



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO TIPO PINZA POCOP Y SUS  
DERIVADOS BIMETÁLICOS POR COORDINACIÓN  $\pi$  DE UN SEGUNDO  
FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. MANUEL ALEJANDRO ROQUE RAMIRES

DR. RONAN LE LAGADEC  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO, 2019



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE RUTENIO TIPO PINZA POCOP Y SUS  
DERIVADOS BIMETÁLICOS POR COORDINACIÓN  $\pi$  DE UN SEGUNDO  
FRAGMENTO ORGANOMETÁLICO

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**Q. MANUEL ALEJANDRO ROQUE RAMIRES**



Ciudad de México, 11 de Enero de 2019

## **JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE:	Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval
VOCAL:	Dr. Roberto René Salcedo Pintos
VOCAL:	Dr. Juventino José García Alejandre
VOCAL:	Dr. José Federico del Río Portilla
SECRETARIO:	Dr. David Morales Morales

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio Química Inorgánica 2

Instituto de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

**Asesor:** Dr. Ronan Le Lagadec

**Sustentante:** Q. Manuel Alejandro Roque Ramires

## **AGRADECIMIENTOS**

A la UNAM y al Instituto de Química por todo lo que me ha brindado en mi formación profesional como Químico y durante mis estudios de la Maestría en Ciencias Químicas.

Al Dr. Ronan Le Lagadec, asesor de este trabajo, por su guía y apoyo en la realización de este trabajo.

A los sinodales: Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval, Dr. Roberto René Salcedo Pintos, Dr. Juventino José García Alejandre, Dr. José Federico del Río Portilla y Dr. David Morales Morales, por su apoyo en la revisión de este trabajo, así como por sus valiosas opiniones y sugerencias.

A la Ing. María Magdalena Aguilar Araiza, al Mat. José David Vázquez Cuevas y a la Mtra. Gladys Edith Cortés Romero de la Unidad de cómputo y tecnologías de la información y la comunicación, UCTIC, por los recursos informáticos brindados.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo brindado.

Al proyecto PAPIIT 207316 por el financiamiento y apoyo al proyecto.

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría (No. Registro Becario: 620956), y por la Beca de Movilidad 2018 en el Extranjero (beca 291250) otorgada para llevar a cabo una estancia de investigación por dos meses en la Universidad del Quindío, Colombia.

A la Universidad del Quindío, y al Grupo de Química Organometálica y Catálisis de la Universidad del Quindío, por el apoyo recibido durante mi estancia de investigación llevada a cabo en dicha institución.

Al Dr. Fernando Cuenú Cabezas, por su apoyo y guía durante la estancia realizada bajo su asesoría.

## DEDICATORIAS

Primero que nada, quiero agradecer especialmente a mi familia por todo su apoyo a lo largo de mi vida. Mi mamá Marilú, mi papá Francisco y mi hermano Jesús, gracias a ellos es que pude cumplir con esta meta. Gracias a su cariño y su apoyo incondicional. Son el mejor y más bello regalo que la vida me ha dado. Sin ellos nada sería posible.

También quiero mencionar a una persona sumamente especial e importante en mi vida, Paulina, mi Pau, quien a lo largo de estos años ha estado conmigo, primero como mi mejor amiga, y ahora durante casi dos años como la persona más especial en mi corazón, apoyándome incondicionalmente en todo, con el más grande cariño y amor que una persona pueda imaginar, lo cual es totalmente correspondido. Gracias por todos los bellos momentos, por confiar en mí, por motivarme y animarme en todo momento a cumplir esta y muchas otras metas, por hacer de este camino algo mucho más bello y feliz.

Además, quiero agradecer a mis dos mejores amigos, Gaby e Isidro, con quienes he compartido casi 10 años de una increíble amistad, llenos de momentos maravillosos y felices, además de un apoyo incondicional.

Quiero agradecer a mis amigos de la Facultad, los Q's, con quienes he compartido invaluable años de amistad, y grandiosos momentos. Gracias a Gaby R, Cris, Vai, Gaby F, Dieguito, Huid, Yolo, Walls, Ernesto, Aldo, Orozco y Chema. Y para nosotros como grupo de amigos este ha sido el año más difícil de todos, pues la pérdida de nuestro amigo Aldo fue sin duda un golpe muy duro. Pero Aldo siempre nos acompañará, su recuerdo siempre estará con nosotros, como nuestro amigo, como la gran persona que conocimos, siempre en el corazón de los Q's. Se que siempre nos apoyaremos, nos preocuparemos por cada uno, y de una forma u otra, estaremos todos conectados por nuestra amistad. Y precisamente, quiero agradecer esa amistad a todos, de lo mejor y más grande que la Facultad me dio.

Gracias a mis amigos del laboratorio de Inorgánica 2: Belén, Nico, Miros, Erick, Carito, Amira, Yuca, Emmanuel, Fernando, Olga, Juan Carlos, Eduard, Aldo, Janet, Rodary, Claudia, Bertin y Héctor; por todo su apoyo, por su amistad, los consejos y todos los buenos momentos que compartimos dentro y fuera del laboratorio. Un placer trabajar con todos ellos cada día.

También quiero agradecer a las maravillosas persona y nuevos amigos que encontré durante mi estancia en la Universidad del Quindío en Armenia, Colombia: Camilo, Lucho, Isabel, Dora, Sebas, Alejandra, Alexandra, Elkin, Steven, Gerardo, Pino y Daniela; quienes hicieron de mi estancia en su país un período muy agradable. Un placer trabajar junto a ellos también. Y no quiero olvidar mencionar la hospitalidad recibida, especialmente por las familias de Camilo, Isabel y Dora, a quienes agradezco muchísimo.

Y no pueden faltar amigos de la Facultad, con quienes también he compartido grandes momentos: Melany, Jess, Jeanette, Luis, Ian, Gus, Alan, Fernando, Bere, Fer, Ely, Nat, Memo, Zully, Adrián, Andrea, Dani, Brandon, Christopher, Toñito, Mario y Jorge

<b>ÍNDICE</b>	<b>Página</b>
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Generalidades del rutenio.....	3
2.2. Compuestos ciclometalados.....	3
2.2.1. Influencia del precursor metálico.....	4
2.2.2. Influencia del grupo donador E.....	5
2.2.3. Mecanismos de la activación C – H.....	6
2.3. Compuestos tipo pinza.....	7
2.4. Ligantes tipo pinza no simétricos.....	10
2.5. Compuestos tipo pinza con fósforo como átomo donador.....	13
2.6. Quiralidad en química organometálica.....	18
2.7. Alquilación de metil-cetonas.....	25
2.8. Acoplamiento de aminas con alcoholes primarios.....	26
2.9. Reacciones de decarbonilación de aldehídos.....	29
3. Hipótesis.....	31
4. Objetivos.....	32
5. Sección experimental.....	33
5.1. Reactivos.....	33
5.2. Disolventes.....	33
5.3. Equipos.....	33
5.4. Síntesis de materias primas.....	34
5.4.1. Síntesis del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ .....	34
5.4.2. Síntesis del compuesto $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ .....	35
5.4.3. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ .....	35
5.4.4. Síntesis del ligante 1,3-bis(dite <b>r</b> butilfosfinito)naftaleno.....	36
5.4.5. Síntesis del ligante 1,3-bis(di <b>i</b> sopropilfosfinito)naftaleno.....	37
5.4.6. Síntesis del ligante 1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno.....	37



5.4.7. Síntesis de la mezcla de compuestos $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ y $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ .....	38
5.5. Síntesis selectiva del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ .....	39
5.6. Síntesis selectiva del compuesto $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ .....	40
5.7. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^i\text{Pr}_2\}_2)]$ .....	40
5.8. Síntesis del compuesto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OPPh}_2\}_2)]$ .....	41
5.9. Síntesis del derivado bimetálico del compuesto tipo pinza $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ con el fragmento $[\text{RuCp}^*]^+$ .....	42
5.10. Síntesis del derivado bimetálico del compuesto tipo pinza $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ con el fragmento $[\text{FeCp}]^+$ .....	42
5.11. Pruebas catalíticas en el proceso de alquilación de metil-cetonas.....	43
5.12. Pruebas catalíticas en el proceso de acoplamiento de alcoholes primarios con aminas primarias.....	44
6. Resultados y análisis.....	45
6.1. Selectividad de las reacciones. Mecanismo de formación de los complejos 1A y 1B .....	45
6.2. Caracterización de los nuevos complejos de rutenio.....	49
6.2.1. Complejo 2A.....	50
6.2.2. Complejo 3A.....	51
6.2.3. Complejo 1C.....	52
6.2.4. Intento de síntesis del complejo 1D.....	54
6.3. Actividad catalítica.....	55
6.3.1. Alquilación de metil-cetonas con alcohol bencílico.....	55
6.3.2. Acoplamiento de aminas con alcohol bencílico.....	60
7. Conclusiones.....	65
8. Perspectivas.....	67
9. Referencias.....	68

## 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos organometálicos son aquellos que presentan al menos un enlace metal-carbono en su estructura. Las propiedades del centro metálico pueden ser moduladas a través del uso de distintos ligantes.

Una clase de ligantes de nuestro particular interés son los ligantes tipo pinza ECE, donde E es un elemento electrodonador, por ejemplo, P, N, O y S. Estos ligantes presentan tres sitios de coordinación y se unen al metal en una conformación meridional. Han llamado fuertemente la atención debido a sus muy extensas aplicaciones. Además, la gran variedad de ligantes que es posible tener, permite el control de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico [1].

Una clase interesante de complejos son los compuestos tipo pinza PCP (compuestos con ligantes pinza que contienen al fósforo como átomo donador), los cuales presentan una extensa aplicación en el área de la catálisis homogénea, debido a su alta estabilidad térmica. Su química ha sido ampliamente estudiada con una gran cantidad de metales en los últimos años. Sin embargo, existe otra clase de compuestos tipo pinza con fósforo como átomo donador de gran interés, conocidos como compuestos tipo pinza POCOP, los cuales introducen un átomo de oxígeno entre el esqueleto del ligante y el átomo donador de fósforo. Los compuestos de este tipo más estudiados son aquellos con metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt), pero con rutenio existen muy pocos ejemplos reportados.

Los complejos tipo pinza pueden modificarse para obtener compuestos bimetálicos, los cuales presentan quiralidad planar, siendo de interés por su potencial aplicación en catálisis asimétrica. Este tipo de catálisis parte de sustratos proquirales pero se favorece la obtención de uno de los enantiómeros, es decir, son procesos enantioselectivos.

En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis de compuestos tipo pinza POCOP de rutenio utilizando un ligante no simétrico basado en el esqueleto del naftoresorcinol. Posteriormente, se exploró la coordinación  $\eta^6$  de un segundo fragmento organometálico al anillo aromático del ligante POCOP, para obtener

series de complejos bimetálicos. Además, se realizaron pruebas catalíticas preliminares con uno de los compuestos obtenidos en los procesos de alquilación de metil cetonas y acoplamiento de alcoholes primarios con aminas secundarias y primarias.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. GENERALIDADES DEL RUTENIO

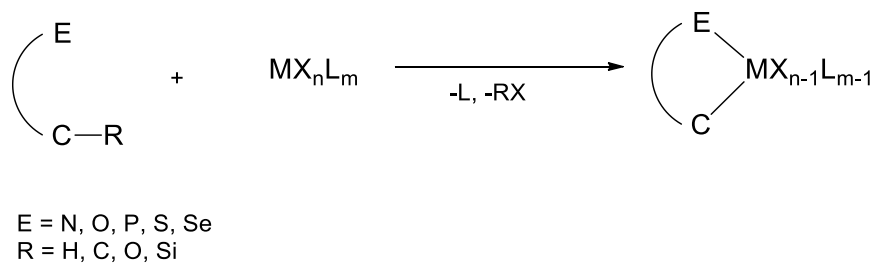
El rutenio es un elemento de número atómico 44 con masa molecular de 101.07 g/mol y cuyo símbolo es Ru, se ubica en el segundo periodo de los metales de transición, en el grupo 8 situado debajo del hierro y por encima del osmio. Su configuración electrónica es  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . Tiene siete isótopos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

El rutenio ocupa el lugar 80 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre, tiene un punto de fusión de 2310 °C, un punto de ebullición de 3900 °C y una densidad de 12450 kg/m<sup>3</sup> (a 20 °C).

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

### 2.2. COMPUESTOS CICLOMETALADOS

Un compuesto ciclometalado presenta un enlace entre un átomo electrodonador (E) y un metal, además de un enlace  $\sigma$  carbono – metal formando generalmente ciclos de 5 miembros. La reacción de ciclometalación consta de dos pasos: 1) la coordinación al centro metálico mediante el átomo electrodonador, y 2) la activación intramolecular del enlace C – R (**Figura 1**), formando así el metalociclo. La reacción de ciclometalación por activación del enlace C – H es la más común, sin embargo, existen diversos ejemplos que involucran activación de enlaces C – C, C – O, C – Si [3].



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

La coordinación del átomo donador modifica la densidad electrónica del centro metálico, y provee de restricciones estéricas que facilitan el paso de la activación del enlace C – R. Tener al centro metálico más cerca del enlace C – R se considera un paso fundamental para reducir los costos energéticos que conlleva el paso de activación del enlace y el cierre del metalaciclo [3].

### 2.2.1. INFLUENCIA DEL PRECURSOR METÁLICO

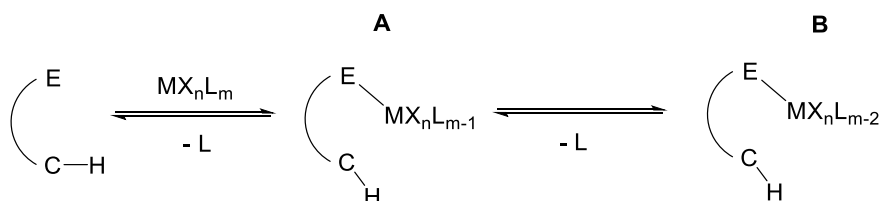
El primer requisito para un precursor metálico es poseer un sitio de coordinación libre que permita la interacción M – E. Distintos precursores metálicos son particularmente favorables a formar un enlace con un átomo donador, por ejemplo: a) complejos diméricos o poliméricos que se convierten fácilmente en especies monoméricas en presencia de un átomo donador; b) precursores con ligantes lábiles; c) complejos donde ligantes aniónicos son fácilmente desplazados por ligantes neutros [3, 4].

La etapa de activación del enlace C – R es favorecida por ligantes fuertemente donadores en el precursor metálico. Particularmente, la activación del enlace C - H es promovida por metales unidos a ligantes alcóxido, alquilo o hidruro. Esto debido a que la posterior abstracción del protón del ligante da lugar a un alcohol, alcano o hidrógeno molecular; la formación de estos productos son la fuerza motriz termodinámica para la activación del enlace [3].

## 2.2.2. INFLUENCIA DEL GRUPO DONADOR E

El efecto del átomo donador E en la ciclometalación depende de su basicidad e impacto estérico. Considerando la teoría ácido-base de Pearson, se puede decir que la ciclometalación con metales de transición temprana es mejor con átomos donadores duros, como oxígeno y nitrógeno. Por otro lado, los metales de transición blandos se enlazan favorablemente a fosfinas y sulfuros, que son bases cuyo átomo donador, fósforo y azufre, son blandos. Aunque es importante decir, que estos conceptos de dureza-blandura son solamente una guía, ya que existen numerosos ejemplos de átomos donadores blandos unidos a metales de transición duros y viceversa [3, 5].

La coordinación al centro metálico (**Figura 2**), es la primera etapa de la ciclometalación, formando el complejo A. Después, la descoordinación de un ligante L da lugar al complejo B, que es la clave para la activación del enlace C – H. La formación del complejo A depende de la fuerza del enlace M – E, si éste es muy débil el equilibrio se desplazará hacia los compuestos de partida, impidiendo la formación de B. La fuerza del enlace M – E depende tanto de factores estéricos como electrónicos [3, 6].



**Figura 2.** Etapa de coordinación en la ciclometalación [3].

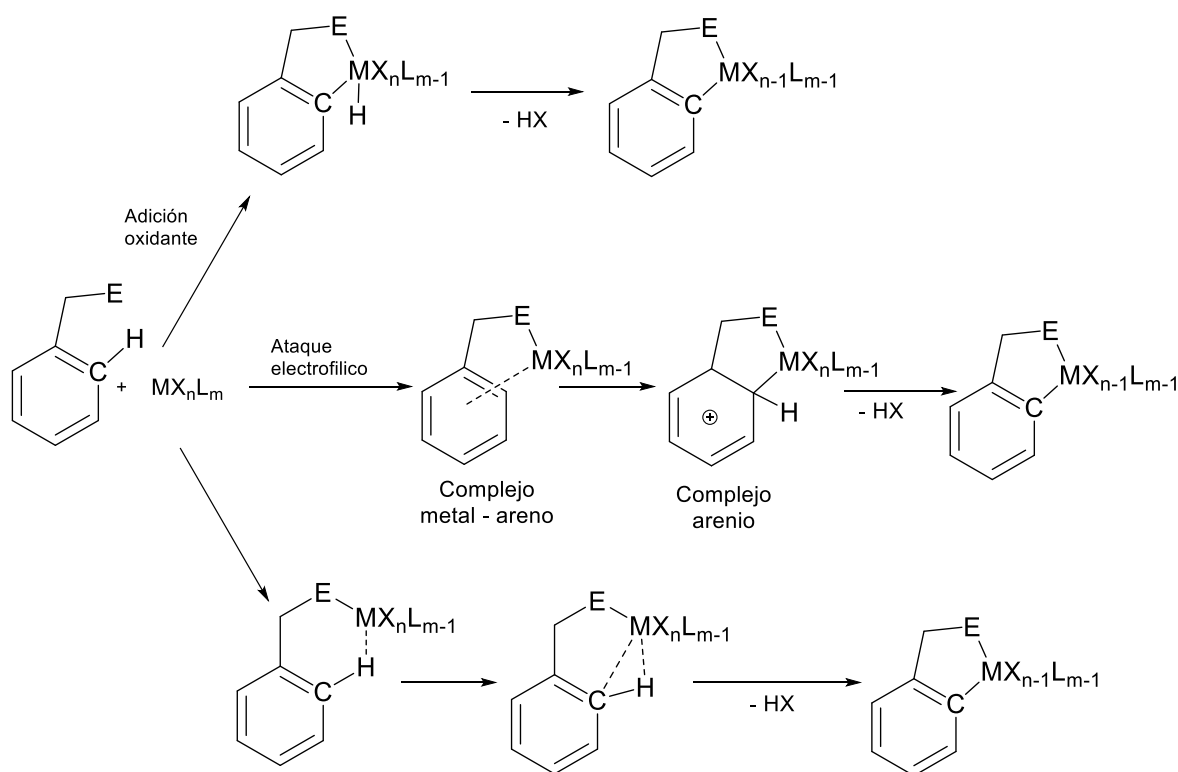
Cuando se tienen aminas como grupos donadores, sustituyentes voluminosos sobre el N hacen más difícil la coordinación al metal. Para grupos donadores blandos como las fosfinas y sulfuros, la coordinación tiene lugar aún en presencia de sustituyentes voluminosos como los grupos <sup>t</sup>Bu. El impedimento estérico hace que el enlace M – P no sea demasiado fuerte, permitiendo la ciclometalación [3, 7].

La capacidad de coordinación del átomo E es particularmente importante en ligantes que tienen más de un átomo donador, como es el caso de los ligantes tridentados

tipo pinza. Con estos ligantes, al llevarse a cabo la coordinación, se forma un puente intramolecular entre los dos átomos donadores y el metal. Este modo de coordinación dirige el metal hacia el enlace C – R en posición orto a ambos brazos coordinantes, permitiendo que se lleve a cabo la ciclometalación [3, 8].

### 2.2.3. MECANISMOS DE LA ACTIVACIÓN C – H

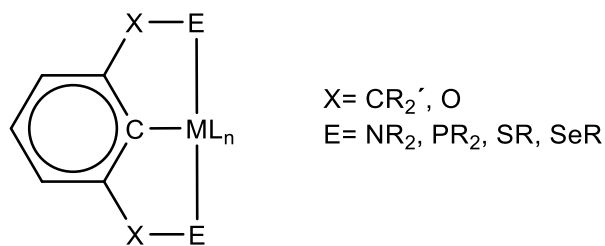
Existen tres rutas posibles para llevar a cabo la activación C – H. La primera ruta es un proceso de adición oxidante, dando lugar a especies metal – hidruro. Una segunda ruta es un ataque electrofílico por parte del metal al anillo aromático, dando lugar a un intermediario metal – arenio, y posteriormente la pérdida de un protón forma el metalociclo. Finalmente, en la tercer ruta, a través de un estado de transición de seis miembros, que incluye una interacción metal – hidrógeno, se forma un intermediario con una interacción agostica, el cual seguido de una desprotonación genera el metalaciclo (**Figura 3**) [3, 9].



**Figura 3.** Mecanismos de reacción de la ciclometalación [3, 9].

### 2.3. COMPUESTOS TIPO PINZA

Una clase especial de compuestos ciclotmetalados son los compuestos tipo pinza. Esta clase de compuestos se forma con ligantes tridentados que se coordinan al centro metálico en una conformación meridional. Cuando en la estructura de una pinza esta presente un enlace M – C se tiene un compuesto ciclotmetalado, pues la coordinación del ligante da lugar a la formación de dos metalociclos, usualmente dos anillos de cinco miembros. Es importante mencionar que existen compuestos pinza que no son ciclotmetalados, pues no poseen ningún enlace C – M, ejemplo de estos compuestos son aquellos en los que los tres átomos coordinados al metal son átomos donadores, por ejemplo, N, P, etc. Los compuestos tipo pinza más comunes son aquellos que contienen un anillo central tipo arilo con dos sustituyentes en las posiciones *orto* respecto al carbono que formará el enlace con el metal. Estos compuestos tipo pinza se forman por un enlace  $\sigma$  entre el carbono central del anillo arilo y el metal, con la coordinación de los átomos donadores en los sustituyentes para cerrar la pinza. Los átomos donadores pueden ser N, P, O, S o Se. Para nombrar a los compuestos pinza se utiliza el acrónimo ECE, donde la letra E representa al átomo donador, de esta forma tenemos compuestos pinza NCN, PCP, etc (**Figura 4**) [1].



**Figura 4.** Estructura básica de un compuesto tipo pinza ECE [1].

Los tres sitios de coordinación en el ligante provocan que el complejo resultante sea un compuestos estable y rígido. Esta estabilidad puede explicarse por la formación

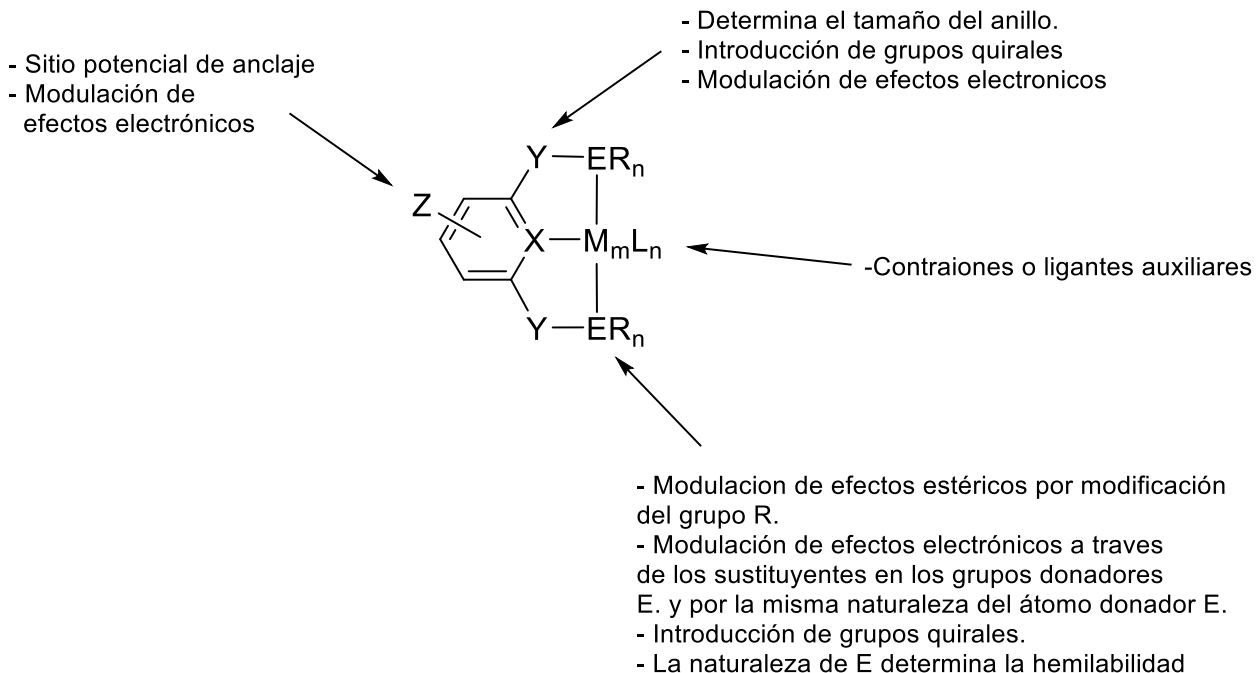


de los ciclos en el compuesto tipo pinza, esto es lo que se conoce como efecto quelato [10].

Se tiene gran interés por esta clase de compuestos debido a sus muy diversas aplicaciones, particularmente como catalizadores en fase homogénea, pues se han reportado su aplicación en reacciones de acoplamiento C - C, tiolación, deshidrogenaciones y transferencia de hidrógeno [11].

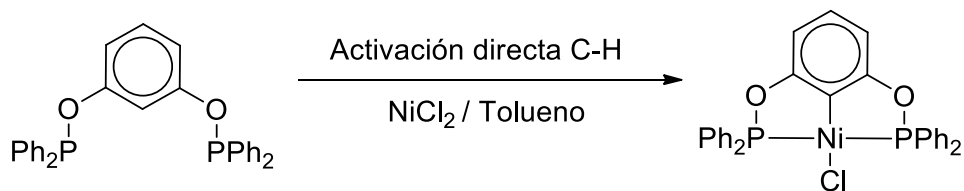
Modificaciones sobre la estructura de los compuestos tipo pinza permiten un control importante de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico (**Figura 5**), por ejemplo [12]:

- a)  $ER_n$ : El tamaño de los sustituyentes sobre átomo donador puede modular el efecto estérico. Además, dependiendo del átomo donador y el carácter electroatractor o electrodonador de los sustituyentes se puede tener un control de las propiedades electrónicas del metal. También es posible introducir grupos quirales en los sustituyentes. La naturaleza del átomo donador también determina si existe hemilabilidad en el compuesto tipo pinza.
- b) Y: También se puede lograr la introducción de grupos quirales sobre alguna cadena alifática en el esqueleto del compuesto tipo pinza. Igualmente es posible modificar las propiedades electrónicas del complejo.
- c) Z: Grupos sustituyentes en el esqueleto aromático pueden influir en las propiedades electrónicas del compuesto. También pueden tener la función de sitios de anclaje a una matriz o soporte.



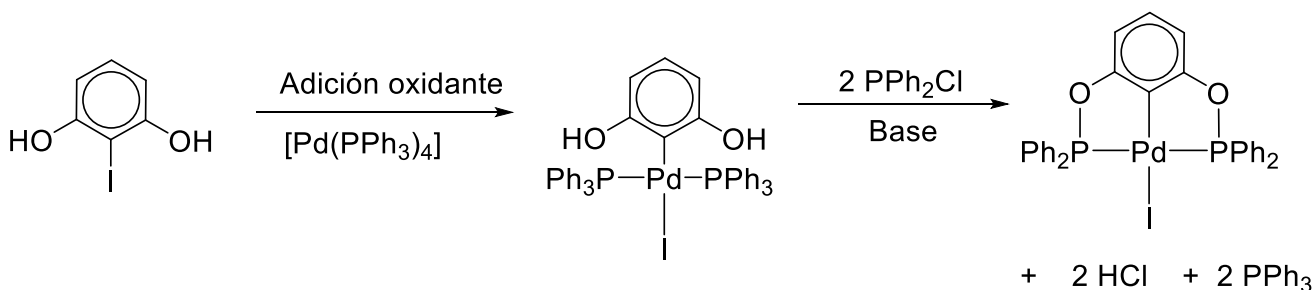
**Figura 5.** Posibles modificaciones sobre la estructura de un compuesto tipo pinza [12].

Existen distintas rutas para la obtención de compuestos tipo pinza ECE, entre ellas la más utilizada es la ciclometalación directa, es decir, la activación directa de un enlace C – H [13].



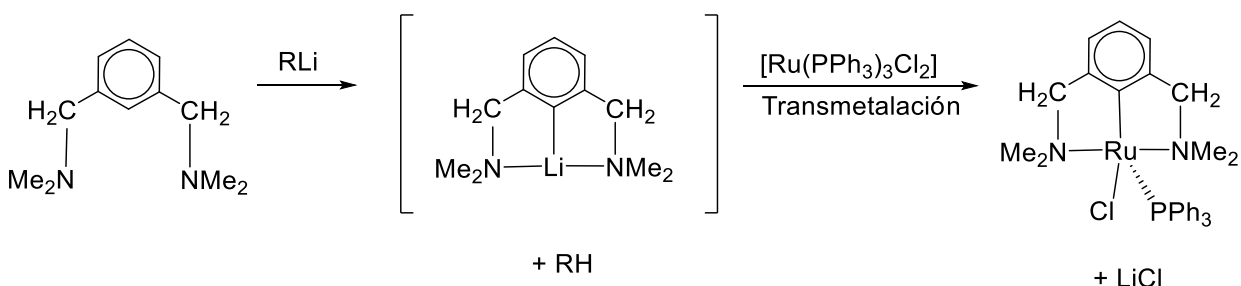
**Figura 6.** Ejemplo de síntesis de compuestos tipo pinza por ciclometalación directa [13].

Por otra parte, se tiene la síntesis por adición oxidante. Se lleva a cabo con un precursor metálico en bajo estado de oxidación y el ligante tipo pinza [14].



**Figura 7.** Ejemplo de síntesis de compuestos tipo pinza por adición oxidante [14].

Otra ruta sintética importante consiste en llevar a cabo primero la litiación del ligante tipo pinza y después la adición del precursor metálico. Es importante mencionar que el método funciona de manera adecuada sobre todo en ligantes tipo pinza NCN [15].



**Figura 8.** Síntesis de compuestos tipo pinza mediante un compuesto litiado [15].

## 2.4. LIGANTES TIPO PINZA NO SIMÉTRICOS

Como se mencionó anteriormente, los ligantes tipo pinza tienen tres sitios de coordinación, mediante los cuales pueden coordinarse a un centro metálico en una conformación meridional. El tipo más común de esta clase de ligantes son aquellos basados en un anillo central arilo o piridina, con dos sustituyentes simétricos que contienen grupos coordinantes. Esta simetría facilita la síntesis de los ligantes y permite tener una importante variedad de ligantes con distintas propiedades estéricas y electrónicas [12].

La coordinación tridentada de estos ligantes forma tres enlaces fuertes al centro metálico, resultando en una alta estabilidad térmica de los complejos. Esta es una característica deseable en el área de catálisis homogénea pues permite utilizar los

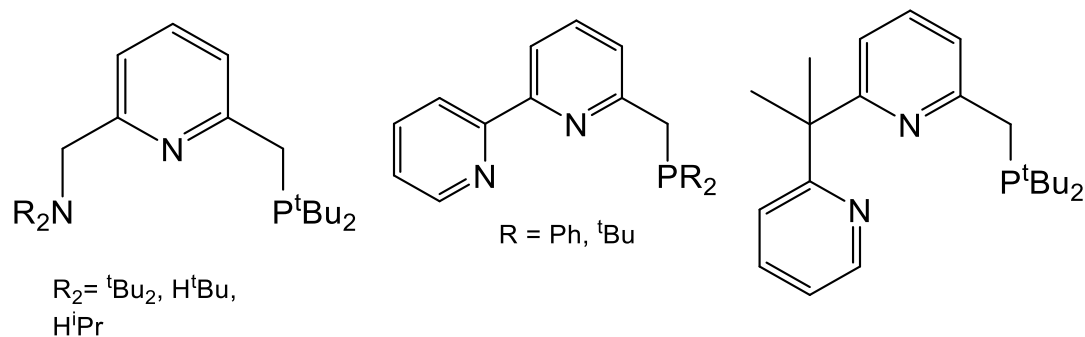
complejos tipo pinza en procesos catalíticos que requieren de condiciones drásticas de reacción [12].

Un concepto importante en el área de los ligantes tipo pinza es el de hemilabilidad. Este concepto fue introducido por Jeffrey y Rauchfuss en 1979 [16]. La hemilabilidad se refiere a la capacidad de ligantes polidentados para que uno de los grupos coordinantes se descoordine de la esfera de coordinación del metal, mientras al menos un grupo se mantiene enlazado fuertemente al centro metálico. Este proceso genera un sitio vacante de coordinación, lo cual puede ser realmente importante, por ejemplo, en ciclos catalíticos [12].

A pesar de que, como se mencionó antes, la síntesis de ligantes tipo pinza simétricos es relativamente sencilla, recientemente se ha incrementado el interés por preparar ligantes tipo pinza no simétricos [17].

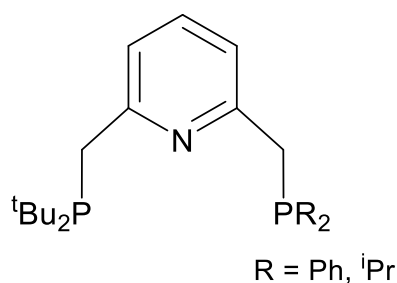
Con estos ligantes tipo pinza no simétricos se tienen alternativas adicionales para el control de las propiedades estéricas y electrónicas del sistema. Sumado a lo anterior, la presencia de ligantes tipo pinza no simétricos puede dar lugar a la introducción de quiralidad en el mismo ligante, o bien generar compuestos organometálicos que presenten quiralidad, los cuales son interesantes debido a su potencial para realizar inducción asimétrica en procesos catalíticos [17].

Existen diversos métodos para tener ligantes tipo pinza no simétricos. El primero de ellos es cambiar uno de los átomos donadores del ligante como se ilustra en la **Figura 9**.



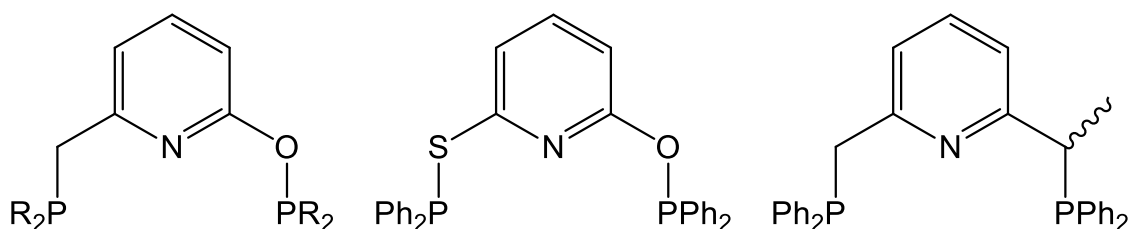
**Figura 9.** Ligantes tipo pinza NNP no simétricos [17].

Otro método para tener ligantes no simétricos es hacer que los sustituyentes sobre los átomos donadores sean distintos (**Figura 10**).



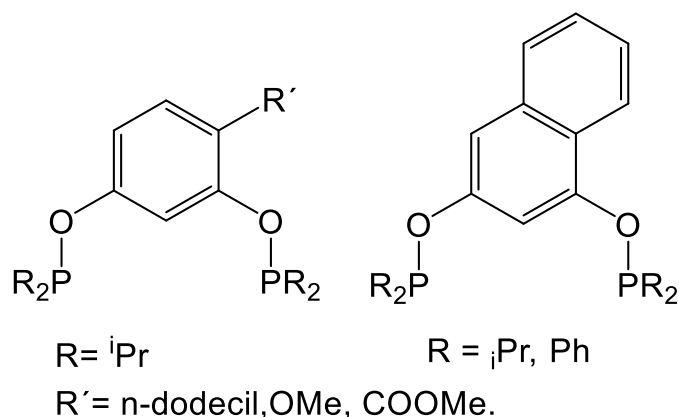
**Figura 10.** Ligante tipo pinza no simétrico por diferente sustitución en el átomo donador [17].

También es posible modificar el átomo que conecta al anillo aromático con el átomo donador, ya sea colocando un heteroátomo en lugar del carbono, o bien, teniendo un sustituyente sobre el átomo de carbono (**Figura 11**).



**Figura 11.** Ligantes tipo pinza PNP no simétricos por modificación en posición bencílica [17].

Sin embargo, llevar a cabo experimentalmente la síntesis de ligantes como los mostrados no es sencillo, por lo cual existe otra posibilidad para obtener otra clase de ligantes no simétricos, la cual consiste en modificar el anillo aromático que actúa como fragmento central del ligante. Este método resulta ser eficiente y bastante más sencillo (**Figura 12**) [17, 18].

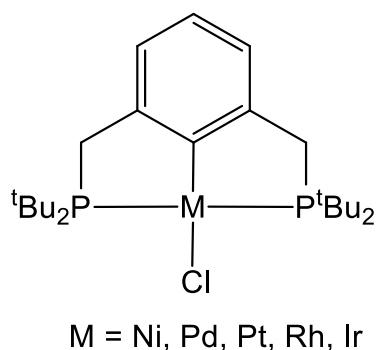


**Figura 12.** Ligantes tipo pinza no simétricos por modificación en el esqueleto aromático [17, 18].

## 2.5. COMPUESTOS TIPO PINZA CON FÓSFORO COMO ÁTOMO DONADOR

Como ya se mencionó, los complejos tipo pinza con metales de transición han atraído mucho la atención debido a su alta estabilidad y fácil modificación. En particular, compuestos con fósforo como átomo donador son de especial interés, encontrando aplicaciones muy importantes en áreas como la catálisis homogénea [19]. Se tienen reportes de excelentes catalizadores en procesos como hidrogenación, acoplamientos C - C y reacciones de polimerización [20].

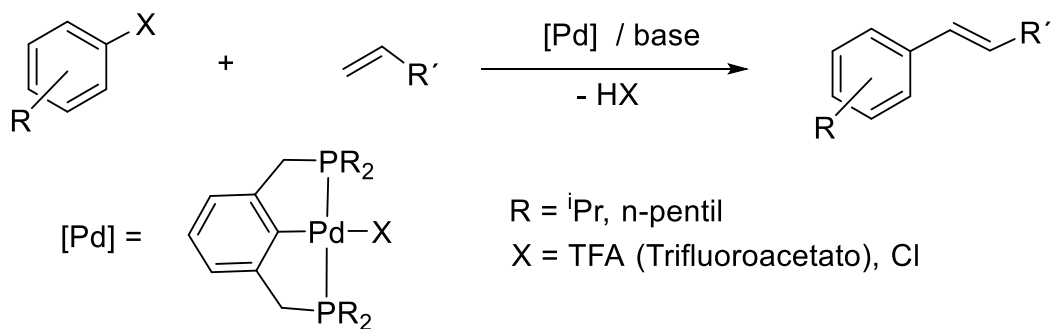
En esta categoría, los compuestos tipo pinza más estudiados son los complejos tipo PCP. Los primeros compuestos tipo pinza PCP fueron reportados por Moulton y Shaw en 1976. Estos compuestos estaban basados en el ligante tridentado 2,6 – bis[(di-t-butilfosfino)metil]fenilo, utilizando níquel, paladio, platino, rodio e iridio , como centros metálicos [21].



**Figura 13.** Estructura general de los primeros compuestos pinza PCP [21].

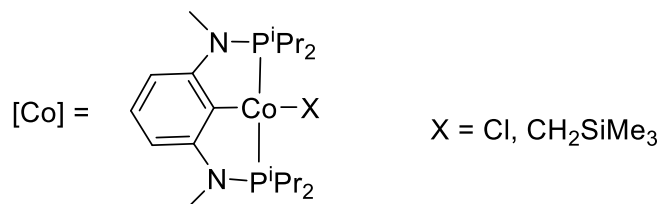
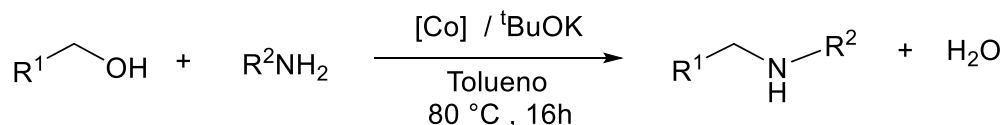
Los compuestos tipo pinza PCP presentan una alta estabilidad térmica, por lo cual son utilizados como catalizadores en reacciones que requieren altas temperaturas.

Como aplicaciones de compuestos tipo pinza PCP con metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt) se encuentra su uso como catalizadores en reacciones de acoplamiento C - C. Por ejemplo, para acoplamientos tipo Heck se encuentra que compuestos PCP de Pd son extremadamente eficientes [22].



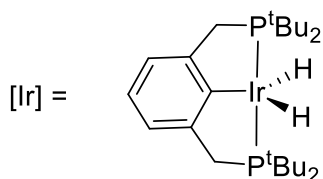
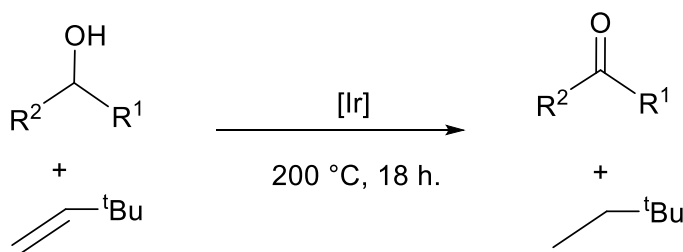
**Figura 14.** Acoplamiento tipo Heck catalizado por un compuesto pinza PCP de paladio [22].

Por otra parte, compuestos tipo pinza de Co(II) han sido utilizados de forma eficiente para la alquilación de aminas aromáticas con alcoholes primarios [23].



**Figura 15.** Alquilación de aminas con alcoholes primarios [23].

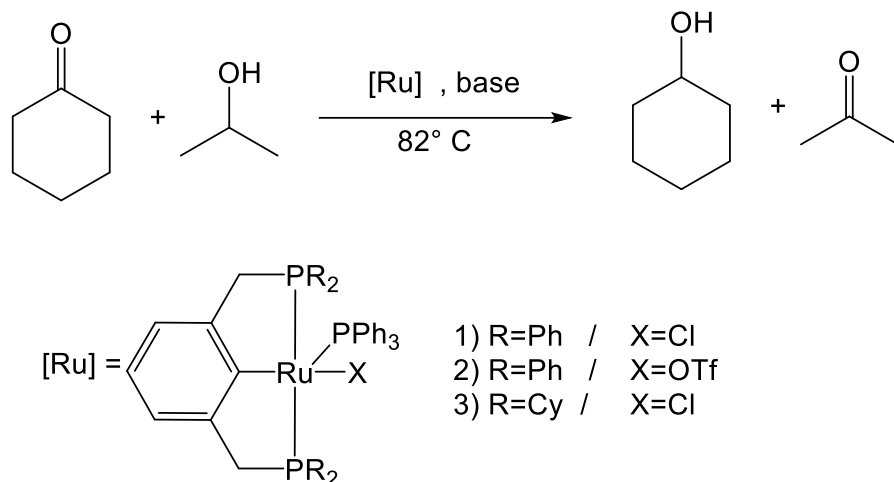
Otro de los metales más estudiados con ligantes tipo PCP es el iridio. Ese metal ha sido ampliamente utilizado en procesos de deshidrogenación, por ejemplo un compuesto dihidruro tipo pinza PCP de iridio, con conversiones mayores al 99% en la deshidrogenación de alcoholes [24].



**Figura 16.** Deshidrogenación de alcoholes mediante un compuesto tipo pinza PCP de iridio [24].

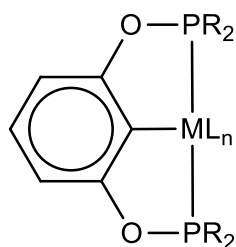
Por otra parte, el rutenio más eficiente en otro tipo de procesos catalíticos, como en las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por ejemplo, van Koten y reportó la hidrogenación de la ciclohexanona utilizando el 2- propanol como agente donador de hidrógeno, y usando como catalizador una serie de compuestos tipo pinza PCP de rutenio, logrando conversiones de hasta 99% en tiempos considerablemente cortos, obteniendo valores de TOF de hasta 35700 h<sup>-1</sup> [25].





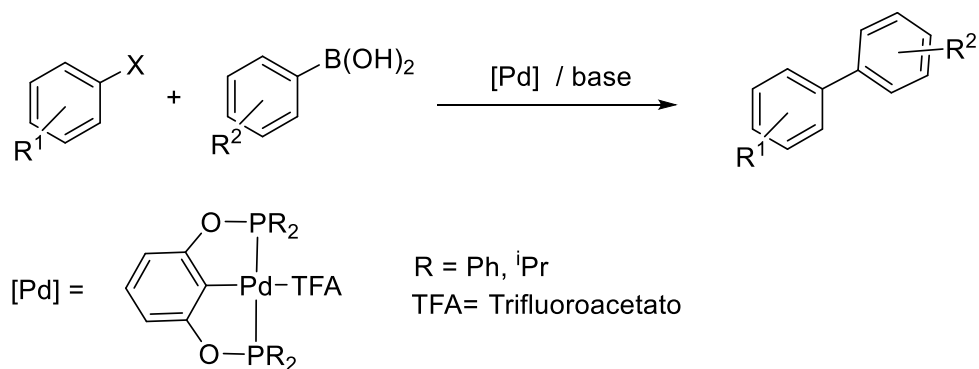
**Figura 17.** Reacción de transferencia de hidrógeno con un compuesto pinza PCP de rutenio como catalizador [25].

Otros compuestos tipo pinza con fósforo como átomo donador son los complejos tipo POCOP. En este tipo de compuestos, el grupo metileno que conecta al anillo aromático con el átomo donador es sustituido por un oxígeno (**Figura 18**).



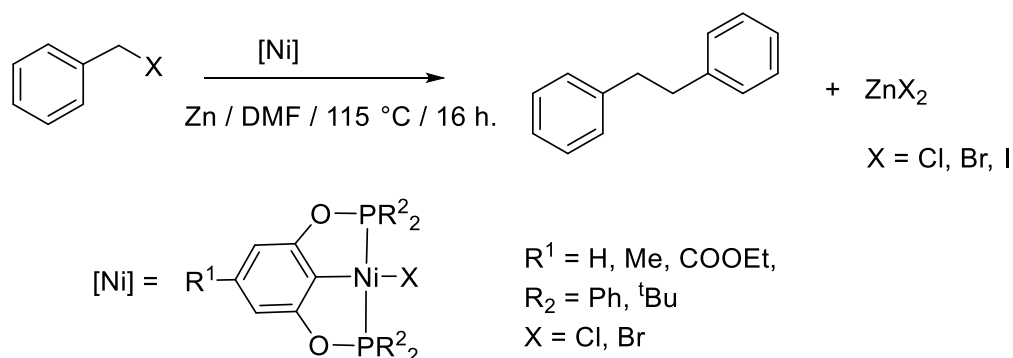
**Figura 18.** Estructura básica de un compuesto pinza tipo POCOP.

Los ligantes utilizados en esta clase de compuestos son nombrados ligantes fosfinito. Estos compuestos muestran una estabilidad térmica igual o incluso superior a sus análogos PCP. Para esta clase de compuestos, la química más estudiada es la de los complejos con metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt). Se encuentran en la literatura compuestos pinza POCOP de Pd ó Ni que son catalizadores eficientes en reacciones de acoplamiento tipo Suzuki [26].



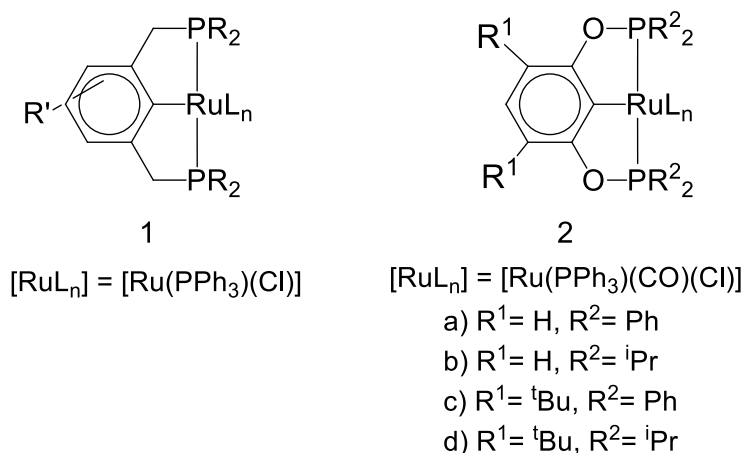
**Figura 19.** Acoplamiento tipo Suzuki con un compuesto pinza POCOP de paladio como catalizador [26].

Otro ejemplo de la aplicación en catálisis de compuestos tipo pinza POCOP es el reportado por Huang y colaboradores. Utilizando como catalizador un compuesto tipo pinza de níquel y un ligante basado en el esqueleto del resorcinol, se obtuvieron conversiones mayores al 75% en el proceso de homocoplamiento de haluros bencílicos [27].



**Figura 20.** Homocoplamiento de haluros bencílicos con un compuesto pinza POCOP de níquel como catalizador [27].

En cuanto al rutenio, a pesar de que existen diversos ejemplos de compuestos pinza PCP, se han estudiado poco los compuestos tipo pinza POCOP. De hecho, se tiene conocimiento de solo una serie de compuestos de este tipo (**Figura 21**) [28]. Es de interés entonces la síntesis de nuevos compuestos tipo pinza POCOP de rutenio por la capacidad de este metal de participar en una gran variedad de procesos catalíticos.



**Figura 21.** Compuestos pinza PCP de rutenio (izq.) [28a] y compuestos pinza POCOP de rutenio (der.) [28b, 28c].

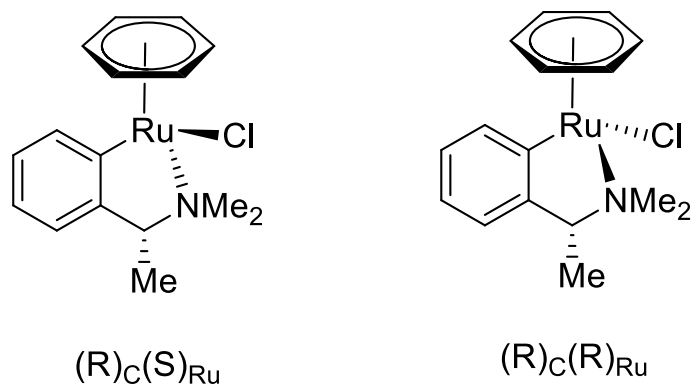
## 2.6. QUIRALIDAD EN QUÍMICA CON METALES DE TRANSICIÓN

La quiralidad se define como la propiedad geométrica de un objeto rígido (o arreglo espacial de puntos o átomos) que no es superponible a su imagen especular; estos objetos no poseen elementos de simetría tales como plano en el espejo, centro de inversión o eje de rotación-reflexión [29a].

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

Usualmente es más común escuchar este concepto en química orgánica, donde se aplica para átomos de carbono asimétricos. Sin embargo, también encontramos quiralidad y compuestos quirales en la química de coordinación y la química organometálica [30]:

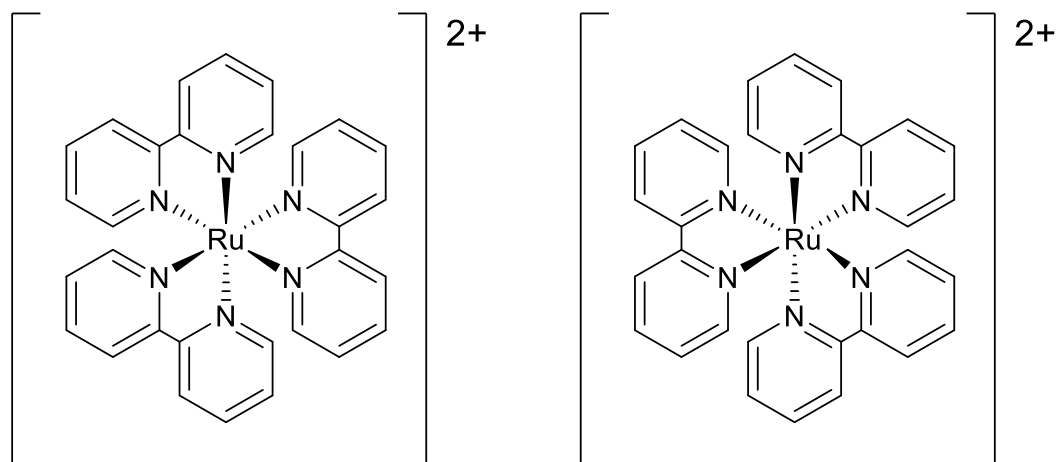
- a) El primer ejemplo de quiralidad en química organometálica es similar al caso del carbono asimétrico en química orgánica. En este caso cuando alrededor del centro metálico se tienen cuatro sustituyentes diferentes. Un ejemplo de ello se muestra a continuación [30, 31].



**Figura 22.** Compuestos de Ru quirales al tener cuatro ligantes distintos [31].

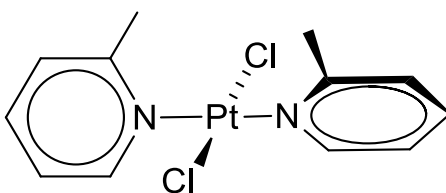
Es importante notar que en el caso de los complejos no se tiene exactamente una geometría tetraédrica, de hecho, las geometrías en estos compuestos son muy diversas al poder tener números de coordinación mayores a cuatro. En el ejemplo mostrado el ligante areno ocupa tres sitios de coordinación dando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

b) Otra forma de quiralidad es aquella encontrada en complejos con ligantes quelato, los cuales generan geometrías helicoidales, típicamente encontradas en complejos hexacoordinados con tres ligantes quelato [30].



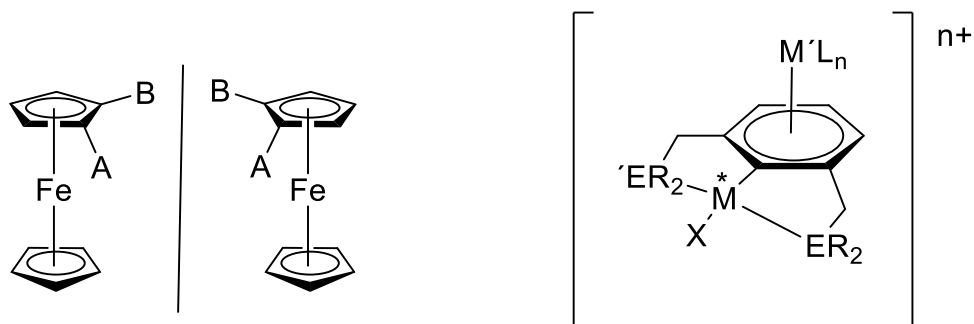
**Figura 23.** Compuestos de Ru quirales por geometría helicoidal obtenida de los tres ligantes quelato bipyridina. Enantiómeros  $\Lambda$  (izq.) y  $\Delta$  (der.) [30].

- c) El tercer tipo de quiralidad es la quiralidad axial. Este tipo de quiralidad es usualmente encontrada en complejos tetracoordinados del tipo  $ML_4$  con una geometría plana cuadrada. Este tipo de quiralidad resulta de una conformación particular relacionada a la posición de los ligantes situados a lo largo del eje de la molécula. También puede originarse por dos ligantes monodentados en posición *trans* formados de anillos planares con sustituyentes muy voluminosos que impide su libre rotación [30, 32].



**Figura 24.** Compuestos de Pt con quiralidad axial [30, 32].

- d) Finalmente, el último tipo de quiralidad es la quiralidad planar. Este tipo de quiralidad es una propiedad intrínseca de compuestos ciclometalados aromáticos en donde el quelato pierde el plano de simetría por sustitución del ligante mediante una coordinación  $\pi$ . También es el caso de metallocenos heterodisustituídos [30, 33].

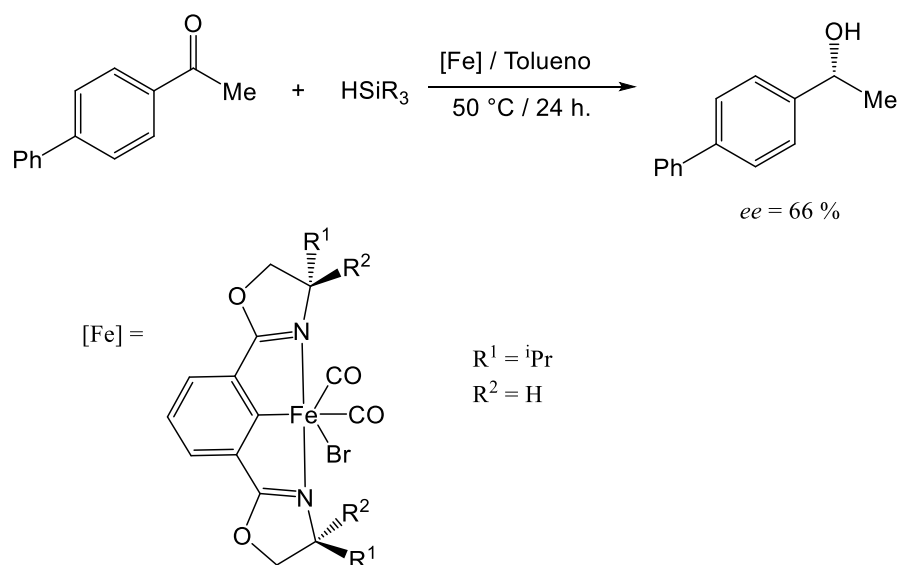


**Figura 25.** Compuestos con quiralidad planar derivados de ferroceno heterodisustituído (izq.). Compuesto tipo pinza con quiralidad planar por coordinación  $\pi$  de un segundo fragmento organometálico (der.) [30, 33].

Una de las principales razones por la cual se desea tener complejos quirales es por su aplicación en catálisis, particularmente en la catálisis asimétrica. En este tipo de catálisis se tienen sustratos proquirales, pero el producto que se obtiene es uno de los enantiómeros. La capacidad de un sistema catalítico para obtener un producto de manera enantioselectiva o enantioespecífica se cuantifica mediante el exceso enantiomérico (*ee*).

En la literatura se encuentran diversos ejemplos de compuestos tipo pinza como catalizadores en procesos asimétricos. Sin embargo, la forma más común de obtener complejos quirales es utilizando ligantes que presenten quiralidad en su propia estructura, lo cual muchas veces significa que la ruta de síntesis de los ligantes resulta ser complicada y con muchos pasos.

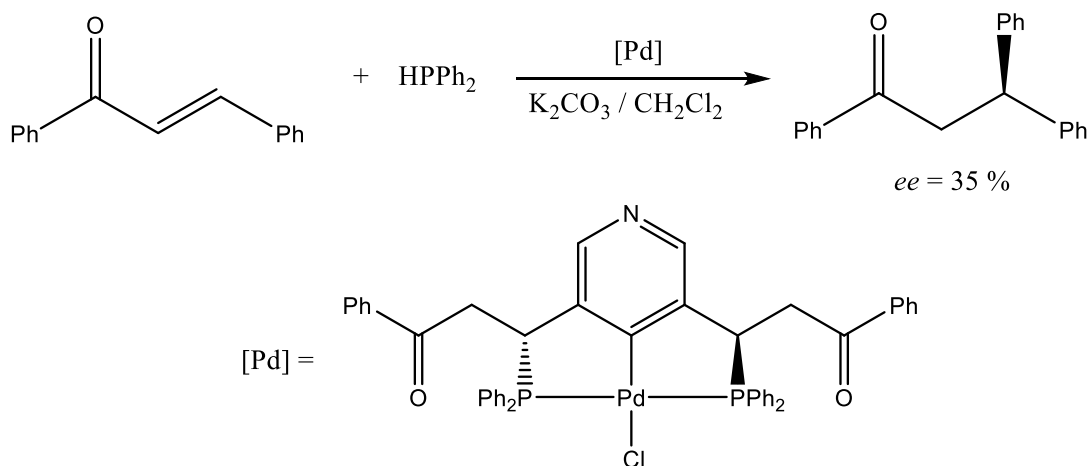
Como ejemplo de lo anterior, encontramos el uso de un compuesto tipo pinza de hierro en la reacción de reducción de cetonas a alcoholes, obteniendo conversiones que oscilan entre el 40% y el 99%, con excesos enantioméricos que van desde el 24% al 66% [34].



**Figura 26.** Reducción asimétrica de cetonas con un compuesto tipo pinza de hierro quiral [34].

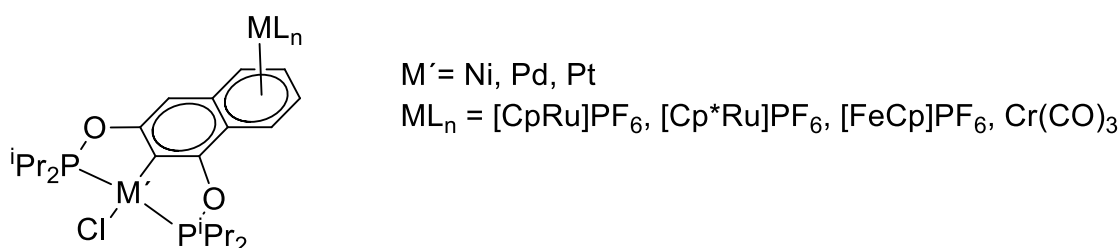
Otro proceso asimétrico que se puede citar como ejemplo es la reacción de hidrofosfinación de la *trans* chalcona llevada a cabo mediante un complejo tipo pinza

quiral de paladio. En este caso se obtiene una conversión del 62% con un exceso enantiomérico del 35% [35].



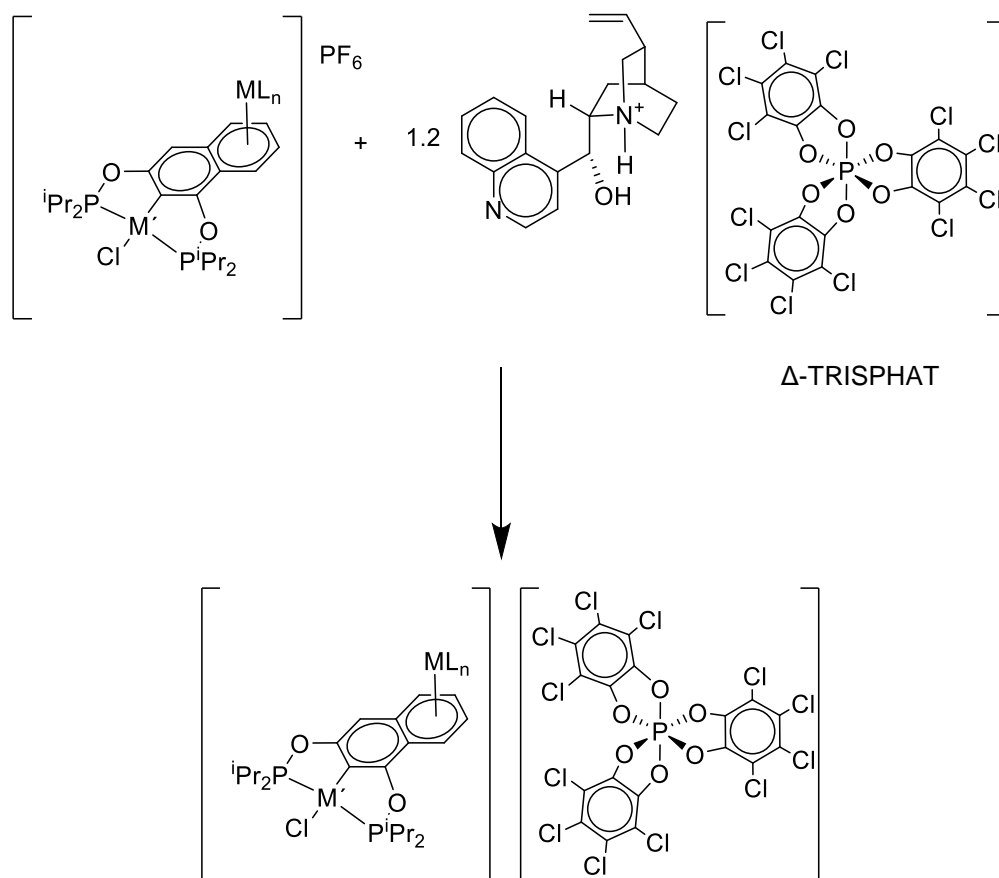
**Figura 27.** Hidrofosfinación asimétrica de la *trans* chalcona con un compuesto tipo pinza de paladio quiral [35].

Como se puede observar, los ejemplos citados requieren de ligantes quirales. Es por ello que la quiralidad planar, mencionada previamente en este capítulo, resulta en una alternativa para la obtención de compuestos tipo pinza quirales. Esta quiralidad se obtiene de forma sencilla al coordinar un fragmento organometálico al esqueleto aromático de un ligante tipo pinza no simétrico. Nuestro grupo de investigación ha reportado la síntesis de una serie de compuestos bimetálicos tipo pinza POCOP de (Ni, Pd y Pt) /  $ML_n$ , basados en el esqueleto del naftoresorcinol, que presentan quiralidad planar (**Figura 28**) [36].



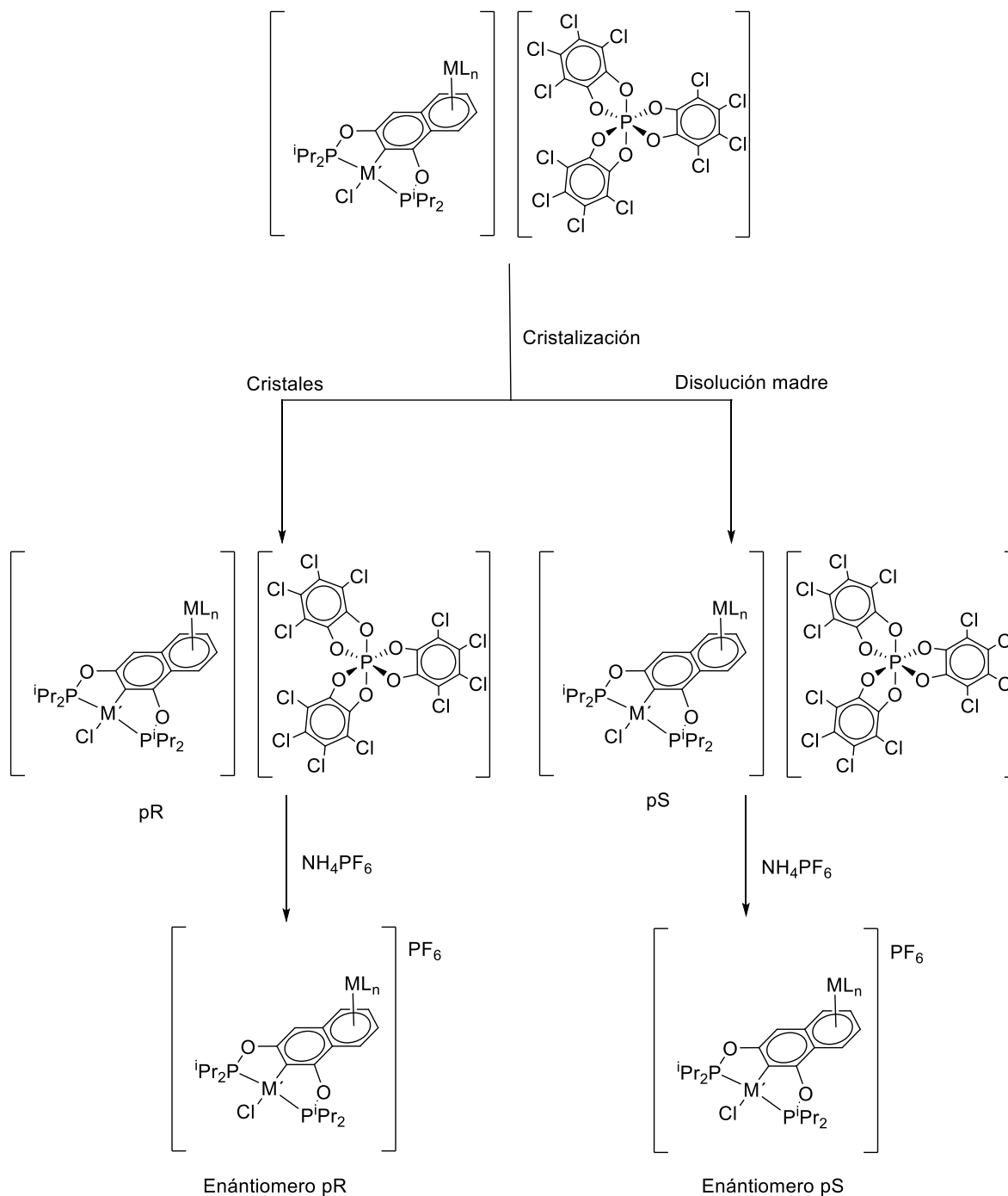
**Figura 28.** Compuestos bimetálicos de (Ni, Pd, Pt) /  $ML_n$  obtenido por coordinación  $\pi$  sobre un ligante no simétrico [36].

Además, nuestro grupo de investigación llevó a cabo la resolución de la mezcla racémica de los compuestos mostrados anteriormente (**Figura 29**) a través de una metodología que consiste en el intercambio del contraión  $\text{PF}_6^-$  por el anión quiral  $\Delta$ -TRISPHAT y la posterior cristalización de uno de los enantiómeros [37].



**Figura 29.** Primera parte de la metodología para la resolución de la mezcla racémica desarrollada por nuestro grupo de investigación. Intercambio del contraión [37].

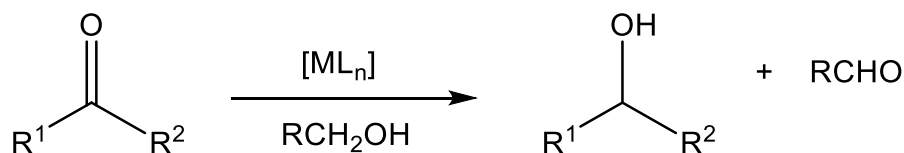




**Figura 30.** Segunda parte de la metodología para la resolución de la mezcla racémica desarrollada por nuestro grupo de investigación. Resolución de la mezcla de enantiómeros por cristalización [37].

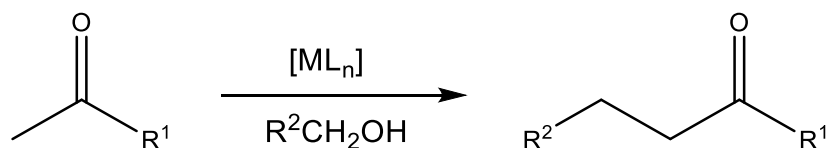
## 2.7. ALQUILACIÓN DE METIL CETONAS

Como se ejemplificó anteriormente, distintos compuestos pinza con ligantes tipo PCP, han demostrado alta actividad en procesos de transferencia de hidrógeno (**Figura 31**). En este proceso se encuentra que el mecanismo de reacción involucra una adición oxidante del enlace O – H del alcohol usado como donador de hidrógeno y una posterior eliminación  $\beta$  para generar el aldehído correspondiente, finalmente se lleva a cabo la transferencia del hidrógeno para reducir la cetona [38].

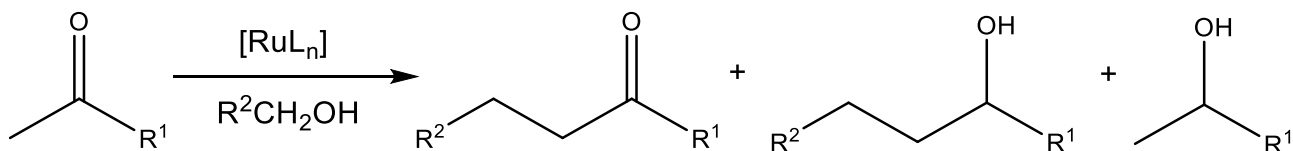


**Figura 31.** Reacción de transferencia de hidrógeno.

Aprovechando esta característica, es posible utilizar complejos capaces de llevar a cabo la activación del enlace O – H para otra reacción de interés sintético, la cual es la alquilación de metil-cetonas. Este proceso es interesante debido a que al utilizar alcoholes primarios como agentes alquilantes se puede incrementar la eficiencia atómica, además de tener una alta regioselectividad, y como un punto a favor, el único subproducto de este proceso es agua, lo que facilita la purificación de los productos finales (**Figura 32**) [39]. En estos procesos, el catalizador lleva a cabo la adición oxidante del enlace O – H del alcohol para generar el aldehído correspondiente, este aldehído reacciona con el enolato generado por la desprotonación de la cetona mediante el uso de una base, dando lugar al compuesto  $\alpha,\beta$  insaturado. Finalmente, el catalizador reduce la doble ligadura para dar lugar al producto final. Compuestos de hierro y rutenio han sido utilizados en esta clase de reacciones con bastante éxito. Sin embargo, se ha encontrado que la reacción, aunque selectiva al producto alquilado, en muchos casos genera una proporción importante de los productos derivados de la reacción de transferencia de hidrógeno, es decir, se obtiene también a la cetona reducida al alcohol correspondiente, o bien, el producto de alquilación reducido (**Figura 33**) [40].

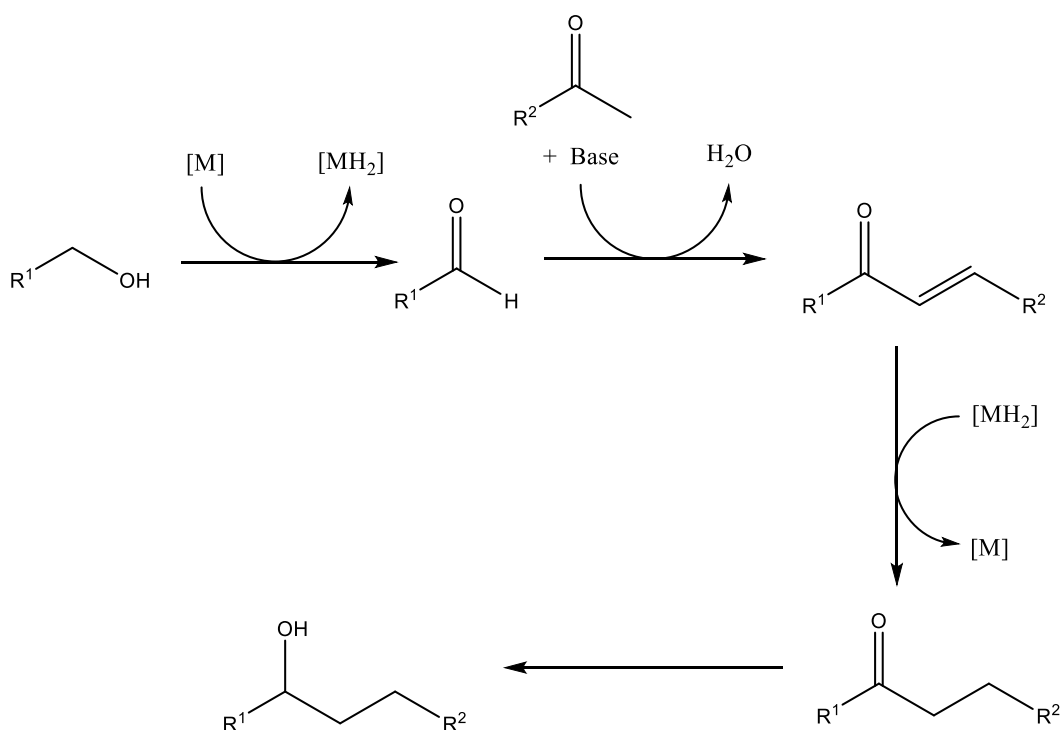


**Figura 32.** Reacción de alquilación de metil-cetonas con alcoholes primarios.



**Figura 33.** Productos posibles en las condiciones de reacción para alquilación de metil cetonas.

A continuación, se muestra el mecanismo general propuesto para este tipo de reacciones [39, 40].

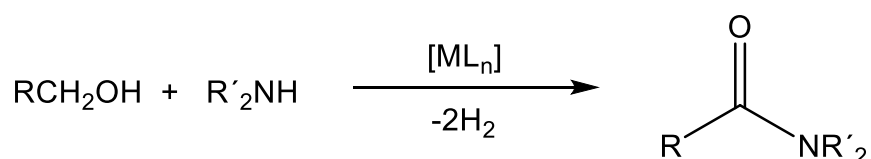


**Figura 34.** Mecanismo general para la alquilación de metil cetonas [39, 40]

## 2.9. ACOPLAMIENTO DE AMINAS CON ALCOHOLES PRIMARIOS

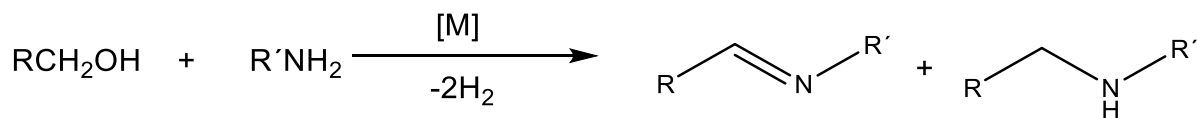
El acoplamiento de aminas primarias o secundarias con alcoholes primarios es de particular interés, pues ofrece una alternativa sintética muy interesante para procesos que, con la síntesis orgánica tradicional, requiere de condiciones de

reacción drásticas, como lo es una alta temperatura de reacción. Por ejemplo, la formación de amidas catalizada por complejos de metales de transición es un proceso que llama mucho la atención, al ofrecer condiciones de reacción más suaves que las usadas comúnmente en química orgánica. Distintos complejos de hierro y rutenio han presentado alta actividad catalítica en el proceso de acoplamiento oxidativo de alcoholes primarios con aminas, para dar lugar a la formación de amidas [41].



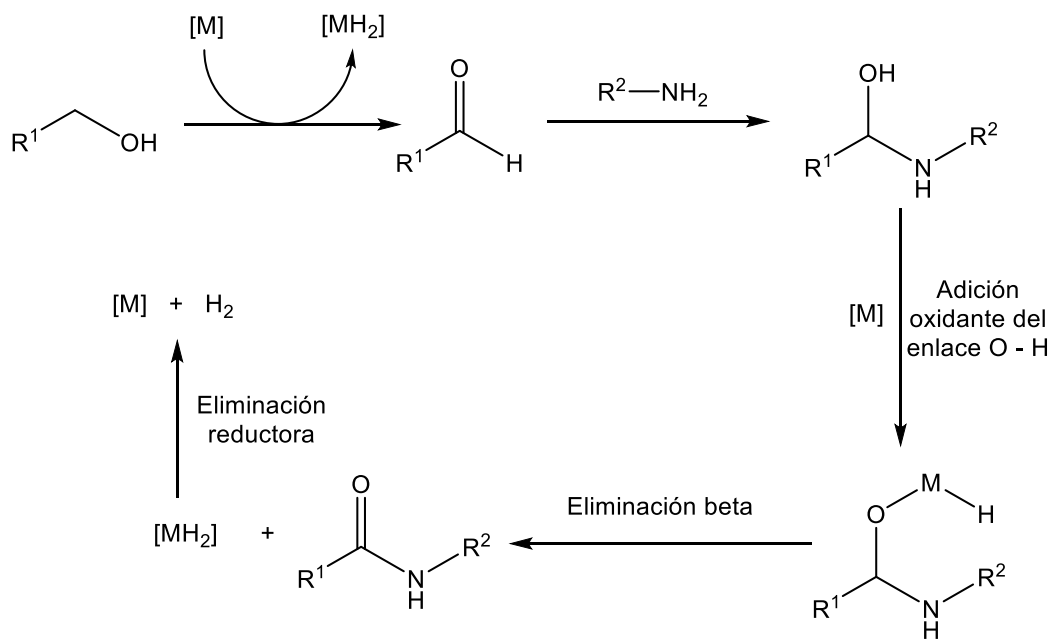
**Figura 35.** Reacción para la síntesis de amidas a través del acoplamiento oxidativo de alcoholes primarios con aminas [41].

Catalizadores de manganeso, rodio, hierro y rutenio, también han sido utilizados en el acoplamiento de alcoholes primarios con aminas, para dar lugar a la obtención de la imina correspondiente, teniendo la posibilidad de llevar a cabo una hidrogenación para obtener como segundo producto una amina. Este proceso actualmente es de interés para muchos grupos de investigación debido a la gran variedad de sustratos que es posible utilizar para la síntesis de iminas y aminas. [42].

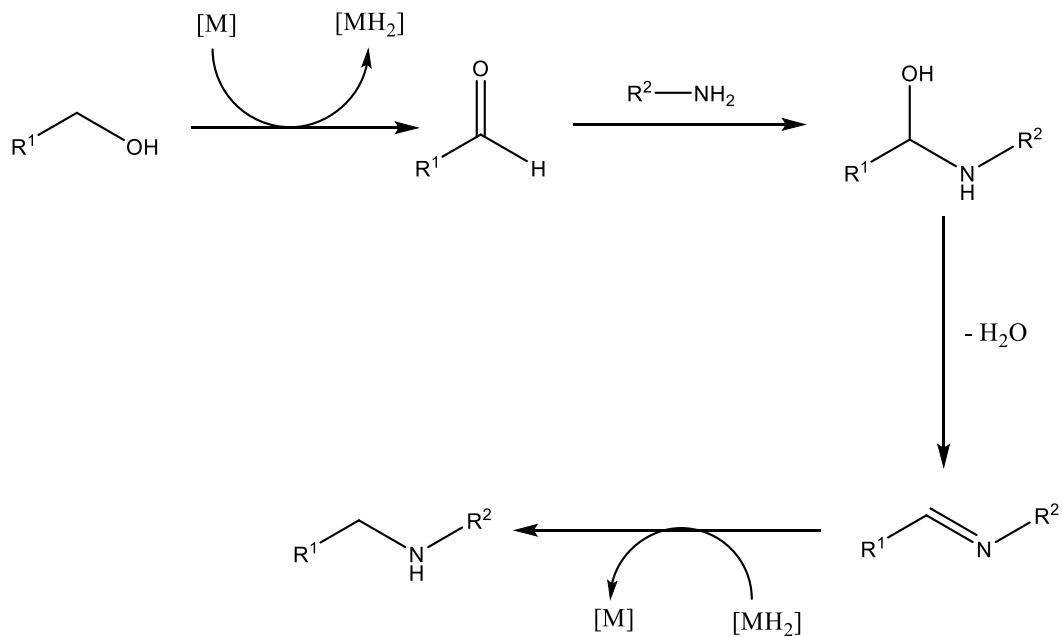


**Figura 36.** Reacción de acoplamiento de aminas con alcoholes primarios para la formación de iminas y aminas [42].

A continuación, se muestran los mecanismos generales, tanto para la formación de amidas por el acoplamiento oxidativo de alcoholes con aminas, así como la formación de las iminas y aminas [41, 42].



**Figura 37.** Mecanismo general para la formación de amidas [43]



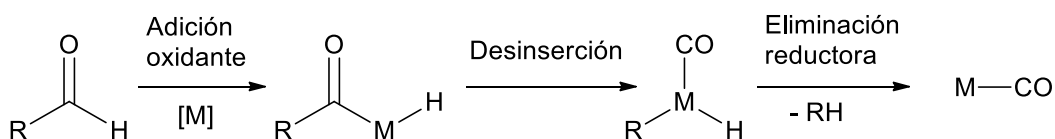
**Figura 38.** Mecanismo general para la formación de iminas y aminas [42]

## 2.10. REACCIONES DE DECARBONILACIÓN DE ALDEHÍDOS

Los compuestos tipo pinza obtenidos tienen al grupo carbonilo como ligante, por lo tanto, es importante mencionar que la fuente de carbonilo es el alcohol o el aldehído usado en las reacciones de síntesis. En mecanismo por el cual se forman los complejos consta de una etapa donde sucede una reacción de decarbonilación de un aldehído. A continuación, se detalla esta etapa del mecanismo.

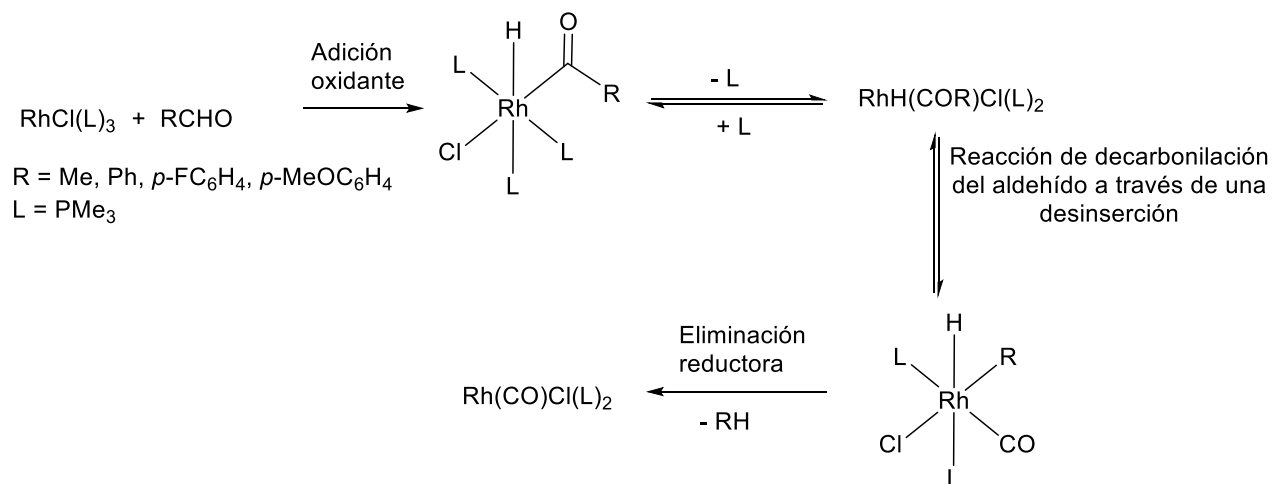
Es conocido que los metales de transición pueden llevar a cabo la catálisis de la decarbonilación de aldehídos formando carbonilos metálicos a través de un paso de desinserción [43].

El mecanismo propuesto para esta reacción es como primer paso la activación del enlace C – H del aldehído, posteriormente un paso de desinserción que genera el carbonilo metálico, y finalmente una eliminación reductora dando lugar al compuesto alifático correspondiente (**Figura 39**) [43].



**Figura 39.** Mecanismo de reacción para la decarbonilación de aldehídos [43].

Este proceso ha sido ampliamente estudiado con metales como rodio e iridio. A continuación, se muestra un ejemplo de la reacción de decarbonilación de aldehídos con un complejo de rodio [43].



**Figura 40.** Ejemplo de una reacción de decarbonilación de un aldehído por un complejo de rodio [43].

### 3. HIPÓTESIS

La reacción entre los ligantes no simétricos derivados del naftoresorcinol y el precursor de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ , dará lugar a la formación selectiva de compuestos tipo pinza POCOP. La posterior coordinación de un fragmento organometálico permitirá obtener compuestos bimetálicos, los cuales presentarán quiralidad planar debido al carácter no simétrico del ligante. Finalmente, los compuestos obtenidos presentarán actividad catalítica frente a los procesos de alquilación de metil cetonas y acoplamiento de aminas con alcoholes primarios.



#### 4. OBJETIVOS

- \* Sintetizar y caracterizar compuestos tipo pinza de rutenio de forma selectiva con los ligantes 1,3-bis(ditertbutilfosfinito)naftaleno, 1,3-bis(diisopropilfosfinito)naftaleno y 1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno.
- \* Sintetizar y caracterizar derivados bimetálicos de los compuestos tipo pinza POCOP por coordinación  $\pi$  de un segundo fragmento organometálico.
- \* Realizar pruebas catalíticas de los compuestos tipo pinza POCOP en los procesos de alquilación de metil-cetonas y acoplamiento de aminas con alcoholes primarios.

## 5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 5.1. REACTIVOS

Los reactivos: 1,5-ciclooctadieno, 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadieno, di*t*erbutilclorofosfina, di*s*opropilclorofosfina, difenilclorofosfina, trietilamina, ferroceno, tricloruro de aluminio, benzaldehído y hexafluorofosfato de amonio fueron comprados en Sigma-Aldrich. Además los reactivos utilizados en catálisis: KOH, acetofenona, alcohol bencílico, 4-metilacetofenona, 4-metoxiacetofenona, 4-bromoacetofenona, 4-yodoacetofenona, anilina, 4-cloroanilina, 3-nitroanilina, 4-metilanilina y 4-metoxianilina fueron comprados en Sigma-Aldrich.

El tricloruro de rutenio se compró en Pressure Chemicals.

### 5.2. DISOLVENTES

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

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

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

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

### 5.3. EQUIPOS

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

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se llevaron a cabo en un equipo Bruker de 300 MHz para  $^1H$ , 75 MHz para  $^{13}C$  y 121 MHz para  $^{31}P$ . Los experimentos de espectrometría de masas fueron realizados en un equipo JEOL

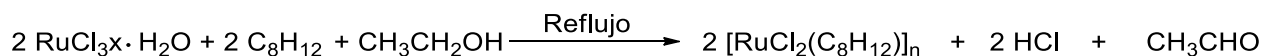
modelo JMS – SX102A mediante el método de FAB<sup>+</sup>. Los experimentos de Análisis Elemental se llevaron a cabo a cabo en un equipo Exeter Analytical, modelo CE-440. Los experimentos de espectroscopia de infrarrojo se realizaron en un equipo Bruker – Alpha ATR. Por otra parte, la difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker SMART APEX CCD.

Los cromatogramas fueron obtenidos en un cromatógrafo Hewlett Packard 6890, en las siguientes condiciones: Temperatura del inyector = 300.0 °C, con un flujo en la columna de 1.0 mL/min, una temperatura inicial en la columna = 50.0 °C. Se utilizó un método con dos rampas de temperatura de 50.0 °C a 180.0 °C en 10.0 min, y posteriormente de 180.0 °C a 250.0 °C en 20.0 min.

#### 5.4. SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS

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

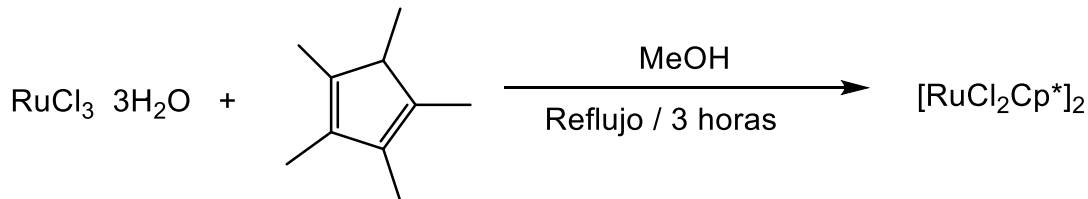
##### 5.4.1. SÍNTESIS DEL COMPUESTO [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub> [44].



**Figura 41.** Síntesis del compuesto [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub> [44].

Se colocaron 2.00 g (7.7 mmol) de tricloruro de rutenio en un matraz bola. Se adicionan 2.5 mL (20.4 mmol, 2.7 eq.) de 1,5-ciclooctadieno y 50 mL de etanol. Esta mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 24 horas. Pasado este tiempo de reacción, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se filtra al vacío el sólido café formado. Finalmente se realizan lavados con éter etílico (30 mL) y se deja secar el producto café al vacío. Se obtienen 1.85 g del producto (86 % de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

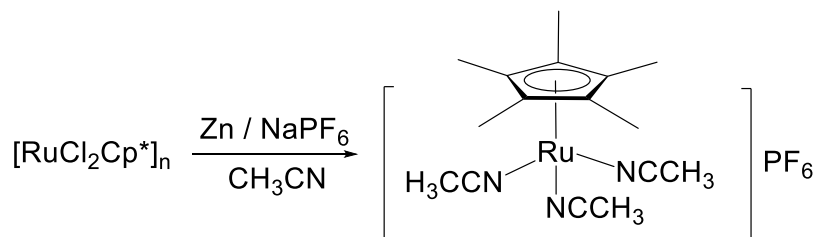
#### 5.4.2. SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{RuCl}_2(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)]_n$ [45].



**Figura 42.** Síntesis del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)]_n$  [45].

Se colocaron 2.0 g (7.6 mmol) de tricloruro de rutenio en un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , posteriormente se agregaron 3.6 mL de 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadieno (22.8 mmol, 2.3 eq.), finalmente se adicionaron 40 mL de metanol y se colocó en agitación hasta disolver el tricloruro de rutenio. Esta mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 3 horas. Pasado este tiempo se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y se procedió a filtrar a vacío el sólido café formado. Finalmente se realizaron lavados con 50 mL de metanol frío y el producto se secó al vacío. Se obtuvieron 1.84 g de un sólido café (79 % de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

#### 5.4.3. SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Ru}(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ [46].

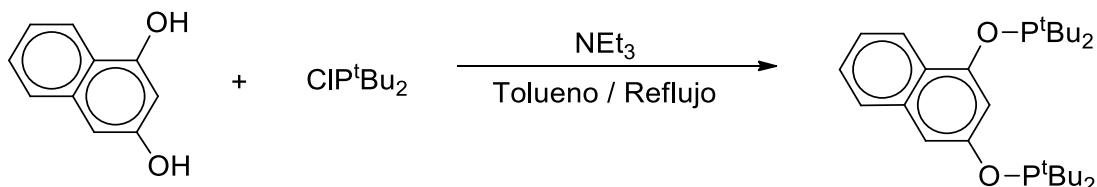


**Figura 43.** Síntesis del compuesto  $[\text{Ru}(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$  [46].

Se colocaron 1.20 g (3.9 mmol) del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)]_n$  en un matraz Schlenk, posteriormente se adicionaron 25 mL de acetonitrilo, a esta mezcla se añadieron 0.5 g de zinc en polvo (7.7 mmol, 2 eq.) y 0.92 g de hexafluorofosfato de sodio (5.5 mmol, 1.4 eq.) La mezcla de reacción se colocó con agitación vigorosa durante 4 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo de reacción el disolvente se evapora a sequedad. Posteriormente el sólido es disuelto en diclorometano, se realiza una filtración mediante cánula de la disolución y se

procede a evaporar nuevamente a sequedad. Finalmente se realizan lavados con hexano y el producto se seca al vacío obteniendo 0.92 g de un producto con tonalidad amarilla sensible al aire (77% de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

#### 5.4.4. SÍNTESIS DEL LIGANTE 1,3-BIS(DITERBUTILFOSFINITO)NAFTALENO [36].

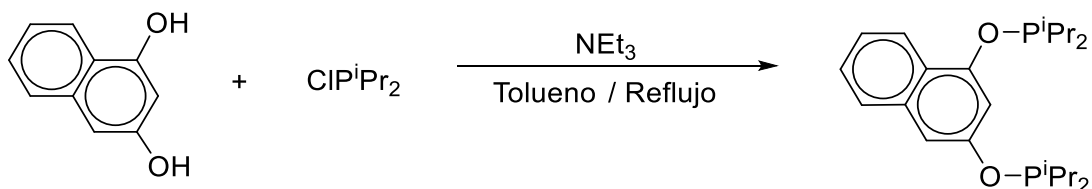


**Figura 44.** Síntesis del ligante 1,3-bis(ditertbutilfosfinito)naftaleno [36].

Se colocaron 0.2 g (1.3 mmol) de naftoresorcinol en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, posteriormente se agregaron 0.50 mL (2.8 mmol, 2.2 eq.) de trietilamina junto con 15 mL de tolueno. Esta mezcla se colocó en agitación durante aproximadamente 1 hora a 25 °C. Por otro lado, se colocan 0.50 mL (2.8 mmol, 2.2 eq.) de clorofosfina en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub> junto con 10 mL de tolueno.

Posteriormente, la primera disolución se agrega gota a gota a la disolución de la clorofosfina en un baño de hielo. Al terminar la adición, la mezcla de reacción se mantiene a reflujo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 20 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se filtra la mezcla a través de una canula. Finalmente se evapora el disolvente obteniendo 0.49 g de un producto aceitoso de color amarillo (87 % de rendimiento). La caracterización fue conforme a lo reportado.

#### 5.4.5. SÍNTESIS DEL LIGANTE 1,3-BIS(DIISOPROPILFOSFINITO)NAFTALENO [36].

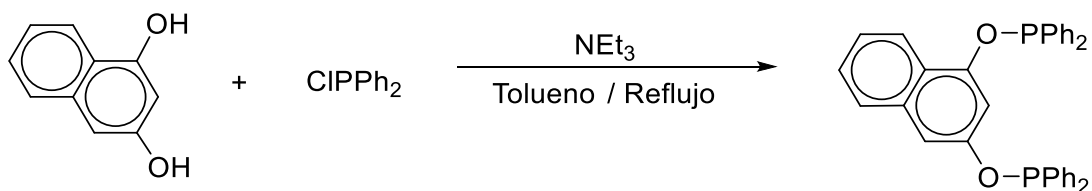


**Figura 45.** Síntesis del ligante 1,3-bis(diisopropilfosfinito)naftaleno [36].

Se colocaron 0.070 g (0.4 mmol) de naftoresorcinol en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de  $N_2$ , posteriormente se agregaron 0.1 mL (0.9 mmol, 2.2 eq.) de trietilamina junto con 15 mL de tolueno. Esta mezcla se colocó en agitación durante aproximadamente 1 hora a 25 °C. Por otro lado, se colocan 0.1 mL (0.9 mmol, 2.2 eq.) de clorofosfina en un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $N_2$  junto con 10 mL de tolueno.

Posteriormente, la primera disolución se agrega gota a gota a la disolución de la clorofosfina en un baño de hielo. Al terminar la adición, la mezcla de reacción se mantiene a reflujo bajo atmósfera de  $N_2$  durante 20 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se filtra la mezcla a través de una canula. Finalmente se evapora el disolvente obteniendo 0.14 g de un producto aceitoso de color amarillo (89 % de rendimiento). La caracterización fue conforme lo reportado.

#### 5.4.6. SÍNTESIS DEL LIGANTE 1,3-BIS(DIFENILFOSFINITO)NAFTALENO [36].



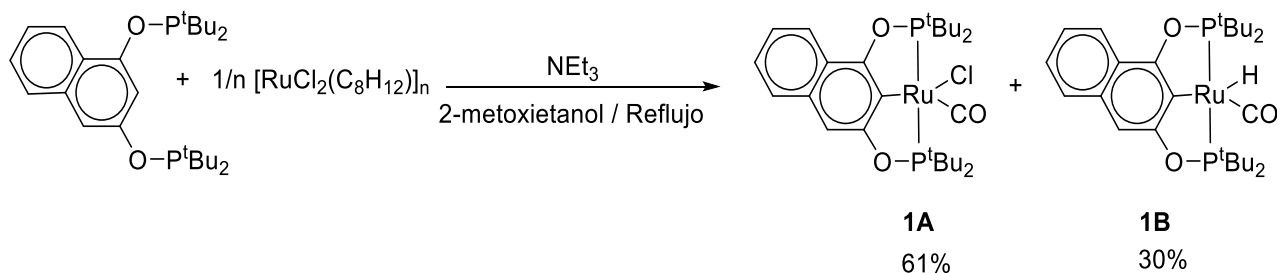
**Figura 46.** Síntesis del ligante 1,3-bis(difenilfosfinito)naftaleno [36].

Se colocaron 0.070 g (0.4 mmol) de naftoresorcinol en un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $N_2$ , posteriormente se agregaron 0.1 mL (0.9 mmol, 2.2 eq.) de trietilamina junto con 15 mL de tolueno. Esta mezcla se colocó en agitación durante

aproximadamente 1 hora a 25 °C. Por otro lado, se colocan 0.2 mL (0.9 mmol, 2.2 eq.) de clorofosfina en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub> junto con 10 mL de tolueno.

Posteriormente, la primera disolución se agrega gota a gota a la disolución de la clorofosfina en un baño de hielo. Al terminar la adición, la mezcla de reacción se mantiene a reflujo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 20 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se filtra la mezcla a través de una canula. Finalmente se evapora el disolvente obteniendo 0.18 g de un producto aceitoso de color amarillo (83 % de rendimiento). La caracterización fue conforme lo reportado.

#### 5.4.7. SÍNTESIS DE LA MEZCLA DE COMPUESTOS [Ru(Cl)(CO)(C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>-1,3-{OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>})<sub>2</sub>] Y [Ru(H)(CO)(C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>-1,3-{OP<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>})<sub>2</sub>] [47].



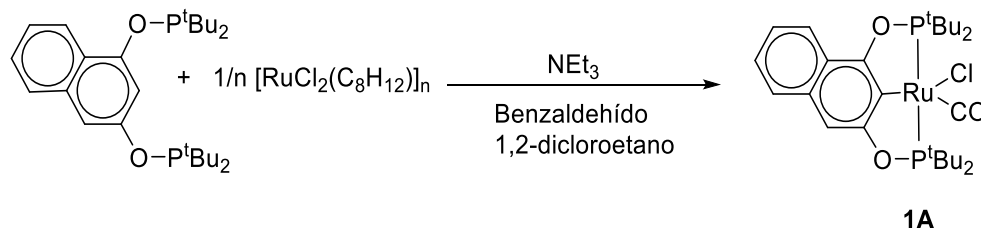
**Figura 47.** Síntesis de la mezcla de compuestos **1A** y **1B** [47].

Se colocaron 0.243 g (0.6 mmol) del ligante POCOP en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub> junto con 0.152 g (0.6 mmol) de [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub> y se agregan 0.8 mL (0.6 mmol) de trietilamina. Finalmente se adicionaron 20 mL de 2-metoxietanol, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> durante 6 horas. Pasado este tiempo se reacción se forma un precipitado de color naranja, el cual se filtró y se le realizaron lavados con metanol (20 mL) y se dejó secando al vacío por una noche. Se obtuvieron 0.26 g de un sólido naranja. Este sólido se redisuelve en diclorometano y se hace pasar a través de una columna de silica. Como eluyente se utiliza una mezcla de diclorometano:hexano (50:50) con la cual eluye una primera fracción de color amarillo. Al terminar de eluir esta primera fracción, se cambia el eluyente por una mezcla de diclorometano:hexano (80:20) para eluir una segunda

fracción de color roja, Esta última fracción se evapora al vacío y se obtienen 0.21 g de un sólido de color rojo (61% de rendimiento), al cual se asignó la clave **1A**. RMN –  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1.29 (m, 18H), 1.54 (m, 18H), 7.16 (s, 1H), 7.38 (m, 2H), 7.72 (d, 1H), 8.07 (d, 1H). RMN –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 188.42 (s). IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1931  $\text{cm}^{-1}$ . EM (m/z): 613.

Por otra parte, la primera fracción de color amarillo también se evapora al vacío, obteniendo 0.09 g de un sólido de color amarillo pálido (30 % de rendimiento), a este producto se le asignó la clave **1B**. RMN –  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) -7.54 (t, 1H), 1.31 (m, 36H), 7.08 (s, 1H), 7.33 (m, 2H), 7.71 (d, 1H), 8.11 (d, 1H). RMN- $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 219.34 (d). IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1917  $\text{cm}^{-1}$ . EM (m/z): 578. Análisis elemental: Teórico %C= 56.14, %H=7.33; Experimental %C=56.68, %H=7.14.

### 5.5. SÍNTESIS SELECTIVA DEL COMPUESTO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ (**1A**).

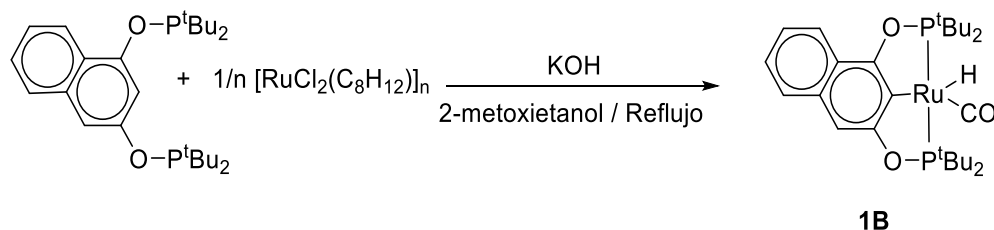


**Figura 48.** Síntesis selectiva de **1A**.

Se colocaron 0.24 g (0.6 mmol) del ligante POCOP en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  junto con 0.15 g (0.6 mmol) de  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ , 0.3 mL de benzaldehído (3.0 mmol, 5 eq.) y se agregan 0.8 mL (0.6 mmol) de trietilamina. Finalmente se adicionaron 10 mL de 1,2-dicloroetano, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 24 horas. Pasado este tiempo se reacción se evapora el disolvente a sequedad y se realizan lavados con metanol, posteriormente se deja el sólido secando al vacío durante una noche, obteniendo 0.26 g de un sólido rojo (72 % de rendimiento). La caracterización de este sólido coincide con el complejo **1A**.



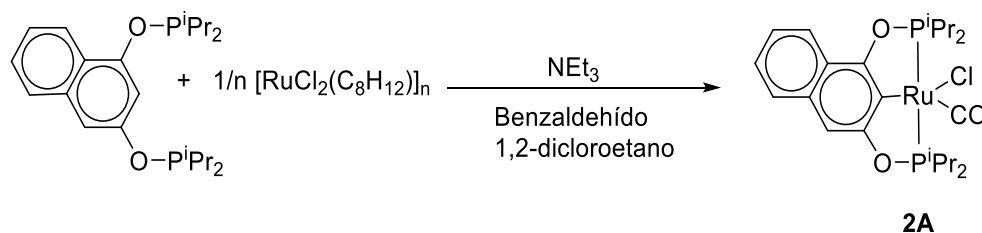
## 5.6. SÍNTESIS SELECTIVA DEL COMPUESTO $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ (1B).



**Figura 49.** Síntesis selectiva de **1B**.

Se colocaron 0.24 g (0.6 mmol) del ligante POCOP en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  junto con 0.15 g (0.6 mmol) del compuesto  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$  y se agregan 0.34 g (6.0 mmol) de hidróxido de potasio. Finalmente se adicionaron 15 mL del disolvente 2-metoxietanol, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 24 horas. Pasado este tiempo se reacción se filtró el precipitado amarillo formado, se le realizaron lavados con metanol (20 mL) y se dejó secando al vacío por una noche. Se obtuvieron 0.28 g (79 % de rendimiento). La caracterización de este sólido coincide con el complejo **1B**.

## 5.7. SÍNTESIS SELECTIVA DEL COMPUESTO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}^i\text{Pr}_2\}_2)]$ (2A).

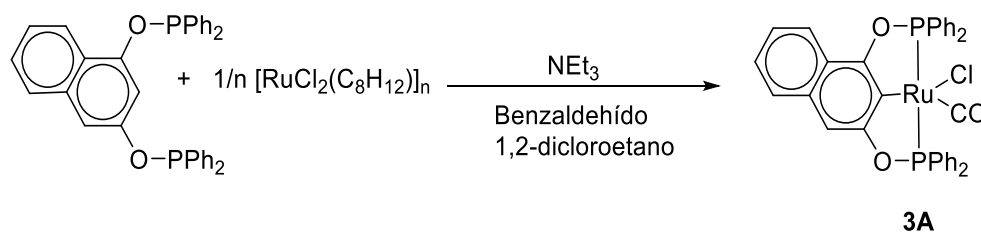


**Figura 50.** Síntesis selectiva de **2A**.

Se colocaron 0.14 g (0.4 mmol) del ligante POCOP en un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  junto con 0.112 g (0.4 mmol) de  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ , 0.2 mL de benzaldehído (2.0 mmol, 5 eq.) y se agregan 0.1 mL (0.4 mmol) de trietilamina. Finalmente se adicionaron 10 mL de 1,2-dicloroetano, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 24 horas. Pasado este tiempo se reacción se

evapora el disolvente a sequedad. Posteriormente se redisuelve el sólido en diclorometano y se agrega a una columna con silica. Al utilizar como eluyente una mezcla de diclorometano:acetonitrilo (95:5) se obtiene una fracción de color azul (Aún en caracterización). Posteriormente al cambiar el eluyente por una mezcla de diclorometano:acetonitrilo (90:10) se obtiene una fracción de color morado. Esta última fracción se evapora a sequedad, obteniendo 0.15 g de un sólido de color morado (67 % de rendimiento). RMN –  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.39 (m, 24H), 2.80 (m, 4H), 7.04 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.72 (m, 2H), 7.92 (d, 1H). RMN –  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 174.61 (d). IR:  $\nu \text{CO} = 1937 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.8. SÍNTESIS SELECTIVA DEL COMPUESTO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-1,3-}\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ (3A).



**Figura 51.** Síntesis selectiva de **3A**.

Se colocaron 0.18 g (0.3 mmol) del ligante POCOP en un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  junto con 0.084 g (0.3 mmol) de  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ , 0.2 mL de benzaldehído (1.5 mmol, 5 eq.) y se agregan 0.1 mL (0.3 mmol) de trietilamina. Finalmente se adicionaron 10 mL de 1,2-dicloroetano, y la reacción se mantuvo a reflujo bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 24 horas. Pasado este tiempo se reacción se evapora el disolvente a sequedad. Posteriormente se redisuelve el sólido en diclorometano y se agrega a una columna con silica. Al utilizar como eluyente una mezcla de diclorometano:hexano (30:70) se obtiene una fracción de color amarillo pálido, la cual es ligante u óxido del ligante que no reaccionó. Posteriormente al cambiar el eluyente por diclorometano se obtiene una fracción de color amarillo. Esta última fracción se evapora a sequedad, obteniendo 0.13 g de un sólido amarillo (62 % de rendimiento). RMN –  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.6 – 7.8 (m, 25H). RMN –  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 149.62 (d). IR:  $\nu \text{CO} = 1969 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.9. SÍNTESIS DEL DERIVADO BIMETÁLICO DEL COMPUESTO TIPO PINZA $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ CON EL FRAGMENTO $[\text{RuCp}^*]^+$ (1C)

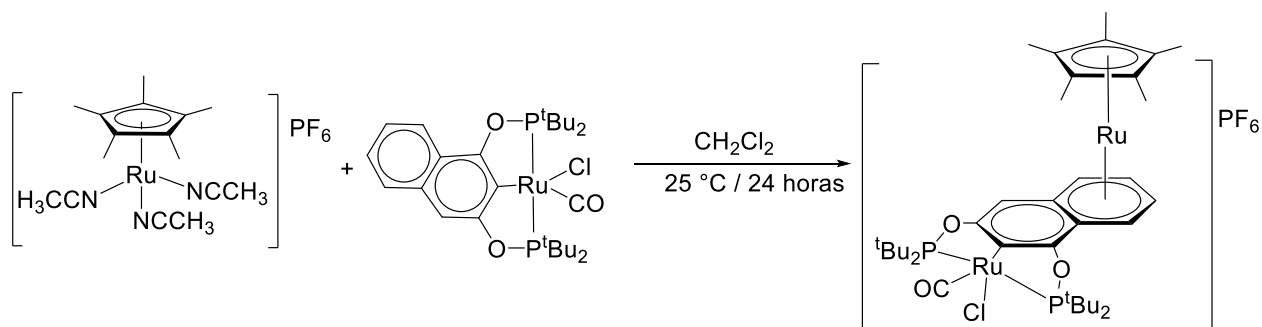


Figura 52. Síntesis de 1C.

Se colocaron 0.12 g (0.2 mmol) del compuesto  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$  en un matraz Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Posteriormente, se agregan 0.139 g del compuesto **1A** y se adicionan 10 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente por 48 horas. Pasado el tiempo de reacción, se hace pasar la mezcla de reacción a través de una columna de sílica con una mezcla diclorometano: acetonitrilo (95:5) como eluyente, obteniendo una fracción de color amarillo intenso. Esta fracción se evaporó a sequedad, obteniendo 0.12 g de un sólido color naranja (53% de rendimiento). RMN -  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.2 - 1.7 (m, 51H), 5.8 - 6.0 (m, 3H), 6.3 (d, 1H), 6.6 (s, 1H). RMN -  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 194.61 (s), 194.77 (s). IR:  $\nu$  CO ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1985,  $\nu$   $\text{PF}_6^-$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 831.

### 5.10. INTENTO DE SÍNTESIS DEL DERIVADO BIMETÁLICO DEL COMPUESTO TIPO PINZA $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_2)]$ CON EL FRAGMENTO $[\text{FeCp}]^+$ (1D).

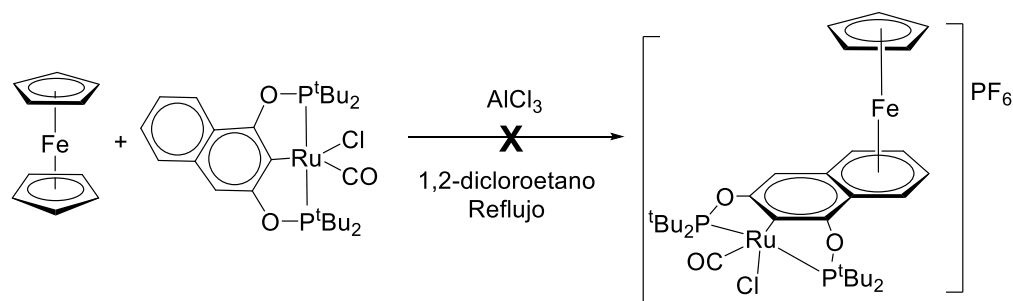
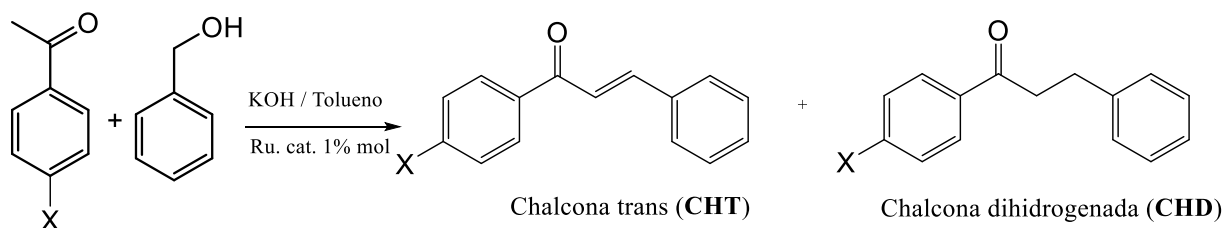


Figura 53. Intento de síntesis de 1D.

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se colocan 0.050 g (0.08 mmol) del compuesto **1A**, se agregan 0.04 g de ferroceno (0.2 mmol, 3 eq.), 0.03 g (0.2 mmol, 3 eq.) de tricloruro de aluminio y finalmente, se adicionan 10 ml de 1,2-dicloroetano. La mezcla de reacción se coloca a reflujo durante dos horas. Pasado este tiempo de reacción, se vierte la mezcla sobre 15 mL de una disolución acuosa de KPF<sub>6</sub> (0.04 g, 0.2 mmol, 3 eq.). Esta mezcla se coloca en agitación vigorosa durante 30 minutos. Posteriormente se realiza la separación de la fase orgánica, se evapora, posteriormente se redisuelve en diclorometano y se hace pasar a través de una columna corta de sílica. Al eluir con una mezcla de hexano: diclorometano (50: 50) se obtiene el ferroceno, y al cambiar eluyente por diclorometano puro, se recupera prácticamente en su totalidad el compuesto **1A**.

Se repitió esta reacción cambiando el tiempo de reflujo a 24 horas obteniendo resultados similares.

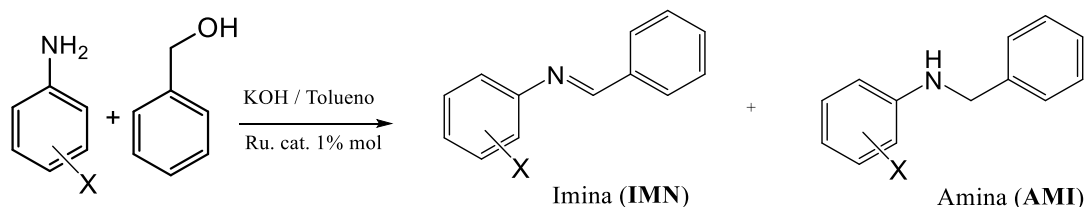
### 5.11. PRUEBAS CATALITICAS DE LA ALQUILACIÓN DE METIL-CETONAS CON ALCOHOL BENCÍLICO



**Figura 54.** Alquilación de derivados de acetofenona con alcohol bencílico.

Se colocó 1 mmol del derivado de acetofenona correspondiente en un matraz bola junto con 5 mmol (0.515 mL) de alcohol bencílico. Se agregaron 1.5 mmol (0.08 g) de hidróxido de potasio, 0.0061 g (1% mol) del complejo **1A** como catalizador y finalmente 6 mL de tolueno. Esta mezcla de reacción se coloca a 100 °C durante 6 horas. Pasado este tiempo se retira el calentamiento, dejando llegar la mezcla de reacción a una temperatura cercana a la ambiente, y se toma una alícuota de 10 µL, la cual posteriormente se lleva a 2.0 mL con diclorometano como disolvente. Esta nueva disolución se inyecta en el cromatógrafo de gases, corriendo la muestra con las condiciones descritas en la sección 5.3 de este documento.

## 5.12. PRUEBAS CATALÍTICAS DEL ACOPLAMIENTO DE AMINAS PRIMARIAS CON ALCOHOL BENCÍLICO



**Figura 55.** Acoplamiento de derivados de anilina con alcohol bencílico.

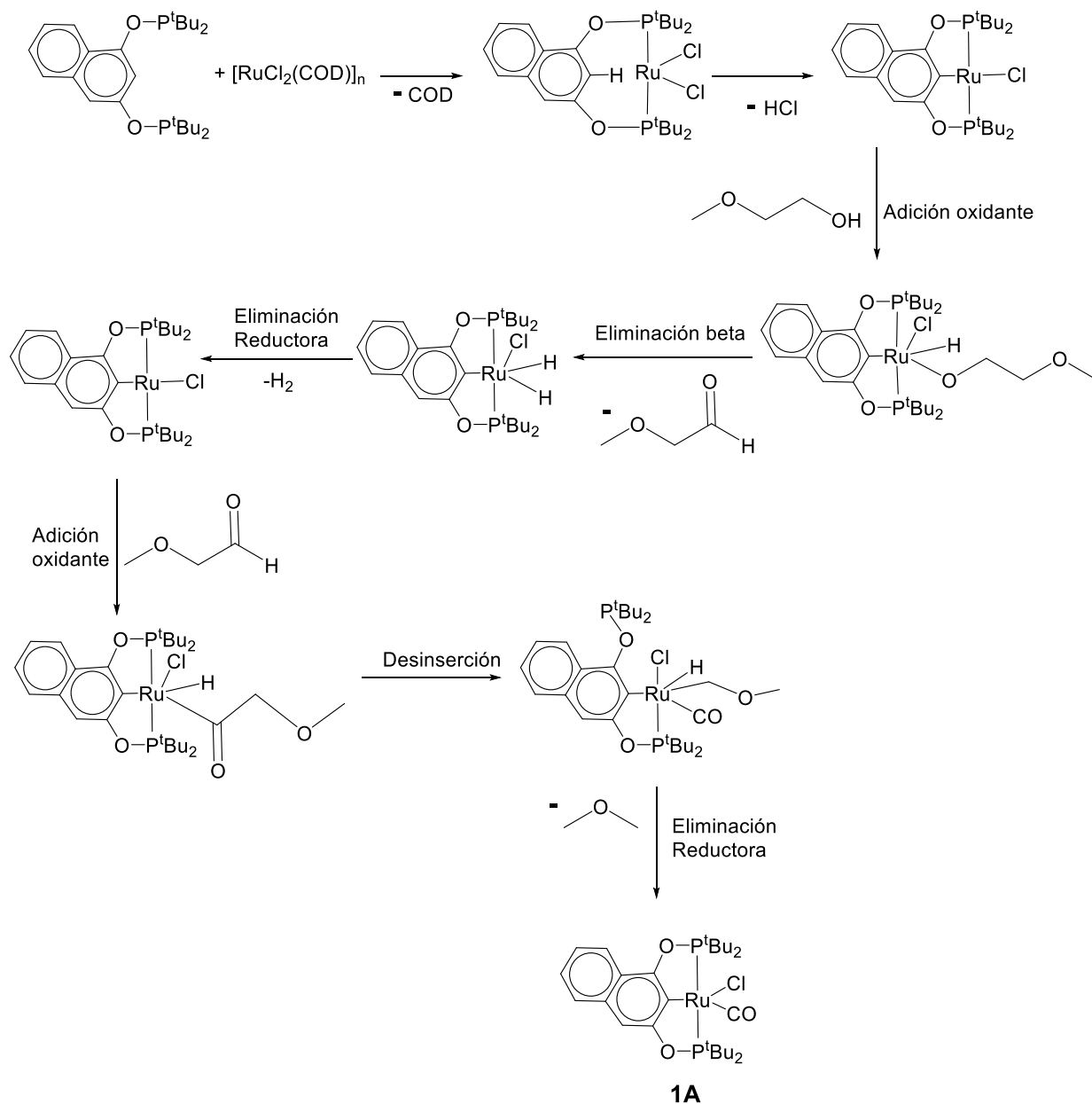
Se colocó 1 mmol del derivado de anilina correspondiente en un matraz bola junto con 5 mmol (0.52 mL) de alcohol bencílico. Se agregaron 1.0 mmol (0.06 g) de hidróxido de potasio, 0.0061 g (1% mol) del complejo **1A** como catalizador y finalmente 6 mL de tolueno. Esta mezcla de reacción se coloca a 100 °C durante 6 horas. Pasado este tiempo se retira el calentamiento, dejando llegar la mezcla de reacción a una temperatura cercana a la ambiente, y se tomar una alícuota de 10  $\mu\text{L}$ , la cual posteriormente se lleva a 2.0 mL con diclorometano como disolvente. Esta nueva disolución se inyecta en el cromatógrafo de gase, corriendo la muestra con las condiciones descritas en la sección 5.3 de este documento

## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 6.1. SELECTIVIDAD DE LAS REACCIONES. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS 1A Y 1B.

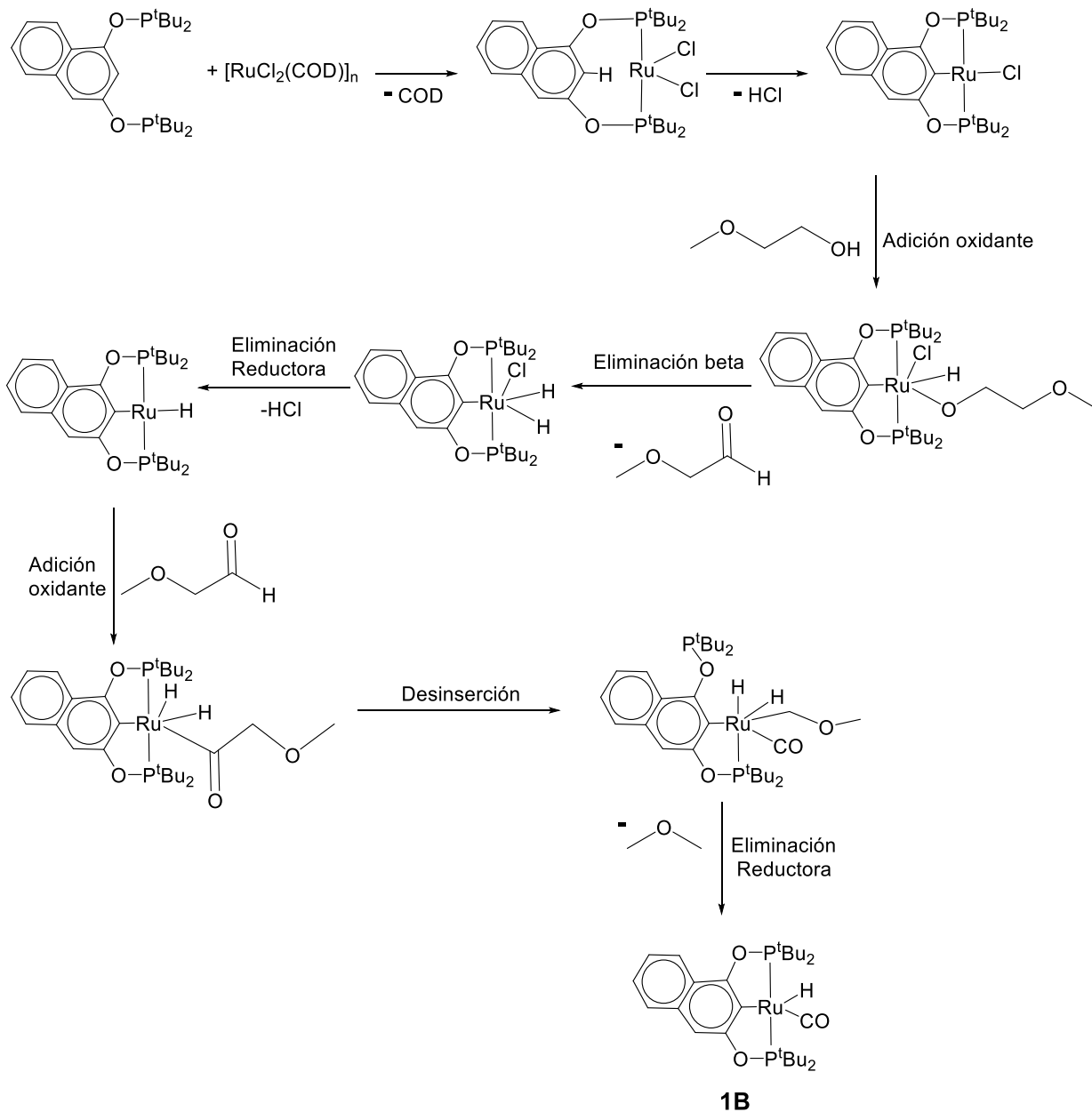
Considerando la información anterior sobre reacciones de decarbonilación, nuestro grupo de investigación previamente propuso los mecanismos de formación de los complejos de rutenio **1A** (**Figura 56**) y **1B** (**Figura 57**) [47].

El primer paso del mecanismo consiste en la coordinación de los átomos de fósforo del ligante pinza al rutenio, con la liberación del ligante COD que al ser un ligante lábil puede ser sustituido fácilmente. Posteriormente, sucede la activación del enlace C – H del anillo aromático para llevar a cabo la ciclometalación. En esta etapa se libera HCl que es neutralizado por la  $\text{NEt}_3$ ; especie que, al actuar como base para neutralizar el ácido formado, tiene la función de desplazar el equilibrio de la reacción favoreciendo la ciclometalación. En este punto se llega a un intermediario de 14 electrones, sobre el cual se dará la adición oxidante del enlace O – H del alcohol primario que actúa como disolvente. Después, a través de una eliminación  $\beta$ , se genera el aldehído correspondiente formando el intermediario dihidruro. Esta especie formada sufre una eliminación reductora de los dos hidruros, regenerando el intermediario de 14 electrones; sobre el cual sucede una nueva adición oxidante por parte del enlace C – H del aldehído. Posteriormente, una reacción de desinserción genera un intermediario de 16 electrones, el cual a través de una reacción de eliminación reductora del hidruro y el fragmento  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , genera el ligante carbonilo, dando lugar al complejo **1A** y dimetiléter como subproducto.



**Figura 56.** Mecanismo de formación del complejo **1A** [47].

Por otra parte, el mecanismo de formación del compuesto **1B** consta de pasos similares, con la única diferencia de que en el paso de la eliminación reductora que sufre el intermediario dihidruro, la especie que se elimina es HCl, dejando un ligante hidruro coordinado al rutenio.

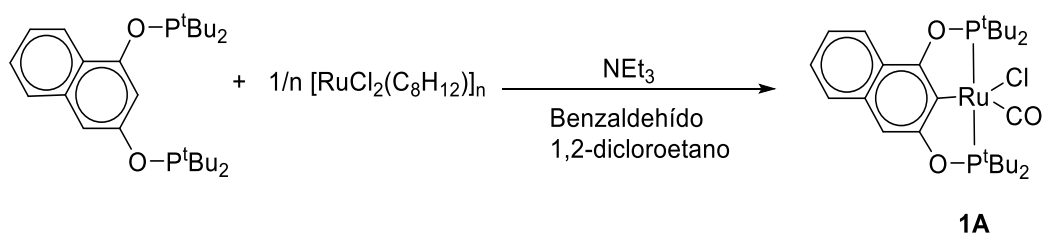


**Figura 57.** Mecanismo de formación del complejo **1B** [47].

Si bien la reacción reportada previamente presenta buenos rendimientos, y separar los compuestos es un proceso relativamente sencillo [47], el tener una mezcla de productos no es lo ideal en una reacción de síntesis. Es por ello que se decidió buscar condiciones de reacción para obtener de manera selectiva cada uno de los complejos.



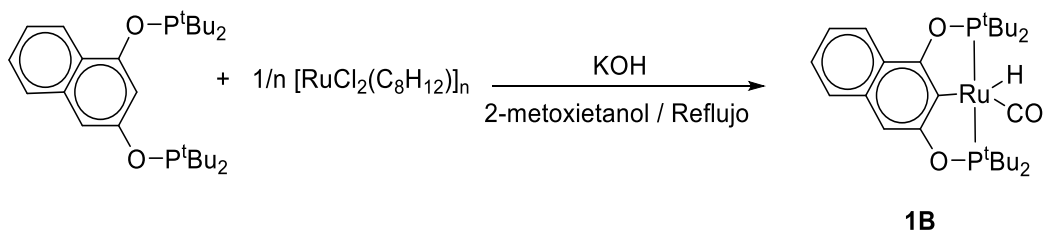
Al analizar los mecanismos, de las **Figuras 56 y 57** es posible darse cuenta de que la especie clave es el intermediario dihidruro, pues es esta especie la que da lugar a cada uno de los complejos. Este intermediario es vía la adición oxidante del enlace O – H del alcohol usado como disolvente y la posterior eliminación  $\beta$  para generar el aldehído correspondiente. Por este motivo, si se elimina el paso de oxidación del alcohol, teniendo como fuente de carbonilo directamente un aldehído, no habrá formación del intermediario dihidruro y, en cambio, el enlace C – H del aldehído podría hacer la adición oxidante directamente sobre el intermediario de 14 electrones, generando el ligante carbonilo. Con esto en mente, se decidió modificar las condiciones de reacción, utilizando un exceso de benzaldehído como fuente de CO, y manteniendo la trietilamina como base para favorecer la ciclometalación, eliminando de esta manera el uso de un alcohol primario.



**Figura 58.** Condiciones de reacción selectivas para la obtención de **1A**.

Al llevar a cabo esta reacción en 1,2-dicloroetano como disolvente, se obtiene exclusivamente el compuesto **1A** con un buen rendimiento. El mecanismo de esta reacción ya no pasa por el intermediario dihidruro y, es por ello que se forma de manera selectiva el compuesto deseado.

Para el compuesto **1B**, también la clave es el intermediario dihidruro. Para que **1B** se forme, la eliminación reductora tiene que formar la especie HCl, dejando coordinado un hidruro al rutenio. Al ser el HCl un ácido fuerte, una manera de favorecer que esta eliminación suceda es con una reacción ácido-base, que sea rápida, por lo cual se propuso una base fuerte para desplazar el equilibrio hacia el intermediario deseado. Con esto en mente, se decidió cambiar la base utilizada en la reacción modelo por un exceso de una base fuerte como el KOH.



**Figura 59.** Condiciones de reacción selectivas para la obtención de **1B**.

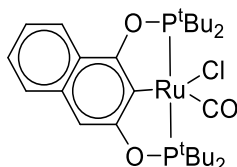
Con esta modificación en las condiciones de reacción fue posible obtener de manera selectiva el compuesto **1B**.

Mediante estas modificaciones se logró tener procesos selectivos para la síntesis de cada uno de los complejos, con lo cual es posible aplicar estas condiciones a las reacciones con otros ligantes. También es importante mencionar que los resultados que se obtuvieron son una confirmación que los mecanismos de reacción propuestos para la formación de cada uno de los complejos son coherentes.

## 6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS DE RUTENIO

Con las condiciones encontradas para llevar a cabo las reacciones selectivas, fue posible obtener complejos similares estructuralmente a **1A**, con distintos ligantes.

Como referencia para el análisis de los nuevos complejos de rutenio obtenidos, a continuación, se muestran los datos de caracterización más importantes para **1A** [47]:



**Figura 60.** Estructura de **1A**.

RMN –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 188.42 (s).

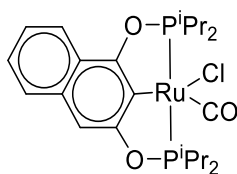
IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1931  $\text{cm}^{-1}$

La RMN –  $^{31}\text{P}$  muestra un singulete, lo cual es extraño. Lo que se esperaba para este complejo, al tener un ligante no simétrico, era obtener un desdoblamiento típico

de un sistema AB, puesto que cada uno de los fósforos se encuentra en un ambiente químico distinto, por lo cual son no equivalentes. La multiplicidad esperada es debido al acoplamiento de los átomos de fósforo entre sí a través del enlace *trans* P – Ru – P. Sin embargo, la disimetría de la molécula no es suficiente para que se observen esta multiplicidad en las condiciones en las que se determinó la RMN – <sup>31</sup>P.

Por otra parte, la señal en el espectro de IR en 1931 cm<sup>-1</sup> confirma la presencia del ligante CO unido al centro metálico.

### 6.2.1. COMPLEJO 2A



**Figura 61.** Estructura de **2A**.

### RMN

A continuación, se muestran las señales observadas en RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>).

δ (ppm)	Señal	Integración
1.39	m	24H
2.80	m	4H
7.04	s	1H
7.59	d	1H
7.72	m	2H
7.92	d	1H

**Tabla 1.** Señales de **2A** en RMN-<sup>1</sup>H.

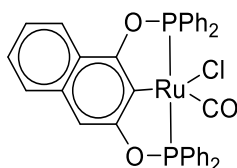
Los datos obtenidos en la RMN – <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) confirman la presencia de todos los protones esperados en la molécula, encontrando los cinco protones del esqueleto aromático y los correspondientes a los átomos alifáticos de los grupos isopropilo.

Por otra parte, en la RMN –  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 174.61 (d) se puede observar que en este caso ya existe un ligero desdoblamiento de la señal, lo cual se espera al tener átomos de fósforo distinto, sin embargo, aun la disimetría de la molécula no es suficiente para observar la multiplicidad esperada, observándose en cambio una señal que puede interpretarse como un doblete, pero que en realidad debería observarse como un desdoblamiento tipo AB.

## IR

La señal que se obtiene en IR para la vibración de CO se encuentra en  $1937\text{ cm}^{-1}$ . Si comparamos esta señal, con la obtenida para **1A** ( $1931\text{ cm}^{-1}$ ), se puede observar que se encuentra a un número de onda muy similar. Esto se debe a que los sustituyentes isopropilo poseen un carácter donador similar a los grupos terbutilo de **1A**, haciendo que el rutenio posea una densidad electrónica parecida, y la retrodonación  $\pi$  del metal al ligante CO es muy similar.

### 6.2.2. COMPLEJO 3A



**Figura 62.** Estructura de **3A**.

## RMN

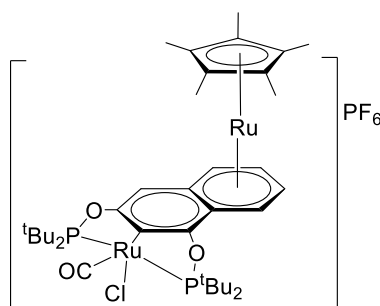
Los datos obtenidos en la RMN –  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.6 – 7.8 (m, 25H), confirman la presencia de todos los protones esperados en la molécula, al ser el ligante derivado de la difenilclorofosfina, solo se esperan protones en la zona aromática.

Por otra parte, en la RMN –  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 149.62 (d) se puede observar que en este caso también un ligero desdoblamiento de la señal. Sin embargo, aun la disimetría de la molécula no es suficiente para observar la multiplicidad esperada para el sistema AB presente en la molécula.

## IR

La señal que se obtiene en IR para la vibración de CO se encuentra en  $1969\text{ cm}^{-1}$ . Si comparamos esta señal, con la obtenida para **1A** ( $1931\text{ cm}^{-1}$ ) y para **2A** ( $1937\text{ cm}^{-1}$ ) se puede observar que se encuentra a un número de onda mayor. Por lo tanto, en este complejo existe una menor retrodonación  $\pi$  del metal al ligante CO, esto implica que se tiene un enlace  $\text{M} - \text{C}(\text{CO})$  más débil que en **1A** y **2A**. Esto se puede atribuir al carácter atractor de los sustituyentes fenilo, que provocan que se tenga al rutenio más deficiente en densidad electrónica en comparación a los otros complejos.

### 6.2.3. COMPLEJO 1C.



**Figura 63.** Estructura de **1C**.

## RMN

A continuación, se muestran las señales observadas en RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

$\delta$ (ppm)	Señal	Integración
1.2 – 1.7	m	51 H
6.6	s	1 H
6.3	d	1 H
5.8 – 6.0	m	3 H

**Tabla 2.** Señales para **1C** en RMN –  $^1\text{H}$

Las señales observadas corresponden con lo esperado. Por una parte, el múltiplete en la zona alifática entre 1.2 y 1.7 ppm corresponde a los grupos metilo presentes en el grupo terbutilo del ligante, así como a los grupos metilo del fragmento  $[\text{RuCp}^*]^+$

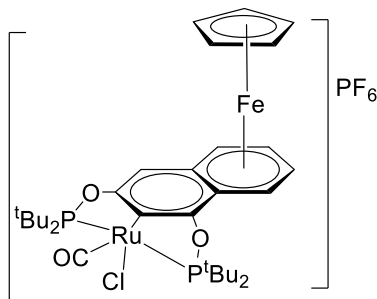
coordinado al esqueleto aromático del ligante. Por otra parte, los protones del esqueleto aromático del ligante se encuentran desplazados a campo alto. El desplazamiento químico más importante sucede para los cuatro protones del anillo aromático externo del ligante, pues las señales para este anillo que el compuesto tipo pinza monometálico se encuentran entre 7.4 y 8.0 ppm, ahora se encuentran entre 5.8 y 6.3. Esto se debe a la coordinación del segundo fragmento organometálico ( $[\text{RuCp}^*]^+$ ), el cual disminuye la densidad electrónica del anillo aromático, desplazando así las señales correspondientes. El hecho de que las cuatro señales más desplazadas sean las correspondientes al anillo aromático más externo, confirma que la coordinación del segundo fragmento ocurre exclusivamente en este anillo, siendo una reacción regioselectiva.

Por otra parte, en el espectro de RMN –  $^{31}\text{P}$  observamos el cambio de la señal singulete en 188.42 ppm correspondiente al compuesto tipo pinza monometálico de partida, pues ahora se observa un desdoblamiento de esa señal en dos señales en 194.77 y 194.61 ppm. La coordinación del segundo fragmento organometálico provoca un desdoblamiento en la señal; sin embargo, en las condiciones en que se realiza la RMN no es posible observar las señales del sistema AB, las cuales probablemente se encuentran cubiertas por el ruido en el espectro. Otra señal relevante es el multiplete que se puede observar en -144.26 ppm, correspondiente al anión  $\text{PF}_6^-$ , la cual confirma la naturaleza catiónica del compuesto bimetálico.

## IR

En espectro de IR se observa una señal en  $1985\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica del ligante CO. Si comparamos este valor con el obtenido para el complejo **1A** ( $1931\text{ cm}^{-1}$ ) se puede observar que se encuentra a un mayor número de onda, por lo tanto, en este complejo existe una menor retrodonación  $\pi$  del rutenio en la pinza al ligante CO. Es decir, la coordinación del fragmento  $[\text{RuCp}^*]^+$  provoca una disminución en la densidad electrónica del centro metálico en la pinza. También encontramos una señal en  $831\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la presencia del anión  $\text{PF}_6^-$ .

#### 6.2.4. INTENTO DE SÍNTESIS DEL COMPLEJO 1D.



**Figura 64.** Estructura de **1D**.

En la búsqueda de obtener complejos bimetálicos con el fragmento [FeCp] al esqueleto aromático del compuesto tipo pinza **1A** se decidió utilizar la activación de metallocenos mediante un ácido de Lewis como el  $\text{AlCl}_3$ . Esta reacción ya ha sido reportada por nuestro grupo de investigación para complejos de Ni, Pd y Pt con el ligante 1,3-*bis*(diisopropilfosfinito)naftaleno [36]. Sin embargo, en las pruebas realizadas en este trabajo (reflujo de 1,2-dicloroetano, 2 horas y 24 horas) no se logró llevar a cabo la coordinación del fragmento deseado, y en cambio se recuperaron las materias primas.

Esta reacción es muy sensible a efectos estéricos y electrónicos. En el caso previamente reportado, los complejos tenían una geometría cuadrado plana, por lo cual un acercamiento por cualquiera de las dos caras del esqueleto aromático podía dar lugar a la formación de los compuestos bimetálicos. Sin embargo, en el caso del rutenio, encontramos complejos pentacoordinados, con una geometría de pirámide de base cuadrada, por lo cual el acercamiento de las moléculas de reactivos para generar el complejo bimetálico ya no puede darse de la misma manera por ambas caras del ligante. Además de los sustituyentes terbutilo, que si bien se encuentran alejados del anillo más externo del ligante, pueden contribuir con cierto impedimento estérico.

Otra explicación que podría darse para la no obtención de los complejos bimetálicos, es que estos últimos si se forman, pero no son muy estables por lo cual rápidamente se descomponen en las condiciones de la mezcla de reacción, liberando el compuesto tipo pinza monometálico por demetalación.

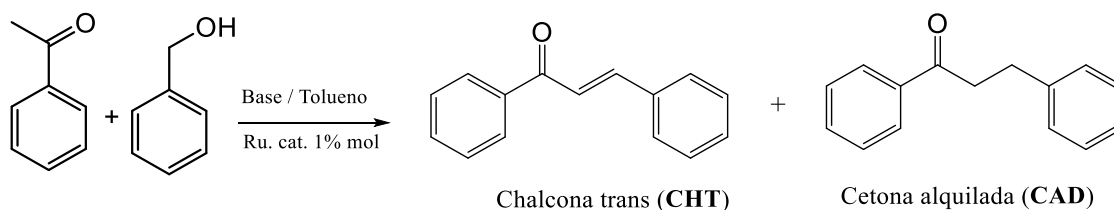
Como se mencionó anteriormente, los efectos electrónicos son importantes en esta reacción, por lo cual, si la densidad electrónica sobre el esqueleto aromático no es la adecuada no se formará el derivado bimetálico. La realización de cálculos computacionales para estudiar la densidad electrónica en los complejos monometálicos puede ayudar a la explicación de lo observado. Nuestro grupo de investigación ya realizó previamente cálculos similares para los compuestos tipo pinza bimetálicos previamente reportados [36].

### 6.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

En los mecanismos de formación que se mostraron anteriormente en la sección de las reacciones selectivas, es posible observar que el rutenio llevó a cabo la oxidación del alcohol usado como disolvente dando lugar al aldehído correspondiente, y como fue mencionado en los antecedentes, esta es una característica que se puede aprovechar en distintos procesos catalíticos donde la oxidación de un alcohol a aldehído es un paso clave. Es por ello por lo que se propuso probar los complejos utilizados en dos procesos de interés: la alquilación de metil-cetonas con alcoholes primarios y el acoplamiento de aminas primarias con alcoholes.

#### 6.3.1. ALQUILACIÓN DE METIL-CETONAS CON ALCOHOL BENCÍLICO

Para estas pruebas preliminares de actividad catalítica se decidió utilizar inicialmente como sustratos modelo a la acetofenona y al alcohol bencílico. También se decidió usar 1% mol como carga de catalizador. Los resultados de conversión fueron determinados por medio de cromatografía de gases acoplado a masas.



**Figura 65.** Alquilación de acetofenona con alcohol bencílico.. Condiciones: Tiempo de reacción = 6 horas. Temperatura = 100 °C. Acetofenona (1 mmol). Alcohol bencílico (1 mmol). Catalizador **1A** (1% mol). Base = KOH (1.5 mmol) Disolvente = Tolueno.



El primer punto para este proceso es encontrar las condiciones favorables de reacción, y se comenzó por evaluar el rol de la base en la reacción. Los resultados se muestran a continuación en la **Tabla 3**. El tiempo de reacción fue establecido después de que se tomaran muestras a las 2, 4 y 6 horas, siendo este último tiempo donde existía una conversión considerable para el único caso donde hubo reacción.

Base	Conversión (%) (Respecto a la acetofenona)	Selectividad (%)	
		CHT	CAD
KOH	94.0	95.4	4.6
NEt <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0
Sin base	0.0	0.0	0.0

**Tabla 3.** Papel de la base en la reacción de alquilación de metil-cetonas. Condiciones: Tiempo de reacción= 6 horas. Temperatura = 100 °C. Acetofenona (1 mmol). Alcohol bencílico (1 mmol). Catalizador **1A** (1% mol). Disolvente = Tolueno

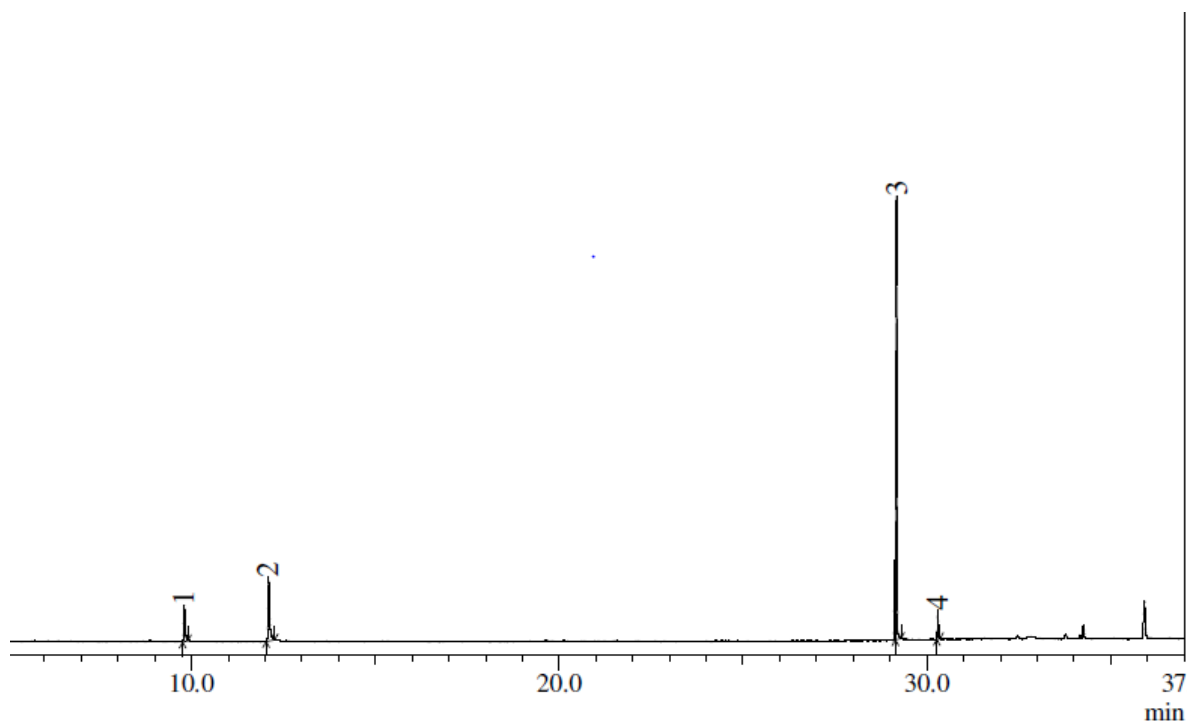
Los resultados obtenidos muestran que solo existe conversión cuando una base fuerte se encuentra presente en el medio, esto debido a que un paso clave del mecanismo de reacción es la desprotonación del metilo presente en la acetofenona, el cual solo puede ser llevado a cabo por el KOH.

Es importante notar que, si bien existe una conversión alta, lo cual indica que el catalizador oxida de manera efectiva el alcohol bencílico al benzaldehído, especie que puede ser atacada por el anión formado de la desprotonación de la acetofenona para formar la chalcona, la doble ligadura formada no se hidrogena de manera cuantitativa. Por lo anterior, el siguiente paso fue modificar la concentración de alcohol bencílico en el medio, y ya que esta es la fuente de hidrógeno, al incrementar su concentración se espera favorecer el producto hidrogenado. Los resultados de estas variaciones se muestran en la **Tabla 4**.

Cantidad de alcohol bencílico	Conversión (%) (Respecto a la acetofenona)	Selectividad (%)	
		CHT	CAD
1 mmol	94.0	95.4	4.6
3 mmol	100.0	10.5	89.5
5 mmol	100.0	5.5	94.5

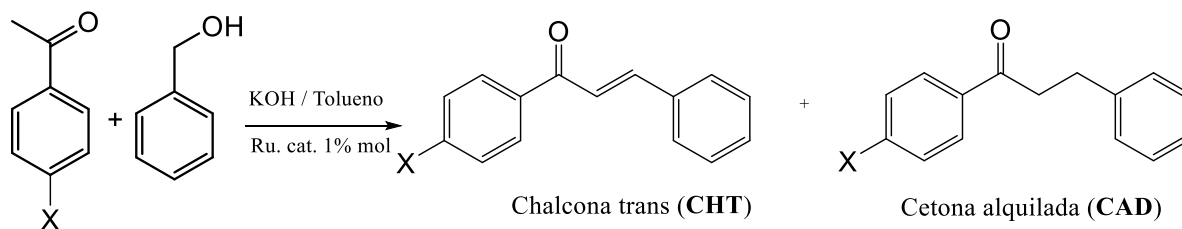
**Tabla 4.** Efecto de la concentración de alcohol bencílico en la reacción. Condiciones: Tiempo de reacción= 6 horas. Temperatura = 100 °C. Acetofenona (1 mmol). Alcohol bencílico. Catalizador **1A** (1% mol). Base = KOH (1.5 mmol). Disolvente = Tolueno

Se puede observar que al incrementar la cantidad de alcohol en el medio de reacción el producto principal es el hidrogenado, es decir, la generación de la cetona alquilada. A continuación, se muestra el cromatograma obtenido para el uso de 5 mmol de alcohol bencílico (**Figura 66**).



**Figura 66.** Cromatograma para la alquilación de acetofenona (1 mmol) con alcohol bencílico (5 mmol). 1 = benzaldehído. 2 = alcohol bencílico. 3 = producto hidrogenado. 4 = chalcona.

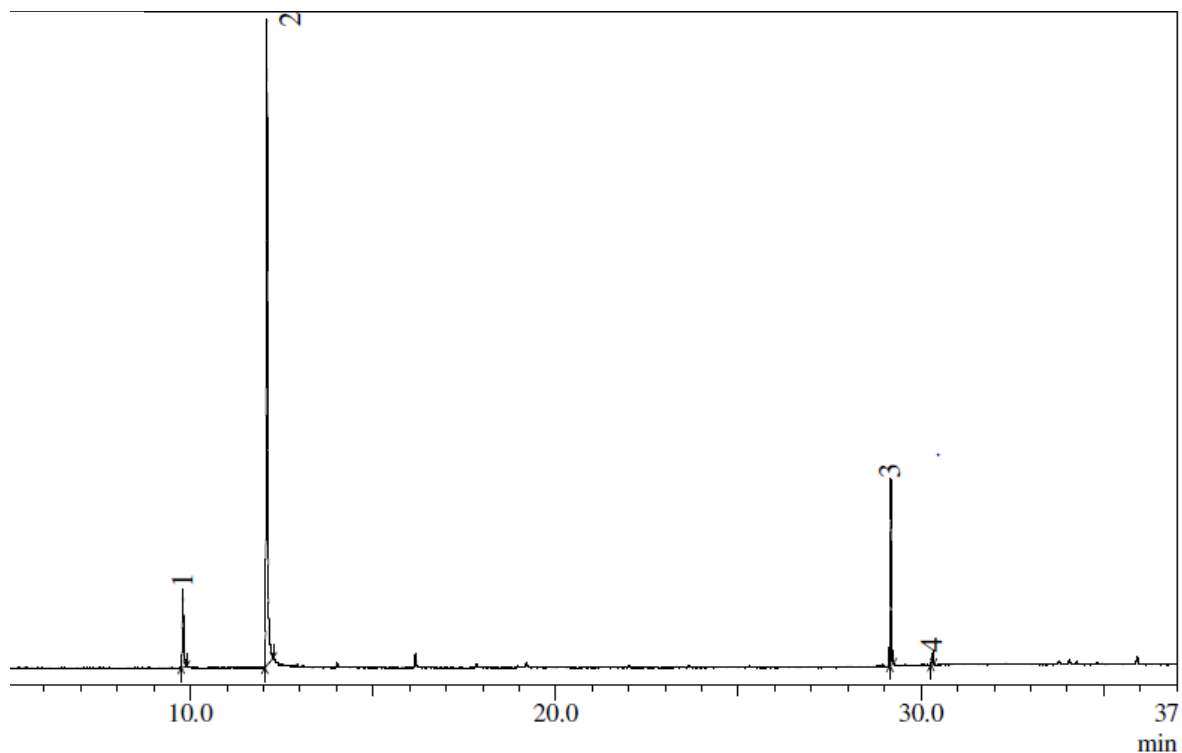
Con estos experimentos, se decidió utilizar otros sustratos derivados de la acetofenona para su alquilación utilizando un exceso de alcohol bencílico (5 mmol) y KOH como base. Los resultados se muestran en la **Tabla 5**.



**Figura 67.** Alquilación de derivados de acetofenona con alcohol bencílico. Condiciones: Tiempo de reacción= 6 horas. Temperatura = 100 °C. Derivado de acetofenona (1 mmol). Alcohol bencílico (5 mmol). Catalizador **1A** (1% mol). Disolvente = Tolueno

Sustituyente X	Catalizador <b>1A</b>		TON	TOF (h <sup>-1</sup> )	
	Conversión (%) (Respecto al derivado de acetofenona)	Selectividad (%)			
		CHT			CAD
H	100.0	5.5	94.5	100.0	16.67
Me	100.0	14.7	85.3	100.0	16.67
OMe	100.0	3.7	96.3	100.0	16.67
Br	100.0	0.0	100.0	100.0	16.67
I	90.8	39.9	60.1	90.8	15.13

**Tabla 5.** Diferentes sustratos en la alquilación con alcohol bencílico. Condiciones: Tiempo de reacción = 6 horas. Temperatura = 100 °C. Derivado de acetofenona (1 mmol). Alcohol bencílico (5 mmol). Catalizador **1A** (1% mol). Disolvente = Tolueno



**Figura 68.** Ejemplo de cromatograma para la alquilación de la 4-metilacetofenona (1 mmol) con alcohol bencílico (5 mmol). 1 = benzaldehído. 2 = alcohol bencílico. 3 = producto hidrogenado. 4 = derivado de chalcona.

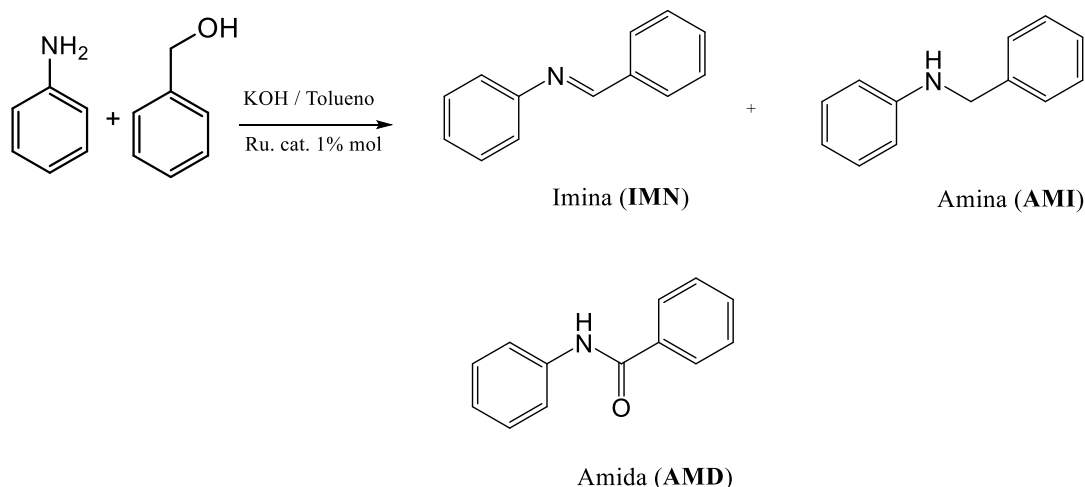
Para la mayoría de los sustratos que se probaron la conversión es completa, y se tiene una selectividad alta hacia el producto hidrogenado. Es importante destacar que los tiempos de reacción son considerablemente más cortos que la mayoría de los reportados en la literatura, los cuales son cercanos a las 24 horas [39, 40]. Por otra parte, el hecho de que la reacción hidrogene únicamente el doble enlace sin reducir al grupo carbonilo es importante pues la mayoría de los ejemplos reportan la obtención en cantidad considerable del producto carbonilo reducido al alcohol [39, 40]. Dejar intacto al grupo carbonilo es importante sintéticamente pues este grupo funcional es muy versátil y puede ser convertido en otros grupos funcionales por una gran variedad de reacciones. Los dos puntos que se mencionan son ventajas que tiene el proceso que se estudió en este trabajo.

En cuanto a la 4-yodoacetofenona, cuya conversión fue menor a 100%, y la cantidad de producto hidrogenado es de 60.1%, sería necesario completar la serie de halógenos como sustituyentes de la acetofenona, y de esta manera observar que tendencia existe y poder explicar con mayor certeza.

Los resultados hasta el momento en las pruebas preliminares son prometedores, aunque es necesario optimizar las condiciones de reacción, buscar disminuir tanto la temperatura de reacción como la carga de catalizador son puntos clave para tener un proceso más eficiente.

### 6.3.2. ACOPLAMIENTO DE AMINAS CON ALCOHOL BENCÍLICO

Para este segundo proceso de interés se tomó como modelo la anilina, y al alcohol bencílico. Por los resultados en el proceso anterior, como condiciones preliminares se utilizó como disolvente tolueno, y una temperatura de reacción de 100 °C. Así mismo, el tiempo de reacción de 6 horas es donde se observa una conversión alta.

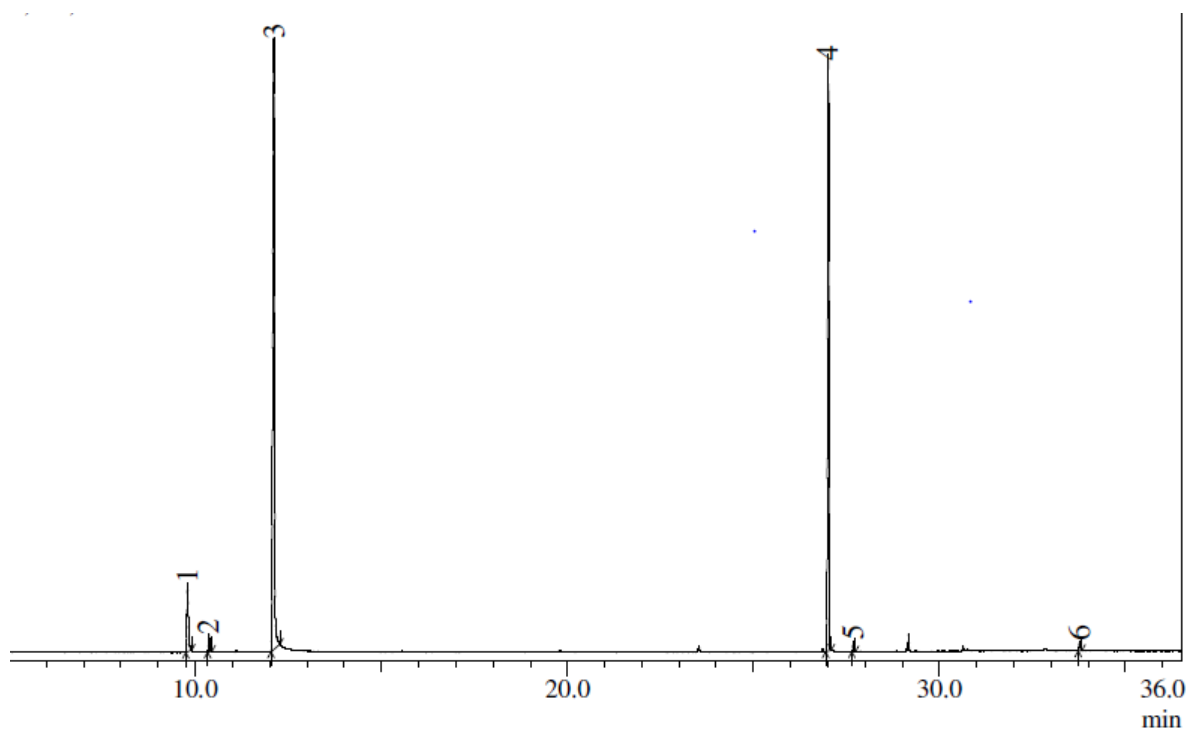


**Figura 69.** Posibles productos del acoplamiento de anilina con alcohol bencílico.

Por otra parte, el uso de la base KOH fue necesario, debido a que en las pruebas en ausencia de base no se obtuvieron resultados favorables. En este proceso si bien no hay una etapa donde el uso de una base fuerte sea requerido, es posible que el medio básico en la reacción sea necesario para formar la especie verdaderamente activa en el proceso catalítico. Esto se sustenta con la observación de la reacción pues, la disolución inicialmente de color rojo debido al catalizador

cambia a un color amarillo al agregar el alcohol y la base a la mezcla de reacción. Por lo anterior, un punto para complementar este trabajo es estudiar el mecanismo de reacción, para determinar que especie de rutenio es la que actúa como catalizador en este proceso.

Los resultados de esta reacción modelo pueden observarse en la **Figura 65** y la **Tabla 6**.



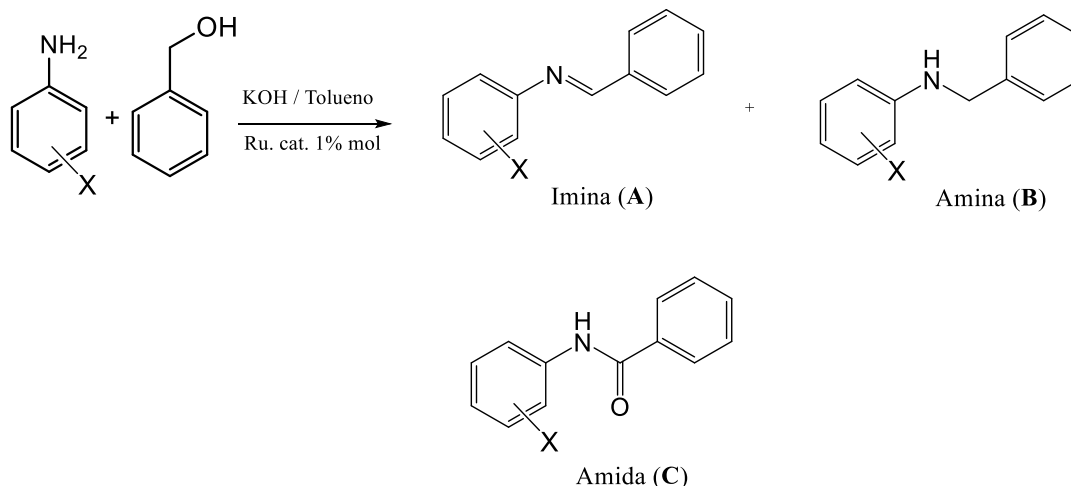
**Figura 70.** Cromatograma para la reacción de acoplamiento de la anilina (1 mmol) con alcohol bencílico (5 mmol). 1 = benzaldehído. 2 = anilina. 3 = alcohol bencílico 4 = imina. 5 = amina. 6 = amida.

Conversión (%) (Respecto a la anilina)	Selectividad (%)		
	Imina (IMN)	Amina (AMI)	Amida (AMD)
96.0	97.8	0.6	1.6

**Tabla 6.** Resultados del acoplamiento de la anilina con alcohol bencílico. Condiciones: Tiempo de reacción= 6 horas. Temperatura = 100 °C. Anilina (1 mmol). Alcohol bencílico (5 mmol). Catalizador **1A** (1% mol). Base = KOH (1 mmol). Disolvente = Tolueno

Como se puede observar en el cromatograma anterior, el producto principal es la imina. Es decir que el primer paso del proceso, que es la reacción de oxidación del alcohol bencílico al benzaldehído se lleva a cabo de manera eficiente. Pero la hidrogenación del doble enlace entre el nitrógeno y el carbono de la imina no se lleva a cabo fácilmente. Por otra parte, el otro producto posible que es la amida, derivado del acoplamiento oxidativo con la liberación de H<sub>2</sub> tampoco es favorecido. Esto nos lleva a pensar que, para las aminas primarias, después de formarse el hemiaminal derivado del ataque de la anilina al benzaldehído formado, el paso favorecido es el de la eliminación de agua para formar la imina, y no la adición oxidante del enlace O – H del hemiaminal que derivaría en la formación de la amida. Es necesario probar aminas secundarias, que no tienen la posibilidad de formar una imina, para determinar si con esos sustratos la formación de la amida es factible en buenos rendimientos.

Por otra parte, con las condiciones utilizadas para la anilina, se decidieron probar otros sustratos, los cuales se muestran en la **Tabla 7**.



**Figura 71.** Posibles productos del acoplamiento de derivados de anilina con alcohol bencílico.

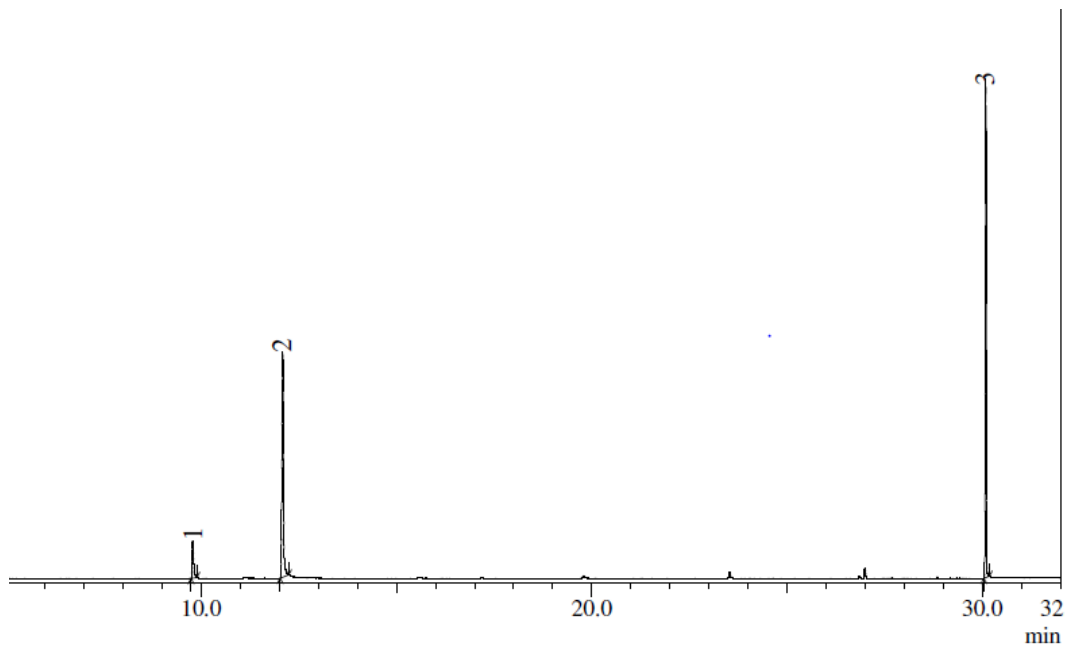
Sustituyente X	Catalizador 1 <sup>a</sup>			TON	TOF (h <sup>-1</sup> )	
	Conversión (%) (Respecto al derivado de anilina)	Selectividad (%)				
		Imina	Amina			Amida
H	96.0	97.8	0.6	1.6	96.0	16.00
4-Cl	100.0	58.7	41.3	0.0	100.0	16.67
3-NO <sub>2</sub>	100.0	93.2	6.8	0.0	100.0	16.67
4-Me	98.2	100.0	0.0	0.0	98.2	16.37
4-OMe	100.0	100.0	0.0	0.0	100.0	16.67

**Tabla 7.** Acoplamiento de derivados de la anilina con alcohol bencílico. Condiciones: Tiempo de reacción= 6 horas. Temperatura = 100 °C. Derivado de anilina (1 mmol). Alcohol bencílico (5 mmol). Catalizador 1A (1% mol). Disolvente = Tolueno

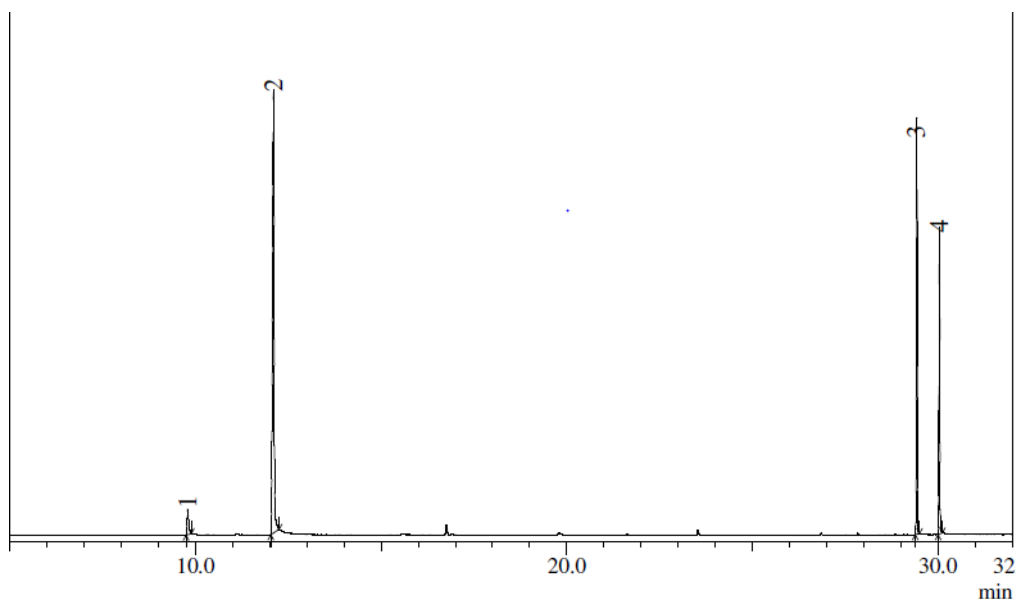
En la **Figura 72** y **Figura 73** se observan dos cromatogramas como ejemplo de las reacciones realizadas. Para todos los sustratos utilizados las conversiones son muy altas, arriba del 96%, y el tiempo de reacción en este caso también es considerablemente menor que para muchos otros casos reportados en la literatura [42] donde las reacciones van de 24 a 48 horas para la formación de las iminas. Nuestro complejo muestra una alta actividad catalítica en el proceso, sin embargo, sería interesante que el producto formado mayoritariamente sea la amina, es decir, que se lleve a cabo la reacción de hidrogenación del doble enlace nitrógeno –



carbono. El uso de un grupo atractor de densidad electrónica moderado en posición 4 parece ayudar a que se lleve a cabo la hidrogenación. Sin embargo, son necesarios más ejemplos para confirmar la tendencia



**Figura 72.** Acoplamiento de la 4-metoxianilina con alcohol bencílico. 1 = benzaldehído. 2 = alcohol bencílico. 3 = imina formada.



**Figura 73.** Acoplamiento de la 4-cloroanilina con alcohol bencílico. 1 = benzaldehído. 2 = alcohol bencílico. 3 = imina formada. 4 = amina formada.

## 7. CONCLUSIONES

\* Con base en el mecanismo de reacción propuesto, se logró determinar las condiciones de reacción adecuadas para obtener de forma selectiva los complejos  $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$  y  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ . Primero, para obtener el complejo  $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$  se eliminó del medio de reacción el alcohol, cambiando la fuente carbonilo de los compuestos por un aldehído. Al evitar el uso del alcohol en el medio se evitó la formación del intermediario de reacción que da lugar a la mezcla de los compuestos. Por otra parte, para el complejo  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$ , resultó exitoso el uso de una base fuerte para promover la eliminación reductora de la especie HCl, favoreciendo la obtención selectiva del complejo hidruro. Ambas reacciones son una confirmación de que los mecanismos de reacción propuestos son coherentes.

\* Las condiciones de reacción establecidas para reacciones selectivas se usaron con éxito con otros ligantes, obteniendo así los nuevos complejos  $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^i\text{Pr}_2\}_2)]$  y  $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OPPh}_2\}_2)]$ .

\* Por otra parte, se logró la coordinación del fragmento organometálico  $[\text{RuCp}^*]^+$  al esqueleto aromático del compuesto tipo pinza. Los datos de RMN -  $^1\text{H}$  muestran que se trata de una reacción regioselectiva al llevarse a cabo únicamente la coordinación sobre el anillo aromático más externo.

\* Los intentos por coordinar el fragmento  $[\text{FeCp}]^+$  al esqueleto aromático de los complejos tipo pinza no han sido exitosos. Se probaron distintas condiciones para llevar a cabo la reacción, sin embargo, aún no fue posible llevar a cabo la coordinación. Es necesario determinar si esto se debe a efectos estéricos debidos a los sustituyentes en el compuesto tipo pinza, o bien, a que la densidad electrónica sobre el anillo aromático es la causante de que la reacción no proceda.

\* La actividad catalítica del complejo  $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{C}_{10}\text{H}_5-1,3-\{\text{OP}^t\text{Bu}_2\}_2)]$  (**1A**) en los procesos de alquilación de metil-cetonas y acoplamiento de aminas con alcoholes primarios muestra resultados preliminares muy promisorios. El éxito en ambos procesos se atribuye a que el compuesto tipo pinza es capaz de realizar la

activación del enlace O – H en los alcoholes primarios de forma eficiente. Los resultados muestran tiempos de reacción más cortos que los reportados en la literatura. Aun así, falta optimizar las condiciones de reacción, disminuyendo carga de catalizador y temperatura, además de utilizar distintos sustratos, así como evaluar la actividad de los otros compuestos tipo pinza obtenidos.

## 8. PERSPECTIVAS

- \* Se buscará obtener los derivados hidruro con estructuras similares a **1B** utilizando los ligantes 1,3-*bis*(diisopropilfosfinito)naftaleno y 1,3-*bis*(difenilfosfinito)naftaleno.
- \* Se planea utilizar el ligante 1,3-*bis*(diciclohexilfosfinito)naftaleno para obtener complejos de estructura similar a los ya obtenidos.
- \* Se buscará encontrar las condiciones adecuadas para llevar a cabo la coordinación del fragmento  $[\text{FeCp}]^+$ , así como obtener más derivados bimetálicos con los fragmento  $[\text{RuCp}]^+$ ,  $[\text{RuCp}^*]^+$  y  $[\text{FeCp}^*]^+$ .
- \* Se planea llevar a cabo la separación de los enantiómeros de los complejos bimetálicos, los cuales presentan quiralidad planar.
- \* Los complejos enantioméricamente puros se usarán en pruebas catalíticas en una reacción modelo de transferencia de hidrógeno con sustratos proquirales.
- \* En cuanto a la alquilación de metil cetonas, se trabajará en optimizar las condiciones de reacción, buscar disminuir tanto la temperatura de reacción como la carga de catalizador. Posteriormente, será necesario estudiar otros sustratos para tener un estudio completo de los sustituyentes tanto en la acetofenona como en el alcohol bencílico, además de probar cetonas y alcoholes alifáticos.
- \* Para el acoplamiento de aminas con alcoholes primarios, se estudiará el efecto de la sustitución en distintas posiciones del anillo aromático de la anilina y del propio alcohol bencílico. También se probarán aminas primarias y secundarias alifáticas, así como alcoholes alifáticos.

## 9. REFERENCIAS

- [1] Morales-Morales, D.; Jensen, C. *The chemistry of pincer compounds*. Elsevier. Netherlands, **2007**.
- [2] Seddon, E. A.; Seddon, K. R. *The chemistry of ruthenium*. Elsevier. Netherlands. **1984**.
- [3] (a) Omae, I. *Cyclometalation Reactions. Five – membered ring products as universal reagents*. Springer. Japan, **2014**. (b) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576 – 623.
- [4] Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, 90(2), 403 – 424.
- [5] Pearson, R. G. *Chemical Hardness*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1997**.
- [6] Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2629 – 2638.
- [7] (a) van Beek, J. A. M.; van Koten, G.; Ramp, M. J.; Vrieze, K. *Inorg.Chem.* **1991**, 30, 3059 – 3068. (b) Vicente, J.; Saura-Llamas, I. *Comments Inorg. Chem.* **2007**, 28, 39 - 72. (c) Shaw, B. L. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 307 – 318.
- [8] (a) Yao, J.; Wong, W. T.; Jia, G. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 228 – 234. (b) Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11317 – 11318.
- [9] Albrecht, M. *Chapter 2. C – H bond activation*. **2008**. Encontrado en: Dupont, J. Pfeffer, M. *Palladacycles. Synthesis, characterization and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [10] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Oxford. México. **2003**.
- [11] (a) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1837 – 1857. (b) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12024 – 12087 (c) Younus, H. A.; Su, W.; Ahmad, N.; Chen, S.; Verpoort, F. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 283 – 330. (c) Kiewel, K.; Liu, Y.; Bergbreiter, D. E.; Sulikowski, G. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40,

- 8945 – 8948. (d) Gruver, B. C.; Adams, J. J.; Warner, S. J.; Arulsamy, N.; Roddick, D. M. *Organometallics*. **2011**, 30, 5133 – 5140
- [12] Peris, E.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 1959 — 1968.
- [13] Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5059 – 5062.
- [14] Kimura, T.; Uozumi, Y. *Organometallics*. **2006**, 25, 4883 – 4887.
- [15] Sutter, J.; James, S.; Steenwinkel, P.; Karlen, T.; Grove, D.; Veldman, N.; Smeets, W.; Spek, A.; van Koten, G. *Organometallics* **1996**, 15, 941 – 948.
- [16] Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B., *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2658 – 2666.
- [17] Asay, M.; Morales-Morales, D. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17432 – 17447.
- [18] Solano-Prado, M. A.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, 29, 592 – 600.
- [19] van der Boom, M.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759 – 1792.
- [20] Morales-Morales, D. *Mini. Rev. Org. Chem.* **2008**, 5, 141 – 152.
- [21] Moulton, C.J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020 – 1024.
- [22] (a) Kiewel, K.; Liu, Y.; Bergbreiter, D. E.; Sulikowski, G. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8945 – 8948. (b) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 958.
- [23] Mastalir, M.; Tomsu, G.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. *Org. Lett.* **2016**, 18, 3462 – 3465.
- [24] Morales-Morales, D.; Redón, R.; Wang, Z.; Lee, D. W.; Yung, C.; Magnuson, K.; Jensen, C. M. *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 823 – 829.
- [25] Gagliardo, M.; Chase, P. A.; Brouwer, S.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2007**, 26, 2219 – 2227.

- [26] (a) Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scully, P. N.; Welcha, S. L. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745. (b) Estudiante-Negrete, F.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 387, 58 – 63.
- [27] Chen, T.; Yang, L.; Li, L.; Huang, K. W. *Tetrahedron* **2012**, 68, 6152 – 6157.
- [28] (a) Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A.; Gladiali, S.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 743 – 745. (b) Bedford, R.; Betham, M.; Blake, M.; Coles, S.; Draper, S.; Hursthouse, M.; Scully, P. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, 359, 1870 – 1878. (c) Ivanov, D. M.; Kuklin, S. A.; Polezhaev, A. V.; Petrovskii, P. V.; Smolyakov, A. F.; Dolgushin, F. M.; Ezernitskaya, M. G.; Peregudov, A. S.; Koridze, A. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2009**, 58, 1701 – 1706.
- [29] (a) Moss, G.P. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 2193 – 2222. (b) Wade, L. G., *Química Orgánica. Volumen 1*. Pearson. México, **2011**.
- [30] Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*. John Wiley & Sons. United Kingdom, **2008**.
- [31] Fernandez, S.; Pfeffer, M.; Rittleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics* **1999**, 18, 2390 – 2394.
- [32] Biagini, M. C.; Ferrari, M.; Lanfranchi, M.; Marchino, L.; Pellingheli, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1575
- [33] Djukic, J. P.; Hijazi, A.; Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 406 – 425.
- [34] Hosokawa, S.; Ito, J.; Nishiyama, H. *Organometallics*, **2010**, 29, 5773 – 5775.
- [35] Yen Wong, E. H.; Yu-Xiang J.; Li, Y.; Pullarkat, S. A.; Pak-Hing L. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 862, 22 – 27.
- [36] Espinosa-Jalapa, N.A., Hernández-Ortega, S., Le Goff, X. F., Morales-Morales, D., Djukic, J.P., Le Lagadec, R. *Organometallics* **2013**, 32, 2661 – 2673.

- [37] Espinosa-Jalapa, N.A., Roque Ramíres, M. A., Toscano, R. A., Djukic, J. P., Le Lagadec, R. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 845, 125 – 134.
- [38] Samec, J. C. M.; Backvall, J. E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237 – 248.
- [39] (a) Taguchi, K.; Nakagawa, H.; Hirabayashi, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 72 – 73. (b) Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4908–4914 (c) Obora, Y. *ACS Catal.* **2014**, 4, 3972 – 3981.
- [40] (a) Cho, C. S.; Kim, B. T.; Kimb, T. J.; Shimb, S. C. *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 7987 – 7989. (b) Elangovan, S.; Sortais, J. B.; Beller, M.; Darcel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14483 – 14486.
- [41] (a) Gunanathan, C.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Science* **2007**, 317, 790 – 792. (b) Zhang, Y.; Chen, C.; Ghosh, S. C.; Li, Y.; Hong, S. H. *Organometallics* **2010**, 29, 1374 – 1378. (c) Oldenhuis, N. J.; Dong, V. M.; Guan, Z. *Tetrahedron* **2014**, 70, 4213 – 4218. (d) Lane, E. M.; Uttley, K. B.; Hazari, N.; Bernskoetter, W. *Organometallics* **2017**, 36 (10), 2020 – 2025.
- [42] (a) Gnanaprakasam, B.; Zhang, J.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1468 – 1471 (b) Maggi, A. Madsen, R. *Organometallics* **2012**, 31, 451– 455. (c) Song, T.; Park, J. E.; Chung, Y. K. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 4197 – 4203.
- [43] (a) Gusev, D.G.; Madott, M.; Dolgushin, F. M.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2000**, 19, 1734 – 1739. (b) Fristrup, P.; Kreis, M.; Palmelund, A.; Norrby, P. O.; Madsen, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5206 – 5215. (c) Garralda, M. A. *Dalton Trans.* **2009**, 3635 – 3645.
- [44] Albers, M.; Ashworth, T.; Oosthuizen, H.; Singleton, E.; Merola, J.; Kacmarcik, R. *Inorg. Synt.* **1989**, 26, 68 – 77.
- [45] Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **3**, **1984**, 274 – 278.
- [46] Steinmetz, B.; Schenk, W. A. *Organometallics* **1999**, 18, 943 – 946.



[47] Roque Ramires, M. A. *Síntesis de complejos de rutenio(II) con ligantes pinza POCOP no simétricos*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. **2017**.