



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Síntesis de nuevos complejos de rutenio (II)
con ligantes fosfinitos tipo pinza

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

RICARDO CERÓN CAMACHO



EXAMENES PROFESIONALES
MÉXICO, D.F. FACULTAD DE QUIMICA AÑO 2005

m344199



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Dr. Juventino García Alejandré
VOCAL	Dr. Jesús Gracia Mora
SECRETARIO	Dr. Ronan Marie Le Lagadec
1er. Suplente	Dr. David Morales Morales
2º. Suplente	Q. F. B. Emma González Chimeo

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Química Inorgánica 2
Instituto de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema: Dr. Ronan Marie Le Lagadec



Sustentante: Ricardo Cerón Camacho



Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ricardo Cerón Camacho

FECHA: 16-may-05

FIRMA: 

“No debemos llenar la cabeza de los jóvenes
con fórmulas complicadas que pueden encontrar en cualquier libro,
hay que enseñarles a razonar. . .”

Albert Einstein

Dedicado a la memoria de mi abuelita

† **Enedina Rojas Roldán “Mami”**

“Dulce madre mía,
gracias por haberme dado en vida
su cariño de madre, la confianza y amor
más inmenos que un nieto pudiera recibir...”

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá Elsa Laura Camacho:

Por que ha dado fruto el esfuerzo de toda su vida, por haberme dado la herencia más grande y valiosa que pudiera recibir:
los valores de la vida, esfuerzo y constancia.
Gracias a su apoyo y consejo, he logrado la más grande de mis metas.

A mi novia Patricia Ruiz:

Por su amor, cariño y paciencia, porque gracias a ti salí adelante durante todo este tiempo.

A amigos y familiares::

A Mario Rodríguez, Juan Carlos Fuentes, mi compadre Lorenzo, mi padrino Argeo, mi madrina Velia, mi tía Carmen, la Bety, mi tío Julio, tío Víctor. Por haber estado a mi lado como una gran familia.

Al Dr. Ronan Le Lagadec:

Gracias por haber depositado en mí su confianza y brindarme su más sincera amistad, porque su ayuda y sabiduría fueron elementales para salir adelante.

Al Dr. David Morales Morales:

Por haberme dado la oportunidad de ser su colega y cuate, gracias por sus ánimos, comentarios y ayuda.

A mis amigos de la Facultad de Química:

A mis cuates de siempre Té moc, Noel, Omar, Marín, Mariano, Ruben, Oscar, Ulises, Nallely, Sarahí, Dámaris, Elizabeth, Martín, Rodolfo, Eidi, Angel y a todos aquellos que me dieron su amistad durante este lapso, siempre serán mis cuates.

A mis amigos del Instituto de Química:

A mis compas: Polvo, Víctor, Valente, Jimbo, Oscar, Laura, las jaguaras, que fueron siempre a todo dar conmigo durante mi estancia en el Instituto.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Química del rutenio como metal de transición	3
2.2. Importancia de los complejos $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}]$	3
2.3. Química de los ligantes tipo pinza	4
2.4. Complejos $[\text{Ru}(\text{PCP})]$	7
2.5. Avances recientes de los ligantes pinza con otros metales de transición	9
3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	12
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
4.1. Obtención de los ligantes fosfinito	13
4.2. Obtención de $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$	15
4.3. Obtención de $\{(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PCP})\}$	16
4.4. Obtención de $\{(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-}1,3\text{-(OPPh}_2)_2)\}$	22
4.5. Obtención de $\{(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{RuCl}_2\}$	23
4.6. Formación de la especie Ph_2POH	28
4.7. Reactividad de los compuestos de estructura puente	32
5. PARTE EXPERIMENTAL	34
5.1. Procedimientos generales	34
5.2. Síntesis general de los ligantes fosfinitos	37
5.3. Síntesis de $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$	37
5.4. Método general de síntesis de $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PCP})]$	38
6. CONCLUSIONES	42
7. PERSPECTIVAS	43
8. REFERENCIAS	44

1. INTRODUCCIÓN

Tener el control de las propiedades del centro metálico mediante un sistema de ligantes ha sido la meta de la química inorgánica y química organometálica. En química organometálica, los complejos contienen al menos un enlace directo metal de transición-carbono.

En los ligantes tipo *pinza*, por mucho tiempo se ha observado el modo de coordinación ECE, donde E es el átomo donador (E = N, P, S) y C un átomo de carbono, los cuales hacen que el ligante se enlace al metal de manera tridentada como un sistema donador de cinco electrones.¹ Este modo de enlazarse fuerza al ligante *pinza* a adoptar una conformación coplanar para formar una geometría cuadrada alrededor del metal d⁶ (Rh, Ir, Ni, Pd, Pt), también de forma pirámide cuadrangular sobre metales d⁸ (Ru, Rh, Ir).

Los complejos *pinza* PCP de rutenio con fosfinas (-PR₂, modo de coordinación fósforo-carbono-fósforo) han sido recientemente preparados por ciclometalación directa dando complejos como [RuCl(PCP)(PPh₃)] y son altamente sensibles al aire. La modificación de los ligantes *pinza* del tipo PCP ha sido de gran relevancia, al pasar de las típicas fosfinas (-PR₂) a los ligantes fosfinito (-OPR₂), donde se cambia de manera sustancial la densidad electrónica sobre el centro metálico, además de tener la ventaja de que estos ligantes fosfinito son relativamente más estables que sus análogas fosfinas.² También cabe señalar que existe una gran cantidad de complejos de rutenio(II), algunos son octaédricos y diamagnéticos y que además tienen una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo en catálisis homogénea.

Así, en el presente trabajo se describe la síntesis de nuevos complejos de rutenio(II) con ligantes fosfinito tipo *pinza*, donde se cambiaron los sustituyentes sobre el átomo de fósforo con fenilo y grupos isopropilo. Primeramente se inicia con la obtención de los ligantes correspondientes y el precursor de rutenio(II). El estudio muestra que se obtienen especies bimetalicas con estructura tipo puente al hacer reaccionar [(η⁶-p-

cimeno) RuCl_2]2 con ligantes fosfinito PCP tipo *pinza*, en contraste con los resultados obtenidos con otros metales donde se obtienen compuestos ciclometalados como productos de reacción. Así mismo, el ligante 1,3, bis(difenilfosfinito)ciclohexano presenta un comportamiento similar a su análogo aromático, donde se obtiene como producto el compuesto con estructura de puente. También, se hace una discusión acerca de la obtención de una especie Ph_2POH coordinada a rutenio, donde se pensó que la estructura original del ligante 1-3, bis(difenilfosfinito)ciclohexano se perdía. Finalmente se presentan algunos estudios de reactividad de los complejos obtenidos, donde se intentó sustituir uno o más cloruros.

2. ANTECEDENTES

2.1. Química del rutenio como metal de transición

El rutenio es un elemento de número atómico 44 con masa molecular de 101.07 g/mol, está situado en la tabla periódica en el segundo periodo de los metales de transición, y en el grupo VIIIA debajo del hierro y por encima del osmio. El rutenio tiene una configuración electrónica de $[\text{Kr}](4d)^7(5s)^1$; tiene siete isótopos, de los cuales dos de ellos ^{99}Ru y ^{101}Ru , tienen espín nuclear de 5/2 los cuales son perceptibles en RMN.

El rutenio tiene varios estados de oxidación, donde destacan Ru(III) y Ru(II). Los compuestos de Ru(III), generalmente son monómeros de bajo espín con una esfera de coordinación de seis, su configuración $[\text{Kr}](4d)^5$ da complejos de propiedades magnéticas interesantes. En este trabajo se parte de la sal de rutenio(III) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la cual es disponible en esta forma comercial y es material de partida de la mayoría de los precursores de rutenio. El rutenio(II) tiene una química diversa y fascinante: sus complejos tienen una gran variedad de propiedades que los ha convertido en un referente de este metal. La configuración electrónica del Ru(II) es $[\text{Kr}](4d)^6$ comúnmente da complejos monoméricos diamagnéticos de esfera de coordinación seis, aunque también existen un número importante de complejos monoméricos penta-coordinados y dímeros hexa-coordinados.³

2.2. Importancia de los complejos $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}]$

Los complejos de fórmula $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuX}(\mu\text{-X})_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), son muy versátiles, y han sido usados como precursores de complejos monoméricos utilizados en diversas transformaciones orgánicas. Los complejos $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$ (areno = C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, $1,4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2$, $1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$ y $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), han sido sintetizados por calentamiento de una disolución etanólica de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con el correspondiente ciclohexa-dieno.⁴ Estos complejos son diamagnéticos, y generalmente son escasamente

solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, pero el complejo $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{RuCl}_2]_2$ es soluble en disolventes clorados como el diclorometano y cloroformo.

Los complejos $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$, son considerados como una estructura dimérica (Figura 1) con dos puentes-cloruro.⁵

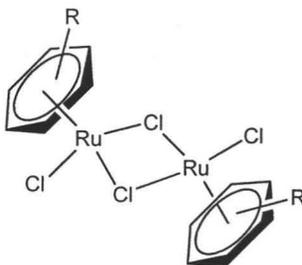


Figura 1. Estructura dimérica de los compuestos $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$.

El enlace $\mu\text{-Cl}$, en particular es muy débil y puede ser roto fácilmente cuando el dímero reacciona con bases de Lewis para dar el correspondiente complejo monomérico, además han causado interés ya que estos complejos son precursores de diversas especies con potencial aplicación en catálisis homogénea,⁶ además de que los complejos $[(\text{areno})\text{Ru}]$ forman especies importantes como vinilidenos, alenilidenos⁷ y cumulenos.⁸

2.3. Química de los ligantes tipo pinza

La investigación y desarrollo de metalociclos con fosfinas tipo *pinza* ha conllevado a desarrollar nuevas líneas de investigación en este aspecto. Dichos complejos con fosfinas tipo *pinza* tienen gran aplicación en catálisis homogénea (Ej. des-hidrogenación de olefinas²). Cabe mencionar que estos estudios se han sido realizados recientemente con paladio, iridio, níquel, platino, rodio, osmio⁹ y que por lo tanto los estudios con rutenio son relativamente escasos.

Los complejos tipo *pinza* con metales de transición usando fósforo como átomo donador fueron primeramente reportados en los años 70.¹⁰ En 1976 Moulton y Shaw sintetizaron el primer ligante *pinza* de este tipo. El término PCP se refiere a que tres

átomos están directamente coordinados al metal (M) en forma tridentada, en este caso: fósforo, carbono y fósforo. Otros complejos *pinza* comunes se denominan NCN, SCS, y CNC¹¹ donde el átomo donador (E) es S, N y C. Una variedad de ligantes *pinza* han sido preparados y se han basado en una estructura general.

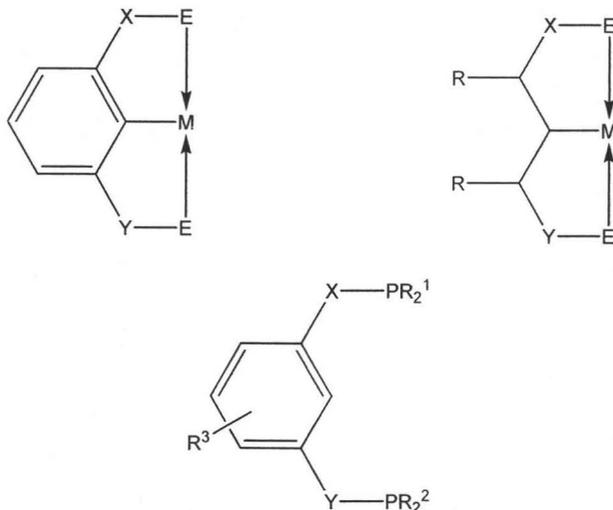


Figura 2. Estructura típica de un compuesto tipo *pinza* ECE y un ligante PCP.

Las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes tipo *pinza* PCP han sido modificadas por la variación de los sustituyentes en el fósforo (R^1 y R^2), y en el átomo eslabón (X y Y) entre el fósforo y una cadena alifática o anillo aromático con sustituyente en R^3 . Aquí algunos ejemplos: fosfinas ($X=Y=CH_2$, $R_1=R_2$ =alquilo o arilo) fosfinitos ($X=Y=(CH_2)_n-O$, $R_1=R_2$ =alquilo o arilo) y fosfitos ($X=Y=O$, $R_1=R_2=O$ -alquilo o O-arilo); también han sido sintetizados ligantes donde $R^3 \neq H$.

En estos complejos se presenta al menos un enlace σ carbono-metal y dos enlaces fósforo-metal. Estos compuestos tienen la característica de poseer el enlace C-M fuerte lo que es responsable de la gran estabilidad de dichos complejos.¹²

No fue sino hasta los años 80 cuando una revisión cuidadosa de las propiedades de dichos compuestos reveló que estas especies, dado sus puntos de fusión relativamente

altos (sublimaban sin descomponer), presentaban una alta estabilidad térmica, propiedad que podía ser utilizada a favor de la catálisis homogénea.¹³

Recientemente han adquirido gran importancia los ligantes PCP fosfinito que tienen la particularidad de ser más estables que sus análogos fosfinas PCP, además de presentar la característica de que sus productos de reacción tienen mayor estabilidad térmica y no se descomponen al aire, lo que representa una gran ventaja para su manejo.¹⁴

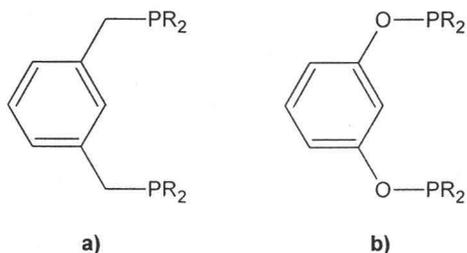
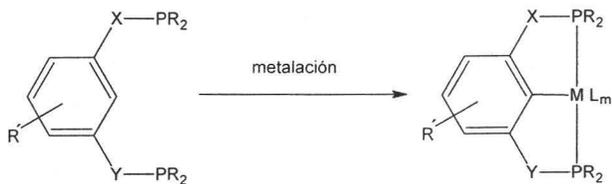


Figura 3. Ligantes pinza, a) las fosfinas clásicas, y sus análogos b) ligantes fosfinito.

Todas estas razones y la facilidad de modular las propiedades de los compuestos tipo *pinza* ha provocado que haya un creciente interés por la aplicación de estas especies en reacciones catalíticas.¹⁵ Hoy en día, estos compuestos han sido motivo de múltiples estudios, incluyendo aplicaciones en campos tan recientes como la nanociencia o aplicaciones más allá del uso como catalizadores, por ejemplo para el desarrollo de sensores químicos.¹

La ciclometalación (Esquema 1) ocurre cuando un ligante tipo *pinza* se coordina para formar dos ciclos de cinco miembros con una estructura $[MX_n(PCP)L_m]$.



Esquema 1. Obtención de un compuesto *pinza* por metalación.

Existen diversos usos de los complejos *pinza*¹³ con metales de transición, las principales aplicaciones se están dando en síntesis orgánica¹⁶ como catalizadores homogéneos: reacción de Heck,^{14, 17-21} acoplamientos de Suzuki,²¹⁻²³ des-hidrogenación de alcanos,²⁴⁻²⁹ condensaciones aldólicas,^{30, 31} y alquilación alílica asimétrica.³²

2.4. Complejos [Ru(PCP)]

Los complejos *pinza* PCP de rutenio han sido recientemente preparados por ciclometalación directa dando complejos como [RuCl(PCP)(PPh₃)] (Figura 4) y que son altamente sensibles al aire.^{33, 34}

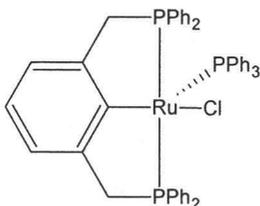


Figura 4. Estructura de un complejo *pinza* de rutenio(II)

Se han desarrollado nuevos métodos para obtener complejos de esta naturaleza y con este metal, sin embargo, ello depende del átomo donador en el ligante *pinza*.³⁵ van Koten y colaboradores³⁶ han utilizado de manera exitosa compuestos tipo *pinza* NCN y PCP (Figura 5) de rutenio para llevar a cabo reacciones de transferencia de hidrógeno y reducir cetonas a sus respectivos alcoholes en presencia de PrⁱOH como fuente de hidrógeno y KOH como promotor de la reacción (Esquema 2).

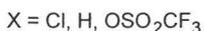
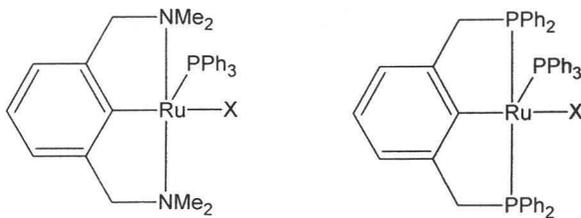
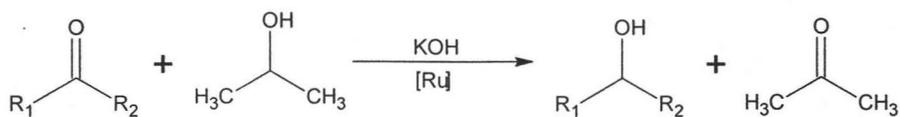


Figura 5. Compuestos NCN y PCP de rutenio.



Esquema 2. Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por un compuesto pinza.

A pesar de que ambos compuestos son activos en este proceso, los mejores rendimientos fueron obtenidos con los compuestos PCP, hasta un máximo de 98% de rendimiento bajo condiciones de reflujo para el caso de la ciclohexanona. Esto es mucho mayor a lo encontrado previamente con compuestos derivados de fosfinas monodentadas como $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ó $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$.³⁷ Dados estos resultados, se han realizado intentos por aplicar esta reactividad para la obtención de alcoholes enantioméricamente puros, utilizando complejos de rutenio con ligantes *pinza* PCP quirales (Figura 6).³⁸ Sin embargo, a pesar de que el compuesto empleado exhibe una actividad catalítica comparable a la de sus contrapartes no quirales en la reacción con $\text{Pr}'\text{OH}$ y acetofenona, la inducción asimétrica es bastante pobre (14% ee).³⁹

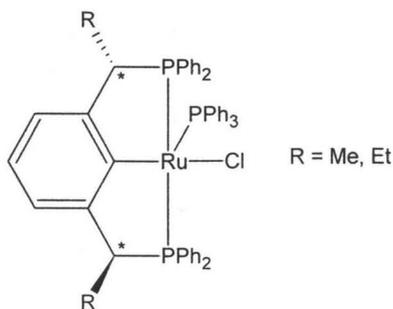
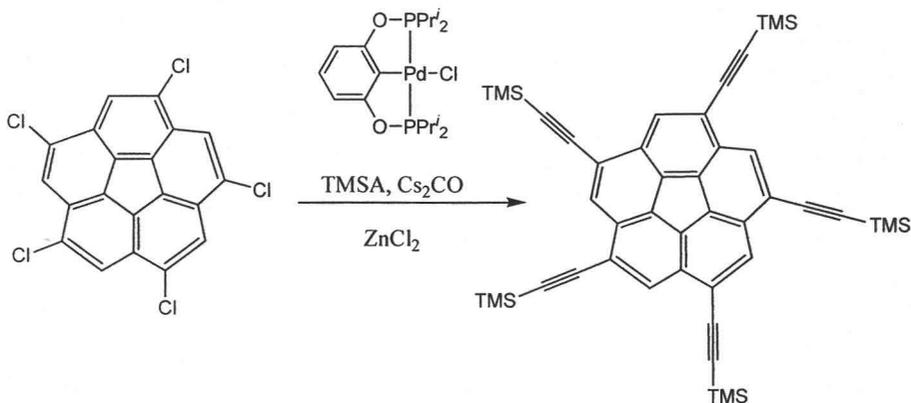


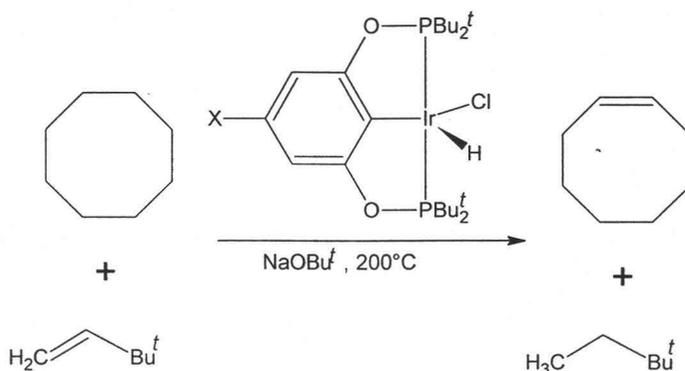
Figura 6. Compuesto *pinza* quiral de rutenio

2.5. Avances recientes de los ligantes *pinza* con otros metales de transición

Así dentro de los avances recientes en materia de diseño y aplicación de ligantes tipo *pinza* en síntesis orgánica, se tiene el uso de ligantes fosfinito en acoplamientos C-C de tipo Sonogashira,⁴⁰ y ha permitido que Siegel y colaboradores⁴¹ puedan llevar a cabo la síntesis de coranulenos en altos rendimientos. Mientras que Brookhart y colaboradores,⁴² han empleado de manera exitosa compuestos *pinza* PCP fosfinito para llevar a cabo reacciones de des-hidrogenación catalítica de enlaces C-H. Estos compuestos presentan reactividades similares a sus análogas fosfinas, además de presentar dos ventajas importantes; primero, los ligantes *pinza* PCP fosfinito pueden ser sintetizados más fácilmente que sus análogas fosfinas y segundo, no se tiene que generar la especie dihidruro para observar actividad catalítica, toda vez que el catalizador es generado *in situ* por simple adición de una base como NaOBu' (Esquema 3).



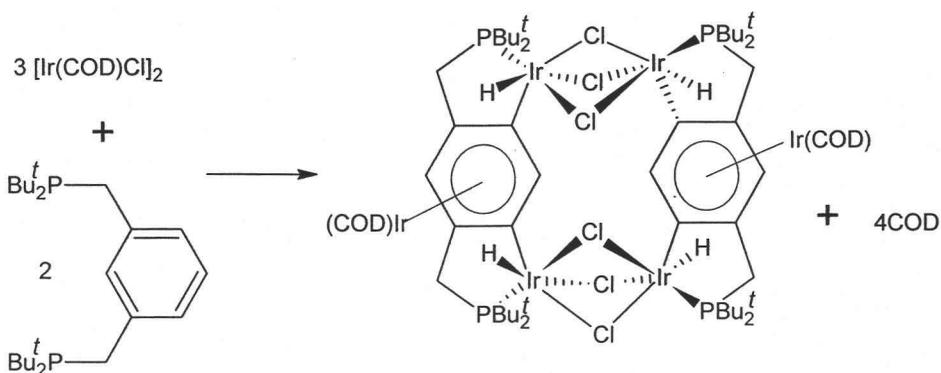
Esquema 3. Síntesis de coranulenos por acoplamiento Sonogashira.



Esquema 4. Reacción de des-hidrogenación catalítica.

Es de esperar que la química de los compuestos tipo *pinza* siga evolucionando, como lo ha mostrado hasta ahora, hacia su incursión en nuevas áreas de la química. Hoy en día, estos sistemas son considerados para su aplicación en química medicinal utilizando compuestos de plata y ligantes *pinza* para su aplicación como agentes antimicrobianos,⁴³ química bioorganometálica,⁴⁴ así como para el diseño de nanoestructuras y sistemas dendriméricos para su aplicación en sistemas de catálisis heterogénea y estudios en química supramolecular.⁴⁵

También, recientemente se han encontrado sistemas con ligantes *pinza* PCP, que tiene una estructura inusual (Esquema 5), donde la metalación del ligante ocurre en las posiciones 4 y 6 del anillo aromático del ligante PCP, obteniendo un complejo que puede verse como un dímero de dos metalociclos de Ir(III), donde los ligantes PCP están unidos por puentes de cloro. Esto en contraste con la reactividad esperada de estos ligantes, donde la metalación ocurre en la posición 2.⁴⁶



Esquema 5. Ejemplo de un modo de coordinación diferente al típico PCP.

Como se puede observar de todo lo anterior expuesto, los compuestos tipo *pinza* representan especies, en algunos casos para llevar a cabo procesos catalíticos que de otra forma con fosfinas convencionales no se podría. La facilidad con la que las propiedades estéricas y electrónicas de estos ligantes y sus complejos pueden ser variadas y moduladas hace que estos ligantes continúen siendo atractivos para el desarrollo y optimización de procesos catalíticos. De esta forma, diversos grupos de investigación mantienen como líneas de investigación prioritarias el desarrolló de nuevos ligantes tipo *pinza*, sus complejos y potencial aplicación mientras que otros grupos han decidido probar estos complejos como catalizadores en diversas transformaciones orgánicas. Por ello se pretende tener nuevos complejos con rutenio(II) y ligantes fosfinito PCP, para posteriormente utilizarlos en algunas reacciones catalíticas como por ejemplo la hidroformilación de olefinas, polimerización o transferencia de hidrógeno en cetonas.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

Diseñar métodos de síntesis para formar nuevos complejos de rutenio(II) con ligantes fosfinito PCP tipo *pinza*, ya que existen pocos estudios con este metal; así como hacer estudios de reactividad de los nuevos compuestos.

Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar los ligantes fosfinito variando los sustituyentes en el átomo de fósforo y la densidad electrónica del ligante.
- ✓ Sintetizar los complejos de rutenio con los ligantes fosfinito aromáticos.
- ✓ Sintetizar los complejos con el fosfinito de anillo alifático.
- ✓ Realizar estudios de reactividad con los complejos generados.
- ✓ Caracterizar cada uno de los complejos mediante la espectroscopía correspondiente: RMN (^1H y ^{31}P), espectrometría de masas (EM-FAB⁺), espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X.

Hipótesis

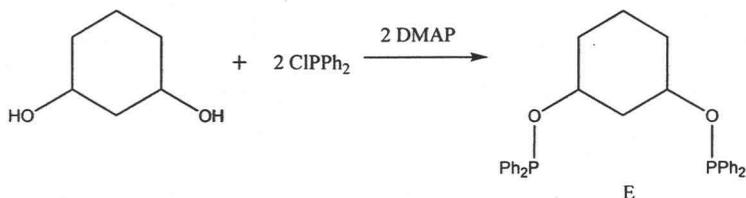
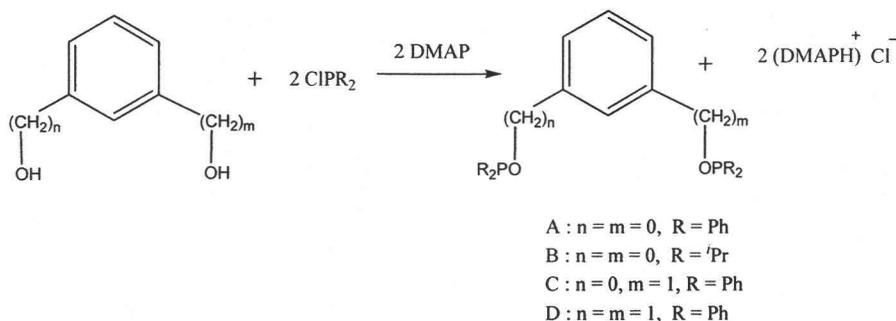
Al hacer reaccionar los ligantes fosfinitos con un precursor de rutenio(II) como el $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{RuCl}_2]_2$, bajo ciertas condiciones de reacción, se obtiene como producto de reacción el compuesto ciclometalado PCP correspondiente a cada ligante aun variando los sustituyentes en el átomo de fósforo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la primera serie de reacciones se obtuvieron compuestos bis-rutenio de estructura puente al hacer reaccionar el $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$ con los ligantes fosfito: $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-}(\text{OPPh}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-}(\text{OPPr}^i)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-}(\text{CH}_2\text{OPPh}_2)\text{-3-}(\text{OPPh}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{OPPh}_2)_2$ y $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-1,3-}(\text{OPPh}_2)_2$ (fosfito de anillo alifático).

4.1. Obtención de los ligantes fosfito

La síntesis de los ligantes fosfitos se realizó según el método reportado por Morales-Morales,²⁰ (Esquema 6):

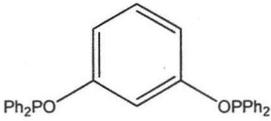
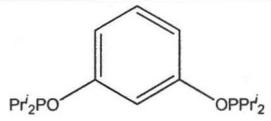
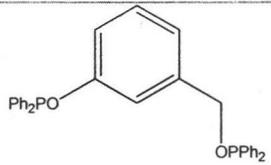
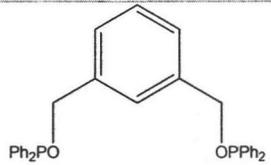
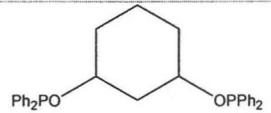


DMAP = 4-(dimetilamino)piridina

Esquema 6. Método general de síntesis de los ligantes fosfitos.

Los ligantes fosfito así sintetizados se utilizaron para sus correspondientes reacciones sin otro paso adicional de purificación, ya que en los espectros de RMN (^1H y ^{31}P) se observó que tienen un alto grado de pureza.

Tabla 1. Ligantes fosfinito sintetizados para el presente trabajo de tesis.

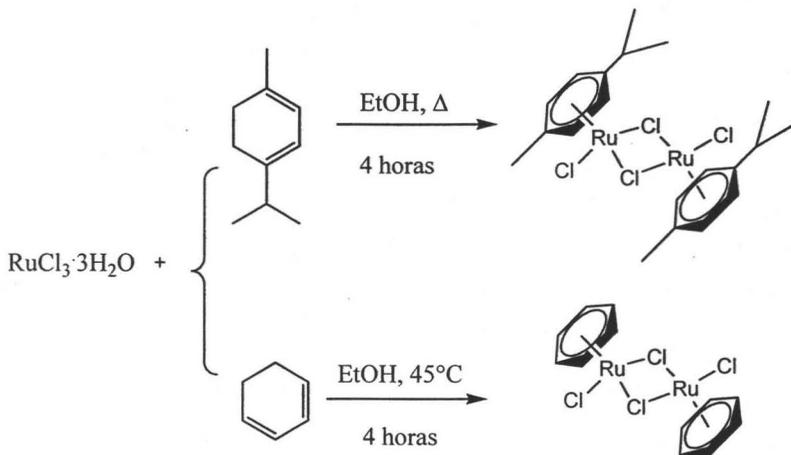
Ligante fosfinito	Propiedades	Rendimiento	RMN ³¹ P δ ppm
 $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ (A)	Aceite blanco muy viscoso, estable al aire	85%	111
 $C_6H_4-1,3-(OPPr_2)_2$ (B)	Aceite incoloro poco viscoso, muy sensible al aire	95%	149
 $C_6H_4-1-(CH_2OPPh_2)-3-(OPPh_2)_2$ (C)	Aceite amarillo y viscoso estable al aire	98%	112 y 115
 $C_6H_4-1,3-(CH_2OPPh_2)_2$ (D)	Aceite blanco sensible al aire	93%	115
 $C_6H_{10}-1,3-(OPPh_2)_2$ (E)	Aceite blanco sensible al aire	98%	109

Los ligantes se obtuvieron con un buen rendimiento (Tabla 1) y son un conjunto de aceites viscosos y que de forma general presentan la siguiente estabilidad al aire **A>C>D>E>B**, ya que luego de algunos días se observaba en RMN ³¹P la aparición de señales alrededor de 30 ppm correspondientes al óxido del fosfinito. Así se determinó

que el fosfinito **B** es el más sensible al aire, dado que el isopropilo en el átomo de fósforo no es un grupo protector para el grupo fosfinito; también se observa que los ligantes con fenilos son más estables si $n = 0$ y $m = 0, 1$; así también cuando $n = m = 1$, la estabilidad disminuye, esto porque se varía sustancialmente la densidad electrónica del anillo aromático al tener uno o dos metilenos. De manera similar, el fosfinito con anillo de ciclohexilo, presenta también sensibilidad al aire aunque contiene fenilos en el átomo de fósforo, esto se debe a que se cambio de manera radical la densidad electrónica del anillo, al pasar de la aromaticidad a un anillo saturado. Entonces puede decirse que la estabilidad del ligante se debe en gran medida a la protección del anillo aromático y grupos fenilo unido al grupo fosfinito.

4.2. Obtención de $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$

Los precursores de Ru(II) fueron preparados a partir de la sal de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en presencia del dieno correspondiente⁴, el uso de atmósfera inerte no es necesario (Esquema 7).

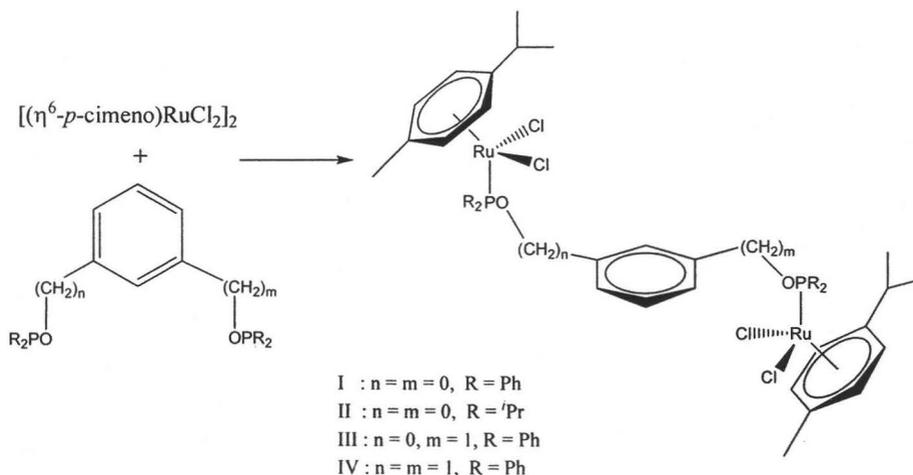


Esquema 7. Preparación de los dímeros de rutenio(II).

Esta reacción redox da en buenos rendimientos los dímeros correspondientes, los cuales se obtienen en forma de sólidos y son usados así para sus correspondientes reacciones.

4.3. Obtención de $\{(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PCP})\}$

Una vez preparado el ligante fosfinito, enseguida se hizo reaccionar cada uno con el dímero $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$ con una estequiometría 1:1 en diclorometano a temperatura ambiente, como se indica a continuación (Esquema 8):



Esquema 8. Síntesis general de los compuestos tipo puente.

Los productos de estas reacciones son cristalinos y se obtienen con buenos rendimientos y pureza. Los espectros de RMN ^1H , mostraron de qué se trataba de una estructura tipo puente. Los productos de estas reacciones se caracterizaron por RMN (^1H y ^{31}P) y EM (FAB^+).

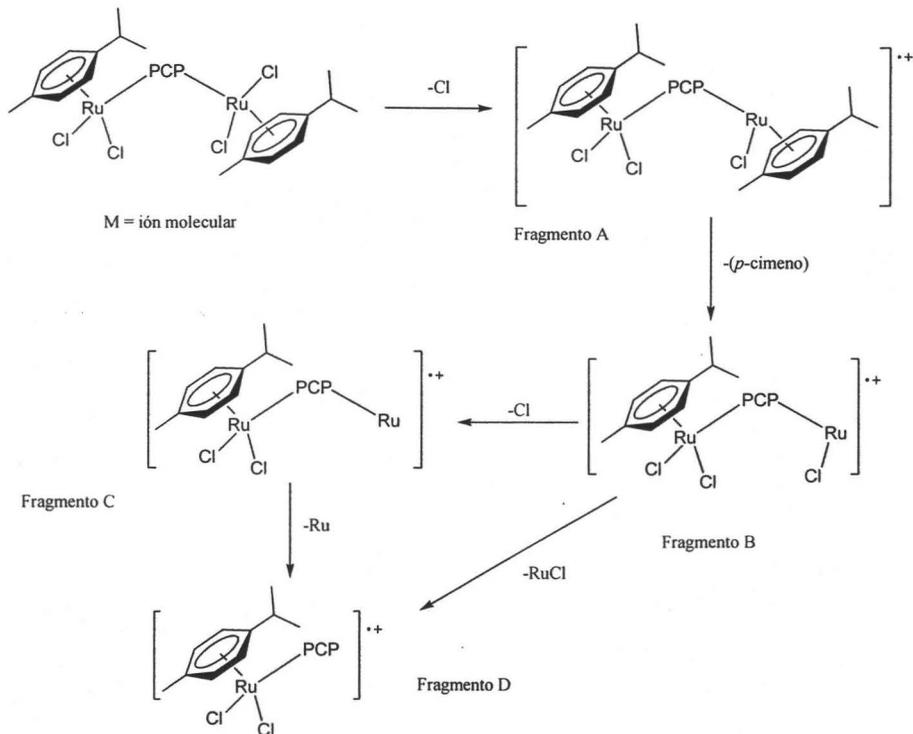
Tabla 2. Algunos datos de los compuestos obtenidos.

Compuesto	Fosfinito utilizado	Propiedades	Rendimiento	RMN ³¹ P δ ppm
I	A	Cristales rojos estables al aire	54%	114
II	B	Cristales rojos estables al aire, en disolución sensible al aire	88%	160
III	C	Cristales rojos estables al aire	81%	113 y 114
IV	D	Sólido cristalino color rojo estable al aire	54%	114
Ia	A	Sólido color rojo estable al aire	52%	116

Asimismo, se intentó la estequiometría dos equivalentes de fósforo por uno de rutenio, obteniéndose los mismos resultados corroborados en RMN (¹H y ³¹P) y EM, donde se encontraban rendimientos similares a los de la estequiometría 1:1. También se cambió el disolvente y las condiciones de temperatura (se probó el reflujo con tolueno y etanol), sin embargo, siempre se obtuvieron los mismos resultados pero con rendimientos más bajos.

De esta manera se encontró que bajo condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente y agitación en diclorometano) se obtiene el mejor rendimiento y la mejor pureza de estos compuestos.

Mediante espectrometría de masas (modo de ionización: FAB⁺) se encuentra un patrón de fragmentación similar para todos los casos (Esquema 9):



Esquema 9. Patrón de fragmentación de los compuestos obtenidos.

Tabla 3. Masa de los fragmentos importantes de cada compuesto.

Fragmento	Compuesto I	Compuesto II	Compuesto III	Compuesto IV
M ⁺	1090	954	1106	1118
A	1055	919	1071	1083
B	920	784	934	949
C	885	749	899	915
D	784	648	798	---

Los compuestos obtenidos tienen una estructura bis-rutenio tipo puente, la cual se confirmó por difracción de rayos X para el compuesto **I**.

Difracción de rayos X para el **compuesto I**

Se confirmó lo esperado, en el diagrama molecular ORTEP (Figura 7) se muestra la geometría y estructura del compuesto **I**:

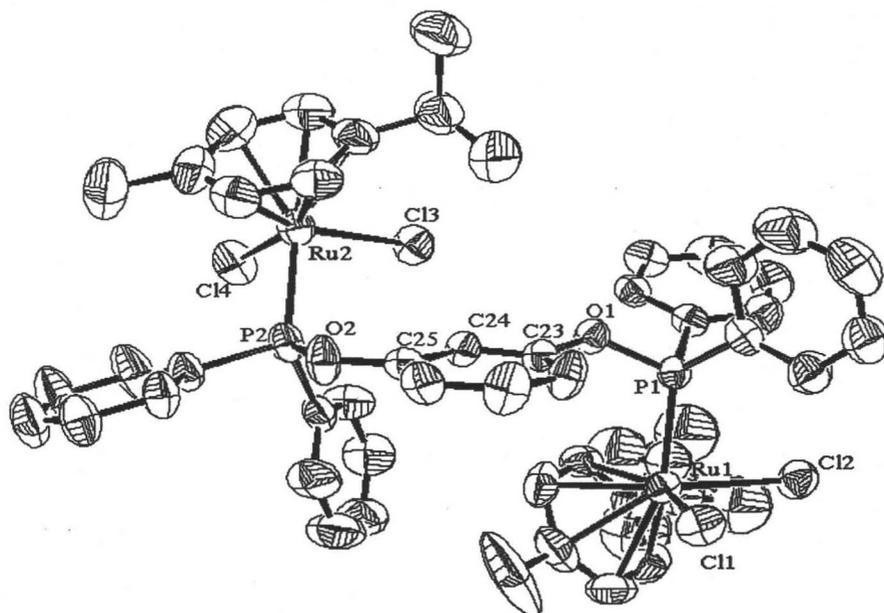


Figura 7. Diagrama tipo ORTEP para el compuesto **I**, se observa una estructura de puente entre los dos centros metálicos. Se omitieron los átomos de hidrógeno para mayor claridad. El compuesto cristaliza con una molécula de diclorometano.

Tabla 4. Algunos parámetros cristalinos.

Compuesto I	
Fórmula empírica	C ₅₁ H ₅₄ Cl ₆ O ₂ P ₂ Ru ₂
Peso fórmula	1175.72
Sistema cristalino	Monoclínico
Color, hábito	Rojo, prisma
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
a (Å)	15.9326(10)
b (Å)	18.6537(11)
c (Å)	17.6065(11)
α=γ(°)	90
β(°)	92.654(2)
Z	4

Tabla 5. Algunas distancias y ángulos (°) de enlace (Å) importantes.

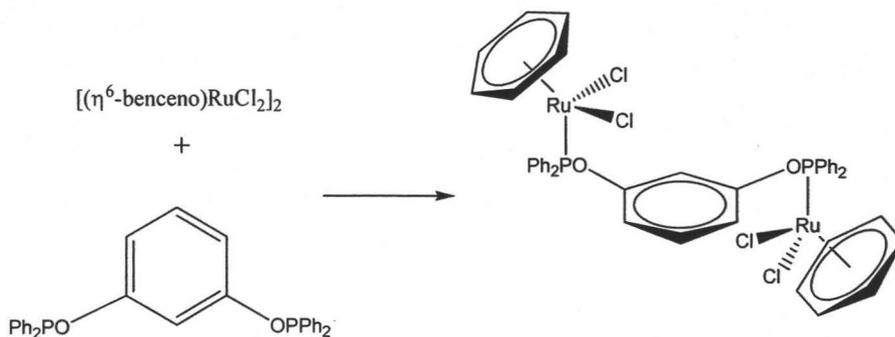
Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)P(1)	2.2960(15)	C(25)-O(2)-P(2)	126.9(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.3956(16)	C(23)-O(1)-P(1)	126.8(3)
Ru(1)-Cl(2)	2.4070(16)	O(1)-P(1)-Ru(1)	113.79(15)
Ru(2)-P(2)	2.3116(17)	O(2)-P(2)-Ru(2)	113.63(17)
Ru(2)-Cl(4)	2.4044(17)	C(23)-O(1)-P(1)	126.8(3)
Ru(2)-Cl(3)	2.4128(16)	C(25)-O(2)-P(2)	126.9(3)
P(1)-O(1)	1.625(4)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	90.65(6)
P(2)-O(2)	1.642(4)	P(1)-Ru(1)-Cl(2)	85.03(6)
P(1)-C(1)	1.812(6)	P(2)-Ru(2)-Cl(3)	94.69(6)
P(2)-C(35)	1.825(6)	P(2)-Ru(2)-Cl(4)	86.62(6)
O(1)-C(23)	1.399(6)	C(24)-C(23)-O(1)	115.4(5)
O(2)-C(25)	1.372(6)	O(2)-C(25)-C(24)	123.9(5)

En la estructura se puede observar el papel importante que juega el impedimento estérico, ya que el enlace areno-Ru no se labiliza y se mantiene formando una geometría pseudo-tetraédrica que ocupa los seis sitios de coordinación (3 del areno). Al hacer un análisis de los ángulos de enlace nos damos cuenta de que dicha geometría esta deformada, entonces tenemos que los enlaces P(1)-Ru(1)-Cl(1) = 90.56°, P(1)-Ru(1)-

Cl(2) = 85.03°, son pequeños, así como los enlaces P(2)-Ru(2)-Cl(3) = 94.69°, P(2)-Ru(2)-Cl(4) = 86.62°, también los son, y por lo tanto no son del orden de 109° que es el ángulo típico de un tetraedro, así la distribución espacial de los átomos da como consecuencia de que esta estructura sea estable al optar una conformación donde el impedimento estérico y las interacciones sean mínimas.

Esta estructura se cumple para los compuestos **II**, **III** y **IV**, con lo que al variar las propiedades electrónicas del ligante, no se consigue la ciclometalación. Sin embargo, esto representa una reactividad diferente de este tipo de ligantes.

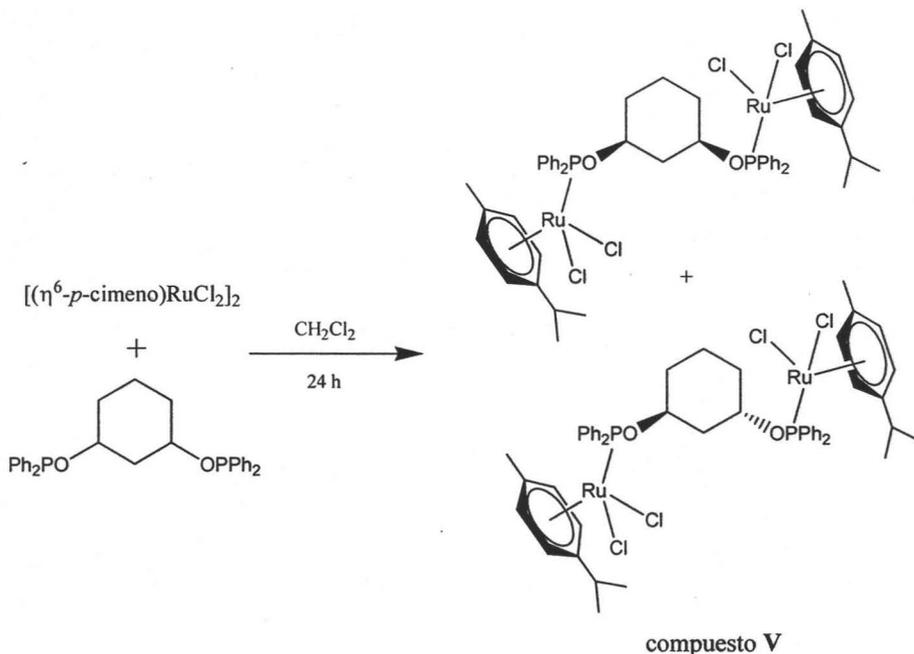
También se caracterizó un compuesto **Ia**, el cual consistió en hacer reaccionar el $[(\eta^6\text{-benceno})\text{RuCl}_2]_2$ con el fosfinito **A** en diclorometano a temperatura ambiente, y se encontró la misma estructura de puente (por RMN ^1H , ^{31}P y EM), con lo cual se mostró que el areno no hace posible la formación del compuesto *pinza*.



Esquema 10. Síntesis del compuesto **Ia**.

4.4. Obtención de $\{(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-1,3-(OPPh}_2)_2)\}$

También se caracterizó un compuesto V, con estructura de puente, esto se logró con el fosfinito alifático (Esquema 11), bajo las mismas condiciones de reacción: agitación en diclorometano a temperatura ambiente.



Esquema 11. Reacción con el fosfinito alifático.

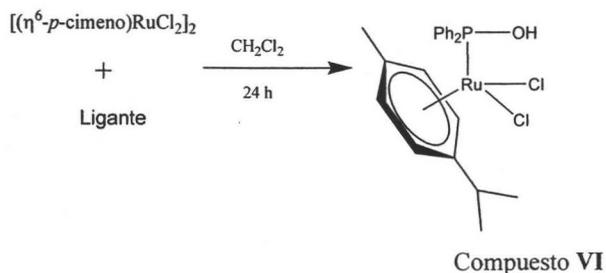
El producto de reacción se obtiene en buen rendimiento con una mezcla de los isómeros *cis* y *trans* (dado por el anillo de ciclohexilo) en relación 2:3, esto fue determinado por RMN ^1H , aunque no se logró saber cual es el *cis* o el *trans*. Además de que el diol de partida (1,3-ciclohexanodiol al 98%) era una mezcla *cis* y *trans* en relación 2:3 sin conocer cual es el isómero mayoritario. Por lo que no hay cambio conformacional durante la reacción, conservándose la proporción de isómeros.

Tabla 6. Datos relevantes del compuesto V.

Compuesto	Fosfinito utilizado	Propiedades	Rendimiento	RMN ³¹ P δ ppm
V	E	Sólido microcristalino color naranja estable al aire	91%	107

4.5. Obtención de $\{(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{RuCl}_2\}$

En una ocasión, se hizo reaccionar un lote diferente del fosfinito alifático (de pureza desconocida) con el precursor de rutenio(II) $\{[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2\}$, donde se obtuvo un producto diferente al que ya se había logrado caracterizar (compuesto V). El esquema de reacción es el que sigue:



Esquema 12. Reacción para la obtención de VI.

El producto de esta reacción se caracterizó por RMN (¹H y ³¹P), IR, y difracción de rayos X. Algunos datos importantes son:

Tabla 7. Datos espectroscópicos del compuesto VI.

Compuesto	RMN ³¹ P δ ppm	RMN ¹ H δ ppm (P-OH)	IR νOH cm ⁻¹
VI	107	6.5	3386

La difracción de rayos X mostró la estructura final del compuesto **VI**, donde se observa que el ligante fosfinito (**D**) no está coordinada al metal, en lugar de eso se tiene una especie Ph_2POH coordinada al rutenio (II) por el átomo de fósforo:

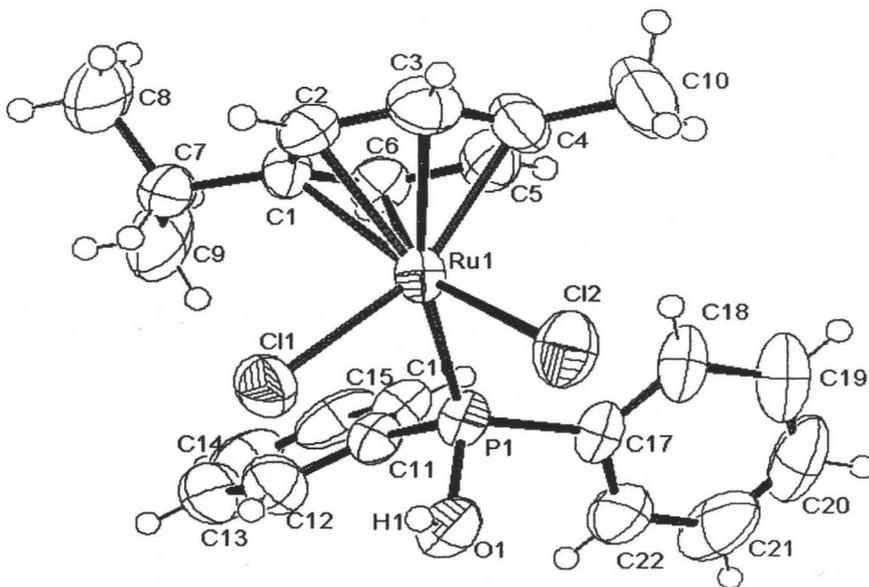


Figura 8. Diagrama tipo ORTEP para el compuesto **VI**.

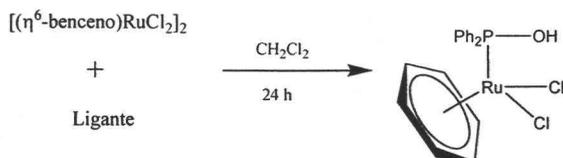
Tabla 8. Parámetros cristalinicos del compuesto **VI**.

Compuesto VI	
Fórmula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{OPRu}$
Peso fórmula	508.36
Sistema cristalino	Monoclínico
Color, hábito	Rojo, prisma
Grupo espacial	$P 2_1/c$
a (Å)	10.368(1)
b (Å)	12.257(1)
c (Å)	17.538(1)
$\alpha=\gamma(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	99.269(2)
Z	4

Tabla 9. Datos importantes de este compuesto.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-C(6)	2.169(5)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	84.26(5)
Ru(1)-C(5)	2.186(6)	P(1)-Ru(1)-Cl(2)	83.00(5)
Ru(1)-C(4)	2.222(6)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	87.26(5)
Ru(1)-C(2)	2.227(5)	O(1)-P(1)-C(11)	101.3(2)
Ru(1)-C(1)	2.227(5)	O(1)-P(1)-C(17)	101.7(2)
Ru(1)-C(3)	2.235(5)	C(11)-P(1)-C(17)	103.8(3)
Ru(1)-P(1)	2.312(2)	O(1)-P(1)-Ru(1)	112.93(17)
Ru(1)-Cl(1)	2.416(1)	C(6)-Ru(1)-P(1)	96.11(15)
Ru(1)-Cl(2)	2.416(1)	C(5)-Ru(1)-P(1)	100.27(17)
P(1)-O(1)	1.601(4)	C(4)-Ru(1)-P(1)	126.17(19)
P(1)-C(11)	1.813(5)	C(3)-Ru(1)-P(1)	163.08(17)
P(1)-C(17)	1.814(5)	C(2)-Ru(1)-P(1)	153.59(16)
H(1)...Cl(1)	2.46	C(1)-Ru(1)-P(1)	117.47(15)

Para ver que efecto tenía el areno del dímero sobre esta reacción, también se hizo reaccionar el mismo lote de fosfinito alifático con el $[(\eta^6\text{-benceno})\text{RuCl}_2]_2$, en las mismas condiciones de reacción (Esquema 13):



Esquema 13. Obtención del compuesto **Via**

Este compuesto (**Vb**), se caracterizó por RMN (^1H y ^{31}P), datos relevantes se presentan a continuación:

Tabla 10. Datos de RMN del compuesto **VIa**.

Compuesto	RMN ^{31}P	RMN ^1H
	δ ppm	δ ppm (P-OH)
VIa	108	6.5

La difracción de rayos X mostró la misma estructura de cuando el areno es *p*-cimeno, es decir el areno no tiene un efecto determinante en la reacción, lo que hasta el momento parecía una hidrólisis ácida del compuesto **V**.

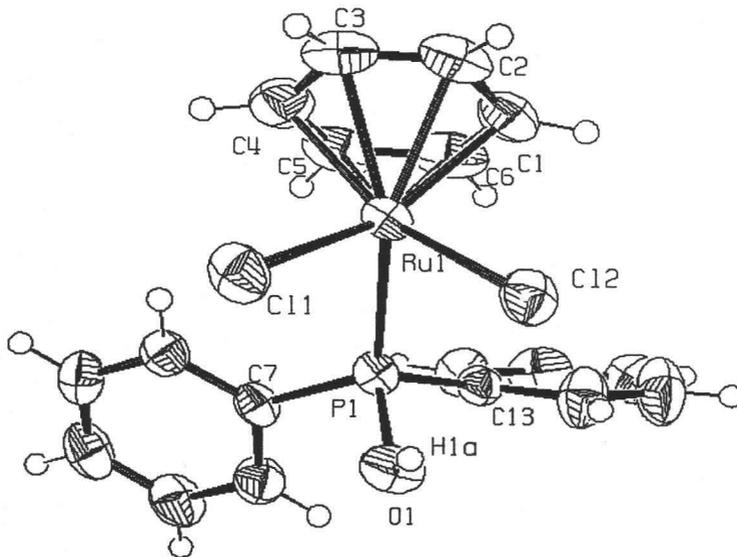


Figura 9. Diagrama tipo ORTEP para el compuesto **VIa**.

Tabla 11. Parámetros cristalinos para el compuesto VIa.

Compuesto VIa	
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₂ OPRu
Peso fórmula	452.26
Sistema cristalino	Monoclínico
Color, hábito	Rojo-café, prisma
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
a (Å)	10.7237(7)
b (Å)	20.2417(13)
c (Å)	16.4224(10)
α=γ(°)	90
β(°)	97.6190(10)
Z	8

Tabla 12. Las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para este compuesto.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ru(1)-C(6)	2.186(18)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.34(16)
Ru(1)-C(5)	2.186(18)	P(1)-Ru(1)-Cl(2)	156.4(6)
Ru(1)-C(4)	2.178(19)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	86.30(17)
Ru(1)-C(2)	2.257(18)	O(1)-P(1)-C(7)	102.0(7)
Ru(1)-C(1)	2.161(18)	O(1)-P(1)-C(13)	103.6(8)
Ru(1)-C(3)	2.250(18)	C(7)-P(1)-C(13)	104.7(8)
Ru(1)-P(1)	2.304(5)	O(1)-P(1)-Ru(1)	110.1(5)
Ru(1)-Cl(1)	2.401(5)	C(6)-Ru(1)-P(1)	94.3(5)
Ru(1)-Cl(2)	2.418(5)	C(5)-Ru(1)-P(1)	93.6(5)
P(1)-O(1)	1.595(13)	C(4)-Ru(1)-P(1)	119.1(6)
P(1)-C(7)	1.805(16)	C(3)-Ru(1)-P(1)	156.3(6)
P(1)-C(13)	1.811(17)	C(2)-Ru(1)-P(1)	156.9(6)
H(1a)...Cl(2)	2.41(13)	C(1)-Ru(1)-P(1)	119.9(6)

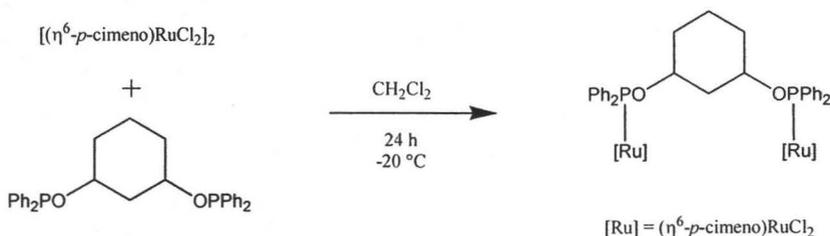
Ambas estructuras son similares y presentan una interacción Cl...H-O intramolecular, esta interacción es del orden de la distancia Ru-Cl y puede darle estabilidad a la estructura tetraédrica, la cual es distorsionada por los enlaces Cl-Ru-Cl que son del

orden de 80° para cada estructura, además de que el areno contribuye a tener dicha geometría. También, ambos compuestos son cristalinos y estables al aire.

Como los dímeros de rutenio(II) presentan la misma reactividad frente a este lote de ligante ligante, se llegó a proponer que el compuesto **V** se rompe en una reacción intramolecular promovida por calentamiento (la reacción procedió de igual forma en reflujo de tolueno) o hidrólisis ácida (promovida por la acidez del diclorometano), sin embargo, al repetir la síntesis del ligante y la reacción, se volvió a encontrar el compuesto **V**.

4.6. Formación de la especie Ph₂POH

Para proponer un mecanismo de reacción al respecto, se intentó hacer la reacción, en las mismas condiciones de estequiometría y disolvente (con el ligante puro), solo que a baja temperatura (-20 °C) con el fin de aislar algún intermediario de reacción, encontrándose el compuesto **V** como producto de reacción, (Esquema 14).

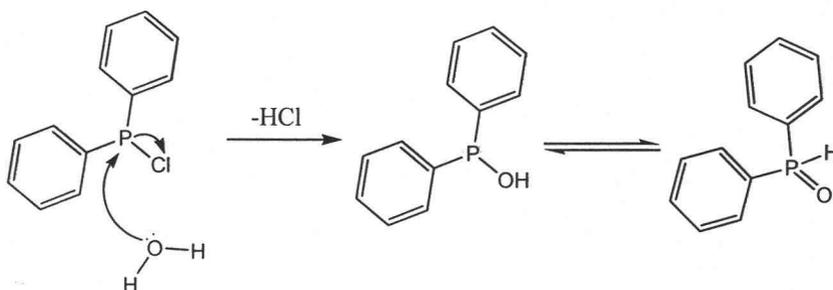


Esquema 14. Reacción que produjo al compuesto **V** a baja temperatura.

El producto aislado tiene la estructura de puente encontrada para los ligantes con anillo aromático, sin embargo a temperatura ambiente ya se había encontrado el mismo resultado. Así, con el afán de averiguar lo que pasaba, se probaron diferentes condiciones de reacción reflujo de diclorometano, etanol y tolueno, para ver si de alguna forma el anillo de ciclohexilo era inestable a altas temperaturas o bien que el compuesto

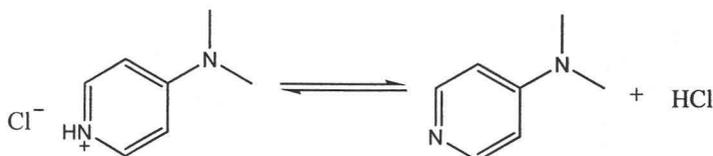
V evolucionara al compuesto VI. Sin embargo, se encontró siempre el compuesto V como producto de reacción.

Dados estos resultados, se investigó en la literatura la síntesis de especies R_2POH ⁴⁷ y se sabe que esta especie proviene de la hidrólisis de la clorofosfina correspondiente⁴⁸ (Esquema 13), o bien por medio de la catálisis ácida del fosfito correspondiente.⁴⁹



Esquema 15. Mecanismo de reacción para la formación de la especie Ph_2POH .

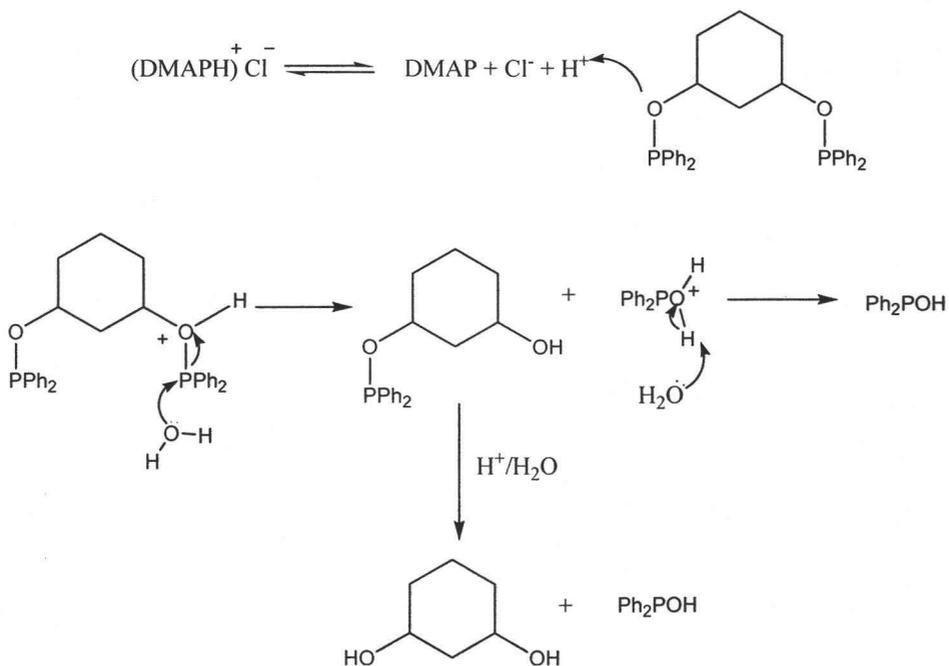
De esta manera, se da lugar a la formación mayoritaria de la especie Ph_2POH en condiciones de humedad y acidez. Entonces si hay humedad en la clorofosfina, o bien hay humedad en el THF durante la síntesis del ligante, esto promueve la formación de dicha especie. Recordemos también que se forma la sal de amonio de la DMAP durante la formación del ligante, la cual presenta el siguiente equilibrio ácido-base:



Esquema 16. Equilibrio ácido base de la sal de DMAP en solución.

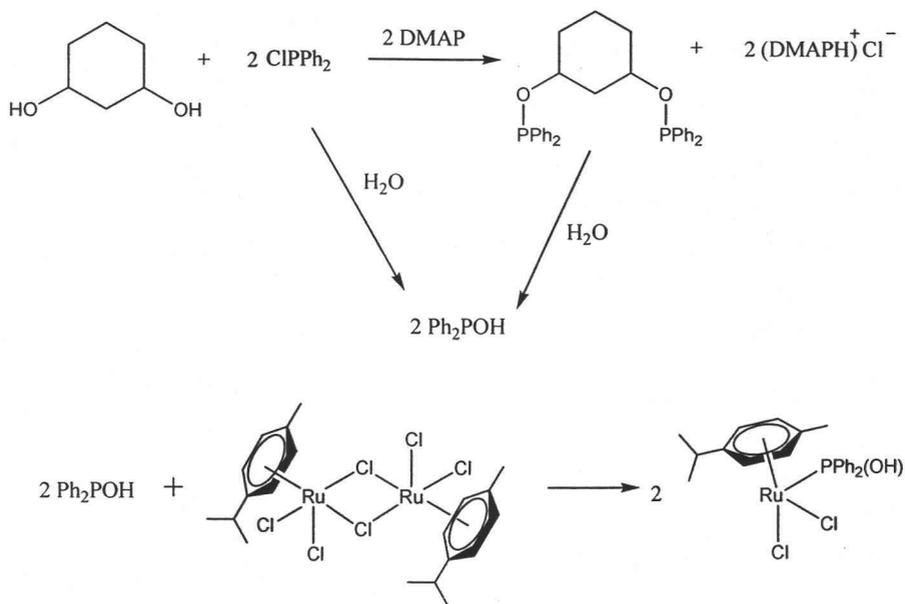
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Así entonces, se tienen las condiciones de acidez y humedad durante esta reacción y dar como producto el ligante Ph_2POH que también se puede ir arrastrando desde la clorofosfina:



Esquema 17. Formación de Ph_2POH por catálisis ácida durante la síntesis del ligante fosfinito alifático.

Finalmente para llegar al compuesto VI, se propone el siguiente esquema de reacción:



Esquema 18. Formación del compuesto VI.

Por lo tanto, el compuesto VI, no proviene de la ruptura del compuesto V, sino de la reacción de hidrólisis ácida de la clorofosfina o del ligante. Así se observa que la síntesis de los ligantes fosfinitos se debe tomar en cuenta las condiciones anhidras y la pureza de la clorofosfina.

En RMN ^{31}P se logró observar la diferencia en los desplazamientos químicos para estas tres especies (Figura 9), donde se observa primeramente el desplazamiento químico del ligante fosfinito puro, luego, la señal correspondiente al compuesto tipo puente y finalmente la señal producida por el compuesto que tiene coordinado la especie Ph_2POH .

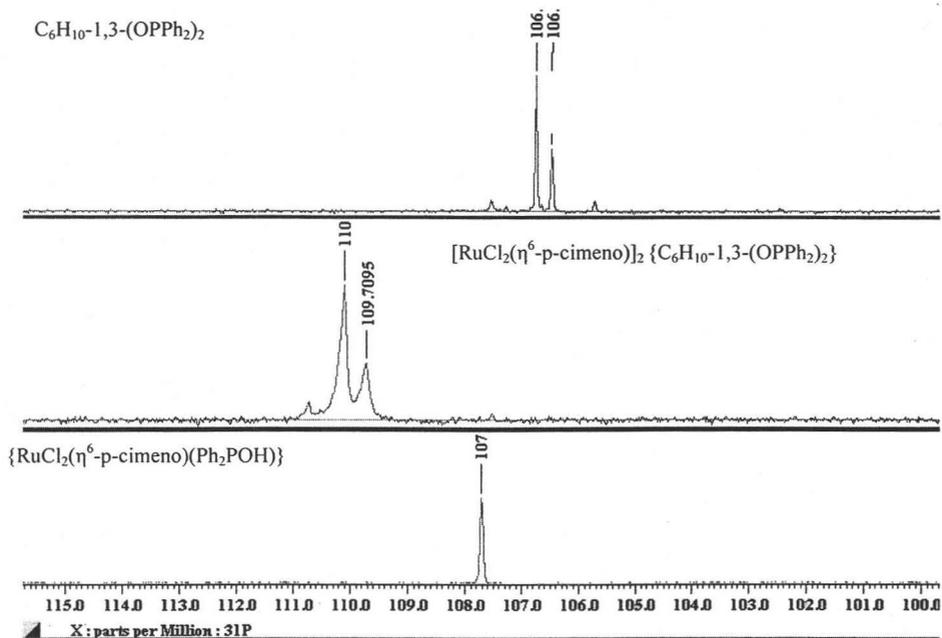
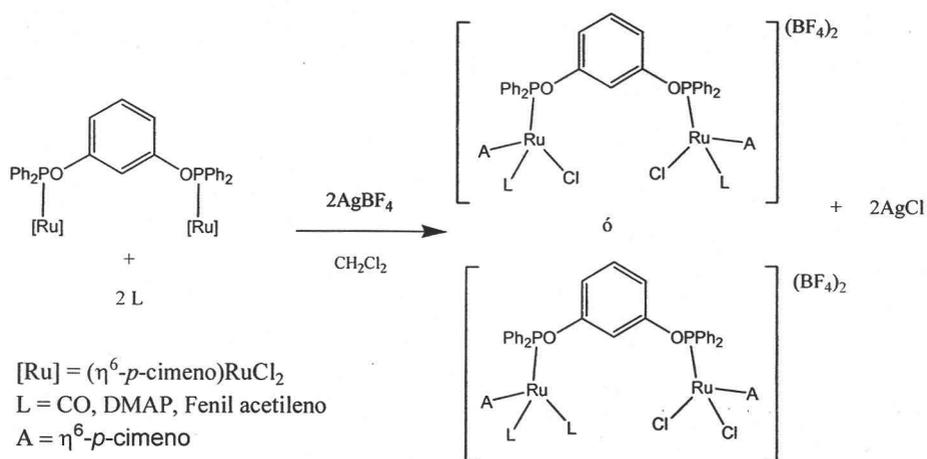


Figura 10. Comparación de espectros RMN ^{31}P del ligante, el compuesto tipo puente y finalmente el compuesto con la especie Ph_2POH .

4.7. Reactividad de los compuestos de estructura puente.

En esta parte, se hicieron estudios de reactividad sobre uno de los compuestos con estructura puente, con la finalidad de sustituir cloruros en cada centro metálico del compuesto **I**. Se encontró que al hacerlo reaccionar con dos equivalentes de $AgBF_4$, se forma $AgCl$ y al producto de reacción se le desplazan cloruros del rutenio (Esquema 19), dando la posibilidad de que el compuesto final haya sido sustituido simétricamente (un cloruro en cada rutenio), asimétricamente (dos cloruros en un solo centro metálico), o la sustitución de un solo cloruro en todo el compuesto.



Esquema 19. Reacciones de sustitución de cloruros.

Para esta reacción, al compuesto **I** se le hizo reaccionar con dos equivalentes de un ligante L (L = CO, DMAP y fenil acetileno) y dos equivalentes de AgBF_4 , para tratar de tener un compuesto con dos sustituciones de cloruros. Sin embargo, los productos de reacción no se lograron caracterizar por completo. En IR se logró ver bandas de carbonilo (1900 cm^{-1}) y BF_4^- (1060 cm^{-1}) para un caso, en RMN ^{31}P , se observaron diferentes desplazamientos químicos a los del compuesto **I**, aunque los espectros de RMN ^1H y EM son muy complicados y no se logró caracterizar completamente los productos de reacción. Probablemente se tienen mezclas de compuestos sustituidos de forma simétrica o asimétrica

Sin embargo, se puede decir que la reacción ha ocurrido, ya que se parte de un compuesto cristalino color rojo (compuesto **I**), y los productos de reacción son de diferentes colores (amarillos, naranjas o verdes), ello depende del tiempo de reacción, por lo que esta línea de investigación puede seguirse explotando.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Procedimientos generales

La parte experimental de este trabajo se realizó en el laboratorio Química Inorgánica 2 del Instituto de Química, U. N. A. M.

Todas las manipulaciones se realizaron usando las técnicas de Schlenk bajo atmósfera de argón o nitrógeno.

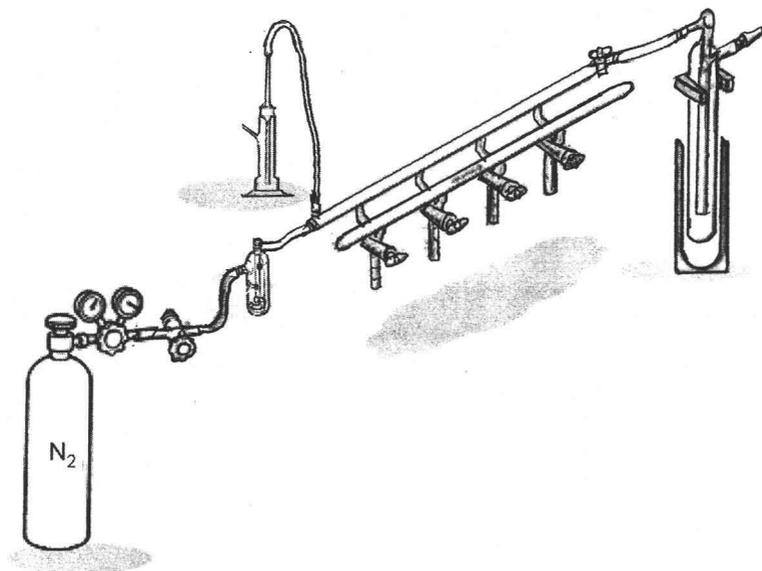


Figura 11. Línea de vacío/gas inerte

Algunos ejemplos de los tubos de Schlenk usados en esta parte experimental se muestran a continuación:

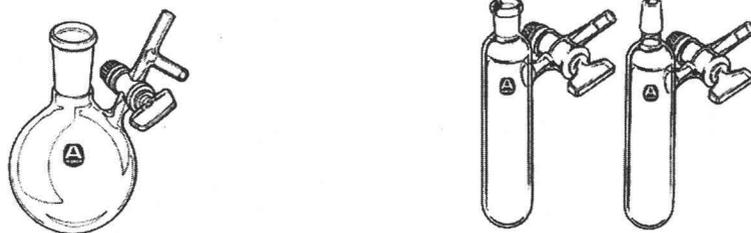


Figura 12. Los matraces en forma tubular o redonda y del tamaño de 100 mL a 200 mL fueron adecuados para volúmenes de disolvente de 20 a 40 mL, para reacciones donde se ocuparon volúmenes mayores de disolvente, los matraces de fondo redondo y son los mejores.

La transferencia de líquidos bajo una atmósfera inerte es directa usando ya sea una aguja de acero inoxidable de doble terminal (cánula) o una jeringa, la cual se usa para cualquier transferencia particular, lo cual depende del volumen y reactividad del líquido para ser transferido. Para el uso de las cánulas, se debe tener una diferencia de presiones, si la presión la proporciona la línea de gas inerte, entonces el receptor debe ser aislado de la línea y empujado con una aguja para alcanzar la diferencia de presión.

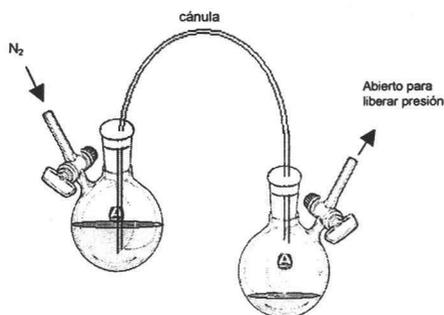


Figura 13. Transferencia de líquidos bajo atmósfera inerte.

Los siguientes disolventes fueron destilados y secados con su respectivo agente secante: tolueno (sodio y benzofenona), diclorometano (P_2O_5). Otros disolventes como diétil éter anhidro, pentano, THF anhidro y etanol, se compraron en Aldrich Chemical

Company y se utilizaron como se recibieron. La 4-(dimetilamino)piridina, resorcinol, 1,3-ciclohexano-diol, 1,3-dimetanolbenceno, 3-hidroxi-alcoholbencílico, clorodifenil fosfina y clorodi-isopropilfosfina fueron comprados a Aldrich Chemical Company.

Los precursores organometálicos de rutenio(II) $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$, $[(\eta^6\text{-benceno})\text{RuCl}_2]_2$ ⁴, fueron preparados conforme a lo descrito en la literatura así como los ligantes fosfinito tipo *pinza*: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-1,3-(OPPh}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPr}^t)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{OPPh}_2)\text{-3-(OPPh}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{OPPh}_2)_2$.

Los espectros de IR se obtuvieron con un equipo Bruker Tensor 27 usando la técnica reflectancia difusa con KBr, ν esta en cm^{-1} . Los espectros de RMN ¹H fueron obtenidos con un espectrómetro JEOL GX300 (¹H a 300 MHz), los desplazamientos químicos son reportados en ppm, usando como estándar interno (CDCl_3 , δ 7.26), los espectros de RMN ³¹P{¹H} (121 MHz) fueron obtenidos desacoplados de protón, reportados en ppm usando como estándar externo H_3PO_4 al 85%; y las constantes de acoplamiento están en Hz. Los espectros de masas fueron obtenidos usando un equipo JEOL JMS-SX102A, con alcohol *m*-nitrobenzílico como matriz (Modo de ionización: FAB⁺, m/z [abundancia relativa (%)]).

5.2. Síntesis general de los ligantes fosfinito

Se hace reaccionar el di-ol correspondiente, en presencia de dos equivalentes de 4-(dimetilamino) piridina (DMAP), y dos equivalentes de la clorofosfina correspondiente (cloro-difenilfosfina o clorodi-isopropilfosfina). A una disolución de la clorofosfina (6.55 mmol) en 20 mL de THF anhidro y desgasificado, a 0°C, bajo atmósfera inerte de N₂, le es adicionada otra disolución del di-ol (3.28 mmol) y DMAP (6.55 mmol) en 30 mL de THF. La mezcla de reacción se agita y se deja que alcance la temperatura ambiente y deja agitar por 24 horas más. Se evapora el disolvente, y se extrae con tolueno seco y desgasificado (2 x 20 mL), se filtra con una columna de celita bajo nitrógeno. Los extractos de tolueno se juntan y se evapora el tolueno al vacío, para dar el producto de reacción.

5.3. Síntesis de $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$

En un matraz bola de 250 mL con una barra de agitación, se colocan en el siguiente orden, 2.0 g (7.6 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, los cuales se disuelven en 50 mL de etanol, enseguida se agrega en exceso el dieno (α -terpineno) (10 mL), y se comienza a agitar suavemente, mientras se agrega a la mezcla de reacción 50 mL más de etanol. La solución se pone a reflujo por 4 horas. Luego de este tiempo se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente para que precipite el producto, el cual se decanta, se lava con éter (3x 15mL) y se seca al vacío, obteniéndose 5.8 g (72%) de cristales rojo oscuro. El complejo dimérico con areno = benceno se prepara de manera similar con ciclohexadieno, solo que la reacción se lleva a cabo a 45°C por cuatro horas.

5.4. Método general de síntesis de $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PCP})]$

(PCP) = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPr}^t)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1-(CH}_2\text{OPPh}_2)\text{-3-(OPPh}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(CH}_2\text{OPPh}_2)_2$.

En un tubo de Schlenk provisto con barra de agitación se colocan (128 mg, 0.21 mmol) del complejo $[(\text{areno})\text{RuCl}_2]_2$ y se purga el sistema en tres ocasiones, luego este se disuelve en 10 mL de CH_2Cl_2 anhidro y a esta disolución le es adicionada otra disolución de fosfinito correspondiente (0.21 mmol en 10 mL de CH_2Cl_2). Esta mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente por 24 horas. Luego de este tiempo, se filtra por gravedad con papel (al aire), el disolvente se evapora al vacío recuperándose un sólido rojo, el cual se lava con éter (3 x 10 mL), y se seca al vacío.

Compuesto I: Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2\}$

Se cristaliza por difusión de éter en diclorometano. El producto cristalino color rojo se lava con éter y se seca al vacío (127 mg, 0.12 mmol, 56%). RMN ^1H [CDCl_3 , 300.53 MHz, δ_{pap}]: 7.99-7.92 (m, 8H, fenilos), 7.27-7.19 (m, 13H, fenilos), 7.00-6.94 (m, 1H, aromático), 6.80-6.77 (m, 2H, aromático), 5.19 (d, 4H, $^3J = 6.4$ Hz, C_6H_4), 5.08 (d, 4H, $^3J = 6.5$ Hz, C_6H_4), 2.43 (m, 2H, CHMe_2), 1.42 (s, 6H, CH_3), 0.79 (d, 12H, $^3J = 6.5$ Hz, CHMe_2). RMN ^{31}P [CDCl_3 , 121.65 MHz, δ_{ppm}]: 114.78 (s). EM: 1091 (<1%) $[(\text{M}+\text{H})]^+$, 1055 (1%) $[(\text{M}+\text{H})\text{-Cl}]^+$, 784 (2%) $[(\text{M}+\text{H})\text{-(RuCl}_2\text{-}p\text{-cimeno})]^+$.

Compuesto Ia: Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}benceno)]_2\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2)_2\}$

Se cristaliza por difusión de éter en diclorometano. El producto microcristalino color rojo se lava con éter y se seca al vacío (106 mg, 0.11 mmol, 52 %). RMN ^1H [CDCl_3 , 300.5311 MHz, δ_{ppm}]: 8.03-7.81 (m, 8H, fenilos), 7.36-6.93 (m, 16H, fenilos), 5.37 (s, 12H, benceno). RMN ^{31}P [CDCl_3 , 121.65 MHz, δ_{ppm}]: 116.86 (s). EM: 943 (1%) $[(\text{M}+\text{H})\text{-Cl}]^+$, 864 (2%) $[(\text{M}+\text{H})\text{-(Cl-benceno})]^+$, 829 (2%) $[(\text{M}+\text{H})\text{-(Cl}_2\text{-benceno})]^+$, 751 (1%) $[(\text{M}+\text{H})\text{-(Cl}_2\text{-benceno}_2)]^+$.

Compuesto II: *Síntesis de $[RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2\{C_6H_4\text{-}1,3\text{-}(OPPr^i_2)_2\}$*

Se cristaliza por difusión de pentano en acetona. El producto es un sólido microcristalino, el cual se lava con pentano y se seca al vacío (176 mg, 0.19 mmol, 88%). RMN 1H [$CDCl_3$, 300.5311 MHz, δ ppm]: 7.47 (m, 1H, C_6H_4), 7.29 (m, 1H, C_6H_4), 7.06 (d, 2H, $^4J = 2.2$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, C_6H_4), 5.53 (d, 2H, $^3J = 6.2$ Hz, *p*-cimeno), 5.28 (d, 2H, $^3J = 6.3$ Hz, *p*-cimeno), 3.30 (m, 4H, $CHMe_2^{\text{fosfínito}}$), 2.85 (2H, $CHMe_2^{p\text{-cimeno}}$), 2.01 (s, 6H, $CH_3^{p\text{-cimeno}}$), 1.42-1.25 (m, 30H, $CHMe_2$). RMN ^{31}P [$CDCl_3$, 121.65 MHz, δ ppm]: 160.42 (s). EM: 954 (<1%) $[(M+H)]^+$, 918 (1%) $[(M+H)\text{-}Cl]^+$, 784 (1%) $[(M+H)\text{-}(RuCl_2\text{-}p\text{-cimeno})]^+$.

Compuesto III: *Síntesis de $[RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2\{C_6H_4\text{-}1\text{-}(CH_2OPPh_2)\text{-}3\text{-}(OPPh_2)_2\}$*

Se cristaliza por difusión de éter en diclorometano. El producto cristalino color rojo se lava con éter y se seca al vacío (270 mg, 0.245 mmol, 81%). RMN 1H [$CDCl_3$, 300.5311 MHz, δ ppm]: 8.05-8.00 (m, 4H, fenilos), 7.89-7.83 (m, 4H, fenilos), 7.37-7.33 (m, 16H, fenilos), 5.24-5.31 (m, 8H, C_6H_4), 4.64 (d, 2H, CH_2 , $^3J_{HP} = 4.6$ Hz), 2.53 (m, 2H, $CHMe_2$), 1.68 (s, 3H, CH_3), 1.45 (s, 3H, CH_3), 0.99 (d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, $CHMe_2$), 0.81 (d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, $CHMe_2$). RMN ^{31}P [$CDCl_3$, 121.65 MHz, δ ppm]: 114.67 (s), 113.47 (s). EM: 1106 (2%) $[M+H]^+$, 1068 (3%) $[(M+H)\text{-}Cl]^+$, 899 (3%) $[(M+H)\text{-}(RuCl_2\text{-}p\text{-cimeno})]^+$.

Compuesto IV: *Síntesis de $[RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2\{C_6H_4\text{-}1,3\text{-}(CH_2OPPh_2)_2\}$*

Se precipita con pentano y cristaliza de etanol. El producto cristalino rojo, se lava con pentano (2x20 mL) y se deja secar al vacío (127 mg, 0.113 mmol, 54%). RMN 1H [$CDCl_3$, 300.5311 MHz, δ ppm]: 7.89-7.83 (m, 8H, fenilos), 7.60-7.53 (m, 16H, fenilos), 5.52 (m, 8H, C_6H_4), 5.36 (d, 4H, $^3J_{HP} = 5.7$ Hz, CH_2), 2.67 (m, 2H, $CHMe_2$), 2.09 (s, 6H, CH_3), 1.07 (s, 12H, $^3J = 6.3$ Hz, $CHMe_2$). (RMN ^{31}P [$CDCl_3$, 121.65 MHz, δ ppm]: 114.56 (s). EM: 1118 (<1%) $[M+H]^+$, 1083 (2%) $[(M+H)\text{-}Cl]^+$, 949 (<1%) $[(M+H)\text{-}(RuCl_2\text{-}p\text{-cimeno})]^+$.

Compuesto V: Síntesis de $[RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2\{C_6H_{10}\text{-}1,3\text{-}(OPPh_2)_2\}$

Se cristaliza por difusión de éter en diclorometano. Se obtiene un polvo microcristalino color naranja, el cuál se lava con éter y se seca al vacío, puede recrystalizarse de etanol. (136 mg, 0.287 mmol, 91%), se obtiene una relación 2:3 (**a**:**b**) de los isómeros *cis* y *trans*. RMN 1H [$CDCl_3$, 300.5311 MHz, δ ppm]: **a**) 7.85 (m, 6H, fenilos), 7.35 (m, 14H, fenilos), 5.14-5.29 (m, 8H, C_6H_4), 4.19 (m, 2H, CH, ciclohexilo), 2.45 (m, 2H, $CHMe_2$), 1.74 (s, 6H, CH_3), 1.00-1.68 (m, 8H, ciclohexilo + 12H, $CHMe_2$). **b**) 7.85 (m, 6H, fenilos), 7.35 (m, 14H, fenilos), 5.14-5.29 (m, 8H, C_6H_4), 4.84 (m, 2H, CH, ciclohexilo), 2.56 (m, 2H, $CHMe_2$), 1.70 (s, 6H, CH_3), 1.00-1.68 (m, 8H, ciclohexilo + 12H, $CHMe_2$). (RMN ^{31}P [$CDCl_3$, 121.65 MHz, δ ppm]: **a**) 109.89 (s), **b**) 109.46 (s). EM: 1097 (4%) $[M+H]^+$, 1061 (5%) $[(M+H)-Cl]^+$, 1028 (2%) $[(M+H)-2Cl]^+$, 890 (10%) $[(M+H)-(RuCl_2\text{-}p\text{-cimeno})]^+$.

NOTA: Los siguientes complejos son el resultado de la reacción entre los dímeros de rutenio(II) y un lote de ligante fosfinito hidrolizado.

Compuesto VI: Síntesis de $\{RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(Ph_2POH)\}$

Una disolución de $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})RuCl_2]_2$ (190 mg, 0.309 mmol) en 10 mL de CH_2Cl_2 le es adicionada otra disolución de ligante (150 mg) en 10 mL de CH_2Cl_2 y se agita por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente el disolvente es evaporado al vacío, se recupera un sólido rojo, el cual se lava con éter (3 x 20 mL) y se redisuelve en 10 mL de CH_2Cl_2 , se filtra con papel, se concentra, y se cristaliza por difusión de éter en diclorometano. Se obtienen cristales rojo brillante (196 mg). IR (cm^{-1}) KBr: $\nu(OH)$ 3386, $\nu(P-O)$ 1114, $\nu(POH)$ 1028. RMN 1H [300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm]: 7.72-7.69 (m, 4H, fenilos), 7.68-7.46 (m, 6H, fenilos), 6.54 (s, 1H, $P-OH$), 5.35 (d, 2H, $^3J = 6.04$ Hz, C_6H_4), 5.24 (d, 2H, $^3J = 6.04$ Hz, C_6H_4), 2.02 (s, 3H, CH_3), 1.61 (m, 1H, $CHMe_2$), 0.96 (d, 6H, $^3J = 6.01$ Hz, $CHMe_2$). RMN ^{31}P [$CDCl_3$, 121 MHz, δ ppm]: 107.77 (s).

Compuesto VIa: *Síntesis de {RuCl₂(η⁶-benceno)(Ph₂POH)}*

Una suspensión de [(η⁶-benceno)RuCl₂]₂ (105 mg, 0.209 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂ le es adicionada otra disolución de ligante en 10 mL de CH₂Cl₂ y se agita por 24 horas a temperatura ambiente. Luego de este tiempo, se filtra con papel y el disolvente es evaporado al vacío, se recupera un sólido rojo, el cual se lava con éter (3 x 20 mL) y se redissuelve en 10 mL de CH₂Cl₂, se concentra, y se cristaliza por difusión con éter. Se obtienen cristales rojo brillante (50 mg). RMN ¹H [300.5311 MHz, CDCl₃, δ ppm]: 7.68-7.64 (m, 4H, fenilos), 7.50-7.47 (m, 6H, fenilos), 5.48 (s, 6H, C₆H₆). RMN ³¹P [CDCl₃, 121.6565 MHz, δppm]: 108.30 (s).

6. CONCLUSIONES

- ✓ Se encontró un método eficiente para preparar nuevos complejos de rutenio(II) con ligantes fosfinitos, con buenos rendimientos.
- ✓ Se encontró una reactividad diferente a la típica de los ligantes *pinza*, donde el modo de coordinación forma una estructura de puente nunca antes vista en estos sistemas.
- ✓ La modulación de las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes fosfinitos no tienen un efecto directo sobre la formación de la estructura puente, el areno si es determinante para la formación de esta estructura, dado que al seguir coordinado al centro metálico solo permite la coordinación del fósforo por el único sitio vacante que tiene.
- ✓ El ligante fosfinito de anillo ciclohexilo también presenta la reactividad de puente, aun cuando este anillo alifático le confiere flexibilidad, aún así el compuesto *pinza* no se forma, debido al efecto del areno, el cual solo permite estabilizar la estructura puente.
- ✓ El ligante Ph_2POH se forma mayoritariamente cuando el ligante fosfinito de ciclohexilo se encuentra en un medio en el cual se favorece la hidrólisis ácida.

7. PERSPECTIVAS

- ✓ La sustitución de uno o más cloruros sobre estas estructuras puente es una línea de investigación abierta a diferentes posibilidades.
- ✓ También se pueden probar los compuestos sustituidos como catalizadores homogéneos.
- ✓ Queda la posibilidad de formar el compuesto *pinza* con este mismo precursor de rutenio(II), o bien en todo caso, variar la estequiometría y las condiciones de reacción.
- ✓ También se puede cambiar el precursor de rutenio(II) para obtener el compuesto *pinza*, por ejemplo por el de $(PPh_3)_3RuCl_2$, con el cual se hicieron diversas pruebas, sin que se haya podido caracterizar del todo el producto de reacción.

8. REFERENCIAS

1. van Koten, G.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
2. Morales-Morales, D.; Redón, R.; Young, C.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 2953.
3. Seddon, E. A.; Seddon, K. R. *The chemistry of ruthenium*. Elsevier. Netherlands, **1984**. pp. 8-13, 341, 814.
4. a) Bennett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W. Smith, A. K. *Inorg. Synt.* **1982**, *7*, 74. b) Bennett, M. A.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
5. a) Winkhaus, G.; Singer, H. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 487. b) Le Bozec, H.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 163.
6. Zelonka, R. A.; Baird, M. C. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063.
7. a) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197. b) Antonova, A. B.; Ioganson, A. A. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 693.
8. Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797.
9. Edwards, M.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759.
10. Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
11. Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751.
12. Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.
13. Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 278.
14. Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687.
15. van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1795.
16. Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.
17. a) Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518. b) Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, *27*, 345. c) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
18. Beller, M.; Zapf, A. *Synlett.* **1998**, 792.
19. Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Chem. Comun.* **2000**, 1619.
20. Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 958.

21. a) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168. b) Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
22. Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745.
23. Zim, D.; Gruber, a. S.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2881.
24. Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
25. Gupta, M.; Hagen, C.; Flesher, R. J.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2083.
26. Wang, K.; Goldman, M. E.; Emge, T. J.; Golgman, A. S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 518, 55.
27. Leitner, W.; Six, C. *Chem. Ber. Recueil.* **1997**, 130, 555.
28. Lee, D. W.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Organometallics* **1998**, 17, 1.
29. a) Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840. b) Gupta, M.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1997**, 461.
30. Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6405.
31. a) Gorla, F.; Togni, A.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F. *Organometallics* **1994**, 13, 1607. b) Gorla, F.; Venanzi, L. M.; Albinati, A. *Organometallics*, **1994**, 13, 43.
32. Longmire, J. M.; Zhang, X. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1725.
33. van der Boom, M. E.; Kraatz, H. B.; Hassner, L.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics* **1999**, 18, 3873.
34. Karlen, T.; Dani, P.; Grove, D. M.; Steenwinkel, P.; van Koten, G. *Organometallics* **1996**, 15, 5687.
35. Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 759.
36. Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A.; Gladiali, S.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 743.
37. Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599.
38. Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G, P.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, 19, 4468.

39. Albrecht, M.; Kocks, B. M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 271.
40. Eberhard, M. R.; Wang, Z. H.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **2002**, 818.
41. Grube, G. H.; Elliott, E. L.; Steffens, R. J.; Jones, C. S.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 713.
42. Gottker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804.
43. Melaiye, A.; Simons, R. S.; Milsted, A.; Pingitore, F.; Wesdwmiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 973.
44. Guillena, G.; Rodríguez, G.; van Koten, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3895.
45. a) Kleij, A. W.; Gossage, R. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; Brinkmann, N.; Reijerse, E. J.; Kragl, U.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12112. b) Knapen, J. W. J.; van der Made, A. W.; de Wilde, J. C.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Wijkens, P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Nature* **1994**, *372*, 659. c) Kleij, A. W.; Gossage, R. A.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 176.
46. Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3014.
47. Corbridge, C. E. C. *Studies in Inorganic Chemistry. Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology.* Elsevier, Netherlands, **1980**, *10*, pp. 198-333.
48. Quin, L. D. and Quin, G. S. *A Guide to Organophosphorus Chemistry.* Wiley-Interscience. John Wiley & Sons. U. S. A. **2000**, pp. 20-22.
49. Hamilton, L. A. and Landis, P. S. *Organic Phosphorus Compounds.* G. M. Kosolapoff & Maier Wiley. **1972**, *4*, pp. 531-510.