



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores  
CUAUTITLAN

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  
COMPLEJOS ORGANOMETALICOS DE  
RUTENIO A PARTIR DE FOSFINAS  
y-CETONICAS"

T E S I S

Que para obtener el Título de  
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA

P r e s e n t a  
GEORGINA GUILLEN JARAMILLO

295512

Asesor: Dr. Ronan Marie Le Lagadec



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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. N.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos:

" Síntesis y caracterización de complejos organometálicos  
de rutenio, a partir de fosfinas y cetónicas "

que presenta la pasante: Georgina Guillen Jaramillo  
con número de cuenta: 9227005-9 para obtener el título de :  
Química Farmacéutica Bióloga

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 4 de Septiembre de 2000

PRESIDENTE M.enC. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL Dr. Enrique Angeles Anguiano

SECRETARIO Dr. Ronan Marie Le Lagadec

PRIMER SUPLENTE Dr. José Luis Arias Téllez

SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Marina L. Morales Galicia

## **GRACIAS**

***“ Gracias Dios, por que cuando mi espiritu desfallecía y mi corazón se asustaba, acudí a ti y me respondiste aumentando la fuerza en mi alma.”***

***A mis padres: Josefina y Salvador.***

*Por educarme, y no subestimar mis esfuerzos e ilusiones.  
Por creer en mi y darme su amor siempre. Los amo.*

***A mis hermanos: Karina, J. Carlos y J. Manuel.***

*Por ser parte de mi vida y compartir conmigo las alegrías y fracasos .  
Por enseñarme que el amor consiste en dar y recibir.*

***A toda mi familia: en especial a Mamá Margarita, Tía Imelda, Tío Jorge, y Bocho.***

*Por contribuir a mi educación y estar conmigo en los momentos más importantes.*

***Al Dr. Ronan Le Lagadec.***

*Por estar siempre dispuesto a ayudarme y contribuir a mi desarrollo profesional y humano.  
Por sus valiosas enseñanzas y paciencia.  
Por darme un buen consejo en el momento adecuado.*

***A Dr. Cabrera, Dr. J. L. Arias, Dr. P. Sharma, Laura, Rosi, Adela, Lucy, Javier, Octavio, y Chucho.***

*Por su apoyo incondicional, su amistad y de manera especial a Laura por su colaboración en este trabajo.*

***A mis amigos y compañeros de generación: Arafz, Elizabeth S, Lulú, Eréndira, Blanca, Noé, J. Carlos, César, Julio, Daniel, Carlos, Beto, y Luis Antonio.***

*Por darme su tiempo, y tener interés en mi.  
Por escuchar mis problemas y ayudarme a encontrar la solución.  
Por contagiarme de su alegría.*

***A todas las personas que laboran en el Instituto de Química y FES Cuautitlán e hicieron posible la realización de este trabajo.***

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. OBJETIVO</b>	3
<b>3. ANTECEDENTES</b>	4
<b>3.1. Condensación aldólica</b>	4
3.1.1. Obtención de cetonas $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$ no saturadas	5
<b>3.2. Fosfinas</b>	7
3.2.1. Propiedades	7
3.2.2. Estructura electrónica	8
3.3.3. Factores estéricos	10
3.3.4. Fosfinas funcionalizadas	11
3.3.5. Fosfinas quirales	12
<b>3.3. El rutenio como elemento de transición</b>	13
3.3.1. Complejos de rutenio con fosfinas y otros ligantes afines	16
3.3.2. Complejos (areno)rutenio(II)	16
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	19
<b>4.1. Secado de disolventes</b>	19
<b>4.2. Reactivos</b>	20
<b>4.3. Equipo</b>	21
<b>4.4. Metodología</b>	21
4.4.1. Obtención de una disolución 1 M de $\text{Ph}_2\text{PLi}$	21
4.4.2. Obtención de $\text{di}\mu\text{-cloro-bis}[\text{cloro}(\eta^6\text{-isopropil-4-metil-benceno})\text{rutenio(II)}$	22
4.4.3. Síntesis de cetonas $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$ no saturadas	22
4.4.4. Síntesis de fosfinas $\gamma$ -cetónicas	27
4.4.5. Síntesis de complejos $(\eta^6\text{-p-cimeno})(\gamma\text{-cetofosfina})\text{RuCl}_2$	32
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	37
<b>5.1. Síntesis de cetonas <math>\alpha,\beta-\alpha',\beta'</math> no saturadas</b>	37
<b>5.2. Síntesis de fosfinas</b>	44
<b>5.3. Coordinación de fosfinas <math>\gamma</math>-cetónicas al centro de <math>(\eta^6\text{-areno})\text{Ru(II)}</math></b>	47
<b>6. CONCLUSIONES</b>	56
<b>7. REFERENCIAS</b>	57
<b>8. APÉNDICE</b>	

## Abreviaturas

M.....	Molar
Ph.....	Fenilo
Ar.....	Anillos aromáticos
THF.....	Tetrahidrofurano
EtOH.....	Etanol
Me.....	Metilo
l.....	Litro
Å.....	Angstrom
eV.....	Electronvolts
cm.....	Centímetros
Hz.....	Hertz
MHz.....	Megahertz
°C.....	Grados centígrados
RMN.....	Resonancia Magnética Nuclear
IR.....	Espectrofotometría de absorción infrarroja
EMIE.....	Espectrometría de masas por impacto electrónico
EMFAB.....	Espectrometría de masas por bombardeo de absorción rápida
ppm.....	Partes por millón
%ar.....	Porcentaje de abundancia relativa
M <sup>+</sup> .....	Ión molecular
p.f.....	Punto de fusión
J.....	Constante de acoplamiento
s.....	Señal simple
d.....	Señal doble
dd.....	Señal doble de doble
ddd.....	Señal doble de doble de doble
t.....	Señal triple

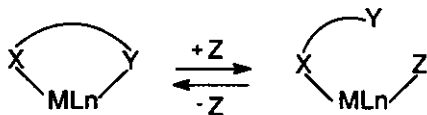
# INTRODUCCIÓN

## 1.-INTRODUCCIÓN

La química de los metales de transición, la síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación, así como el estudio de sus propiedades químicas y físicas, han atraído el interés de los químicos en las últimas décadas. Los compuestos organometálicos son moléculas que contienen un átomo metálico unido a un grupo orgánico a través de un átomo de carbono. Tales compuestos presentan aplicaciones muy variadas, entre ellos se puede citar al tetraetilplomo, el cual se añade como antidetonante a la gasolina en los motores de combustión interna, así como otras moléculas análogas que se utilizan como catalizadores en la fabricación de plásticos y en la síntesis orgánica.

Los compuestos de coordinación se caracterizan por tener un átomo metálico rodeado de grupos de átomos no metálicos, llamados ligantes, de los cuales aquellos que contienen dos o más átomos donadores capaces de coordinarse en forma simultánea al átomo metálico, se denominan ligantes polidentados. Inicialmente existían pocos ejemplos de ligantes de este tipo con características enlazantes mixtas (ligantes polidentados bifuncionales), pero desde que Jeffrey y Rauchfuss se dieron cuenta de su potencialidad e introdujeron el término "ligante hemilábil" en 1979 <sup>1</sup> se han obtenido una gran cantidad de estos compuestos coordinados a diferentes centros metálicos.

Los ligantes hemilábiles son quelatos polidentados que contienen como mínimo dos grupos enlazantes diferentes, un grupo sustitucionalmente inerte (X), y otro sustitucionalmente lábil (Y) como se indica en el siguiente esquema.



El grupo (X) se encuentra enlazado fuertemente al centro del metal, mientras que el grupo (Y) puede ser fácilmente desplazado por la coordinación con otro ligante o por moléculas del disolvente, una vez que éste es desplazado puede permanecer disponible para una recoordiación al centro del metal por lo que esta reacción es reversible.<sup>2</sup> A este proceso



fluxional que involucra la disociación y recoordiación del quelato por un proceso de intercambio de ligante intramolecular se le ha llamado comúnmente reacción de: apertura y cerrado,<sup>3</sup> intercambio,<sup>4</sup> o tick tock.<sup>5</sup>

Los motivos para el estudio de los ligantes hemilábiles son muy diversos. Estos ligantes proporcionan la apertura de sitios de coordinación y estabilizan centros reactivos de metales de transición en el curso de una reacción,<sup>2, 6, 7</sup> debido a lo anterior los complejos con tales ligantes han sido utilizados en una gran cantidad de reacciones catalíticas; Por ejemplo complejos metálicos formados a partir de ligantes hemilábiles útiles en hidrogenación,<sup>2, 6, 8, 9</sup> polimerización de eteno con CO <sup>2, 10</sup> isomerización de alquenos,<sup>2, 11</sup> cicloadición de diinos con CO<sub>2</sub>, epoxidación de alquenos y reducción de ciclohexanona y heptanal. <sup>11</sup> Adicionalmente aunque no se considera en la discusión de ligantes hemilábiles, se sabe que ciertas clases de metaloenzimas utilizan un mecanismo de activación hemilábil.<sup>2</sup>

Existe una gran variedad de compuestos que contienen átomos de oxígeno y fósforo que son considerados ligantes hemilábiles <sup>1</sup> y resulta importante su estudio, ya que los complejos que forman con algunos metales de transición presentan excelentes propiedades catalíticas. En base a lo anterior el presente trabajo tiene como finalidad contribuir a la química de los ligantes hemilábiles mediante la síntesis de cetonas  $\alpha, \beta$ - $\alpha', \beta'$  no saturadas, seguida de su funcionalización con fósforo con el objeto de obtener los ligantes correspondientes, los cuales se coordinan con un metal de transición, es conveniente mencionar que se eligió el rutenio por el antecedente de presentar complejos estables con este tipo de ligantes. En consecuencia se planteó la serie de objetivos indicados a continuación.

## OBJETIVOS

## 2.-OBJETIVOS

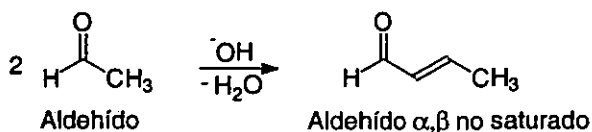
- ◆ Sintetizar una serie de cetonas de tipo  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas mediante reacciones de condensación empleando acetona y diferentes aldehídos
- ◆ Realizar una reacción de adición 1,4 de  $\text{Ph}_2\text{P}^-$  a cetonas  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas con la finalidad de obtener  $\gamma$ -cetofosfinas
- ◆ Obtener a partir de  $\gamma$ -cetofosfinas y compuestos  $(\eta^6\text{-areno})\text{Ru(II)}$ , complejos de tipo  $(\eta^6\text{-areno})(\gamma\text{-cetofosfina})\text{RuCl}_2$
- ◆ Caracterizar cada uno de los productos obtenidos utilizando las diferentes técnicas espectroscópicas: Espectrofotometría de absorción infrarroja, Espectrometría de masas y Resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ )

## ANTECEDENTES

### 3.-ANTECEDENTES

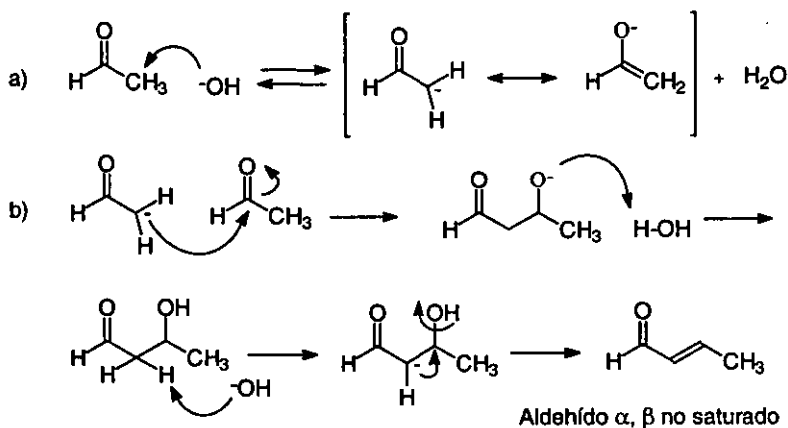
#### 3.1. Condensación aldólica

La formación de enolatos con la subsecuente adición a compuestos carbonílicos, constituye un grupo muy importante de reacciones orgánicas. Este tipo de reacciones nucleofílicas representa uno de los métodos más comunes para la formación de enlaces carbono-carbono, en ellas se emplean diferentes sustratos que pueden funcionar como nucleófilos o electrófilos dando origen a una gran variedad de productos. Algunas de las reacciones más importantes de los iones enolato son las llamadas reacciones de condensación. En éstas se unen entre sí dos o más moléculas de un compuesto carbonílico, con la posterior pérdida de una molécula de agua. Un ejemplo clásico de lo anterior es la condensación aldólica, en la cual se lleva a cabo la adición nucleofílica de un ión enolato a otro grupo carbonilo. El producto resultante es una  $\beta$ -hidroxicetona o  $\beta$ -hidroxialdehído llamados cetol y aldol respectivamente. Bajo condiciones adecuadas los productos se pueden deshidratar para formar un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$  no saturado (**reacción 1**).



**Reacción 1.-**Condensación aldólica en medio básico

La condensación aldólica puede llevarse a cabo tanto en medio ácido como en medio básico. En condiciones ácidas esta reacción sigue un mecanismo semejante al de la deshidratación de alcoholes catalizada por ácido, en tanto que la deshidratación catalizada por una base depende de la acidez del protón  $\alpha$  del producto aldólico. La sustracción del mismo produce un enolato que posteriormente puede expulsar al ión hidróxido para formar un producto más estable (**reacción 2**).

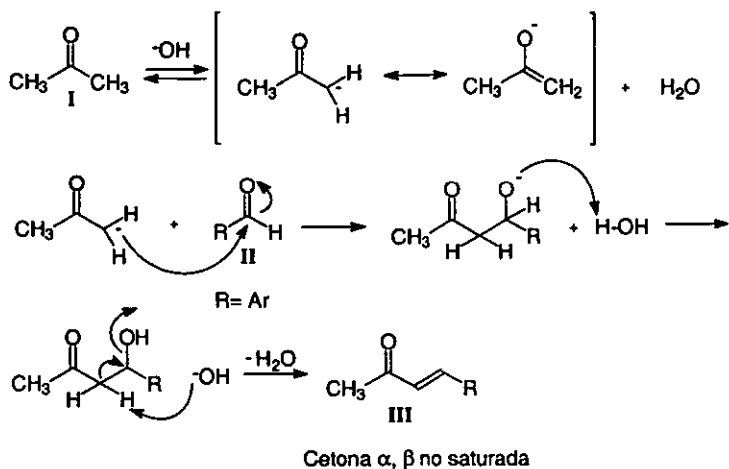


Reacción 2.- a) formación del ión enolato; b) adición nucleofílica, y deshidratación.

Cuando el enolato de un aldehído o cetona se adiciona al grupo carbonilo de otro, el resultado se denomina condensación aldólica cruzada. Los sustratos que se usan en estas condiciones se deben seleccionar cuidadosamente porque de lo contrario se formarán mezclas de productos.

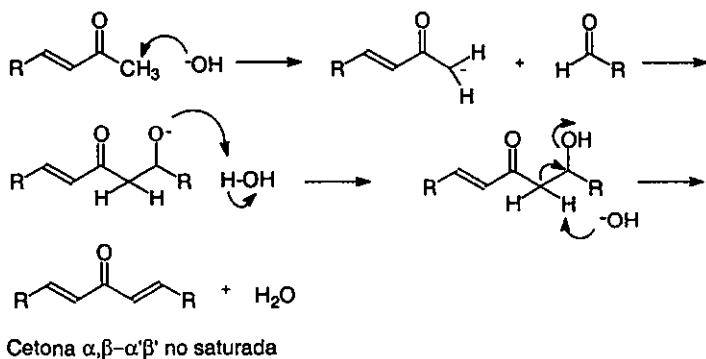
### 3.1.1. Obtención de cetonas $\alpha, \beta$ - $\alpha'$ , $\beta'$ no saturadas

Una condensación de Claisen-Schmidt puede ser eficaz si se planea de tal modo que sólo uno de los reactivos pueda formar un ión enolato y el otro compuesto tenga más tendencia a reaccionar con él. Si solo uno de los reactivos tiene hidrógenos  $\alpha$ , como sucede con el compuesto I (reacción 3), solo puede haber un ión enolato en la solución. Si el otro reactivo está presente en exceso y contiene un grupo carbonilo, especialmente electrofílico, hay mayor probabilidad de que el ataque sea por medio del ión enolato <sup>12</sup> del compuesto I al grupo carbonilo del compuesto II.



**Reacción 3.-** Adición nucleofílica del ión enolato de la acetona, al grupo carbonilo de un aldehído aromático.

Los productos así obtenidos son cetonas  $\alpha, \beta$  no saturadas, los cuales estando en un medio básico favorecen la formación de un nuevo carbanión, ubicado en el otro átomo de carbono  $\alpha$  al carbonilo, el cual ataca posteriormente al centro electrofílico del compuesto II para dar las correspondientes dienonas (reacción 4).

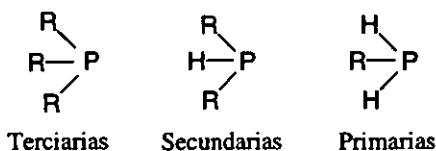


**Reacción 4.-** Adición nucleofílica del ión enolato de una cetona  $\alpha, \beta$  no saturada, al grupo carbonilo de un aldehído aromático

## 3.2. Fosfinas

### 3.2.1. Propiedades

Las fosfinas son compuestos cuya fórmula general es  $R_3P$ , donde R pueden ser átomos de hidrógeno, grupos alquilo y/o arilo; estas se clasifican en primarias, secundarias, y terciarias, dependiendo del número de sustituyentes que presentan tal y como se indica a continuación.



Las organofosfinas son sustancias muy reactivas y fuertemente nucleófilas, poseen olor desagradable y son tóxicas (particularmente las de bajo peso molecular).<sup>13</sup> En general las fosfinas son nucleófilos mucho más fuertes que las aminas. La proporción de ataque vía  $SN_2$  de una fosfina está determinada por los efectos inductivos de los sustituyentes en el átomo de fósforo.<sup>14</sup>

Todas las fosfinas son sustancias susceptibles de sufrir oxidación, así las mono y dialquilfosfinas tienen gran afinidad por el oxígeno atmosférico, de la misma forma que las trialquilfosfinas, por ejemplo, la trimetilfosfina es inflamable espontáneamente al aire. Las arilfosfinas, especialmente las de tipo terciario, son generalmente estables, sin embargo también pueden reaccionar con una gran variedad de agentes oxidantes.<sup>13</sup>



### 3.2.2. Estructura electrónica

El par de electrones, no compartidos que soporta el átomo de fósforo, es característico de los compuestos de fósforo trivalente y les confiere un alto grado de reactividad química. La configuración electrónica del átomo de fósforo es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ , con electrones no apareados en los orbitales 3p, los cuales están disponibles para un enlace químico (figura 1).

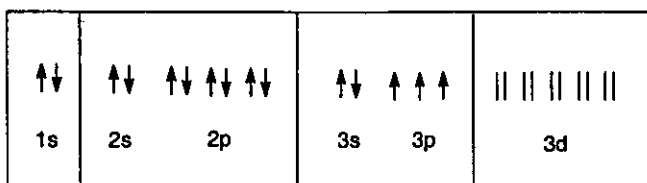


Figura 1.- Representación esquemática de la estructura electrónica del átomo de fósforo.

Así, en los correspondientes compuestos de fósforo trivalente cada uno de estos electrones junto con los correspondientes del átomo unido al fósforo forman un enlace tipo covalente, la geometría básica de los orbitales atómicos se muestra en la figura 2.

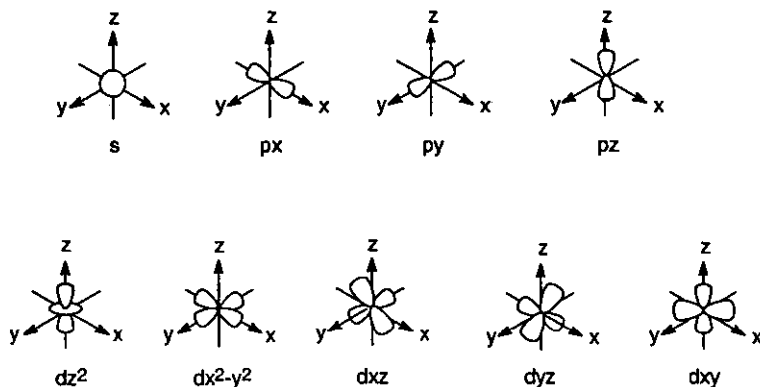
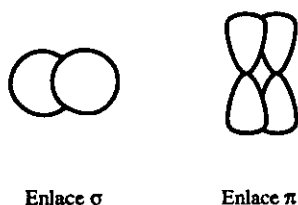


Figura 2.- Geometría básica de los orbitales atómicos.

Como se puede observar, además del orbital s simétricamente esférico y los 3 orbitales p ortogonales, hay 5 orbitales d con las orientaciones previamente mostradas. Cuando estos orbitales se traslapan con los orbitales de otros átomos y hay suficientes electrones disponibles para llenarlos, se da la formación de enlaces covalentes. En general, este traslape puede ser de tipo  $\sigma$  o  $\pi$ <sup>13</sup> como se muestra en la **figura 3**.



**Figura 3**

Existen numerosos compuestos trivalentes de fósforo como las fosfinas que forman complejos con metales de transición. Estas moléculas son bases de Lewis bastante fuertes, los átomos dadores de electrones en estos ligantes poseen orbitales  $d\pi$  vacantes los cuales pueden ser empleados en la formación de enlaces  $\pi$  por retrocoordinación. La magnitud de está depende en cada caso de la identidad del átomo dador y de la electronegatividad de los grupos unidos a él.<sup>14</sup>

El enlace  $\pi$  de los compuestos de fósforo trivalente con metales de transición se muestra en la **figura 4**, y difiere de la del CO en que los orbitales aceptores  $\pi$  son los orbitales 3d del fósforo. Por lo tanto el enlace entre el fósforo y el metal se puede designar  $d\pi-d\pi$ , mientras que el enlace metal-CO es  $d\pi-p\pi$  ya que los orbitales aceptores son los de tipo p presentes en el átomo de carbono.



Figura 4.- Enlace a) metal-fósforo, b) metal-monóxido de carbono.

En consecuencia las fosfinas actúan como donadores  $\sigma$  y aceptores  $\pi$ , los orbitales 3d vacíos del fósforo son capaces de interaccionar con los orbitales d de un metal de transición. En muchos casos el carácter aceptor puede ser tan importante como el carácter donador. Un sustituyente electronegativo, reducirá bastante el carácter donador  $\sigma$ , de manera que habrá menor transferencia de electrones fósforo-metal y ayudará a la transferencia metal  $\rightarrow$  fósforo. La variación cualitativa de los distintos ligantes en función de la capacidad de los mismos para actuar como aceptores  $\pi$ , puede representarse mediante la siguiente secuencia:  
 $\text{NO} > \text{CO}, \text{RNC}, \text{PF}_3 > \text{PCl}_3, \text{AsCl}_3, \text{SbCl}_3 > \text{PCl}_2(\text{OR}), \text{PCl}_2\text{R} > \text{PCl}(\text{OR})_2 > \text{PClR}_2, \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{SbR}_3 > \text{RCN}, \text{NR}_3.$

Generalmente los complejos más estables, son aquellos en los que el metal tiene sus orbitales de energía baja completamente ocupados por electrones y sus orbitales de energía alta vacantes. La diferencia de energía debe ser suficiente para prohibir la promoción de electrones de orbitales de energía baja a aquellos de energía alta.<sup>15</sup>

### 3.2.3. Factores estéricos

Los factores estéricos tienen cuando menos tanta importancia para la química de los compuestos  $\text{PR}_3$  como los factores electrónicos. En realidad pueden ser más importantes en la determinación de la estereoquímica y estructura de los compuestos. Los factores estéricos afectan también la rapidez y el equilibrio de las reacciones de disociación así como la capacidad de los complejos con fosfinas para experimentar reacciones de adición oxidativa.<sup>15</sup>

Los efectos estéricos,<sup>16</sup> se pueden correlacionar con un parámetro fácil de medir, el llamado ángulo de cono  $\theta$  definido por una superficie cónica como la presentada en la

figura 5, la longitud aproximada del enlace fósforo metal es de 2.28 Å que involucra el radio y la superficie de Van der Waals de todos los átomos del ligante en cada una de las orientaciones de rotación con respecto al enlace metal-fósforo. Se podría esperar que aquellos compuestos con ángulos menores de cono fueran mejores ligantes, pero como dichos compuestos son bases más fuertes no es siempre fácil separar los factores estéricos de los electrónicos. Sin embargo, de manera general, el aumento del ángulo de cono por medio de grupos voluminosos tiende a dar: números de coordinación bajos, formación de isómeros estéricamente menos impedidos y aumento en la rapidez y en el equilibrio de las reacciones.

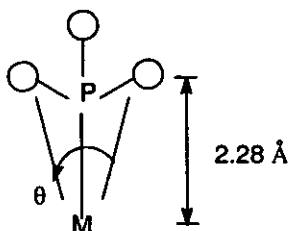


Figura 5.- Esquema de ángulo de cono ( $\theta$ ) y longitud del enlace metal-fósforo.

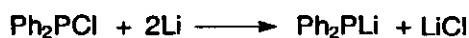
La disociación de ligantes voluminosos como las fosfinas, tiene profundas consecuencias en las reacciones catalíticas, ya que proveen sitios de coordinación vacantes en los átomos metálicos, en los cuales las sustancias se pueden unir y reaccionar. Las fosfinas muy voluminosas pueden inducir también otros efectos como: disminución en la rotación alrededor de los enlaces metal-fósforo, estabilización de los números de coordinación valencias inusualmente bajas, y la susceptibilidad para experimentar reacciones de ciclometalación.

### 3.2.4. Fosfinas funcionalizadas

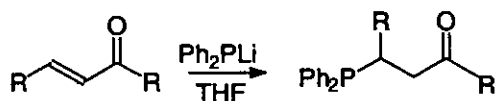
Las fosfinas funcionalizadas comprenden la clase de ligantes hemilábiles mejor estudiados, en algunos casos ciertos compuestos orgánicos que contienen oxígeno (como aldehídos y cetonas) son considerados reactivos valiosos para la síntesis de tales fosfinas.<sup>17</sup> Los compuestos resultantes que contienen fósforo y oxígeno como átomos electrodonadores son excelentes heteroligantes, debido a su capacidad de coordinación al centro metálico. Tanto

el átomo de fósforo como el de oxígeno presentes en estos compuestos son los responsables de generar un enlace con el átomo del metal, el oxígeno puede provenir de compuestos carbonílicos, alcoholes, ácidos carboxílicos o de óxidos, así como de átomos de oxígeno incorporados en cadena abierta o cíclica de éteres. En éstos, los átomos de oxígeno pueden ser considerados como moléculas de disolvente intramolecular los cuales forman enlaces metal-oxígeno de manera reversible.<sup>18</sup> Como resultado de este mecanismo de coordinación-descoordinación se generan los sitios de coordinación vacantes necesarios e importantes en el curso de los procesos catalíticos.

En 1941 los compuestos organometálicos de litio fueron usados por primera vez en lugar de un reactivo de Grignard para la obtención de fosfinas terciarias.<sup>14</sup> El compuesto  $\text{Ph}_2\text{PCLi}$  es comercialmente disponible y sirve como producto de partida para la obtención de  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  como se muestra en la **reacción 5**. El  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  es un reactivo útil para la obtención de fosfinas funcionalizadas, como se indica en la **reacción 6**.<sup>17</sup>



Reacción 5



Reacción 6

### 3.2.5. Fosfinas quirales

Se puede representar arbitrariamente un catalizador quiral por la fórmula  $\text{L}_n(\text{M})$  donde L es un ligante quiral (fosfina, amina etc.) y M representa el centro del metal eventualmente rodeado por otros ligantes. L puede ser mono o polidentado, está demostrado que los ligantes quirales polidentados son eficientes en términos de la actividad catalítica y estereoselectividad.<sup>19</sup>

Muchos complejos con metales de transición presentan propiedades catalíticas excelentes cuando se encuentran coordinados a algunas fosfinas quirales, estos compuestos se emplean como catalizadores ópticamente activos para convertir una materia prima ópticamente inactiva en un producto activo. Existen algunos métodos para obtener fosfinas del tipo mencionado, entre ellos la adición 1,2 de R(Ph)PLi a  $H_2C=CHPh_2$  catalizada en medio básico, generando 1,2 difosfinas con solo un átomo de fósforo como centro de asimetría.<sup>20</sup>

Las fosfinas terciarias ópticamente activas son los auxiliares quirales más accesibles en las reacciones de catálisis enantioselectiva.<sup>21</sup> Se han observado estereoselectividades completas, en reacciones de hidrogenación catalítica asimétrica de  $\alpha$ -acetamidoacrílicos, usando catalizadores ácidos de rodio (I) que contienen ligantes tales como Binap [2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1' binaftil]. Resultados similares han sido obtenidos en la hidrogenación catalítica asimétrica de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$  no saturados, alcoholes alílicos y cetonas funcionalizadas usando un catalizador de Ru (II).<sup>18, 22</sup> Además, las fosfinas ópticamente activas juegan un papel importante en un gran número de procesos industriales, por ejemplo: en el proceso Monsanto para la preparación de L-Dopa, [3-(3,4-dihidroxifenil)-L-alanina], en la producción de azúcares no nutritivos como el aspartame y en el proceso Takasago para la síntesis de (-) mentol.<sup>22, 23</sup> En la catálisis organometálica de tipo homogéneo se pueden utilizar además de las fosfinas otros ligantes como aminas, amidas, sulfóxidos y grupos ciclopentadienilos.

### 3.3. El rutenio como elemento de transición

Los elementos de transición se pueden definir estrictamente como aquellos elementos que tienen capas d o f parcialmente llenas. Los elementos de transición tienen en común ciertas propiedades generales:

a) son metales duros, fuertes, de puntos de fusión y de ebullición elevados, que conducen bien el calor y la electricidad, b) forman aleaciones entre si, y con otra clase de metales, c) la mayoría de ellos son lo suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales, aunque unos pocos son nobles (Rh, Ru, Ir, Os), esto es, tienen potenciales de electrodo tan positivos que no los afectan los ácidos simples, d) con pocas excepciones, presentan valencia

variable y sus iones complejos son coloridos, e) debido a sus capas parcialmente llenas, pueden formar compuestos paramagnéticos.

La primera serie de los elementos de transición la constituyen el Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, y Cu los cuales tienen capas 3d parcialmente llenas en el estado fundamental del átomo. Los siguientes 8 elementos Zr, Nb, Mo, Te, Rh, Ru, Pd y Ag tienen todas las capas 4d parcialmente llenas ya sea en el elemento libre o en uno o más de los iones químicamente importantes, este grupo de elementos constituye la segunda serie de transición. Y por último la tercera serie de transición incluye al Ta, W, Re, Os, Ir, Pt y Au todos los cuales tienen capas 5d parcialmente llenas en uno o más de los estados de oxidación químicamente importantes, así como en el átomo neutro (excepto el Au).<sup>15</sup>

El rutenio pertenece a la segunda serie de transición, se encuentra en el grupo VIIIA de la tabla periódica y tiene una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . La historia del rutenio empieza en 1804 cuando Fourcroy y Vauquelin observaron la formación de disoluciones color azul claro, cuando algunas disoluciones de metales como el platino fueron tratadas con zinc. En la etapa temprana de la década de 1840 Carl Erns Claus examinó residuos producidos por la refinería de platino de San Petesburgo, descubriendo que después de tratar estos residuos con agua regia, había una parte de mineral insoluble. A partir de estos residuos Claus aisló un nuevo metal al que nombró, al igual que lo hizo Ossann's, en 1827 "Ruthenium"<sup>25</sup> de aquí en adelante se escribió una serie de publicaciones y se siguió investigando sobre el metal nuevo, sin embargo fué hasta inicios del siglo XX cuando Gmelin describió un reporte más completo acerca del rutenio.<sup>24</sup> Este es un metal raro, las principales fuentes de este elemento son las mezclas nativas osmio-iridio y metales concentrados de platino. En la figura 6 se muestra de manera esquemática como se lleva a cabo la extracción del rutenio.

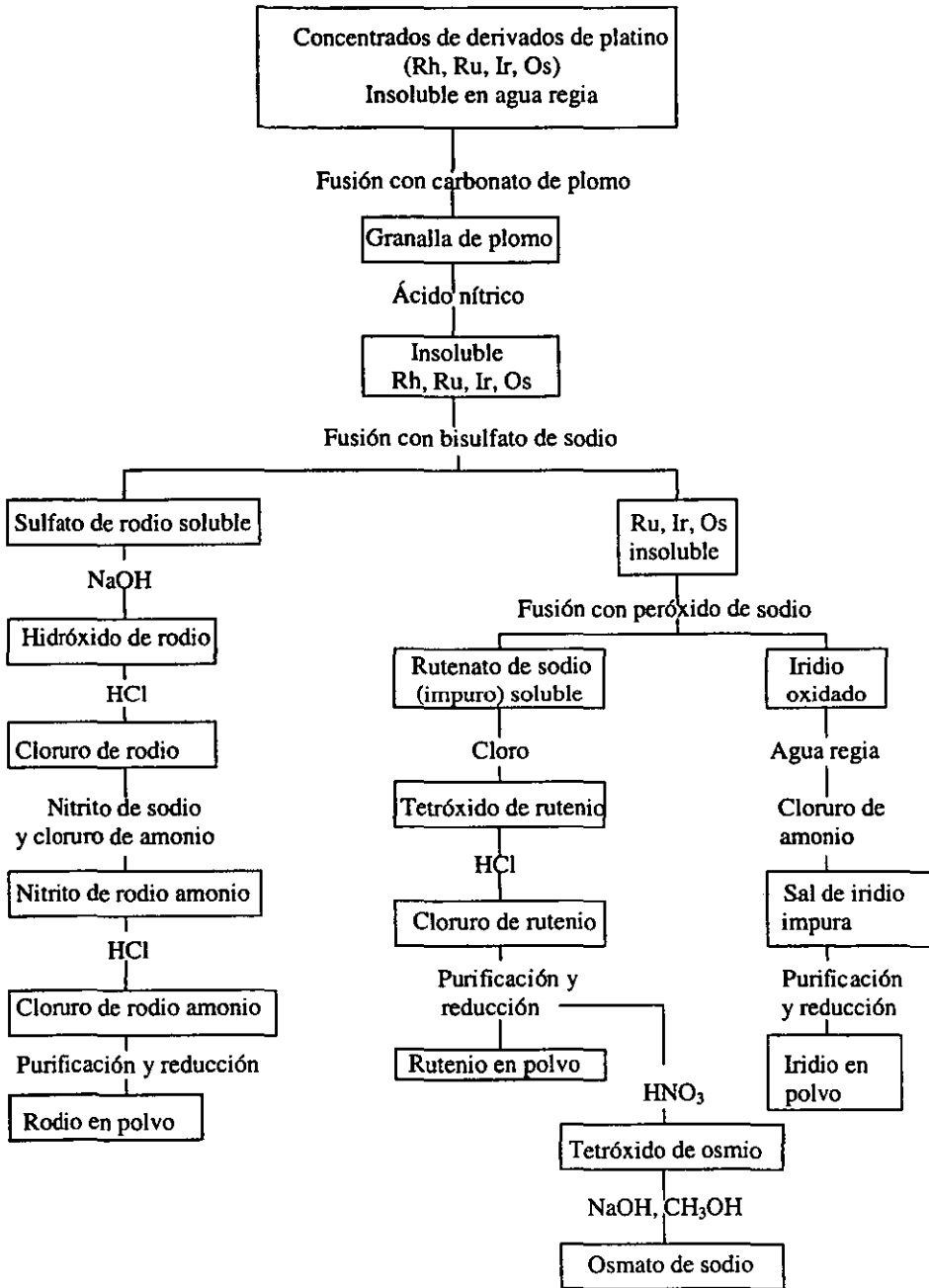


Figura 6.- Proceso de extracción de rutenio



La aplicación principal del rutenio radica en endurecer las aleaciones con Pd, Pt y Os. También es de gran interés el empleo de complejos organometálicos de rutenio en catálisis, en donde funciona por ejemplo como sistema activo en la hidrogenación de alquenos.<sup>24</sup> El rutenio no se oxida al aire a temperaturas bajas pero reacciona fácilmente calentándolo para dar RuO<sub>2</sub>. Este compuesto es insoluble en ácidos minerales fríos y agua regia. Cuando se tratan disoluciones ácidas de rutenio con agentes oxidantes tales como MnO<sub>4</sub>, AuCl<sub>4</sub>, y BrO<sub>3</sub><sup>15</sup> se obtiene tetróxido de rutenio.

Los halogenuros de rutenio(III)<sup>24</sup> se encuentran entre los mejor caracterizados. Uno de los productos comercialmente disponible es RuCl<sub>3</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, el cual es el material de partida para la obtención de muchos de los compuestos de rutenio.

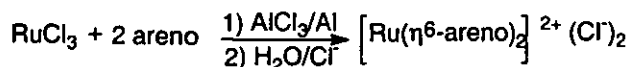
### 3.3.1. Complejos de rutenio con fosfinas y otros ligantes afines

Para el rutenio, los estados de oxidación más importantes son 0, II, y III. Se conoce un número muy importante de complejos de Ru(II) los cuales son octaédricos y diamagnéticos.

Los ligantes más utilizados para formar complejos con rutenio son las triaril y triarilfosfinas, los fosfitos correspondientes y en un grado menor las arsinas. El campo conocido de los complejos es extremadamente amplio, principalmente el estado de oxidación II, aunque como ya se mencionó se conocen compuestos de los estados 0, III, y menos frecuentemente del estado IV. Además, existen otros ligantes normalmente asociados con el grupo PR<sub>3</sub>, entre ellos los halógenos, grupos alquilo, arilo, CO, NO y alquenos.<sup>15</sup>

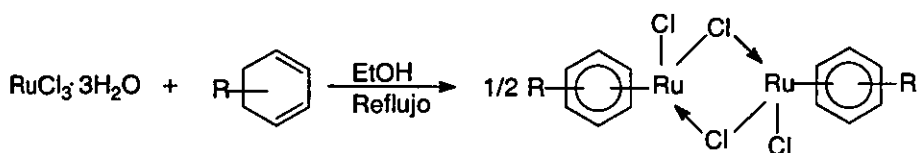
### 3.3.2. Complejos (areno)Rutenio(II)

Los derivados ( $\eta^6$ -areno)rutenio(II) juegan un papel importante en la química organometálica. La ruta general para obtener complejos ( $\eta^6$ -areno)Ru(II) empleando cationes [Ru(areno)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ha sido desarrollada por E. O. Fisher y colaboradores.<sup>25</sup> Los cationes han sido preparados por desplazamiento de Cl<sup>-</sup> a partir de RuCl<sub>3</sub> con ácidos de Lewis bajo condiciones reductoras en presencia de arenos (**reacción 7**).



**Reacción 7**

Uno de los métodos generales de acceso a complejos  $(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{II})$  es el publicado por Bennett y colaboradores,<sup>26</sup> el cual se basa en la deshidrogenación de derivados de ciclohexadieno en disoluciones etanólicas de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  (reacción 8).



**Reacción 8**

La adición a  $[\text{RuCl}_2(\text{areno})]_2$  de una gran variedad de ligantes  $\sigma$  donadores como fosfinas, fosfitos, arsinas, piridina, isonitrilo, monóxido de carbono, dimetil sulfóxido, conducen a la ruptura de los puentes que forman los átomos de cloro dando origen a complejos mononucleares de tipo B, como se observa en la figura 7. Las fosfinas bidentadas o arsinas (L-L), también desdoblan los puentes producidos por los halógenos y conducen a la formación de complejos binucleares del tipo C; así a complejos del tipo A en disolventes polares se les adiciona dos ligantes básicos por cada átomo de rutenio, formándose derivados catiónicos de estructura general del tipo D<sup>26</sup> (figura 7).

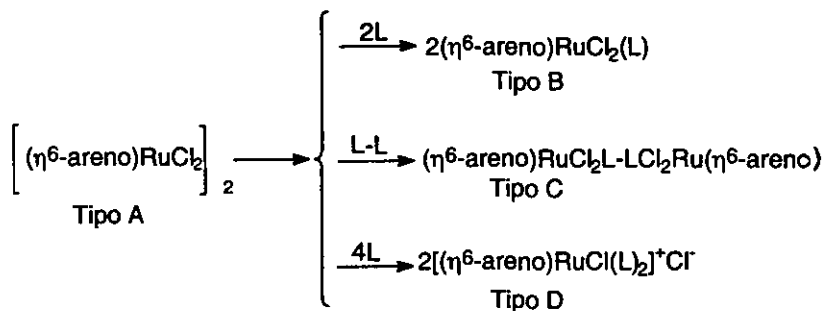


Figura 7.- Adición de ligantes a complejos  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$

En las páginas anteriores se dió un panorama general de la química de ciertos ligantes fosforados con algunos elementos de transición como el rutenio, haciéndose resaltar la importancia de las fosfinas "funcionalizadas" ésto como preámbulo a la posibilidad (expresada en los objetivos de la tesis) de síntesis de algunos de estos ligantes, y de sus compuestos de coordinación de rutenio, los cuales, poseen en su estructura sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$  no saturados con posibilidad de efectuar con ellos una serie transformaciones posteriores.

En la parte siguiente se muestra el diseño experimental, las estrategias de síntesis así como la caracterización de los productos de interés en está investigación.

## PARTE EXPERIMENTAL

## 4.-PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Secado de disolventes

Las trazas de agua presentes en disolventes como el THF, éter, tolueno y n-hexano se remueven utilizando sodio, con benzofenona como indicador. La técnica consiste en prensar el sodio en forma de hilo, y colocarlo a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno junto con el disolvente que se desea secar, agregando un poco de benzofenona, hasta que aparezca la coloración azul característica del anión radical  $(Ar_2C-O)^{\cdot -}$ .

En esta técnica, la primera reacción ocurre entre el sodio y el agua contenida en el disolvente debido a sus potenciales de oxidación-reducción dando como producto hidróxido de sodio. Una vez que el agua se consume, inicia la reacción entre el sodio y la benzofenona. Las cetonas aromáticas, particularmente las diarilcetonas como la benzofenona son rápidamente reducidas a un anión radical,  $^{27} (Ar_2C-O)^{\cdot -}$  como se muestra en la **figura 8**, siendo esta especie la que proporciona una coloración azul característica en el disolvente libre de agua.

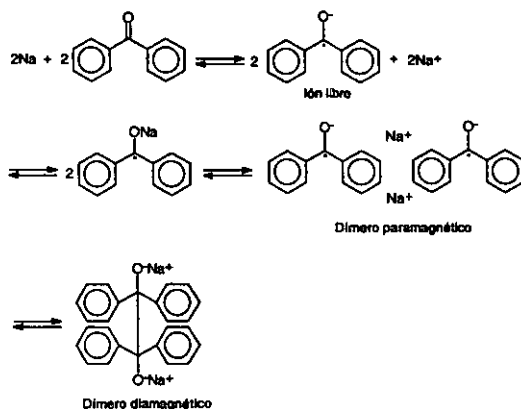
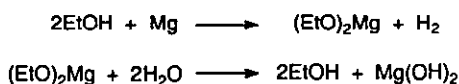


Figura 8.- Reacción que ocurre entre el sodio y la benzofenona.

El diclorometano es un disolvente halogenado y no se seca con sodio metálico, debido a que las reacciones entre halógenos y metales alcalinos se llevan a cabo muy fácilmente, así que este tipo de disolventes se secó con pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), colocando ambos a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. El mecanismo de reacción que ocurre todavía no se ha establecido perfectamente, pero se sabe que la reacción entre el agua y el pentóxido de fósforo da por resultado la formación de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).

El etanol, es secado usando la técnica descrita por Lund y Bjerrum <sup>28</sup> representada en la **reacción 9**, y descrita a continuación:

Se colocan 5g de magnesio anhidro y 0.5 g de iodo ó algunas gotas de  $CCl_4$  en un matraz de bola de 2l (el iodo o  $CCl_4$  se adicionan para activar al magnesio), después se adicionan 50-75 ml de etanol absoluto, la reacción se calienta y el magnesio es convertido en etóxido de magnesio. Posteriormente 1 l de etanol (el cual se desea secar) es adicionado, después de 4 horas de reflujo con atmósfera inerte, el etanol está seco.



**Reacción 9**

## 4.2. Reactivos

Etilbutiraldehído, metilvaleraldehído, benzaldehído, N,N-dimetil-4-dimetilamino benzaldehído, 2-tiofencarboxaldehído, ferrocencarboxaldehído, trans-cinamaldehído, clorodifenilfosfina, tricloruro de rutenio-trihidratado y  $\alpha$ -terpineno, fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co. Estos reactivos fueron usados sin previa purificación, con excepción de la clorodifenilfosfina que se destila a presión reducida antes, de su empleo.

### 4.3. Equipo

Todas las reacciones que involucraron fosfinas, se realizaron en atmósfera inerte empleando una línea mixta vacío-nitrógeno (argón), y usando técnicas tipo Schlenk para el desarrollo de la técnica experimental.

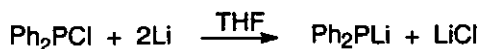
Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de Fischer-Jones y no están corregidos.

Los productos de reacción fueron caracterizados por métodos espectroscópicos. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet-FTIR-Magna 700 en dispersión de Nujol, y los de masas en un aparato JEOL JMS-AX505HA a 70 eV por el método de impacto electrónico (IE) y JEOL JMS-SX102A mediante el método de bombardeo rápido atómico (FAB<sup>+</sup>). Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P <sup>13</sup>C, HETCOR, APT y DEPT se registraron en un equipo JEOL ECLIPSE 300 (<sup>1</sup>H: 300.5311 MHz; <sup>31</sup>P: 121.6565 MHz; <sup>13</sup>C: 75.5757 MHz),

### 4.4. Metodología

#### 4.4.1. Obtención de una disolución 1.0 M de Ph<sub>2</sub>PLi

Una disolución de Ph<sub>2</sub>PLi en THF de concentración 1.0 M puede obtenerse a partir de litio y Ph<sub>2</sub>PCl como lo describe Demerseman *et al.*<sup>17</sup> Tal y como se muestra en la **reacción 10**.



Reacción 10

Debido a que el Ph<sub>2</sub>PLi es un producto sensible al aire, el proceso para su obtención debe realizarse bajo atmósfera inerte, utilizando como gas el argón, ya que si se utiliza nitrógeno, el litio puede reaccionar con él.

El primer paso en este proceso consiste en colocar en un tubo tipo Schlenk 70 ml de THF, el cual fué previamente secado como se describe en la sección correspondiente, enseguida se agregaron aproximadamente 2 g (0.29 mol) de litio precediendo a una agitación. Por otra parte, se colocaron 22 ml (0.122 mol) de  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  en un embudo de adición y este reactivo se agrega gota a gota a la mezcla de  $\text{Li}/\text{THF}$ . Una vez que empieza la reacción la temperatura aumenta, por lo que es necesario enfriar con un baño de hielo para mantener la temperatura alrededor de 20 °C. Conforme avanza la reacción la disolución adquiere un color rojizo. Se deja agitar por aproximadamente 20 horas y se afora a 100 ml con THF seco, esto con la finalidad de que la disolución de  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  se encuentre a una concentración conocida (~1.0 M), la reacción se deja reposar por un día para que el  $\text{LiCl}$  formado sedimente.

#### 4.4.2. Obtención de $\text{di}\mu\text{-cloro-bis}[\text{cloro}(\eta^6\text{-isopropil-4-metil-benceno})]\text{rutenio(II)}$

La síntesis de  $\{(\text{areno})\text{RuCl}_2\}_2$  a partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fue adaptada del procedimiento publicado por Bennett, Huang, *et al.*<sup>26</sup> representado en la reacción 8.

La técnica consiste en colocar en un matraz de bola con capacidad para 250 ml, 2 g (7.6 mmol) de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de etanol, enseguida agregar 10 ml de  $\alpha$ -terpineno y colocar la reacción bajo reflujo durante 4 horas, puede o no utilizarse atmósfera inerte. La solución se deja enfriar a temperatura ambiente y el producto microcristalino se filtra a vacío, se lava 3 veces con 10 ml de éter y es secado a vacío obteniéndose 5.8 g (72 %) de un sólido de color rojo.

#### 4.4.3. Síntesis de cetonas $\alpha$ , $\beta$ - $\alpha'$ , $\beta'$ no saturadas

##### Método general

El método utilizado para la síntesis de estos compuestos corresponde al reportado por Whitmore y Hathaway.<sup>29, 30</sup> El procedimiento es el siguiente: en un matraz Erlenmeyer de 2 l se prepara una disolución de 100 g (2.5 mol) de  $\text{NaOH}$  en 1 l de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y 800 ml de



de etanol, manteniéndose en agitación, (la temperatura de esta disolución se debe mantener entre 20-25 °C). A esta disolución se le agrega la mitad de una mezcla de 1 mol de aldehído y 37 ml (0.5 mol) de acetona, después de 15 minutos se adiciona el resto y se lava el contenedor con un poco de etanol, el cual también se agrega a la reacción, y se continúa agitando por un lapso de 1 hora. Después de este tiempo, aparece un precipitado, el cual es filtrado a vacío, lavado con agua destilada y secado.

Utilizando el método general se obtuvieron las siguientes cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\alpha'$ ,  $\beta'$  no saturadas:

**I) 1,5-Difenil-1,4-pentadien-3-ona (Dibenzalacetona)**



Utilizando el método general a partir de 20 ml (0.196 mol) de benzaldehído se obtuvieron 44.82 g (97.7 %) de **1a**. Este producto es un sólido de color amarillo claro.

p.f 102-106°C

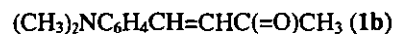
IR  $\nu_{(\text{C}=\text{O}), (\text{C}=\text{C})}$ : 1652, 1621  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70 eV)  $m/z$  (%ar): 234 (100)  $\text{M}^+$

RMN  $^1\text{H}$  (300.5411 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ ppm: 7.79 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz, HC=), 7.25 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.05 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.91 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz, HC=)

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.57557 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ ppm: 187.46 (C=O), 142.52, 135.16, 130.05, 128.78, 125.92

**II) 1-(N,N-dimetil-4-aminofenil)-1,4-hexadien-3-ona**



Utilizando el método general a partir de 10 g (0.067 mol) de N,N-dimetil-4-amino benzaldehído se obtienen 9.6 g (75.8 %) de un sólido de color amarillo.

p.f 131.3-133.7 °C

IR  $\nu$  (C=O), (C=C): 1661, 1597.6  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70 eV) m/z (%ar): 189 (97)  $\text{M}^+$

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.70-6.65 (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.45 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=16$  Hz, HC=CH), 6.53 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.96$  Hz, HC=CH), 3.02 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

### III) 1,5-Bis-(N,N-dimetil-4-aminofenil)-1,4-pentadien-3-ona

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**1c**)

Utilizando el método general a partir de 10 g (0.067 mol) de N,N-dimetil-4-amino benzaldehído se obtuvieron 9.6 g (75.8 %) del compuesto (**1b**) por lo que se tomaron 3.65 g (0.019 mol) de este compuesto y se disolvieron en 300 ml de etanol, esta disolución se adiciona a otra que contiene 2 g (0.05 mol) de NaOH en disolución con, 15 ml de etanol y 20 ml de agua destilada. La reacción se mantiene en agitación 30 minutos a 20-25 °C, posteriormente se agregaron 3 g (0.02 mol) de N,N-dimetil-4-aminobenzaldehído disuelto en 30 ml de etanol. Se agitó la mezcla a 60-70 °C durante dos horas, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y el precipitado obtenido se filtró a vacío, se lavó con agua destilada y se secó al vacío. De esta forma se obtuvieron 3.03 g (48 %) de **1c**, el cual es un sólido de color amarillo-naranja.

p.f 163-167 °C

IR  $\nu$  (C=O), (C=C): 1661, 1598  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70 eV) m/z (%ar): 320 (100)  $\text{M}^+$

RMN  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.68 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz, HC=), 7.51 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}}=9.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.88 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz, HC=), 6.68 (d, 4H,  $^3J_{\text{HH}}=8.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.03 (s, 12H,  $(\text{CH}_3)_2$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.575 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 189.16 (C=O), 151.9, 143.3, 130.35, 123.36, 121.7, 112.06, 40.29 ( $(\text{CH}_3)_2$ )

#### IV) 1,5-Di-tiofen-2'-il-1,4-pentadien-3-ona



Utilizando el método general a partir de 10 ml (0.106 mol) de 2-tiofencarboxaldehído se obtuvieron 13.55 g (52 %) de **1d**. Este producto es un sólido de color amarillo.

p.f 111.6-113.6 °C

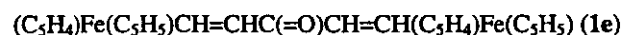
IR  $\nu_{(C=O), (C=C)}$ : 1645, 1606  $cm^{-1}$

EMIE (70 eV) m/z (% ar): 246 (100)  $M^+$

RMN  $^1H$  (300.531 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_{ppm}$ : 7.84 (d, 2H,  $^3J_{HH}=15.3$  Hz, HC=), 7.40 (d, 2H,  $^3J_{HH}=4.9$  Hz,  $C_4H_3S$ ), 7.33 (d, 2H,  $^3J_{HH}=3.5$  Hz,  $C_4H_3S$ ), 7.7(dd, 2H,  $^3J_{HH}=3.5$ ,  $^3J_{HH}=4.9$  Hz,  $C_4H_3S$ ), 6.81 (d, 2H,  $^3J_{HH}=15.38$  Hz, HC=)

RMN  $^{13}C$  (75.575 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_{ppm}$ : 187.82 (C=O), 140.39, 135.7, 131.92, 128.89, 128.42, 124.51

#### V) 1,5-Diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona



El método general se modificó cambiando el tiempo de reacción por 24 horas. A partir de 3.3 g (0.015 mol) de ferrocencarboxaldehído se obtienen 3.16 g (46.4 %) de **1e**, el cual es un sólido de color rojo oscuro que posteriormente se recristalizó en tolueno caliente, para dar cristales de color rojo oscuro.

p.f 196.7-201.1 °C

IR  $\nu_{(C=O), (C=C)}$ : 1656, 1608  $cm^{-1}$

EMIE (70eV) m/z (%ar): 450 (100)  $M^+$

RMN  $^1\text{H}$  (300.531 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.62 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=15.7$  Hz, HC=), 6.60 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=15.7$  Hz, HC=), 4.56 (m, 4H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )), 4.45 (m, 4H, ( $\text{C}_5\text{H}_4$ )), 4.17 (s, 10H, ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ))

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.575,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 187.69 (C=O), 144.2, 123.3, 79.50, 71.22, 69.8, 68.91

#### VI) 1,9-Difenil-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona. (Cinamalacetona)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  (**1f**)

Utilizando el método general a partir de 10 ml (0.08 mol) de trans-cinamaldehído se obtienen 5.28 g (30.5 %) de un sólido el cual se recristaliza en 50 ml de tolueno caliente y los cristales se lavan 3 veces con 15 ml de hexano cada vez, obteniendo 4.93 g (21.5 %) de **1f** el cual es un producto sólido de color amarillo.

p.f 107-112 °C

IR  $\nu_{(\text{C}=\text{O}),(\text{C}=\text{C})}$ : 1645, 1616.8, 1600.42  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70 eV)  $m/z$  (%ar): 286 (100)  $\text{M}^+$

RMN  $^1\text{H}$  (300.531 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.52-6.9 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , + HC=), 6.57 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=15.1$  Hz, HC=)

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.575 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 189.04 (C=O), 143.1, 141.5, 130.23, 129.24, 129.1, 128.9, 127.3, 127.08

#### VII) 1-(N,N-dimetil-4-aminofenil)-5-(tiofen-2-il)-1,4-pentadien-3-ona

$(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})\text{CH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**1g**)

Para la obtención de este producto se modificó el método general. La técnica es la siguiente: se prepara una disolución con 1.6 g (0.04 mol) de NaOH en 15 ml de etanol y 20 ml de agua destilada, esta solución se agrega a otra que contiene 3 g (0.016 mol) del compuesto (**1b**) disuelto en 350 ml de etanol, y se mantiene en agitación, enseguida se agregan 1.5 ml (0.016 mol) de 2-tiofencarboxaldehído en disolución con 20 ml de etanol. Se deja agitar la reacción por una hora, el precipitado rojo se filtra a vacío, se lava con agua destilada y se seca

de agua destilada, esta solución se agrega a otra que contiene 3 g (0.016 mol) del compuesto (1b) disuelto en 350 ml de etanol, y se mantiene en agitación, enseguida se agregan 1.5 ml (0.016 mol) de 2 -tiofenocarboxaldehído en disolución con 20 ml de etanol. Se deja agitar la reacción por una hora, el precipitado rojo se filtra a vacío, se lava con agua destilada y se seca al vacío, posteriormente se recrystaliza en 50 ml de etanol y se obtienen 3.04g (67.1%) de producto.

p.f 171-175 °C

IR  $\nu$  (C=O), (C=C): 1597.0, 1656.8  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70eV) m/z (%ar): 283 (100)  $\text{M}^+$

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.82 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.4$  Hz, HC=), 7.69 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.6$  Hz, HC=), 7.50 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=8.80$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.35 (d, 1H,  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_2}=4.95$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 7.30 (d, 1H,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}=3.57$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 7.06 (dd, 1H  $^3J_{\text{H}_3\text{H}_2}=4.95$  Hz,  $^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}=3.57$   $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 6.89 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.4$  Hz, HC=), 6.80 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.6$  Hz, HC=), 6.6 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=9.07$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.03 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5757 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 188.3 (C=O), 152.0, 144.2, 140.7, 134.5, 131.3, 130.4, 128.3, 124.8, 122.5, 121.0, 111.7, 111.9, 40.2( $\text{CH}_3$ )

#### 4.4.4. Síntesis de fosfinas $\gamma$ -cetónicas

##### Método general

Todo el procedimiento para la obtención de estos compuestos se realizó bajo atmósfera de argón. Se colocaron 20 mmol de la cetona correspondiente en un tubo tipo Schlenk y dejó agitar por 15 minutos, haciendo vacío para eliminar posibles restos de disolvente, posteriormente se agregaron 50 ml de THF y dejaron agitar hasta que se disolvió la cetona. Acto seguido se enfrió la disolución con una mezcla hielo seco/etanol y se adicionaron 20 ml (20 mmol) de la disolución 1M de  $\text{Ph}_2\text{PLi}$ , gota a gota. Una vez que se terminó de adicionar la disolución de  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  se continuó agitando la reacción por una hora más a temperatura ambiente, después se volvió a enfriar la reacción con una mezcla hielo seco/etanol y se agregó

presente reaccionará con el  $\text{CO}_2$  y se formará  $\text{LiCO}_3$  el cual es fácil de eliminar. La solución se evaporó a sequedad haciendo vacío y se agregan 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , después se hace pasar por una columna de alúmina para eliminar el  $\text{LiCO}_3$  formado (esta columna debe estar bajo atmósfera de argón). La columna se lava 3 veces con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y finalmente se evaporó el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (a vacío), de esta forma se obtuvo la fosfina correspondiente, la cual se recristalizó en etanol o tolueno caliente.

Para las fosfinas y compuestos con rutenio, en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  solo se indica el desplazamiento químico del grupo carbonilo (con excepción del compuesto 3c), ya que los demás carbonos son difíciles de asignar debido a que las señales se sobreponen por la complejidad de las moléculas y los acoplamientos de los átomos de carbono con el átomo fósforo.

Utilizando el método general se obtuvieron las siguientes fosfinas:

#### **I) Difenil-(3-oxo-1,5-difenil)-4-pentenil fosfina**

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  (**2a**)

Utilizando el método general se obtuvieron 7.01g de un sólido de color blanco con un rendimiento de 83.5 %.

p.f 136.8-141.5 °C

IR  $\nu_{(\text{C}=\text{O}), (\text{C}=\text{C})}$ : 1652.89, 1626.0  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70eV) m/z (%ar): 420 (93)  $\text{M}^+$

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.421 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 2.02

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.71-7.70 (m, 21H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , + HC=), 6.42 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=16$  Hz, HC=), 4.13 (ddd, 1H,  $^2J_{\text{HP}}=5.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=11$ Hz,  $^3J_{\text{HH}}=2.9$  Hz, PCH), 3.23 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=4.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=11$ Hz,  $^2J_{\text{HH}}=16.5$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Ha})$ ), 2.77 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=7.8$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=16.5$ Hz,  $^3J_{\text{HH}}=2.9$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 189 (C=O)

$1\text{H}, {}^3\text{J}_{\text{HP}}=4.8\text{ Hz}, {}^3\text{J}_{\text{HH}}=11\text{Hz}, {}^2\text{J}_{\text{HH}}=16.5\text{ Hz}, \text{CH}_2(\text{Ha}), 2.77\text{ (ddd, } 1\text{H}, {}^3\text{J}_{\text{HP}}=7.8\text{ Hz}, {}^2\text{J}_{\text{HH}}=16.5\text{Hz}, }^3\text{J}_{\text{HH}}=2.9\text{ Hz}, \text{CH}_2(\text{Hb}))$

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 189 (C=O)

### II) Difetil-[3-oxo-Bis-1,5-(N,N-dimetil-4-aminofenil)]-4-pentenil fosfina

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  (2c)

Utilizando el método general se obtuvieron 8.6g de un sólido de color amarillo con un rendimiento de 85.10 %

p.f 120.5-124 °C

IR  $\nu_{(\text{C}=\text{O}), (\text{C}=\text{C})}$ : 1631.5, 1600.8  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70eV)  $m/z$  (%ar): 506 (16)  $\text{M}^+$

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : -0.88

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 7.7-7.1(m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , + HC=), 6.62(m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.34 (d, 1H,  ${}^3\text{J}_{\text{HH}} = 16\text{ Hz}$ , HC=), 4.17 (ddd, 1H, PCH), 3.24 (ddd, 1H,  ${}^3\text{J}_{\text{HP}}=4.6\text{ Hz}, {}^3\text{J}_{\text{HH}}=11\text{Hz}, {}^2\text{J}_{\text{HH}}=16.2\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2(\text{Ha})$ ), 2.99 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.84 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.8 (ddd, 1H,  ${}^3\text{J}_{\text{HP}}=7.9\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 198.26 (C=O)

### III) Difetil-(3-oxo-1,5-Di-tiofen-2'-il)-4-pentenil fosfina

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]$  (2d)

Utilizando el método general se obtuvieron 6.82 g de un sólido de color amarillo con un rendimiento de 81.3 %.

p.f 105.6-111.9 °C

IR  $\nu_{(\text{C}=\text{O}), (\text{C}=\text{C})}$ : 1683.2, 1648  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70eV)  $m/z$  (%ar): 432 (80)  $\text{M}^+$

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 0.82

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 7.68-7.12 (m, 17H, aromáticos + HC=), 6.37 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.7$  Hz, HC=), 4.72 (ddd, 1H,  $^2J_{\text{HP}}=7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=10.4\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=2.4$  Hz, PCH), 3.24 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=4.7\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=10.7\text{Hz}$ ,  $^2J_{\text{HH}}=16.5$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Ha})$ ), 2.82 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=7.4$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=16.5\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=3.0$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 197.08 (C=O)

#### IV) Difenil-(3-oxo-1,5-diferrocenil)-4-pentenil fosfina

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{FeC}_5\text{H}_4]\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{FeC}_5\text{H}_4]$  (2e)

Utilizando el método general se obtuvieron 9.7 g de un sólido de color rojo con un rendimiento de 76.4 %.

p.f 148-152.6 °C

IR  $\nu$  (C=O), (C=C): 1679.29, 1589.8  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70eV) m/z (%ar): 636 (41)  $\text{M}^+$

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 6.95

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 7.54-7.24 (m, 11H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , + HC=), 6.37 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.68$  Hz, HC=), 4.5 (m, 2H, H  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.45 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.15 (s, + m, 6H,  $\text{C}_5\text{H}_5$  + PCH), 4.06 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.02(m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.92(m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.84 (s, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.61(s, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.2 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=6.07$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=11.84$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=17.32$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Ha})$ ), 2.8 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=12.38$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=17.34\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=5.49$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 197.5 (C=O)

#### V) Difenil-[3-oxo-1(2'-fenil-etenil)-7-fenil]-4,6-heptadienil fosfina

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH})_2]\text{C}(=\text{O})(\text{CH})_4\text{C}_6\text{H}_5$  (2f)

Utilizando el método general se obtuvieron 7.9 g un sólido de color amarillo con un rendimiento de 83.7 %.



p.f 173.5-176.8 °C

IR  $\nu$  (C=O), (C=C): 1654.9, 1617.2, 1588.8  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70eV) m/z (%ar): 472 (88)  $\text{M}^+$

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: -1.23 ppm

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.64-7.15 (m, 22H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  + HC=), 6.92 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.41$  Hz, HC=), 6.84 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.48$  Hz, HC=), 6.23 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.0$  Hz, HC=), 6.05 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=4.95$  Hz HC=), 3.88 (m, 1H, PCH), 2.96 (ddd, 1H,  $^2J_{\text{HP}}=6.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=10.2$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=16.4$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Ha})$ ), 2.76 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=8.53$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=16.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=3.03$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 198.0 (C=O)

#### VI) Difenil-[3-oxo-(N,N-dimetil-4'-aminofenil)-5-(tiofen-2-il)]-4-pentenil fosfina

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}[\text{C}_4\text{H}_3\text{S}]\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  (2g)

Utilizando el método general se obtuvieron 6.5g de un sólido de color rojo con un rendimiento de 69.3 %

p.f 75.1-79.3 °C

IR  $\nu$  (C=O), (C=C): 1589.4, 1549.3  $\text{cm}^{-1}$

EMIE (70eV) m/z (%ar): 469 (27)  $\text{M}^+$

RMN  $^{31}\text{P}$   $\delta$ ppm: 1.03

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 7.82 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.69 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz, HC=), 7.51 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.80$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.37 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=4.9$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 7.29(d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 7.05(dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=4.95$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=3.84$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 6.88(d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz, HC=), 6.80(d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.68(d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.59(ddd, 1H,  $^2J_{\text{HP}}=5.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=10.86$ ,  $^3J_{\text{HH}}=3.3$  Hz, PCH)

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ppm: 198.6 (C=O)

#### 4.4.5. Síntesis de complejos ( $\eta^6$ -*p*-cimeno)( $\gamma$ -cetofosfina)RuCl<sub>2</sub>

Bajo atmósfera inerte se transfiere aproximadamente 1 g de fosfina a un tubo de Schlenk, se pesa la cantidad estequiométrica de  $[(\eta^6$ -*p*-cimeno)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> y se agrega al tubo, posteriormente se agregan 20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la reacción se deja agitar durante 24 horas. La cristalización del producto se lleva a cabo de la siguiente manera: se filtra la solución, y se evapora a la mitad a vacío, después se agrega poco a poco y por la pared del tubo 10 ml de una mezcla hexano/diclorometano 1:1 y por último se adicionan de la misma manera 50 ml de hexano para favorecer la formación de 2 fases, se deja cristalizar por difusión varios días, se decanta y los cristales obtenidos se lavan con hexano o éter y se secan a vacío.

Los complejos obtenidos son los siguientes:

#### I) Dicloro[ $\eta^6$ -isopropil-4-metilfenil][Difenil(3-oxo-1,5difenil)-4-pentenilfosfina] rutenio (II)



Utilizando el método general se obtuvieron 0.81g de un sólido de color rojo con un rendimiento de 81 %.

IR  $\nu$  (C=O), (C=C): 1657.4, 1592.7 cm<sup>-1</sup>

EMFAB (70eV) m/z (%ar): 722 (1) M<sup>+</sup>

RMN <sup>31</sup>P (121.241 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 24.54

RMN <sup>1</sup>H (299.949 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 7.89-7.25 (m, 15H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, + HC=), 6.98-6.84 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.68 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16.2 Hz, HC=), 6.56 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.35 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.1 (m, 1H, PCH), 4.88 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.42 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(Ha)), 2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(Hb), + CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (d, 3H, J = 6.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.99 (d, 6H, J = 6.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (75.429 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 198.3 (C=O)

**II)Dicloro[ $\eta^6$ -isopropil-4-metilfenil][Difenil[3-oxo-Bis-1,5-(N,N-dimetil-4'-aminofenil)]4-pentenil]-difenilfosfina]-rutenio (II)**

(*p*-cimeno)[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CH<sub>2</sub>C(=O)CH=CH[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]] RuCl<sub>2</sub> (3c)

Utilizando el método general se obtuvieron 0.83g de un sólido de color café oscuro con un rendimiento 83 %.

IR  $\nu_{(C=O), (C=C)}$ : 1637.3 cm<sup>-1</sup> 1595.3,

EMFAB (70eV) *m/z* (%ar): 814 (0.5) M<sup>+</sup>

RMN <sup>31</sup>P (121.6565 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 24.64

RMN <sup>1</sup>H (300.5311 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 7.91-7.25 (m, 13H, HC= + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.60 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.53 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=15.95 Hz, HC=), 6.41 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=8.8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.23 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.29 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.9 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> ,PCH), 4.45 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=5.49 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.28 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(Ha)), 2.96 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.74 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.61 (m, 1H CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.43 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(Hb)), 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, 3H, J= 6.6Hz CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.99 (d, 3H, J= 7.1 Hz CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (75.429 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 199 (C=O), 151.6-121 (18C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.4 (1C, HC=), 127.3 (1C, HC=), 121-85.1 (12C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 111.8 (1C, PCH), 43.3 (1C, CH<sub>2</sub>), 40.4 (2C, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 40.2 (2C, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.2 (1C, CH), 22.4 (1C, CH<sub>3</sub>), 21.7 (1C, CH<sub>3</sub>), 17.6 (1C, CH<sub>3</sub>)

**III)Dicloro[ $\eta^6$ -isopropil-4-metilfenil][Difenil(3-oxo-1,5-Di-tiofen-2'-il)-4-pentenilfosfina]rutenio (II)**

(*p*-cimeno)[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S]CH<sub>2</sub>C(=O)(CH)<sub>2</sub>[C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S]] RuCl<sub>2</sub> (3d)

Utilizando el método general se obtuvieron 0.62 g de un sólido de color café-rojizo con un rendimiento 62 %.

IR  $\nu_{(C=O), (C=C)}$ : 1681.8, 1648.8 cm<sup>-1</sup>

EMFAB (70eV) *m/z* (%ar): 738 (1) M<sup>+</sup>

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 26.38

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 7.9-7.25 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  +  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$  + HC=), 6.97 (dd, 1H,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 6.85 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=4.95$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 6.58 (dd, 1H,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 6.45 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.95$  Hz, HC=), 5.3 (m, 1H, PCH), 4.97 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=5.7$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.88 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=6.34$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.44 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=7.69$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=18.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=2.46$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Ha})$ ), 2.65 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.3 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=4.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=12.38$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=16.5$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ ), 1.81 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=6.88$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.0 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=6.88$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5757 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 197.3 (C=O)

#### IV) Dicloro[ $\eta^6$ -isopropil-4-metilfenil][Difenil(3-oxo-1,5-diferrocenil)-4-pentenilfosfina]-rutenio (II)

(p-cimeno)[( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) $_2$ PCH [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$ ] $\text{CH}_2\text{C}(\text{=O})\text{CH}=\text{CH}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)]$ ]  $\text{RuCl}_2$  (3e)

Utilizando el método general se obtuvieron 0.74g de un sólido de color café con un rendimiento de 74 %.

IR  $\nu_{(\text{C}=\text{O}), (\text{C}=\text{C})}$ : 1631.19, 1598  $\text{cm}^{-1}$

EMFAB (70eV) m/z (%ar): 942 (1)  $\text{M}^+$

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 30.30 ppm

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 7.96-7.89 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.71 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.95$  Hz, HC=), 7.5-7.1 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.70 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.95$  Hz, HC=), 5.21 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}=5.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.97 (m, 3H, PCH, +  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.59 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.40 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.20 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.95 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.84 (m, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.58 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3.36 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2.49 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , +  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ ), 1.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.04 (s, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5757 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 198.06 (C=O)

#### V) Dicloro[ $\eta^6$ -isopropil-4-metilfenil]-[Difenil-[3-oxo-1(2'-fenil-etienil)7-fenil]-4,6-heptadienil fosfina]rutenio (II)

(p-cimeno)[( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) $_2$ PCH [ $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH})_2$ ] $\text{C}(\text{=O})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ]  $\text{RuCl}_2$  (3f)

Utilizando el método general se obtuvieron 0.35g de un sólido de color rojo con un rendimiento de 35 %.

IR  $\nu_{(C=O), (C=C)}$ : 1663.8, 1647.6, 1617.4, 1591.6  $\text{cm}^{-1}$

EMFAB (70eV)  $m/z$  (%ar): 778 (0.5)  $M^+$

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 24.04

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 8.1-6.9 (m, 22H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , + HC=), 6.82 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=11$  Hz, HC=), 6.29 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=15.9$  Hz, HC=), 6.04 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=3.8$  Hz, HC=), 5.9 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=3.84$  Hz, HC=), 5.7 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=8.80$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=15.97$  Hz,  $^4J_{\text{HP}}=3.30$  Hz, PCH), 5.3 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=6.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.07 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=5.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.02 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=10.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.6(m, 1H, PCH), 4.4 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=5.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.2 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=2.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=8.8$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=14.8$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Ha})$ ), 2.6 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HP}}=13.76$  Hz,  $^2J_{\text{HH}}=20.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=6.6$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{Hb})$ ), 1.84 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.1 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.15$  Hz ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.0 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=7.20$  Hz ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>)

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.429 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 205.67 (C=O)

#### VI) Dicloro[ $\eta^6$ -isopropil-4-metilfenil][Difenil-[3-oxo-1(N,N-dimetil-4'-aminofenil)-5-(tiofen-2'-il)]-4-pentenil fosfina] rutenio (II)

(p-cimeno)[( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>PCH [ $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ]CH<sub>2</sub>C(=O)CH=CH[ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]] RuCl<sub>2</sub> (3g)

Utilizando el método general se obtuvieron 0.66g de un sólido de color café oscuro con un rendimiento de 66 %

IR  $\nu_{(C=O), (C=C)}$ : 1591.54, 1526.27  $\text{cm}^{-1}$

EMFAB (70eV)  $m/z$  (%ar): 776 (0.5)  $M^+$

RMN  $^{31}\text{P}$ (121.6565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 26.25

RMN  $^1\text{H}$  (300.5311 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{ppm}$ : 7.9-6.13 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , + HC=), 5.3 (m, 2H, PCH +  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.98 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=5.49$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.9 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}=6.07$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.4 (d,

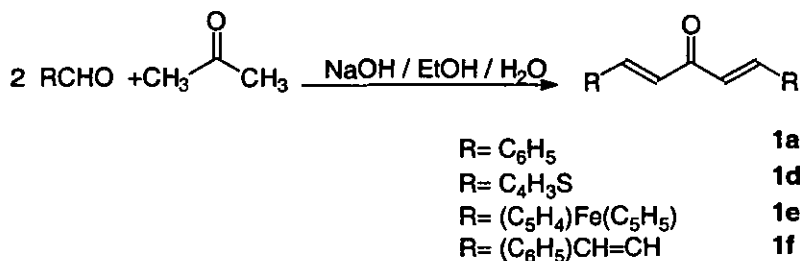
1H,  $^3J_{\text{HH}}=5.62$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.3 (ddd, 1H,  $^2J_{\text{HH}}=7.69$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=16.24$  Hz,  $^3J_{\text{HP}}=2.73$  Hz, CH<sub>2</sub>(Ha)), 2.9 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.4 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(Hb)), 1.7 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.1 (d, 3H, J=6.6 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.0 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}}=6.6$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
RMN <sup>13</sup>C (75.429 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δppm: 197.82 (C=O)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5.-RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1. Síntesis de cetonas $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$ no saturadas

Las cetonas  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas se obtuvieron efectuando reacciones de condensación tipo Claisen-Schmidt entre la acetona, y diferentes aldehídos de tipo aromático, la reacción efectuada en dicha síntesis se muestra en la **reacción 11**.



**Reacción 11**

Al principio de nuestro estudio, la preparación de cetonas  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas se intentó haciendo reaccionar aldehídos de tipo alifático como el etilbutiraldehído y el metil valeraldehído con la acetona, obteniéndose como producto en ambos casos un aceite de color amarillo. Se efectuaron los análisis de infrarrojo y espectrometría de masas los cuales indicaban que no se trataba de los productos deseados. Los resultados hacían pensar que se trataba de una mezcla de productos, debido a que ambos reactivos poseen átomos de hidrógeno en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo formándose así varios iones enolato, dando como consecuencia la formación de varios compuestos, incluso aquellos productos provenientes de la autocondensación.<sup>12</sup> Al ver que la purificación de estos compuestos resultaba difícil, se decidió utilizar aldehídos de tipo aromático que facilitarían la síntesis de cetonas  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas. Sin embargo en la condensación de aldehídos derivados de la piridina como el 2-piridincarboxaldehído y el 4-piridincarboxaldehído los productos de reacción no se lograron aislar. De acuerdo a Marvell y Stille <sup>31</sup> las condensaciones catalizadas por base de estos compuestos no dan los productos esperados ya que la eliminación de agua para dar la cetona correspondiente es muy difícil. Aparentemente

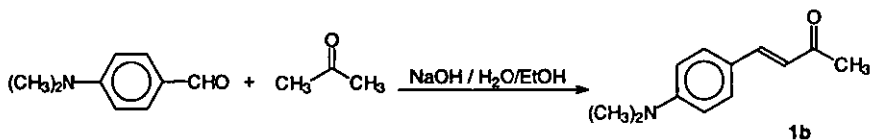


las condensaciones catalizadas por base solo producen  $(C_5H_5N)CH=CHC(=O)CH_3$  el cual bajo una serie de reacciones produce una mezcla de productos. El comportamiento de estos compuestos puede ser convenientemente explicado si se considera el efecto inductivo del nitrógeno en el anillo de la piridina, el cual dificulta el proceso de eliminación, cuando éste ocurre por un mecanismo concertado o aniónico. Buscando más acerca de las propiedades de las piridalacetona, así como y también una ruta más fácil y directa para sintetizarlas, se encontró que este tipo de cetonas puede ser preparado a partir de etilpiridalacetoacetatos <sup>32</sup> dando rendimientos alrededor del 25% y en algunos casos no se produce la olefina, debido a que la deshidratación no se lleva a cabo, por lo cual no se continuó con el estudio de estos compuestos.

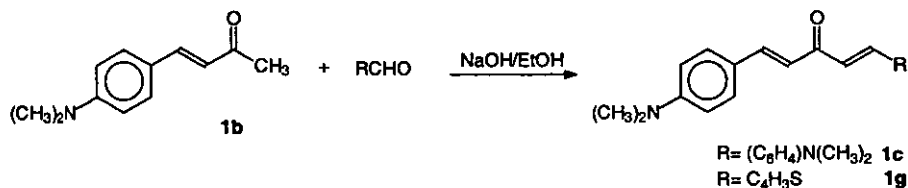
En las demás reacciones efectuadas con aldehídos aromáticos, la acetona es el único compuesto con átomos de hidrógeno en posición  $\alpha$ , por lo que solo existe un ión enolato en disolución. El ión enolato de la acetona actúa como nucleófilo fuerte y el grupo carbonilo del aldehído como un centro electrofílico. En dichas reacciones se agregaron dos equivalentes de aldehído por un equivalente de acetona, esto con el fin de que exista una mayor probabilidad que el ataque sea por el ión enolato de la acetona y se favorezca la formación de un solo producto, lo cual es especialmente útil en la reacción de la acetona con el trans-cinamaldehído, ya que ambos compuestos presentan un átomo de hidrógeno en posición  $\alpha$  y de esta forma se evita una mezcla de productos.

En el apéndice se muestran las estructuras de los productos obtenidos, así como la nomenclatura correspondiente. En el caso de la reacción con el 2-dimetilaminobenzaldehído el producto obtenido utilizando el método general no es la cetona  $\alpha\beta$ - $\alpha'\beta'$  no saturada **1c** como se esperaba sino el compuesto  $(CH_3)_2NC_6H_4CH=CHC(=O)CH_3$  (**1b**) como se observa en la **reacción 12**, esto se puede deber a que cuando se forma **1b** dicho producto es altamente insoluble en el medio y precipita lo cual impide que siga reaccionando. Por lo que para obtener **1c** fue necesario hacer reaccionar el compuesto **1b** con el 2-dimetilaminobenzaldehído en cantidades estequiométricas, disolviendo ambos compuestos en una mayor cantidad de etanol y elevando la temperatura de reacción. Con la obtención de  $(CH_3)_2NC_6H_4CH=CHC(=O)CH_3$  (**1b**) se pensó en formar una acetona que tuviera unido un

grupo donador diferente. Por lo que a partir de  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$  (**1b**) más otro aldehído se obtuvo la cetona  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturada **1g** (reacción 13).



Reacción 12



Reacción 13

Todas las cetonas  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas obtenidas son productos sólidos estables al aire y obtenidos con rendimientos que van del 30 al 97%.

En la **tabla 1** se observan las frecuencias de absorción del grupo carbonilo y del doble enlace para estos compuestos. En los espectros de IR, la frecuencia de absorción del grupo carbonilo es determinada por la estructura de la molécula y la naturaleza del medio. La frecuencia característica para el grupo carbonilo en compuestos  $\alpha,\beta$  no saturados es de  $1670-1663\text{ cm}^{-1}$  y está puede cambiar alejándose de la posición normal en compuestos carbonílicos con sustituyentes fuertemente electronegativos sobre el átomo de carbono  $\alpha$ , de la misma forma que en cetonas  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas ya que en estas últimas el grupo carbonilo se encuentra entre 2 dobles enlaces.<sup>33</sup> Se ha descrito que un enlace  $\text{C}=\text{C}$  alifático en conjugación con un grupo carbonilo reduce la frecuencia de  $\text{C}(=\text{O})$  alrededor de  $40\text{ cm}^{-1}$  Jones<sup>34</sup> reporta 5 casos de este tipo en los cuales la frecuencia de grupos carbonílicos  $\alpha\beta-\alpha'\beta'$  no saturados ocurre en el intervalo de  $1666-1663\text{ cm}^{-1}$

Sustituyente	Cetona (1)		Fosfina (2)		Complejo (3)	
	VC=C	VC=O	VC=C	VC=O	VC=C	VC=O
a) Ph	1621.3	1652.8	1626.0	1652.9	1592.7	1657.5
c) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1598	1661	1600.7	1631.5	1595.3	1637.3
d) C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	1606.6	1645.2	1648.0	1683.2	1648.8	1681.8
e) (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )	1608	1656	1589.8	1679.3	1598.0	1631.2
f) Ph(-CH=CH-) <sub>2</sub>	1600.4	1645.3	1588.8 *	1654.9	1591.6 *	1663.8
	1616.8		1617.2		1647.6	
g) C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1597.0	1656.8	1549.3	1589.4	1526.2	1591.5

\* Se observa una banda de absorción ancha.

**Tabla 1.-** Datos de IR para los diferentes productos de síntesis ( $\Delta V$  en  $\text{cm}^{-1}$ )

Como se puede observar la frecuencia del grupo carbonilo para las cetonas va de 1645 a  $1661 \text{ cm}^{-1}$ , estos valores se alejan muy poco del valor normal, y se debe a la conjugación del grupo carbonilo con los dobles enlaces presentes en estos compuestos.

De la misma manera, la frecuencia también se encuentra influenciada por la conjugación arílica ya que todos estos compuestos tienen como sustituyentes anillos aromáticos. Se ha sugerido que el pequeño efecto de los anillos aromáticos puede estar asociado con los dobles enlaces alifáticos<sup>33</sup> por lo que la influencia de un grupo arilo puede ser aditiva con ellos.

En cuanto a la frecuencia correspondiente al doble enlace, se dice que los dobles enlaces conjugados son ligeramente más estables que los dobles enlaces aislados, debido a que hay una pequeña proporción de enlace  $\pi$ , entre ellos. Este traslape entre los enlaces  $\pi$ , provoca que

haya menor densidad electrónica en los dobles enlaces, por lo tanto son un poco menos rígidos y vibran con más lentitud que un doble enlace aislado. Los dobles enlaces aislados absorben de 1640 a 1680  $\text{cm}^{-1}$  y los conjugados de 1620 a 1640  $\text{cm}^{-1}$ . El efecto de la conjugación es aún más pronunciado en los compuestos aromáticos ya que la absorción es de alrededor de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . La frecuencia del doble enlace presente en las cetonas va de 1597 a 1621  $\text{cm}^{-1}$ . Como se observa, las vibraciones de tensión del grupo carbonilo son mayores que las de los dobles enlaces porque el doble enlace es más fuerte y más rígido.

En las **tablas 2 y 3** podemos observar algunos desplazamientos de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) para estos compuestos. Los espectros de masas y resonancia magnética nuclear para las cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\alpha'$  $\beta'$  no saturadas concuerdan con las estructuras asignadas.

Para este tipo de compuestos es característico observar en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  dos señales dobles entre 6.8 y 7.8 ppm con una constante de acoplamiento de 15 Hz, para cada uno, correspondientes a los protones vínlicos que se presentan en las cetonas  $\text{RCH}_2\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CHR}$ , en tanto que en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observa el desplazamiento de C=O como una señal simple en el intervalo de 186-189 ppm, la variación en el desplazamiento del grupo carbonilo de **1a-1g** está influenciada por el resto de la estructura de cada cetona.

Sustituyente	Cetona (1)	Fosfina (2)			Complejo (3)		
	CH=CH	CH=CH	PCH	CH <sub>2</sub>	CH=CH	PCH	CH <sub>2</sub>
a) Ph	7.79, 6.91	6.42, *	4.13	3.2, 2.77	6.68, *	5.1	4.42, 2.5
c) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	7.68, 6.88	6.34, *	4.17	3.2, 2.8	6.53, *	4.9	4.28, 2.4
d) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	7.84, 6.81	6.37, *	4.72	3.24, 2.82	6.45, *	5.30	4.4, 2.43
e) (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Fe(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	7.62, 6.60	6.37, *	4.15	3.2, 2.88	7.71, 6.7	4.97	4.4, 2.49
f) Ph(-CH=CH-) <sub>2</sub>	6.96, *	6.92, 6.84	3.88	2.96, 2.8	6.9, 6.3	5.70	4.2, 2.65
g) C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	7.82, 7.69	7.69, 6.88	4.59	*	6.9	5.3	4.3, 2.4

\* Las señales aparecen sobrepuestas y no se puede determinar exactamente el desplazamiento químico.

**Tabla 2.-** Principales valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ppm) en los espectros de RMN <sup>1</sup>H.

Sustituyente	Cetona (1)	Fosfina (2)	Complejo (3)
	C=O	C=O	C=O
a) Ph	189	189.0	198.3
c) $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)$	189.16	198.26	199.0
d) $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}$	187.82	197.08	197.3
e) $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4)$	187.64	197.5	198.06
f) $\text{Ph}(-\text{CH}=\text{CH}-)_2$	189.0	198.0	205.67
g) $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}$ , $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)$	188.3	198.6	197.82

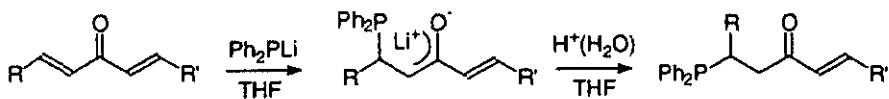
Tabla 3.- Desplazamiento químico ( $\delta$  ppm) para el grupo carbonilo, en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ .

Sustituyente	Fosfina (2)	Complejo (3)
a) Ph	2.05	24.54
c) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	-0.88	24.64
d) C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	0.82	26.38
e) (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	6.95	30.30
f) Ph(-CH=CH-) <sub>2</sub>	-1.23	24.04
g) C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	1.03	26.25

Tabla 4.- Valores de desplazamiento químico ( $\delta$  ppm) en los espectros de RMN <sup>31</sup>P.

## 5.2. Síntesis de fosfinas.

La adición 1,4 de Ph<sub>2</sub>P<sup>-</sup> a cetonas  $\alpha,\beta$ - $\alpha',\beta'$  no saturadas seguida de la protonación del enolato intermediario, como se observa en la **reacción 14**, da como resultado la formación de  $\gamma$ -cetofosfinas.



R, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> **2a**

R, R' = (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **2c**

R, R' = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S **2d**

R, R' = (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) **2e**

R, R' = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH=CH **2f**

R = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S, R' = (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **2g**

Reacción 14

En la síntesis de dichos productos el conocer la concentración de la disolución de  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  es extremadamente útil, ya que nos permite hacer reaccionar 20 mmol de cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\alpha'$ ,  $\beta'$  no saturada, con una cantidad estequiométrica de  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  dando lugar a la formación de una monofosfina.

En el apéndice se muestra la nomenclatura usada para las fosfinas obtenidas. Estos compuestos son productos sólidos coloridos que van del blanco al rojo y se deben mantener bajo atmósfera inerte ya que son susceptibles a sufrir oxidación.

En el caso de la obtención de la fosfina **2g**, se podría pensar en la formación de varios productos debido a que el compuesto **1g** del cual se parte, presenta dos posibles sitios de ataque lo que daría como resultado una mezcla de productos. Sin embargo esto no ocurre así. En la **figura 9** se encuentran algunas de las estructuras de resonancia para la cetona **1g**, como se puede observar se generan dos estructuras resonantes, en las cuales el átomo de carbono  $\beta$  al grupo carbonilo, tiene carácter positivo (estructuras **A** y **B**). El átomo de nitrógeno presente en la molécula, posee un par de electrones libres que introduce en el anillo aromático, disminuyendo el carácter positivo del carbono  $\beta$  en la estructura **A**, por lo anterior el carbocatión presente en la estructura **B**, es más estable y esto da lugar solamente a la formación del producto **2g**.



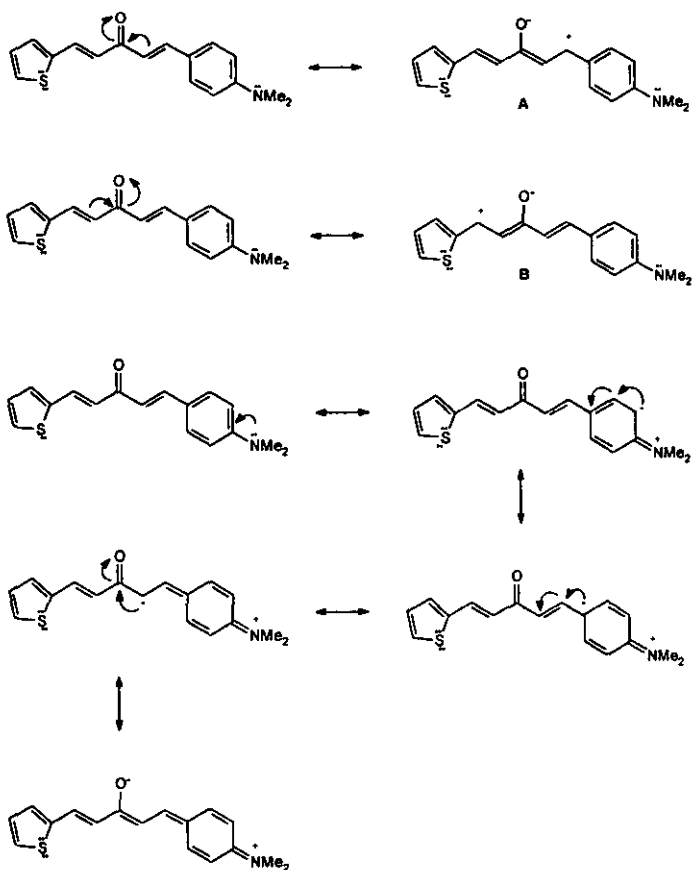


Figura 9.- Estructuras de resonancia del compuesto 1g

Los espectros de IR (tabla 1) muestran bandas de absorción ubicados entre  $\nu = 1589$  a  $1683\text{ cm}^{-1}$  características del grupo carbonilo y de  $1549$  a  $1648\text{ cm}^{-1}$  para el enlace C=C.

Los espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  de las  $\gamma$ -cetofosfinas (tabla 4) muestran siempre una señal simple en el intervalo comprendido de  $\delta = -1.23$  ppm a  $6.95$  ppm.

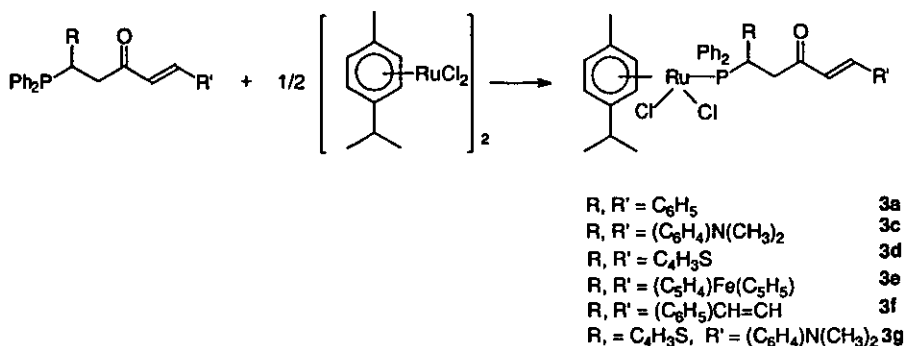
Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  (tabla 2) muestran el desplazamiento característico de los protones vinílicos entre 6.3 y 7.7 ppm, como en el caso de las cetonas, además de una señal doble de doble de doble (ddd), alrededor de 3.9 a 4.72 ppm característico de un protón del siguiente compuesto  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CHR}'$  y otros dos ddd de 2.7 a 3.25 ppm correspondientes a dos protones  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CHR}'$  los cuales son diastereotópicos debido al carbono al que están unidos, por lo que se presentan dos señales diferentes.

Los tres protones antes mencionados se encuentran acoplados entre si, y con el átomo de fósforo, es por esto que la señal se desdobra en una señal ddd para cada uno de ellos.

En los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (tabla 3) se observa el desplazamiento del grupo  $\text{C}(=\text{O})$  entre 189 y 198 ppm, como una señal doble, debido al acoplamiento con el átomo de fósforo con una constante de  $J_{\text{CP}} \sim 12$  Hz.

### 5.3. Coordinación de fosfinas y cetónicas al centro de $(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{II})$

Los complejos de  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]$  con las fosfinas anteriormente mencionadas ponen en evidencia la capacidad de las fosfinas y cetónicas a comportarse como ligantes de fósforo monodentados. Uno de los métodos más generales y accesibles para obtener complejos  $(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{II})$  es aquel basado en la deshidrogenación de ciclohexadienos por soluciones etanólicas de  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>26</sup> En este trabajo se utilizó el  $\alpha$ -terpineno por ser el más disponible. En el apéndice se muestra la estructura de los complejos sintetizados así como el nombre de cada uno de ellos. Todos los complejos  $(\eta^6\text{-areno})\text{cetofosfina RuCl}_2$  cristalizaron por difusión en hexano/diclorometano obteniéndose así sólidos café-rojizos, estables al aire con rendimientos del 35-83%. La reacción efectuada para la obtención de estos productos es la mostrada en la figura 15.



### Reacción 15

Los espectros de IR (tabla 1) para estos compuestos muestran una absorción característica del grupo carbonilo localizada entre 1591 a 1681 cm<sup>-1</sup>.

En cuanto al espectro de RMN <sup>31</sup>P (tabla 4), se observa una señal simple con un desplazamiento entre 24-30 ppm, el intervalo de desplazamiento para el átomo de fósforo en estos complejos es mayor al observado en las fosfinas libres (-1.23 a 6.95 ppm), debido a la coordinación con el átomo de rutenio.

En RMN <sup>1</sup>H (tabla 2) se deben observar dos señales dobles correspondientes al enlace de tipo vínico, en la mayoría de los compuestos las señales aparecen sobrepuestas y no es posible observar el desplazamiento ni calcular la constante de acoplamiento, sin embargo para algunos de ellos se puede ver que la primera señal doble aparece entre 6.9 y 7.7 y la segunda entre 6.3 y 6.7 con una constante de acoplamiento de alrededor de 15 Hz.

Alrededor de 2.4 a 4.4 ppm observamos 2 ddd correspondientes a los hidrógenos que se muestran enseguida (p-cimeno)[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH(R)CH<sub>2</sub>C(=O)CH=CH(R)]RuCl<sub>2</sub>, y entre 4.9 y 5.7 se observa otro ddd correspondiente a un protón (p-cimeno)[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH(R)CH<sub>2</sub>C(=O)CH=CH(R)]RuCl<sub>2</sub>. Además de las señales anteriores comunes tanto en los complejos como en la fosfina, en el espectro de RMN <sup>1</sup>H (tabla 2) también podemos observar (en la sección 4.4.5.) algunas señales del p-cimeno: entre 1.71 y 2.9 ppm una señal simple

correspondiente al grupo  $\text{CH}_3$ , entre 0.9 y 1.7 ppm dos señales dobles correspondientes a los metilos de  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  con una constante de acoplamiento de  $J=6.8\text{Hz}$  y de 2.58 a 2.65 ppm observamos un multiplete correspondiente al protón de  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (tabla 3) el desplazamiento del grupo carbonilo aparece más cercano a los 200 ppm comparado con las cetonas y fosfinas correspondientes.

En los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  y RMN  $^1\text{H}$  para estos compuestos, resultaba difícil asignar todos los átomos de carbono e hidrógeno debido a la complejidad de las moléculas. Por lo que se tuvo que recurrir a otro tipo de experimentos como las técnicas bidimensionales, homonucleares y heteronucleares, (ver *apéndice*). De las primeras se utilizó el COSY (Correlated Spectroscopy) que nos da información a través de los acoplamientos  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ . De las técnicas heteronucleares se utilizaron, APT (Attached Proton Test) o DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), mediante los cuáles se puede conocer el número de protones unidos a cada átomo de carbono en un espectro de  $^{13}\text{C}$ , y el HETCOR (Heteronuclear Chemical Shift Correlation) que correlaciona señales de un espectro de RMN  $^1\text{H}$  con señales de un espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , mostrando los protones específicos unidos a cada carbono.<sup>35, 36</sup>

Las estructuras de los compuestos 3c, 3e, y 3f se determinaron de manera inequívoca utilizando la técnica de difracción de rayos X. Las características del equipo de difracción de rayos X, usado en la determinación de las estructuras se muestran en la tabla 5, así como los métodos utilizados para el tratamiento de los datos.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

	3c	3e	3f
Difractómetro usado	Siemens P4/PC	Siemens P3/PC	Siemens P3/PC
Radiación	CuK $\alpha$ $\lambda=1.54178\text{\AA}$	Mok $\alpha$ $\lambda=0.71073\text{\AA}$	Mok $\alpha$ $\lambda=0.71073\text{\AA}$
Temperatura ° K	298	293	293
Sistema usado	Siemens SHELXTL PLUS (PC version)	Siemens SHELXTL PLUS (PC version)	Siemens SHELXTL PLUS (PC version)
Solución	Métodos directos	Métodos directos	Métodos directos
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	Mínimos cuadrados-matriz completa	Mínimos cuadrados-matriz completa
Fórmula empírica	C <sub>43</sub> H <sub>49</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OPRu	C <sub>39</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>2</sub> NOPRuS	C <sub>43</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>2</sub> OPRu
Color	Rojo	Rojo	Rojo
Hábito	Irregular	Prisma irregular	Prisma
Tamaño del cristal (mm)	0.26 x 0.20 x 0.18	0.28 x 0.12 x 0.12	0.40 x 0.36 x 0.32
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P <sup>2</sup> <sub>1</sub> /n	P <sup>2</sup> <sub>1</sub> /c	P <sub>1</sub>
Dimensiones de la celda unitaria	$a=14.840(2)\text{\AA}$ $b=18.380(2)\text{\AA}$ $c=15.128(2)\text{\AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=105.52(2)^\circ$ $\gamma=90^\circ$	$a=14.273(2)\text{\AA}$ $b=19.174(4)\text{\AA}$ $c=15.849(3)\text{\AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=115.08^\circ$ $\gamma=90^\circ$	$a=10.974(1)\text{\AA}$ $b=13.199(2)\text{\AA}$ $c=13.829(2)\text{\AA}$ $\alpha=78.20^\circ$ $\beta=87.35^\circ$ $\gamma=78.94^\circ$
Volumen	3975.8(9) Å <sup>3</sup>	3928.3(16) Å <sup>3</sup>	1924.3(4) Å <sup>3</sup>
Z	4	4	2
Densidad	1.358mg/m <sup>3</sup>	1.467g/cm <sup>3</sup>	1.344mg/m <sup>3</sup>
Reflecciones colectadas	5218	7204	7148
R final, índices	R=5.24% wR=6.31%	R=9.19%	R=8.19%, wR= 15.37%

Tabla 5.- Datos del cristal y detalles de refinamiento.

A continuación se muestran las estructuras cristalinas de los 3 compuestos, las cuales demuestran que en todos los casos, el átomo de rutenio se encuentra unido al areno, a un átomo de fósforo y a 2 átomos de cloro, cumpliendo así con la configuración de 18 electrones característica de los metales de transición. La figura adjunta en cada una de las estructuras cristalinas, muestra la numeración que se utilizó en la tabla 6 para las longitudes de enlace y ángulos más significativos de los compuestos.

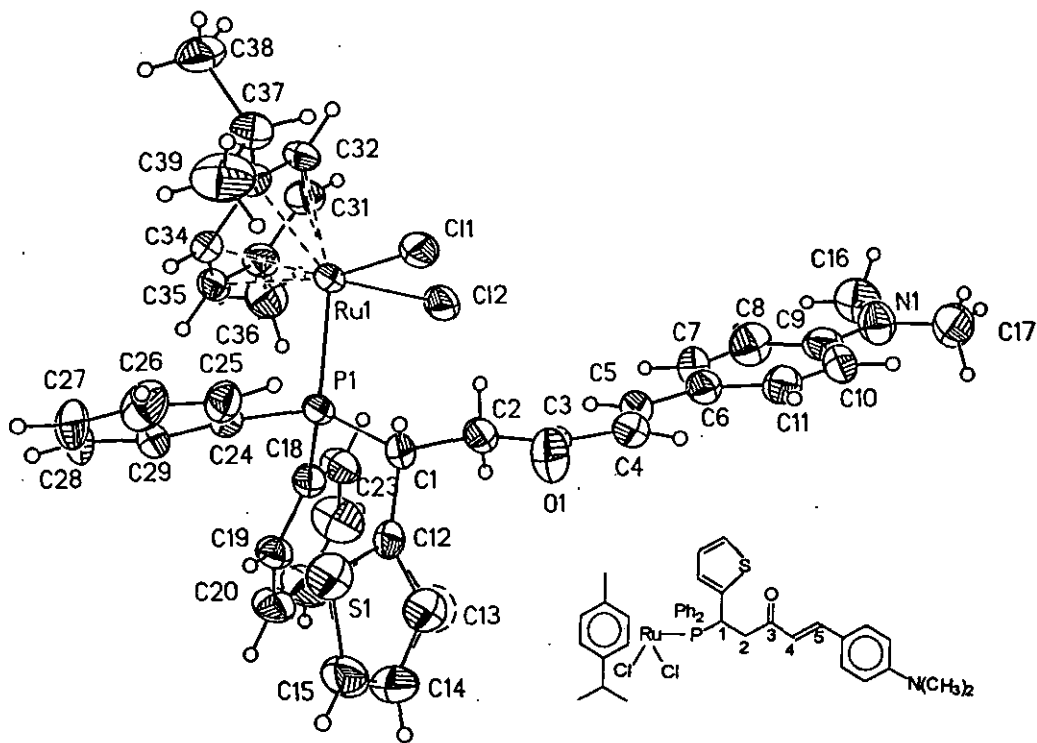


Diagrama tipo ORTEP del compuesto 3c

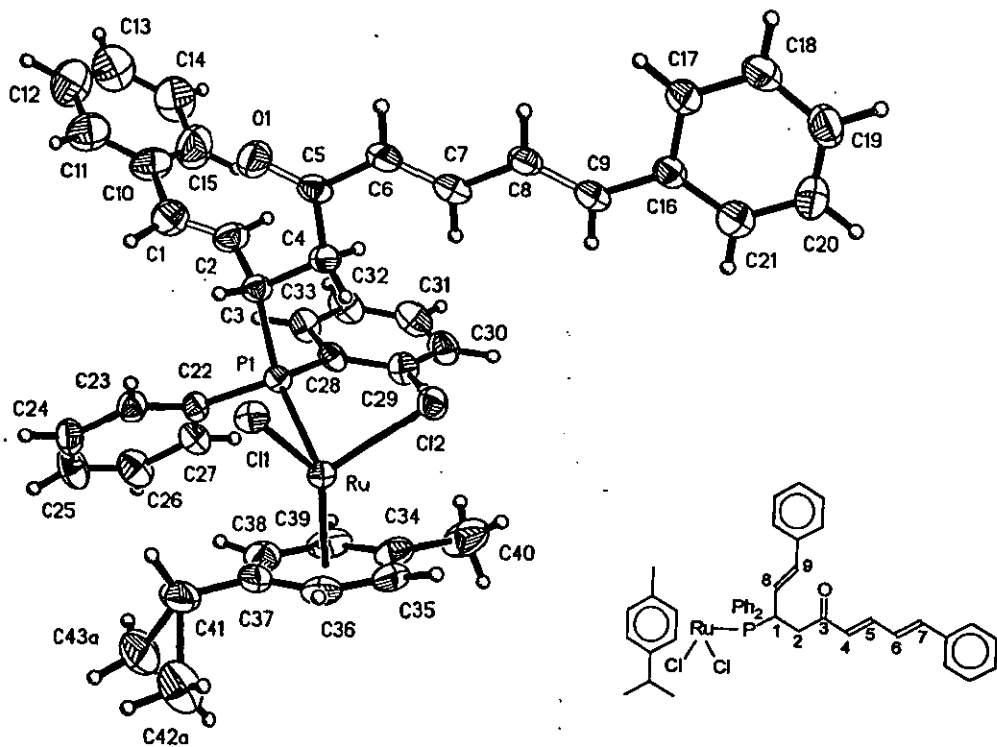


Diagrama tipo ORTEP del compuesto 3f

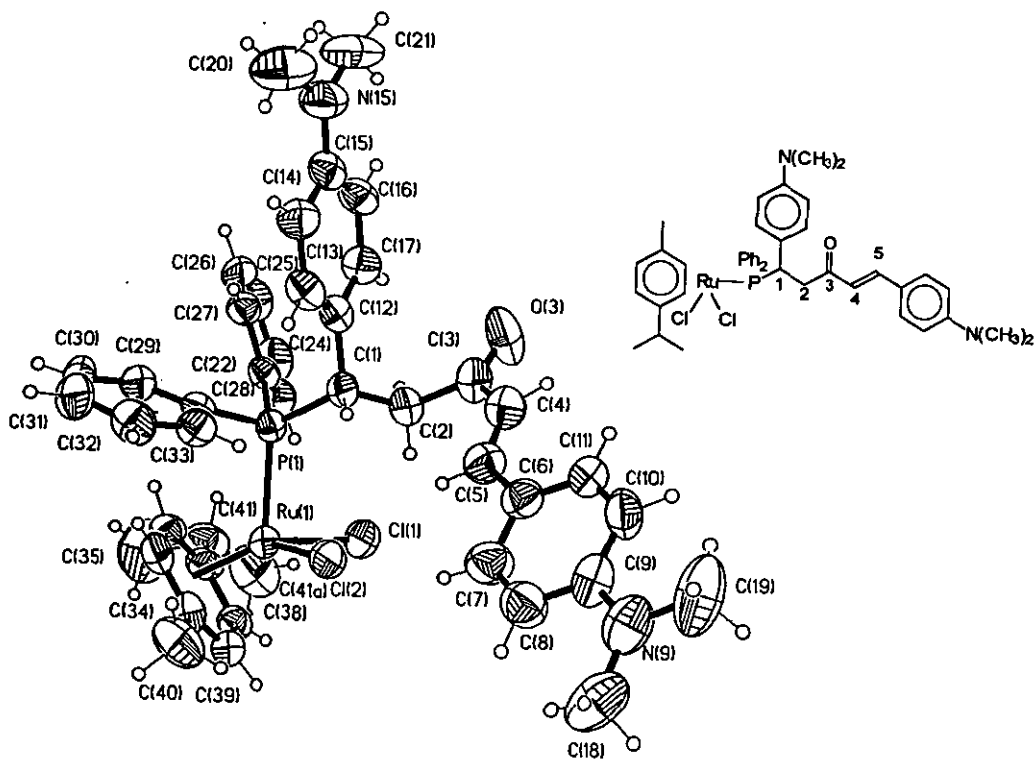


Diagrama tipo ORTEP del compuesto 3g



	3b	3d	3e
Ángulos			
Ru-P-C1	120.2(3)	118.6(3)	119.13(19)
P-C1-CR1	113.9(5)	113.3(7)	113.2(4)
C1-C2-C3	113.9(7)	113.9(8)	115.4(6)
C3-C4-C5	125.8(9)	123.7(12)	125.2(6)
C4-C5-CR2	126.2(8)	130.0(13)	
C6-C7-CR2			129.1
Distancias			
Ru-P	2.388(2)	2.395(2)	2.389(15)
C=O	1.221(12)	1.209(15)	1.211(9)
C1-CR1	1.537(12)	1.502(11)	1.506(9)
C1-C2	1.542(11)	1.536(12)	1.510(8)
C2-C3	1.532(12)	1.519(18)	1.504(9)
C3-C4	1.456(13)	1.479(13)	1.477(9)
C4-C5	1.287(14)	1.324(17)	1.315(10)
C6-C7			1.312(10)
C8-C9			1.274(11)

**Tabla 6** Ángulos y longitudes de enlace de los compuestos **3c**, **3e**, y **3f**.

Como se puede observar no se presenta un cambio considerable, especialmente en las longitudes de enlace Ru-P y C=O las cuales son muy similares en las tres estructuras, los valores obtenidos son de  $\sim 2.39$  Å para el enlace Ru-P y  $\sim 1.21$  Å para el enlace C=O, el valor para este último enlace concuerda con el reportado por Allen<sup>37</sup> y Glusker.<sup>38</sup>

La densidad electrónica que se presenta en un doble enlace C=C, hace que este tipo de enlace sea más corto que un enlace carbono-carbono sencillo. Como vemos en la **tabla 6** los valores para el doble enlace (C4-C5) difieren un poco. El compuesto **3c** tiene como sustituyente a un grupo más donador que los compuestos **3e** y **3f** por lo que la densidad

electrónica aumenta y el doble enlace de este compuesto va a ser ligeramente más corto (1.287Å) en comparación con el que presentan los compuestos **3e** y **3f** (1.324 Å y 1.315 Å respectivamente), estos últimos no se alejan mucho del valor reportado por Allen.<sup>37</sup> El compuesto **3f** presenta además de un doble enlace (C4-C5) dos dobles enlaces adicionales (C6-C7) y (C8-C9). Si comparamos los 3 dobles enlaces presentes en este compuesto podemos observar que los enlaces (C4-C5) y (C6-C7) son muy similares entre sí y presentan una longitud de enlace de ~1.31 Å en tanto que el enlace (C8-C9) es más corto que los anteriores, esto se debe a que los enlaces (C4-C5) y (C6-C7) se encuentran conjugados a una cetona, lo que genera una deslocalización electrónica y trae como consecuencia un enlace un poco más largo.

En cuanto a los ángulos, al igual que en las longitudes de enlace no hay una diferencia significativa entre los tres compuestos. A excepción de el ángulo formado por Ru-P-C1, este ángulo es de 120.2° para **3c**, 119.13° para **3e**, y 118.6° para **3f**, esta diferencia se atribuye a la electronegatividad y tamaño de los átomos de los sustituyentes. Los sustituyentes con menor electronegatividad, que el átomo de carbono presentan un incremento en la actividad repulsiva, en consecuencia los ángulos de enlace aumentan. Cuando la electronegatividad y el tamaño de los átomos tienen influencia opuesta, no se puede predecir con facilidad el ángulo.<sup>39</sup>

## CONCLUSIONES

## 6.-CONCLUSIONES

Utilizando el método conocido para la síntesis de la dibenzalacetona, el cual involucra una condensación tipo Claisen-Schmidt, se logró obtener una serie de cetonas  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$  no saturadas. En el caso de la obtención de las cetonas **1c** y **1g**, se tuvo que hacer una modificación a la técnica, así como establecer las condiciones óptimas de reacción. Cabe mencionar que la reacción efectuada para la síntesis de **1g** es altamente selectiva.

Las cetonas anteriores se utilizaron como material de partida, para sintetizar, las correspondientes fosfinas  $\gamma$ -cetónicas, las cuales a su vez fueron usadas como ligantes en la síntesis de complejos de Ru (II). Todos los compuestos se caracterizaron por técnicas físicas y espectroscópicas convencionales (EM, IR, RMN).

El trabajo realizado marca el camino hacia nuevas líneas de investigación entre las que se puede mencionar, el uso de los complejos  $(\eta^6\text{-areno})(\text{fosfina})\text{Ru(II)}$  en catálisis y bioelectrocatalisis, así como el estudio del carácter hemilábil de las fosfinas  $\gamma$ -cetónicas ya que estos ligantes polidentados presentan varias posibilidades de coordinación al centro metálico (ya sea através del doble enlace, del átomo de fósforo, o el átomo de oxígeno), lo cual resulta de gran interés.

Actualmente, en el laboratorio, se está trabajando en reacciones de dimerización a partir de las cetonas obtenidas con ioduro de samario ( $\text{SmI}_2$ ), lo cual también se podría realizar con las fosfinas y los complejos ya que todos estos compuestos presentan sistemas  $\alpha,\beta$  no saturados, esto representa una aplicación más de los productos aquí sintetizados.

## REFERENCIAS

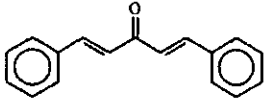
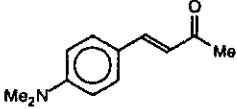
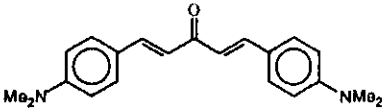
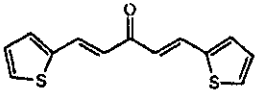
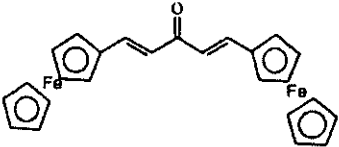
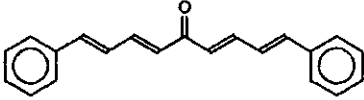
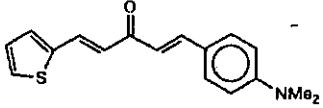
## REFERENCIAS

- 1) Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658.
- 2) Slone, C. S.; Weinberger, D. A.; Mirkin, C. A. *Progress in Inorganic Chemistry.* **1999**, *48*, 233.
- 3) McCann, G. M.; Carvill, A. Lindner, E.; Karle, B.; Mayer, H. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3107.
- 4) Chadwell, S. J.; Coles, S. J.; Edwards, P.G.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 105.
- 5) Orrell, K. G.; Osborne, A. G.; Sik, V.; Da Silva, M. W. *Polyhedron* **1995**, *14*, 2797.
- 6) Vineyard, B. D.; Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Bachman, G. L.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
- 7) Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.
- 8) Rauchfuss, T. B.; Clements, J. L.; Agnew, S. F.; Roundhill, D. M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 775.
- 9) Lindner, E.; Schober, U.; Fawzi, R.; Hiller, W.; Englert, U.; Wegner, P. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1621.
- 10) Lindner, E.; Schreiber, R.; Schneller, T.; Wegner, P.; Mayer, H.; Gope, W.; Ziegler, C. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 514.
- 11) Bonnet, M. C.; Stitou, B.; Tkatchenko, I. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C1.
- 12) Wade, L. G. *Organic Chemistry.* 2<sup>nd</sup> ed. Prentice Hall. USA. **1991**, 998.
- 13) Corbridge, D. E. C. *Phosphorus. Studies in Inorganic Chemistry.* Vol 2. 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier. Netherlands. **1980**, 12-16.
- 14) Kosolapoff, M. G. *Organophosphorus Compounds.* Wiley Interscience. USA. **1950**.
- 15) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Inorganic Chemistry* 5<sup>th</sup> ed. John Wiley. USA. **1988**.
- 16) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- 17) Demerseman, B.; Le Lagadec, R.; Guilbert, B.; Renouard, C.; Crochet, P.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2269.
- 18) Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
- 19) Morrison, D. J.; *Asymmetric Synthesis.* Vol 5. chiral catalysis. Academic Press, USA, **1985**, 1-14.
- 20) King, R. P.; Bakos, J.; Hoff, C. D.; Markó, L. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3095.
- 21) Gabbittas, N.; Salem, G.; Sterns, M.; Willis, A. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *22*, 3271.
- 22) Noyori, R. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187.
- 23) Brunner, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *39*, 300.
- 24) Elaine, A. S.; Kenneth, R. S. *The Chemistry of Ruthenium.* Elsevier Science Publishing. Netherlands, **1984**.
- 25) Fischer, E. O.; Elschenbroich, C.; Kreiter, C. G. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 481.
- 26) Bennett, A. M.; Huang, T. N.; Matheson, T. W. Smith, A. K. *Inorg. Synt* **1982**, *21*, 74.
- 27) Fleming, I. *Comprehensive Organic Synthesis* Vol 8. Pergamon Press. Great Britain. **1991**.
- 28) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals.* 3<sup>rd</sup> ed. Pergamon Press. Great Britain. **1998**.
- 29) Whitmore, F. C. *Organic Synthesis* Ed Boar. USA. Vol XII, **1932**.
- 30) Hathaway, B. A. *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 367.

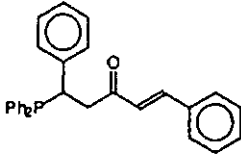
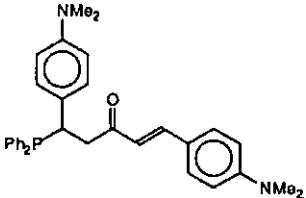
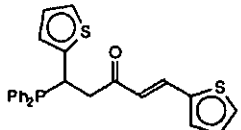
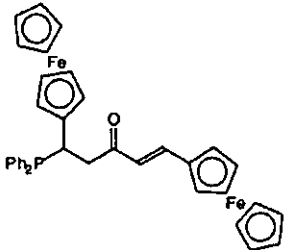
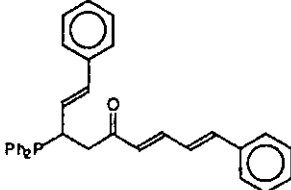
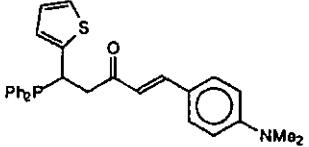
- 31) Marvell, C. S.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1451.
- 32) Ramírez, F.; Dershowitz, S. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 44.
- 33) Bellamy, L. J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. 2<sup>nd</sup> ed. Richard Clay and Company. **1959**, 132-146.
- 34) Jones, H.; Packard, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 86.
- 35) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5<sup>th</sup> ed. John Wiley and Sons. USA. **1991**.
- 36) Homans, S. W. *A Dictionary of Concepts in RMN*. Clarendon Press. Oxford. Great Britain. **1993**.
- 37) Allen, F. H. *J. Chem.Soc. Perkin Trans.* **1987**, 51.
- 38) Glusker, P. J. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. Wiley-VCH. USA. **1994**.
- 39) Muller, V. *Inorganic Structural Chemistry* 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons. Great Britain. **1994**, 49-73.

## APÉNDICE

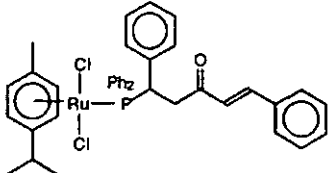
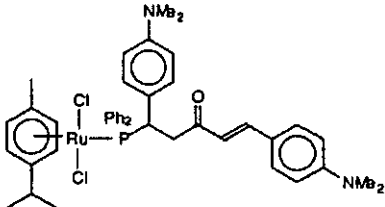
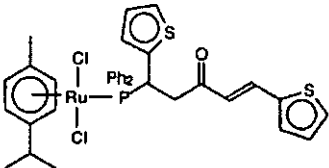
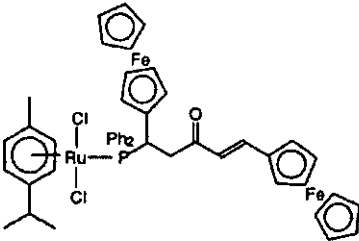
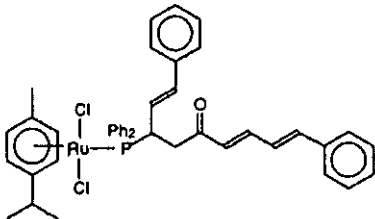
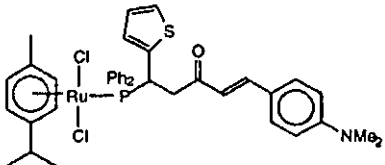


Estructura		Nombre
	(1a)	1,5-Difenil-1,4-pentadien-3-ona
	(1b)	1-(N,N-dimetil-4'-aminofenil)-1,4-hexadien-3-ona
	(1c)	1,5-Bis-(N,N-dimetil-4'-aminofenil)-1,4-pentadien-3-ona
	(1d)	1,5-Di-tiofen-2-il-1,4-pentadien-3-ona
	(1e)	1,5-Diferrocenil-1,4-pentadien-3-ona
	(1f)	1,9-Difenil-1,3,6,8-nonatetraen-5-ona
	(1g)	1-(N,N-dimetil-4'-aminofenil)-5-(tiofen-2-il)-1,4-pentadien-3-ona

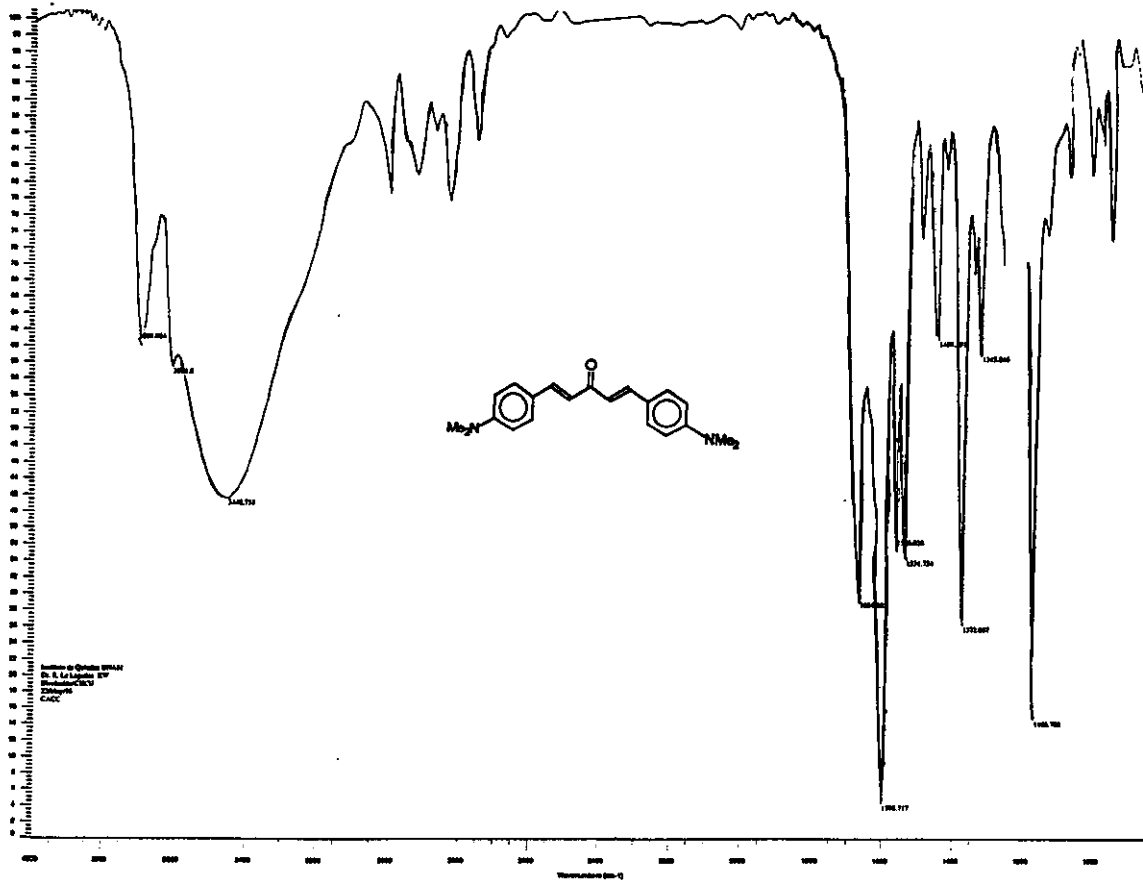
Cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\alpha'$   $\beta'$  no saturadas sintetizadas.

Estructura	Nombre	
	(2a)	Difenil-[3-oxo-1,5-difenil]-4-pentenil fosfina
	(2c)	Difenil-[3-oxo-Bis-1,5-(N,N-dimetil-4'-aminofenil)]-4-pentenil fosfina
	(2d)	Difenil-[3-oxo-1,5-di-tiofen-2'-il]-4-pentenil fosfina
	(2e)	Difenil-[3-oxo-1,5-diferrocenil]-4-pentenil fosfina
	(2f)	Difenil-[3-oxo-1(2'-fenil etenil)-7-fenil]-4,6-heptadienil fosfina
	(2g)	Difenil-[3-oxo-1(N,N-dimetil-4'-aminofenil)-5-(tiofen-2'-il)]-4-pentenil fosfina

Fosfinas y-cetónicas sintetizadas.

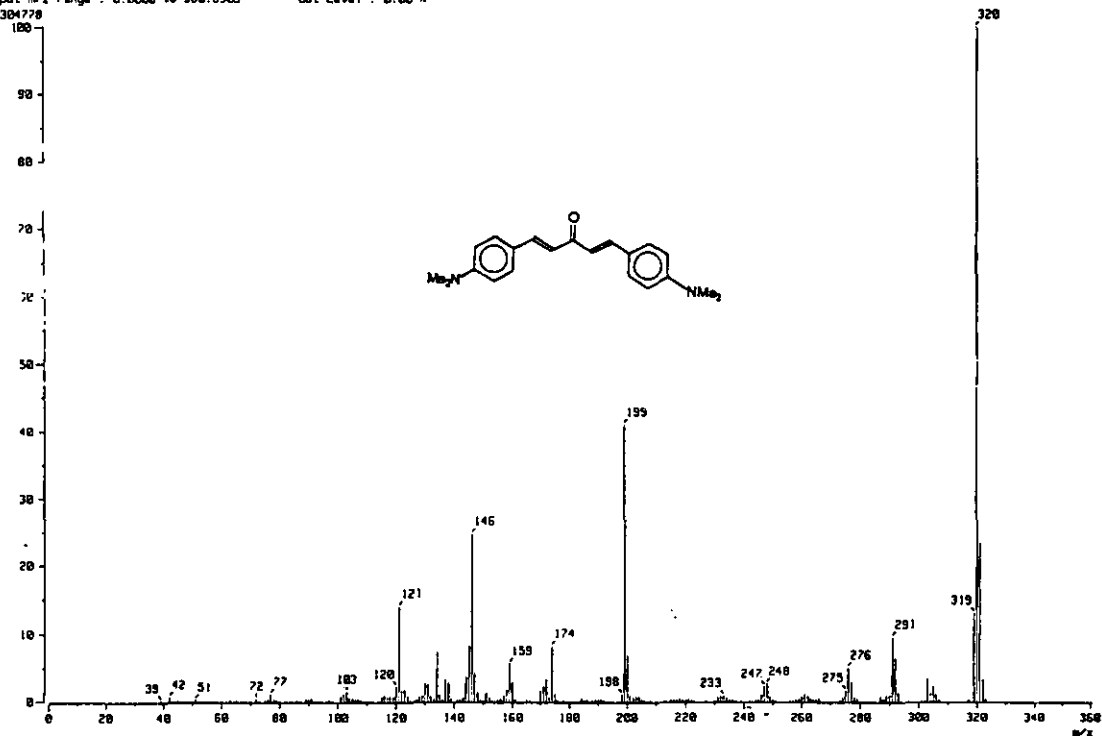
Estructura	Nombre
	(3a) Dicloro[η <sup>6</sup> -isopropil-4-metil fenil][Difenil-(3-oxo-1,5-difenil)-4-pentenil fosfina]rutenio(II)
	(3c) Dicloro[η <sup>6</sup> -isopropil-4-metil fenil][Difenil-[3-oxo-Bis-1,5-(N,N-dimetil-4'-amino fenil)]-4-pentenil fosfina]rutenio(II)-
	(3d) Dicloro[η <sup>6</sup> -isopropil-4-metil fenil][Difenil-(3-oxo-1,5-di-tiofen-2'-il)-4-pentenil fosfina]rutenio(II)
	(3e) Dicloro[η <sup>6</sup> -isopropil-4-metil fenil][Difenil-(3-oxo-1,5-diferrocenil)-4-pentenil fosfina]rutenio(II)
	(3f) Dicloro[η <sup>6</sup> -isopropil-4-metil fenil][Difenil-[3-oxo-1,(2'-fenil etenil)-7-fenil]-4,6 heptadienil fosfina]rutenio(II)
	(3g) Dicloro[η <sup>6</sup> -isopropil-4-metil fenil][Difenil-[3-oxo-1,(N,N-dimetil-4'-aminofenil)-5-(tiofen-2'-il)]-4-pentenil fosfina]rutenio(II)

Complejos de rutenio sintetizados.



Espectro de infrarrojo del compuesto 1c

[ Mass Spectrum ]  
Data : Dr-LeiRgaded-Ronan847 Date : 29-Jul-98 00:56  
Sample: DMH  
Note : -  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
RT : 0.97 min Scan# : (16,50)-(16,35) Temp : 111.7 deg.C  
BP : m/z 320.0000 Int. : 409.35  
Output m/z range : 0.0000 to 360.0309 Cut Level : 0.00 %  
4304778



Espectro de masas del compuesto 1c



# JEOL

File Name = 4dms.8  
 Author =  
 Sample ID = 4dms  
 Content = Single Pulse with Area  
 Creation Date = 6-OCT-1998 21:09:46  
 Revision Date = 7-OCT-1998 08:30:02

Spec Site = Solipose 300  
 Spec Type = DELTA\_90M

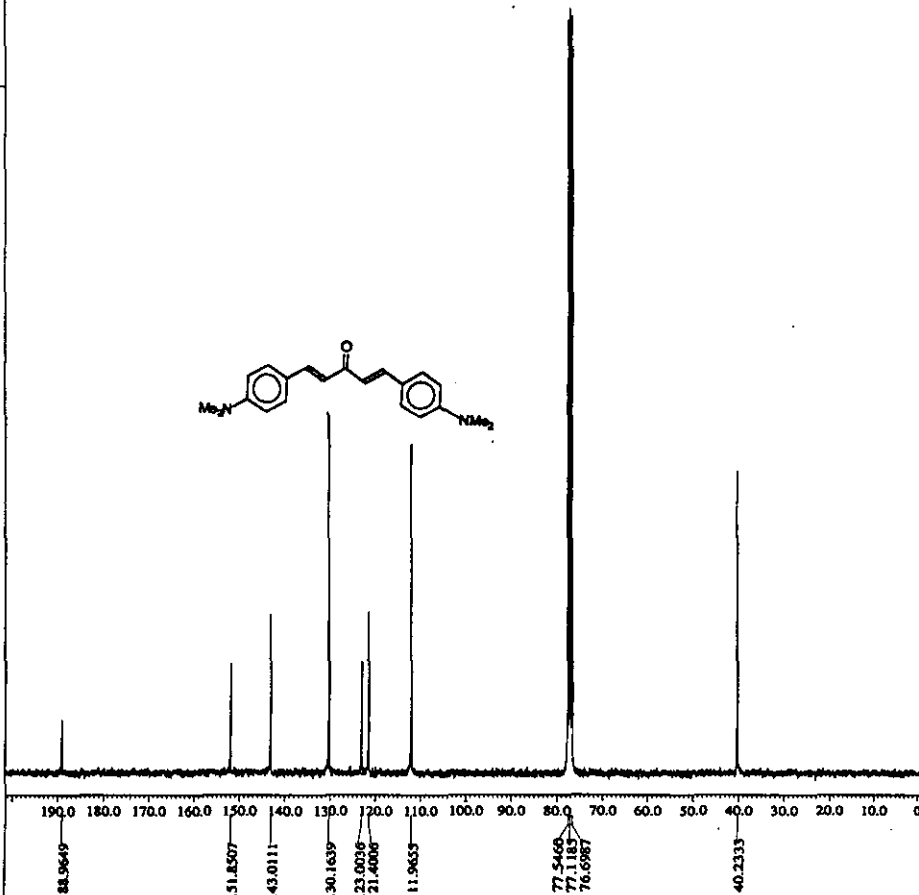
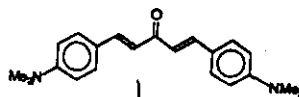
Data Format = 1D COMPLEX  
 Dimensions = 2  
 Bin Width = 13C  
 Bin Size = 32768  
 Bin Units = [ppm]

Scans = 4920  
 Mod\_return = 23768  
 X\_points = 4  
 X\_preprocs = 13C  
 X\_domain = 100.0 [ppm]  
 X\_offset = 78.87579184 [kHz]  
 X\_freq = 18.90339189 [kHz]  
 X\_reswap = 0.87489184 [Hz]  
 X\_acq\_duration = 1.1324272 [s]  
 Irr\_domain = 1X  
 Irr\_offset = 8.0 [ppm]  
 Irr\_freq = 308.3521888 [kHz]  
 Digital Filter = F2LSZ  
 Filter Factor = 1

Delay\_wd\_start = 4-OCT-1999 19:21  
 Actual\_start\_time = 81.4 [us]  
 X\_sample = 30 [deg]  
 X\_p0\_width = 9.2 [us]  
 X\_pulse = 9.46466667 [us]  
 Relaxation\_delay = 1 [s]  
 X9 = 9.2 [us]  
 Irr90 = 16.8 [us]  
 Tr19 = 10 [us]  
 Qn90 = 10 [us]  
 X90\_hi = 18 [us]  
 Irr90\_hi = 18 [us]  
 Tr19\_hi = 10 [us]  
 Qn90\_hi = 10 [us]  
 X90\_lo = 88 [us]  
 Irr90\_lo = 62 [us]  
 Tr19\_lo = 10 [us]  
 Qn90\_lo = 10 [us]

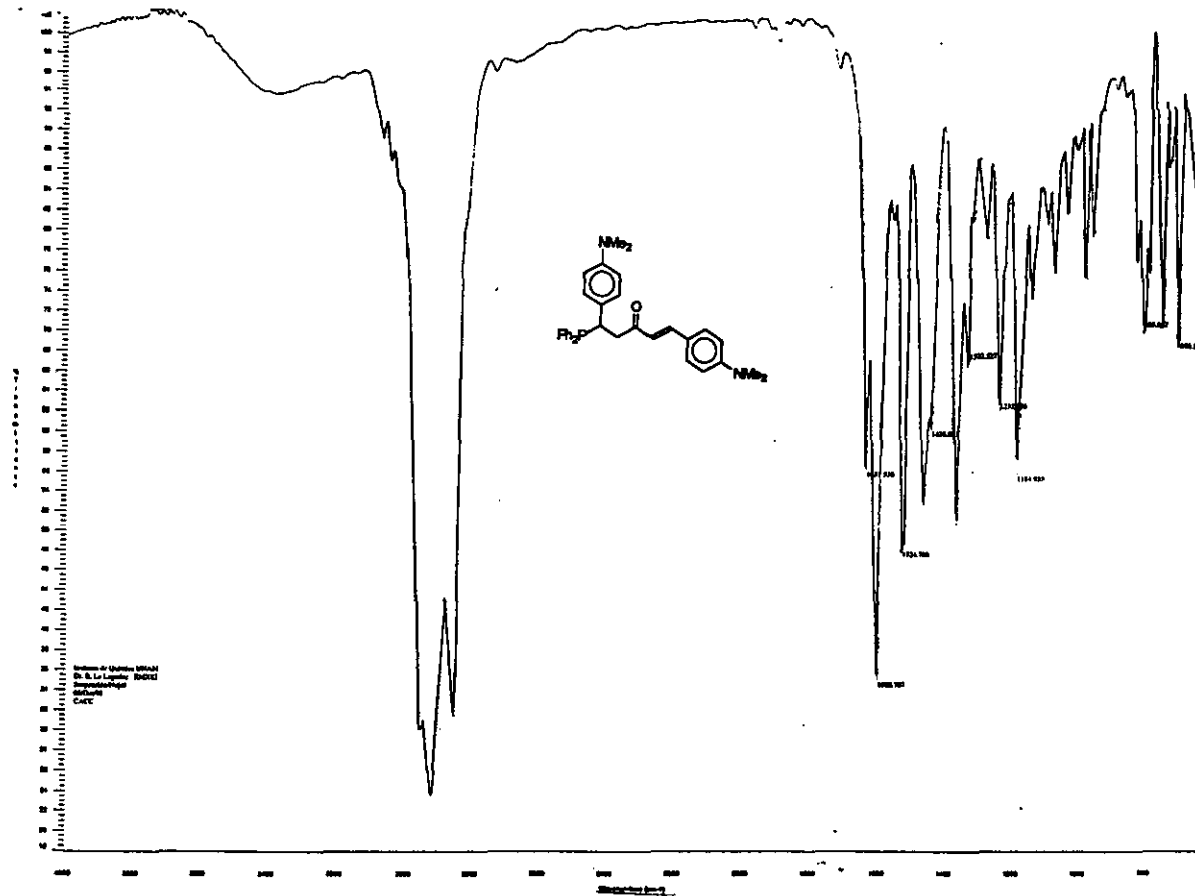
Spin\_lock\_90 = 0.1 [ms]  
 Spin\_lock\_attn = 29 [dB]  
 Acq\_card = 16 [bits/20]  
 Field\_strength = 7.0586013 [T]  
 Filter\_mode = MORTENWORM  
 Filter\_width = 9.44602928 [kHz]  
 Nuvv\_gain = 18  
 Irr\_sode = 144  
 Obs\_width = 1 [us]  
 Obs\_noise = 60000  
 Irr\_width = 62 [us]  
 Irr\_noise = 60475  
 Tr1\_width = 3 [us]  
 Tr1\_noise = 60475  
 Tr1\_sode = 1 [us]  
 Qn\_width = 60475  
 Qn\_noise = 60475

Solvent = CHLOROFORM-D  
 Lock\_strength = 1514  
 Lock\_level = 180  
 Lock\_gain = 30  
 Lock\_wd\_offset = 29.6319 [kHz]



X : parts per Million : 13C

Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 1c

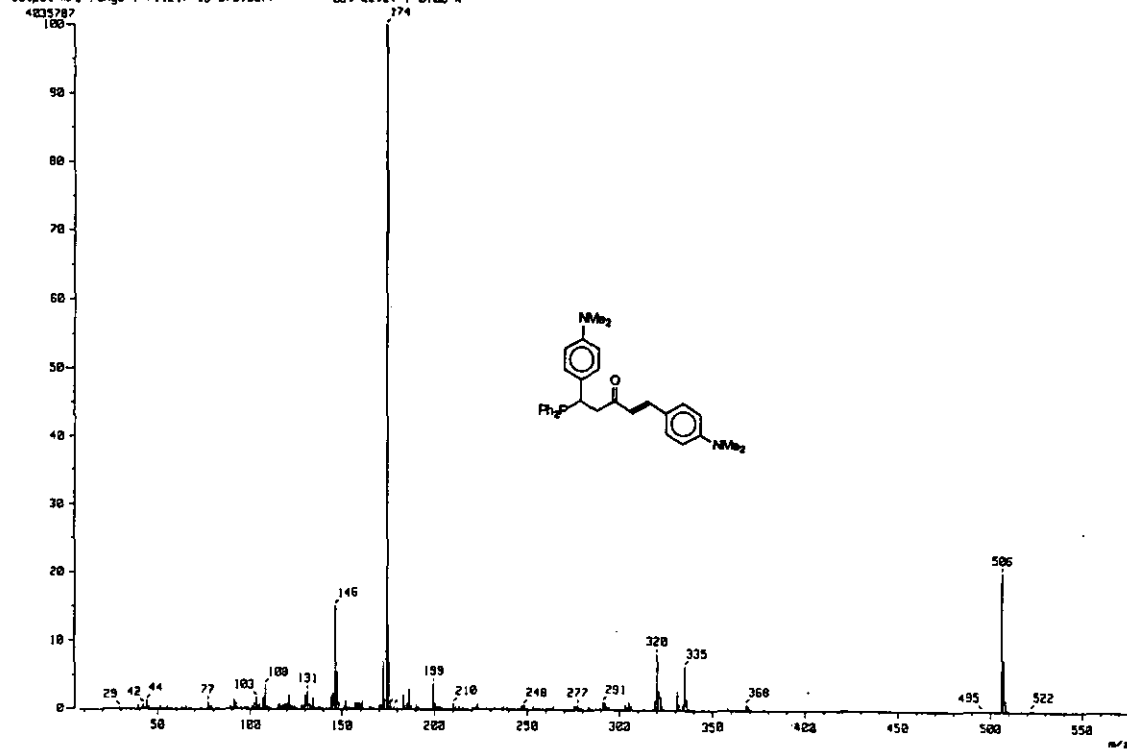


Instrument: FTIR (Spectra 1000)  
Dr. E. Lozano (2024)  
Spectroscopy  
CIC

Espectro de Infrarrojo del compuesto 2c



( Mass Spectrum )  
Data : Dr-L. Lagado-Ronan-030 Date : 01-Feb-99 12:09  
Sample: 3  
Note : -  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion [M<sup>+</sup>-Linear]  
RT : 1.65 min Scan# : (39,74)-(39,43) Temp : 194.8 deg.C  
BP : m/z 174.0000 Int. : 394.88  
Output m/z range : 7.1217 to 575.6577 Cut Level : 0.00 x



Espectro de masas del compuesto 2c

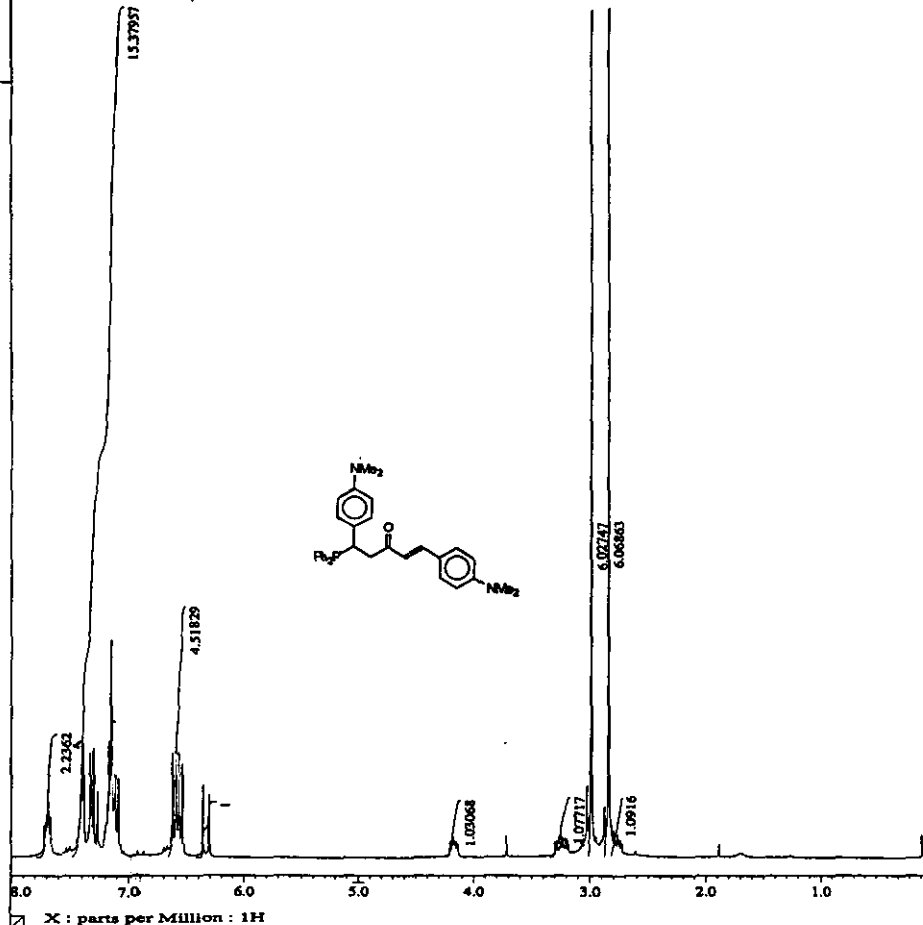
# JEOL

```

File Name      = RMX21.6
Author         =
Sample ID      = RMX21
Content        = Single Pulse Subroutines
Creation Date  = 6-OCT-1998 17:36:22
Revision Date  = 6-OCT-1998 17:59:33

Spec Site     = Eclipse 300
Spec Type     = RMX21_PULP

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = 2
Dia Title     =
Dia Title     = 18
Dia Size      = 16394
Dia Units     = (ppm)
Scans         = 30
Mod_return    = 1
K_points      = 16384
K_prescans    = 8
K_domains     = 18
K_offset      = 5.0 (ppm)
K_freq        = 300.63118856 (MHz)
K_sweep       = 4.80850828 (kHz)
K_resolution  = 0.27218189 (Hz)
K_acq_duration = 3.6239713 (s)
Digital Filter = FALSER
Filter_factor = 1
Delay_start   = 1 (s)
Actual_start_time = 6-OCT-1998 17:33
Acq_delay     = 0.2162 (ms)
K_angle       = 45 (deg)
K_90_width    = 14.9 (ms)
K_pulse       = 7.25 (ms)
Relaxation_delay = 6 (s)
Z90           = 14.3 (ms)
Xr90         = 14.9 (ms)
Tr90         = 10 (ms)
Qn90        = 10 (ms)
E90_h1       = 10 (ms)
Xr90_h1      = 10 (ms)
Tr90_h1      = 10 (ms)
Qn90_h1      = 10 (ms)
E90_l0       = 62 (ms)
Xr90_l0      = 62 (ms)
Tr90_l0      = 10 (ms)
Qn90_l0      = 10 (ms)
Spin_lock_90 = 0.1 (ms)
Spin_lock_attn = 29 (dB)
Adc_card      = 16/1MHz/20
Field_strength = 7.0586013 (T)
Filter_mode   = MVTWSCNTR
Filter_width  = 3.28397342 (kHz)
Recvr_gain    = 37
Irx_mode      = 148
Obs_width     = 1 (ms)
Obs_noise     = WAGN8
Irx_width     = 62 (ms)
Irx_noise     = WAGN78
Tr1_width     = 1 (ms)
Tr1_noise     = WAGN73
Qn1_width     = 1 (ms)
Qn1_noise     = WAGN88
Solvent       = CDCl3/CF3COOH-D
Lock_strength = 1083
Lock_level    = 100
Lock_gain     = 37
Lock_offsset  = 25.4819 (kHz)
Lock_phase    = 30 (deg)
Lock_offsstate = 28 QSC ON
Lock_state    = LOCK ON
  
```



Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 2c

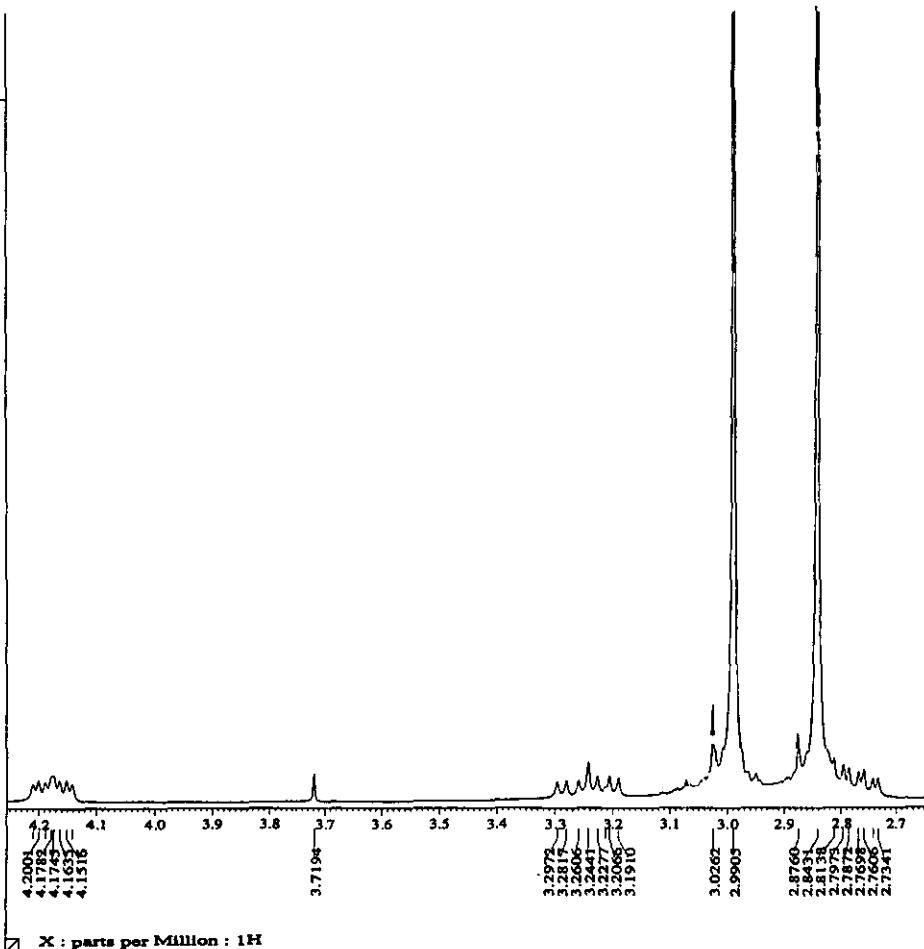
# JEOL

```

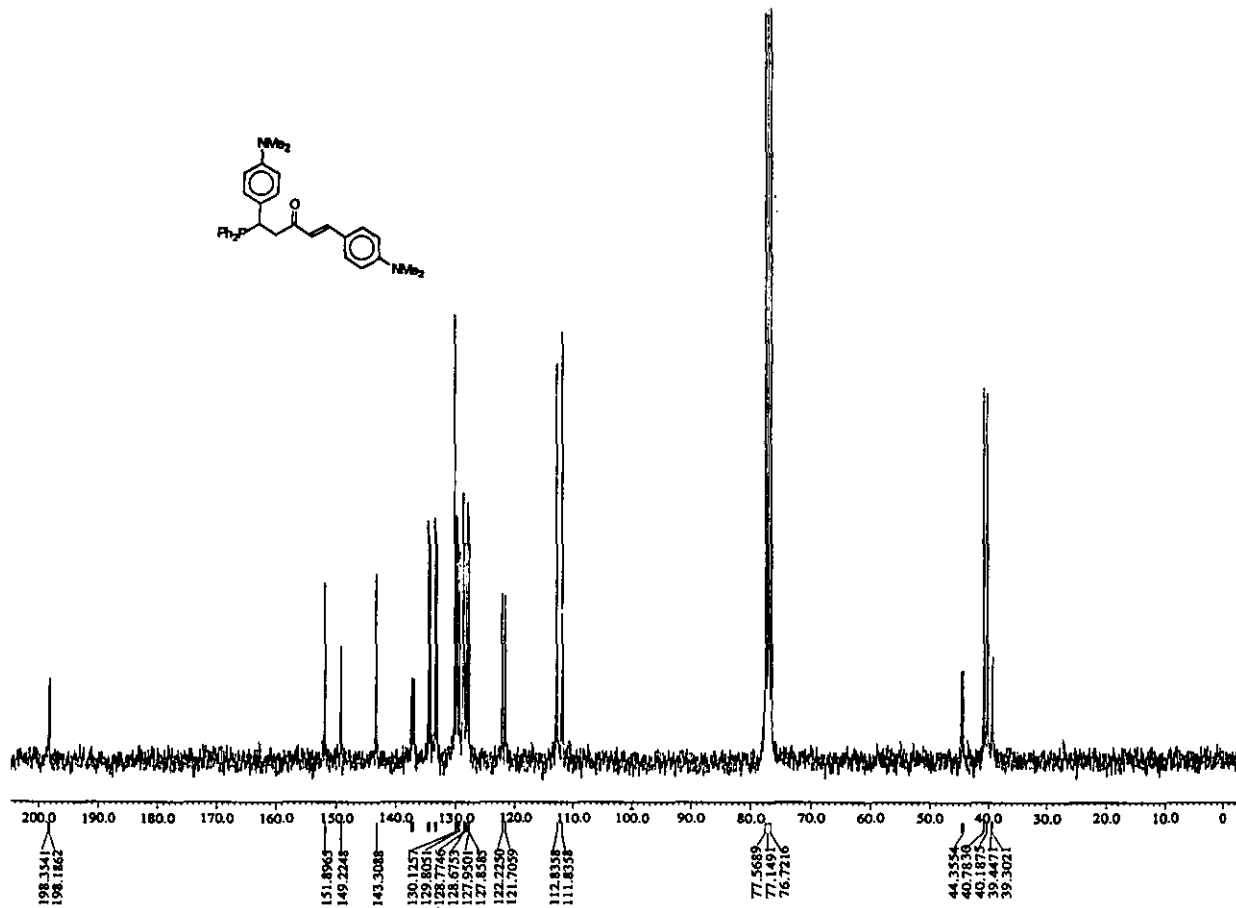
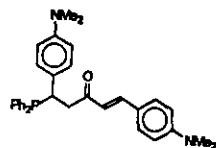
File Name      = RMN32.f
Author         =
Sample ID      = RMN33
Contact        = Single Pulse Experiment
Creation Date   = 6-OCT-1998 17:36:22
Revision Date  = 6-OCT-1998 17:36:22

Spec Site      = Eclipse+ 100
Spec Type      = RMN7A_JCM

Data Format     = 1D COMPLEX
Dimensions     = X
Dir Title      = 1K
Dir Size       = 16384
Dir Units      = [ppm]
Scaans         = 20
Mod_return     = 1
X_pulseps     = 16384
X_sweeps       = 0
X_gain        = 18
X_offset       = 8.0 [ppm]
X_freq        = 300.13134880 [kHz]
X_sweep       = 4.90836628 [kHz]
X_resolution   = 0.37314105 [Hz]
X_aqc_duration = 3.6399713 [s]
Digital Filter = F2L2M
Filter Factor   = 1
Delay_of_start = 1[s]
Actual_start_time = 6-OCT-1998 17:33
Acq_delay      = 0.2123 [sec]
X_angle        = 45 [deg]
X_90_width     = 14.8 [us]
X_pulse        = 7.23 [us]
Relaxation_delay = 4 [s]
X30            = 14.5 [us]
Irr90         = 14.5 [us]
Tr190         = 10 [us]
Qua90         = 10 [us]
X30_hi         = 18 [us]
Irr90_hi      = 18 [us]
Tr190_hi      = 10 [us]
Qua90_hi      = 10 [us]
X30_lo        = 62 [us]
Irr90_lo      = 62 [us]
Tr190_lo      = 10 [us]
Qua90_lo      = 10 [us]
Spin_lock_90   = 0.1 [ms]
Spin_lock_attn = 25 [dB]
Mds_gain      = 147 [Hz/30]
File_strength  = 7.0286013 [V]
Filter_mode    = NOTCHWORKS
Filter_width   = 2.25397342 [kHz]
Noise_gain     = 17
IRT_gain       = 144
Obs_width      = 1 [us]
Obs_noise      = WAGUC
Irr_width      = 62 [us]
Irr_noise      = WAGUC
Tr1_width      = 1 [us]
Tr1_noise      = WAGUC
Qua_width      = 1 [us]
Qua_noise      = WAGUC
Solvent        = CHLOROFORM-D
Lock_strength  = 1085
Lock_level     = 10
Lock_gain      = 27
Lock_gain_offset = 25.6319 [kHz]
Lock_phase     = 38 [deg]
Lock_obs_state = 28 OSC CW
Lock_state     = LOCK ON
  
```



Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 2c



7 X : parts per Million :  $^{13}\text{C}$

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto 2c

# JEOL

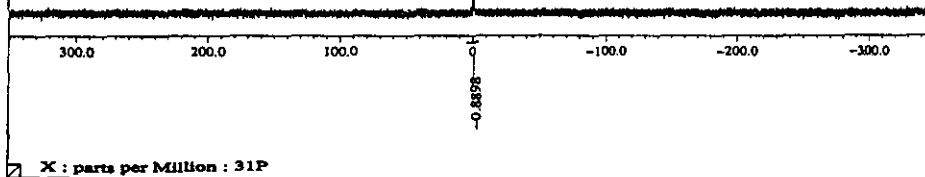
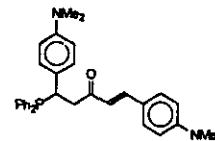
```

File Name      = HX033.2
Author         =
Sample ID     = HX033
Content       = single Pulse with H2O
Creation Date  = 6-OCT-1998 17:31:28
Revision Date  = 6-OCT-1998 17:31:28

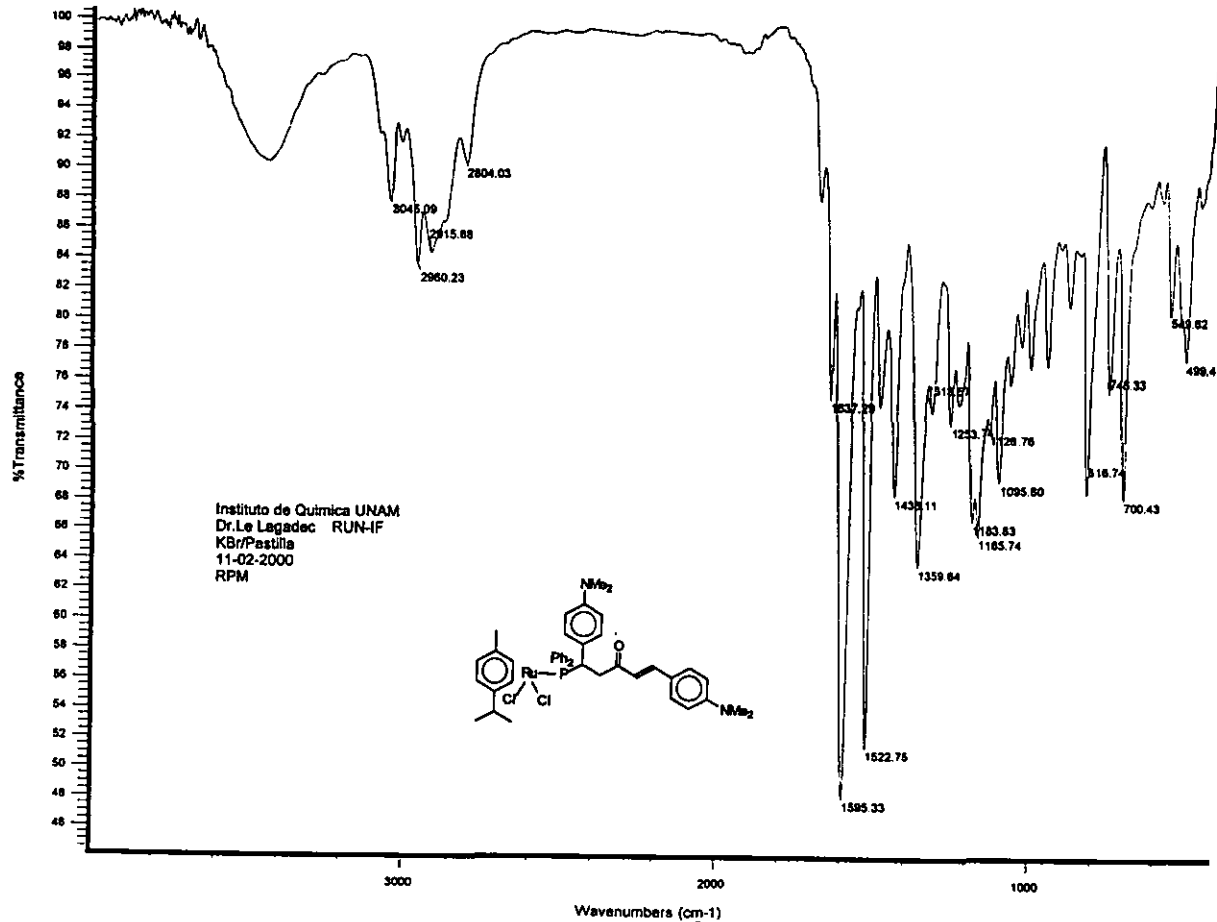
Spec Site     = Helipeco 300
Spec Type     = HX07A_000

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = 1
Dim 1 title   = 31P
Dim 1 size    = 32768
Dim 1 units   = (ppm)
Solve         = 30
Mod_return    = 1
X_posits      = 32768
X_procscans   = 4
X_domain      = 31P
X_offset      = 0(ppm)
X_freq        = 121.64838400 (MHz)
X_sweep       = 85.47808847 (kHz)
X_resolution  = 2.60834901 (Hz)
X_acq_duration = 0.3833856 (s)
Err_domain    = 18
Err_offset    = 5.0 (ppm)
Err_freq      = 300.53118880 (MHz)
Digital_filter = PALMS
Filter_factor  = 1
Delay_of_start = 1(s)
Actual_start_time = 6-OCT-1998 17:30
Acq_delay     = 21.7 (us)
X_sample      = 20 (deg)
X_p0_width    = 0.2 (us)
X_pulse       = 2.73333333 (us)
Relaxation_delay = 1(s)
X20           = 0.2 (us)
Irr50         = 14.2 (us)
Tr150         = 10 (us)
Qua50         = 10 (us)
X20_hi        = 7.6 (us)
Irr50_hi      = 10 (us)
Tr150_hi      = 10 (us)
Qua50_hi      = 10 (us)
X20_lo        = 28 (us)
Irr50_lo      = 62 (us)
Tr150_lo      = 10 (us)
Qua50_lo      = 10 (us)
Spin_lock_p0  = 0.1 (us)
Spin_lock_attn = 39 (dB)
Adv_guard     = 36 (MHz/30
Pulse_strength = 7.0386613 (W)
Filter_mode    = HWTTCOACTS
Filter_width   = 42.57979332 (kHz)
Recvr_gain     = 37
Irr_noise      = 146
Obs_width      = 1 (us)
Obs_noise      = NADGN
Irr_pwidth     = 62 (us)
Irr_noise      = NALFS
Tri_pwidth     = 1 (us)
Tri_noise      = NALFS
Qua_pwidth     = 1 (us)
Qua_noise      = NADGN
Solvent        = CHLOROFORM-D
Lock_strength  = 1112
Lock_level     = 150
Lock_gain      = 37
Lock_ssw_offset = 25.6519 (kHz)

```

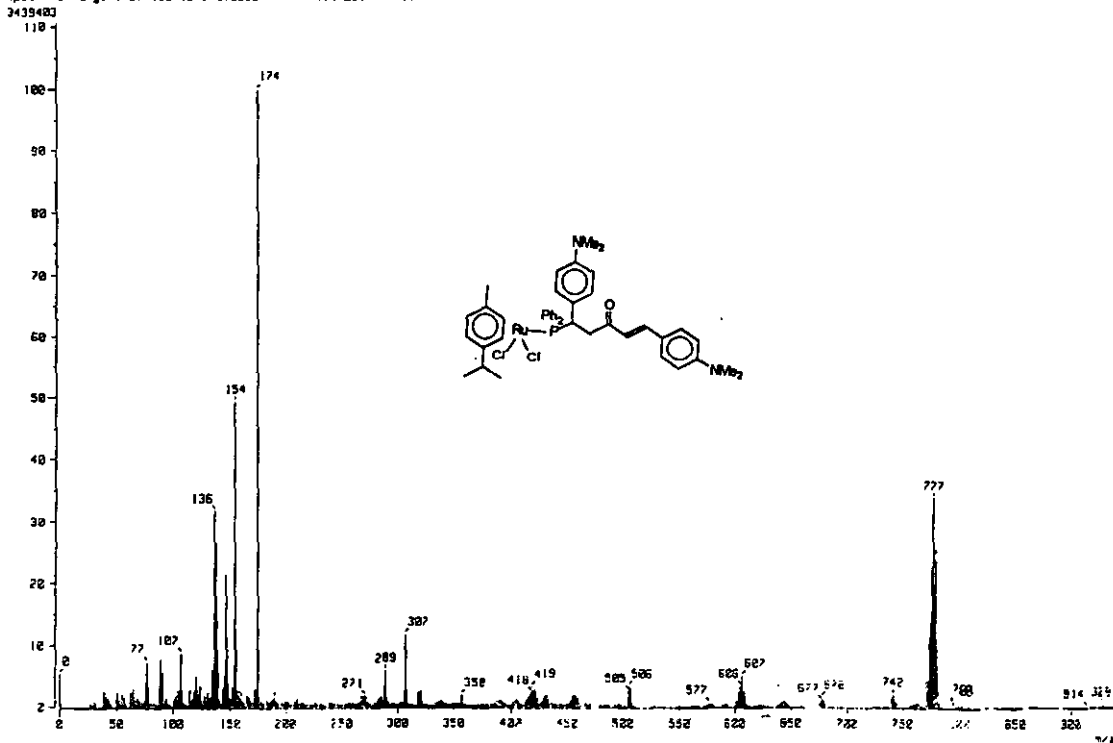


Espectro de RMN <sup>31</sup>P del compuesto 2c



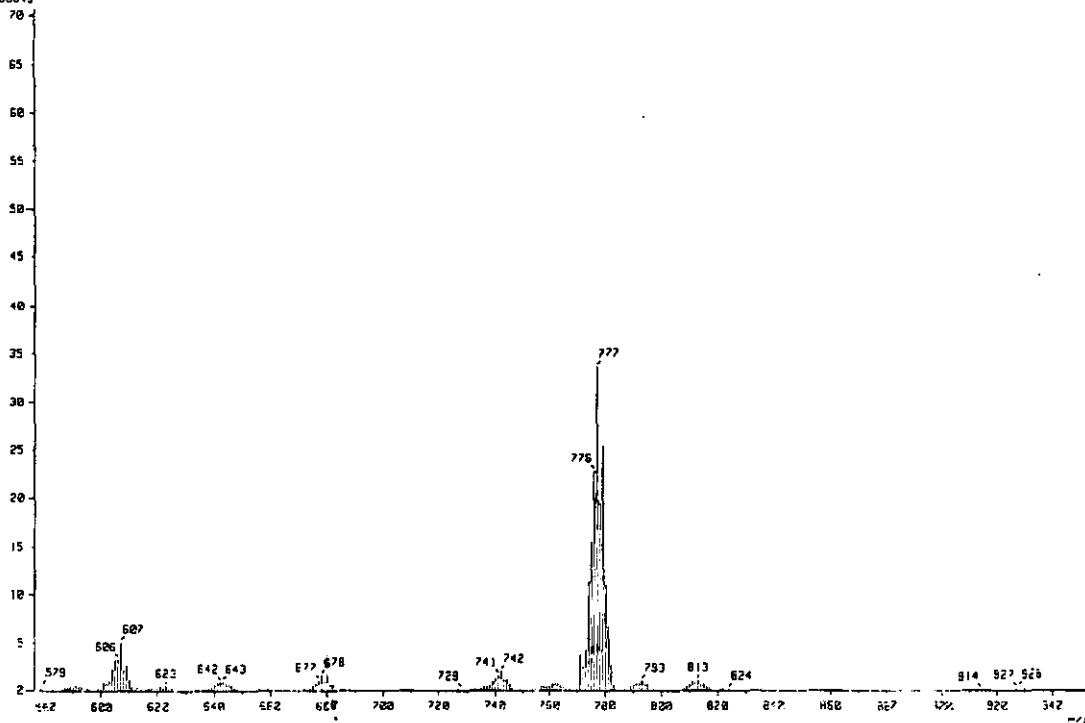
Espectro de infrarrojo del compuesto 3c

[ Mass Spectrum ]  
 Date : Dr-Cabrera043      Date : 10-Feb-98 00:34  
 Sample: 3b  
 Note : Le-Lagadeec      Ion Mode : FPD+  
 Inlet : Direct  
 Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
 RT : 1.09 min      Scan : (2,8)      Temp : 355.3 deg.C  
 BP : m/z 174.0000      Int. : 296.32  
 Output m/z range : 0.0000 to 940.0000      Cut Level : 0.00 x



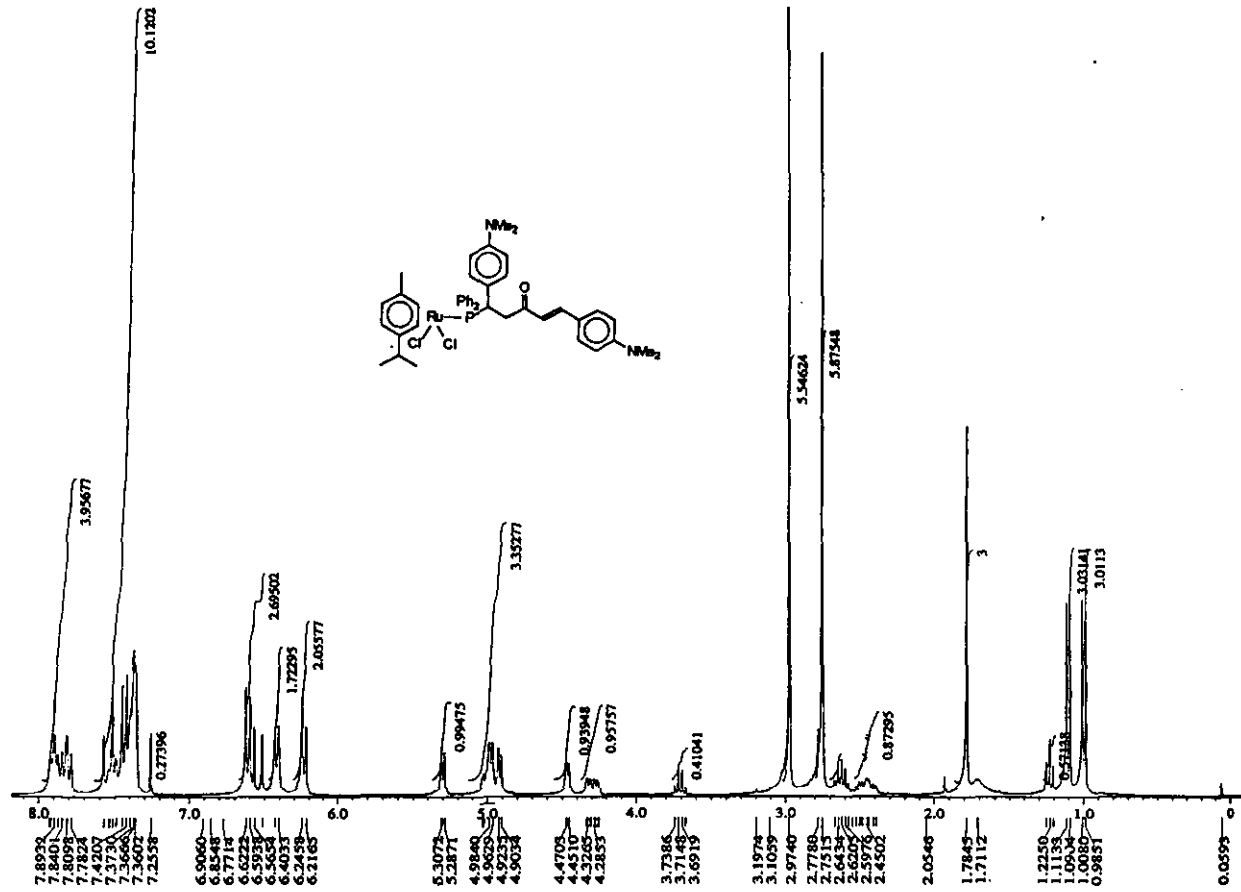
Espectro de masas del compuesto 3c

[ Mass Spectrum ]  
Data : D-Cabrera043 Date : 18-Feb-98 08:34  
Sample: 3b  
Note : La-Legadec Ion Mode : FPD+  
Inlet : Direct  
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
RT : 1.05 min Scan : (2,8) Temp : 355.3 deg.C  
BP : m/z (74.0000) Int. : 256.32  
Output m/z range : 577.4251 to 952.6120 Cut Level : 0.00 %  
2195845



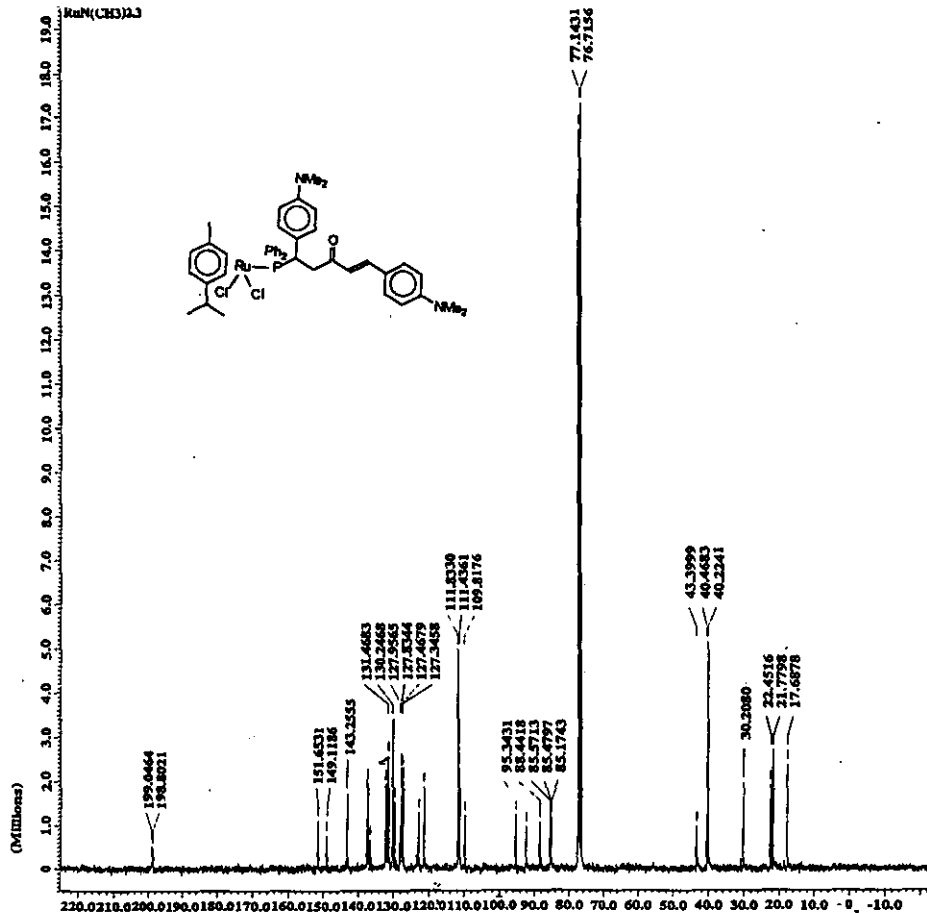
**Espectro de masas del compuesto 3c**





7 X : parts per Million : 1H

Espectro de RMN <sup>1</sup>H del compuesto 3c



**JEOL**

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

File Name = RuM(CH3)2.2  
 Author =  
 Sample ID = RuM(CH3)2  
 Contain = Single Pulse with Recs  
 Creation Date = 18-JAN-2008 14:08:47  
 Revision Date = 18-JAN-2008 14:08:56

Spec Site = Hallope+ 300  
 Spec Type = DELTA\_HMR

Data Format = 1D COMPAK  
 Dimensions = X  
 Dir Title = 13C  
 Dir Site = 0192  
 Dir Delta = [ppm]  
 Acq\_Delay = 50.0[us]  
 Changer\_Sample = 0  
 Experiment = single\_pulse\_600  
 Field\_Strength = 7.056611[?]T  
 IRR90 = 10[us]  
 IRR90\_Ai = 10[us]  
 IRR90\_Le = 30[us]  
 IRR\_Domain = 18  
 IRR\_Width = 36[us]  
 Lock\_Status = KMS  
 NucOrb\_Gain = 13  
 Relaxation\_Delay = 1[s]  
 Scans = 3000  
 Solvent = CDCl3/CF3COOH-D  
 Spin\_Pet = 13[us]  
 Spin\_Lock\_90 = 0.1[us]  
 Spin\_Lock\_Attn = 39[db]  
 Spin\_Pet = 16[us]  
 Spin\_State = SPIN ON  
 Spin\_Status = SPIN ON  
 Temp\_Set = 22.4[degC]  
 Temp\_Pet = 30[degC]  
 Temp\_State = WMO OFF  
 Temp\_Status = WMO OFF  
 T90 = 22.8[us]  
 T90\_Ai = 30[us]  
 T90\_Le = 43[us]  
 X\_Acq\_Duration = 0.4332868[s]  
 X\_Domain = 13C  
 X\_Freq = 78.97579164[MHz]  
 X\_Offset = 160[ppm]  
 X\_Points = 0192  
 X\_Pressure = 4  
 X\_Pulse = 4.26666667[us]  
 X\_Resolution = 2.36784996[Hz]  
 X\_Sweep = 18.90289168[MHz]

7

X : parts per Million : 13C

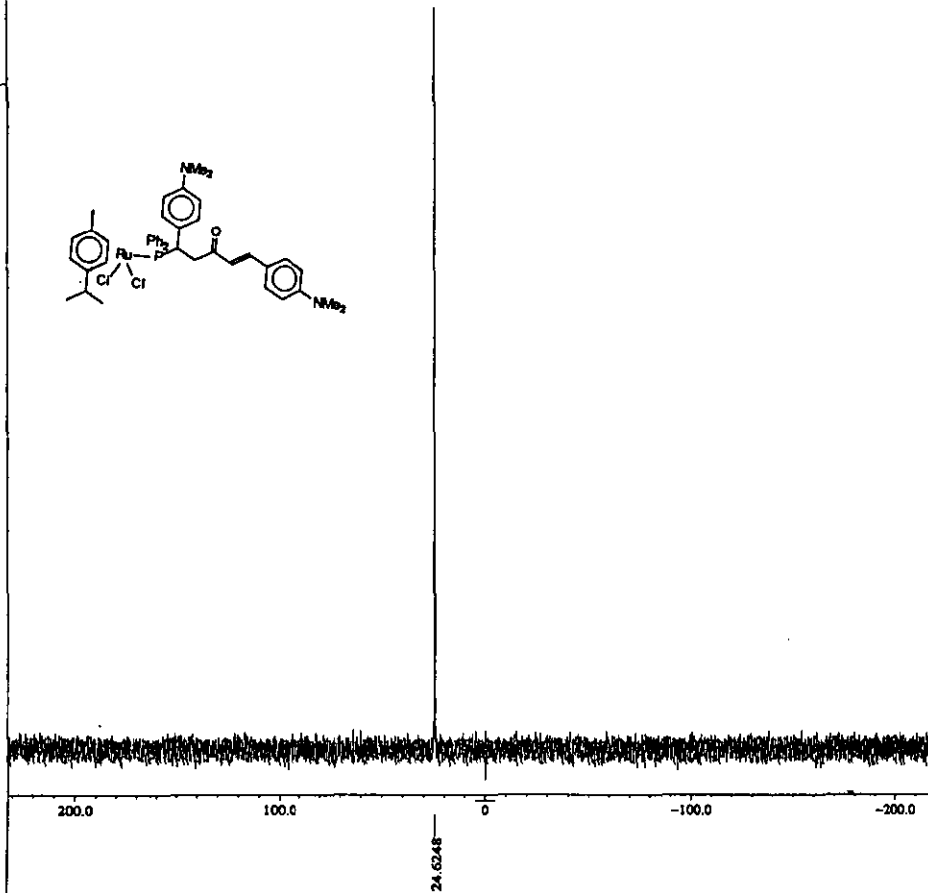
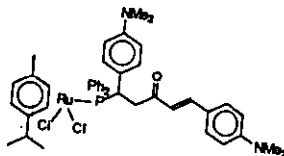
Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto 3c

```

File Name      = KKKK4.9
Author         = KKKK4
Sample ID      = KKKK4
Comment       = Single Pulse with Area
Creation Date  = 13-OCT-1998 17:50:42
Revision Date  = 13-OCT-1998 18:52:02

Spec Site     = Sulphec 300
Spec Type     = DELTA_90X

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = X
Dim Title     = 31P
Dim Size      = 32768
Dim Units     = [ppm]
Scaze        = 30
Mod_return    = 1
X_points      = 32768
X_preprocs    = 4
X_domain      = 31P
X_offset      = 0 [ppm]
X_freq        = 121.65685406 [MHz]
X_sweep       = 89.47908847 [kHz]
X_resolution  = 3.62834091 [Hz]
X_acq_duration = 6.3823896 [s]
Irr_domain    = 1H
Irr_offset    = 3.0 [ppm]
Irr_freq      = 300.13115958 [MHz]
Digital_filter = FALKE
Filter_factor = 1
Delay_of_start = 1 [s]
Actual_start_time = 13-OCT-1998 17:49
Acq_delay     = 21.7 [us]
X_angle       = 30 [deg]
X90_width    = 8.3 [us]
X_pulse       = 2.73333333 [us]
Relaxation_delay = 1 [s]
X90          = 8.3 [us]
Irr90        = 14.8 [us]
Tris90       = 10 [us]
Qua90        = 10 [us]
X90_hi       = 7.4 [us]
Irr90_hi     = 18 [us]
Tris90_hi    = 10 [us]
Qua90_hi     = 10 [us]
X90_lo       = 18 [us]
Irr90_lo     = 42 [us]
Tris90_lo    = 10 [us]
Qua90_lo     = 10 [us]
Spin_lock_90 = 0.1 [ms]
Spin_lock_attn = 18 [dB]
Acq_card      = 10 [MHz/20]
Field_strength = 7.0866013 [T]
Filter_mode   = HUFFENBROTHERN
Filter_width  = 43.87979392 [kHz]
Recvr_gain    = 27
Irr_coda      = 144
Obs_width     = 1 [ms]
Obs_noise     = WALTZ
Irr_width     = 62 [us]
Irr_noise     = WALTZ
Tri_width     = 1 [ms]
Tri_noise     = WALTZ
Qua_width     = 1 [ms]
Qua_noise     = WALTZ
Solvent       = CHLOROFORM-D
Lock_strength  = 233
Lock_level    = 180
Lock_gain     = 24
Lock_obs_offset = 39.6319 [kHz]
    
```



X : parts per Million : 31P

Espectro de RMN <sup>31</sup>P del compuesto 3c

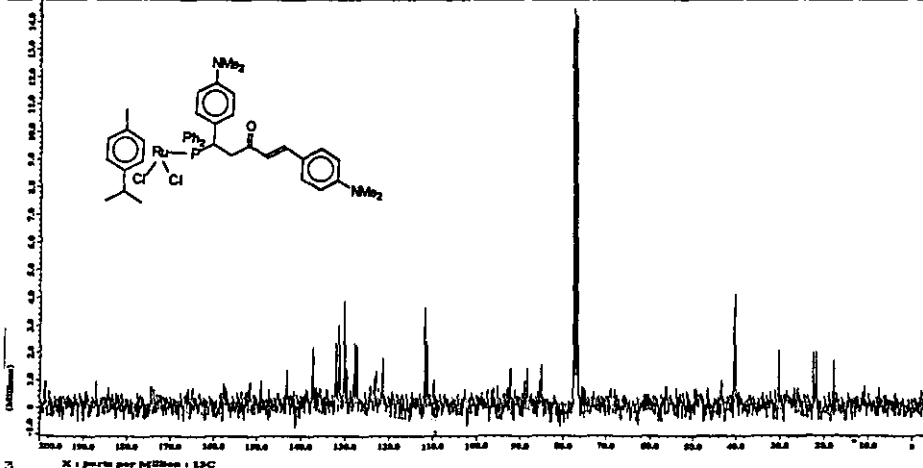


```

File name      = RuM(CM3)2_APT.3
Author         =
Sample ID      = Cabrera/RuM(CM3)2
Content        = RuM(CM3)2
Creation Date   = 15-DEC-1999 18:00:44
Revision Date  = 15-DEC-1999 18:01:04

Spec Site     = Eclipse+ 300
Spec Type     = DELTA_300

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = X
Dim Title     = 13C
Dim Size      = 32768
Dim Units     = [ppm]
Acq_delay     = 49.7[us]
Changer_sample = 0
Experiment    = apt_exp
Field_strength = 7.0580131[T]
Irr90        = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Irr_domain   = 1W
Irr_width    = 36[us]
J_constant    = 140[Hz]
Lock_status   = 3DLX
Recvr_gain    = 30
Relaxation_delay = 1[s]
Scans         = 79
Solvent       = CHLOROFORM-D
Spin_get      = 15[Hz]
Spin_lock_g0  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_set      = 15[Hz]
Spin_state    = SPIN ON
Spin_status   = SPIN ON
Temp_get      = 22.8[dc]
Temp_set      = 20[dc]
  
```



```

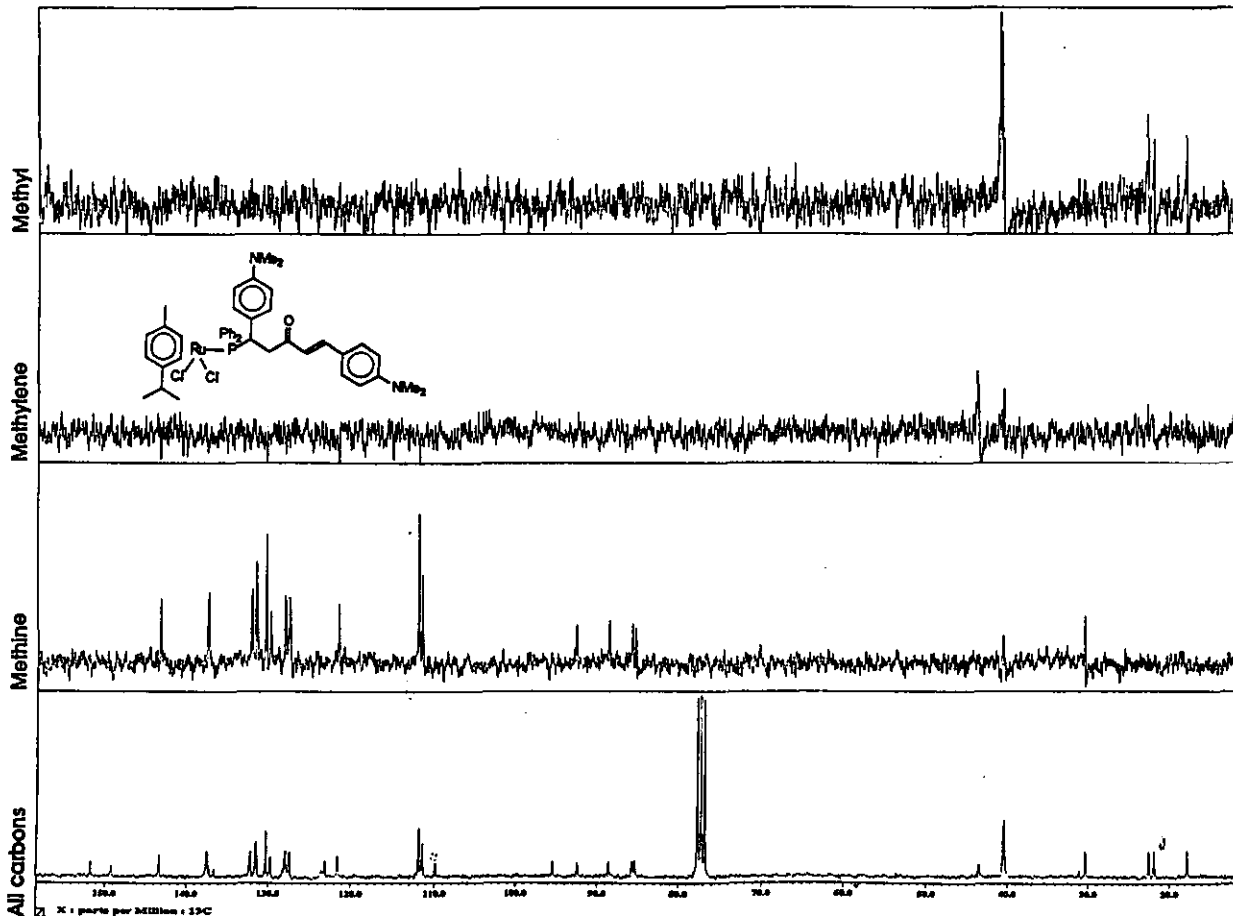
File Name     = RuM(CM3)2_CAJUOS.2
Author        =
Sample ID     = Cabrera/RuM(CM3)2
Content       = RuM(CM3)2
Creation Date  = 15-DEC-1999 17:55:54
Revision Date = 15-DEC-1999 17:56:14

Spec Site    = Eclipse+ 300
Spec Type    = DELTA_300

Data Format   = 1D COMPLEX
Dimensions   = X
Dim Title    = 13C
Dim Size     = 32768
Dim Units    = [ppm]
Acq_delay    = 50.8[us]
Changer_sample = 0
Experiment   = single_pulse_dec
Field_strength = 7.0580131[T]
Irr90       = 10[us]
Irr90_hi    = 10[us]
Irr90_lo    = 36[us]
Irr_domain  = 1W
Irr_width   = 36[us]
Lock_status  = 3DLX
Recvr_gain   = 30
Relaxation_delay = 1[s]
Scans        = 37
Solvent      = CHLOROFORM-D
Spin_get     = 14[Hz]
Spin_lock_g0 = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_set     = 15[Hz]
Spin_state   = SPIN ON
Spin_status  = SPIN ON
Temp_get     = 22[dc]
Temp_set     = 20[dc]
Temp_state   = TEMP OFF
  
```

X : ppm per nucleus : 13C

APT del compuesto 3c



DEPT del compuesto 3c