexacoordinados que han sido caracterizados. Por su parte, el Ru(III), con configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^5$, usualmente da lugar a complejos monoméricos hexacoordinados de bajo espín. Un compuesto importante de Ru(III) es la sal $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la cual se encuentra disponible comercialmente y es por mucho la materia prima más común para la síntesis de una gran variedad de complejos de rutenio (II) y (III) [2].

2.2. Compuestos ciclometalados.

En un compuesto ciclometalado se tiene un enlace entre un átomo electrodonador y un metal, además de un enlace σ carbono – metal formando generalmente ciclos de 5 miembros. La reacción de ciclometalación consiste en dos pasos: 1) la coordinación al centro metálico mediante el átomo electrodonador, y 2) la activación intramolecular del enlace C – R (Figura1), formando así el metalociclo. La reacción

de ciclometalación por activación del enlace C – H es la más común, sin embargo, existen diversos ejemplos mediante activación de enlaces C – C, C – O, C – Si [3].

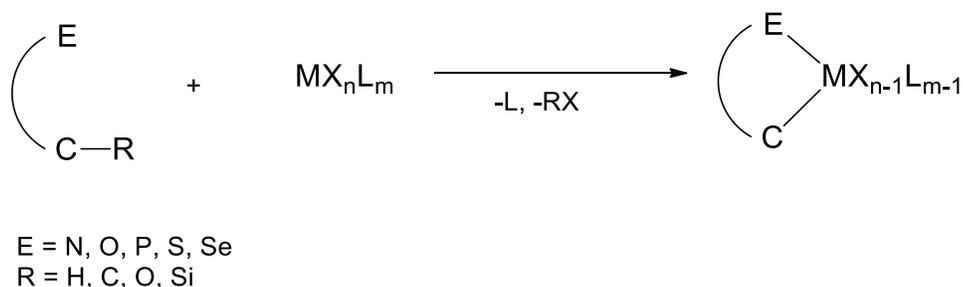


Figura 1. Reacción general de la ciclometalación [3].

2.3. Compuestos tipo pinza.

Una clase especial de compuestos ciclometalados son los compuestos tipo pinza. Esta clase de compuestos se forma con ligantes tridentados que se coordinan al centro metálico en una conformación meridional. Si se tiene un enlace M – C se tiene un compuesto ciclometalado, pues la coordinación del ligante da lugar a la formación de dos metalociclos, usualmente dos anillos de cinco miembros, aunque es importante mencionar que existen compuestos pinza que no son ciclometalados, pues no poseen ningún enlace C – M, como aquellos en los que los tres átomos coordinados al metal son átomos donadores (N, P, etc.). Los compuestos tipo pinza más comunes son aquellos que contienen un anillo central tipo arilo con dos sustituyentes con átomos donadores en las posiciones orto respecto al carbono que formará el enlace con el metal. Estos compuestos tipo pinza se forman por un enlace σ entre el carbono central del anillo arilo y el metal, y con la coordinación de los átomos donadores en los sustituyentes para cerrar la pinza. Los átomos donadores pueden ser N, P, O, S o Se, y para nombrar al tipo de compuesto pinza se utiliza el acrónimo ECE, donde la letra E representa al átomo donador, de esta forma tenemos compuestos pinza NCN, PCP, etc., de acuerdo a los átomos donadores que se tengan en el ligante, los cuales se ejemplifican más adelante [1].

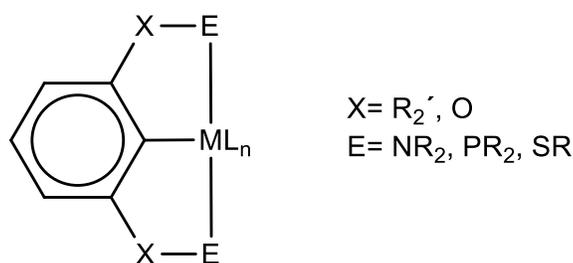


Figura 2. Estructura básica de un compuesto tipo pinza ECE [3].

El hecho de tener tres sitios de coordinación en el ligante provoca que el complejo resultante sea un compuesto estable y rígido. Esta estabilidad puede explicarse por la formación de los ciclos en el compuesto tipo pinza, esto es lo que se conoce como efecto quelato [4].

Se tiene gran interés por esta clase de compuestos debido a sus aplicaciones muy diversas, entre las que destacan su uso en síntesis orgánica como eficientes catalizadores [5], su uso como sensores químicos [6], además de su inclusión como componentes fundamentales en la síntesis de dendrímeros [7] y sus potenciales aplicaciones farmacéuticas [8].

Las diversas modificaciones sobre la estructura de los compuestos tipo pinza permite un control o ajuste importante de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico, por ejemplo [9]:

- a) El tamaño de los sustituyentes del átomo donador puede modular el efecto estérico. Además, dependiendo del átomo donador y el carácter electroattractor o electrodonador de los sustituyentes se puede tener un control de las propiedades electrónicas del centro metálico.
- b) Se puede lograr la introducción de grupos quirales a través de modificaciones en los sustituyentes del átomo donador, o bien sobre alguna cadena alifática en el esqueleto del compuesto tipo pinza.
- c) Sustituciones sobre el anillo aromático, usualmente encontrado en estos compuestos, puede tener efecto sobre las propiedades electrónicas.

d) Otros sitios en la estructura de los compuestos pueden modificarse para ser utilizados con diversos fines, por ejemplo, controlar la solubilidad del complejo, o como sitios de reconocimiento molecular o sitios de anclaje a una matriz o soporte.

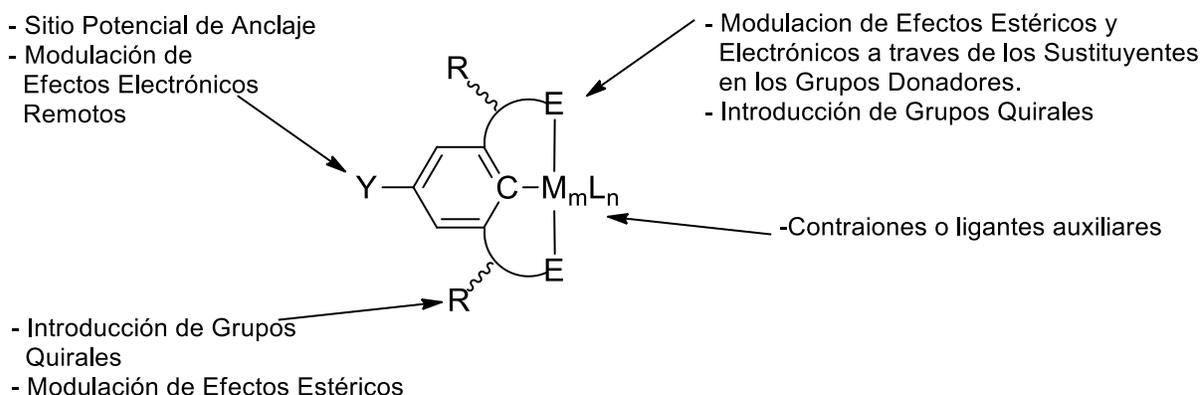


Figura 3. Posibles modificaciones sobre la estructura de un compuesto tipo pinza [9].

Debido al control estérico y electrónico a través de modificaciones sobre la estructura básica de los compuestos tipo pinza, y a la gran variedad de aplicaciones que estos compuestos presentan, como las mencionadas anteriormente, es importante conocer cómo se pueden obtener estos compuestos.

Existen distintas rutas para la obtención de los compuestos tipo pinza, entre ellas la más utilizada es la ciclometalación directa, es decir la activación de un enlace C – H [10].

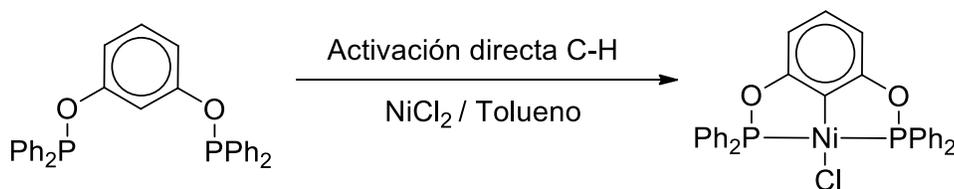


Figura 4. Ejemplo de síntesis de compuestos tipo pinza por ciclometalación directa [10].

Por otra parte, se tiene la síntesis por adición oxidante. Se lleva a cabo con un precursor metálico en bajo estado de oxidación y el ligante tipo pinza [11].

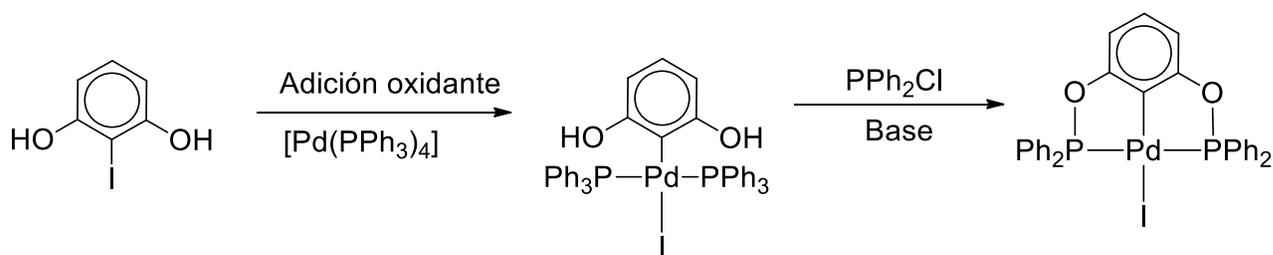


Figura 5. Ejemplo de síntesis de compuestos tipo pinza por adición oxidante [11].

Otra ruta sintética importante consiste en llevar a cabo primero la litación del ligante tipo pinza y después la adición del precursor metálico. Es importante mencionar que el método funciona de manera adecuada sobre todo en ligantes tipo pinza NCN[12].

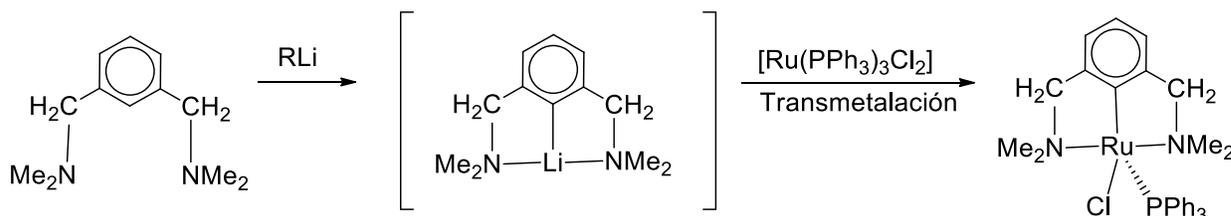


Figura 6. Síntesis de compuestos tipo pinza mediante un compuesto litiado [12].

2.4. Ligantes tipo pinza.

Como se mencionó anteriormente, los ligantes tipo pinza tienen tres sitios de coordinación, mediante los cuales pueden coordinarse a un centro metálico en una conformación meridional. El tipo más común de esta clase de ligantes son aquellos basados en un anillo central arilo o piridina, con dos sustituyentes simétricos que contienen grupos coordinantes. Esta simetría facilita la síntesis de los ligantes y permite tener una importante variedad de ligantes con distintas propiedades

estéricas y electrónicas. Sin embargo, recientemente se ha incrementado el interés por preparar ligantes tipo pinza no simétricos[13].

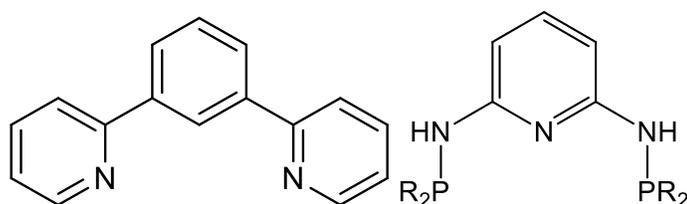


Figura 7. Ligantes tipo pinza simétricos [13].

Al tener ligantes tipo pinza no simétricos se tienen alternativas adicionales para el control de las propiedades estéricas y electrónicas del sistema. Otro motivo por el interés creciente en esta clase de ligantes es la posibilidad de tener dos átomos donadores diferentes en la estructura básica de un complejo tipo pinza, dependiendo de las propiedades donadoras de cada uno de estos átomos, es posible que uno de los enlaces formados en el complejo entre el metal y dichos átomos donadores sea más lábil que el otro. Lo anterior abre la posibilidad de generar sitios vacantes de coordinación, lo cual tendría un efecto sobre la reactividad del centro metálico, esto puede ser importante, por ejemplo, en ciclos catalíticos [13].

Sumado a lo anterior, la presencia de ligantes tipo pinza no simétricos puede dar lugar a la introducción de quiralidad en el mismo ligante, o bien generar compuestos organometálicos que presenten quiralidad, los cuales son interesantes debido a su potencial para realizar inducción asimétrica en procesos catalíticos [13].

Existen diversas maneras para tener un ligante tipo pinza no simétrico. La primera de ellas sería cambiar uno de los átomos donadores del ligante (Figura 8).

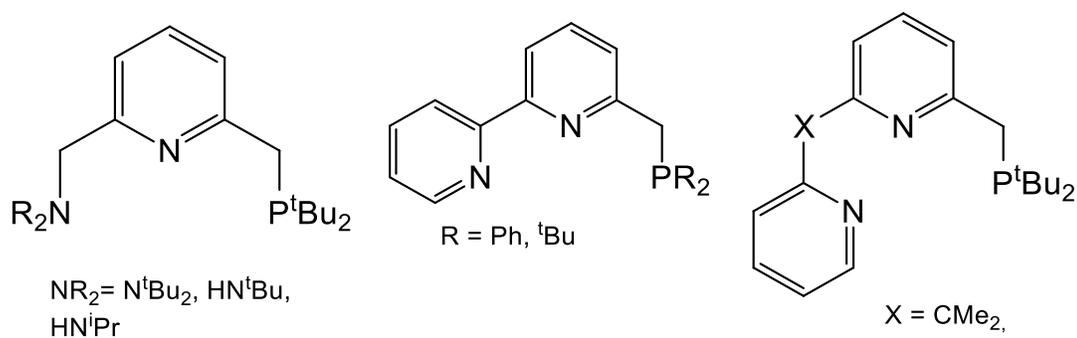


Figura 8. Ligantes tipo pinza no simétricos [13].

Otra manera, sería tener diferentes sustituyentes en los átomos donadores (Figura 9).

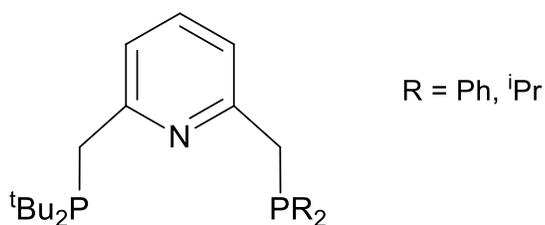


Figura 9. Ligante tipo pinza no simétricos por diferente sustitución en el átomo donador [13].

Además de lo anterior, se puede cambiar el átomo que conecta al anillo aromático con el átomo donador (Figura 10).

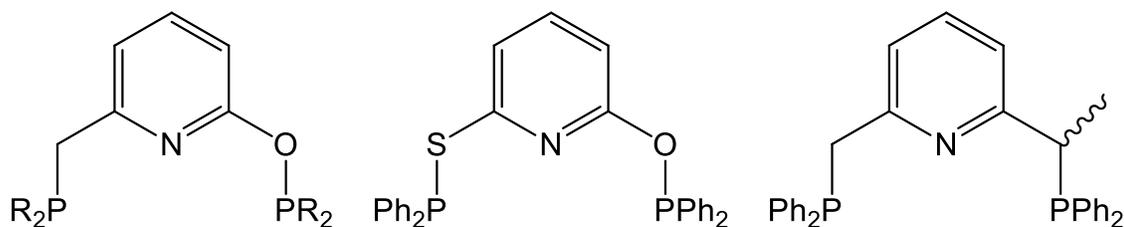


Figura 10. Ligantes tipo pinza no simétricos por modificación en posición bencílica [13].

Las tres posibilidades mencionadas darían lugar a ligantes tipo pinza no simétricos. Sin embargo, llevar a cabo experimentalmente la síntesis de ligantes como los

mostrados no es sencillo, por lo cual existe otra posibilidad para obtener ligantes no simétricos, la cual consiste en modificar el anillo aromático central. Este método resulta ser eficiente y bastante más sencillo (Figura 11) [9] [13].

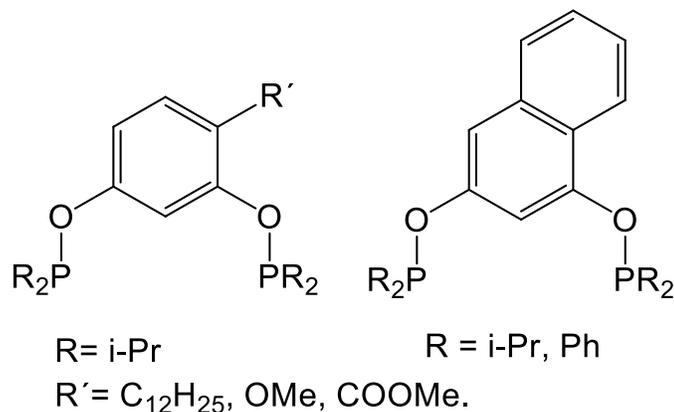


Figura 11. Ligantes tipo pinza no simétricos por modificación en el esqueleto aromático [13].

2.5. Compuestos tipo pinza de rutenio con fósforo como átomo donador.

Ya se mencionó anteriormente que los complejos tipo pinza con metales de transición han atraído mucho la atención debido a su alta estabilidad y fácil modificación. En particular, compuestos con fósforo como átomo donador son de especial interés, encontrando aplicaciones muy importantes en áreas como la catálisis homogénea [5] [14]. Se ha encontrado que estos complejos son excelentes catalizadores en procesos como hidrogenación, acoplamientos C - C y reacciones de polimerización [15].

En esta categoría, los compuestos tipo pinza más comunes son los complejos tipo PCP. Los primeros compuestos tipo pinza PCP fueron reportados por Moulton y Shaw en 1976. Estos compuestos estaban basados en el ligante tridentado 2,6 – bis[(di-*t*-butilfosfino)metil]fenilo, y se utilizaron como centros metálicos níquel, paladio, platino, rodio e iridio [16].

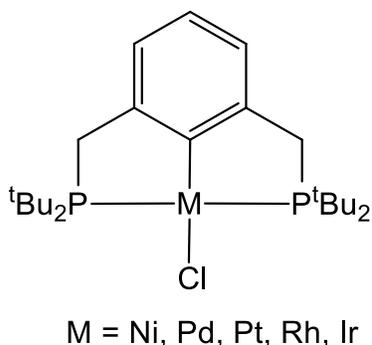


Figura 12. Estructura general de los primeros compuestos pinza PCP [16].

Los compuestos tipo pinza PCP presentan una importante robustez y una alta estabilidad térmica, por lo cual son utilizados como catalizadores en reacciones que requieren altas temperaturas o presiones.

Se tienen reportes de compuestos tipo PCP con metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt) como catalizadores en diversas reacciones de acoplamiento C - C. Por ejemplo, para acoplamientos tipo Heck se encuentra que compuestos PCP de Pd son extremadamente eficientes [17].

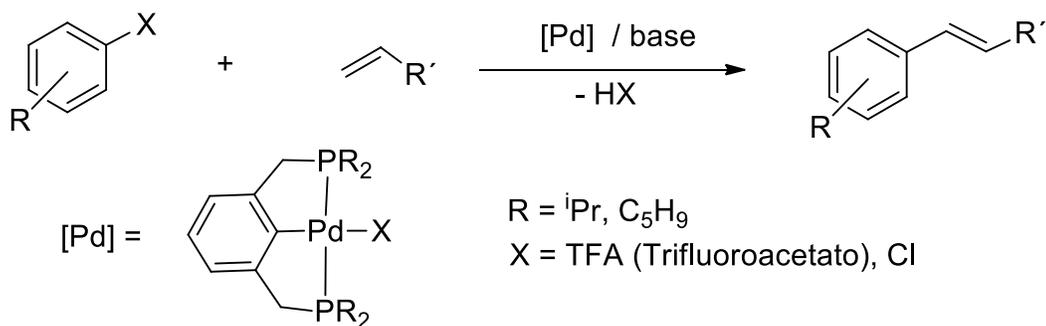


Figura 13. Acoplamiento tipo Heck catalizada por un compuesto pinza PCP de paladio [17].

En cuanto al rutenio, resulta más eficiente en otro tipo de procesos catalíticos, como en las reacciones de transferencia de hidrógeno. Ejemplo de este tipo de procesos es el reportado por van Koten y colaboradores, en donde se lleva a cabo la hidrogenación de acetona utilizando el 2- propanol como agente donador de

hidrógeno, y usando como catalizador una serie de compuestos tipo pinza PCP de rutenio, logrando conversiones de hasta 99% en tiempos considerablemente cortos [18].

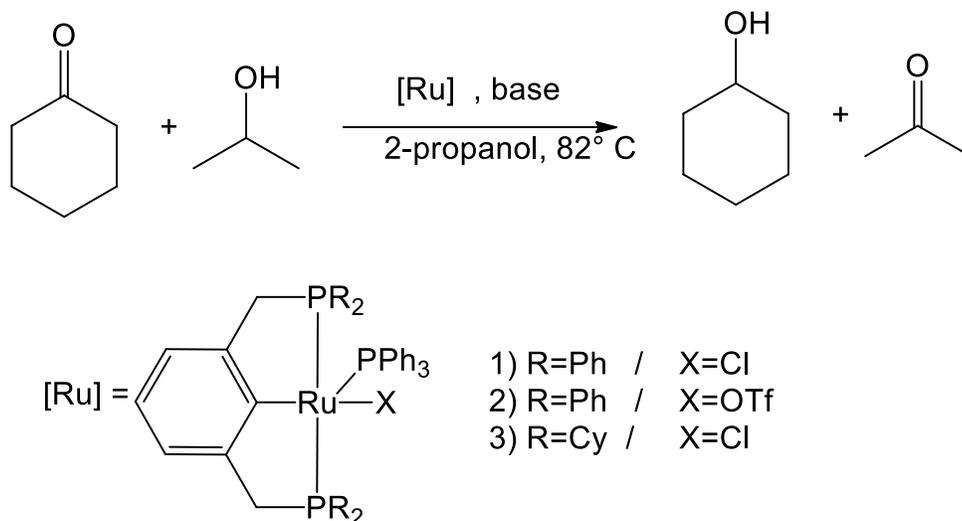


Figura 14. Reacción de transferencia de hidrógeno con un compuesto pinza PCP de rutenio como catalizador [18].

Otro proceso interesante en los que participan pinzas PCP de rutenio es la deshidrogenación de alcanos para dar lugar a alquenos. Por ejemplo, se tiene reportada la deshidrogenación de octano a octeno utilizando un compuesto tipo pinza PCP de rutenio. [19]

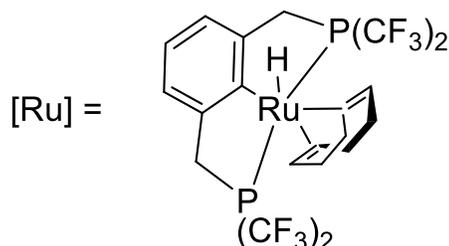
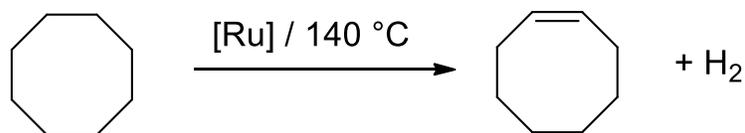


Figura 15. Reacción de deshidrogenación del octano con un compuesto pinza PCP de rutenio como catalizador [19].

Otro tipo importante de compuestos tipo pinza con fósforo como átomo donador son los complejos tipo POCOP. En este tipo de compuestos, el grupo metileno que conecta al anillo aromático con el átomo donador es cambiado por un oxígeno (Figura 16).

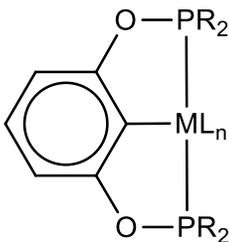


Figura 16. Estructura básica de un compuesto pinza tipo POCOP.

El tipo de ligantes utilizados en esta clase de compuestos son nombrados ligantes fosfinito. Estos compuestos muestran una estabilidad térmica igual o incluso superior a sus análogos PCP. Al igual que en las pinzas PCP, la química más estudiada es la de los complejos con metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt). Por ejemplo, compuestos pinza POCOP de Pd ó Ni son catalizadores eficientes en reacciones de acoplamiento tipo Suzuki [20].

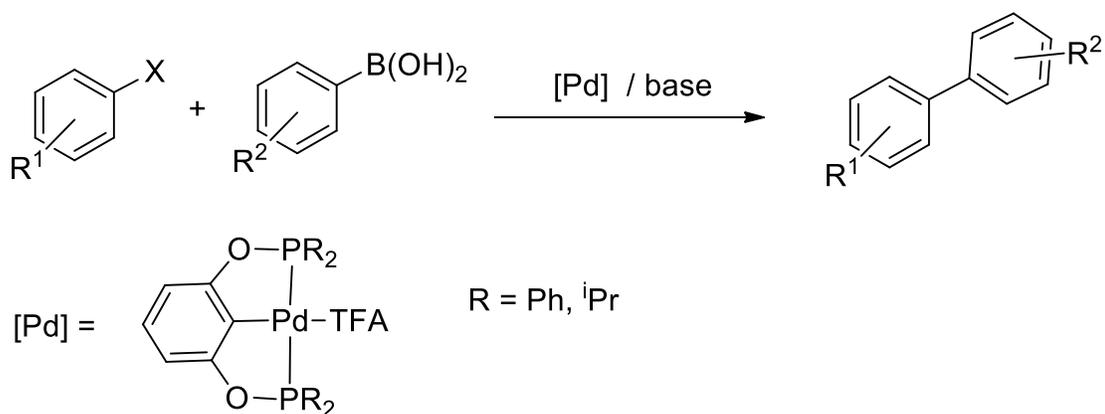


Figura 17. Acoplamiento tipo Suzuki con un compuesto pinza POCOP de paladio como catalizador [20].

Otro proceso en el que participa un compuesto tipo POCOP de níquel como un catalizador eficiente es en reacciones de tiolación de halobencenos, por ejemplo, la tiolación de yodobenceno mediante el uso de distintos disulfuros [21]:

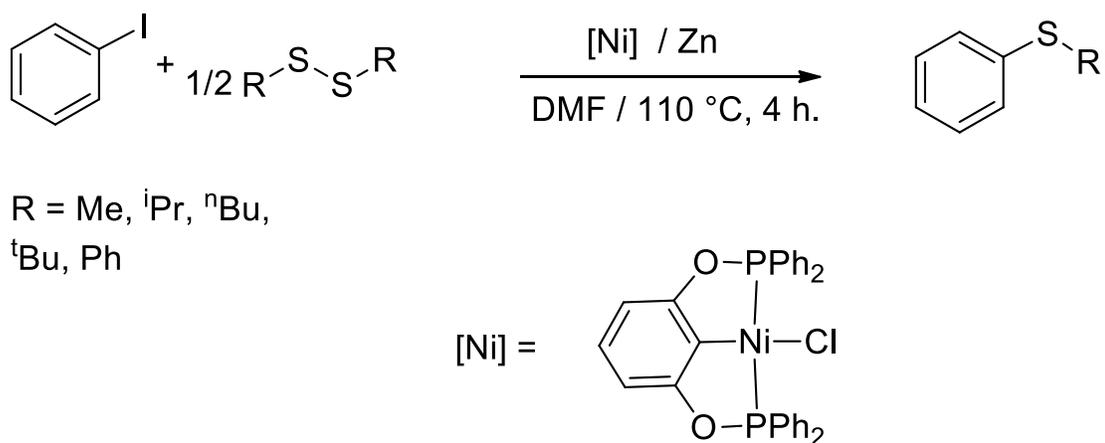


Figura 18. Reacción de tiolación de yodobenceno con un compuesto pinza POCOP de Ni como catalizador [21].

Por otra parte, compuestos POCOP de iridio han sido utilizados en reacciones de deshidrogenación de alcanos, como el siguiente ejemplo en el cual se lleva a cabo la deshidrogenación de octano dando como resultado octeno [22].

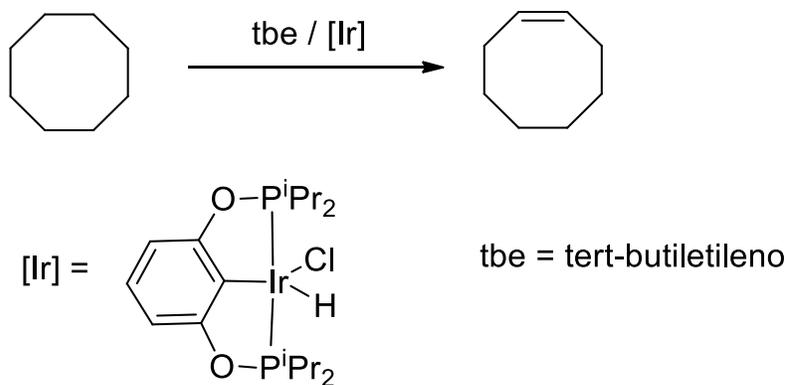


Figura 19. Reacción de deshidrogenación de octano con un compuesto pinza POCOP de Ir como catalizador [22].

Hablando nuevamente sobre el rutenio, existen diversos ejemplos de compuestos pinza PCP. Sin embargo, se han estudiado poco los compuestos tipo pinza POCOP de rutenio. De hecho, se tiene conocimiento de solo una serie de compuestos de este tipo (Figura 20) [23].

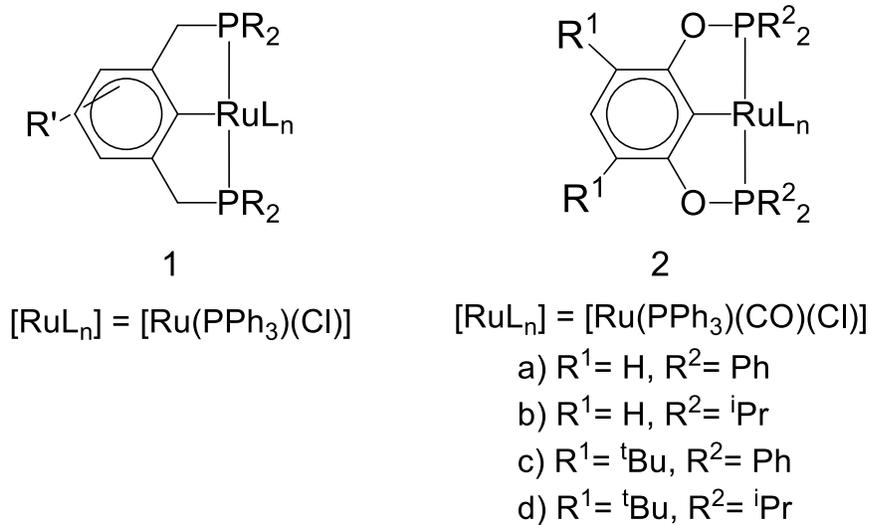


Figura 20. Compuestos pinza PCP de rutenio (izq.) y compuestos pinza POCOP de rutenio (der.) [23].

2.6. Compuestos bimetálicos por modificación de un compuesto tipo pinza.

Los compuestos tipo pinza que están basados en un esqueleto aromático pueden ser modificados para generar especies bimetálicas. Esta modificación puede ser la funcionalización del anillo aromático, la cual puede llevarse a cabo por una coordinación π o bien, a través de una coordinación σ .

2.6.1. Compuestos bimetálicos por coordinación σ .

Basado en un anillo aromático hexasustituido es posible llevar a cabo la síntesis de un compuesto bimetálico por coordinación σ a ambos metales. Ejemplo de esto es un complejo NCN 1,4-disustituido por dos metales. En este caso sucede la adición oxidante de los centros metálicos al ligante [24].

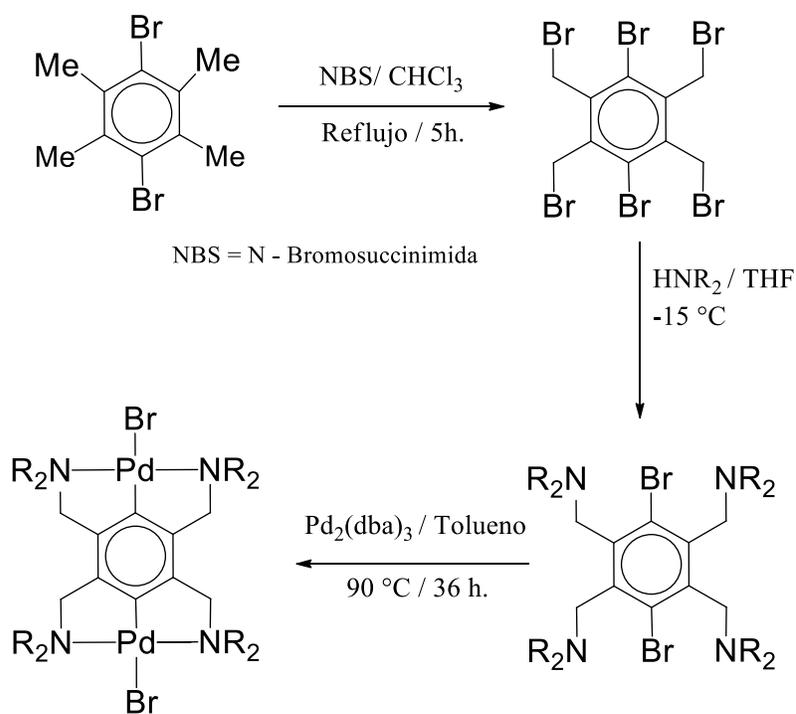


Figura 21. Compuesto bimetálico de Pd obtenido por coordinación σ [24].

2.6.2. Compuestos bimetálicos por coordinación π .

Otra manera de obtener compuestos bimetálicos derivados de compuestos tipo pinza es a través de la coordinación π de un fragmento organometálico arenófilo sobre el esqueleto aromático de la pinza. Esta metodología ha sido empleada por el grupo de trabajo del Dr. Le Lagadec para obtener compuestos heterobimetálicos de Ni, Pd o Pt con un segundo fragmento organometálico de Ru coordinado al anillo aromático. Los primeros ejemplos del grupo son derivados del esqueleto del resorcinol con la coordinación π del fragmento $[\text{RuCp}]^+$ [25].

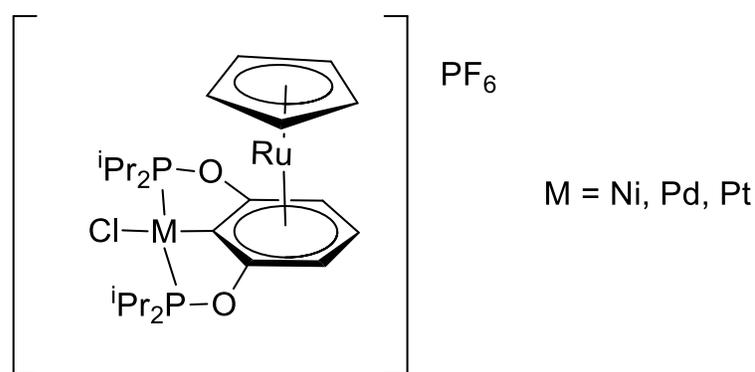
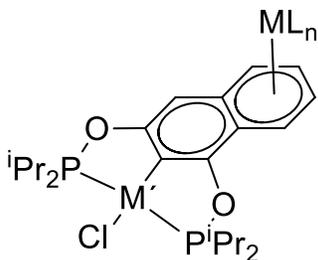


Figura 22. Compuesto bimetálico de (Ni, Pd, Pt)/Ru obtenido por coordinación π sobre el ligante simétricobasado en el esqueleto del resorcinol [25].

Otro ejemplo de nuestro grupo de trabajo utilizando esta metodología es la obtención de una serie de compuestos heterobimetálicos, modificando compuestos tipo pinza con un ligante POCOP no simétrico basado en el esqueleto del naftoresorcinol. Se puede notar que la coordinación π del fragmento organometálico es regioespecifica, pues se obtiene exclusivamente el compuesto con el fragmento coordinado al anillo más alejado del primer metal (Ni, Pd, Pt) [26].



$M' = \text{Ni, Pd, Pt}$

$ML_n = [\text{CpRu}]PF_6, [\text{Cp}^*\text{Ru}]PF_6, [\text{FeCp}]PF_6, \text{Cr}(\text{CO})_3$

Figura 23. Compuesto bimetalico de (Ni, Pd, Pt)/Ru obtenido por coordinaci3n π sobre el ligante no sim3trico basado en el esqueleto del naftoresorcinol [26].

Este tipo de modificaci3n sobre los anillos arom3ticos en compuestos tipo pinza abre la posibilidad de obtener complejos con quiralidad planar, la cual se explicar3 a detalle m3s adelante en este trabajo.

Adicionalmente puede haber interacciones electr3nicas entre los dos metales, que permitir3 modular la reactividad del centro catal3tico. Este tipo de interacciones tambi3n pueden ser importantes en procesos redox en los que participe el compuesto [27].

2.7. Quiralidad en qu3mica organomet3lica.

La quiralidad se define como la propiedad geom3trica de un objeto r3gido (o arreglo espacial de puntos o 3tomos) que no es superponible a su imagen especular; estos objetos no poseen elementos de simetr3a tales como plano en el espejo, centro de inversi3n o eje de rotaci3n-reflexi3n [28].

Algo importante de definir en los compuestos quirales son los enanti3meros, los cuales son pares de compuestos que son im3genes especulares no superponibles. [29]

Usualmente se est3 m3s familiarizado con este concepto en qu3mica org3nica, donde se aplica para 3tomos de carbono asim3tricos. Sin embargo, tambi3n encontramos quiralidad y compuestos quirales en la qu3mica de coordinaci3n y la qu3mica organomet3lica:

- a) El primer ejemplo de quiralidad en química organometálica es similar al caso del carbono asimétrico en química orgánica. En este caso cuando alrededor del centro metálico se tienen cuatro sustituyentes diferentes. Un ejemplo de ello se muestra a continuación [30].

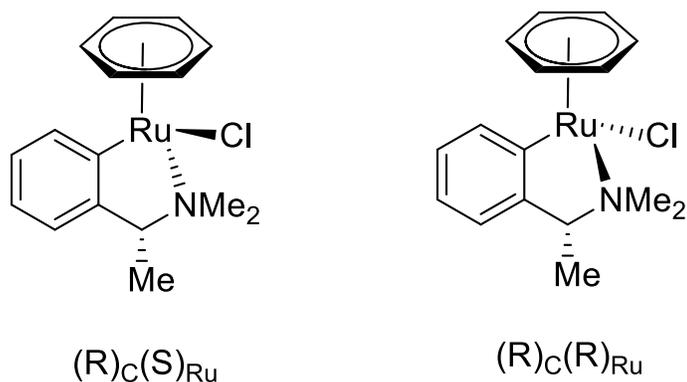


Figura 24. Compuestos de Ru quirales al tener cuatro ligantes distintos [30].

Es importante notar que en el caso de los complejos no se tiene exactamente una geometría tetraédrica, de hecho, las geometrías en estos compuestos son muy diversas al poder tener números de coordinación mayores a cuatro. En el ejemplo mostrado el ligante areno ocupa tres sitios de coordinación dando lugar a una geometría conocida como banco de piano, que puede llegar a considerarse como pseudooctaédrica o bien pseudotetraédrica al considerar al anillo areno como un ligante y de esta manera tener un caso análogo al carbono quiral en química orgánica.

- b) Otra forma de quiralidad es aquella encontrada en complejos con ligantes quelato, los cuales generan geometrías helicoidales. Típicamente encontrada en complejos hexacoordinados con tres ligantes quelato equivalentes, por ejemplo, la bipyridina [4].

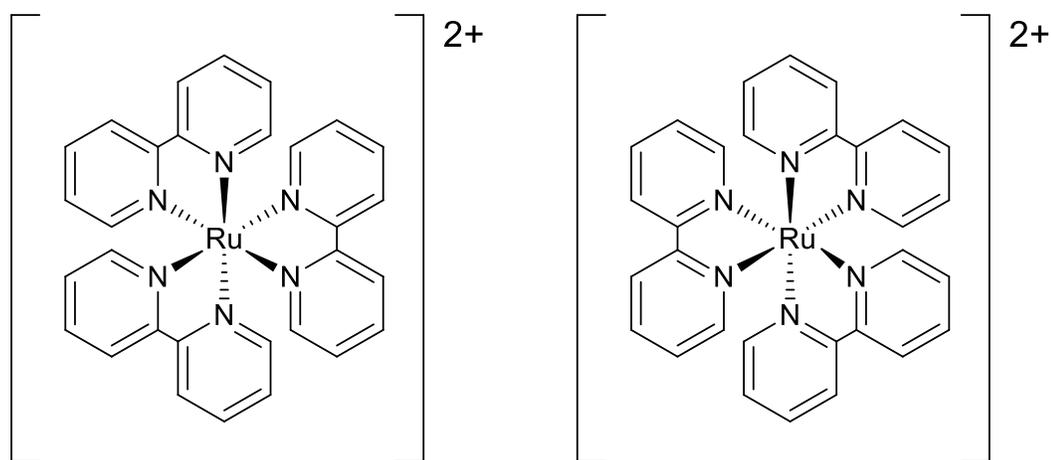


Figura 25. Compuestos de Ru quirales por geometría helicoidal obtenida de los tres ligantes quelato bipiridina. Enantiómeros Λ (izq.) y Δ (der.) [4].

- c) El tercer tipo de quiralidad trata complejos con quiralidad axial. Este tipo de quiralidad es usualmente encontrada en complejos tetracoordinados del tipo ML_4 con una geometría plana cuadrada. Este tipo de quiralidad resulta de una conformación particular relacionada a la posición de los ligantes situados a lo largo del eje de la molécula. También puede originarse por dos ligantes monodentados en posición trans formados de anillos planares con sustituyentes muy voluminosos que impide su libre rotación [31].

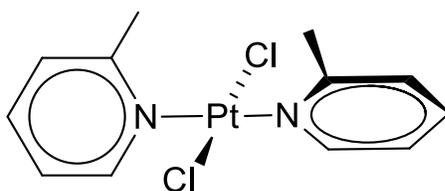


Figura 26. Compuestos de Pt con quiralidad axial [31].

- d) Finalmente, el último tipo de quiralidad es la quiralidad planar. Este tipo de quiralidad es una propiedad intrínseca de compuestos ciclotalados aromáticos en donde el quelato pierde el plano de simetría por sustitución del

ligante mediante una coordinación π . También es el caso de metallocenos heterodisustituidos.[32].

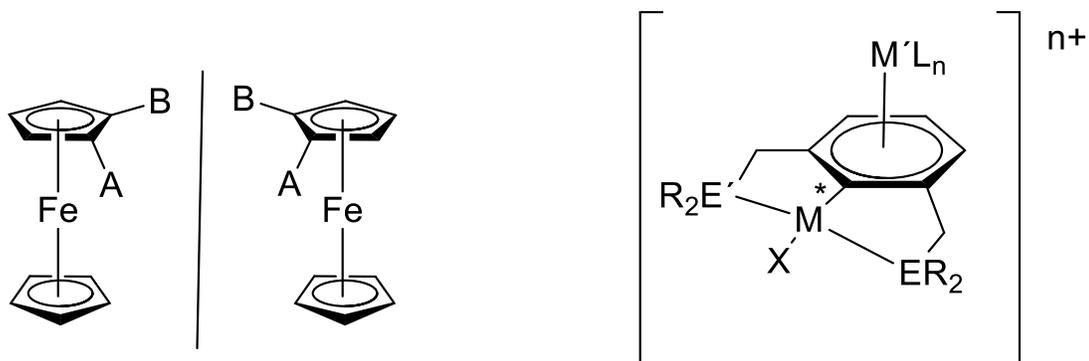


Figura 27. Compuestos con quiralidad planar derivados de ferroceno heterodisustituido (izq.). Compuesto tipo pinza con quiralidad planar por coordinación π de un segundo fragmento organometálico (der.) [32].

Los tipos de quiralidad citados que se pueden encontrar en química organometálica, son de interés por su aplicación en catálisis asimétrica, en este tipo de catálisis se pueden tener reacciones con sustratos proquirales, pero el producto final que se obtiene es solamente uno de los enantiómeros. La capacidad de un sistema catalítico para obtener un producto de manera enantioespecífica se cuantifica mediante el exceso enantiomérico (ee), valor que nos habla de la selectividad hacia uno de los enantiómeros.

Como ejemplo de lo anterior, encontramos la reacción de transferencia de hidrógeno utilizando como sustrato la acetofenona, una cetona proquiral, con 2 – isopropanol como donador de hidrógeno, y un complejo quiral de rutenio como catalizador. En los resultados se tiene una conversión de hasta 95% y un exceso enantiomérico de 91% hacia el enantiómero R en tan solo 10 minutos [33].

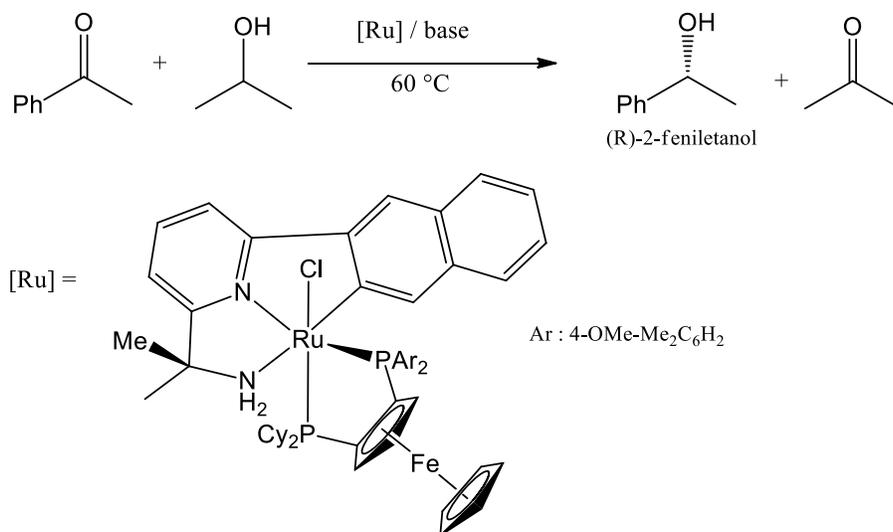


Figura 28. Catálisis asimétrica de la reacción de transferencia de hidrógeno con acetofenona como sustrato y un compuesto quiral de rutenio [33].

La quiralidad es algo de mucha importancia en el área de catálisis. Además, ya se habló también del extenso uso de los compuestos tipo pinza en la misma área, y de la gran variedad de ligantes con distintas propiedades electrónicas y estéricas. Con esto en mente, es de mucho interés también la obtención de compuestos tipo pinza quirales. Para obtener la quiralidad en dichos compuestos se tienen varias alternativas:

- a) Es posible llevar a cabo la sustitución de las posiciones bencílicas del ligante y tener un centro quiral en esa posición (Figura 29) [34].

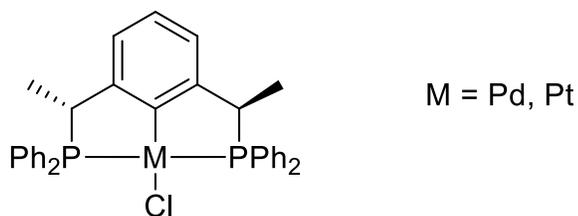


Figura 29. Compuesto tipo pinza con quiralidad por sustitución en posiciones bencílicas [34].

b) También se puede tener un ligante con un centro quiral dentro de su estructura, distinta a la posición bencílica (Figura 30) [35].

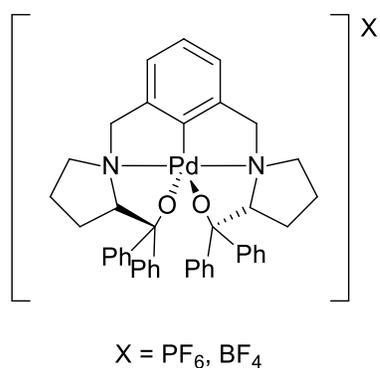


Figura 30. Compuesto tipo pinza con quiralidad en el esqueleto del ligante [35].

c) Otra posibilidad es tener átomos estereogénicos de azufre o fósforo (Figura 31)[36].

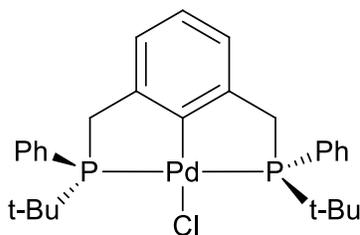


Figura 31. Compuesto tipo pinza con quiralidad al tener átomos estereogénicos de fósforo [36].

d) Finalmente, se tiene la posibilidad de coordinar un segundo fragmento organometálico al anillo aromático de un compuesto tipo pinza no simétrico (Figura 32). [37]

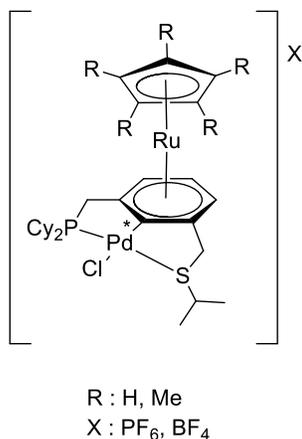


Figura 32. Compuesto tipo pinza con quiralidad planar [37].

Los primeros tres casos necesitan partir de un ligante quiral, y muchas veces la síntesis de estos ligantes no es sencilla, es por ello que coordinar un fragmento al anillo aromático de un ligante no simétrico para obtener quiralidad planar resulta ser de mucha utilidad por su sencillez.

Los compuestos bimetálicos obtenidos por el grupo del Dr. Le Lagadec (Figura 23) presentan quiralidad planar. Además, fue posible realizar la resolución de la mezcla racémica a través de una metodología que consiste en el intercambio del contraión PF₆⁻ por el anión quiral TRISPHAT y la posterior cristalización de uno de los enantiómeros [38].

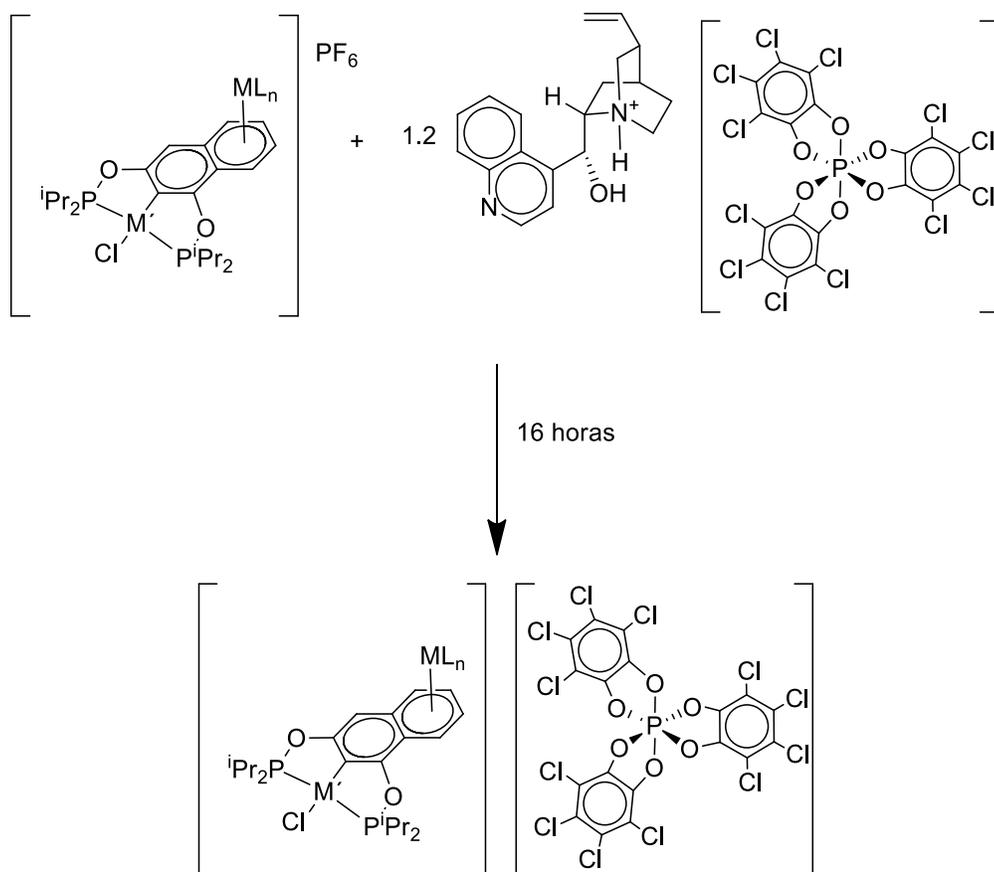


Figura 33.Primera parte de la metodología para la resolución de la mezcla racémica de los compuestos del grupo del Dr. Le Lagadec. Intercambio del contraión [38].

Es conocido que los metales de transición pueden llevar a cabo la catálisis de la decarbonilación de aldehídos formando carbonilos metálicos a través de un paso de desinserción. [39]

El mecanismo propuesto para esta reacción es como primer paso la activación del enlace C – H del aldehído, posteriormente un paso de desinserción que genera el carbonilo metálico, y finalmente una eliminación reductora dando lugar al compuesto alifático correspondiente (Figura 35) [39].



Figura 35. Mecanismo de reacción para la decarbonilación de aldehídos [39].

Este proceso ha sido ampliamente estudiado en metales como rodio e iridio. A continuación, se muestra un ejemplo de la reacción de decarbonilación de aldehídos con un complejo de rodio [39].

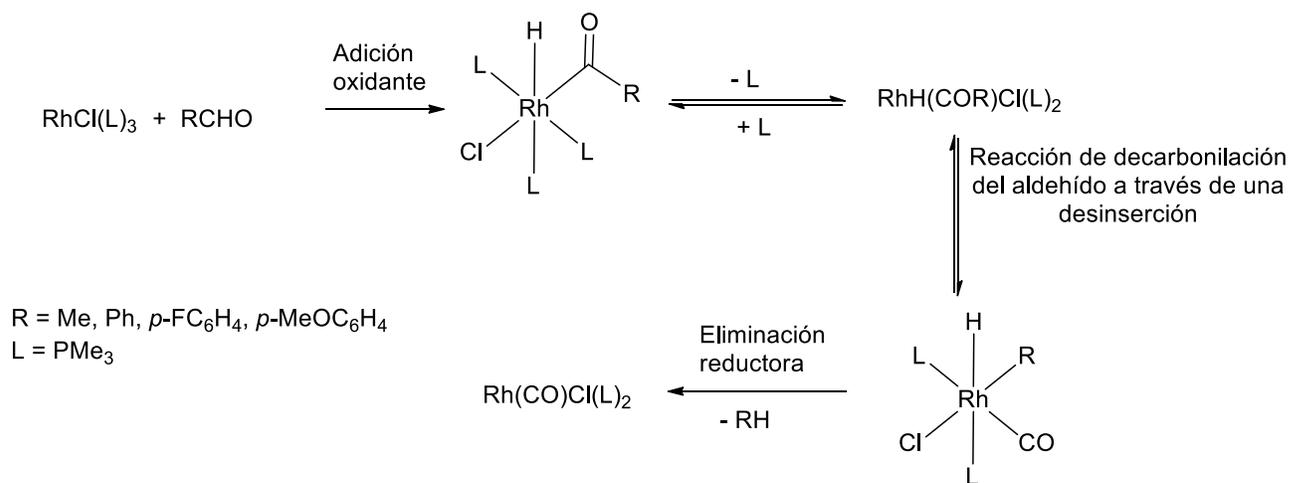


Figura 36. Ejemplo de una reacción de decarbonilación de un aldehído por un complejo de rodio [39].

3. OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar compuestos tipo pinza POCOP de rutenio con el ligante 1,3-bis(diterbutilfosfinito)naftaleno.
- Sintetizar y caracterizar los derivados bimetálicos de compuestos tipo pinza POCOP por coordinación π de un fragmento organometálico arenófilo como $[\text{RuCp}]^+$.

4. HIPÓTESIS

La reacción entre el ligante no simétrico 1,3-bis(diterbutilfosfinito)naftaleno y el precursor de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ dará lugar a la formación de compuesto tipo pinza POCOP. La posterior coordinación de un fragmento organometálico como $[\text{RuCp}]^+$ permitirá obtener compuestos bimetálicos, los cuales, debido al carácter no simétrico del ligante, presentarán quiralidad planar.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. Reactivos.

Los reactivos: 1,5-ciclooctadieno, 1,3-ciclohexadieno, dicitopentadieno, ditertbutilclorofosfina, trietilamina, carbonato de potasio y hexafluorofosfato de amonio fueron comprados en Sigma-Aldrich.

El tricloruro de rutenio se compró en Strem Chemical.

5.2. Disolventes.

Los siguientes disolventes fueron destilados y secados con su respectivo agente desecante:

Tolueno: En un sistema de destilación bajo atmósfera de nitrógeno se coloca un matraz bola de 1 L con tolueno y sodio metálico finamente dividido. El sistema se coloca a reflujo con agitación, para posteriormente recibir el destilado en un colector.

Diclorometano: En un sistema de destilación bajo atmósfera de nitrógeno se coloca un matraz bola de 2 L con diclorometano y 5 g de P_2O_5 y el sistema se pone a reflujo y se recibe el destilado en un colector.

El etanol, metanol, acetona, acetonitrilo anhidro, 1,2-dicloroetano anhidro y 2-metoxietanol fueron comprados en Sigma-Aldrich y se utilizaron directamente del frasco.

5.3. Equipos.

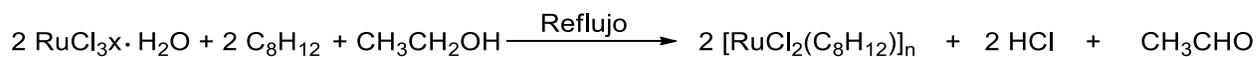
Para llevar a cabo la síntesis de todas las materias primas y los compuestos se utilizó una línea de vacío-nitrógeno.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fue llevada a cabo en un equipo Bruker de 300 MHz para ^1H , 75 MHz para ^{13}C y 121 MHz para ^{31}P . La espectrometría de masas fue realizada en un equipo JEOL modelo JMS – SX102A mediante el método de FAB⁺. El Análisis Elemental se llevó a cabo en un equipo Exeter Analytical, modelo CE-440. La espectroscopia de infrarrojo se llevó a cabo en un equipo Bruker – Alpha ATR. Por otra parte, la difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker SMART APEX CCD

5.4. Síntesis de materias primas.

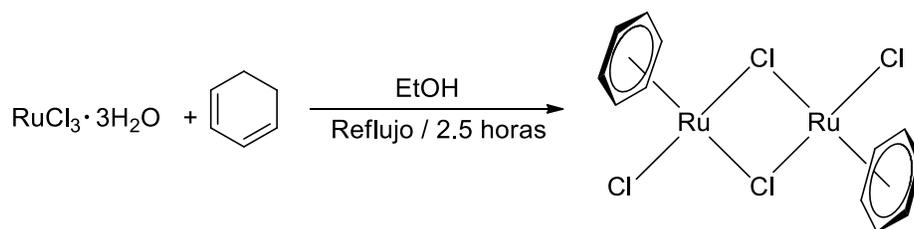
En esta sección se describe la síntesis de los precursores de rutenio utilizados, así como la de los ligantes tipo POCOP basados en el esqueleto del 1,3-naftoresorcinol.

5.4.1. Síntesis del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ [40].



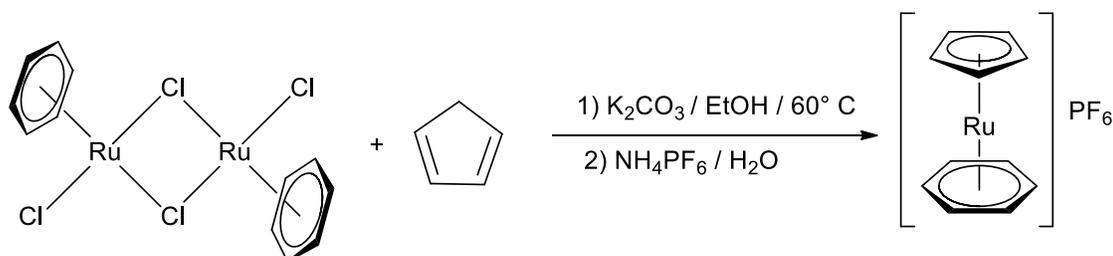
Se colocaron 2 g (7.65 mmol) de tricloruro de rutenio en un matraz bola. Se adicionan 2.5 mL (20.42 mmol, 2.7 eq.) de 1,5-ciclooctadieno y 50 mL de etanol. Esta mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo de reacción, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se filtra al vacío el sólido café formado. Finalmente se realizan lavados con éter etílico (30 mL) y se deja secar el producto café al vacío. Se obtienen 1.847 g del producto (86 % de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

5.4.2. Síntesis del compuesto $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$ [41].



Se colocaron 4.0 g (19.3 mmol) de tricloruro de rutenio en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N₂, posteriormente se agregaron 80 mL de etanol y se colocó en agitación hasta disolver el tricloruro de rutenio. Posteriormente se agregaron 14.4 mL (154.4 mmol) de 1,3-ciclohexadieno. Esta mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 2.5 horas. Pasado este tiempo se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y se procedió a filtrar a vacío el sólido formado. Finalmente se realizaron lavados con 90 mL de etanol y el producto se dejó secando al vacío durante una noche. Se obtuvieron 3.528 g de un sólido café rojizo que corresponde al producto deseado (73 % de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

5.4.3. Síntesis del compuesto [Ru(η⁵-C₅H₅)(η⁵-C₆H₆)]PF₆[42].

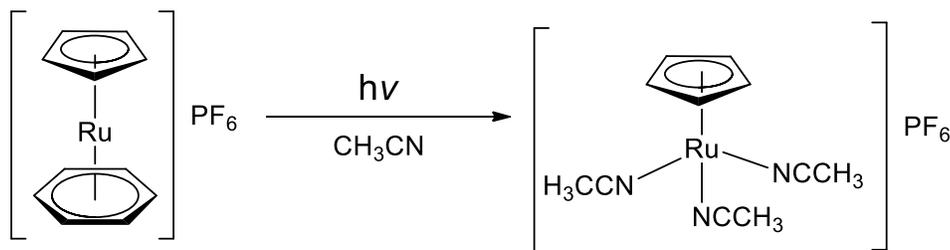


Se colocaron 1.181 g (2.36 mmol) del dímero de rutenio [Ru(η⁶-benceno)Cl₂]₂ junto con 1.954 g (14.2 mmol, 6.0 eq.) de carbonato de potasio y 3.5 mL (42.4 mmol, 18.0 eq.) de ciclopentadieno recién destilado en un matraz bola. Se adicionan 50 mL de etanol, esta mezcla de reacción se mantuvo a 60 °C en un baño de aceite durante 7 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar el sistema y la mezcla de reacción se filtra a través de una columna con celita. Este filtrado se concentra a aproximadamente 20 mL y se agrega una disolución acuosa de hexafluorofosfato de amonio (16 mL, 0.61 M), instantáneamente se observa la formación de un precipitado café. Se procede a evaporar el etanol remanente y la suspensión obtenida se enfría durante 2 horas.

Posteriormente se filtró la mezcla anterior, y el sólido fue secado al vacío. Este producto crudo fue disuelto en una cantidad pequeña de acetona (aproximadamente 4 mL), posteriormente se agregó éter dietílico lentamente hasta no observar más formación de precipitado. Esta última mezcla se enfrió durante 2 horas y finalmente

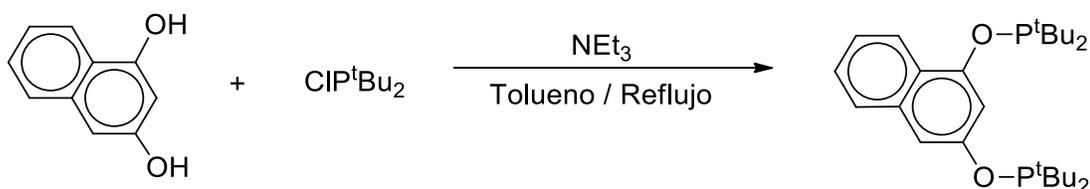
se filtró el producto al vacío. Se obtuvieron 1.190 g de un sólido blanco (65 % de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

5.4.4. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ [42].



Se colocaron 1.190 g (3.06 mmol) del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-benceno})]_2$ en aproximadamente 200 mL de acetonitrilo dentro del reactor fotoquímico. Se burbujea la disolución con N_2 durante aproximadamente 20 minutos. Pasado este tiempo la disolución se colocó bajo agitación y se irradió con una lámpara de 450 W durante 12 horas. Pasado este tiempo, se apaga la lámpara. Se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se evapora todo el disolvente, obteniendo un producto con tonalidad naranja muy sensible al aire. Se obtuvieron 1.294 g del sólido deseado (97 % de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

5.4.5. Síntesis del ligante 1,3-bis(ditertbutilfosfinito)naftaleno.[26]

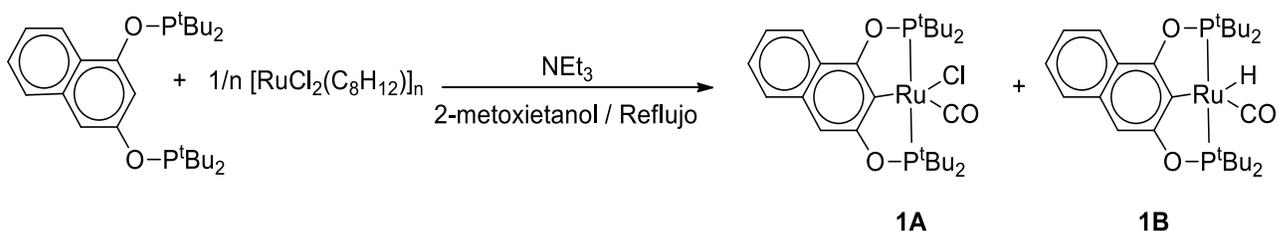


Se colocaron 0.2 g (1.25 mmol) de naftoresorcinol en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N_2 , posteriormente se agregaron 0.50 mL (2.75 mmol, 2.2 eq.) de trietilamina junto con 15 mL de tolueno. Esta mezcla se colocó en agitación durante aproximadamente 1 hora a 25 °C. Por otro lado, se colocan 0.50 mL (2.75 mmol, 2.2

eq.) de clorofosfina en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N₂ junto con 10 mL de tolueno.

Posteriormente, la primera disolución se agrega gota a gota a la disolución de la clorofosfina previamente enfriada. Al terminar la adición, la mezcla de reacción se mantiene a reflujo bajo atmósfera de N₂ durante 20 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se filtra la mezcla a través de una columna de celita seca, también bajo atmósfera de N₂. Finalmente se evapora el disolvente obteniendo 0.486 g de un producto aceitoso de color amarillo (87 % de rendimiento). RMN – ¹H (CDCl₃) : δ (ppm) 1.17 (m, 36H), 7.19 (s, 1H), 7.31 (m, 3H), 7.67 (d, 1H), 8.23 (d, 1H). RMN-³¹P {¹H} (CDCl₃): δ (ppm) 149.62 (s), 153.65 (s).

5.5. Síntesis de compuesto [Ru(Cl)(CO)(C₁₀H₅-1,3-{OP^tBu₂})₂]

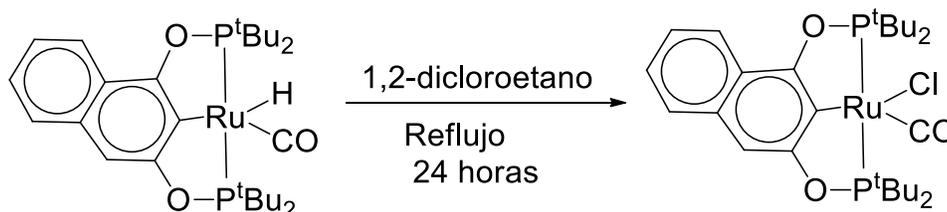


Se colocaron 0.243 g (0.55 mmol) del ligante POCOP en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N₂ junto con 0.152 g (0.55 mmol) del compuesto [RuCl₂(COD)]_n y se agregan 0.8 mL (0.55 mmol) de trietilamina. Finalmente se adicionaron 20 mL del disolvente 2-metoxietanol, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de N₂ durante 6 horas. Pasado este tiempo se reacción se filtró el precipitado naranja formado, se le realizaron lavados con metanol (20 mL) y se dejó secando al vacío por una noche. Se obtuvieron 0.257 g de un sólido naranja. Este sólido se redisuelve en diclorometano y se hace pasar a través de una columna de silica. Como eluyente se utiliza una mezcla de diclorometano:hexano (50:50) con la cual eluye una primera fracción de color amarillo. Al terminar de eluir esta primera fracción, se cambia el eluyente por una mezcla de diclorometano:hexano (80:20) para eluir una segunda fracción de color roja, Esta última fracción se evapora al vacío y se obtienen 0.205 g

de un sólido de color rojo (61% de rendimiento), al cual se asignó la clave **1A**. RMN – ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 1.29 (m, 18H), 1.54 (m, 18H), 7.16 (s, 1H), 7.38 (m, 2H), 7.72 (d, 1H), 8.07 (d, 1H). RMN – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (ppm) 188.42 (s). IR: ν_{CO} 1931 cm^{-1} . EM (m/z): 613.

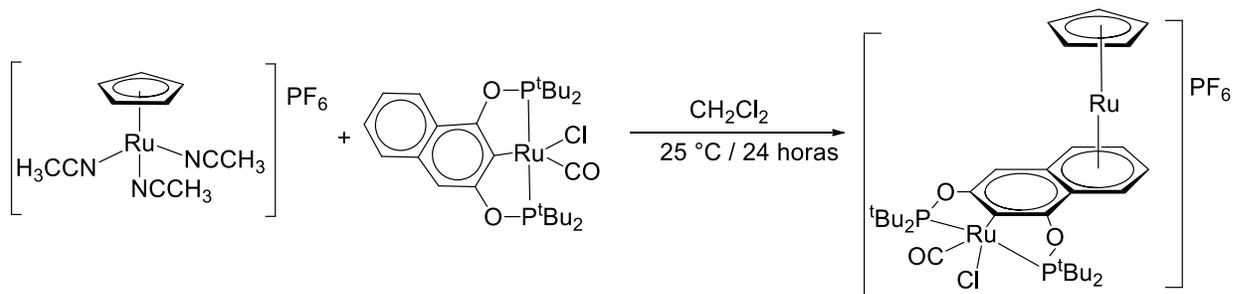
Por otra parte, la primera fracción de color amarillo también se evapora al vacío, obteniendo 0.094 g de un sólido de color amarillo pálido (30 % de rendimiento), a este producto se le asignó la clave **1B**. RMN – ^1H (CDCl_3): δ (ppm) -7.54 (t, 1H), 1.31 (m, 36H), 7.08 (s, 1H), 7.33 (m, 2H), 7.71 (d, 1H), 8.11 (d, 1H). RMN- ^{31}P (CDCl_3): δ (ppm) 219.34 (d). IR: ν_{CO} 1917 cm^{-1} . EM (m/z): 578. Análisis elemental: Teórico %C=56.14, %H=7.33; Experimental %C=56.68, %H=7.14.

5.5.1. Conversión de complejo hidruro $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ (**1B**) al compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ (**1A**).



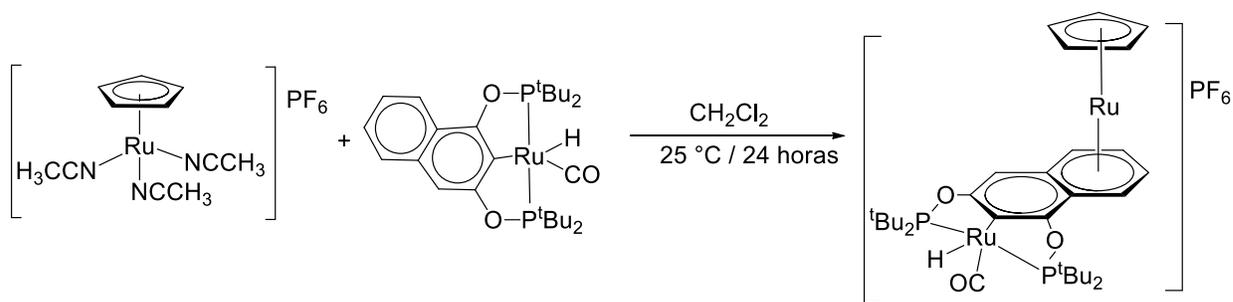
Se colocaron 30 mg de la mezcla obtenida en la síntesis del compuesto tipo pinza en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y se disolvieron con 10 mL de 1,2-dicloroetano. Esta mezcla se colocó a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo se evaporó el disolvente al vacío obteniendo un sólido de color rojo. La caracterización de este producto coincide con el compuesto **1A**.

5.6. Síntesis del derivado bimetalico del compuesto tipo pinza [Ru(Cl)(CO)(C₁₀H₅-1,3-(OP^tBu₂)₂)].



Se colocaron 0.050 g (0.082 mmol) del compuesto tipo pinza junto con 0.036 g (0.080) del compuesto [Ru(η^5 - C₅H₅)(CH₃CN)₃]PF₆ en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N₂, se adicionaron 15 mL de diclorometano. Esta mezcla de reacción se colocó bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se retira la mezcla de agitación y se hace pasar a través de una columna con alúmina. Al utilizar diclorometano como eluyente se obtiene la primera fracción de color rojo, la cual corresponde a compuesto tipo pinza sin reaccionar, posteriormente una segunda fracción de color amarillo eluye. Esta segunda fracción se recolecta y se evapora a vacío obteniendo 0.059 g de un sólido amarillo (77 % rendimiento). RMN – ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 1.54 (m, 36H), 4.84 (s, 5H), 6.13 (dd, 2H), 6.69 (s, 1H), 6.88 (dd, 1H), 6.99 (dd, 1H), RMN – ³¹P{¹H} (CDCl₃) δ (ppm): 199.96 (s), 199.51 (s), -144.44 (m) IR: ν_{CO} 1983 cm⁻¹, ν PF₆ 830 cm⁻¹.

5.7. Síntesis del derivado bimetalico del compuesto tipo pinza [Ru(H)(CO)(C₁₀H₅-1,3-(OP^tBu₂)₂)].



Se colocaron 0.049 g (0.085 mmol) del compuesto tipo pinza junto con 0.036 g (0.080) del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N_2 , se adicionaron 15 mL de diclorometano. Esta mezcla de reacción se colocó bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se retira la mezcla de agitación y se hace pasar a través de una columna con alúmina. Al utilizar diclorometano como eluyente se obtiene la primera fracción de color amarillo claro, la cual corresponde a compuesto tipo pinza sin reaccionar, posteriormente una segunda fracción de color amarillo (un poco más oscuro que la primera fracción) eluye. Esta segunda fracción se recolecta y se evapora a vacío obteniendo 0.048 g de un sólido amarillo (62 % rendimiento). RMN – ^1H (CDCl_3): 1.25 (m, 36H), 4.82 (d, 5H), 6.14 (dd, 2H), 6.62 (d, 1H), 6.87 (d, 1H), 7.03 (s, 1H) δ (ppm) RMN – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (ppm) 228.55 (s), 228.21 (s), -144.29 IR: ν_{CO} 1915 cm^{-1} , $\nu_{\text{PF}_6^-}$ 832 cm^{-1} .

En la figura 33 se pueden observar las señales en RMN de ^{31}P que nos muestran la presencia de dos compuestos. Los compuestos fueron separados mediante una columna en sílice con una mezcla CH_2Cl_2 :Hexano (50:50). Se obtienen los dos complejos puros, la caracterización de cada uno de ellos se detalla en secciones posteriores.

6.1.1. Análisis del compuesto 1A.

La caracterización del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}(\text{tBu})_2\}_2)]$ se llevó a cabo mediante las técnicas de RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , RMN- ^{31}P , IR, Espectrometría de masas, Análisis Elemental y difracción de rayos X.

IR

Se observa una señal en 1930 cm^{-1} , zona característica del ligante CO metálico. Con este dato se confirma la presencia de un CO enlazado al rutenio.

RMN- ^1H

Tabla 1. Señales más sobresalientes.

δ (ppm)	Señal	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Integración
8.07	d	8.1	1H
7.72	d	7.2	1H
7.38	m	-	2H
7.16	s	-	1H
1.54	m	-	18H
1.29	m	-	18H

El análisis por RMN de protón corresponde con lo esperado para la estructura propuesta, pues se encuentran presentes los 5 protones en la zona aromática

correspondientes al esqueleto del naftoresorcinol. Además encontramos dos multipletes en la zona alifática, cada uno integra para 18H que corresponden a los hidrógenos de los grupos terbutilo. Esta separación de los hidrógenos, presentes en los grupos terbutilo, es debido a la formación del complejo tipo pinza, ya no son todos equivalentes, y la diferencia en el ambiente químico es suficiente como para separar las señales en estos dos multipletes. Esto último es en comparación con el espectro del ligante libre donde todos los hidrógenos correspondientes a los grupos terbutilo aparecen en una sola señal multiplete.

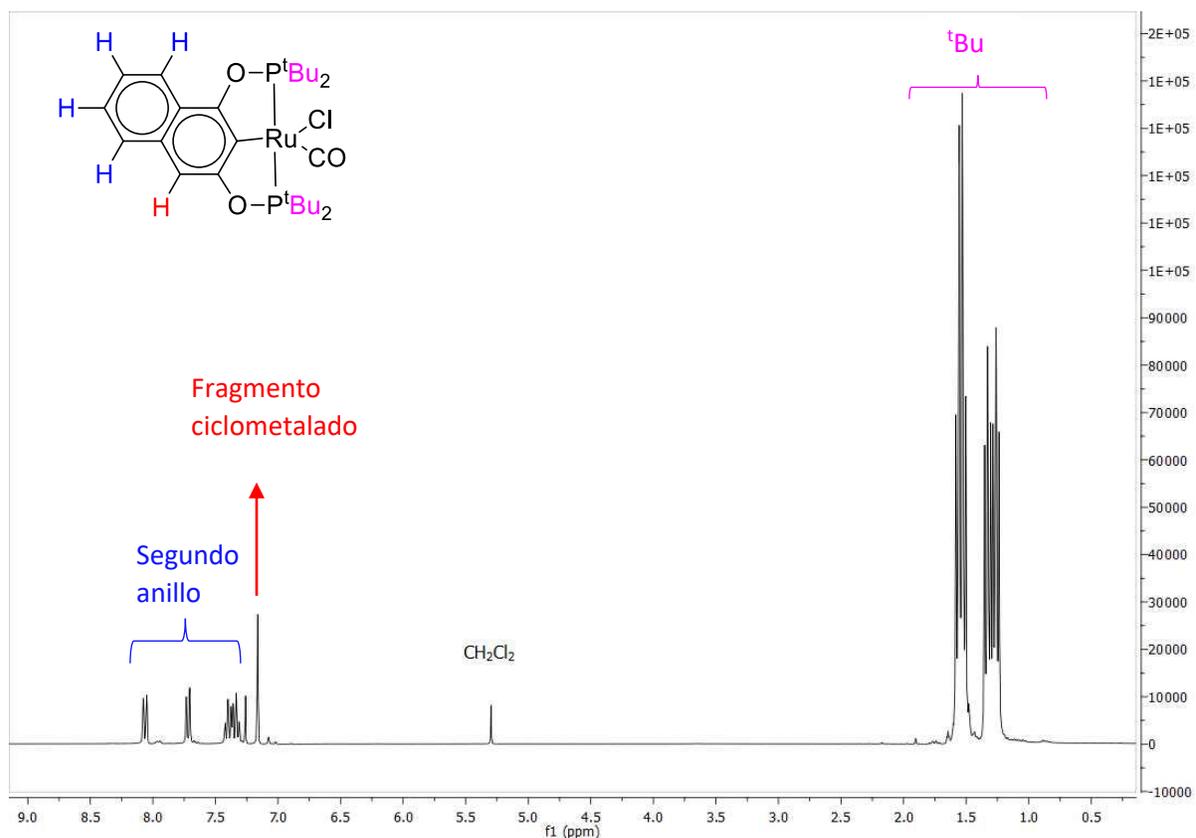


Figura 38. Espectro RMN-¹H del compuesto **1A**.

RMN-¹³C{¹H}

En el análisis del espectro de ¹³C{¹H} se encuentran también todas las señales esperadas para el compuesto **1A**. La señal alrededor de 205 ppm corresponde al carbono del ligante CO. En la zona de aromáticos hay 10 señales que corresponden

a los 10 carbonos del esqueleto del naftoresorcinol. Las señales en 165.09 y 165.63 ppm corresponderían a los carbonos aromáticos unidos a oxígeno, mientras que la señal en 101.63 ppm corresponde el carbono que se encuentra unido al rutenio, este enlace provoca que se observe un desplazamiento hacia campo alto. Por otra parte, las señales en 41.98, 41.93, 40.79 y 40.65 ppm corresponderían a los carbonos cuaternarios que forman parte del grupo terbutilo y que se encuentran enlazados a fósforo, siendo cuatro tipos distintos de carbono. Finalmente encontramos entre 27.47 y 28.38 ppm las cuatro señales que corresponden a los cuatro distintos tipos de carbono de los metilos, esto debido a la no simetría de la molécula al estar basado en un ligante no simétrico y posteriormente por la formación del complejo.

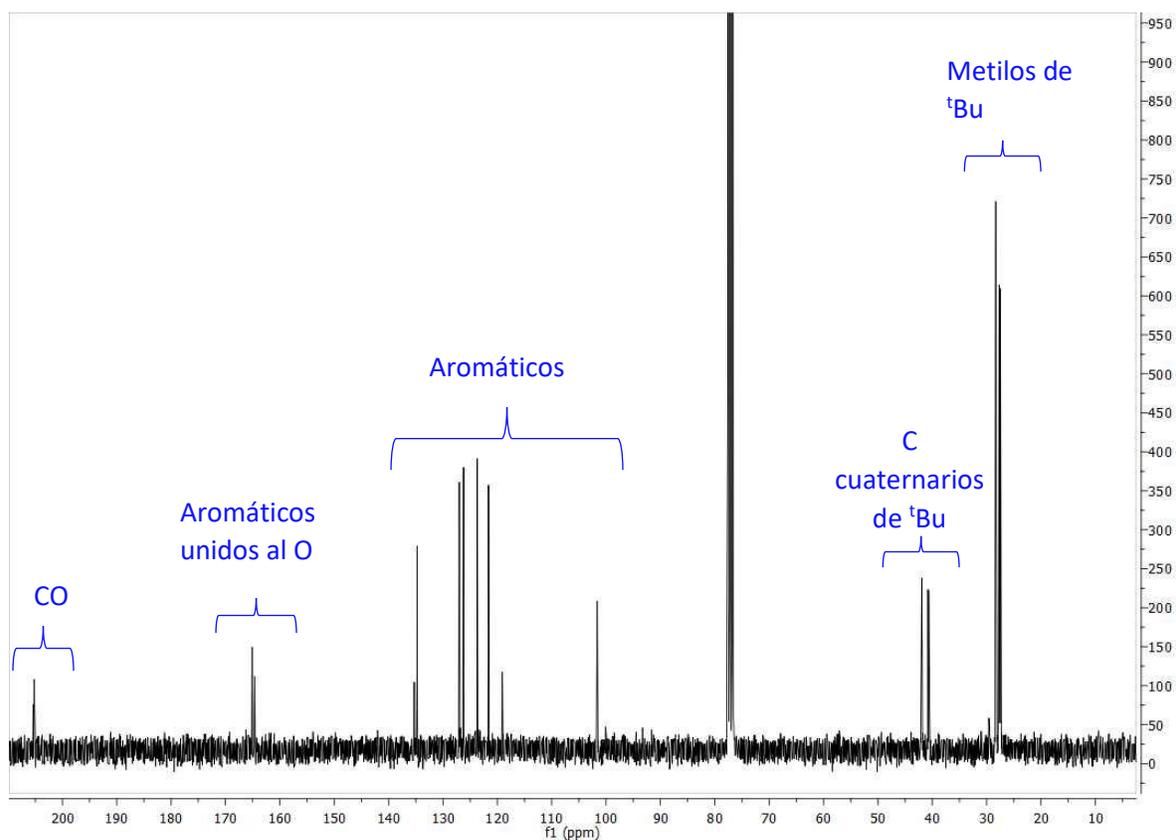


Figura 39. Espectro RMN-¹³C del compuesto **1A**.

RMN-³¹P{¹H}

Finalmente, en la RMN-³¹P se observa una sola señal en 188.42 ppm. Si bien esperábamos encontrar dos distintas señales debido a que la molécula no es simétrica y tenemos dos distintos tipos de fósforo, esto no se observa en el experimento realizado en un equipo de 121 MHz para fósforo. Esto contrasta con lo observado en el caso de los protones de los grupos tertbutilo donde en el ligante libre aparecen todos en una señal y en el compuesto obtenido hay una separación en dos señales múltiples. En el espectro de fósforo del ligante libre (Figura 41) tenemos dos señales, mientras que, en el compuesto, se tiene únicamente el singulete en 188.42 ppm. Esto se debe a que, en el caso de los protones, al llevarse a cabo la formación del compuesto pinza, el ambiente químico para las dos clases de grupos tertbutilo es muy distinto entre sí, pues una clase se encuentra muy cerca del ligante CO, contrario a la segunda clase de tertbutilos presentes. Por otra parte, para los fósforos, al llevarse a cabo la coordinación, ambos átomos se encuentran en ambientes químicos muy parecidos, y por ello la señal no logra separarse.

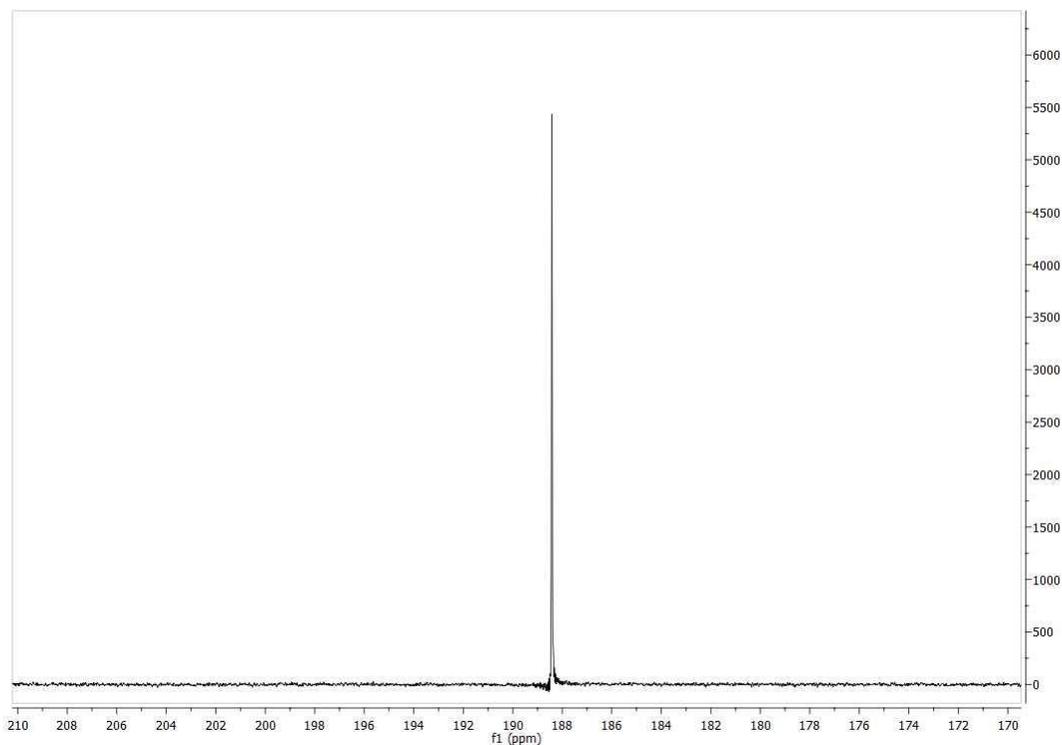


Figura 40. Espectro RMN-³¹P{¹H} del compuesto **1A**.

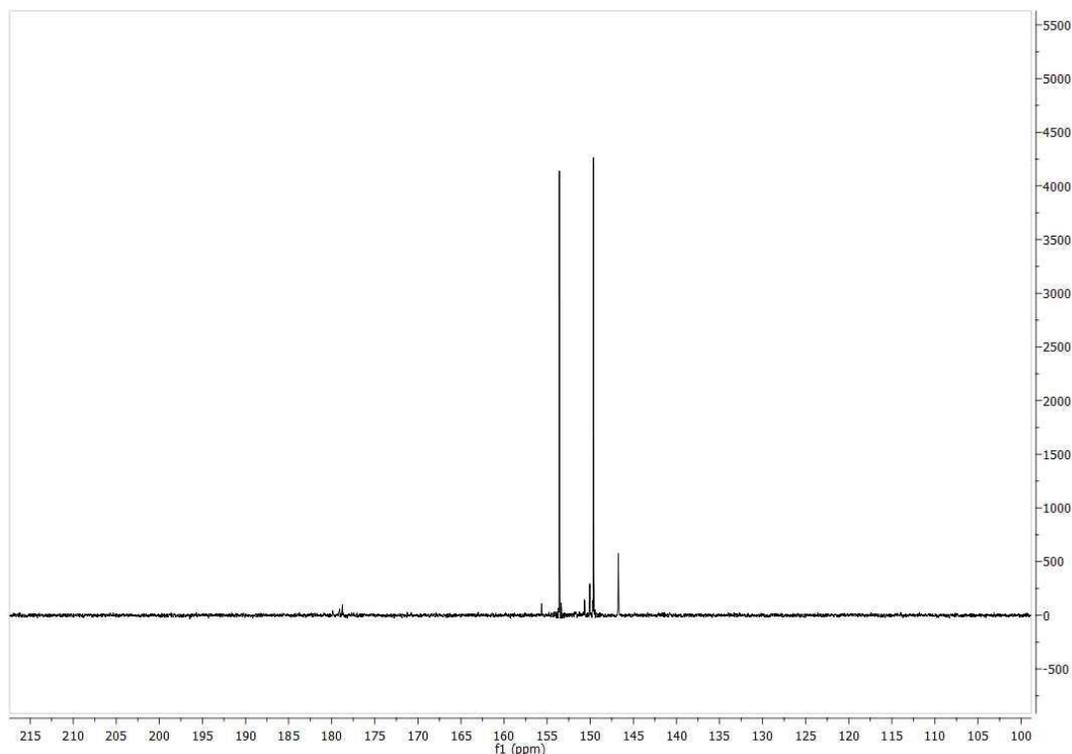


Figura 41. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligante libre.

Espectrometría de masas

El análisis de espectrometría de masas se realizó por la técnica FAB $^{+}$.

Tabla 2. Señales en espectrofotometría de masas.

Señales (m/z)	Fragmento
613	$[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}(\text{t-Bu})_2\}_2)]^{+}$
576	$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}(\text{t-Bu})_2\}_2)]^{+}$

Se observa el ión molecular en 613 m/z, mientras que en 576 m/z se observa el fragmento con la pérdida de Cl.

Difracción de rayos X.

En la Figura 42, se observa el diagrama ORTEP obtenido para el compuesto **1A**, se aprecian los dos fragmentos ciclometalados que se forman en el compuesto tipo pinza POCOP.

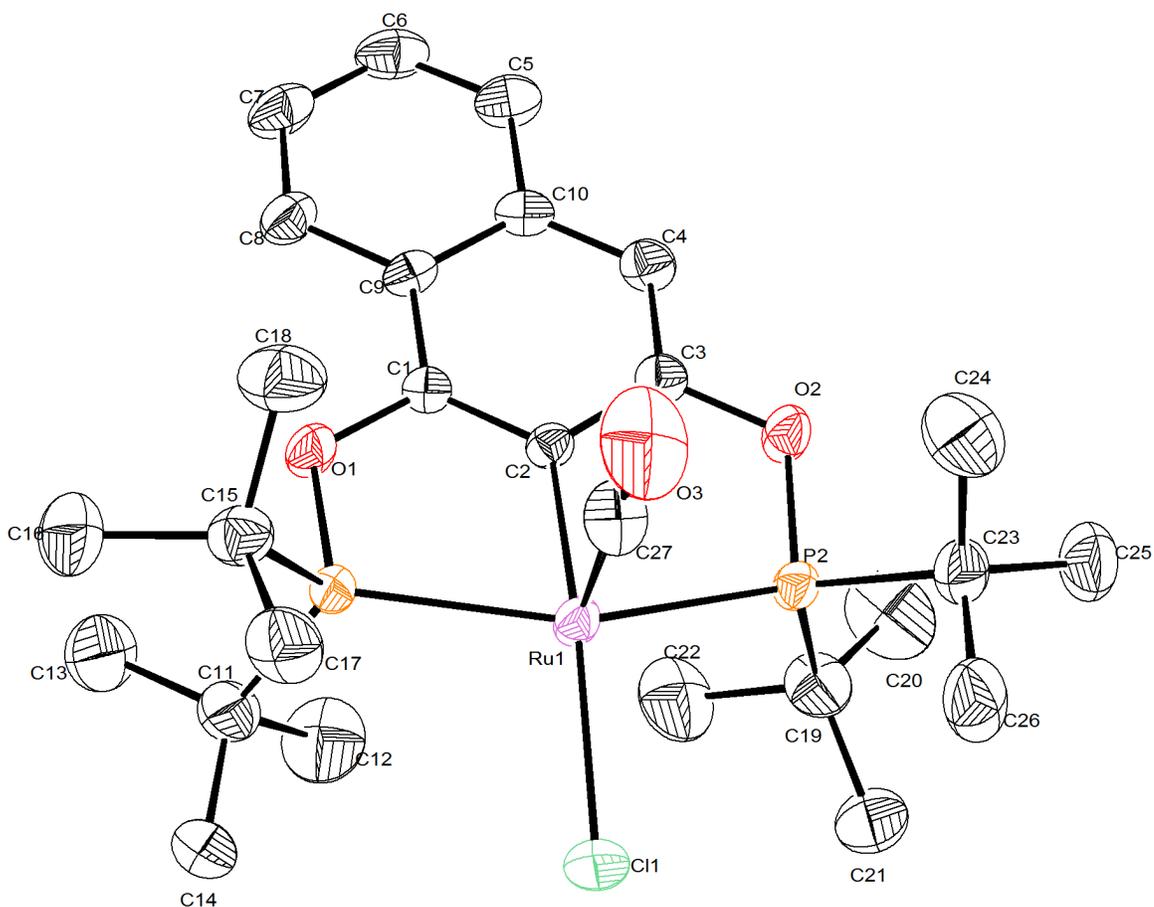


Figura 42. Diagrama ORTEP del compuesto **1A** dibujado a un nivel del 50% de probabilidad. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 3. Distancias de enlaces sobresalientes.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-C(2)	2.038(6)	Ru(1)-P(2)	2.3385(17)
Ru(1)-C(27)	1.808(10)	Ru(1)-P(1)	2.3658(17)
Ru(1)-Cl(1)	2.401(2)	P(2)-O(2)	1.652(5)
P(1)-C(11)	1.855(8)	P(2)-C(23)	1.860(8)
P(1)-C(15)	1.875(8)	P(2)-C(19)	1.869(8)
P(1)-O(1)	1.656(5)		

Podemos observar que los enlaces Ru(1)-P(1) y Ru(1)-P(2) que son los enlaces entre los átomos de fósforo del ligante y el metal son ligeramente diferentes, lo cual es efecto de la naturaleza no simétrica de la molécula. La esfera de coordinación se complementa con el ligante CO y el ligante cloro.

Tabla 4. Ángulos de enlace más sobresalientes.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
C(27)-Ru(1)-C(2)	89.1(3)	C(27)-Ru(1)-P(2)	91.5(3)
C(27)-Ru(1)-Cl(1)	104.6(3)	C(27)-Ru(1)-P(1)	92.9(3)
C(2)-Ru(1)-P(2)	79.52(18)	C(2)-Ru(1)-P(1)	78.85(18)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	99.83(7)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	100.03(7)
C(11)-P(1)-Ru(1)	116.6(3)	C(23)-P(2)-Ru(1)	124.1(3)
C(15)-P(1)-Ru(1)	119.7(3)	C(19)-P(2)-Ru(1)	111.6(3)

En la tabla anterior podemos observar algunos ángulos de enlace importantes. Dado que el complejo obtenido es pentacoordinado, estos valores son importantes para determinar si la geometría es una bipirámide trigonal, o bien, una pirámide de base cuadrada. Al observar los ángulos C(27)-Ru(1)-C(2), C(27)-Ru(1)-Cl(1), C(27)-Ru(1)-P(2), C(27)-Ru(1)-P(1), que corresponden a los formados por el carbono del CO con los otro cuatro átomos de la esfera de coordinación, se puede notar que valores muy cercanos a 90°. Además los ángulos C(2)-Ru(1)-P(2), C(2)-Ru(1)-P(1), P(2)-Ru(1)-Cl(1), P(1)-Ru(1)-Cl(1) son también cercanos a 90°, aunque los ángulos entre el carbono del fragmento ciclometalado, el rutenio y los fósforos son algo más pequeños, esto se debe a la formación del compuesto tipo pinza. Este análisis permite decir que el compuesto obtenido posee una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada.

Tabla 5. Parámetros cristalográficos.

Fórmula empírica	C ₂₇ H ₄₁ ClO ₃ P ₂ Ru	
Peso formula	612.06	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	Pbca	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.4843(6) Å b = 14.9998(7) Å c = 30.6797(15) Å	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volumen	5745.1(5) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.415 g/cm ³	
Coefficiente de absorción	0.776 mm ⁻¹	
F(000)	2544	
Tamaño del cristal	0.301 x 0.201 x 0.187 mm ³	
Rango θ de colección de datos	2.103 a 25.342°.	
Rangos de índices	-15<=h<=15, -18<=k<=18, -36<=l<=36	
Reflexiones colectadas	46267	
Reflexiones independientes	5246 [R(int) = 0.0526]	
Corrección de absorción	Semi-empírico de equivalentes	
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos sobre F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	5246 / 0 / 319	
Calidad del ajuste en F ²	1.138	
Índices finales R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0764, wR2 = 0.1695	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0826, wR2 = 0.1730	
Máximo-mínimo densidad electrónica residual	2.897 y -1.991 e.Å ⁻³	

6.1.2. Análisis del compuesto 1B.

La caracterización del compuesto $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ se llevó a cabo mediante las técnicas de RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , RMN- ^{31}P , IR, Espectrometría de masas, Análisis Elemental y difracción de rayos X.

IR

Se observa una señal en 1917 cm^{-1} , zona característica del ligante CO metálico. Con este dato se confirma la presencia de un CO enlazado al rutenio. Si comparamos este valor con el obtenido para el complejo **1A** (1930 cm^{-1}), observamos que se encuentra a una menor ν , lo cual quiere decir que existe una mayor retrodonación π del centro metálico en **1B** comparado con **1A**, haciendo la distancia de enlace C – O mayor y la energía del mismo menor en el complejo **1B**. Esto se debería a la única diferencia entre los complejos, un ligante hidruro para **1B** y un ligante cloro para **1A**, el hidruro sería un mejor donador haciendo al rutenio más rico en densidad electrónica.

RMN- ^1H

Tabla 6. Señales más sobresalientes.

δ (ppm)	Señal	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Integración
8.11	d	8.4	1H
7.71	d	8.1	1H
7.33	m	-	2H
7.08	s	-	1H
1.31	m	-	36H
-7.54	t	21.6	1H

El análisis por RMN de protón corresponde con lo esperado para la estructura propuesta, se encuentran presentes los 5 protones en la zona aromática

correspondientes al esqueleto del naftoresorcinol. Además encontramos un multiplete en la zona alifática que integra para 36H, esta señal corresponde a los hidrógenos de los grupos terbutilo. La señal más relevante es el triplete en -7.54 ppm, que se encuentra en la zona de hidruros metálicos, confirmando la presencia de un enlace Ru-H. La señal se ve como un triplete debido al acoplamiento con los fósforos del compuesto.

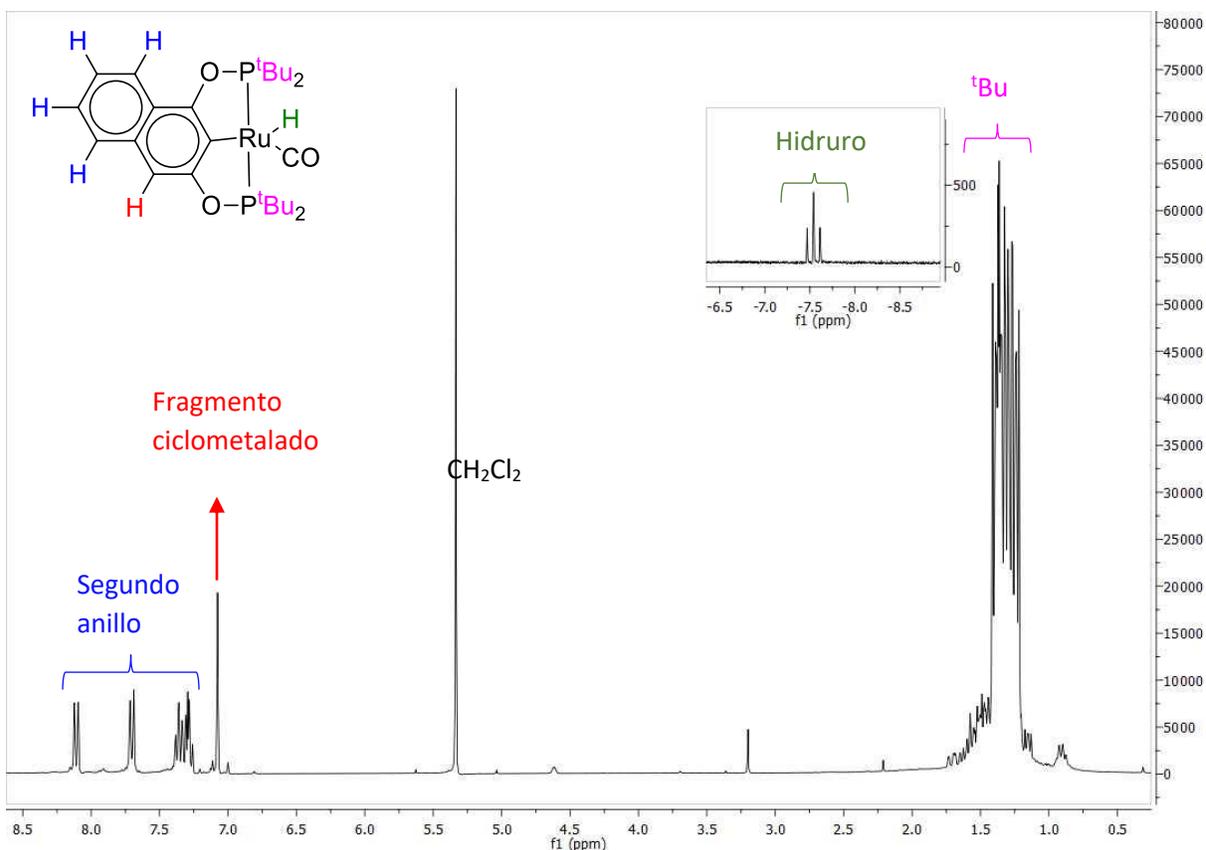


Figura 43. Espectro RMN-¹H del compuesto **1B**.

RMN-¹³C{¹H}

En el análisis del espectro de ¹³C se encuentran todas las señales esperadas para el compuesto **1B**. La señal alrededor de 208ppm corresponde al carbono del ligante CO. En la zona de aromáticos encontramos 10 señales que corresponden a los 10 carbonos del esqueleto del naftoresorcinol. Las señales en 165.21 y 167.25 ppm corresponderían a los carbonos aromáticos unidos a oxígeno, y la señal en

99.60ppm corresponde el carbono que se encuentra unido al rutenio. Este enlace provoca que se observe un desplazamiento hacia campo alto. Por otra parte, las señales en 42.31, 41.96, 39.03 y 38.93 ppm corresponderían a los carbonos cuaternarios que forman parte del grupo tertbutilo y que se encuentran enlazados a fósforo, siendo cuatro tipos distintos de carbono debido a sus ambientes químicos. Finalmente encontramos entre 28.31 y 28.98 ppm las cuatro señales que corresponden a los cuatro distintos tipos de carbono de los metilos, esto debido al carácter no simétrico de la molécula.

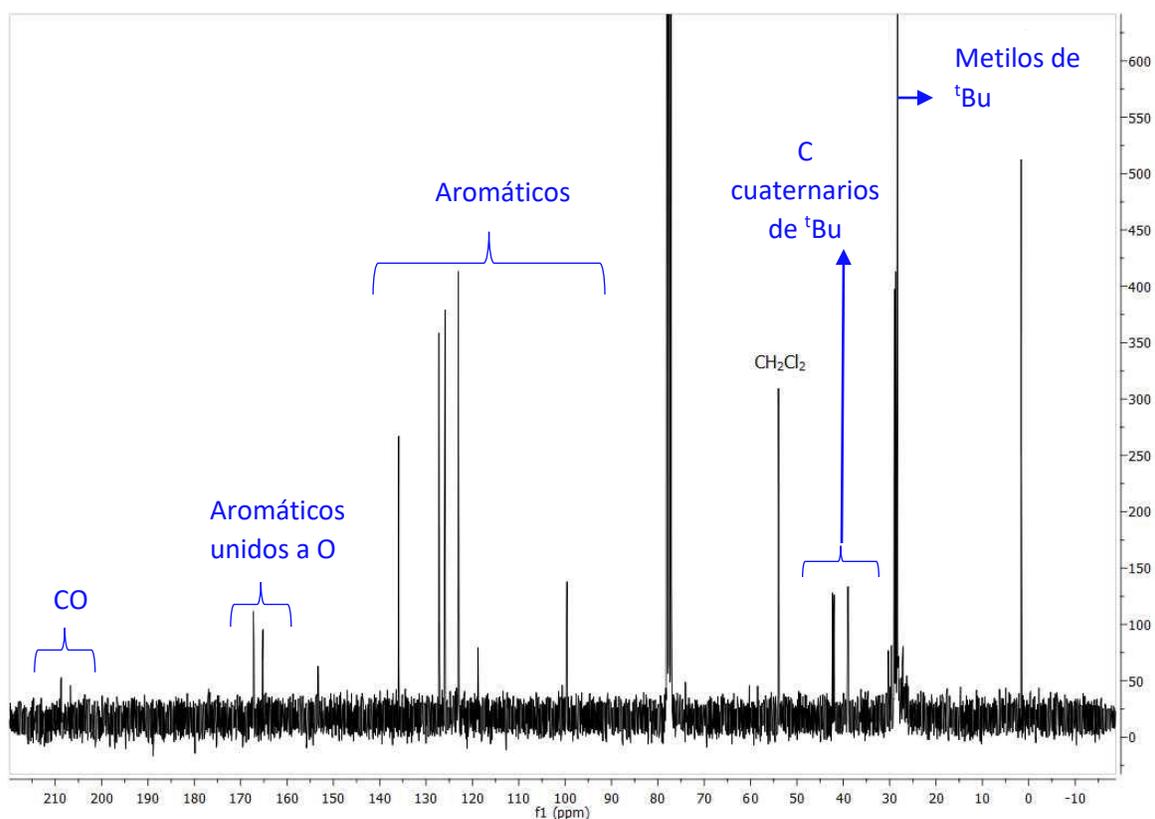


Figura 44. Espectro RMN-¹³C del compuesto **1B**.

RMN-³¹P{¹H}

Finalmente, en la RMN-³¹P se observa un grupo de señales muy juntas en 219.27, 219.31, 219.37 y 219.40 ppm. En este caso, aparentemente es posible observar las

señales correspondientes a ambos fósforos, las señales que se tendrían serían dobles (219.34 ppm) debido a los acoplamientos entre los fósforos de la molécula.

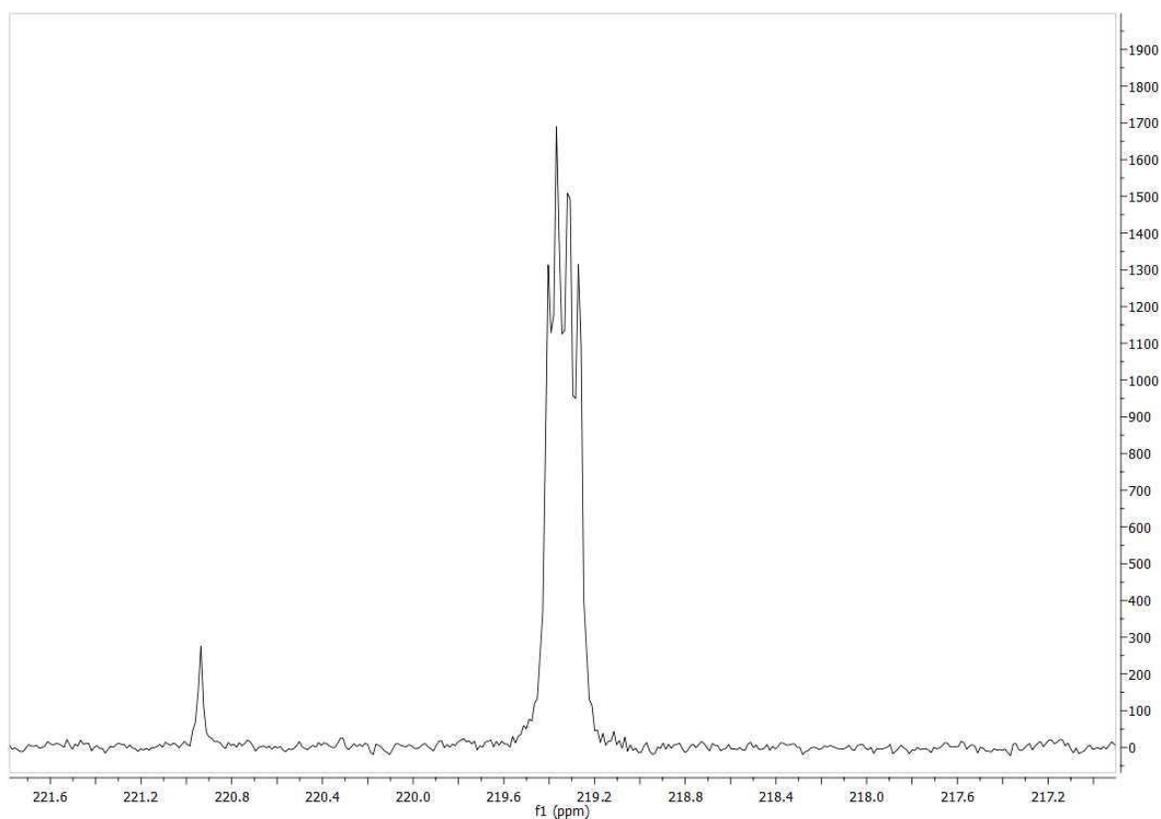


Figura 45. Espectro RMN-³¹P del compuesto **1B**.

Espectrometría de masas

El análisis de espectrometría de masas se realizó por la técnica FAB⁺.

Tabla 7. Señal en espectrometría de masas.

Señal (m/z)	Fragmento
578	[Ru(H)(CO)(C ₁₀ H ₅ -1,3-{OP(t-Bu) ₂ } ₂) ⁺
577	[Ru(CO)(C ₁₀ H ₅ -1,3-{OP(t-Bu) ₂ } ₂) ⁺

Se observa el ión molecular en 578 m/z, mientras que la pérdida de hidruro se observa en 577 m/z.

Análisis Elemental

Tabla 8. Resultados del análisis elemental.

Elemento	% Teórico	% Experimental
C	56.14	56.68
H	7.33	7.14

Difracción de Rayos X

En la Figura 46, podemos observar el diagrama ORTEP obtenido para el compuesto **1B**, están presentes los dos fragmentos ciclometalados que se forman en el compuesto tipo pinza POCOP.

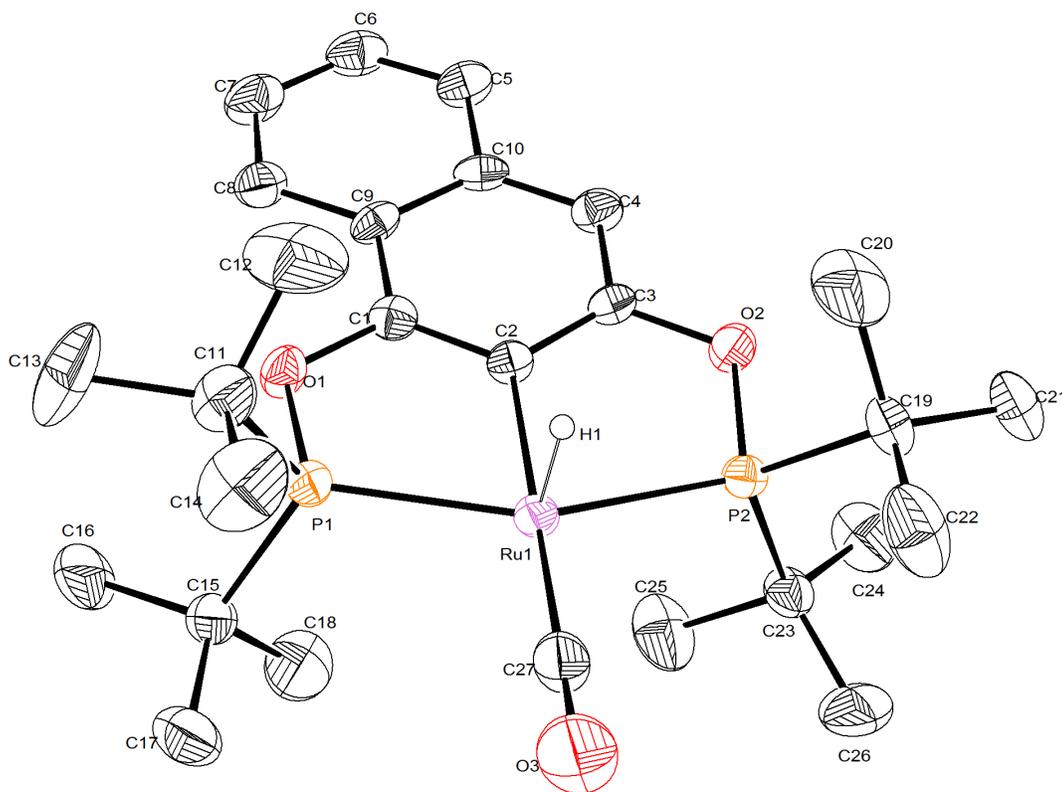


Figura 46. Diagrama ORTEP del compuesto **1B** dibujado a un nivel del 50% de probabilidad. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 9. Distancias de enlace sobresalientes.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-C(2)	2.085(5)	Ru(1)-P(2)	2.3081(16)
Ru(1)-C(27)	1.885(7)	Ru(1)-P(1)	2.3094(16)
P(1)-O(1)	1.664(4)	P(2)-O(2)	1.651(4)
P(1)-C(11)	1.852(7)	P(2)-C(19)	1.857(6)
P(1)-C(15)	1.863(6)	P(2)-C(23)	1.865(6)

En la Tabla 9 se aprecia que los enlaces Ru(1)-P(1) y Ru(1)-P(2), los cuales son enlaces entre los átomos de fósforo del ligante y el metal son ligeramente diferentes, lo cual es efecto de la naturaleza no simétrica del ligante. La esfera de coordinación de complementa con el ligante CO y el ligante hidruro.

Tabla 10. Ángulos de enlace más sobresalientes.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
C(2)-Ru(1)-P(2)	77.84(16)	C(27)-Ru(1)-P(2)	102.6(2)
C(2)-Ru(1)-P(1)	78.14(16)	C(27)-Ru(1)-P(1)	101.4(2)
C(27)-Ru(1)-C(2)	177.8(3)	P(2)-Ru(1)-P(1)	155.98(6)
C(11)-P(1)-Ru(1)	118.7(3)	C(19)-P(2)-Ru(1)	122.0(2)
C(15)-P(1)-Ru(1)	115.6(2)	C(23)-P(2)-Ru(1)	112.5(2)

En la tabla anterior se presentan algunos de los ángulos de enlace más importantes. El complejo obtenido es pentacoordinado, al igual que en el caso de **1A**, por lo cual estos valores son de importancia para determinar si la geometría es una bipirámide trigonal, o bien, una pirámide de base cuadrada. Al observar los ángulos C(2)-Ru(1)-P(2), C(2)-Ru(1)-P(1), C(27)-Ru(1)-P(2) y C(27)-Ru(1)-P(1) se puede observar que tienen valores que pueden considerarse cercanos a 90°. Además, los ángulos C(27)-Ru(1)-C(2) y P(2)-Ru(1)-P(1) poseen valores cercanos a 180°, lo cual, con lo ya mencionado anteriormente, permite decir que el compuesto posee una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Es importante mencionar, que el hecho de que los ángulos entre el carbono del fragmento ciclometalado, el rutenio y los

fósforos sean algo más pequeños que 90° es debido a la formación del compuesto tipo pinza.

En este caso hay que destacar, que el ligante CO se encuentra en posición ecuatorial, mientras que en el compuesto **1A**, discutido en la sección 6.1.1, este ligante se encuentra en posición axial.

Otro aspecto de importancia es la presencia del enlace Metal – Hidruro, que ya se había confirmado en RMN- ^1H y que fue posible encontrar en la difracción de rayos X.

Por otra parte, es posible comparar algunos de los valores de distancias y ángulos de enlace obtenidos para este compuesto con los que se tienen para el complejo **1A**. Por ejemplo, un dato importante es la distancia del carbono del fragmento ciclometalado al rutenio, la cual para este compuesto **1B** es de 2.085(5) Å, mientras que para **1A**, se obtiene un valor de 2.038(6) Å. Es decir, que **1B** que tiene al ligante CO trans al carbono del fragmento ciclometalado, se alarga la distancia del enlace M - C.

Por otra parte, se pueden comparar las distancias entre los átomos de fósforo y el metal, que en **1B** son de 2.3081(16) y 2.3094(16) Å, y para **1A** son de 2.3385(17) y 2.3658(17) Å. Se aprecia que en ambos casos son diferentes, debido al carácter no simétrico de la molécula, sin embargo, en **1A** esta diferencia es bastante más apreciable.

Otro dato importante es la distancia entre el rutenio y el carbono del ligante CO. Para **1B** ese valor es de 1.885(7) Å, mientras que para **1A**, el valor es de 1.808(10) Å. Encontrando con estos valores que la distancia M - C(carbonilo) es menor en el complejo **1A**, que indicaría que el enlace M – C(carbonilo) en **1A** es más fuerte que en **1B**.

Tabla 11.Parámetros cristalográficos.

Fórmula empírica	C ₂₇ H ₄₂ O ₃ P ₂ Ru	
Peso formula	577.61	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	Pbca	
Dimensiones de celda unitaria	a = 12.0920(3) Å b = 15.3662(3) Å c = 30.7318(7) Å	α = 90°. β = 90°. γ = 90°.
Volumen	5710.2(2) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.344 g/cm ³	
Coeficiente de absorción	0.686 mm ⁻¹	
F(000)	2416	
Tamaño de cristal	0.185 x 0.109 x 0.104 mm ³	
Rango θ de colección de datos	2.143 a 25.354°	
Rangos de índices	-13<=h<=14, -18<=k<=18, -33<=l<=37	
Reflexiones colectadas	24070	
Reflexiones independientes	5207 [R(int) = 0.1169]	
Corrección de absorción	Semi-empírico de equivalentes	
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos sobre F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	5207 / 0 / 313	
Calidad del ajuste en F ²	1.068	
Índices finales R [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0635, wR2 = 0.0905	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1176, wR2 = 0.1055	
Máximo-mínimo densidad electrónica residual	0.428 y -0.761 e.Å ⁻³	

6.2. Mecanismo de formación de 1A y 1B.

Un aspecto de gran importancia para discutir en la síntesis de los complejos **1A** y **1B** es el mecanismo mediante el cual se forman, siendo interesante el origen del ligante CO. El mecanismo de carbonilación propuesto para este tipo de reacciones se muestra a continuación [42].

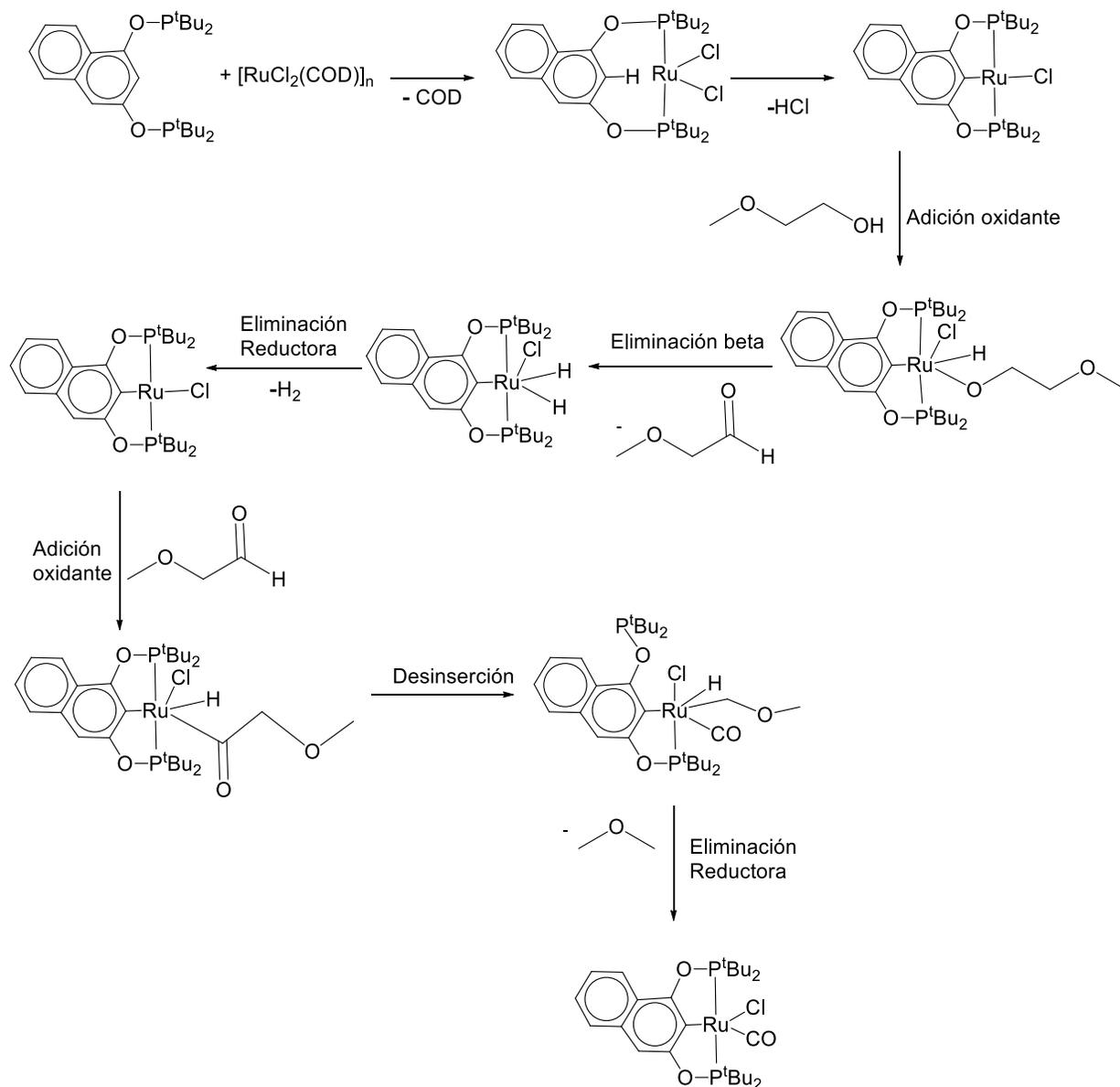


Figura 47. Mecanismo de formación del complejo **1A** [42].

La primera etapa del mecanismo consiste en la coordinación por los átomos de fósforo del ligante al rutenio, con la liberación del ligante COD que es bastante lábil y puede ser sustituido fácilmente. Posteriormente, sucede la activación del enlace C – H del anillo aromático para llevar a cabo la ciclometalación. En esta etapa se libera HCl que es neutralizado por la NEt_3 , especie presente en el medio y la cual, además de actuar como base para neutralizar el ácido formado, tiene una función mucho más importante, la cual es desplazar el equilibrio de la reacción de ciclometalación. En este punto se llega a un intermediario de 14 electrones, sobre el cual se dará la adición oxidante del enlace O – H del alcohol primario que actúa como disolvente. Después, a través de una Eliminación β , se genera el aldehído correspondiente. La especie formada sufre una eliminación reductora de los dos hidruros, regenerando el intermediario de 14 electrones, sobre el cual sucede una nueva adición oxidante por parte del enlace C – H del aldehído. Posteriormente, una reacción de desinserción, acompañada de la descoordinación de uno de los átomos de fósforo de la pinza, genera un intermediario de 16 electrones, el cual finalmente, a través de una reacción de eliminación reductora del hidruro y el fragmento $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, y la coordinación del átomo de fósforo libre que se formó en la etapa anterior, se genera el ligante carbonilo, dando lugar al complejo **1A** y dimetiléter como subproducto.

El complejo **1B** se forma a través de un mecanismo muy parecido, solo que, en este caso, en el paso de la eliminación reductora, la especie que se libera es HCl y no H_2 (Figura 48).

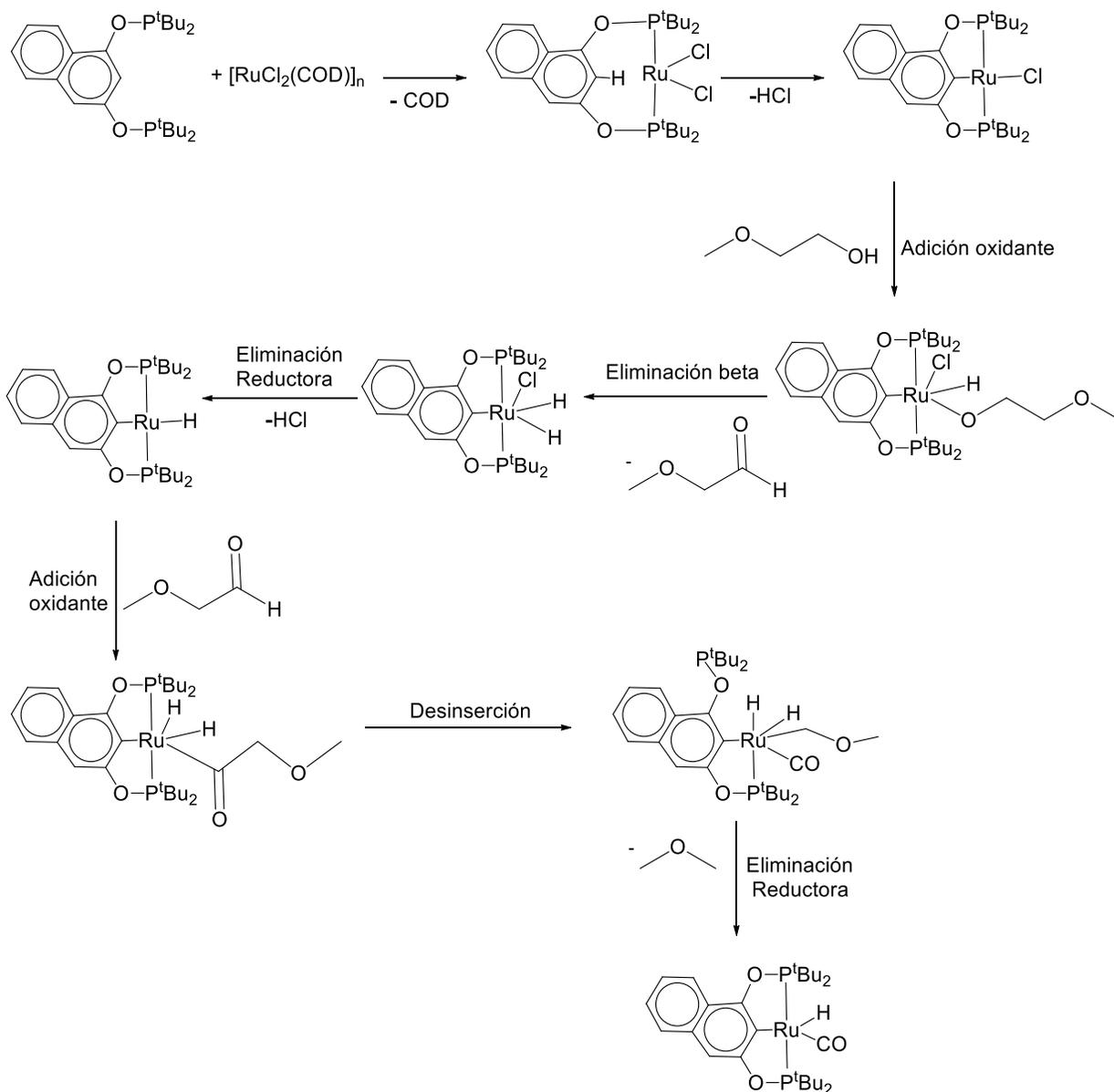
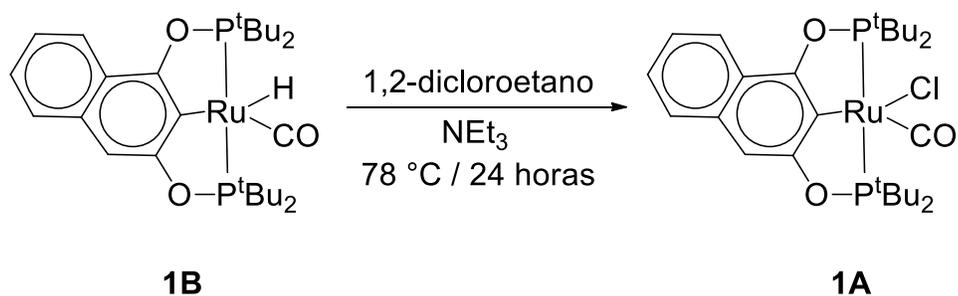


Figura 48. Mecanismo de formación del complejo **1B**.

6.3. Conversión del compuesto **1B** en **1A**.

Un resultado interesante que se obtuvo fue al colocar el compuesto **1B** a reflujo en el disolvente 1,2 – dicloroetano en presencia de trietilamina. Al término de la reacción se observa una conversión de prácticamente el 100% al compuesto **1A**.



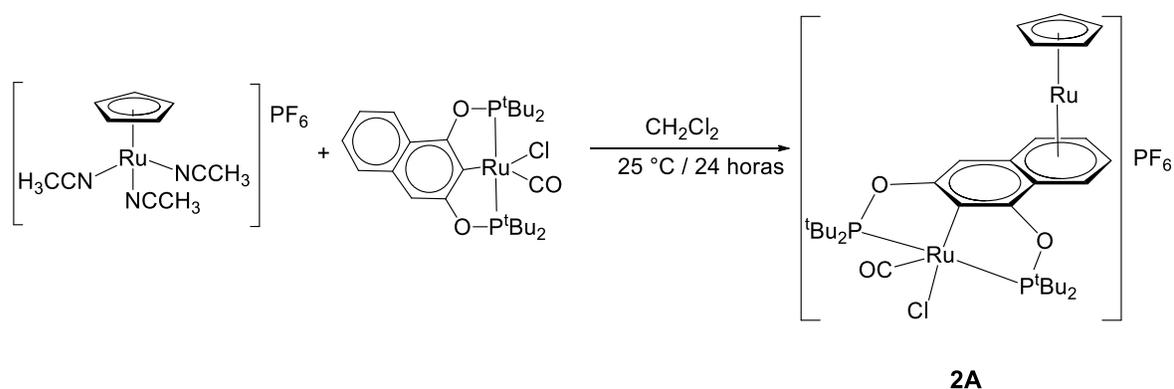
Esto se comprobó mediante los espectros de RMN-³¹P. Se tiene en un principio al compuesto **1B**, una disolución de color amarillo, con las señales ya mencionados anteriormente en este trabajo, y tras pasar el tiempo de reflujo (24 horas), se observa un cambio en el color de la disolución, siendo ya de color rojo, y el espectro RMN-³¹P del producto obtenido muestra exclusivamente la señal en 188 ppm correspondiente al compuesto **1A**.

Un intento de explicar esta transformación es una que sucede una reacción con el disolvente clorado, y de ahí es donde se obtiene el cloro como ligante para obtener el compuesto **1A**. La presencia de la trietilamina puede favorecer la reacción si en algún punto se forma HCl, desplazando así el equilibrio en la transformación de **1B** a **1A**.

6.4. Síntesis de los compuestos bimetálicos pinza-areno.

Utilizando el compuesto [RuCp(NCCH₃)₃]PF₆, se llevó a cabo la coordinación η⁶ del anillo aromático de los compuestos tipo pinza obtenidos al fragmento arenófilo [RuCp]⁺. Esta coordinación da lugar a compuestos que se espera presenten quiralidad planar.

6.4.1. Derivado bimetalico del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$. Análisis del compuesto **2A**.



6.4.2. Análisis del compuesto **2A**

La caracterización del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)(\text{RuCp})]$ se llevó a cabo mediante las técnicas de RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , RMN- ^{31}P , IR.

IR

Se observa una señal en 1983 cm^{-1} , zona característica del ligante CO metálico. Si comparamos este valor con el obtenido para el complejo **1A** (1930 cm^{-1}), observamos que se encuentra a una mayor ν , lo cual quiere decir que existe una menor retrodonación π del centro metálico en **2A** comparado con **1A**, haciendo más corta la distancia del enlace C – O, y la energía del mismo mayor en el complejo **2A**. es por el efecto de la coordinación del fragmento $[\text{RuCp}]^+$, esto provoca una disminución en la densidad electrónica del centro metálico en la pinza. Además, encontramos una señal en 830 cm^{-1} lo cual confirma la presencia del anión PF_6^- .

RMN-¹H

Tabla 12. Señales más sobresalientes.

δ (ppm)	Señal	J_{H-H} (Hz)	Integración
6.99	dd	2.4	1H
6.88	dd	2.1	1H
6.69	s	-	1H
6.13	dd	2.4	2H
4.84	s	-	5H
1.54	m	-	36H

El análisis por RMN de protón corresponde con lo esperado para la estructura propuesta, se encuentran presentes los 5 protones en la zona aromática correspondientes al esqueleto del naftoresorcinol. Aunque es importante notar, que se encuentran mucho más desplazados hacia campo alto, encontrándose entre 6.0 y 7.0 ppm, esto es debido a la coordinación del segundo fragmento organometálico que disminuye la densidad electrónica en una cara del anillo, disminuyendo así el efecto anisotrópico, desplazando las señales de estos protones a campo alto. Es importante resaltar que las señales que más sufren un desplazamiento son las que integran para 4 protones, por lo cual con esto se confirma que la coordinación se da sobre el anillo aromático más alejado al rutenio de la pinza. Lo anterior, confirma que se trata de una reacción regioselectiva. Además encontramos un multiplete en la zona alifática que integra para los 36H esperado. Otra señal muy relevante es la que se encuentra en 4.84 ppm que corresponde a los protones del anillo de Cp.

RMN-³¹P{¹H}

El espectro de RMN-³¹P muestra que después de la reacción, la señal única que se tenía en el compuesto pinza de partida (188.42 ppm), ahora se divide en dos señales singulete en 199.96 y 199.51 ppm, es decir, que debido a la coordinación del fragmento [RuCp]⁺, en el compuesto bimetalico ya es posible observar los dos

fósforos distintos. Otra señal de interés es el multiplete que se puede observar en -144.44 ppm, pues corresponde al anión PF_6^- , y comprueba que el complejo obtenido es iónico, tal y como se esperaba.

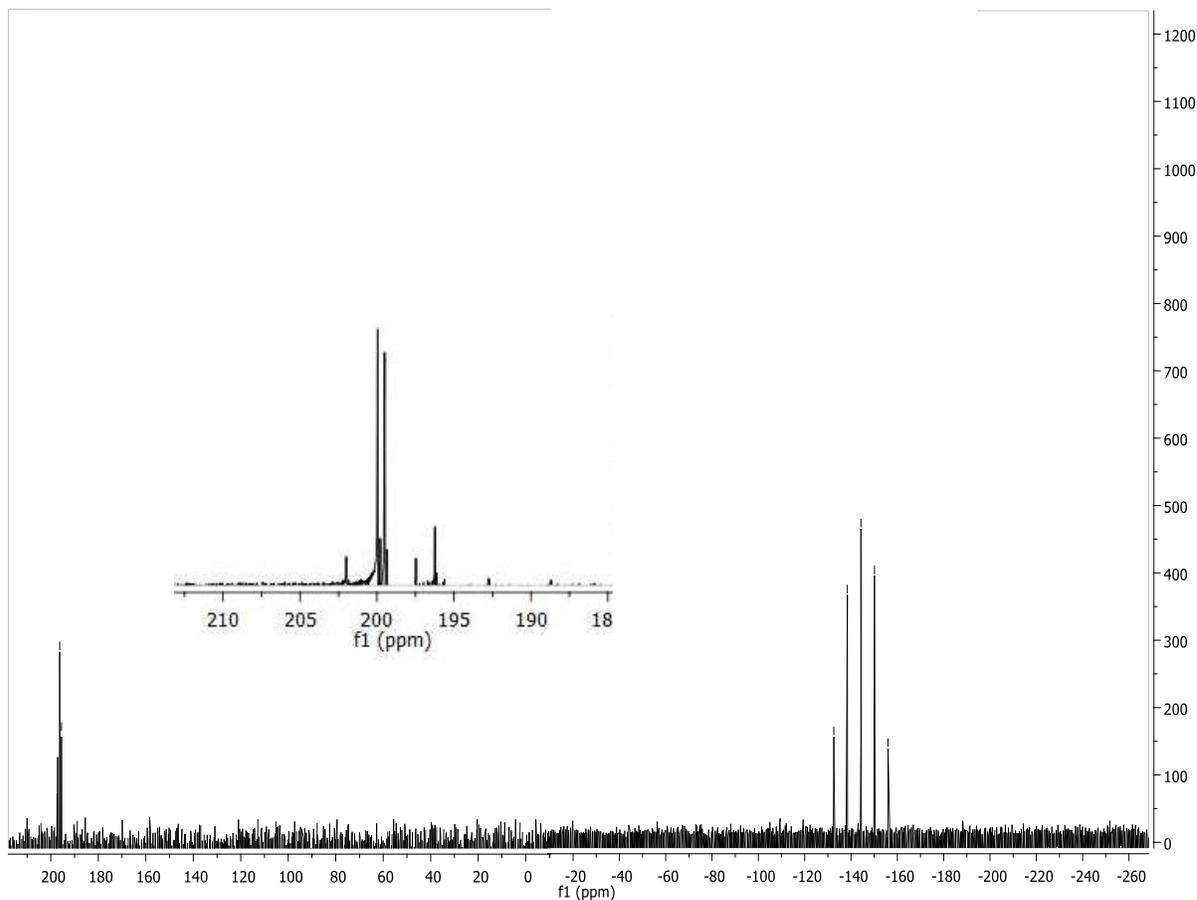
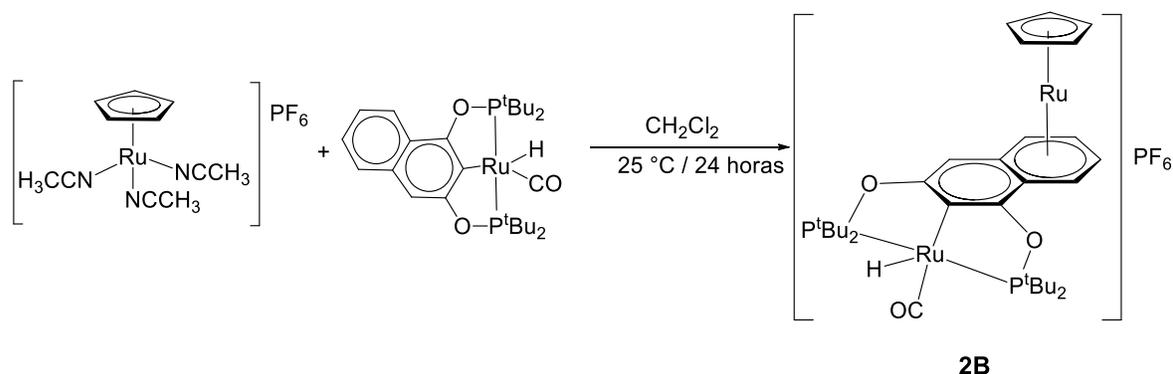


Figura 49. Espectro $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2A**.

**6.4.2. Derivado bimetálico del compuesto [Ru(H)(CO)(C₁₀H₅-1,3-(OP^tBu₂)₂)].
Análisis del compuesto 2B.**



IR

Se observa una señal en 1915 cm⁻¹, zona característica del ligante CO metálico. Si comparamos este valor con el obtenido para el complejo **1B** (1917 cm⁻¹), observamos que no hay una diferencia apreciable entre las dos señales, es decir, que en este caso, la coordinación del segundo fragmento no tiene un gran efecto sobre la densidad electrónica del centro metálico en la pinza. También encontramos una señal en 832 cm⁻¹ lo cual confirma la presencia del anión PF₆⁻.

RMN-¹H

Tabla 13. Señales más sobresalientes.

δ (ppm)	Señal	J _{H-H} (Hz)	Integración
7.03	s	-	1H
6.87	d	4.8	1H
6.62	d	7.8	1H
6.14	dd	4.2	2H
4.82	d	10.5	5H
1.25	m	-	36H
-7.61	dt	21.6	1H

El análisis por RMN de protón corresponde con lo esperado para la estructura propuesta, se encuentran presentes los 5 protones en la zona aromática correspondientes al esqueleto del naftoresorcinol. Hay que señalar que en este caso también se encuentran desplazados hacia campo alto, encontrándose entre 6.0 y 7.0 ppm aproximadamente, esto es debido a la coordinación del segundo fragmento organometálico que disminuye la densidad electrónica en una cara del anillo, disminuyendo así el efecto anisotrópico, desplazando las señales de estos protones a campo alto. Así mismo, hay resaltar que las señales que más sufren un desplazamiento son las que integran para 4 protones, por lo cual con esto se confirma que la coordinación también en este compuesto se da sobre el anillo aromático más alejado al rutenio de la pinza, por lo cual tenemos regioselectividad en la reacción. Además encontramos un multiplete en la zona alifática que integra para los 36H esperado. Otra señal muy relevante es la que se encuentra en 4.82 ppm que corresponde a los protones del anillo de Cp.

RMN-³¹P{¹H}

El espectro de RMN-³¹P{¹H} de este compuesto muestra la señal multiplete en -144.29 ppm correspondiente al anión PF₆⁻, esto comprueba que el complejo que se tiene es iónico. Por otra parte, se observa el desplazamiento de las señales del compuesto de partida a campo bajo en este compuesto bimetálico, en específico se encuentran dos singuletes, uno en 228.55 y otro en 228.21 ppm. En este caso también es posible observar los dos tipos distintos de fósforo, al igual que en el complejo **2A**.

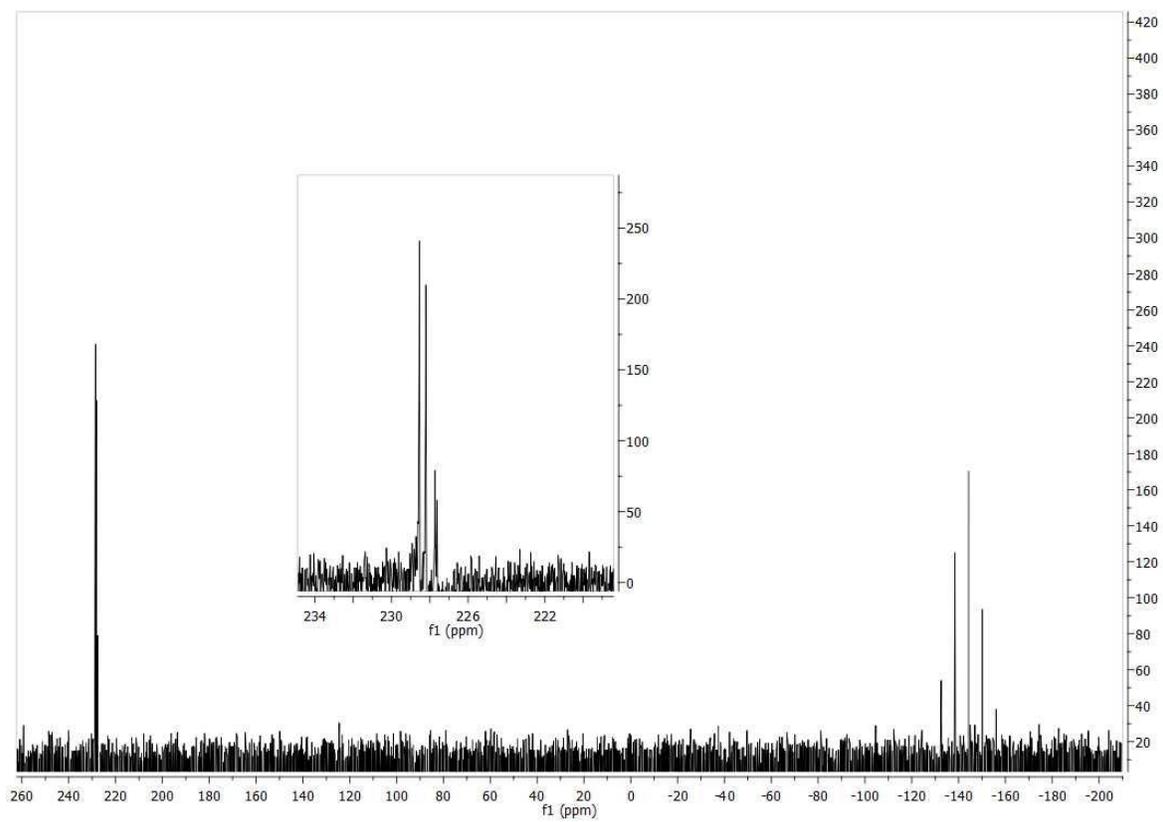


Figura 50. Espectro RMN- ^{31}P del compuesto 2B.

7. CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la síntesis de los nuevos compuestos tipo pinza POCOP $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ y $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$.
- Los intentos por obtener exclusivamente uno de los complejos no han sido exitosos.
- Se realizó exitosamente la coordinación regioselectiva del fragmento $[\text{RuCp}]^+$ a los compuestos pinza POCOP sintetizados, obteniendo de esta manera los respectivos derivados bimetálicos, de los cuales se espera presenten quiralidad planar.

8. PERSPECTIVAS

- Se planea llevar a cabo la síntesis de nuevos derivados bimetálicos de los compuestos obtenidos utilizando otros fragmentos organometálicos, como lo son $[\text{RuCp}^*]^+$, $[\text{FeCp}]^+$ y $[\text{FeCp}^*]^+$.
- La síntesis de otros compuestos tipo pinza POCOP con diferentes ligantes (1,3-*bis*(diisopropilfosfinito)naftaleno y 1,3-*bis*(diciclohexilfosfinito)naftaleno) también es un objetivo en el proyecto, así como la síntesis de los respectivos derivados bimetálicos.
- Se buscará llevar a cabo la resolución de los compuestos que presentan quiralidad planar mediante el método desarrollado por nuestro grupo de investigación.
- Se realizarán estudios de la actividad catalítica de los nuevos complejos obtenidos en reacciones de transferencia de hidrógeno.

9. REFERENCIAS

1. Morales-Morales, D.; Jensen, C. *The chemistry of pincer compounds*. Elsevier. Netherlands. **2007**.
2. Seddon, E. A.; Seddon, K. R. *The chemistry of ruthenium*. Elsevier. Netherlands. **1984**.
3. Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576 - 623.
4. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Oxford. México. **2003**.
5. Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1837–1857.
6. van Koten, G.; Albrecht, M.; Lutz, M.; Spek, A. *Nature* **2000**, 406, 970-974.
7. Chase, P.; Gebbink, R.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4016-4054.
- 8.(a) Kruithof, C.; Casado, M.; Guillena, G.; Egmond, M.; van der Kerk-van Hoof, A.; Heck, A.; Klein Gebbink, R.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6869-6877. (b) Beccati, D.; Halkes, K.; Batema, G.; Guillena, G.; Carvalho de Souza, A.; van Koten, G.; Kamerling, J. *ChemBioChem*, **2005**, 6, 1196-1203.
9. Solano-Prado, M. A.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, 29, 592 – 600.
10. Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5059-5062.
11. Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics*. **2006**, 25, 4883-4887.
12. Sutter, J.; James, S.; Steenwinkel, P.; Karlen, T.; Grove, D.; Veldman, N.; Smeets, W.; Spek, A.; van Koten, G. *Organometallics* **1996**, 15, 941-948.
13. Asay, M.; Morales-Morales, D. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17432-17447
14. van der Boom, M.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759-1792.

15. Morales-Morales, D. *Mini. Rev. Org. Chem.* **2008**, 5, 141-152.
16. Moulton, C.J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024
17. (a) Kiewel, K.; Liu, Y.; Bergbreiter, D. E.; Sulikowski, G. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8945–8948. (b) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta***2000**, 300, 958.
18. Gagliardo, M.; Chase, P. A.; Brouwer, S.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics***2007**, 26, 2219 – 2227.
19. Gruver, B. C.; Adams, J. J.; Warner, S. J.; Arulsamy N.; Roddick, D. M. *Organometallics***2011**, 30, 5133 – 5140.
- 20.(a) Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scullyb, P. N.; Welcha, S. L. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745. (b) Estudiante-Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 387, 58–63.
21. Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5059–5062.
22. Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta***2004**, 357, 2953–2956
23. Bedford, R.; Betham, M.; Blake, M.; Coles, S.; Draper, S.; Hursthouse, M.; Scully, P. *Inorg. Chim. Acta.***2006**, 359 (6),1870-1878.
24. Jeon, S. L.; Loveless, D. M.; Yount, W. C.; Craig, S. L. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 11060 – 11068.
25. Espinosa-Jalapa, N. A.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D.; Le Lagadec, R. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 716,103-109.
26. Espinosa-Jalapa, N. A.; Hernández, S.; Le Goff, X. F.; Morales-Morales, D.; Djukic, J. P.; Le Lagadec, R. *Organometallics***2013**, 32, 2661-2673.
27. (a) Koridze, A.; Kuklin, S.; Sheloumov, A.; Dolgushin, F.; Lagunova, V.; Petukhova, I.; Ezernitskaya, M.; Peregudov, A.; Petrovskii, P.; Vorontsov, E.; Baya, M.; Poli, R. *Organometallics***2004**, 23, 4585-4593.(b) Bonnet, S.; van Lenthe, J.;

- Siegler, M.; Spek, A.; van Koten, G.; Gebbink, R. *Organometallics* **2009**, 28, 2325–2333.
28. Moss, G.P. *Pure Appl.Chem.* **1996**, 2193–2222.
29. Wade, L. G., *Química Orgánica. Volumen 1*. Pearson. México, **2011**.
30. Fernandez, S.; Pfeffer, M.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics* **1999**, 18, 2390–2394.
31. Biagini, M. C.; Ferrari, M.; Lanfranchi, M.; Marchino, L.; Pellingheli, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1575
32. Djukic, J. P.; Hijazi, A.; Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 406–425.
33. Baratta, B.; Benedetti, F.; Del Zotto, A.; Fanfoni, L.; Felluga, F.; Magnolia, S.; Putignano, E.; Rigo, P. *Organometallics* **2010**, 29, 3563–3570.
34. Longmire, J. M.; Zhang, X. *Organometallics* **1998**, 17, 4374–4379.
35. Gosiewska, S.; Martínez Herreras, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Havenith, R. W. A.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *Organometallics* **2008**, 27, 2549–2559.
36. Morales-Morales, D.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 44-50.
37. Bonnet, S.; Li, J.; Siegler, M. A.; von Chrzanowski, L. S.; Spek, A. L.; van Koten, G.; Klein Gebbink, R. J. M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3340–3343.
38. Espinosa-Jalapa, N. A. *Tesis de doctorado*. UNAM. **2012**.
39. (a) Gusev, D.G.; Madott, M.; Dolgushin, F. M.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2000**, 19, 1734-1739. (b) Fristrup, P.; Kreis, M.; Palmelund, A.; Norrby, P. O.; Madsen, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5206-5215. (c) Garralda, M. A. *Dalton Trans.* **2009**, 3635-3645.

40. Albers, M.; Ashworth, T.; Oosthuizen, H.; Singleton, E.; Merola, J.; Kacmarcik, R. *Inorg. Synt.* **1989**, 26, 68-77.
41. Bennett, A. M.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synt.* **1982**, 21, 74.
42. Trost, B.; Older, C. *Organometallics* **2002**, 21, 2544-2546.