



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS
TIPO PINZA POCOP DE RUTENIO(II)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. MANUEL ALEJANDRO ROQUE RAMIRES

DR. RONAN LE LAGADEC
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CD. MX. ABRIL, 2023



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

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS TIPO
PINZA POCOP DE RUTENIO(II)**

T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. MANUEL ALEJANDRO ROQUE RAMIRES

DR. RONAN LE LAGADEC
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



Ciudad de México, Abril 2023.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Anatoli Iatsimirski
VOCAL: Dra. Larissa Alexandrova
VOCAL: Dr. José Federico del Río Portilla
VOCAL: Dr. Ricardo Cerón Camacho
SECRETARIO: Dra. Carmen Ortiz Cervantes

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Química Inorgánica 2

Instituto de Química

Universidad Nacional Autónoma de México



Asesor: Dr. Ronan Le Lagadec



Sustentante: M en C. 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 y el Doctorado en Ciencias Químicas.

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

A los miembros de mi Comité Tutor, el Dr. Anatoli Iatsimirski y el Dr. Manuel José Amézquita Valencia, por su apoyo a lo largo de estos cuatro años.

A los sinodales: Dr. Anatoli Iatsimirski, Dra. Larissa Alexandrova, Dr. José Federico del Río Portilla, Dr. Ricardo Cerón Camacho y Dra. Carmen Ortiz Cervantes, por su apoyo en la revisión de este trabajo, así como por sus valiosas opiniones y sugerencias.

Al Dr. Rubén Gaviño Ramírez, por su apoyo en la toma de experimentos de RMN.

Al Dr. Juventino García Alejandro y su grupo de investigación por su apoyo para el uso del equipo de cromatografía de gases-masas.

Al Dr. Longzhu Shen por su apoyo en los cálculos computacionales llevados a cabo en este trabajo.

A la M. I. A. María Magdalena Aguilar Araiza, al M. A. 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 Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el apoyo brindado.

A la DGAPA por el financiamiento (proyectos PAPIIT IN-207419 y IN-211522). Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento (proyectos A1-S-15068 y ECOS-Nord 279063) y por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado (CVU 818255).

A la UNAM por el apoyo económico para poder realizar una estancia de investigación en la Universidad de Estrasburgo, Francia, a través del programa

Actividades académicas nacionales o internacionales de larga duración de la Coordinación General de Estudios de Posgrado.

Al Dr. Jean-Pierre Djukic por el apoyo recibido durante mi estancia de investigación llevada a cabo bajo su supervisión en el Laboratorio de Química de Sistemas Organometálicos, del Instituto Le Bel de la Universidad de Estrasburgo, así como a todo su grupo de investigación.

Estudio de la reactividad y actividad catalítica de complejos tipo pinza POCOP de rutenio(II)

INDICE

1. Introducción

2. Antecedentes

2. 1. Compuestos ciclometalados

2.1.1. Generalidades

2.1.2. Influencia del precursor metálico en las reacciones de ciclometalación

2.1.3. Influencia del grupo donador E en las reacciones de ciclometalación

2.1.4. Influencia del enlace C-H en las reacciones de ciclometalación

2.1.5. Mecanismos de la ciclometalación

2.2. Compuestos tipo pinza

2.2.1. Generalidades

2.2.2. Aplicaciones de compuestos tipo pinza

2.3. Ligantes tipo pinza no-simétricos

2.4. Compuestos tipo pinza con fósforo como átomo donador

2.4.1. Compuestos tipo pinza PCP de rutenio

2.4.2. Compuestos tipo pinza POCOP de rutenio

2.5. Quiralidad en química organometálica

2.6. Catálisis asimétrica

2.6.1. Catalizadores con quiralidad centrada en el metal en procesos asimétricos

2.7. Coordinación de fragmentos de 12 electrones a compuestos tipo pinza y uso del anión quiral TRISPHAT.

2.8. Química de los compuestos metal-hidruro

2.8.1. Aplicaciones de compuestos rutenio-hidruro

2.9. Procesos catalíticos

2.9.1. Alquilación de metil cetonas

2.9.2. Acoplamiento de alcoholes y aminas

2.9.3. Hidrosililación de alquinos

2.9.4. O-sililación de alcoholes primarios

2.9.5. Hidrosililación de nitrilos

3. Hipótesis

4. Objetivos

5. Resultados y análisis

5.1. Experimentos de síntesis de nuevos complejos de rutenio(II)

5.2. Sustitución del ligante CO

5.3. Sustitución del ligante Cl

5.4. Reactividad de complejos monometálicos con moléculas pequeñas

5.5. Cálculos teóricos - compuestos monometálicos de rutenio(II)

5.6. Síntesis de nuevos derivados bimetálicos

5.7. Intercambio por el anión TRISPHAT

5.8. Actividad catalítica

5.8.1. Alquilación de metilcetonas

5.8.2. Acoplamiento de alcoholes con aminas primarias

5.8.3. Acoplamiento de alcoholes con aminas secundarias

5.8.4. Hidrosililación de alquinos

5.8.5. O-sililación de alcoholes primarios

5.8.6. Hidrosililación de nitrilos y cetonas

6. Sección experimental

7. Conclusiones

8. Referencias

ABSTRACT

Metal complexes with pincer ligands have been extensively studied in many areas of chemistry, especially in homogeneous catalysis. Particularly, pincer ligands with phosphorus as donor atom have attracted much attention due to the stability conferred to their transition metal complexes. Within these ligands, the PCP pincer ligands and the less studied POCOP pincer ligands stand out. The chemistry of POCOP ligands has been developed mainly with group 10 metals. However, there are very few examples with ruthenium complexes, despite their known potential activity in various catalytic processes.

The present work aimed to synthesize metal complexes with the general formula $[\text{Ru}(\text{POCOP})\text{XL}]$, using POCOP pincer ligands based on the non-symmetric naphthoresorcinol skeleton. Also, the study of their reactivity and their application in several catalytic processes, such as alkylation of methylketones, coupling of primary alcohols with primary and secondary amines, hydrosilylation of alkynes, O-silylation of alcohols, hydrosilylation of nitriles and hydrosilylation of ketones, was carried out. In several previously mentioned processes, conversions up to 100% were achieved (conversion determined by gas chromatography–mass spectrometry or nuclear magnetic resonance).

On the other hand, the coordination of a second organometallic fragment, $[\text{RuCp}]^+$ or $[\text{RuCp}^*]^+$, to the *exo* ring of the POCOP ligand in the monometallic complexes was studied to generate bimetallic derivatives with planar chirality. In addition, a preliminary study of the possible separation of the racemic mixture of the bimetallic derivatives was carried out through the anion interchange using the chiral anion TRISPHAT.

RESUMEN

Los complejos metálicos con ligantes tipo pinza han sido ampliamente estudiados en muchas áreas de la química, especialmente en catálisis homogénea. Particularmente, ligantes tipo pinza con fósforo como átomo donador llaman la atención debido a la estabilidad que confieren a los complejos obtenidos. Entre estos ligantes destacan los llamados tipo pinza PCP, y los menos estudiados, tipo pinza POCOP. La química de los ligantes tipo POCOP ha sido desarrollada sobre todo con metales del grupo 10. Sin embargo, existen muy pocos ejemplos con complejos de rutenio, a pesar de su notoria actividad en diversos procesos catalíticos.

El propósito del presente trabajo fue llevar a cabo la síntesis de complejos metálicos de fórmula general $[\text{Ru}(\text{POCOP})\text{XL}]$, utilizando ligantes tipo pinza POCOP basados en el esqueleto no-simétrico del naftoresorcinol. Así mismo, se realizó el estudio de su reactividad y su aplicación en diversos procesos catalíticos, como la alquilación de metilcetonas, acoplamiento de alcoholes primarios con aminas primarias y secundarias, hidrosililación de alquinos, O-sililación de alcoholes, hidrosililación de nitrilos e hidrosililación de cetonas. En varios de los procesos estudiados, se lograron conversiones de hasta el 100% (conversión determinada por cromatografía de gases-espectrometría de masas o por resonancia magnética nuclear).

Por otra parte, se estudió la coordinación de un segundo fragmento organometálico, $[\text{RuCp}]^+$ o $[\text{RuCp}^*]^+$, al anillo *exo* del ligante POCOP en los complejos monometálicos para generar derivados bimetálicos con quiralidad planar. Además, se llevó a cabo un estudio preliminar de la posible resolución de la mezcla racémica de dichos derivados por el intercambio con el anión quiral TRISPHAT.

Estudio de la reactividad y actividad catalítica de complejos tipo pinza POCOP de rutenio(II)

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos organometálicos se definen como 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.

Particularmente, nuestro grupo de investigación está interesado en los ligantes tipo pinza ECE, donde E es un elemento electrodonador, por ejemplo, P, N, O y S, mientras que C representa al carbono. 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 variadas aplicaciones en distintos campos, además de permitir un fino control sobre las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico.

Por ejemplo, compuestos con ligantes pinza que contienen al fósforo como átomo donador, han sido extensamente estudiados en el área de la catálisis homogénea, debido a su alta estabilidad térmica. Los compuestos más estudiados son los denominados tipo PCP. 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 de fósforo. En ambos casos, los metales del grupo 10, níquel, paladio y platino, han sido los más estudiados, y existen muy pocos ejemplos reportados con rutenio.

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. En este tipo de catálisis se favorece la obtención de uno de los enantiómeros o diastereoisómeros, es decir, son procesos enantioselectivos o diastereoselectivos.

En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis de compuestos tipo pinza POCOP de rutenio(II), se estudió la reactividad de complejos, principalmente frente a reacciones de sustitución de ligantes. Además, se llevaron a cabo la síntesis a derivados bimetálicos, así como estudios preliminares sobre su carácter quiral.

Finalmente, se realizaron pruebas catalíticas con los compuestos obtenidos en distintos procesos como la alquilación de metil cetonas, el acoplamiento de alcoholes con aminas, la hidrosililación de alquinos y la O-sililación de alcoholes primarios.

2. ANTECEDENTES

2. 1. COMPUESTOS CICLOMETALADOS

2.1.1. GENERALIDADES

Un compuesto ciclometalado es aquel que presenta un enlace entre un átomo electrodonador (E) y un metal, además de un enlace σ metal-carbono formando generalmente ciclos de cinco 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, formando así el metalociclo (**Figura 1**). 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 [1].

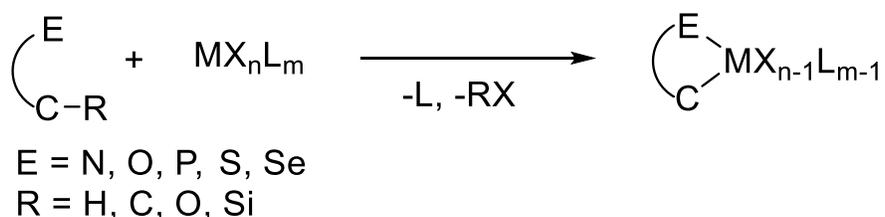


Figura 1. Reacción general de la ciclometalación [1].

La coordinación del átomo donador modifica la densidad electrónica del centro metálico, y provee de restricciones estéricas que facilitan la activación del enlace C-R. Tener al centro metálico más cerca de dicho enlace se considera fundamental para reducir los costos energéticos que conlleva el paso de activación del enlace y el cierre del metalociclo [1].

2.1.2. INFLUENCIA DEL PRECURSOR METÁLICO EN LAS REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN

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 transforman rápidamente en especies monoméricas al llevarse a cabo la coordinación del átomo donador; b) precursores

con ligantes lábiles; c) complejos con ligantes aniónicos que pueda ser fácilmente desplazados por ligantes neutros [1, 2].

La etapa de activación del enlace C-R es favorecida por ligantes fuertemente donadores en el precursor metálico. Por ejemplo, la activación del enlace C - H es muy favorecida cuando existen ligantes alcóxidos, alquilos o hidruros enlazados al centro metálico. Esto debido a que la posterior abstracción del protón del ligante donde se está activando el enlace C-H da lugar a la formación de un alcohol, alcano o hidrógeno molecular; lo cual actúa como la fuerza motriz termodinámica para la activación deseada [1].

2.1.3. INFLUENCIA DEL GRUPO DONADOR E EN LAS REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN

El efecto del átomo donador E en la reacción de 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 favorecida con átomos donadores duros, como oxígeno y nitrógeno. Por otro lado, los metales de transición blandos se enlazan favorablemente a ligantes cuyo átomo donador es blando, por ejemplo, fósforo y azufre. Aunque es importante mencionar, que estos conceptos de dureza-blandura funcionan solamente como una guía, pues existen numerosos ejemplos de átomos donadores blandos unidos a metales de transición duros y viceversa [1, 3].

La coordinación al centro metálico es la primera etapa de la ciclometalación, formando el complejo A (**Figura 2**). 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 [1, 4].

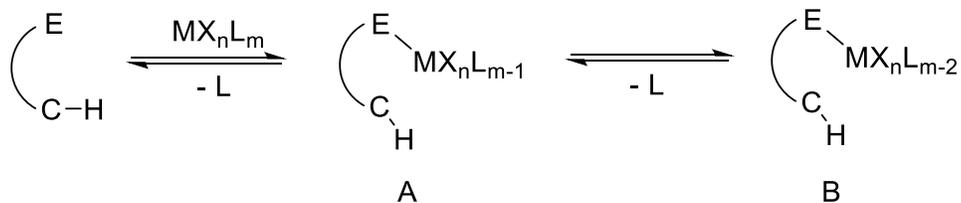


Figura 2. Etapa de coordinación en la ciclometalación [3].

Cuando se tienen aminas como grupos donadores, sustituyentes voluminosos sobre el nitrógeno 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 ^tBu. El impedimento estérico hace que el enlace M-P no sea demasiado fuerte, permitiendo la ciclometalación [1, 5].

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 ECE. 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 [1, 6].

2.1.4. INFLUENCIA DEL ENLACE C-H EN LAS REACCIONES DE CICLOMETALACIÓN

Las características electrónicas del enlace C-H tienen un papel importante en la ciclometalación. Generalmente, la activación del enlace C(sp²)-H aromático se encuentra más favorecida que la activación del enlace C(sp³)-H alifático. Esto debido a la mayor acidez de los protones aromáticos sobre los protones alifáticos [1].

La densidad electrónica del enlace C-H puede ser modificada a través del efecto de distintos sustituyentes. Por ejemplo, la acidez de un enlace alifático C-H puede ser incrementada con la incorporación de sustituyentes electroattractores en posición α al enlace antes mencionado. O bien, la presencia de sustituyentes donadores en compuestos aromáticos favorece que se lleve a cabo la ciclometalación [1, 2, 7].

2.1.5. MECANISMOS DE LA CICLOMETALACIÓN

Existen varias rutas posibles para explicar cómo se lleva a cabo la activación C-H. La primera ruta es un proceso de adición oxidante, dando lugar a especies metal – hidruro (**Figura 3**). La activación del enlace C-H a través de una adición oxidante requiere metales ricos en densidad electrónica. Este proceso se observa para la mayoría de las activaciones C_{sp^3} -H con metales de transición tardía. El producto ciclometalado proveniente de la adición oxidante puede sufrir posteriormente una eliminación reductora [1].

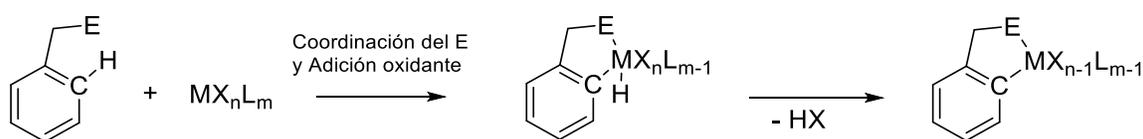


Figura 3. Mecanismo de adición oxidante para la ciclometalación [1].

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 (**Figura 4**). Este mecanismo es generalmente observado con metales de transición tardía pobres en densidad electrónica. La activación del enlace C_{sp^2} -H se ve favorecida cuando existen sustituyentes electrodonadores sobre el anillo aromático del ligante.

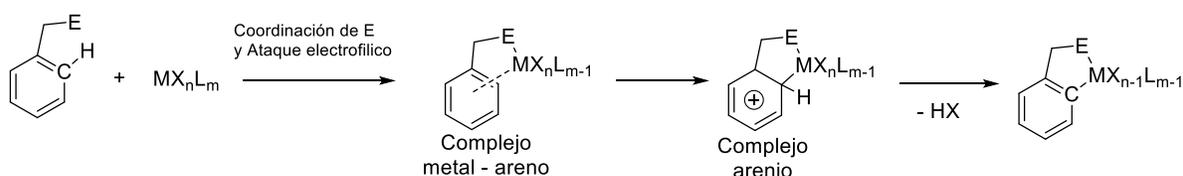


Figura 4. Mecanismo de adición electrofílica para la ciclometalación [1].

Por otra parte, una tercera ruta ocurre a través de un intermediario de seis miembros, que incluye una interacción metal – hidrógeno, se forma un intermediario con una interacción agóstica, el cual sufre una desprotonación para generar el metalociclo (**Figura 5**) [1].

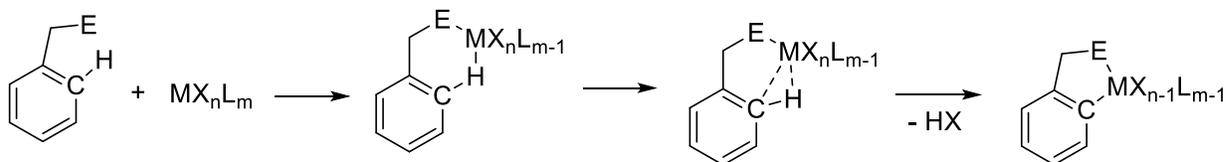


Figura 5. Mecanismo a través de interacciones agósticas para la ciclometalación [1].

En la práctica, es difícil diferenciar qué mecanismo sigue una reacción de ciclometalación. En particular, cuando las posibilidades son una adición electrofílica o a través de una interacción agóstica. Sin embargo, un hecho experimental que ayuda en este sentido es la dependencia de la velocidad de reacción con la presencia de sustituyentes electrodonadores sobre el anillo aromático del ligante. Una alta correlación entre dicha velocidad de reacción y la presencia de los sustituyentes antes mencionados, indica una adición electrofílica, por el contrario, una baja correlación sugiere un proceso a través de una interacción agóstica [1].

Otro posible mecanismo es la metátesis de un enlace σ . Esta ruta se da usualmente cuando la activación del enlace C-H es sobre centros metálicos pobres en densidad electrónica como metales de transición temprana en altos estados de oxidación, o bien, con complejos con carbonilo como ligante. Este proceso ocurre a través de un estado de transición de cuatro miembros (R = alquil, hidruro) (**Figura 6**) [1a].

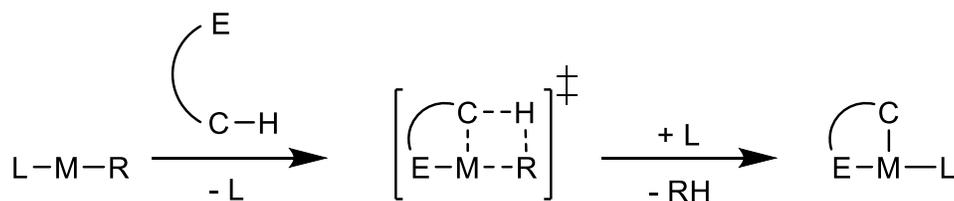


Figura 6. Metátesis de un enlace σ para la ciclometalación [1a].

El proceso de metátesis también ha sido propuesto para metales de transición tardía, con una modificación en el mecanismo de reacción, debido a que estos metales tienen una alta densidad electrónica, por lo tanto, el metal juega un importante papel al estabilizar el estado de transición. Este proceso se conoce como metátesis asistida [1a, 8].

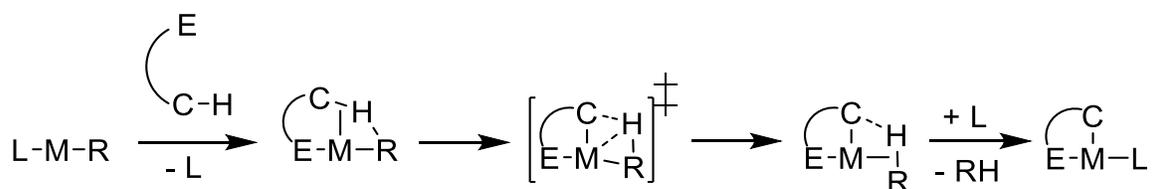


Figura 7. Metátesis asistida de un enlace σ para la ciclometalación [1a].

Finalmente, podemos hablar del proceso de transciclometalación, el cual consiste en el intercambio de un ligante ciclometalado por otro ligante también ciclometalado. Esto involucra la formación y ruptura de enlaces C – M. Como ejemplo de este proceso, van Koten *et. al.* reportaron la formación de un complejo bisciclometalado PCP de platino, a partir de la transmetalación de un compuesto NCN (**Figura 8**). En este proceso es relevante la diferencia en las características del átomo donador, pues el primer paso del proceso es la sustitución de los átomos coordinantes nitrógeno, por los átomos de fósforo, más donadores. Posteriormente se da lugar a la formación del nuevo enlace C – H y la liberación del ligante inicial NCN [1a, 9].

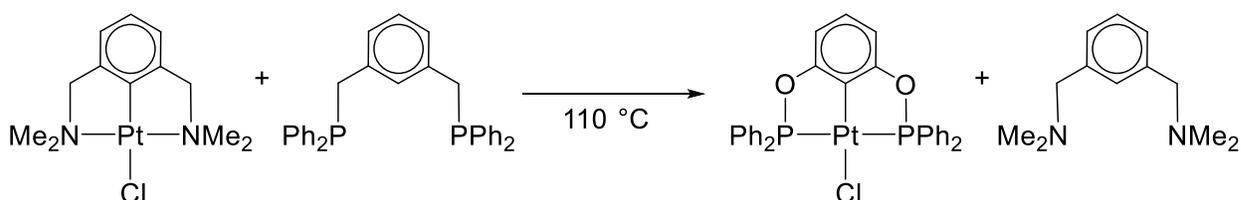


Figura 8. Ejemplo de transciclometalación [1a, 9].

2.2. COMPUESTOS TIPO PINZA

2.2. GENERALIDADES

Una clase especial de compuestos ciclometalados son los compuestos tipo pinza, los cuales se forman con ligantes tridentados que se coordinan al centro metálico usualmente en una conformación meridional. Cuando en la estructura de una pinza está presente un enlace M-C se tiene un compuesto ciclometalado, pues la coordinación del ligante da lugar a la formación de dos metalociclos, usualmente dos anillos de cinco miembros. Es importante mencionar que existen compuestos pinza que no son ciclometalados, pues no poseen ningún enlace C-M. Ejemplos de estos compuestos son aquellos en los que los tres átomos coordinados al metal son

átomos donadores, como N ó P. 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 σ 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 ó 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 9**) [10].

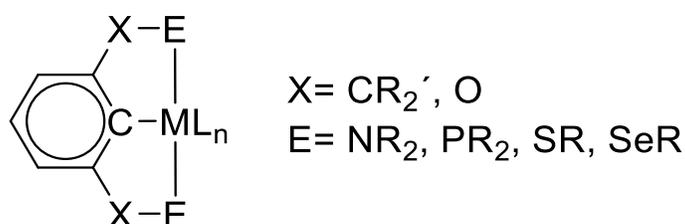


Figura 9. Estructura básica de un compuesto tipo pinza ECE [10].

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 [11].

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 [12].

Algunas modificaciones sobre la estructura de los compuestos tipo pinza permiten un control importante de las propiedades estéricas y electrónicas del centro metálico (**Figura 10**) [13]:

- a) ER_n : El efecto estérico puede ser modulado a través de los sustituyentes sobre el átomo donador. Además, dependiendo de átomo donador y el carácter electroatractor o electrodonador de dichos 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 la posibilidad de hemilabilidad en el compuesto tipo pinza.

- b) Y: También se puede lograr la introducción de grupos quirales sobre una cadena alifática en el esqueleto del compuesto tipo pinza. Igualmente es posible modificar las propiedades electrónicas y estéricas 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.
- d) X: La naturaleza del átomo central coordinado al metal puede tener un importante impacto electrónico, además de ser clave para la reactividad del complejo particularmente a través de su influencia *trans*.

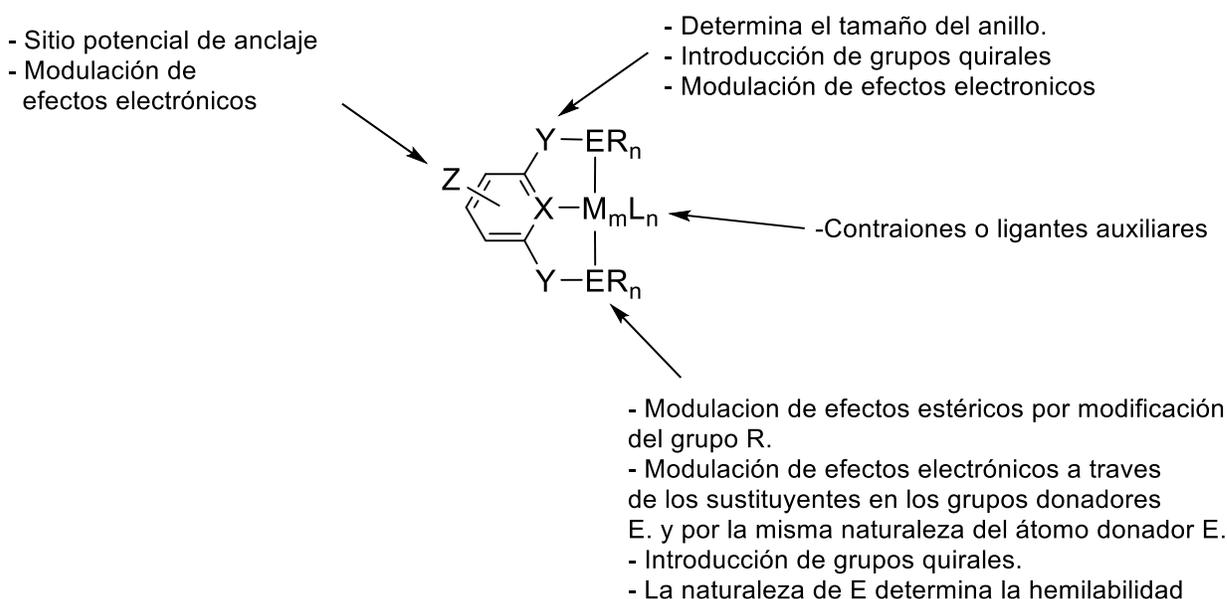


Figura 10. Posibles modificaciones sobre la estructura de un compuesto tipo pinza [13].

Como se mencionó previamente, los compuestos tipo pinza presentan una alta estabilidad térmica, lo cual les permite ser utilizados como catalizadores en procesos que requieren condiciones drásticas de reacción. La coordinación tridentada de esta clase de ligantes al centro metálico es lo que confiere esta

estabilidad, permitiendo que se mantenga el ligante pinza coordinado, incluso a altas temperaturas sin observarse alguna clase de descomposición [13].

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 [14]. La hemilabilidad se refiere a la capacidad de ligantes polidentados para que uno de los grupos coordinantes se descoordine 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 importante, por ejemplo, en ciclos catalíticos [13].

Otro aspecto importante que mencionar es que, si bien la coordinación de los ligantes tipo pinza se da en una conformación *mer*, existen ejemplos donde el ligante adopta una conformación *fac*, aunque ciertamente no es lo más común. La coordinación en dicha conformación *fac* puede llevarse a cabo si existen las condiciones electrónicas, pero sobre todo estéricas, en el ligante [13]. Como ejemplo de lo anterior tenemos el reporte de Sola *et. al.* de un complejo tipo pinza PSiP de iridio que presenta un equilibrio dependiente de la temperatura entre la conformación *mer* y la conformación *fac*. En este caso el efecto estérico de los ligantes alrededor del centro metálico permite que se pueda adoptar la conformación *fac*, sumado al hecho de que la hibridación sp^3 del átomo de silicio le conlleva tener un arreglo geométrico adecuado para dicha coordinación *fac* (**Figura 11**, arriba) [13, 15]. Otro ejemplo reportado por Roddick *et. al.* con un ligante tipo pinza PCP de iridio con una conformación no meridional. En este caso es un factor electrónico lo que lleva a adoptar una conformación *fac*, puesto que los átomos de fósforo tienen como sustituyentes grupos $-CF_3$, los cuales poseen la característica de ser fuertemente π aceptores, por lo cual los átomos de fósforo tienden a evitar encontrarse en posición *trans* uno a otro, minimizando los problemas con la retrodonación del centro metálico (**Figura 11**, abajo) [13,16].

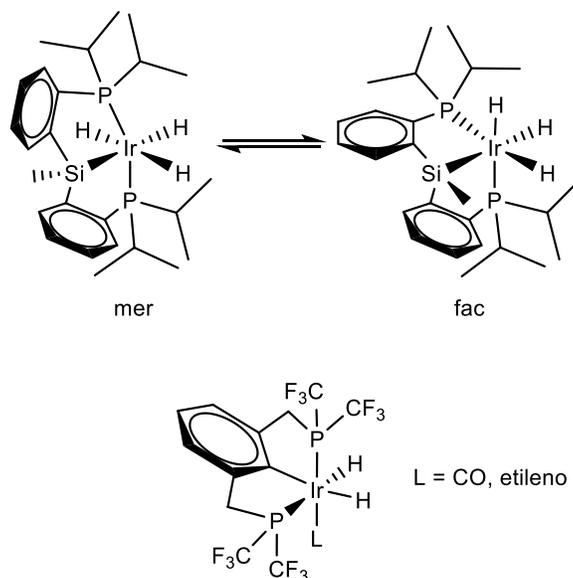


Figura 11. Ejemplos de ligantes tipo pinza en conformación *fac*. Compuesto tipo pinza PSiP con coordinación *fac* por motivos estéricos (arriba) [15]. Compuesto tipo pinza PCP con coordinación *fac* por motivos electrónicos (abajo) [16].

Las características propias de los ligantes tipo pinza han permitido estabilizar metales en estado de oxidación poco comunes. Uno de los primeros ejemplos de esto es el reporte de van Koten *et. al.* sobre un compuesto tipo pinza NCN de níquel en estado de oxidación 3+, que se obtiene a través de la adición oxidante de la especie X₂ del complejo derivado tipo pinza NCN de níquel en estado de oxidación 2+. Esta oxidación es favorecida debido a la fuerte donación σ de los grupos donadores -NMe₂ del ligante tipo pinza (**Figura 12**) [13, 17].

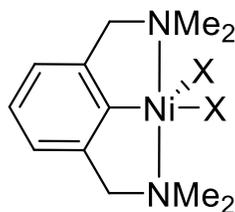


Figura 12. Compuesto tipo pinza de Ni(III) reportado por van Koten [17].

Un ejemplo más reciente es una familia de complejos de Fe(I) reportados por Kichner *et. al.* utilizando un ligante tipo pinza PNP (**Figura 13**) [18].

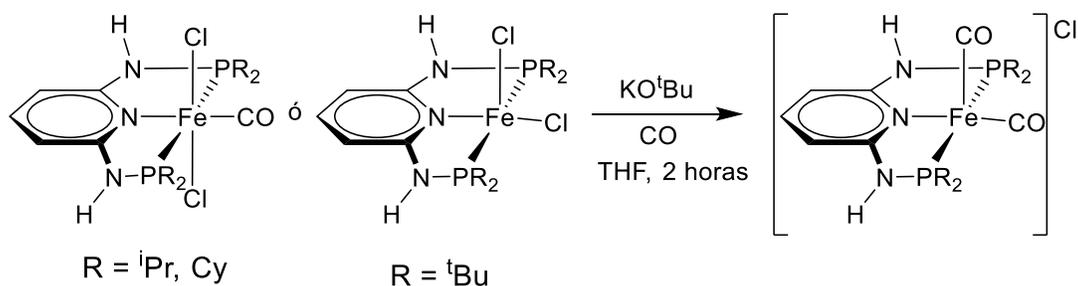


Figura 13. Familia de compuestos tipo pinza de Fe(I) reportados por Kichner [18].

2.2.2. APLICACIONES GENERALES DE COMPUESTOS TIPO PINZA

Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos pinza presentan series de aplicaciones en diferentes áreas de investigación. Se abordarán brevemente algunas de las aplicaciones de distintos complejos tipo pinza.

Como una primera área de interés, se pueden encontrar importantes aplicaciones de compuestos tipo pinza como sensores químicos [19]. Por ejemplo, recientemente se ha reportado un complejo tipo pinza de níquel como sensor colorimétrico de aniones fluoruro y cianuro, siendo especialmente selectivo para el anión cianuro (**Figura 14**) [19a]. Es importante mencionar que las aplicaciones no se limitan solo a sensores de aniones, también se ha reportado un ligante tipo pinza NCN que actúa como un sensor del catión Cu(II) en medios acuosos [19b]. Otros ejemplos son los sensores de gases, caso que incluye un compuesto tipo pinza NCN de oro capaz de detectar amoníaco [19c]

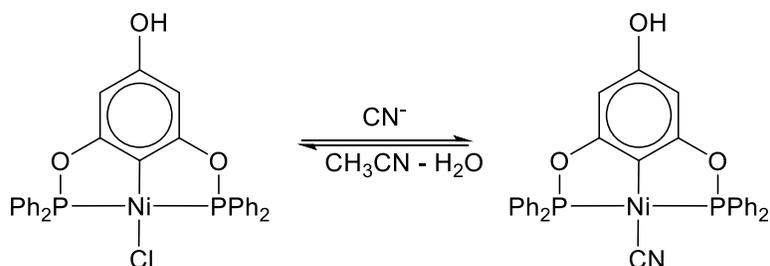


Figura 14. Sensor químico para aniones CN^- basado en un complejo tipo pinza POCOP de níquel [19a]

Por otra parte, encontramos dendrímeros funcionalizados con estructuras de complejos tipo pinza con aplicación en catálisis. La idea de unir el complejo pinza

que actúa como catalizador a un soporte macromolecular, como lo es el dendrímero, es poder combinar las ventajas de la catálisis homogénea en cuanto a actividad y selectividad, con la posibilidad de poder llevar a cabo la separación del catalizador de la mezcla de reacción de una forma más eficiente, por ejemplo, por filtración utilizando alguna membrana. Esto también permitiría llevar a cabo el reciclaje del catalizador. Se han obtenido buenos resultados en reacciones de acoplamiento cruzado, por ejemplo, con un compuesto tipo pinza SCS de paladio incorporado en una estructura dendrímica (**Figura 15**) [20].

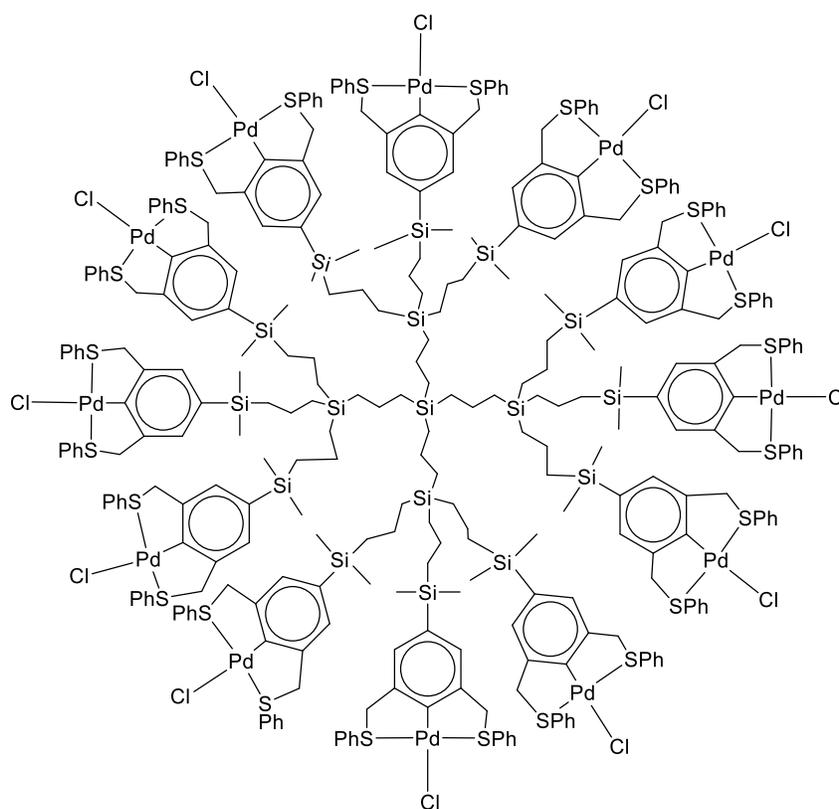


Figura 15. Complejo tipo pinza SCS de paladio incorporado a un esqueleto dendrímérico [20d]

Con un propósito similar a lo descrito con la unión a dendrímeros, también se ha explorado la modificación del esqueleto de ligantes tipo pinza, para que dicha modificación funcione como un sitio de anclaje a algún material. Ejemplo de esto, es una familia de complejos tipo pinza NNC de rodio y oro soportados en sílica mesoporosa y su aplicación como catalizador del proceso de hidrogenación de

succinatos sustituidos, obteniendo un incremento en la actividad catalítica comparada con la que presentan los complejos libres (**Figura 16**) [21]

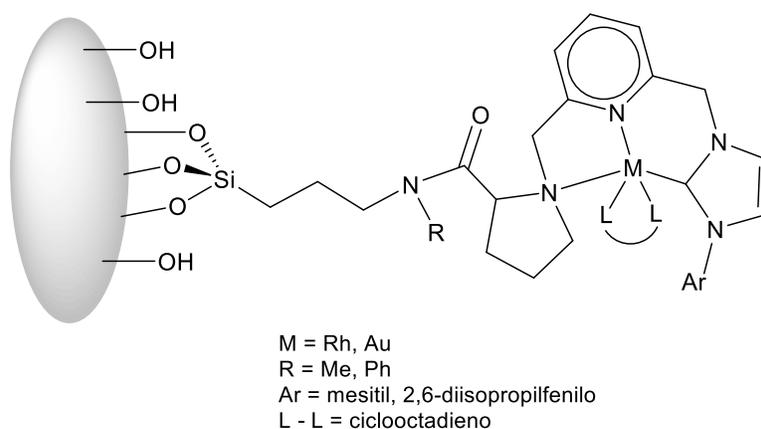


Figura 16. Complejos tipo pinza NNC de rodio y oro soportados en un material mesoporoso [21]

La química medicinal ha sido otro campo de aplicación para los compuestos tipo pinza. Particularmente, una amplia gama de complejos pinza han presentado una prometedora actividad anticancerosa en distintas líneas celulares. Por ejemplo, compuestos pinza tipo NNC de Pd(II) han sido estudiados en líneas de cáncer de colon, cáncer de mama y cáncer de próstata [22a]. Por otra parte, compuestos tipo CNC de Cu(II) el cual presenta buenos resultados de IC₅₀ en líneas celulares de cáncer de mama, comparado con la actividad del cisplatino en las mismas líneas celulares [22b]. Otros ejemplos son complejos tipo NCN de Pt(II) que presentan una mayor citotoxicidad al cisplatino en célula HeLa [22c]. Destaca también un complejo bis-pinza NCN de Fe(III) reportado por nuestro grupo de investigación, el cual presenta una actividad mucho mayor que el cisplatino contra distintas líneas celulares (cáncer gástrico, de colon y de pulmón) (**Figura 17**) [22d].

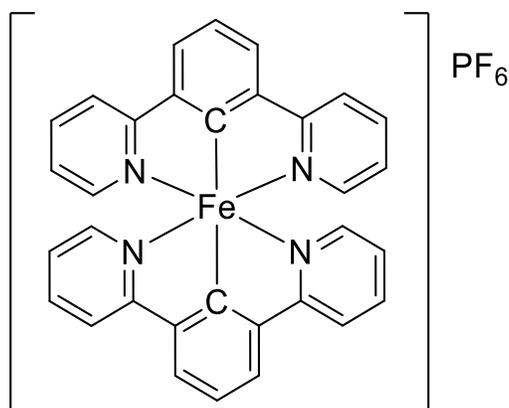


Figura 17. Complejo tipo pinza NCN de hierro con actividad anticancerosa reportado por nuestro grupo de investigación [22d]

Compuesto	IC ₅₀ [μM] a 48 h			
	AGS	KATOIII	HCT15	SKLU-1
Bispinza de Fe(II)	0.7 +/- 0.1	0.8 +/- 0.1	0.20 +/- 0.07	0.50 +/- 0.03
Cisplatino	29.0 +/- 1.3	11.0 +/- 0.9	30.5 +/- 1.4	3.4 +/- 0.5

Tabla 1. Complejo bis-pinza de Fe(III) que presenta una alta actividad citotóxica contra distintas líneas celulares: cáncer gástrico (AGS, KATOIII), cáncer de colon (HCT15), cáncer de pulmón (SKLU-1) [22d].

Como se ha mencionado, tal vez el área de mayor aplicación de los compuestos tipo pinza sea el de la catálisis homogénea. En la literatura se pueden encontrar ejemplos de complejos tipo pinza en una gran cantidad de procesos químicos. La química de compuestos tipos pinza con metales del grupo 10, (Ni, Pd, Pt) ha sido una de las más exploradas en este campo, siendo las reacciones de acoplamiento cruzado C-C donde se ha encontrado que compuestos PCP de Pd son extremadamente eficientes (**Figura 18**) [23, 24]. Sin embargo, los procesos catalíticos de estos metales no se limitan a los acoplamientos C-C, pues también existen reportes de compuestos tipo pinza como catalizadores en reacciones de Michael, en la alilación de aldehídos y aminas o reacciones de borilación [24].

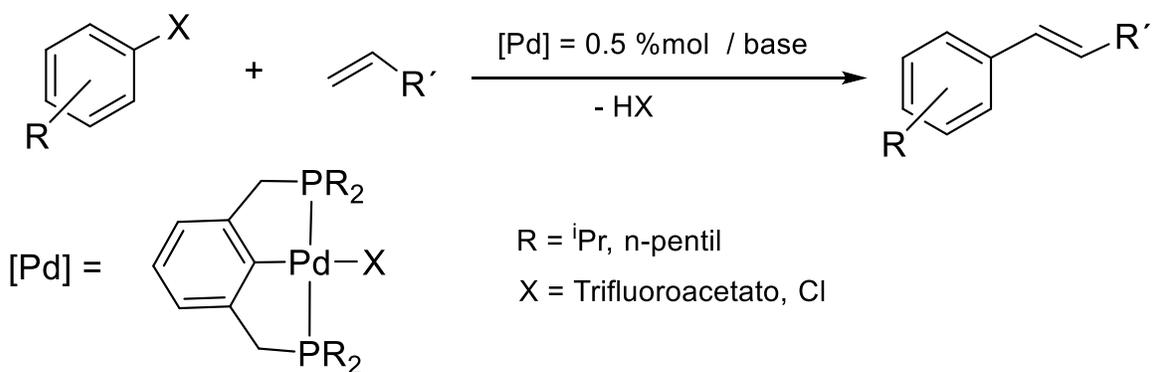
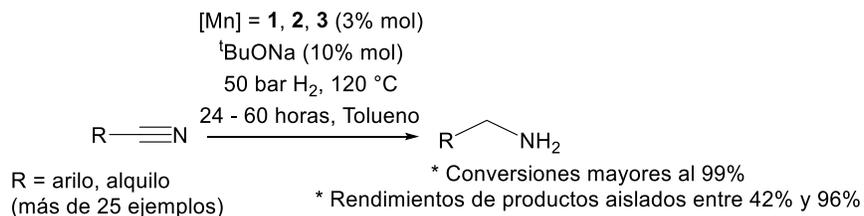


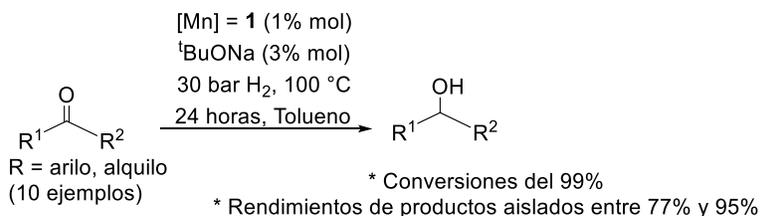
Figura 18. Acoplamiento tipo Heck catalizado por un compuesto pinza PCP de paladio [23].

En los últimos años, se ha incrementado el uso de compuestos tipo pinza de manganeso en distintos procesos catalíticos, siendo el más destacado las reacciones de hidrogenación [25]. Como un ejemplo particular, encontramos una familia de compuestos tipo pinza PNP reportados por Beller *et. al.* para la hidrogenación de nitrilos, cetonas y aldehídos (**Figura 19**) [26a]. Con los mismos complejos, se llevaron a cabo estudios de la hidrogenación de ésteres a los correspondientes alcoholes primarios, obteniendo conversiones y rendimientos de productos aislados de más del 80% [26b]. Continuando con ejemplos de complejos de manganeso, Kichner *et. al.* ha reportado el uso de compuestos pinza PNP en un proceso más complicado como lo es la síntesis de quinolinas a partir del alcohol 2-aminobencílico y distintos alcoholes secundarios obteniendo entre 67% y 91% de rendimientos de productos aislados [27].

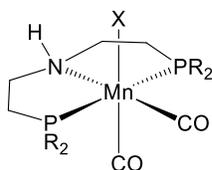
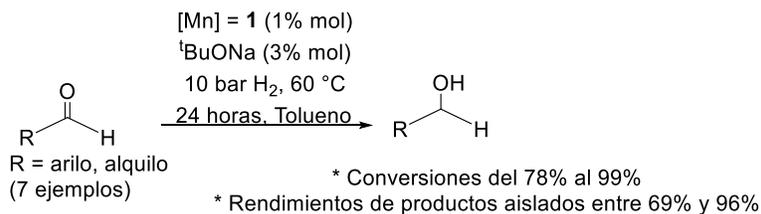
Hidrogenación de nitrilos



Hidrogenación de cetonas



Hidrogenación de aldehídos



- 1** : X = Br, R = ⁱPr
2 : X = Br, R = Cy
3 : X = H, R = ⁱPr

Figura 19. Hidrogenación de nitrilos, cetonas y aldehídos catalizadas por compuestos tipo pinza de manganeso(I) [26a].

Continuando con ejemplos de complejos con metales de la primera serie de transición, Kichner también ha reportado complejos tipo pinza POCOP de Cr(II) utilizados en la hidrosililación de cetonas con rendimientos entre el 32% y 96% de producto aislado [28]. Por otra parte, un ejemplo con metales del grupo 8, de particular interés para nuestro grupo de investigación, es una serie de complejos tipo pinza POCOP de Fe(II) y Ni(II) y PNP de Fe(II) estudiado en distintas reacciones

de hidrogenación de aldehídos, cetonas y ésteres obteniendo una elevada actividad catalítica [29].

En cuanto al rutenio, existe una importante cantidad de reportes de complejos tipo pinza aplicados a catálisis. Un ejemplo muy es un reporte de Milstein, donde un complejo NNP es utilizado como un catalizador eficiente para la hidrogenación de amidas, generando la correspondiente amina y alcohol. Se reportan conversiones mayores al 65% (**Figura 20**) [30].

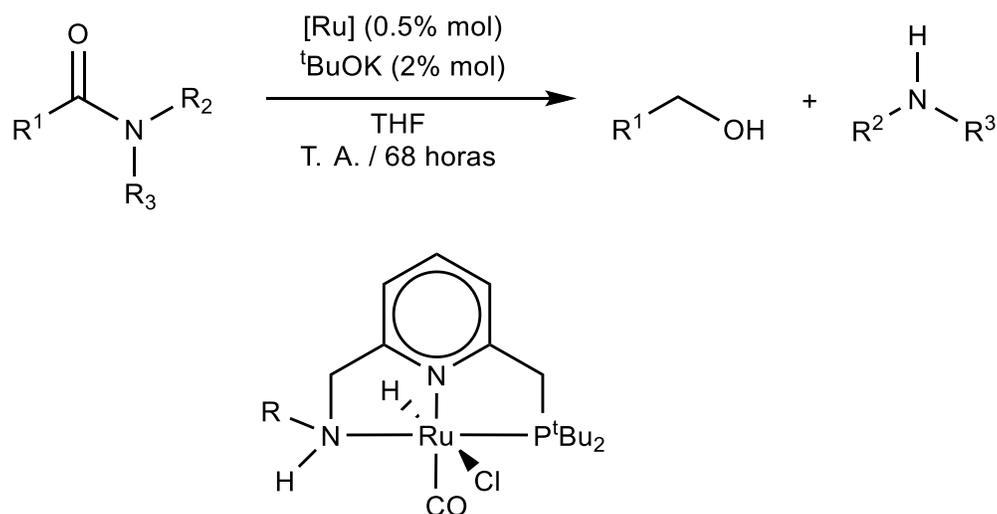


Figura 20. Hidrogenación de amidas catalizada por compuestos tipo pinza de rutenio(II) [30].

2.3. 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 su síntesis y permite tener una importante variedad de ligantes con distintas propiedades estéricas y electrónicas [13].

A pesar de que la síntesis de ligantes tipo pinza simétricos es relativamente sencilla, recientemente se ha incrementado el interés por preparar ligantes tipo pinza no simétricos [31].

Con los 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 generar inducción asimétrica en procesos catalíticos [31].

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 21**.

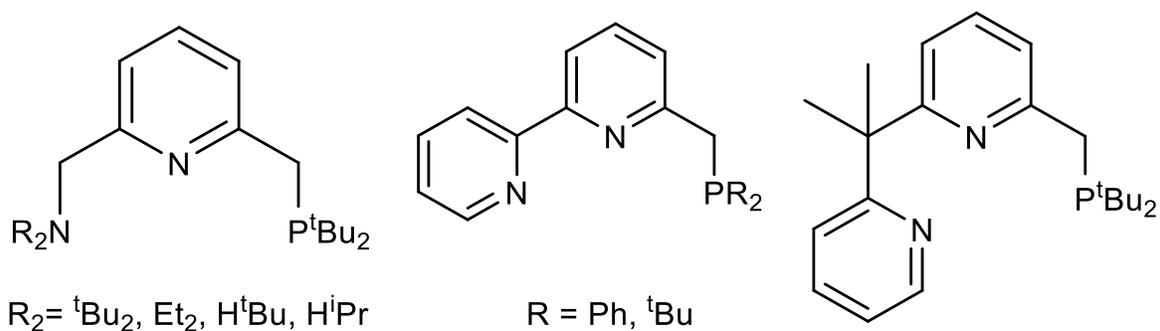


Figura 21. Ligantes tipo pinza NNP no simétricos [31].

Como ejemplo de los métodos sintéticos para llevar a cabo la modificación antes mencionada, en la **Figura 22** se muestra la ruta seguida para la síntesis de uno de los ligantes de la **Figura 21**. Dicha ruta parte de la 2,6-dimetilpiridina, el primer paso de reacción consiste en la monobromación de la posición bencílica. Posteriormente, se lleva a cabo una sustitución nucleofílica por parte de la amina correspondiente que genera una sal de amonio, que después es tratada en medio básico y libera al átomo de nitrógeno, generando el primer brazo coordinante del ligante. Después, una litiación del otro grupo metilo y la posterior reacción con la clorofosfina correspondiente genera el ligante esperado [32].

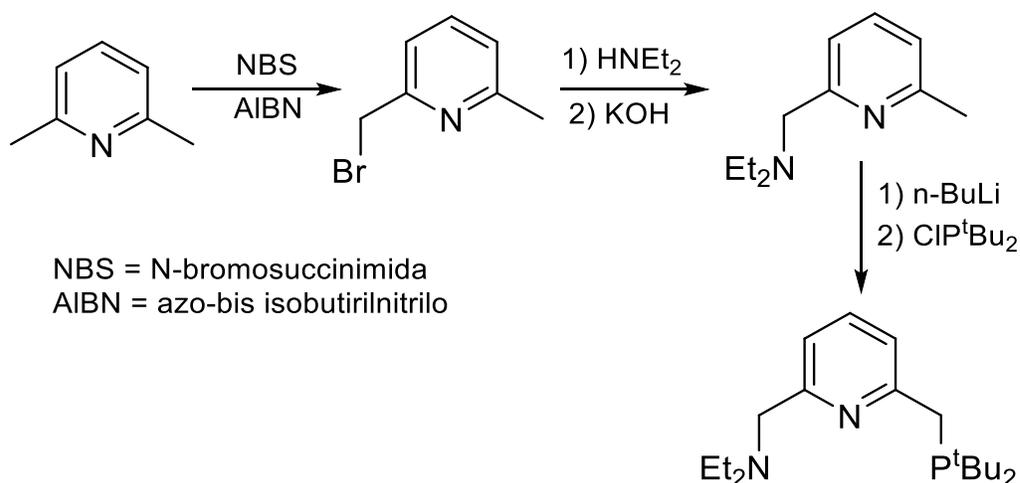


Figura 22. Síntesis de un ligante tipo pinza NNP [32].

Otro método para preparar ligantes no simétricos es hacer que los sustituyentes sobre los átomos donadores sean distintos (**Figura 23**). En este caso, la ruta sintética es más compleja pues consta de 11 distintas etapas. Partiendo del *m*-xileno- α,α' -diol, se lleva a cabo la sustitución nucleofílica de uno de los grupos hidroxilo por un cloruro, seguido de la neutralización del medio ácido generado. Posteriormente, una nueva sustitución nucleofílica reemplaza al cloruro por el grupo -PPh₂ a través de la reacción con la difenilfosfina. Después, se genera un aducto entre la fosfina y el borano para proteger a este grupo en reacciones subsecuentes. Seguido a esto, el otro grupo hidroxilo presente en la molécula se cambia por un átomo de cloro mediante el uso del cloruro de tionilo. Dicho grupo es reemplazado a través de una nueva sustitución nucleofílica por el grupo -P^tBu₂ mediante la reacción con la ditertbutilfosfina. Finalmente, se desprotegen los grupos fosfina utilizando ácido tetrafluorobórico, y después de a una neutralización con bicarbonato de sodio se genera el ligante correspondiente [33].

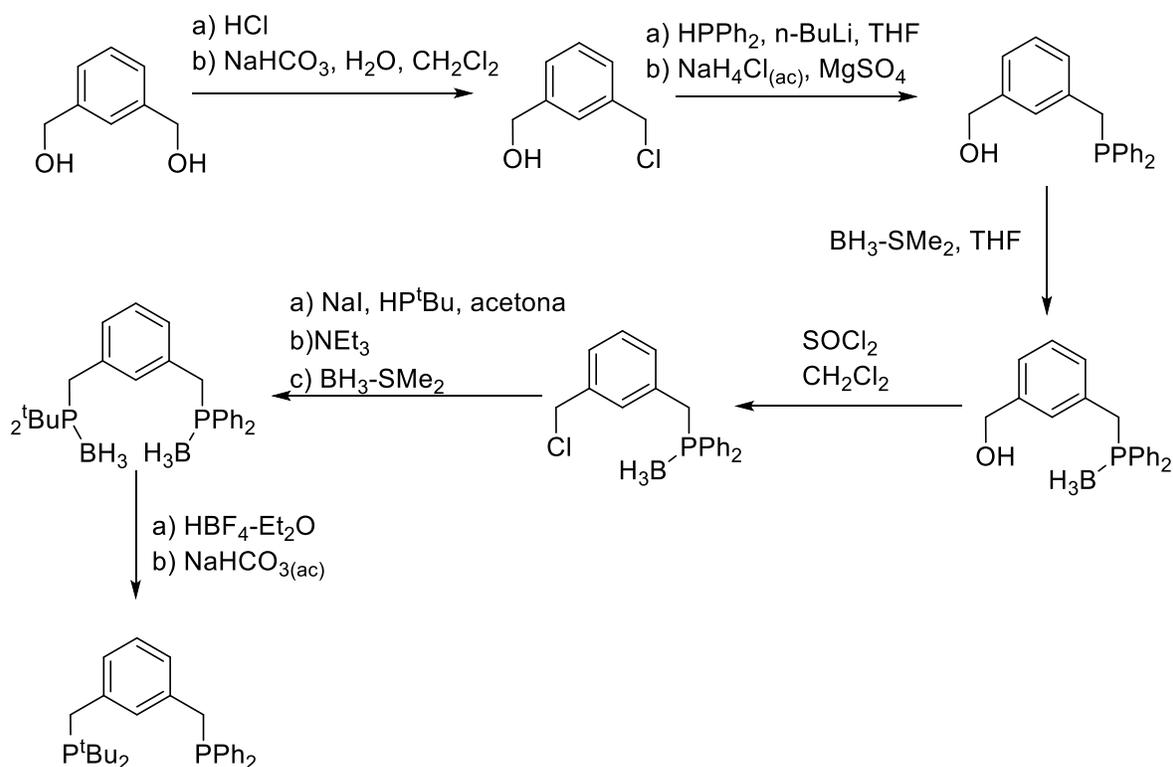


Figura 23. Síntesis y estructura del ligante tipo pinza no simétrico por diferente sustitución en el átomo donador [31, 33].

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 24**).

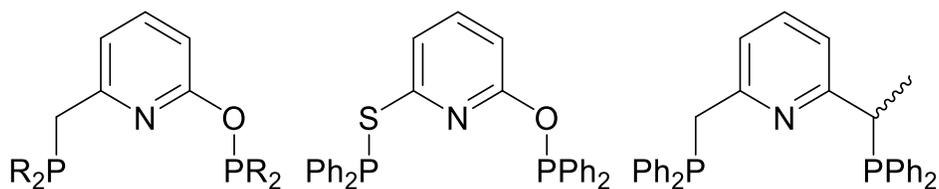


Figura 24. Ligantes tipo pinza PNP no simétricos por modificación en posición bencílica [31].

Con la finalidad de ejemplificar la síntesis de los ligantes modificados en la posición que conecta al esqueleto central con el átomo donador, a continuación, se ilustra la ruta para la obtención de uno de los ligantes mostrados en la **Figura 24**, izquierda.

Al partir del alcohol 3-hidroxibencilio, se lleva a cabo la primera reacción que consiste en la sustitución del grupo hidroxilo del alcohol bencílico a través de la reacción con tribromuro de fósforo. Después, se lleva a cabo una reacción de sustitución nucleofílica del bromo por el grupo $-PR_2$. Finalmente, la reacción en medio básico con la clorofosfina correspondiente genera el ligante esperado a través de una reacción final de sustitución nucleofílica (**Figura 25**) [34].

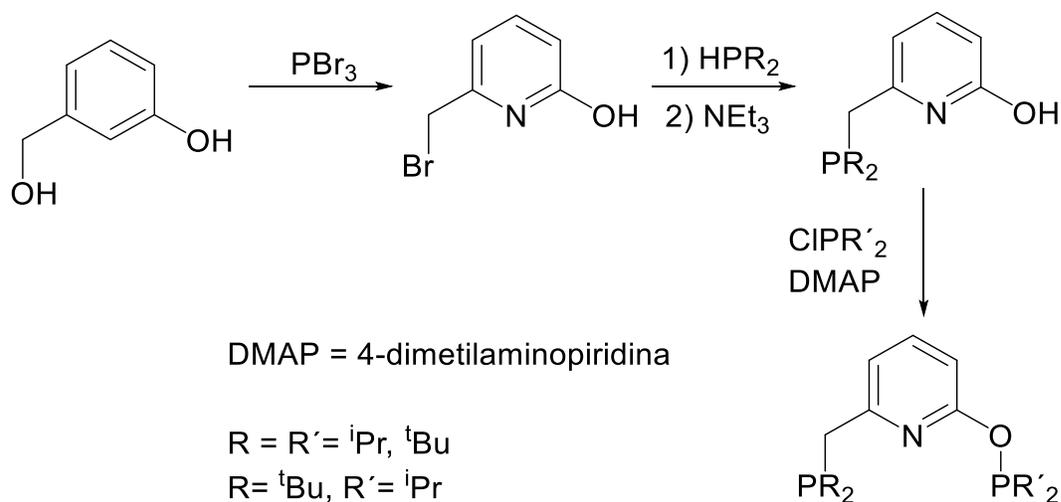


Figura 25. Síntesis de un ligante tipo pinza PCP no simétrico [34].

Como se observó en los ejemplos antes descritos, llevar a cabo la síntesis de ligantes como los mostrados no es sencillo, pues requieren de rutas sintéticas de varios pasos. Por lo anterior, 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, sobre todo cuando se trata de ligantes tipo POCOP, pues su síntesis involucra básicamente dos pasos: desprotonación de algún derivado del resorcinol y la posterior reacción con una clorofosfina (**Figura 26**) [31, 35].

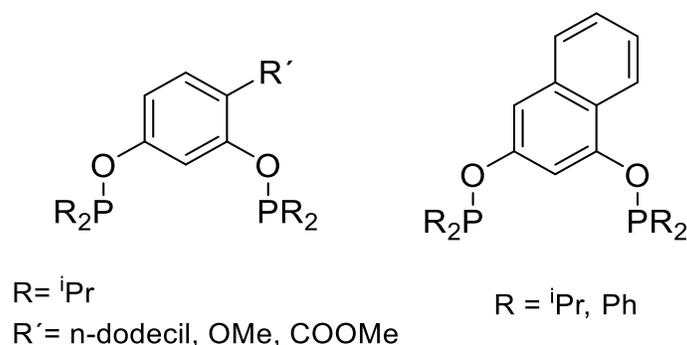


Figura 26. Ligantes tipo pinza no simétricos por modificación en el esqueleto aromático [31, 35].

2.4. COMPUESTOS TIPO PINZA CON FÓSFORO COMO ÁTOMO DONADOR

El fósforo como átomo donador en los brazos coordinantes de los ligantes tipo pinza abarca gran parte de los estudios encontrados en la literatura. 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 (**Figura 27**) [36].

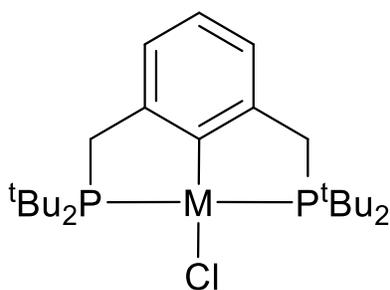


Figura 27. Estructura general de los primeros compuestos pinza PCP [36].

Los compuestos tipo pinza PCP presentan una alta estabilidad térmica, por lo cual han sido utilizados como catalizadores en reacciones que requieren altas temperaturas [37].

2.4.1. COMPUESTOS TIPO PCP DE RUTENIO

En cuanto al rutenio existen varios reportes de complejos tipo PCP con este metal. Suelen ser eficientes en procesos catalíticos que involucran hidrogenación o deshidrogenación, además de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Por ejemplo, van Koten *et. al.* reportó la hidrogenación de la ciclohexanona utilizando el 2-propanol como agente donador de hidrógeno, usando como catalizador una serie de compuestos tipo pinza PCP de rutenio, logrando conversiones de hasta 99% en tiempos considerablemente cortos, con valores de TOF de hasta 35700 h⁻¹ [37].

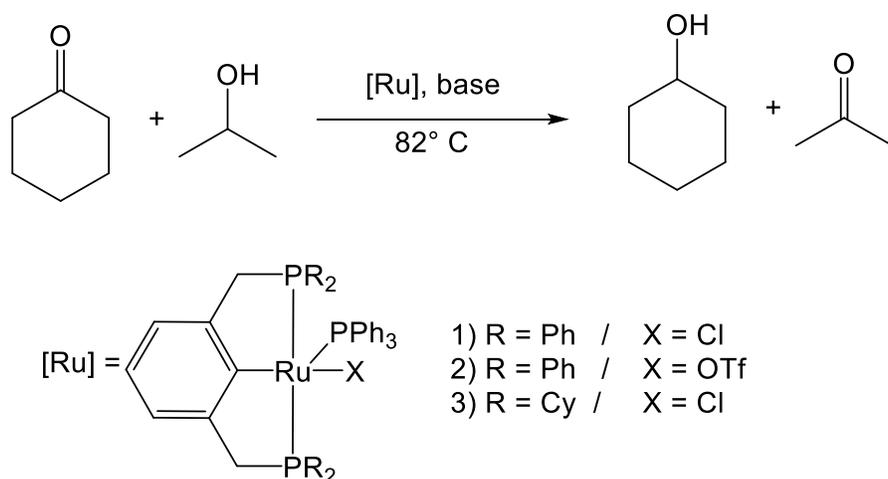


Figura 28. Reacción de transferencia de hidrógeno con un compuesto pinza PCP de rutenio como catalizador [37].

Recientemente, se han reportado complejos PCP de Ru(II) en el acoplamiento deshidrogenativo de alcoholes primarios con aminas, proceso de interés para este trabajo. Nishibayashi *et. al.* obtuvieron compuestos hexacoordinados PCP basados en carbenos N-heterocíclicos, estos compuestos fueron usados en el acoplamiento del alcohol bencílico con distintas aminas primarias obteniendo rendimientos de hasta el 86% para la formación de la imina correspondiente (**Figura 29**) [38].

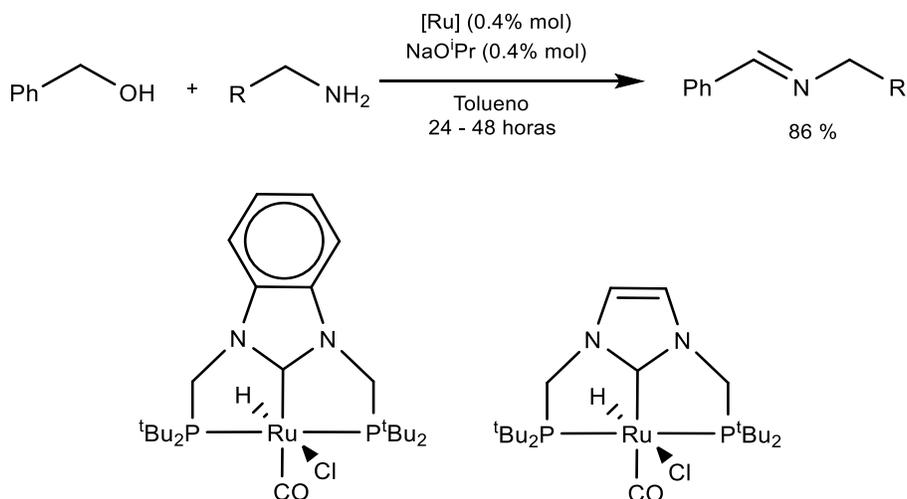


Figura 29. Acoplamiento de alcohol bencílico con aminas primarias catalizado por dos compuestos pinza PCP de rutenio [38].

Por otra parte, un complejo pinza PCP reportado por Huang *et. al.* ha sido utilizado en la deshidrogenación de alquil azidas al correspondiente nitrilo con rendimientos de hasta el 92% (**Figura 30**) [39].

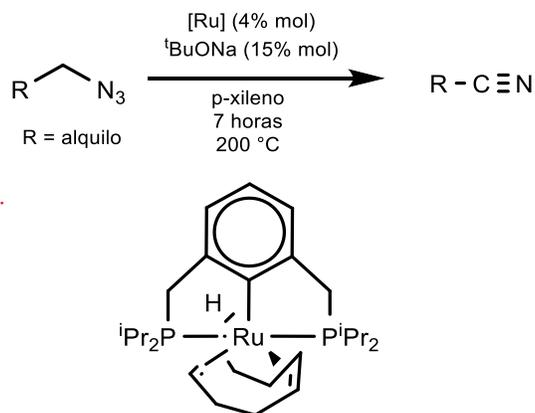


Figura 30. Deshidrogenación de alquil azidas a nitrilos catalizada por un compuesto pinza PCP de rutenio [39].

2.4.2. COMPUESTOS TIPO PINZA POCOP DE RUTENIO

Otra clase de compuestos tipo pinza con fósforo como átomo donador son los complejos tipo POCOP. En este tipo de compuestos, el grupo metileno que conecta al anillo aromático con el átomo donador es sustituido por un oxígeno (**Figura 31**).

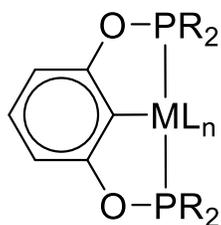


Figura 31. Estructura básica de un compuesto pinza tipo POCOP.

A pesar de que existen diversos ejemplos de compuestos pinza PCP, y de la amplia aplicación del rutenio en catálisis homogénea, los complejos tipo pinza POCOP de rutenio han sido poco estudiados. De hecho, se tiene conocimiento de solo tres series de compuestos de este tipo reportadas de forma independiente por Bedford *et. al.* [40], Koridze *et. al.* [41] y Huang *et. al.* (**Figura 32**) [42]. 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.

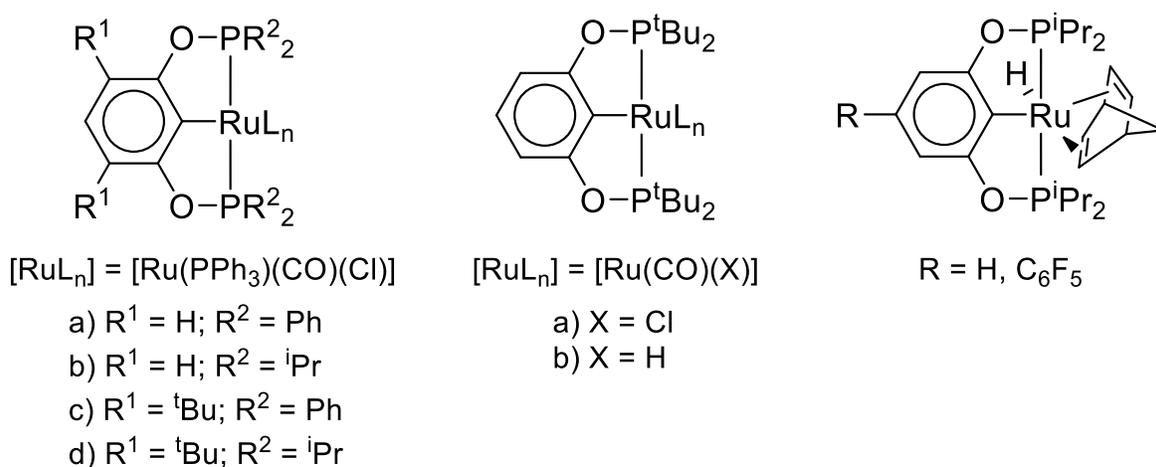


Figura 32. Compuestos tipo pinza POCOP de rutenio reportados por Bedford (izquierda), Koridze (centro) y Huang (derecha) [40 - 42].

En cuanto a catálisis, solo el complejo de Huang ha sido utilizado en el proceso de deshidrogenación de alcanos con una actividad catalítica considerable al reportar valores de TON de hasta 370 (**Figura 32**, derecha) [42].

Muy recientemente, nuestro grupo de investigación comenzó a estudiar la síntesis de una familia de complejos de rutenio(II) tipo pinza POCOP utilizando un ligante no simétrico basado en el esqueleto del naftoresorcinol (**Figura 33**) [43].

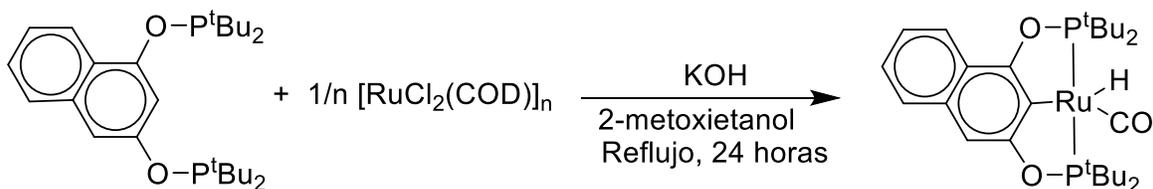
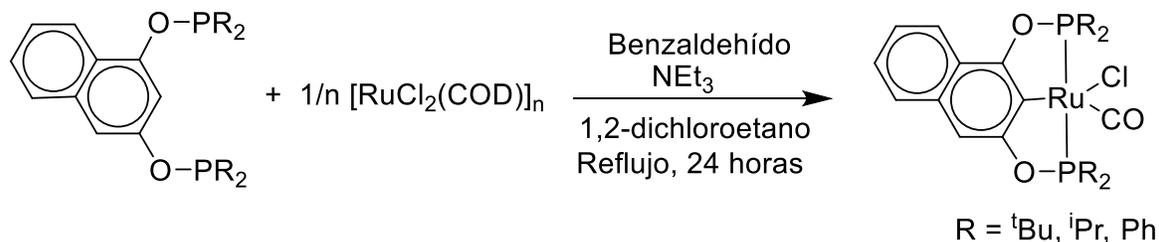


Figura 33. Compuestos tipo pinza POCOP de rutenio no simétricos reportado por nuestro grupo de investigación [43].

2.5. QUIRALIDAD EN QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

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 [44a].

Primero que nada, es importante introducir el concepto de estereoisómeros se define como los isómeros cuya conectividad sigue el mismo orden, pero poseen una distinta orientación en el espacio. Entre estos estereoisómeros encontramos a los enantiómeros, los cuales son pares de compuestos que son imágenes especulares no superponibles. Por otro lado, los diastereoisómeros son todos aquellos estereoisómeros que no son superponibles y tampoco son imágenes especulares uno del otro, lo cual pasa cuando en una molécula se tienen dos o más centros quirales. Es relevante mencionar que los enantiómeros tienen propiedades

físicoquímicas iguales, con la excepción de la dirección en la que giran la luz polarizada. Mientras que los diastereoisómeros poseen propiedades físicas diferentes [44].

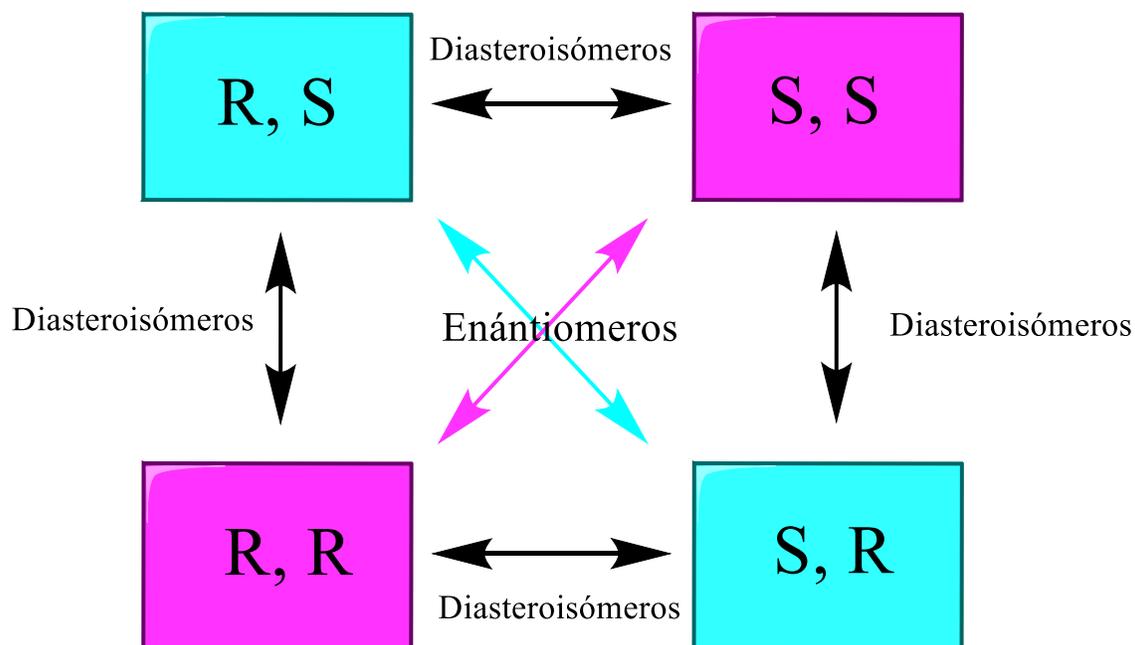


Figura 34. Relación entre enántiomeros y diastereoisómeros.

El concepto de compuesto *meso* también es importante. Estos compuestos se definen como compuestos que poseen centros asimétricos, pero son aquirales debido a la presencia de un plano de simetría [44].

Por otra parte, una mezcla racémica se define como una mezcla en cantidades iguales de los dos enantiómeros. Teniendo como consecuencia, que esta mezcla resulta ser ópticamente inactiva [44].

Finalmente, es necesario mencionar el concepto de configuración absoluta, que se define como la descripción inequívoca del arreglo espacial de los átomos que contiene una molécula. La configuración absoluta de un enantiómero permite designar de una manera inequívoca el arreglo en el espacio. Dos enantiómeros poseen configuraciones absolutas opuestas. Dependiendo el tipo de quiralidad existen distintos descriptores que se asignan a cada enantiómero [45].

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 [45]:

- a) El primer ejemplo de quiralidad en química con metales de transición 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 [45, 46].

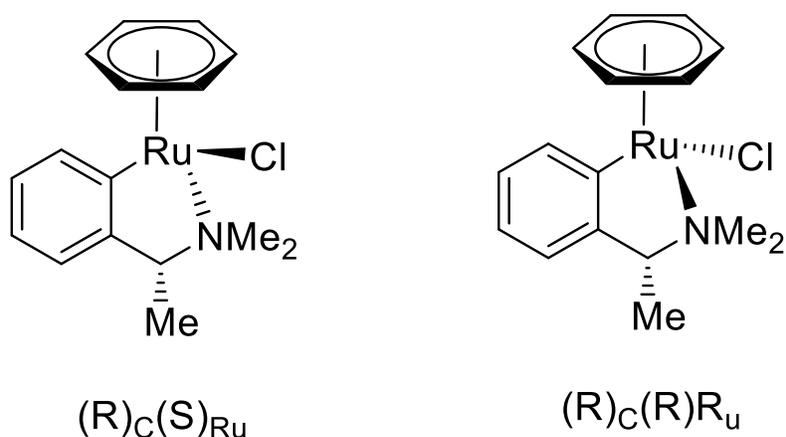


Figura 35. Compuestos de rutenio quirales al tener cuatro ligantes distintos [46].

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 [45].

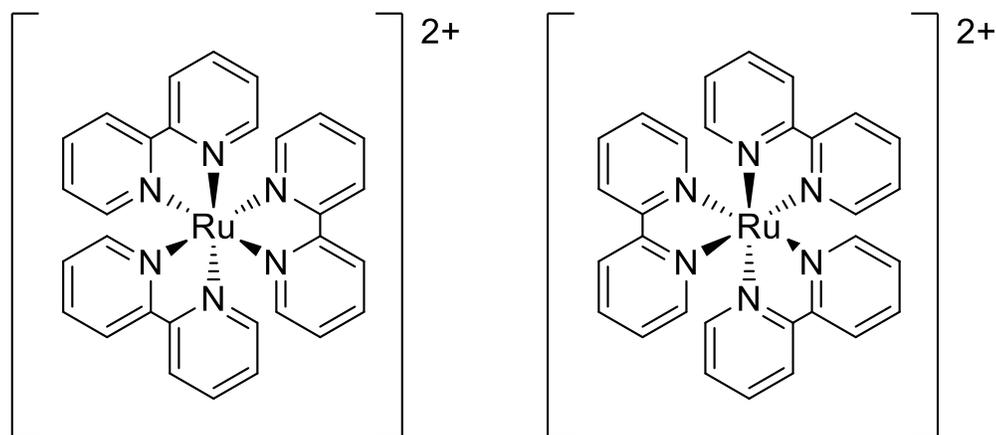


Figura 36. Compuestos de rutenio quirales por geometría helicoidal obtenida de los tres ligantes quelato bipyridina. Enantiómeros Λ (izquierda) y Δ (derecha) [45].

- 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 [45, 47].

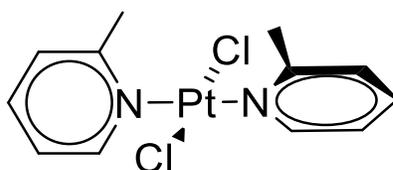


Figura 37. Compuesto de platino con quiralidad axial [45, 47].

- 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 π . También es el caso de metallocenos heterodisustituídos [45, 48].

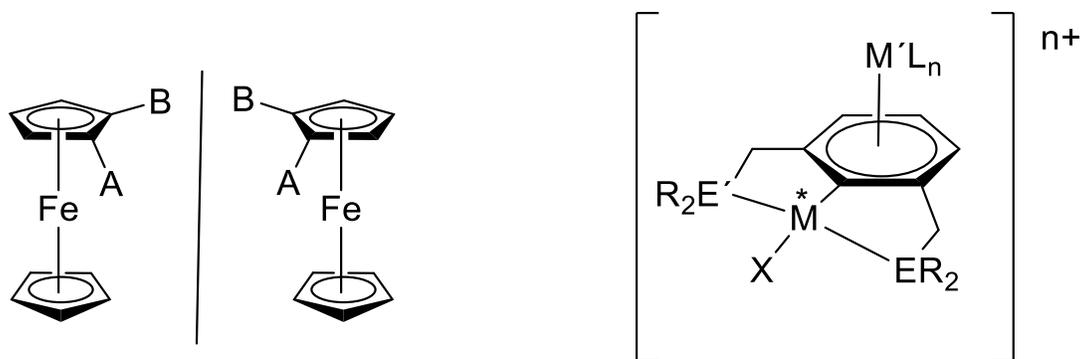


Figura 38. Compuestos con quiralidad planar derivados del ferroceno heterodisustituidos (izquierda). Compuesto tipo pinza con quiralidad planar por coordinación π de un segundo fragmento organometálico (derecha) [45, 48].

2.6. CATÁLISIS ASIMÉTRICA

Una de las principales razones por la cual se desea tener complejos quirales es por sus aplicaciones en catálisis asimétrica. En este tipo de procesos se parte de sustratos aquirales, al llevarse a cabo la reacción química se obtienen productos quirales, favoreciendo alguno de los enantiómeros posibles. La capacidad de un sistema catalítico para obtener un producto de manera enantioselectiva se cuantifica mediante el exceso enantiomérico (*ee*).

Aquí es importante definir el término de estereoselectividad. Se dice que una reacción es estereoselectiva cuando uno de los estereoisómeros es formado en exceso con respecto a los otros. Cuando se habla de enantiómeros se utiliza el término enantioselectividad. De la misma manera, es posible tener reacciones diastereoselectivas cuando se tienen diastereoisómeros [45].

Cuando se tiene una mezcla de enantiómeros es posible clasificarlos como enantioenriquecidos o enantiopuros. El término enantiopuro es utilizado cuando se tienen excesos enantioméricos (*ee*) mayores al 98%. La definición de exceso enantiomérico de una mezcla (+)a y (-)a está dado por la siguiente ecuación [45]:

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

Ecuación 1. Determinación de exceso enantiomérico. Donde $[(+)a] > [(-)a]$, además $[(+)a]$ y $[(-)a]$ representan las concentraciones de los dos enantiómeros.

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, o bien, la resolución de los ligantes resulta ser complicada.

Un 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% [49].

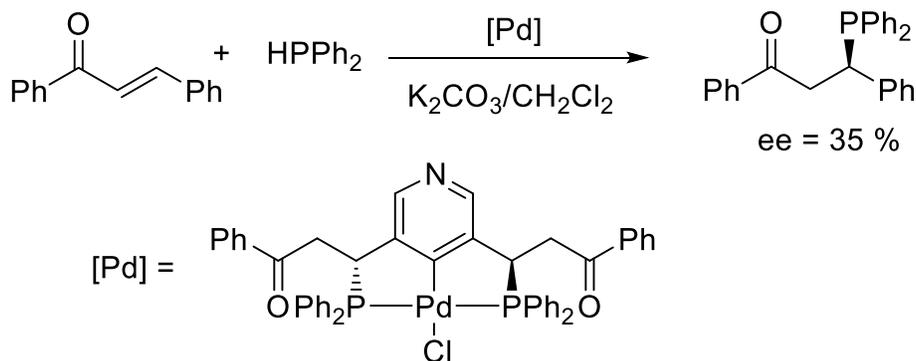


Figura 39. Hidrofosfinación asimétrica de la *trans* chalcona con un compuesto tipo pinza de paladio quiral [49].

Como otro ejemplo, 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% (**Figura 40**) [50].

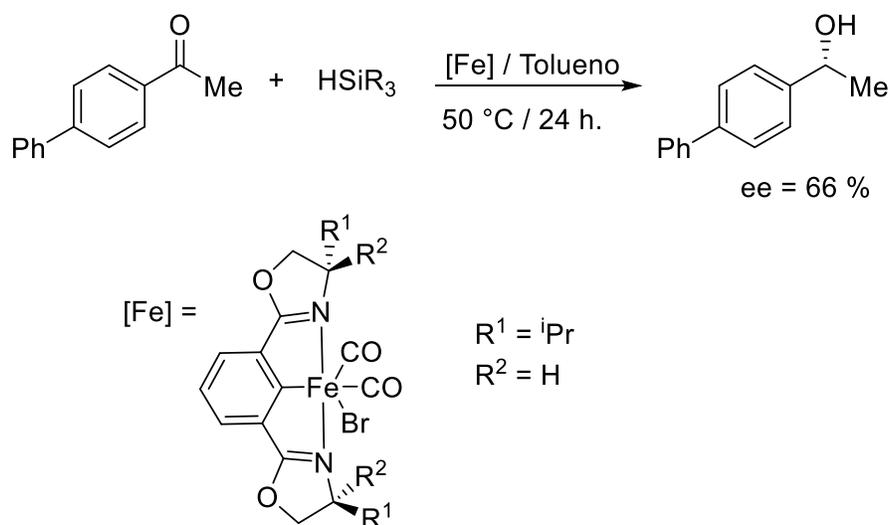


Figura 40. Reducción asimétrica de cetonas con un compuesto tipo pinza de hierro quiral [50].

Por otra parte, Glueck *et. al.* reportan un compuesto tipo PCP de níquel(II) con una actividad catalítica moderada en la alquilación asimétrica de fosfinas, obteniendo un producto enantioenriquecido (**Figura 41**) [51].

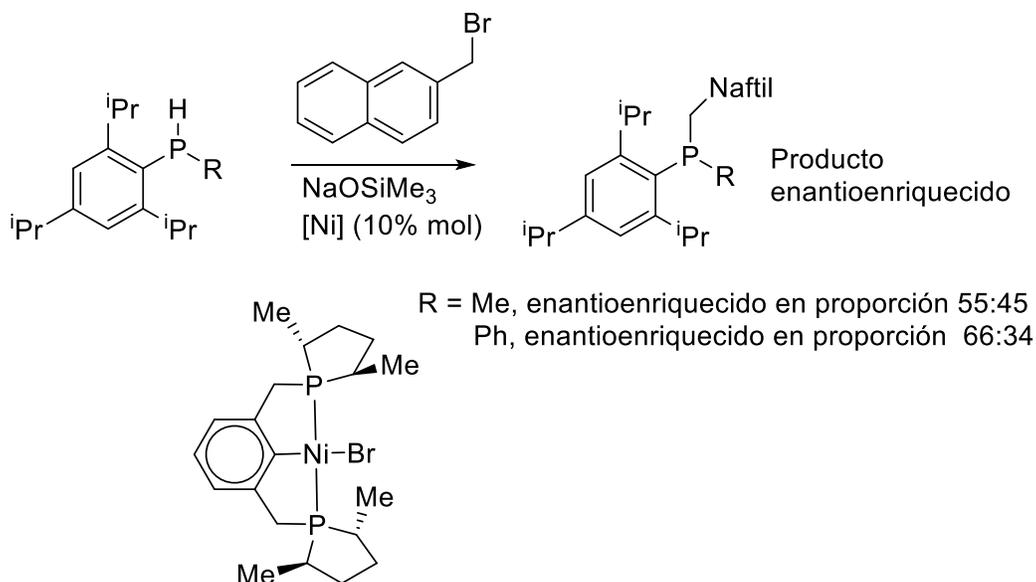


Figura 41. Alquilación asimétrica de fosfinas catalizada por un compuesto PCP de Ni(II) [51].

Como otro ejemplo, encontramos el trabajo llevado a cabo por Sadler *et. al.*, quienes llevan a cabo el estudio de la transferencia de hidrógeno, pero aplicado como una posible terapia anticancerosa alternativa. En este estudio se reporta una serie de complejos quirales de osmio que pueden llevar a cabo de forma muy eficiente la reducción enantioselectiva de piruvato a lactato, utilizando al formiato como fuente de hidrógeno, dentro de células cancerosas. Estos complejos utilizan una ligante con dos carbonos quirales, y se obtiene uno de los enantiómeros del lactato. Las conversiones obtenidas son cercanas al 100%. La actividad anticancerosa fue probada en células de cáncer de ovario, obteniendo valores de IC₅₀ de entre 4.5 y 29.8 μ M, sin observarse una diferencia significativa entre los dos enantiómeros utilizados [52].

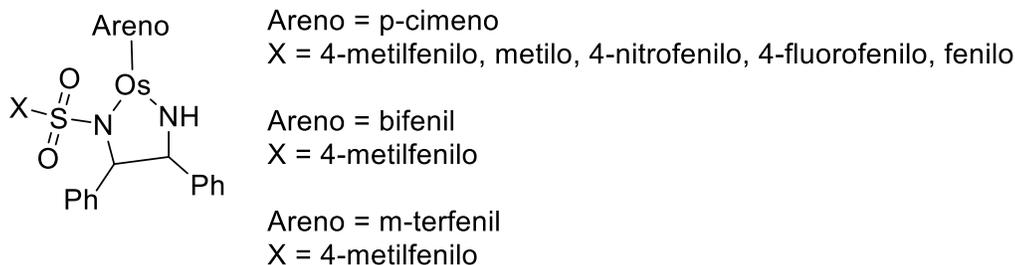
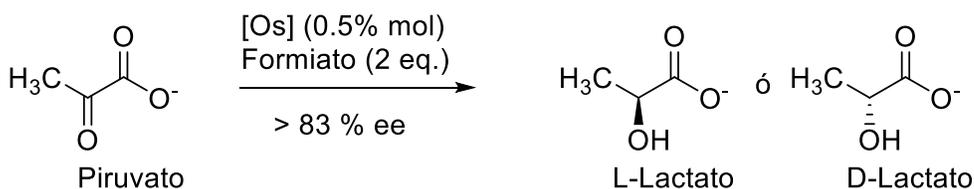


Figura 42. Reducción enantioselectiva de piruvato a lactato utilizando complejos quirales de osmio(II) [52].

2.6.1. CATALIZADORES CON QUIRALIDAD CENTRADA EN EL METAL EN PROCESOS ASIMÉTRICOS

Como fue posible observar en los ejemplos de la sección anterior, la mayoría de los complejos quirales utilizados para llevar a cabo procesos asimétricos requiere del uso de ligantes quirales. Estos ligantes muchas veces presentan rutas sintéticas complicadas, o bien no son accesibles. Es por lo que dentro de la catálisis asimétrica

se busca tener complejos con la quiralidad sobre el metal, sin el uso de ligantes quirales, es decir a través del uso de compuestos que presentan otro tipo de quiralidad, como lo serían la quiralidad helicoidal o planar.

Uno de los primeros ejemplos de un catalizador quiral sin el uso de ligantes quirales, es una familia de complejos de rutenio(II) que poseen quiralidad planar reportador por Takahasi *et. al.* Dichos compuestos fueron usados en los procesos asimétricos de aminación alílica y alquilación alílica, obteniendo conversiones entre 88% y 100%, con rendimientos que oscilan entre 75% y 90% para el producto aislado. Además se observaron valores de *ee* superiores al 20%, y en algunos casos arriba del 90% (**Figura 43**) [53].

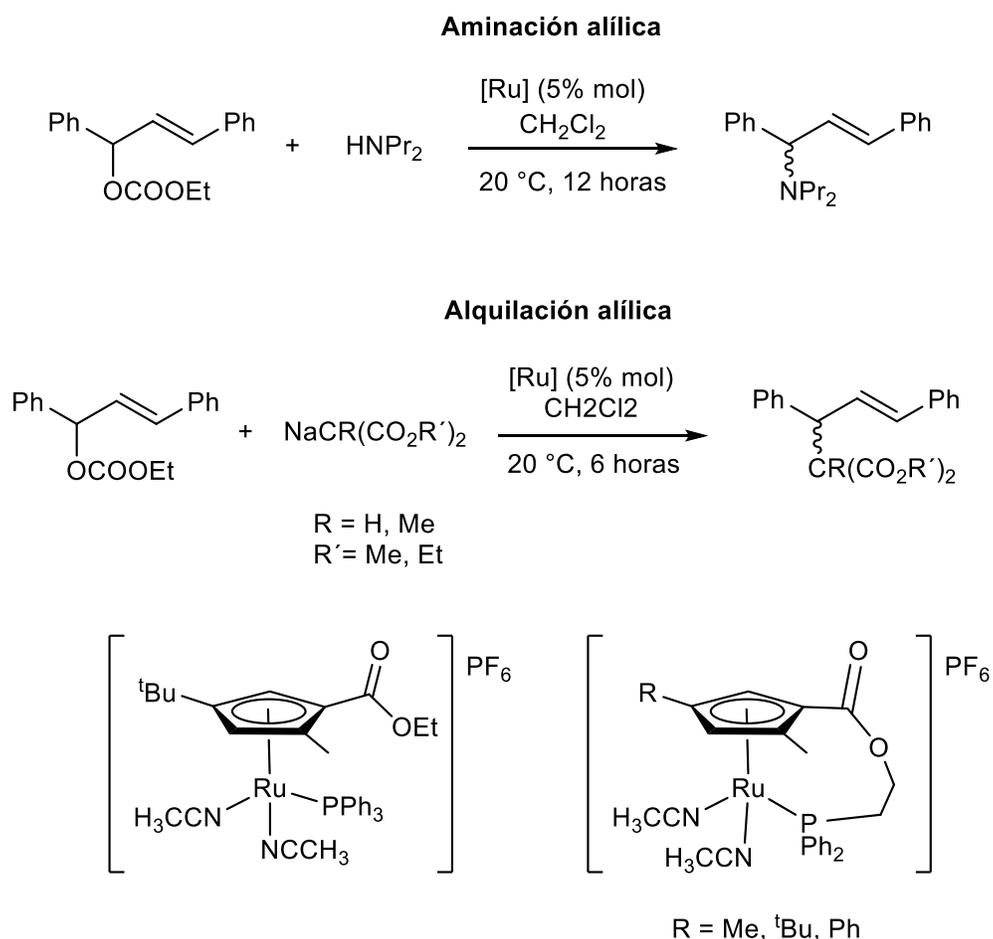


Figura 43. Aminación y alquilación alílica catalizada por complejos de rutenio(II) con quiralidad planar [53].

En años más recientes otros complejos con quiralidad centrada en el metal han presentado buena actividad en procesos asimétricos. Sin embargo, la clase de complejos más estudiada son aquellos que poseen quiralidad helicoidal. Existen muchos reportes de complejos de titanio, cobre, níquel, cobalto, rutenio, hierro, iridio o rodio, que presentan quiralidad helicoidal, aplicándose en distintos procesos catalíticos [54].

Uno de los grupos de investigación con más experiencia en este tipo de estructura con quiralidad helicoidal y su uso como catalizadores en procesos asimétricos es el de Meggers. Su grupo tiene varios reportes en esta área, en una diversidad importante de reacciones. Por ejemplo, complejos quirales de iridio libres o soportados en un polímero resultan eficientes como catalizadores en la reacción de adición tipo Friedel-Crafts del indol al 2-acilimidazol α,β -insaturado obteniendo conversiones entre 75% y 90%, con excelente excesos enantioméricos, superiores al 93% [55a]. También, ha reportado enantiómeros de un complejo quiral helicoidal de hierro(II) usado como catalizador en la reacción intramolecular de Cannizzaro y ciclación de Nazarov, ambos procesos enantioselectivos con valores de exceso enantiomérico que van desde el 10% hasta el 87% [55b]. Por otra parte, ha reportado el uso de complejos con quiralidad helicoidal de rutenio(II) como catalizadores en el proceso de amidación intramolecular de enlace C – H, con conversiones que van desde el 40% al 99%, con buenos rendimientos de producto aislado y valores de relación enantiomérica de hasta 96:4 (**Figura 44**) [55c].

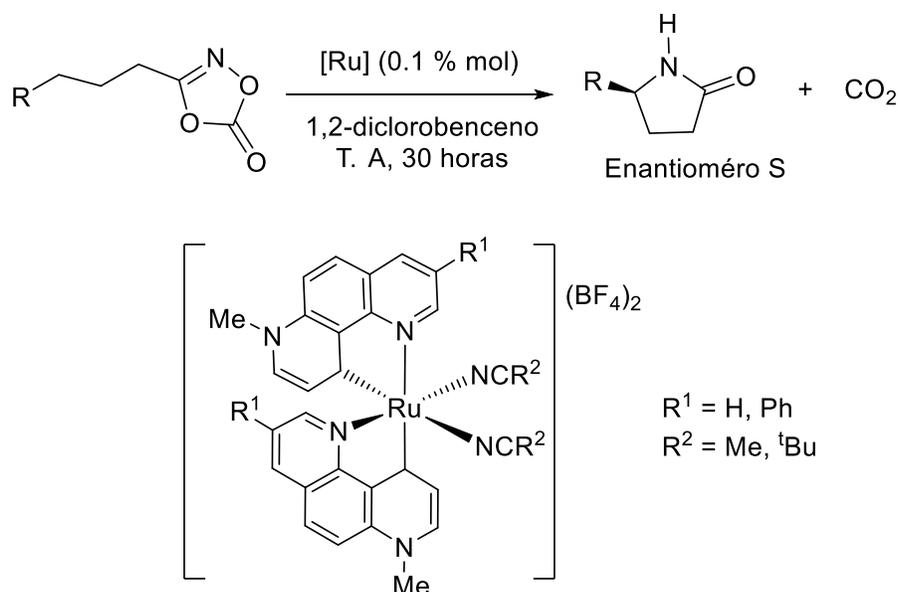


Figura 44. Amidación intramolecular del enlace C-H catalizada por complejos quirales de rutenio. Enantiómero Λ utilizado [55c].

Por otra parte, un ejemplo muy reciente es el estudio por parte de Gladysz *et. al.* de un complejo pseudo octaédrico de rutenio con quiralidad análoga al carbono asimétrico (considerar 4 ligandos distintos) usado como catalizador en distintas reacciones de adición nucleofílica, obteniendo buenas conversiones, pero con pobres valores de exceso enantiomérico de entre 1% y 12% (**Figura 45**) [56].

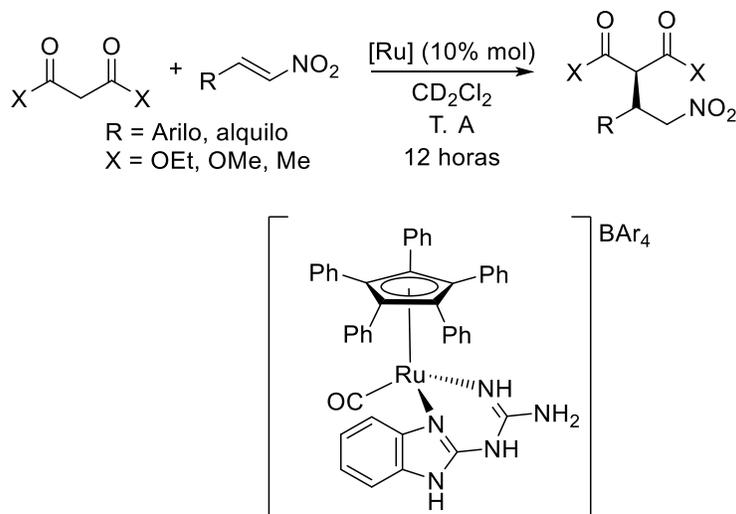


Figura 45. Reacción de adición nucleofílica catalizada por un complejos pseudo octaédrico quiral de rutenio(II) [56].

2.7. COORDINACIÓN DE FRAGMENTOS DE 12 ELECTRONES A COMPUESTOS TIPO PINZA Y USO DEL ANIÓN QUIRAL TRISPHAT

Una de las posibles modificaciones estructurales que se puede llevar a cabo sobre los compuestos tipo pinza es la coordinación η^6 de fragmentos a 12 electrones, siendo el $[\text{RuCp}]^+$ y $[\text{RuCp}^*]^+$ ejemplos comunes. Se conoce a esta clase de fragmentos como arenófilos puesto que se coordinan de una forma relativamente sencilla a anillos aromáticos, los cuales comúnmente están presentes en el esqueleto de compuestos tipo pinza. Esta coordinación tiene como objetivo estudiar el efecto electrónico que tendrá a cabo la coordinación del segundo fragmento, y en muchos casos esto también permite obtener compuestos con quiralidad planar. Como ejemplos de lo antes mencionado, tenemos dos series de complejos de paladio reportados por Gebbink *et. al.* (**Figura 46**) [57]. En la primera familia de compuestos (**Figura 46**, izquierda) se utiliza un ligante simétrico, ya sea SCS o PCP. Por otra parte, en los compuestos de la segunda familia (**Figura 46**, derecha) se parte de un ligante no simétrico tipo PCS, lo cual permite llevar a cabo la síntesis de compuestos con quiralidad planar al llevar a cabo la coordinación del segundo fragmento organometálico. Es importante resaltar que la síntesis da lugar a la mezcla racémica. Para poder obtener señales distinguibles en RMN- ^1H es necesario llevar a cabo el intercambio del anión PF_6^- por el anión quiral Δ -TRISPHAT. Este proceso da lugar a la mezcla de los diastereoisómeros correspondientes. Los diastereoisómeros al tener propiedades fisicoquímicas diferentes presentan señales distinguibles en los espectros de RMN [57].

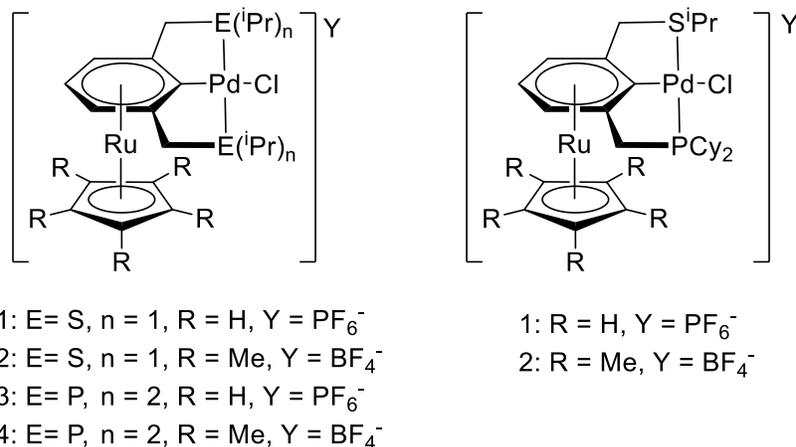


Figura 46. Complejos tipo pinza bimetálicos de Pd/Ru SCS y PCP (izquierda) [57a]. Complejos tipo pinza bimetálicos de Pd/Ru PCS con quiralidad planar (derecha) [57b]

Retomando el ejemplo anterior, es importante mencionar que el uso del anión quiral Δ -TRISPHAT como un reconocedor quiral, cuya función es obtener una mezcla de diastereoisómeros a partir de una mezcla racémica y generar señales diferenciables en los espectros de RMN, ha sido reportado por distintos grupos de investigación para complejos de Mn, Ru, Rh e Ir [57b, 58].

Nuestro grupo de investigación también ha explorado la modificación de la estructura de complejos tipo pinza a través de la coordinación η^6 de fragmentos de 12 electrones. En primera instancia se reportó una serie de complejos heterobimetálicos obtenidos a partir de la coordinación del fragmento [RuCp]⁺ a compuestos tipo pinza POCOP de níquel, paladio y platino (**Figura 47**) [59].

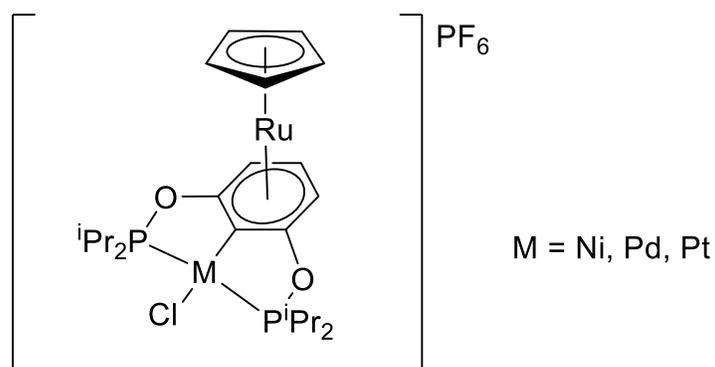


Figura 47. Complejos bimetálicos tipo pinza POCOP de (Ni, Pd, Pt) / Ru [59].

También nuestro grupo de investigación exploró la coordinación de un fragmento organometálico al esqueleto aromático de un ligante tipo pinza no simétrico con la finalidad de obtener complejos con quiralidad planar. Se reportó la síntesis de una serie de compuestos bimetálicos tipo pinza POCOP de Ni, Pd y Pt, basados en el esqueleto del naftoresorcinol, los cuales presentan quiralidad planar al llevar cabo la coordinación de un segundo fragmento organometálico (**Figura 48**) [60].

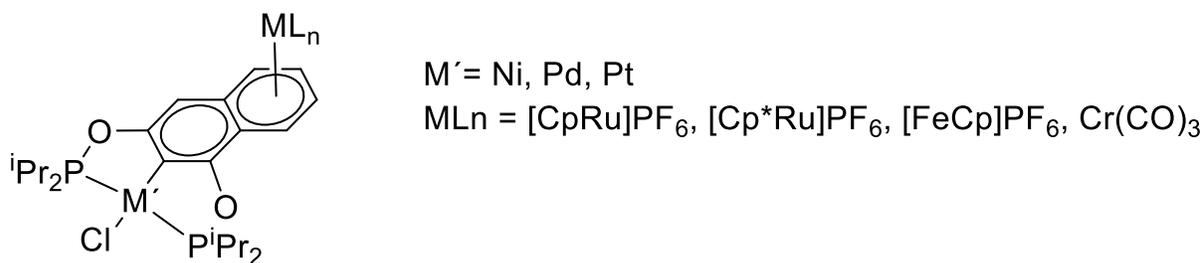


Figura 48. Compuestos bimetálicos de Ni, Pd, Pt obtenidos por coordinación π sobre un ligante no simétrico [60].

En un estudio posterior se llevó a cabo la resolución de la mezcla racémica de los compuestos a través de una metodología que consiste en el intercambio del contraión PF_6^- por el anión quiral Δ -TRISPHAT, para formar los diastereoisómeros correspondientes, los cuales son separados por cristalización fraccionada, y una reacción final con NH_4PF_6 regenera los enantiómeros de forma pura (**Figura 49** y **Figura 50**) [61]. Es importante resaltar que el estudio mencionado es el primer reporte de una resolución de manera preparativa de los enantiómeros de complejos con quiralidad planar de paladio(II) y platino(II) a través del uso del anión Δ -TRISPHAT.

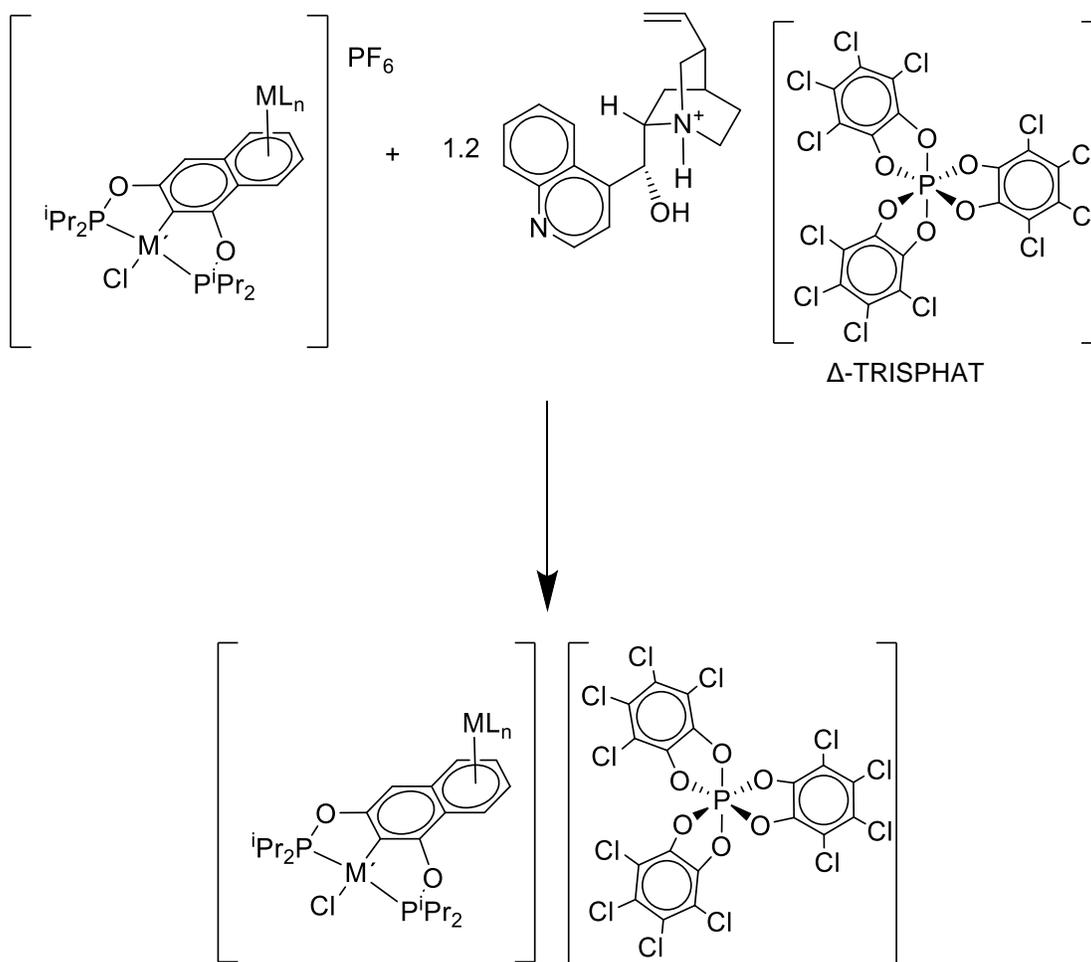


Figura 49. Formación de diastereoisómeros [61].

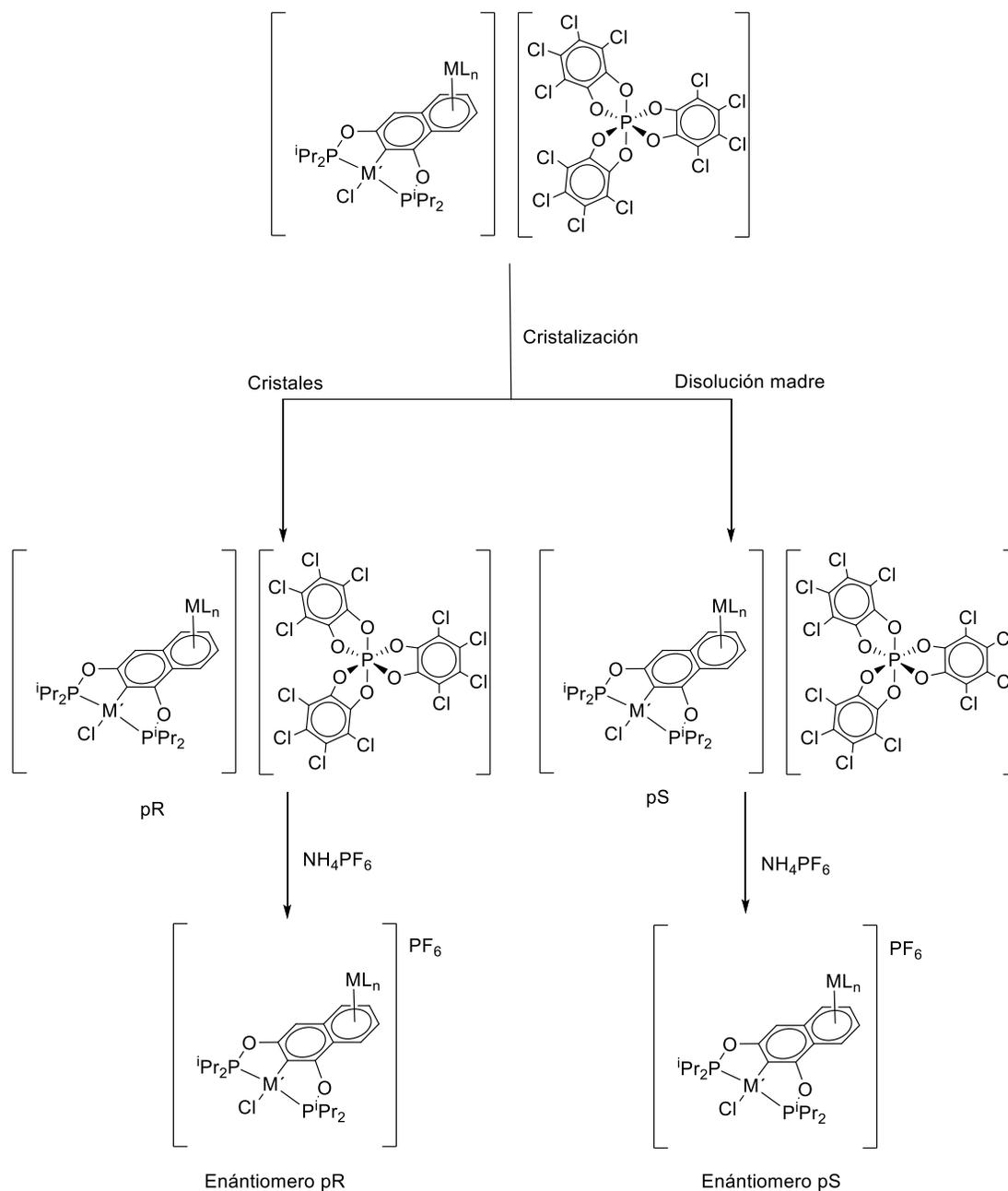
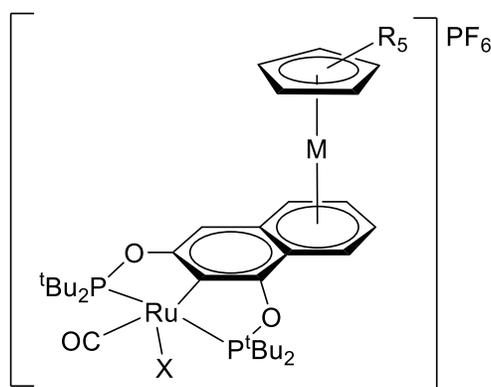


Figura 50. Resolución de la mezcla de enantiómeros por cristalización [61].

Finalmente, durante mi trabajo de maestría se comenzó a estudiar la síntesis de complejos tipo pinza POCOP no simétricos de rutenio, donde también se obtuvieron algunos derivados bimetálicos a través de la coordinación de fragmentos de 12 electrones. [43].



- 1: M = Ru, R = H, X = Cl
- 2: M = Ru, R = Me, X = Cl
- 3: M = Ru, R = H, X = H

Figura 51. Complejos bimetálicos tipo pinza POCOP no simétricos de rutenio(II) con quiralidad planar [43].

2.8. QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS METAL-HIDRURO

La síntesis de complejos metálicos con ligantes tipo hidruro es un área de interés. Muchos compuestos de este tipo han sido reportados en procesos catalíticos, ya sea como el propio catalizador o bien como especies clave en los mecanismos de reacción. Desde hace tiempo se conoce que diferentes hidruros metálicos son los intermediarios clave en los procesos de transferencia de hidrógeno [62]. También, se han reportado diversos ejemplos de hidruros metálicos que presentan reactividad fotoquímica asociada al enlace M – H, permitiendo llevar a cabo diferentes procesos fotoquímicos, y llegar a ser utilizados como fotocatalizadores [63]. Por otra parte, complejos hidruro de iridio, rodio, cobalto, níquel, paladio y rutenio han sido utilizados en un proceso catalítico de particular interés, el cual es la reducción de CO₂ a diferentes productos hidrogenados, donde se ha demostrado que la presencia del ligante hidruro es fundamental para lograr procesos catalíticos eficientes [64].

2.8.1. APLICACIONES DE COMPUESTOS RUTENIO-HIDRURO

Particularmente en el caso de rutenio, se ha estudiado su actividad catalítica en distintos procesos desde hace algunos años. Un ejemplo de lo anterior es el uso de complejos hidruro de rutenio en reacciones de isomerización mostrando buenos porcentajes de conversión [65].

Otro reporte de interés es de Milstein *et. al.* y consta de una serie de complejos tipo pinza de rutenio(II) tipo PNP y NNP, con hidruros, que se utilizan para la síntesis de péptidos y la síntesis de pirazinas a partir de β -aminoalcoholes, procesos en los cuales se obtienen rendimientos de producto aislado de entre 64% y 99% para péptidos y entre 38% y 53% para pirazinas (**Figura 52**) [66].

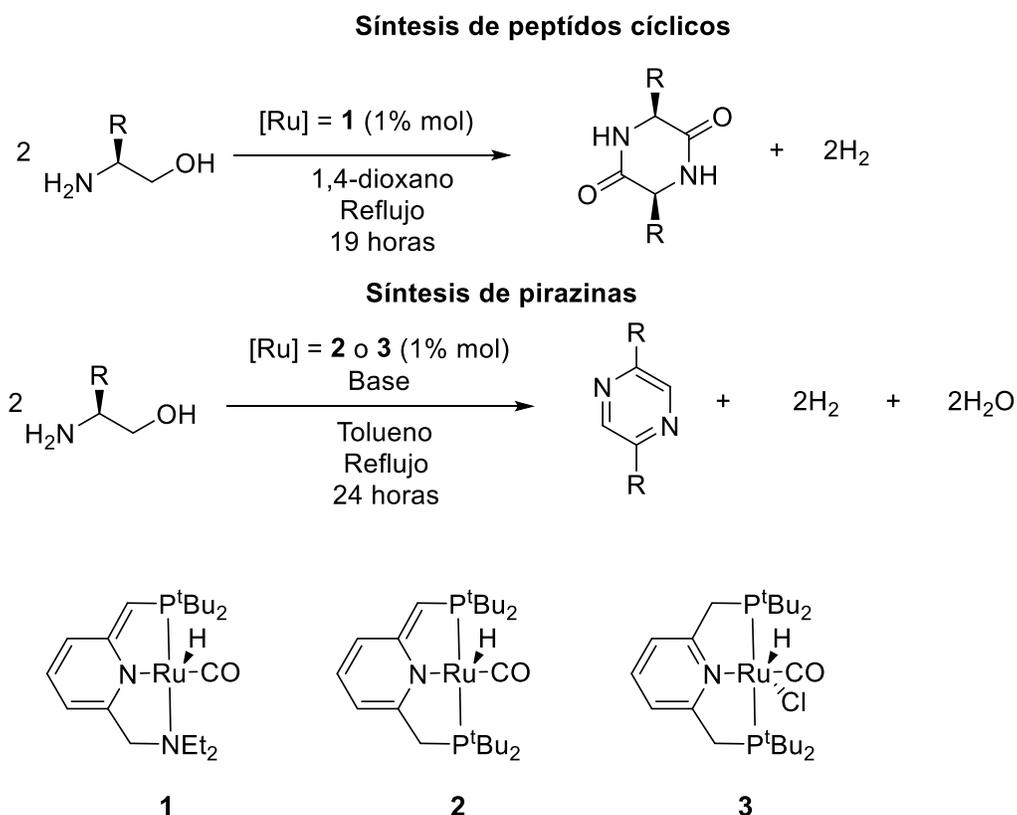
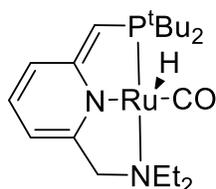
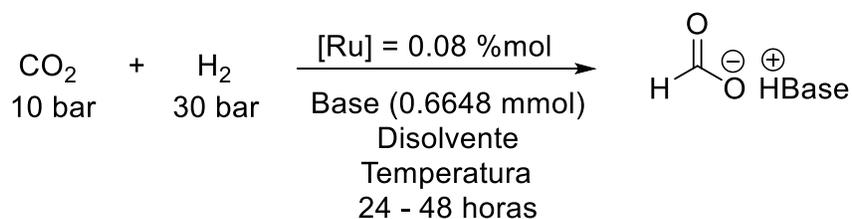


Figura 52. Síntesis de péptidos y pirazinas catalizadas por complejos pinza hidruro de rutenio(II) [66].

Como se mencionó anteriormente, uno de los procesos de mayor aplicación para los compuestos metal-hidruro es la reducción de CO_2 a productos hidrogenados. Por ejemplo, Sanford *et. al.* reporta la hidrogenación de CO_2 a formiato con un complejo tipo pinza NNP de rutenio(II) obteniendo una actividad catalítica muy alta, con valores de TON de hasta 23000 (**Figura 53**) [67].



Base = KO^tBu , K_2CO_3 , NEt_3 , KOH , K_3PO_4
 Disolvente = Anisol o Diglima
 Temperatura = 120°C ó 200°C

Figura 53. Hidrogenación de dióxido de carbono por un complejo hidruro de rutenio(II) [67].

2.10. PROCESOS CATALÍTICOS

2.10.1. ALQUILACIÓN DE METIL CETONAS

Como se ejemplificó anteriormente, distintos compuestos pinza con ligantes tipo PCP han mostrado alta actividad en procesos de transferencia de hidrógeno (**Figura 54**). En este proceso, el mecanismo de reacción involucra una adición oxidante del enlace O-H del alcohol usado como donador de hidrógeno y una posterior eliminación β para generar el aldehído correspondiente, finalmente se lleva a cabo la transferencia del hidrógeno para reducir la cetona [68].

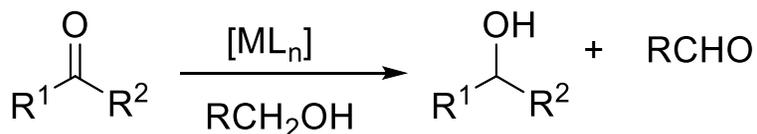


Figura 54. Reacción de transferencia de hidrógeno.

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 55**) [69]. 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 α,β -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 con la reducción del grupo carbonilo (**Figura 56**) [70].

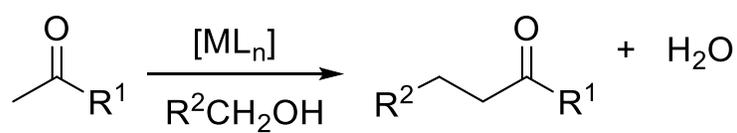


Figura 55. Reacción de alquilación de metil-cetonas con alcoholes primarios.

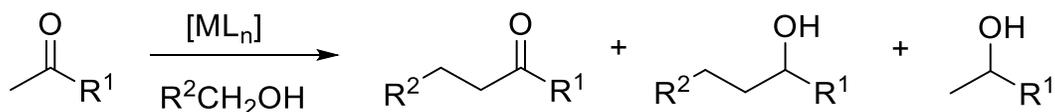


Figura 56. Productos posibles en las condiciones de reacción para alquilación de metil cetonas.

A continuación, se muestra el mecanismo propuesto para este tipo de reacciones [69, 70].

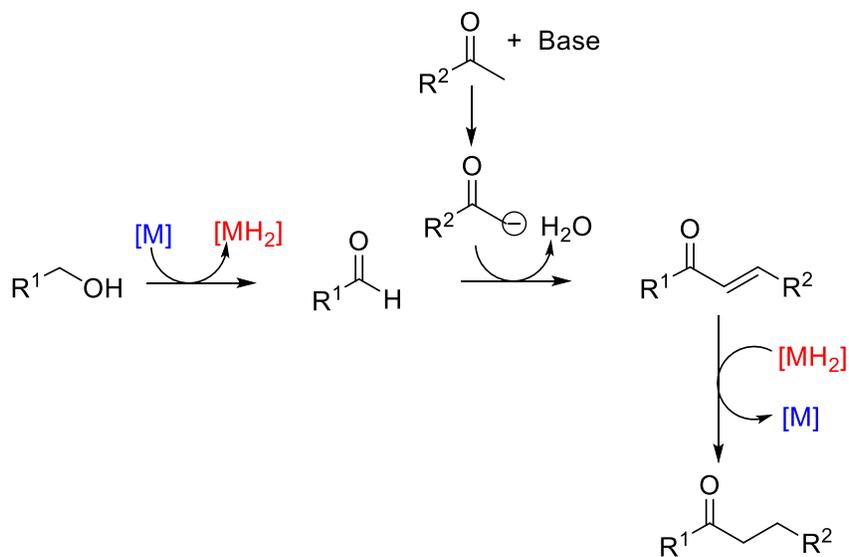


Figura 57. Mecanismo propuesto para la alquilación catalítica de metil cetonas [69, 70].

2.10.2 ACOPLAMIENTO DE AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS 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 [71].

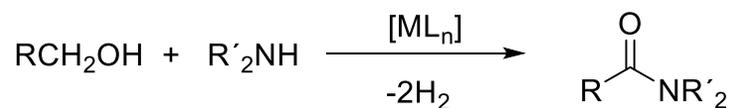


Figura 58. Reacción para la síntesis de amidas a través del acoplamiento oxidativo de alcoholes primarios con aminas [71].

Catalizadores de manganeso, rodio, hierro y rutenio, 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 [72].

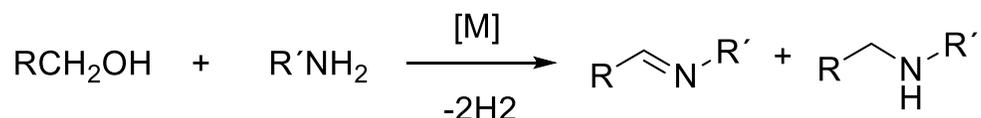


Figura 59. Reacción de acoplamiento de aminas con alcoholes primarios para la formación de iminas y aminas [72].

A continuación, se muestran los mecanismos generales, tanto para la formación de amidas por el acoplamiento oxidativo de alcoholes con aminas (**Figura 60**), así como la formación de las iminas y aminas (**Figura 61**) [71, 72].

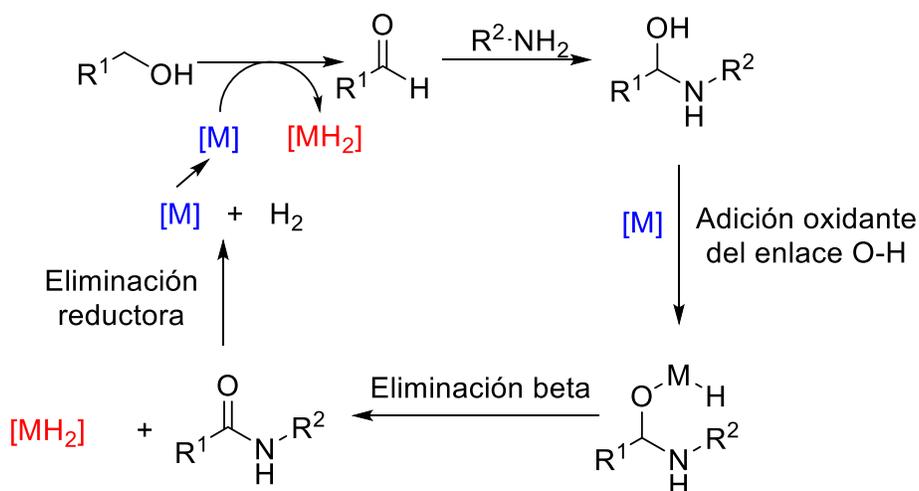


Figura 60. Mecanismo general para la formación catalíticas de amidas [72]

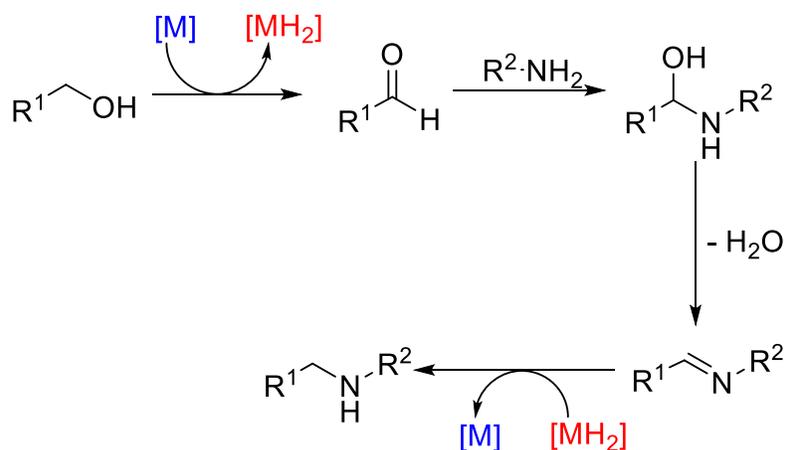


Figura 61. Mecanismo general para la formación de iminas y aminas [72]

2.10.3. PROCESOS DE HIDROSILILACIÓN Y SILILACIÓN.

El silicio puede formar enlaces con otros elementos del bloque p y sus derivados han recibido mucha atención por años debido a sus aplicaciones en la industria y la química sintética [73]. Por otra parte, los complejos de metales de transición han sido usados como catalizadores en procesos de formación de enlaces Si – E (E = C, O, N, P) a través de diferentes procesos. La reacción más común es la hidrosililación, proceso donde se forman enlaces entre el silicio y el carbono [74]. Complejos de rutenio han mostrado una alta actividad catalítica en la hidrosililación de alcoholes [75], compuestos con el grupo carbonilo [76], óxido nitroso [77] y alquinos terminales [78].

Particularmente, la hidrosililación de alquinos ha sido ampliamente estudiada. Por ejemplo, Leitner *et. al.* reportan el uso de un compuesto tipo hidruro con un ligante tipo pinza PNP para la hidrosililación de alquinos terminales obteniendo conversiones hasta del 97%, con una alta selectividad de hasta el 95% hacia el isómero Z [78].

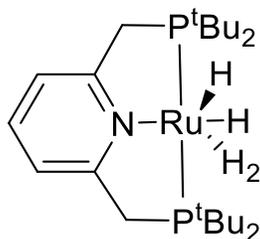


Figura 62. Compuesto tipo pinza PNP usado en la hidrosililación de alquinos [78].

Por otra parte, Michón, *et. al.* reportan el uso de compuestos ciclometalados de iridio para la hidrosililación regioselectiva de alquinos terminales. En su estudio, obtienen conversiones de hasta 95%, además de procesos altamente selectivos a la obtención del isómero Z [79].

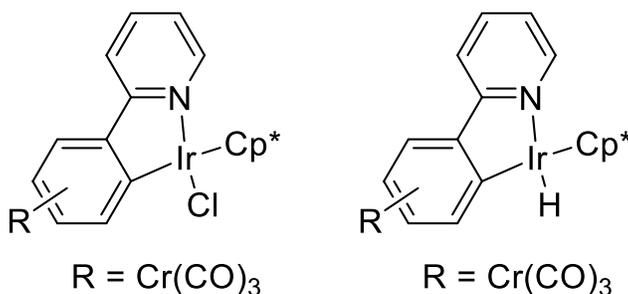


Figura 63. Catalizadores ciclometalados regioselectivos de iridio para la hidrosililación de alquinos [79].

Otros procesos de hidrosililación de interés son la hidrosililación de amidas [80], de iminas [81], y de nitrilos [82]. En este último proceso, siendo de mucho interés, encontramos el ejemplo reportado por Djukic *et. al.* utilizando complejos catiónicos ciclometalados de iridio para la doble hidrosililación de nitrilos [82].

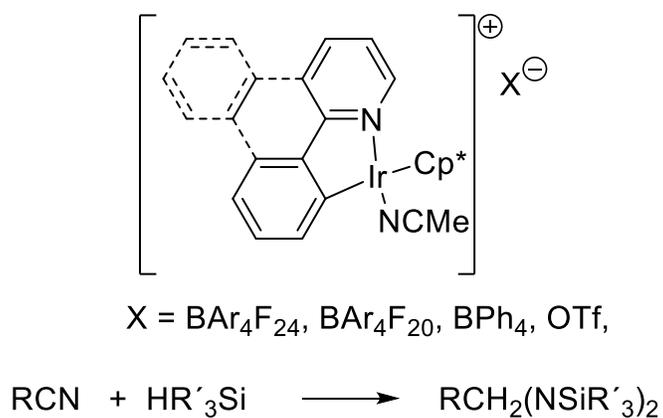


Figura 64. Catalizador de iridio utilizado para la doble hidrosililación de nitrilos [82].

Por otra parte, la formación de enlaces Si-C a través de siliaciones ha sido ampliamente estudiada con catalizadores de metales de transición [83], así como la siliación catalítica de alcoholes primarios para la formación de enlaces Si-O [84].

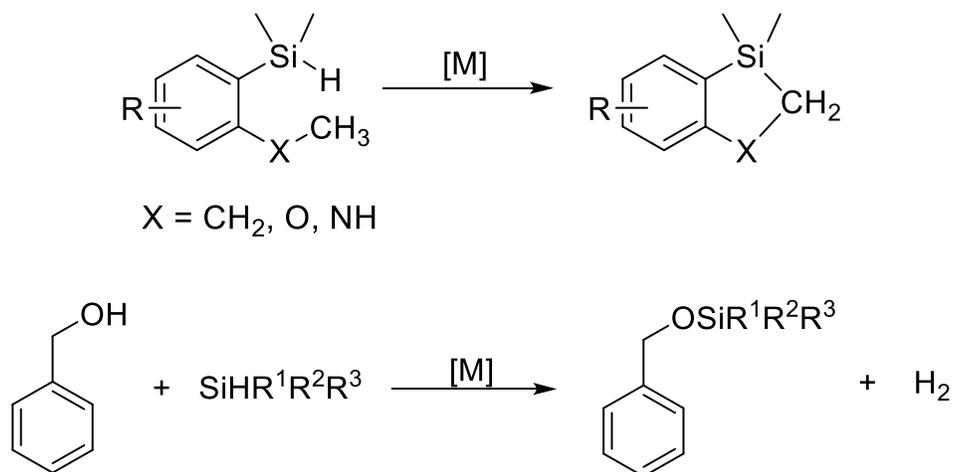


Figura 65. Reacciones de formación de enlaces Si-C y Si-O [82].

3. HIPÓTESIS

Las reacciones entre precursores de rutenio(II) y ligantes tipo pinza POCOP no simétricos darán lugar a la formación de nuevos complejos, los cuales a través de la coordinación π de un segundo fragmento organometálico formarán derivados bimetálicos con quiralidad planar. Los complejos presentarán actividad catalítica en los procesos de alquilación de metilcetonas, acoplamiento de alcoholes con aminas, hidrosililación de alquinos y otros procesos involucrando la activación de silanos.

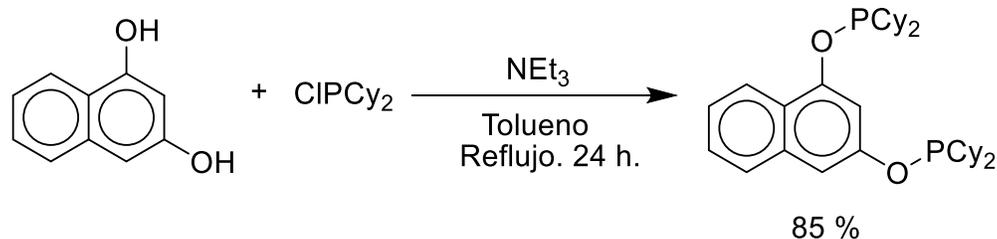
4. OBJETIVOS

General

Preparar nuevos complejos mono- y bimetálicos tipo pinza POCOP de rutenio(II) y evaluar su actividad catalítica.

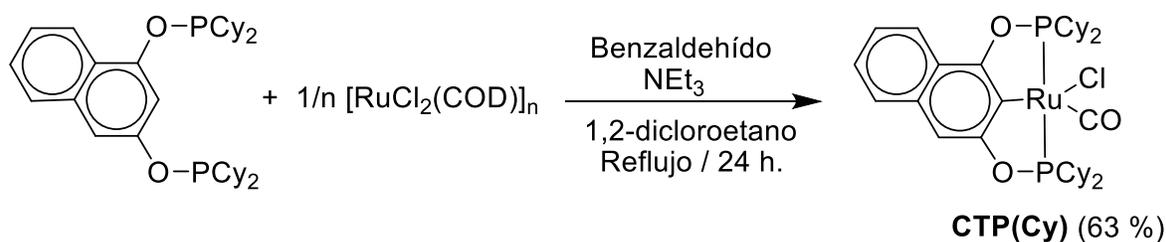
Específicos

- Desarrollar rutas sintéticas para la obtención de nuevos complejos tipo pinza POCOP.
- Llevar a cabo la coordinación de un segundo fragmento organometálico para obtener los derivados bimetálicos.
- Estudiar la posible resolución de la mezcla racémica de los compuestos bimetálicos con quiralidad planar.
- Estudiar la reactividad de los complejos monometálicos obtenidos frente a la sustitución de los ligantes carbonilo o cloruro.
- Evaluar la actividad catalítica de los complejos en distintos procesos catalíticos: alquilación de cetonas, acoplamiento de alcoholes con aminas y reacciones que involucran la activación de silanos



Ecuación 2. Síntesis del nuevo ligante POCOP.

El nuevo ligante se utilizó para obtener el complejo tipo pinza. El ligante se colocó en presencia de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, con 5 equivalentes de benzaldehído como fuente de carbonilo, 1 equivalente de trietilamina, utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente. Esta mezcla de reacción se colocó a refluxo durante una noche. Tras pasar el tiempo de reacción, la mezcla se evaporó a sequedad y se realizó una columna en sílica para obtener un sólido de color morado en 63% de rendimiento.



Ecuación 3. Síntesis del complejo **CTP(Cy)**.

A continuación, se muestran los espectros de RMN- ^{31}P obtenidos para el ligante y el complejo. En esta comparativa podemos ver un desplazamiento a campo bajo de poco más de 50 ppm cuando se lleva a cabo la coordinación al rutenio, concordando con lo visto para los compuestos análogos. Por otra parte, la multiplicidad observada para la señal en RMN- ^{31}P , es un aparente triplete en 197.62 ppm. Sin embargo, como en compuestos similares, esta multiplicidad no es la esperada, pues teniendo al ligante no-simétrico se esperarían las señales de un sistema AB, uno por cada átomo de fósforo, donde se vería el acoplamiento entre sí de dichos átomos. Sin embargo, podemos considerar que la disimetría de la molécula no es suficiente para observar esta multiplicidad. Este comportamiento ha sido observado previamente en nuestro grupo de investigación para los derivados de níquel, paladio y platino

[60], así como con los complejos **CTP-Cl** y **CTP-H** [43], donde en ningún caso se observa la multiplicidad teórica.

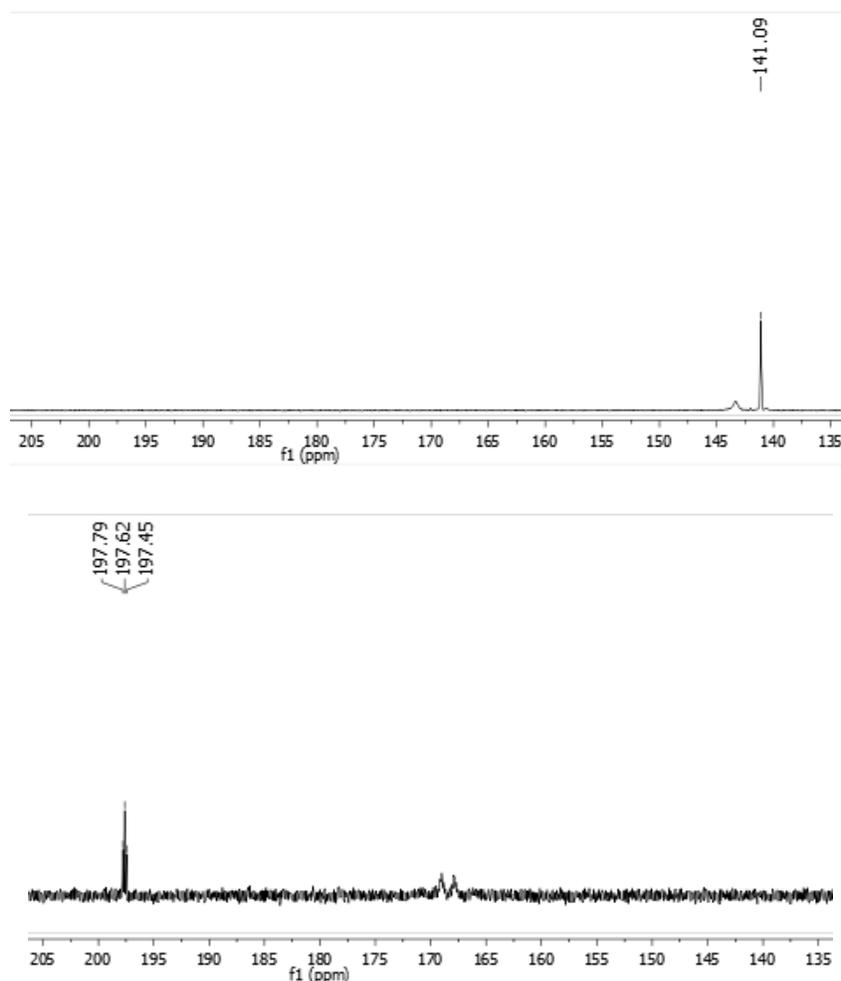


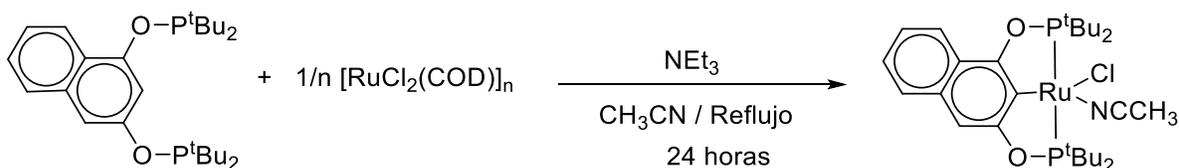
Figura 67. Espectros de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) **CTP(Cy)**. Ligante (superior) y complejo (inferior).

Por otra parte, como un objetivo de este trabajo, se planteó la obtención de complejos con una esfera de coordinación diferente a las presentes en **CTP-Cl** y **CTP-H**, es decir, obtener complejos con ligantes tipo L diferentes a carbonilo, o bien, con diferentes ligantes tipo X, diferente a cloruro o hidruro. Esto con la idea de evaluar el efecto que tienen estos sustituyentes sobre el metal, y si esto conlleva a diferencias en su actividad catalítica.

Tomando como base el ligante con terbutilo como sustituyente sobre el fósforo, pues es el ligante que da lugar a los compuestos más estables de la serie **CTP-CI** y **CTP-H** [43], se llevaron a cabo experimentos cambiando las condiciones de reacción. Como primer punto se eliminó la fuente inicial de carbonilo (alcohol o aldehído) y se agregó a la mezcla de reacción algún otro ligante de tipo L para buscar la síntesis de los nuevos complejos.

De esta manera, se plantearon las siguientes reacciones, utilizando distintos ligantes tipo L, con diferentes características tanto estéricas como electrónicas.

Primero, se llevó a cabo la reacción con el uso de un ligante del tipo donador sigma utilizando el acetonitrilo como disolvente, esperando obtener la coordinación del acetonitrilo como ligante. Pasado el tiempo de reacción se obtuvo una disolución de color amarillo, y al evaporar el disolvente se tiene un sólido amarillo muy sensible al aire. En IR se observa una señal alrededor de 2200 cm^{-1} , indicativo de la presencia del triple enlace N – C del acetonitrilo. Sin embargo, el compuesto obtenido resultó ser muy sensible tanto en disolución como en estado sólido, por lo cual no fue posible llevar a cabo su caracterización completa.



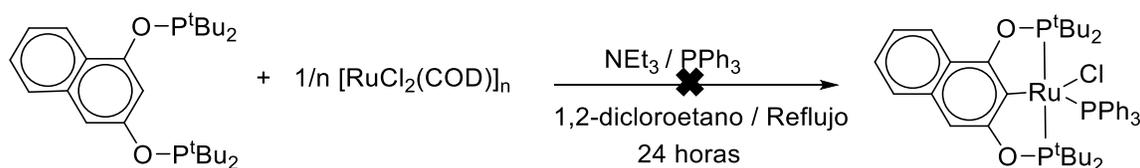
Ecuación 4. Reacción de coordinación del ligante acetonitrilo.

Posteriormente, se optó por cambiar el acetonitrilo por un ligante con mayor carácter donador, como lo es el trimetilacetoniitrilo. Se llevaron a cabo experimentos probando diferentes tiempos de reacción (24 y 48 horas). Pasado el tiempo de reacción y al evaporar el disolvente, se obtuvo un sólido de color café, que es la materia prima de rutenio sin reaccionar, la cual se recupera cuantitativamente.



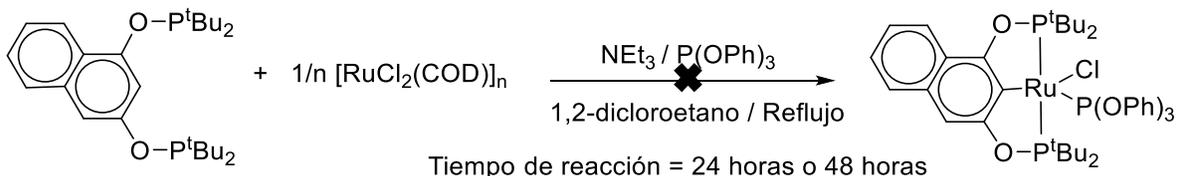
Ecuación 5. Reacción de coordinación del ligante trimetilacetnitrilo.

Por otra parte, se intentó utilizar un ligante sigma donador, que tiene cierto carácter π aceptor, como lo es la trifenilfosfina. Pasado el tiempo de reacción y llevar a cabo una columna en silica, se recupera cuantitativamente la materia prima de rutenio.



Ecuación 6. Reacción de coordinación del ligante trifenilfosfina.

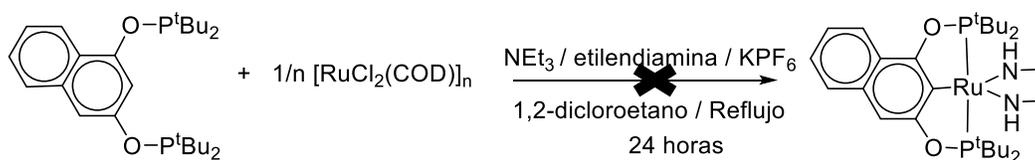
Posteriormente, se intentó utilizar un ligante con mayor carácter π aceptor, el trifenilfosfito, en dos distintos tiempos de reacción. Pasado el tiempo de reacción y evaporar el disolvente, se llevó a cabo una purificación por columna, recuperando materia prima de rutenio, y observándose una muy pequeña fracción de color amarillo que se retiene en la columna. Se probaron diferentes eluyentes y técnicas de purificación para recuperar esta fracción, sin embargo, no fue posible caracterizarla.



Ecuación 7. Reacción de coordinación del ligante trifenilfosfito.

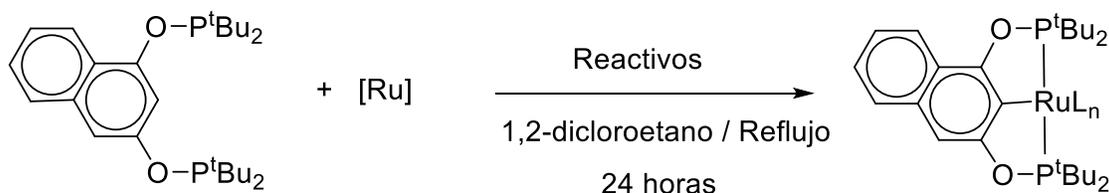
Tras no obtener un resultado positivo utilizando ligantes monodentados, se cambiaron las condiciones de reacción a un ligante bidentado (etilendiamina), en presencia de KPF_6 para favorecer la eliminación del ligante cloruro. Esperando que la formación de un anillo quelato favoreciera la estabilidad y formación del producto deseado. Pasado el tiempo de reacción, se llevó a cabo la filtración de la mezcla de

reacción, obteniendo una disolución de color amarillo. Posteriormente se evaporó a sequedad, y al sólido residual se le realizaron lavados con metanol, obteniendo una disolución de color amarillo, tras evaporar a sequedad se realizó el análisis por RMN, donde la RMN-³¹P muestra la señal correspondiente al PF₆⁻ en -144 ppm, y dos señales en 150.76 y 154.45, lo cual representa un desplazamiento de aproximadamente 1 ppm, con respecto al espectro reportado del ligante libre que muestra señales en 149 y 153 ppm, por lo cual se concluye que se recuperó el ligante libre sin reaccionar. Además de que, tras la filtración antes mencionada, también se recupera materia prima de rutenio.



Ecuación 8. Reacción de coordinación del ligante etilendiamina.

Posteriormente, se decidió intentar con diferentes precursores de rutenio, donde ya se tuviera la presencia de diferentes ligantes en su esfera de coordinación. A continuación, se presenta un resumen de dichos experimentos.



Reactivos:

a : [Ru] = [RuCl₂(PPh₃)₃], KOH

b: [Ru] = [Ru(tpy)Cl₃], NEt₃, KPF₆

Ecuación 9. Uso de diferentes materias primas de rutenio.

Al utilizar el precursor de rutenio [RuCl₂(PPh₃)₃] se logró observar la coordinación del ligante POCOP en RMN-³¹P. La señal (dd) en 178.7 ppm se atribuye al ligante

coordinado, pues se ubica en un desplazamiento químico típico de la coordinación para esta clase de complejos, además la multiplicidad observada es atribuible al acoplamiento entre sí de los átomos de fósforo del ligante, sumado al acoplamiento al átomo de fósforo de la trifenilfosfina. Por otra parte, la señal (d) en 166.2 ppm se atribuye a la trifenilfosfina coordinada. Sin embargo, al llevar a cabo los intentos de purificación no se obtuvo el complejo completamente puro para su caracterización.

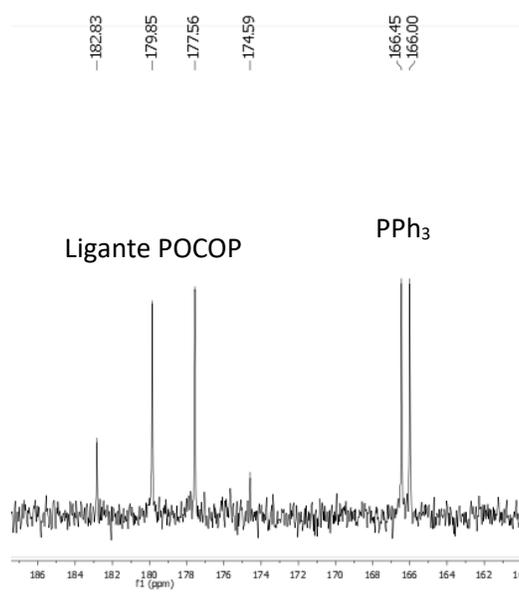


Figura 68. espectro de $\text{RMN}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) obtenido de la reacción que parte del precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Por otra parte, al utilizar el precursor $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ se observó un singulete en 180.5 ppm en RMN^{31}P que indican la coordinación del ligante tipo pinza POCOP, probablemente obteniendo el compuesto bispinza con el ligante POCOP coordinado, así como la terpiridina coordinada, es decir, un complejo catiónico para el cual se observa la señal (h) del anión PF_6^- en -144.45 ppm.

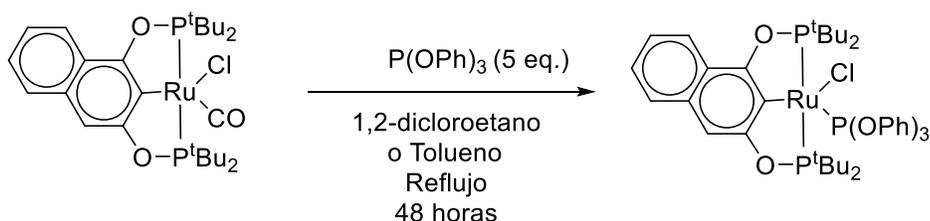
La dificultad por obtener complejos con un ligante diferente al carbonilo, a través de las distintas metodologías, indica que la presencia de un ligante con un carácter π aceptor fuerte es clave para obtener complejos estables. Esto explicaría porque los experimentos planteados con diferentes ligantes tipo L no fueron exitosos, o bien,

que, incluso partiendo de diferentes precursores, los productos obtenidos sean sensibles en estado sólido y disolución, dificultando su purificación. Presumiblemente, el ligante CO, retira densidad electrónica del centro metálico, permitiendo obtener complejos estables al aire. Sin embargo, cuando se tienen otra clase de ligantes, con características más donadoras o que no presentan este carácter aceptor de densidad electrónica, el centro metálico es muy rico en densidad electrónica, haciendo que la oxidación y descomposición se vea favorecida.

5.2. SUSTITUCIÓN DEL LIGANTE CO

Como una alternativa para obtener diferentes ligantes en la esfera de coordinación de los compuestos tipo pinza, además de estudiar la reactividad de los complejos obtenidos previamente, se planteó llevar a cabo una sustitución directa del ligante carbonilo, sobre el complejo **CTP-Cl** como compuesto modelo. Para lo anterior, existen tres alternativas principales: sustitución térmica, sustitución utilizando luz ultravioleta o el uso del óxido de trietilamina. Se probaron los tres métodos utilizando el ligante trifenilfosfito (mayor carácter π aceptor).

Sustitución térmica.



Ecuación 10. Reacción de sustitución térmica del CO.

Se colocó el compuesto **CTP-Cl** en disolución usando 1,2-dicloroetano como disolvente, a reflujo durante 48 horas. Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente, se hizo una columna en alumina y se realizó RMN-³¹P a la fracción de color rojo obtenida. En este espectro se observó mayoritariamente el complejo de partida que muestra una señal singulete en 188 ppm. Sin embargo, se distingue en pequeña proporción una señal que sería un doble de dobles en 204 ppm, atribuible a un nuevo complejo, donde el desdoblamiento observado sería debido al

acoplamiento de los átomos de fósforo del ligante POCOP con el fosfito, además de una señal triplete en 122 ppm, que correspondería al trifenílfosfito coordinado, pues el fosfito libre se observa en 128 ppm.

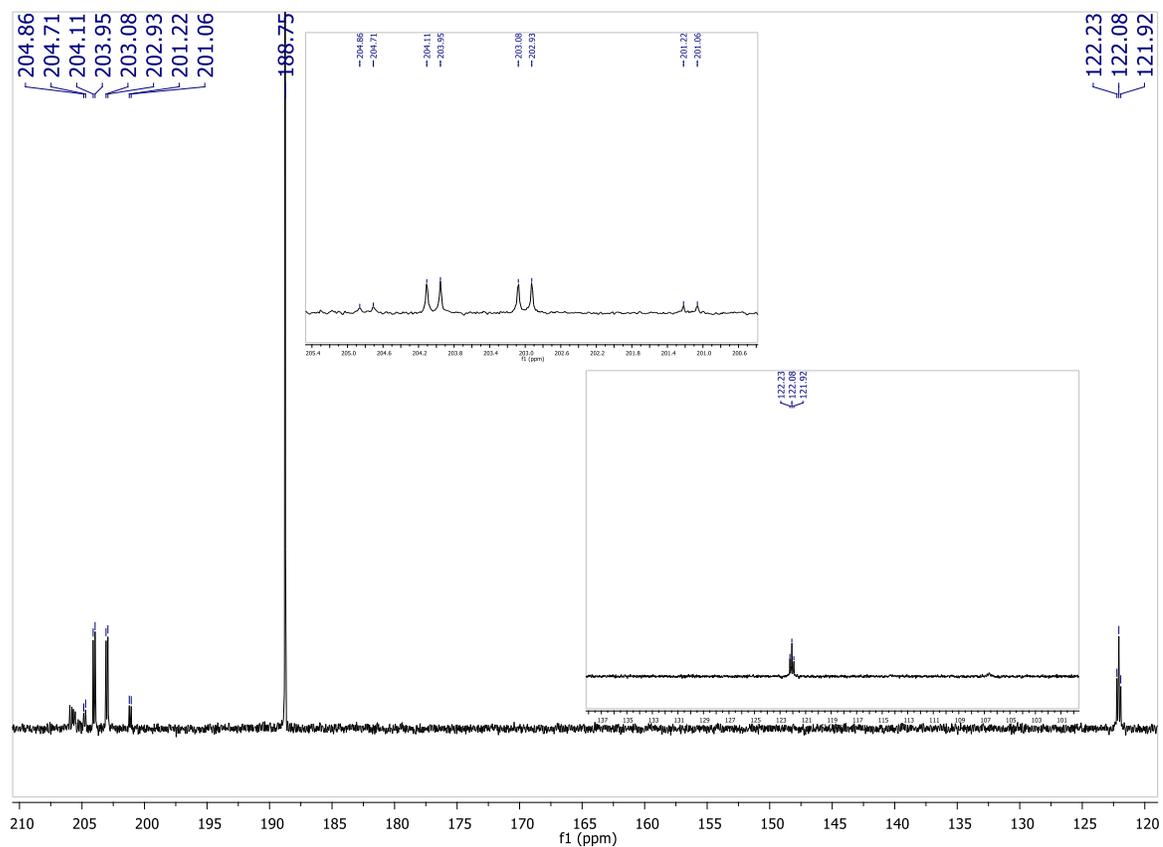


Figura 69. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente a la mezcla de reacción del intento de sustitución térmica de CO y ampliación de la zona donde se observan al ligante y del trifenílfosfito coordinado.

Sustitución utilizando luz ultravioleta.



Ecuación 11. Reacción de sustitución con luz UV del CO.

Se colocó el compuesto **CTP-Cl** en disolución de 1,2-dicloroetano en un reactor de luz ultravioleta, en presencia de un exceso de trifenilfosfito y se irradió durante 4 horas a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción, se procedió a evaporar el disolvente, y se realizó el análisis de la mezcla de reacción por RMN-³¹P. Se observa la señal del trifenilfosfito libre en 128 ppm. También, aparece la señal del complejo original **CTP-Cl** en 188 ppm en baja proporción con respecto a un nuevo compuesto formado, el cual se observa como un triplete en 198 ppm, con la multiplicidad explicada por el acoplamiento al ligante trifenilfosfito por parte de los átomos de fósforo del ligante. Además, está presente una señal triplete, correspondiente al trifenilfosfito coordinado en 117 ppm, acoplado a los átomos de fósforo del ligante POCOP. Este complejo es distinto al obtenido previamente en el intento de sustitución térmica pues las señales tanto para el ligante POCOP, como al trifenilfosfito se encuentran en diferentes desplazamientos. Sin embargo, al intentar purificar este nuevo complejo por columna de alumina o sílica se descompone rápidamente.

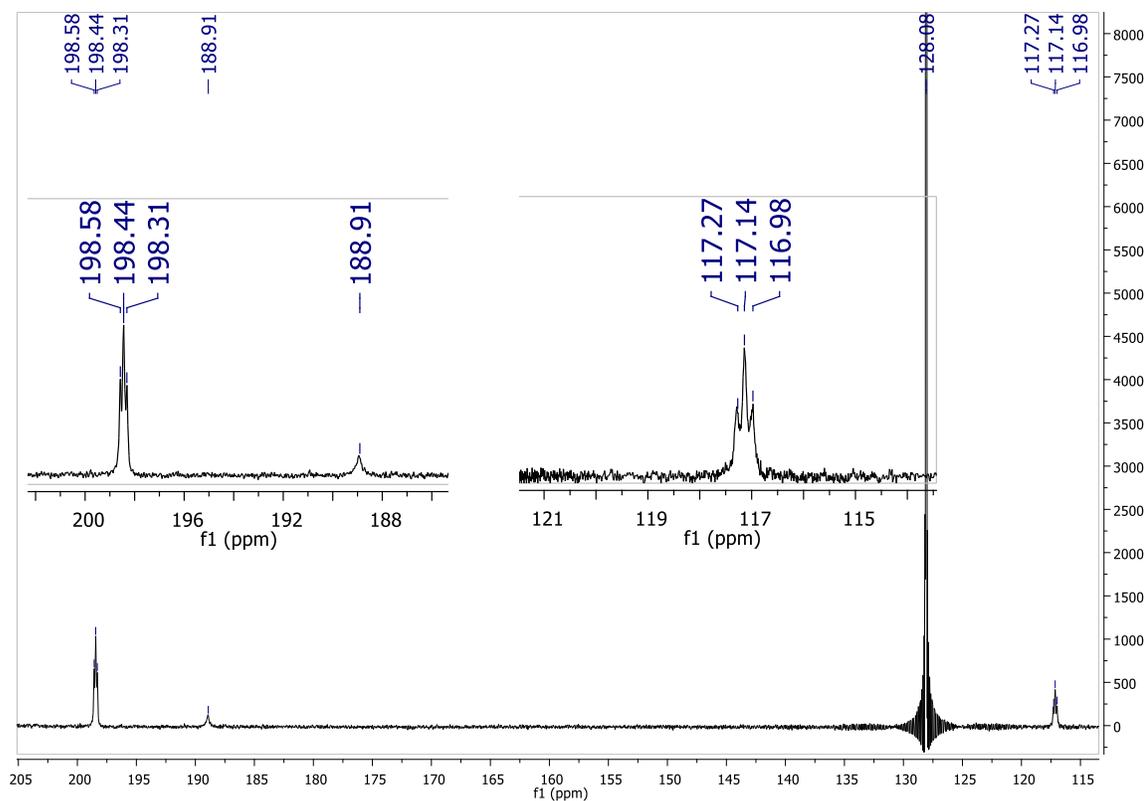
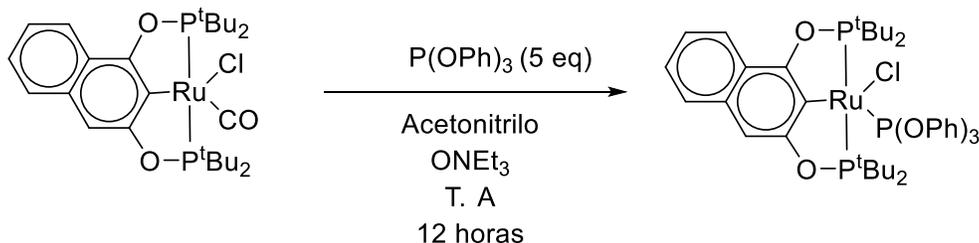


Figura 70. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente a la mezcla de reacción del intento de sustitución con luz UV y ampliaciones de la zona del ligante POCOP coordinado y el trifenilfosfito coordinado.

Uso del óxido de trietilamina.



Ecuación 12. Reacción de sustitución con el óxido de trietilamina.

Se colocó el compuesto **CTP-Cl** en disolución usando acetonitrilo como disolvente, en presencia de un exceso del ligante trifenilfosfito. Al utilizar 1 equivalente del óxido de trietilamina para eliminar el ligante CO, se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción se filtró a través de una columna de celita,

y se evaporó el disolvente. Posteriormente analizó por RMN-³¹P la mezcla de reacción. En este espectro se observa el trifenilfosfito libre en 128 ppm. Al hacer ampliaciones en el espectro, se observan las señales para los dos compuestos previamente discutidos en los intentos de sustitución térmica y uso de luz UV. Se plantea que las señales obtenidas para los dos compuestos sean debido a que se obtienen diferentes estereoisómeros, es decir, que el trifenilfosfito se puede encontrar en posición axial o ecuatorial.

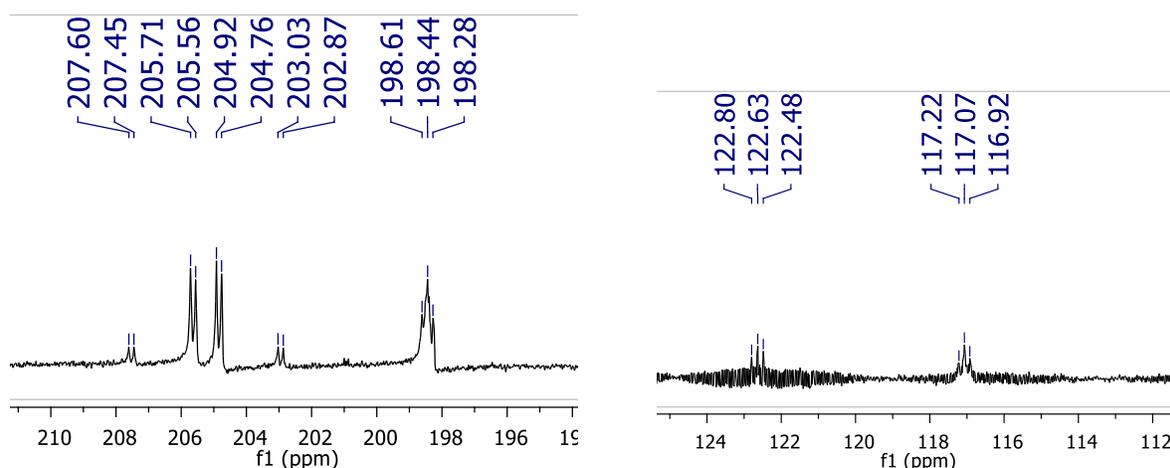


Figura 71. Ampliaciones del espectro de RMN-³¹P{¹H} correspondiente al ligante pinza coordinado y al trifenilfosfito.

En todos los casos, se intentó llevar a cabo la purificación del compuesto a través de columna para eliminar el exceso de trifenilfosfito, sin embargo, los productos obtenidos tienden a descomponerse en sílica o alúmina. Además, el uso de otros ligantes diferentes al trifenilfosfito, como el acetonitrilo, trimetiactonitrilo o trifenilfosfina, en las mismas condiciones de reacción tanto para el uso de luz ultravioleta o la reacción con el óxido de trimetilamina, no mostraron la formación de ningún compuesto, confirmando la importancia del ligante con un carácter π aceptor para poder coordinarse al rutenio.

5.4. SUSTITUCIÓN DEL LIGANTE CLORURO.

Continuando con los estudios de reactividad, se llevó a cabo la sustitución del ligante cloruro, permitiendo la introducción de nuevos ligantes tipo X.

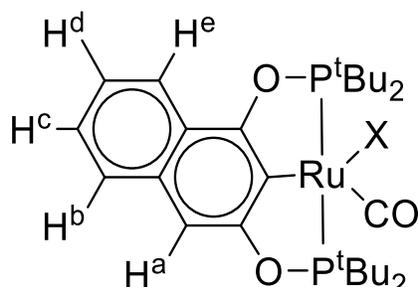
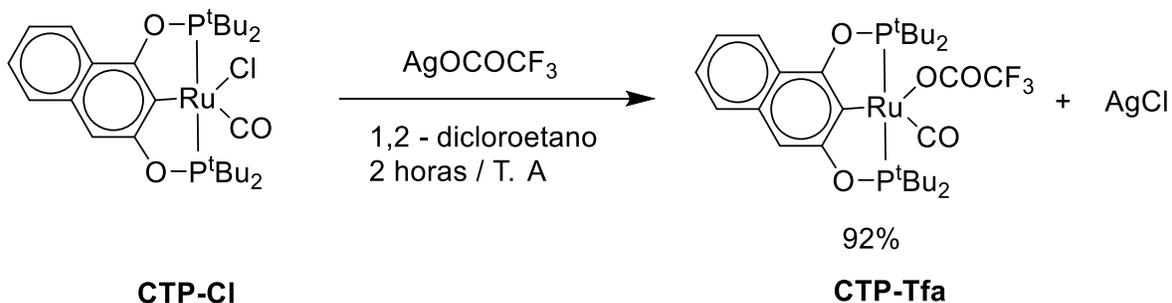


Figura 72. Numeración usada para la asignación de los protones en la zona aromática en los espectros de RMN-¹H.

Con este objetivo se realizó la reacción entre el complejo **CTP-Cl** con 1 equivalente de trifluoroacetato de plata, obteniendo el complejo **CTP-Tfa** después de filtrar la mezcla de reacción a través de una columna corta de celita para eliminar el AgCl formado, se evaporó la disolución a sequedad. Posteriormente el residuo se disolvió en diclorometano y se purificó a través de una columna corta de silica.



Ecuación 13. Reacción de **CTP-Cl** con trifluoroacetato de plata.

La caracterización por diferentes técnicas de RMN coincide con lo esperado para la estructura. Resaltando el espectro obtenido para la RMN – ³¹P donde se observa una señal singulete, siendo nuevamente otro caso donde no se observa la multiplicidad esperada para la molécula no-simétrica, pues se observa un singulete y no la multiplicidad esperada del sistema AB. Como en compuestos similares, la

disimetría de la molécula no permite observar la multiplicidad teórica, pues ambas señales para cada átomo de fósforo deben encontrarse en desplazamientos muy cercanos entre sí, dando lugar a la señal única que se obtiene.

Por otra parte, en el espectro de RMN-¹H se observa en 7.08 ppm la señal singulete del protón en el anillo *endo* del ligante, así como las señales del anillo *exo* entre 7.32 y 7.97 ppm. Además, en el IR se observa la banda característica para carbonilos metálicos en 1947 cm⁻¹.

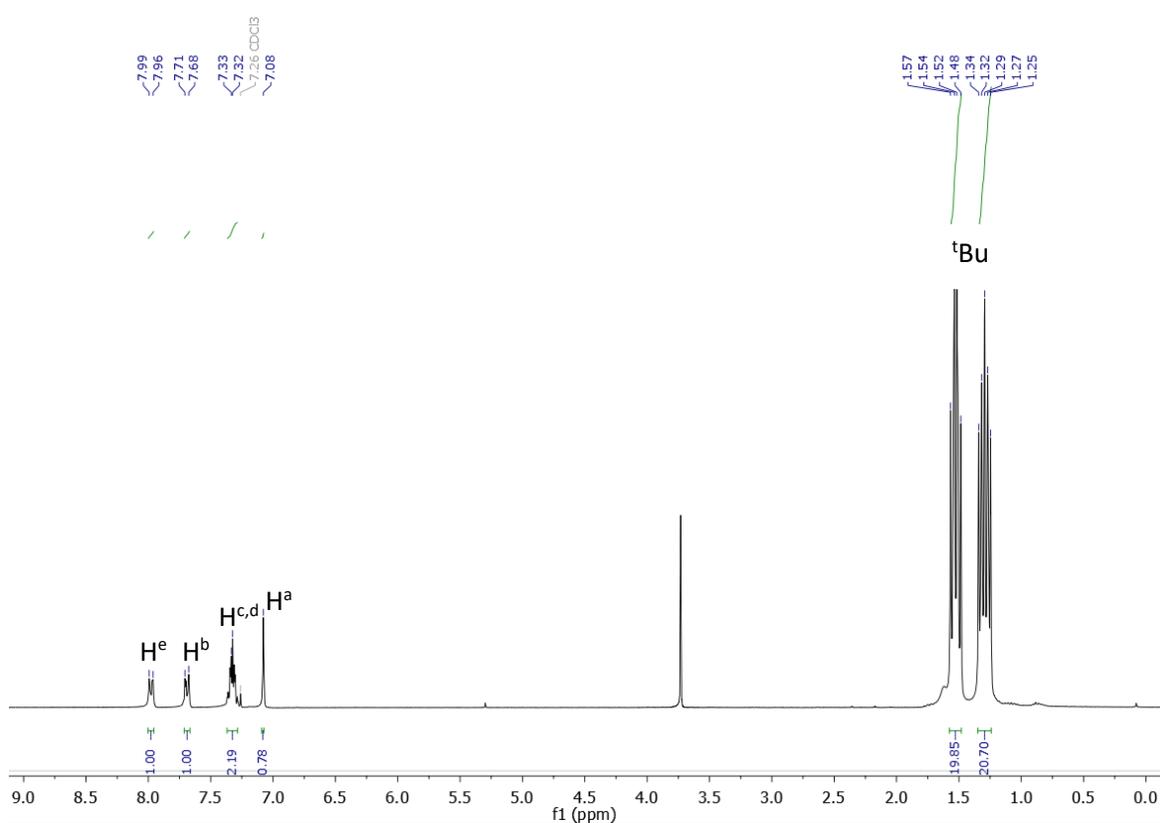


Figura 72. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃) del complejo CTP-Tfa

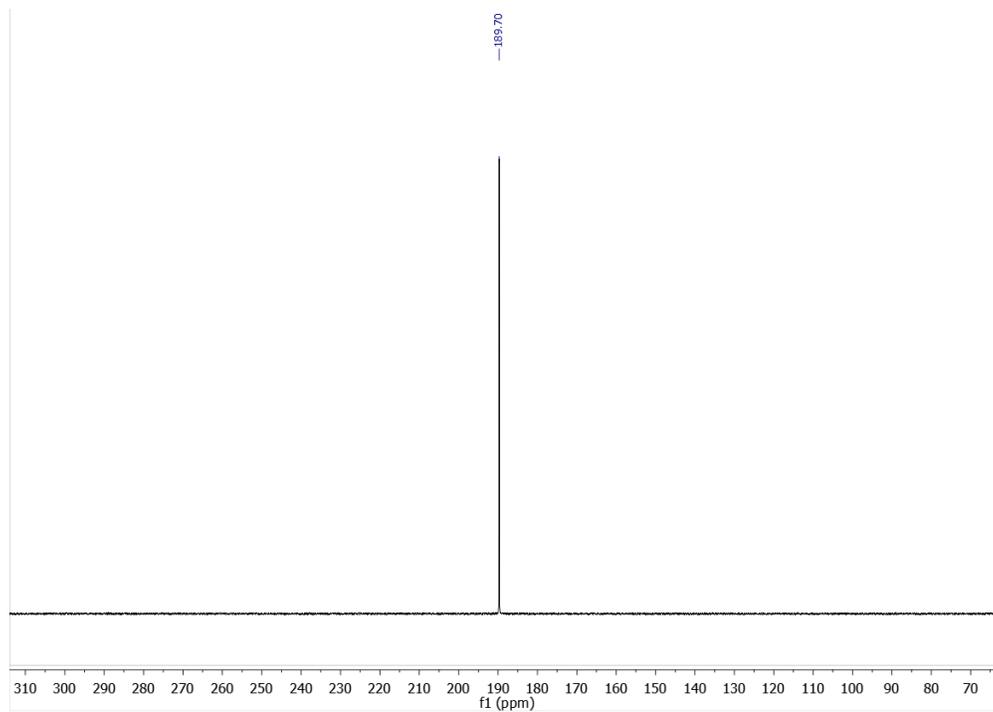


Figura 73. Espectro de RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) del complejo **CTP-Tfa**

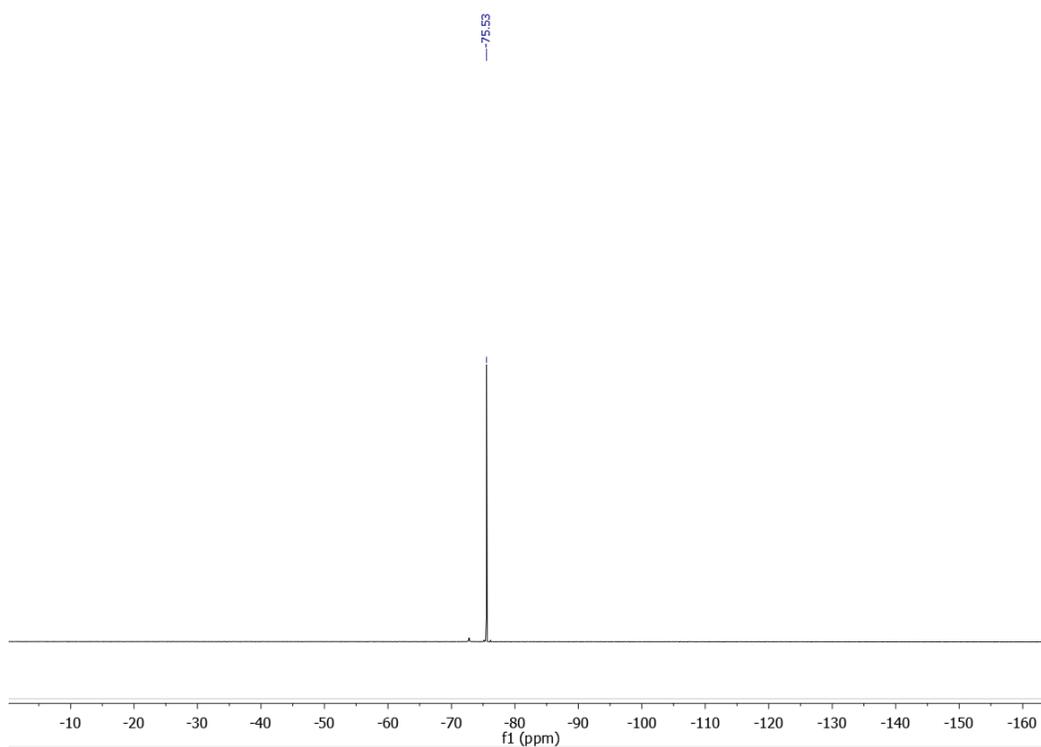
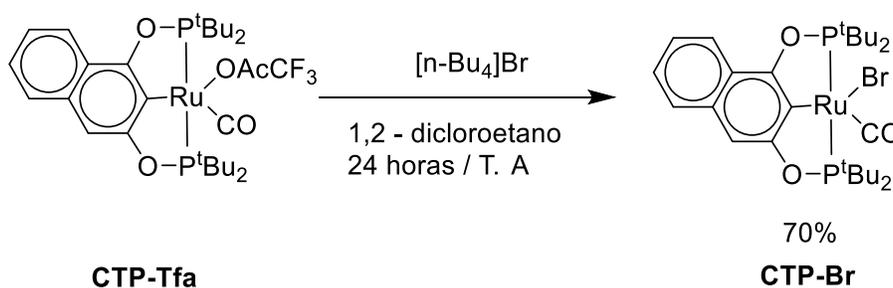


Figura 74. Espectro de RMN-¹⁹F (CDCl₃) del complejo **CTP-Tfa**.

Posteriormente, con la idea de obtener diferentes ligantes tipo X en la esfera de coordinación, el complejo **CTP-Tfa** se hizo reaccionar con bromuro de tetrabutilamonio utilizando 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente durante 24 horas para dar lugar al complejo **CTP-Br**. Nuevamente para este complejo, se observa una señal singulete en 190.76 ppm en RMN-³¹P, pues tampoco en ese caso la disimetría de la molécula es suficiente para observar la multiplicidad esperada, teniendo como resultado esta señal única. Por otra parte, en la RMN-¹H encontramos los protones correspondientes a los grupos terbutilo entre 1.30 y 1.56 ppm, mientras que los protones aromáticos se encuentran entre 7.17 y 8.08 ppm.



Ecuación 14. Reacción de **CTP-Tfa** con bromuro de tetrabutilamonio.

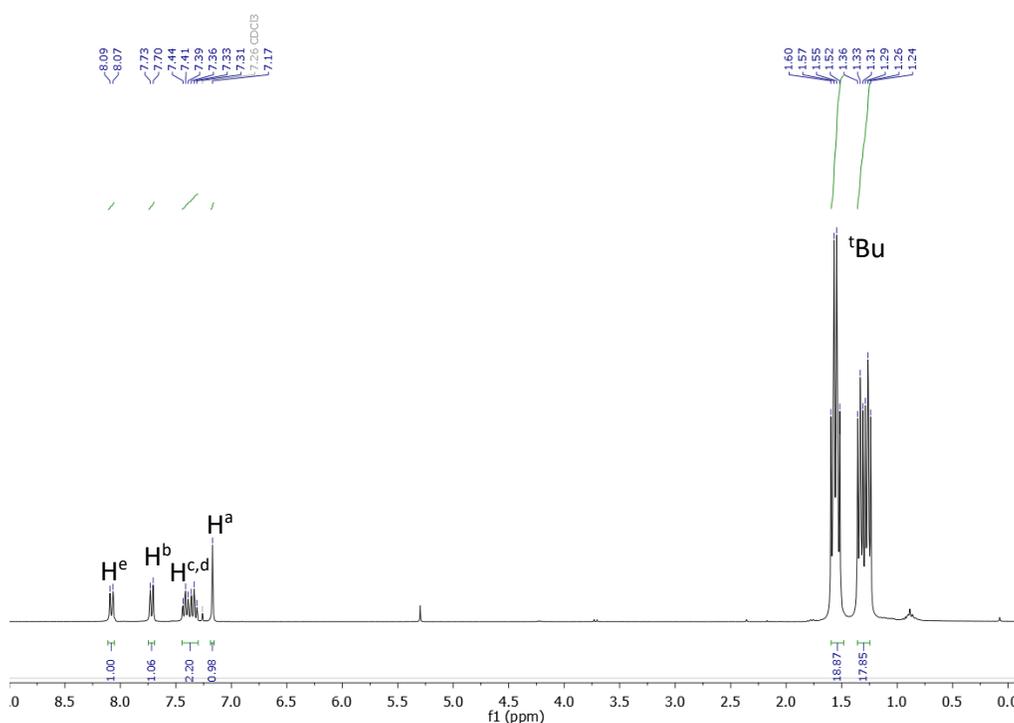


Figura 75. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃) del complejo **CTP-Br**.

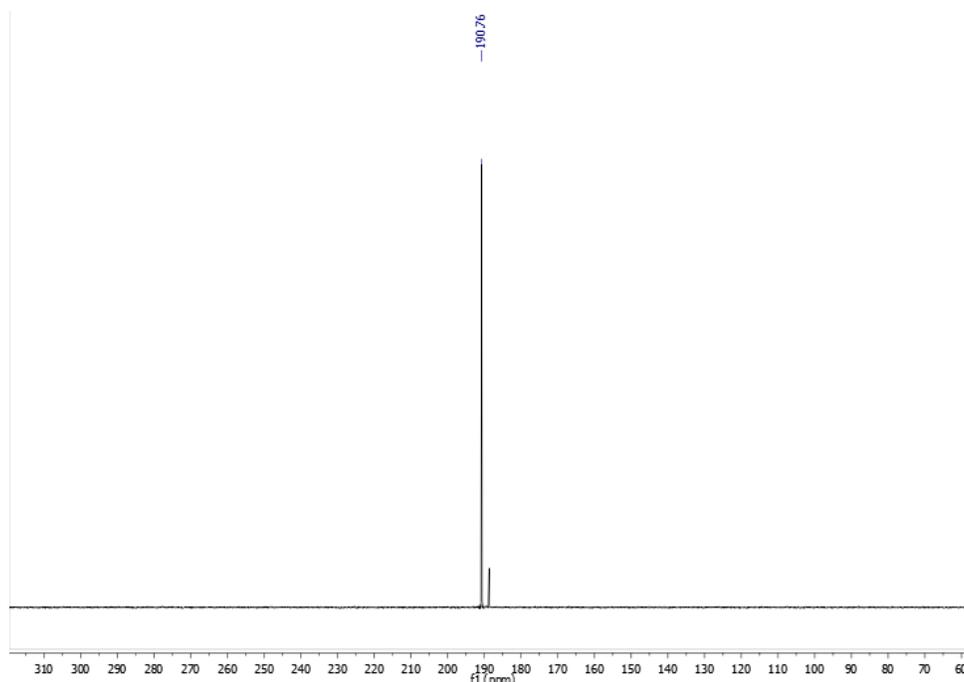
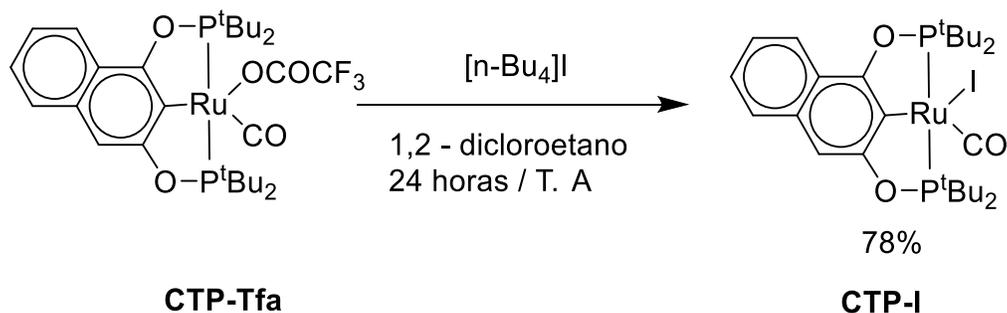


Figura 76. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **CTP-Br**.

Esta misma metodología fue aplicada utilizando yoduro de tetrabutilamonio. Manteniendo las mismas condiciones de reacción se obtuvo el nuevo complejo **CTP-I**, cuya caracterización se llevó a cabo por diferentes técnicas espectroscópicas. De forma interesante, en este caso la RMN- ^{31}P muestra un doblete alrededor de 195.02 ppm, existiendo ya un desdoblamiento en la señal, sin embargo, aún no es el desdoblamiento esperado para el sistema AB. Además, en el espectro de RMN- ^1H se observan los protones de los grupos terbutilo en la zona esperada entre 1.30 y 1.57 ppm, además de los protones de la zona aromática entre 7.18 y 8.10 ppm.



Ecuación 15. Reacción de **CTP-Tfa** con yoduro de tetrabutilamonio.

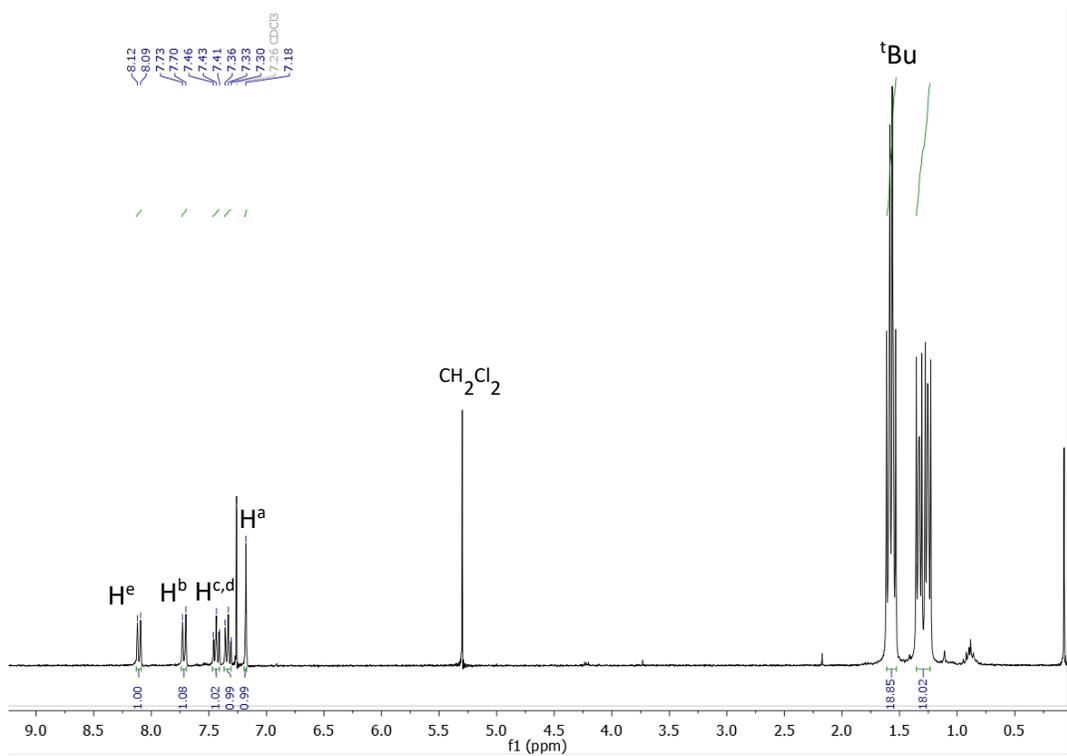


Figura 77. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃) del complejo CTP-I.

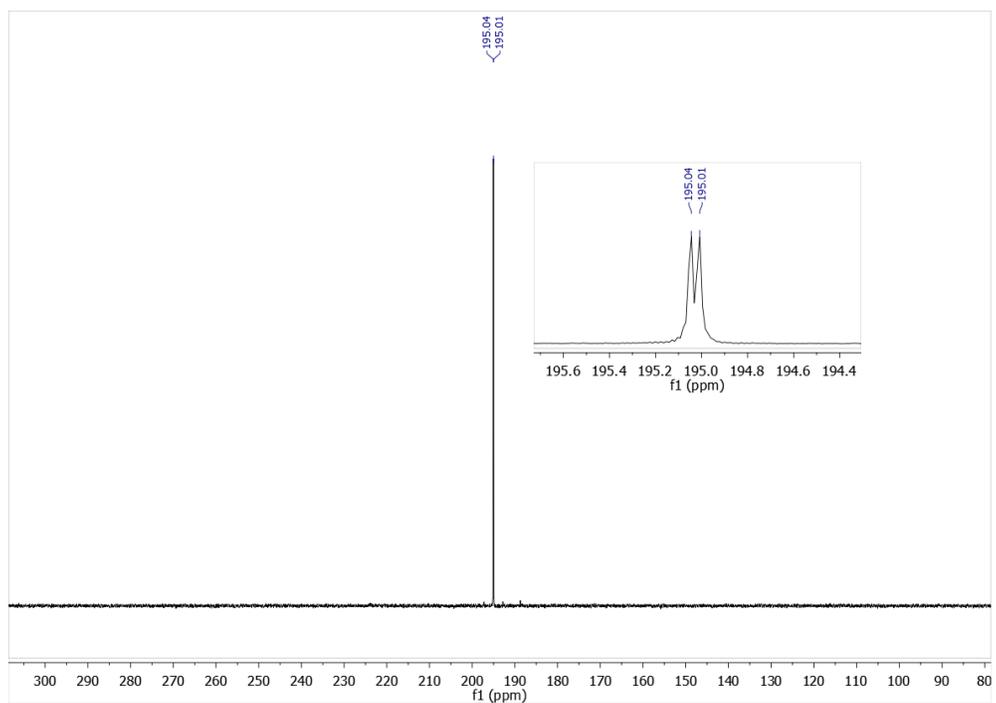
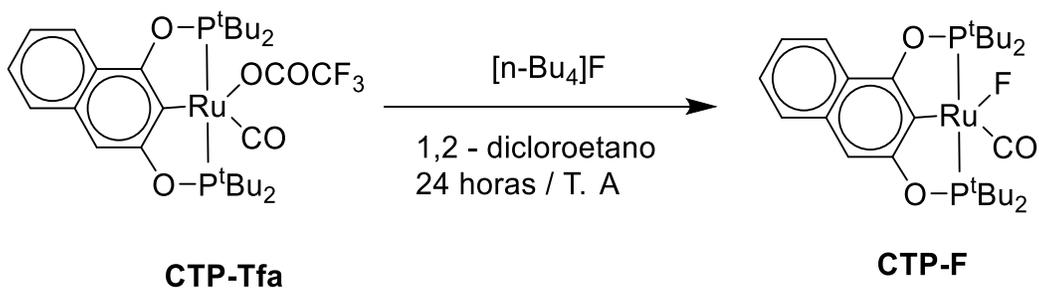


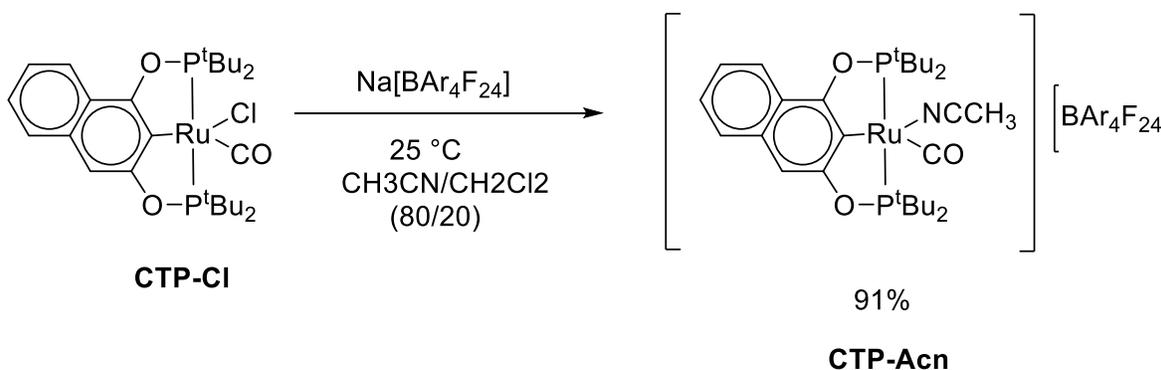
Figura 78. Espectro de RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) del complejo CTP-I.

Por otra parte, se intentó obtener el derivado con el ligante fluoruro. utilizando fluoruro de tetrabutilamonio en las mismas condiciones de reacción que sus análogos con bromuro y yoduro, es decir, en 1,2-dicloroetano como disolvente a temperatura ambiente. En este caso, después de la purificación por columna, se analizó el residuo por RMN de protón y fósforo. En los espectros se observan señales en RMN-³¹P que podrían atribuirse al complejo con el fluoruro coordinado: doblete en 192.15 ppm, que es la zona típica para los compuestos análogos. Además, también se observa un singulete en -69.27 ppm en RMN-¹⁹F que podemos asignar al ligante fluoruro coordinado al centro metálico. Sin embargo, se observan aún impurezas en el producto obtenido, impidiendo su caracterización completa. Se busca optimizar el proceso de purificación para terminar la caracterización.



Ecuación 16. Reacción de **CTP-Tfa** con fluoruro de tetrabutilamonio.

Por otra parte, pensando en las aplicaciones catalíticas, se planteó la síntesis de un nuevo complejo de rutenio, sustituyendo el ligante cloruro del compuesto tipo **CTP-Cl** por el acetonitrilo, un ligante mucho más lábil que los halogenuros. Esto se realizó a través de la reacción del complejo con la sal tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de sodio, anión abreviado como BAr₄F₂₄, en una mezcla acetonitrilo:diclorometano como disolvente. Este anión es muy utilizado para aumentar la estabilidad de los complejos obtenidos.



Ecuación 17. Reacción de sustitución del ligante cloruro del complejo **CTP-Acn**.

En el espectro de RMN-¹H se pueden observar las señales en 1.14 y 1.49 correspondientes a los grupos terbutilo. Por otra parte, en 2.00 ppm, encontramos el singulete atribuible al acetonitrilo coordinado. Mientras que en 7.23, 7.41, 7.56, 7.76 y 8.03 ppm las señales correspondientes al esqueleto aromático del ligante POCOP. Finalmente, en 7.54 y 7.73 ppm se observan los protones aromáticos del anión.

El espectro de RMN-³¹P muestra una señal cuadruplete en 190.48 ppm, del ligante POCOP, donde en este caso, se puede observar un mayor desdoblamiento de la señal, más cercano a lo esperado. En RMN-¹¹B se observa la señal esperada para el anión en -6.61 ppm. Por otra parte, en RMN-¹⁹F se tiene la señal esperada para los grupos trifluorometilo presentes en el anión en -62.32 ppm.

Finalmente, en IR se puede ver la banda en 1973 cm⁻¹ característica del carbonilo metálico, además de una banda en 1996 cm⁻¹ atribuible al acetonitrilo coordinado. Cabe destacar que este complejo resulto ser estable, tanto en estado sólido como en disolución, a condiciones atmosféricas.

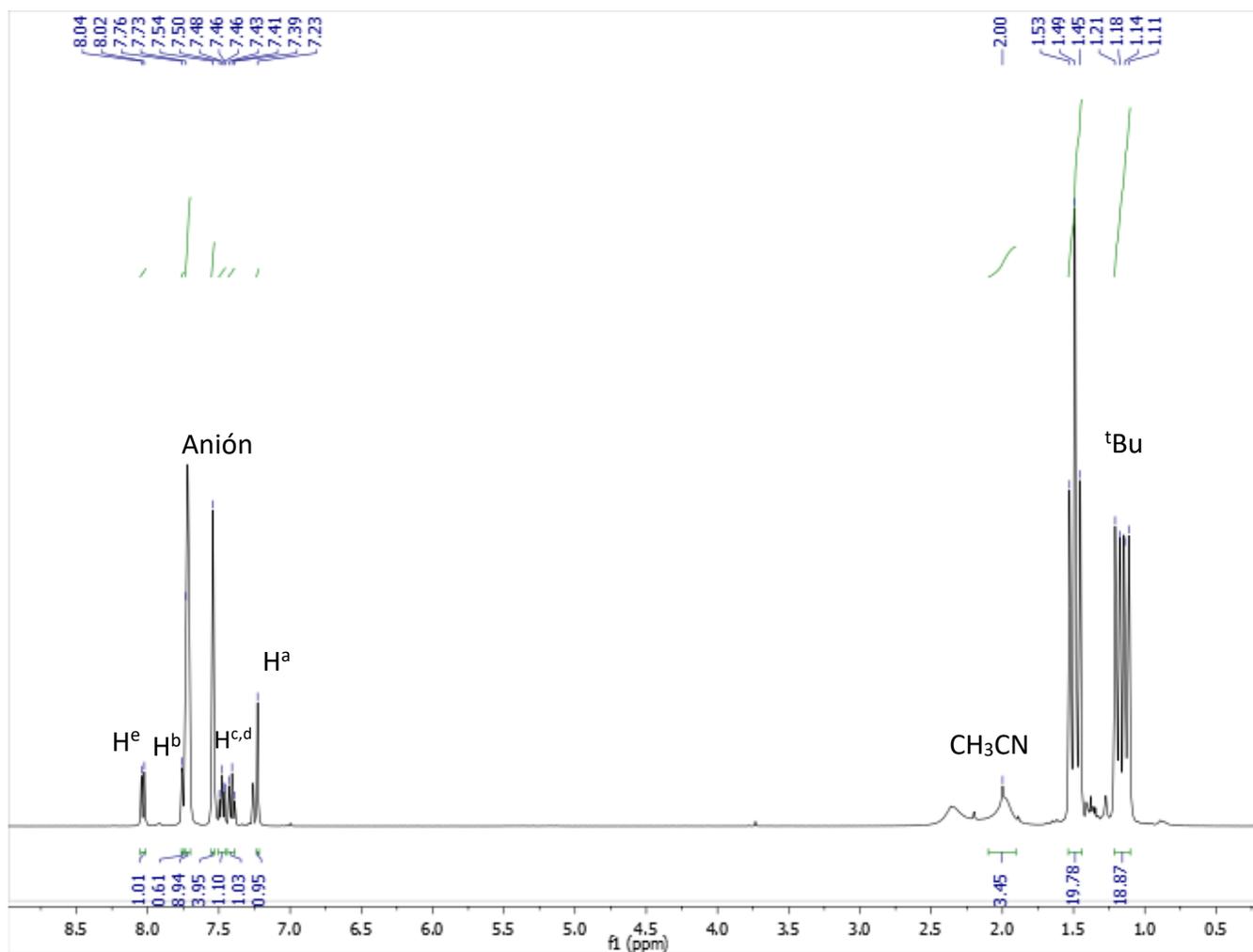


Figura 79. Espectro de RMN - ¹H del complejo CTP-Acn

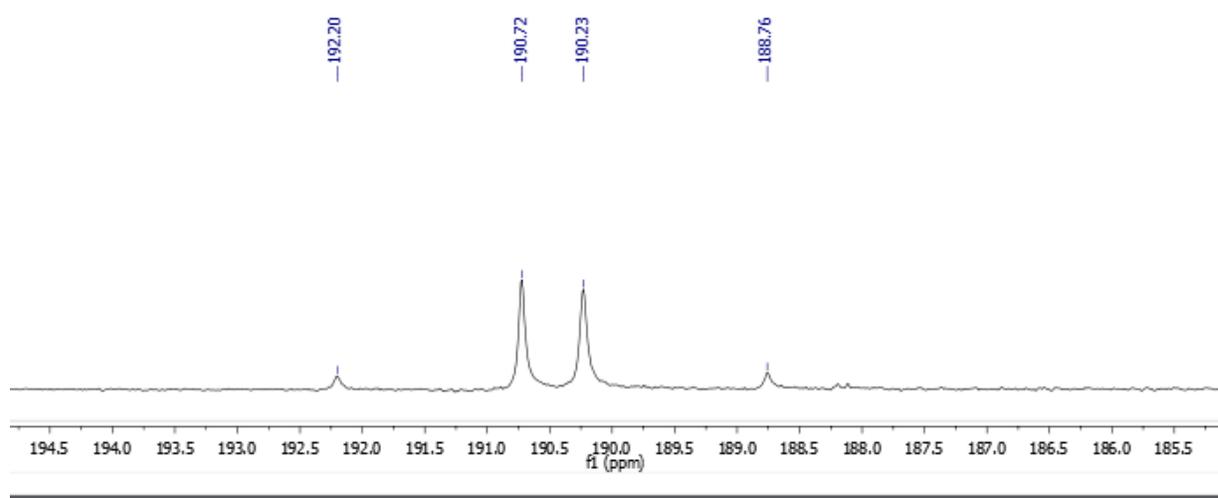


Figura 80. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del complejo CTP-Acn

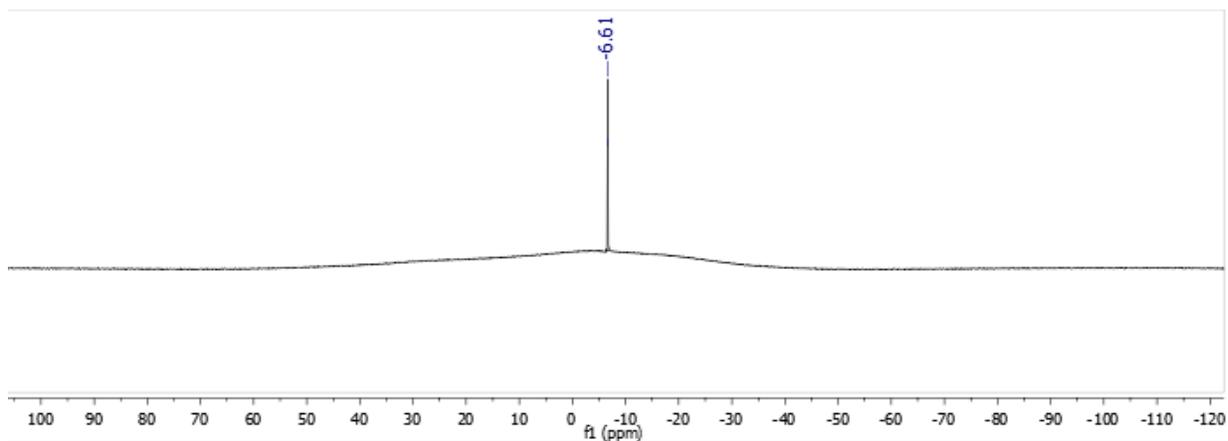


Figura 81. Espectro de RMN- ^{11}B del complejo **CTP-Acn**

Se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos X del compuesto **CTP-Acn**, mediante difusión de una mezcla de diclorometano/benceno/heptano.

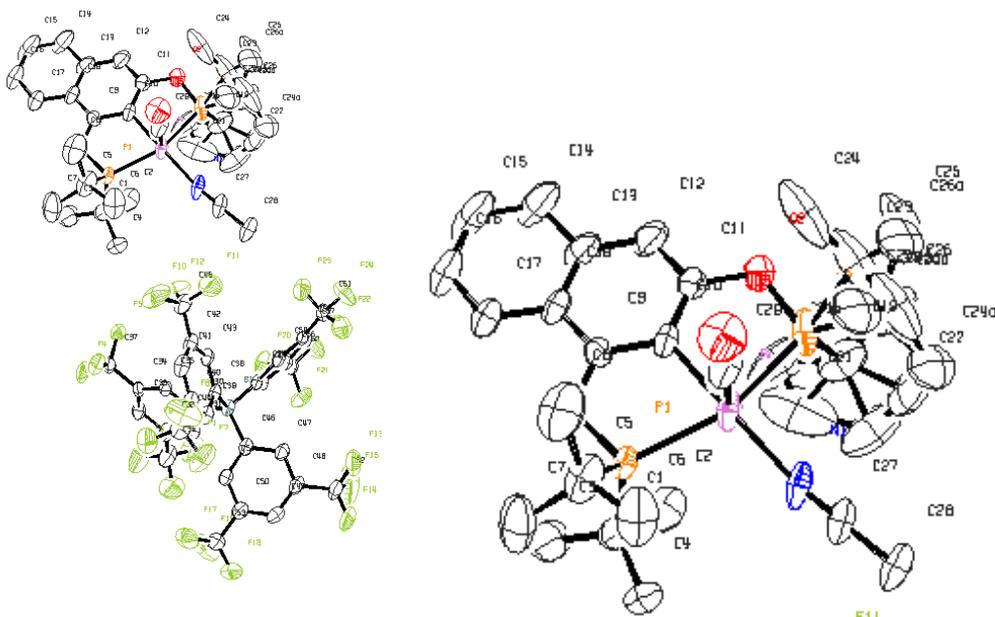


Figura 82. Diagrama ORTEP de la estructura del complejo **CTP-Acn**. A la derecha se muestra la estructura omitiendo el anión y los hidrógenos para mayor claridad.

De la estructura se puede observar que el acetonitrilo coordinado se encuentra en posición ecuatorial, *trans* al carbono ciclometalado del ligante, mientras que el carbonilo se encuentra en posición axial. Entre las distancias más relevantes, encontramos la del carbono del grupo carbonilo al rutenio, la cual es de 1.831(8) Å, siendo más larga que la encontrada para el análogo **CTP-CI** donde la distancia es de 1.757(8) Å [43]. Además, para este nuevo complejo, la distancia entre el C – O del grupo carbonilo es de 1.158(9) Å, y nuevamente comparando con la encontrada en el complejo **CTP-CI**, que es de 1.191(8) [43], podemos notar que es una distancia más corta. Con estos datos podemos saber que en el compuesto **CTP-Acn** existe menor retrodonación del centro metálico al grupo carbonilo. Por otra parte, las distancias entre el rutenio y cada átomo de fósforo son prácticamente equivalentes. La distancia del rutenio al nitrógeno del acetonitrilo coordinado es de 2.131(5) Å. Por otra parte, un análisis de los ángulos de enlace alrededor del centro metálico con valores relativamente cercanos a 90° o 180°, según sea el caso, permiten confirmar que se tiene una geometría de pirámide de base cuadrada alrededor del centro metálico.

Tabla 2. Distancias de enlaces sobresalientes de la estructura **CTP-Acn**

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-C(29)	1.831(8)	Ru(1)-P(1)	2.3493(16)
Ru(1)-C(10)	2.064(3)	Ru(1)-P(2)	2.365(2)
Ru(1)-N(1)	2.131(5)	N(1)-C(27)	1.136(8)
C(29)-O(3)	1.158(9)		

Tabla 3. Ángulos de enlace más sobresalientes de la estructura **CTP-Acn**

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
C(29)-Ru(1)-C(10)	90.8(3)	C(29)-Ru(1)-N(1)	96.2(3)
C(10)-Ru(1)-N(1)	172.5(2)	C(29)-Ru(1)-P(1)	92.7(3)
C(10)-Ru(1)-P(1)	79.51(11)	N(1)-Ru(1)-P(1)	102.66(17)
C(29)-Ru(1)-P(2)	93.1(3)	C(10)-Ru(1)-P(2)	78.27(12)
N(1)-Ru(1)-P(2)	98.72(17)	P(1)-Ru(1)-P(2)	157.10(6)

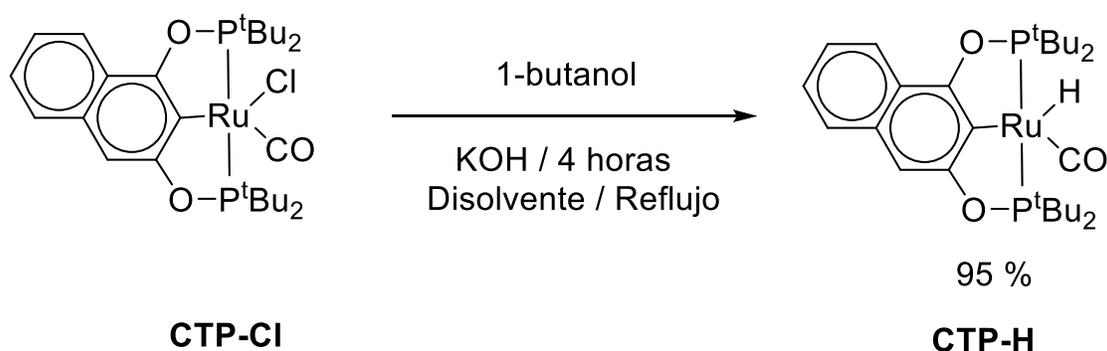
Tabla 4. Parámetros cristalográficos de la estructura **CTP-Acn.**

Fórmula empírica	$C_{61}H_{56}BF_{24}NO_3P_2Ru$	
Peso formula	1480.88	
Temperatura	120(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclinic	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.7821(7) Å	$\alpha = 75.150(2)$
	b = 13.9280(8) Å	$\beta = 81.108(2)$
	c = 18.9372(11) Å	$\gamma = 87.172(2)$
Volumen	3219.4(3) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.528 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.407 mm ⁻¹	
F(000)	1496	
Tamaño del cristal	0.160 x 0.140 x 0.100 mm	
Rango θ de colección de datos	2.097 to 27.932°	
Rangos de índices	-14 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflexiones colectadas	118410	
Reflexiones independientes	15363	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	15363 / 30 / 862	
Calidad del ajuste en F ²	1.063	
Índices finales R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0987, wR2 = 0.2270	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1441, wR2 = 0.2572	
Máximo-mínimo densidad electrónica residual	2.866 and -1.611 e.Å ⁻³	

6.5. REACTIVIDAD DE COMPLEJOS MONOMETÁLICOS

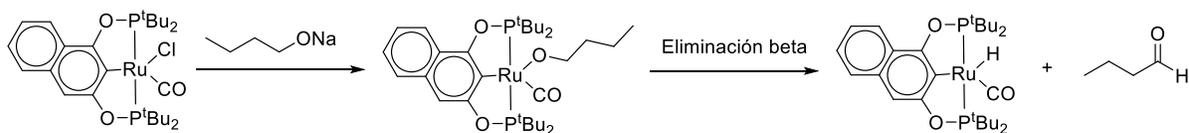
Continuando con los estudios de reactividad en los complejos **CTP-Cl** y **CTP-H**, se plantearon una serie de reacciones con diferentes moléculas enfocándonos primero en encontrar rutas alternativas para la síntesis de complejos tipo hidruro derivados del compuesto **CTP-H**.

En una primera reacción, se planteó usar como fuente de hidruro un alcohol primario como el *n*-butanol, en un medio básico fuerte como lo proporciona un exceso de KOH.



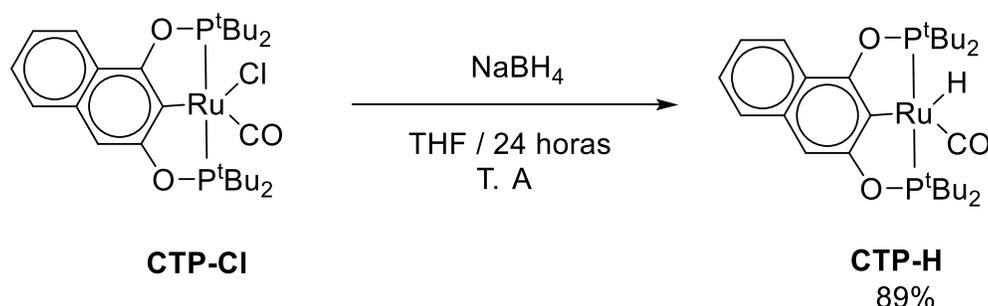
Ecuación 18. Reacción de transformación de **CTP-Cl** a **CTP-H**.

Esta reacción se realizó primero en 1,2-dicloroetano como disolvente (Rendimiento = 84 %). El hecho de que se lleva a cabo esta transformación da información relevante en cuanto al mecanismo de reacción de la síntesis selectiva del compuesto **CTP-H** propuesta en el trabajo de maestría [43]. Pues en dicha reacción se formaría primero el complejo **CTP-Cl** y posteriormente habría un intercambio de ligante del cloro por un grupo alcóxido (formado en medio básico con el alcohol primario), para finalmente formar el compuesto **CTP-H** vía una eliminación beta (**Ecuación 19**).



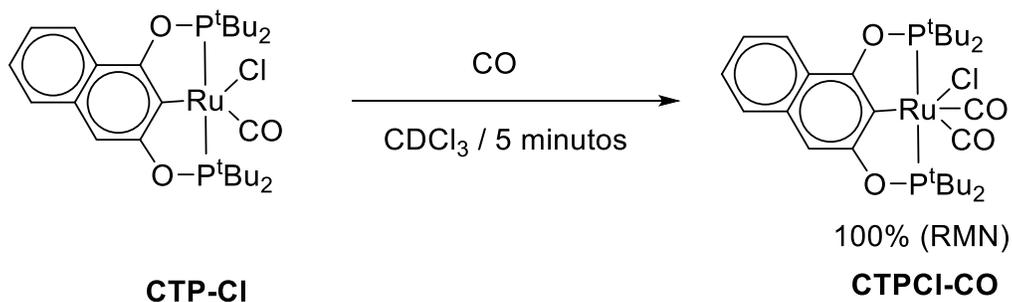
Esta misma reacción se realizó en tolueno, obteniendo también una transformación cuantitativa hacia el complejo tipo hidruro. Dicho proceso es importante, debido a que estas condiciones de reacción son las que se propusieron usar en los procesos catalíticos planteados en este proyecto. En estos procesos se lleva a cabo la oxidación de un alcohol primario, lo cual es relevante para el mecanismo por el cual suceden dichas transformaciones catalíticas, sugiriendo que la especie catalíticamente activa es realmente el complejo hidruro **CTP-H**, como más adelante se discutirá.

Por otra parte, con la misma idea de transformar el derivado cloruro al derivado hidruro, se planteó la reacción del complejo **CTP-Cl** con un exceso (5 equivalentes) de NaBH_4 obteniendo la conversión en excelente rendimiento de **CTP-Cl** al correspondiente hidruro **CTP-H**.



Ecuación 20. Reacción del complejo **CTP-H** con NaBH_4 .

Un siguiente estudio de reactividad fue obtener el derivado hexacoordinado del complejo **CTP-Cl**. Para ello se llevó a cabo la reacción del complejo **CTP-Cl** con monóxido de carbono en cloroformo deuterado.



Ecuación 21. Reacción del complejo **CTP-Cl** con CO .

El primer indicativo de que la reacción procede fue un evidente cambio de color, pues la mezcla de reacción pasa de un color rojo a uno naranja. Terminado el tiempo de burbujeo, se analizó la mezcla de reacción por IR, RMN-¹H y RMN-³¹P, cuyos resultados se muestran a continuación. Podemos observar entre 7.07 y 7.96 ppm los cinco protones aromáticos correspondientes al esqueleto del ligante. Por otra parte, entre 1.43 y 1.65 ppm observamos un multiplete correspondiente a los metilos de los grupos terbutilo.

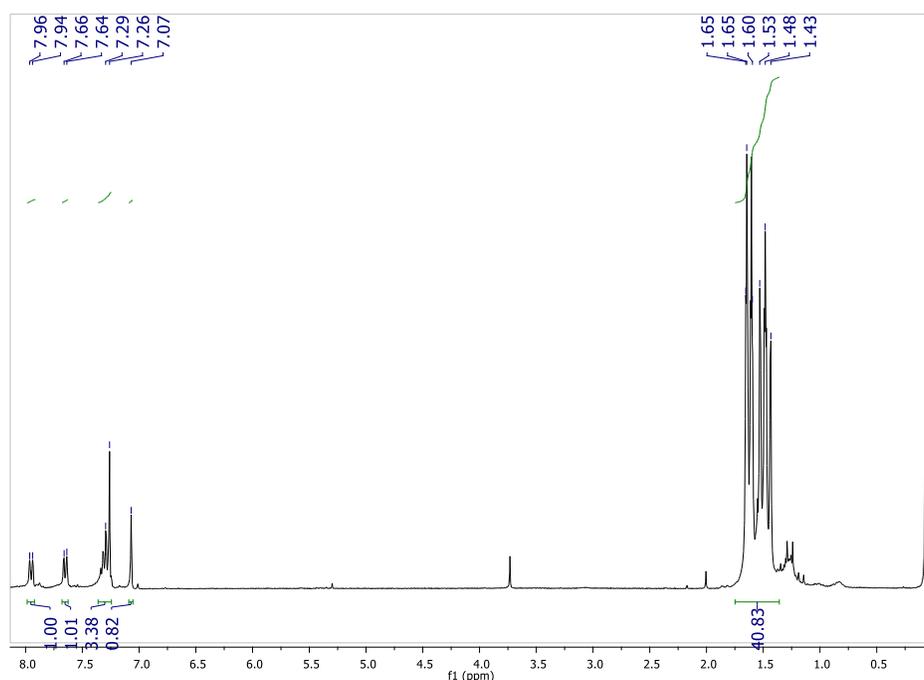


Figura 83. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃) del complejo **CTP-Cl(CO)**.

Por otra parte, en la **Figura 84**, podemos observar una señal cuadruplete en 202.22 ppm para los fósforos, en este caso se observa un desdoblamiento debido al acoplamiento entre los átomos distintos de fósforo, a diferencia del complejo **CTP-Cl**, donde se observa una señal singulete. La coordinación del sexto ligante permite observar de mejor manera el desdoblamiento de la señal en el espectro de fósforo.

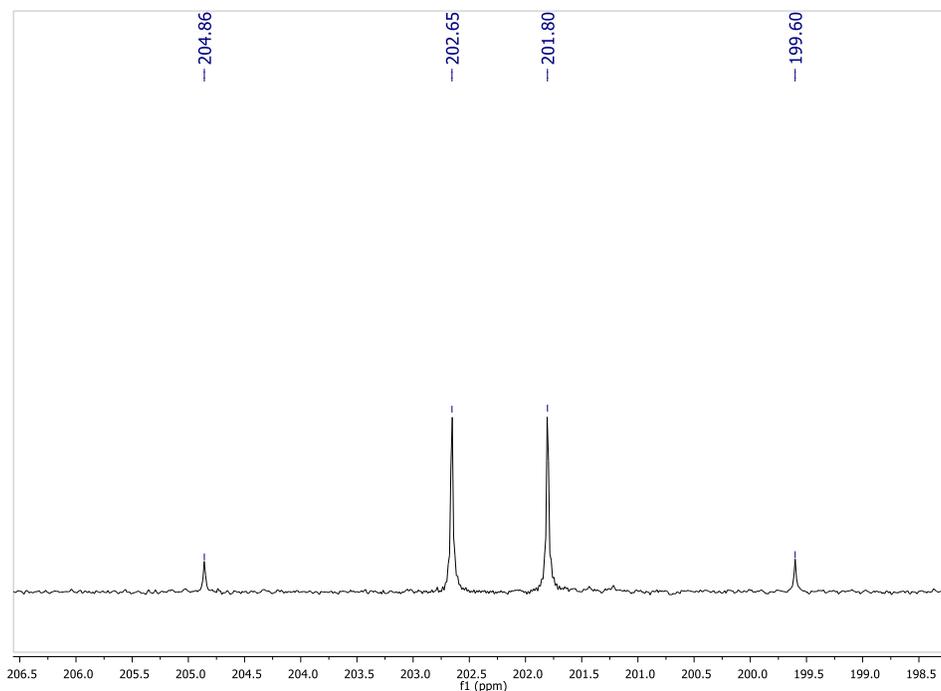
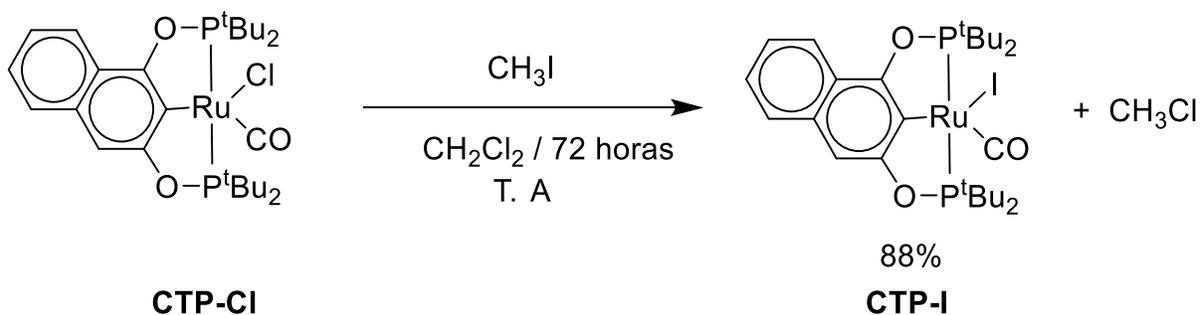


Figura 84. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del complejo **CTP-CI(CO)**.

Tras tomar cierta cantidad de la disolución y dejar que se evaporara el disolvente, se analizó la muestra por infrarrojo. El espectro de FTIR se observan las dos bandas correspondientes a los carbonilos metálicos, en 1928 cm^{-1} y 2031 cm^{-1} . Teniendo estas dos señales correspondientes a los dos carbonilos en diferente estereoquímica, encontrándose uno en posición *trans* al carbono ciclometalado, y el otro en posición *cis* a dicho carbono. Es importante mencionar, que el segundo observo que el segundo CO puede perderse con facilidad.

Otra reacción fue entre complejo **CTP-CI** con CH_3I , molécula común en esta clase de estudios de reactividad. Entre las dos posibilidades de reacción, sabemos que podía llevarse a cabo una inserción del metilo en el CO, o bien, como segunda posibilidad, podía suceder el intercambio del cloruro por el yoduro. Cuando se realizó la reacción y se caracterizó el producto, se encontró la obtención en buen rendimiento el complejo **CTP-I**, tras hacer la purificación correspondiente mediante una columna de sílica usando diclorometano: hexano como eluyente. Se confirma esta estructura al obtener los mismos datos analíticos mencionados en la sección anterior para el complejo **CTP-I**, siendo el rendimiento con esta metodología mayor.



Ecuación 23. Reacción de **CTP-Cl** con CH_3I .

5.5. ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica en diclorometano de los compuestos **CTP-Cl**, **CTP-H** y **CTP-I**. Para los potenciales se tomó como referencia el electrodo de Ag/AgCl . Es importante notar que solo se observaron procesos irreversibles en todos los compuestos monometálicos.

Para **CTP-Cl**, se observan dos ondas de oxidación irreversibles en 1.28 V y 2.01 V, además de una onda de reducción en -1.33 V, este último proceso puede ser atribuidos a la reducción $\text{Ru(II)}/\text{Ru(I)}$.

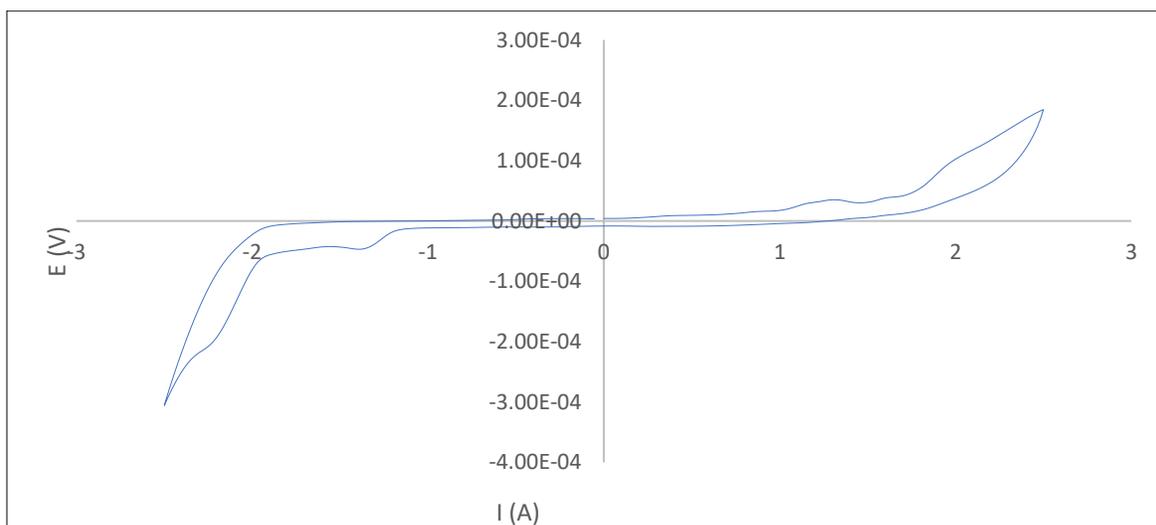


Figura 85. Voltamperograma del compuesto **CTP-Cl**. Electrodo de referencia Ag/AgCl , $[\text{Complejo}] = 3 \text{ mM}$ en diclorometano, $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ 0.1 M, velocidad de barrido 100 mVs^{-1} a 25°C

Por otra parte, para el complejo **CTP-H**, se observan tres ondas de oxidación en 0.88 V, 1.41 V y 2.04 V. En este caso, ningún proceso de reducción es observado.

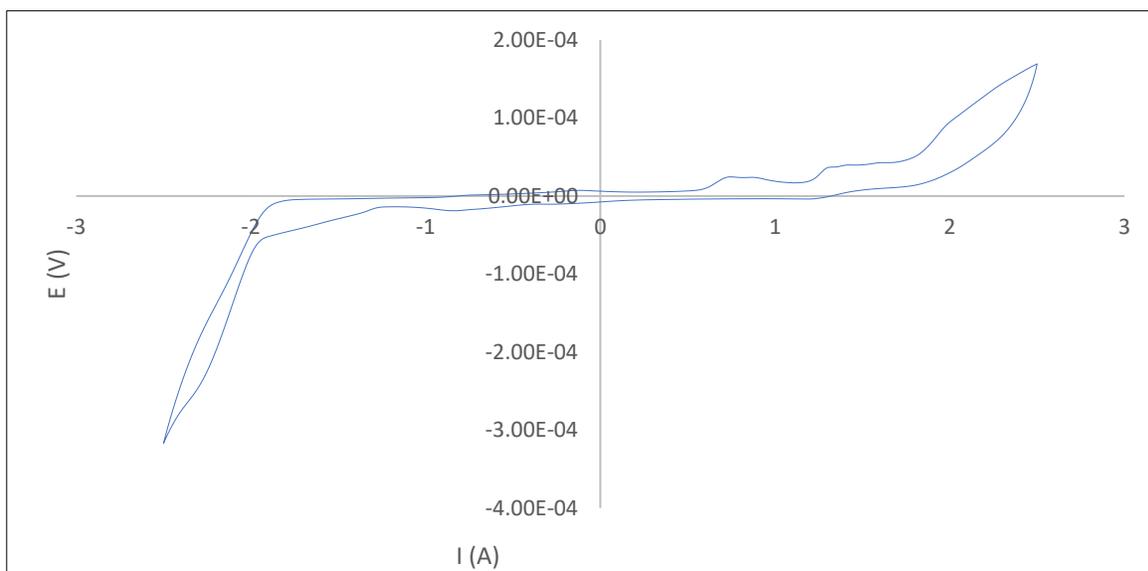


Figura 86. Voltamperograma del compuesto **CTP-H**. Electrodo de referencia Ag/AgCl, [Complejo] = 3 mM en diclorometano, (n-Bu)₄NPF₆ 0.1 M, velocidad de barrido 100 mVs⁻¹a 25° C

Para el complejo **CTP-I** se observan dos ondas de oxidación en 1.38 V y 1.55 V.

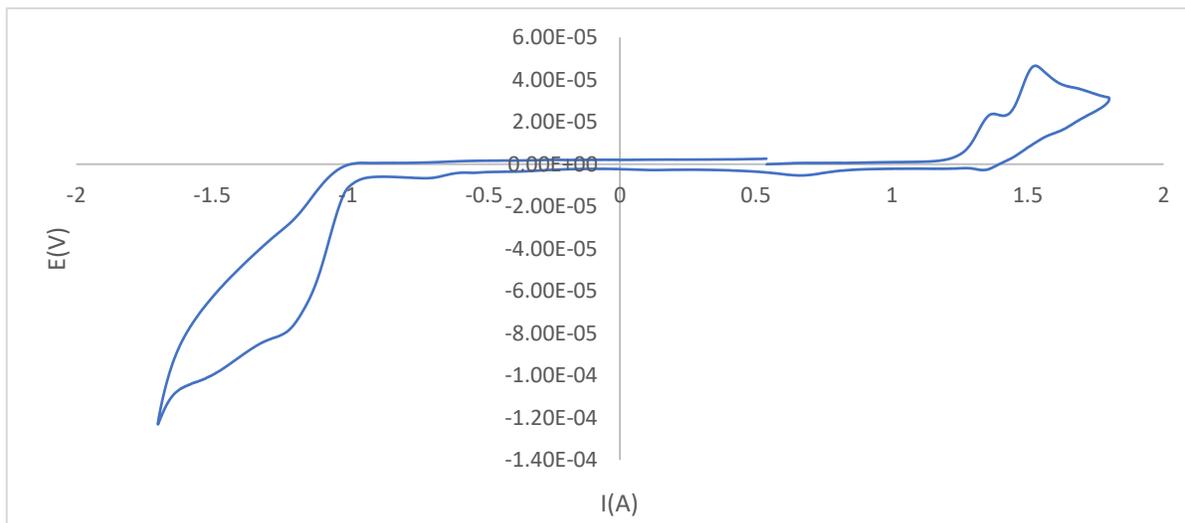


Figura 87. Voltamperograma del compuesto **CTP-I**. Electrodo de referencia Ag/AgCl, [Complejo] = 3 mM en diclorometano, (n-Bu)₄NPF₆ 0.1 M, velocidad de barrido 100 mVs⁻¹a 25° C.

Las ondas de oxidación en 1.28 V, 0.88 V y 1.38 V para **CTP-CI**, **CTP-H** y **CTP-I** respectivamente, pueden corresponder a los procesos de oxidación de Ru(II)/Ru(III). Los valores obtenidos sugieren que la oxidación de **CTP-H**, con un valor menor de potencial, sufre un proceso de oxidación con mayor facilidad. Los otros procesos de oxidación no son claros para poder ser asignados, pero podrían corresponder a procesos de oxidación en el ligante, tomando como comparación los análogos previamente mostrados [60].

5.6. CÁLCULOS COMPUTACIONALES

Un punto importante de los complejos **CTP-CI** y **CTP-H** obtenidos previamente [43] es su diferente estereoquímica, la cual fue determinada por cristalografía de difracción de rayos X, siendo la única diferencia el ligante X, cloruro para **CTP-CI** e hidruro para **CTP-H**. En ambos casos se observa una geometría de pirámide de base cuadrada, pero para **CTP-CI** el ligante CO se encuentra en posición axial y el cloruro en posición ecuatorial; mientras que para el complejo **CTP-H**, el ligante CO se encuentra en posición ecuatorial y el ligante hidruro en posición axial. Se buscó explicar esta preferencia en la estereoquímica a través de la ayuda de cálculos computacionales.

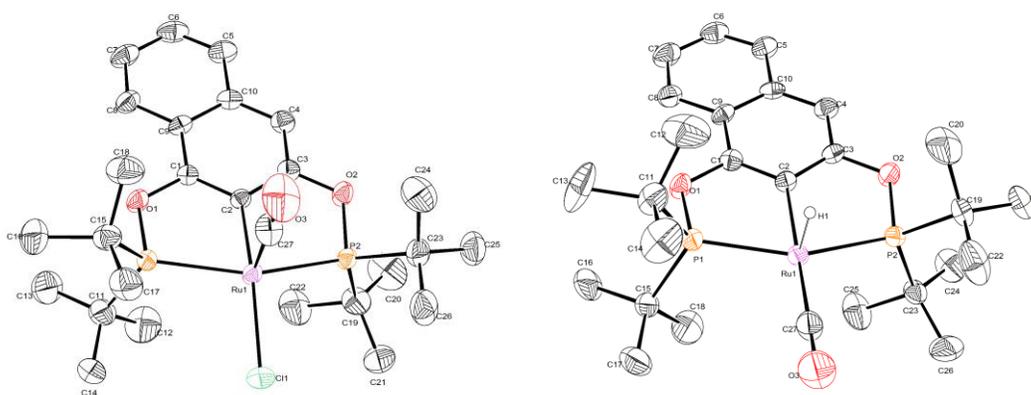


Figura 88. Diagramas ORTEP de las estructuras obtenidas experimentalmente para **CTP-CI** (izquierda) y **CTP-H** (derecha) [43].

Se optimizaron las geometrías por métodos DFT de los pares de estereoisómeros **CTP-CI** (observado experimentalmente) / **CTP-CI(A)** (con el cloruro en posición axial) y de **CTP-H** (observado experimentalmente) / **CTP-H(E)** (hidruro en posición ecuatorial), los cuales se muestran en la **Figura 89**. Los resultados arrojan que termodinámicamente, los isómeros **CTP-CI** y **CTP-H** están favorecidos por 18.6 kcal/mol y 10.9 kcal/mol respectivamente. Además, sugieren que el complejo **CTP-CI** está favorecido con el CO en posición axial debido a posibles interacciones electrostáticas con los grupos tertbutilo favorables energéticamente para la estructura del ligante, a pesar de que el ligante CO es un poco más voluminoso que el cloruro. Sin embargo, este costo energético por factores estéricos se ve compensando por las interacciones antes mencionados. Por otro lado, para el complejo **CTP-H** el hidruro es un grupo mucho más pequeño, y por cuestiones estéricas en este caso la estructura favorecida es teniendo al hidruro en posición axial.

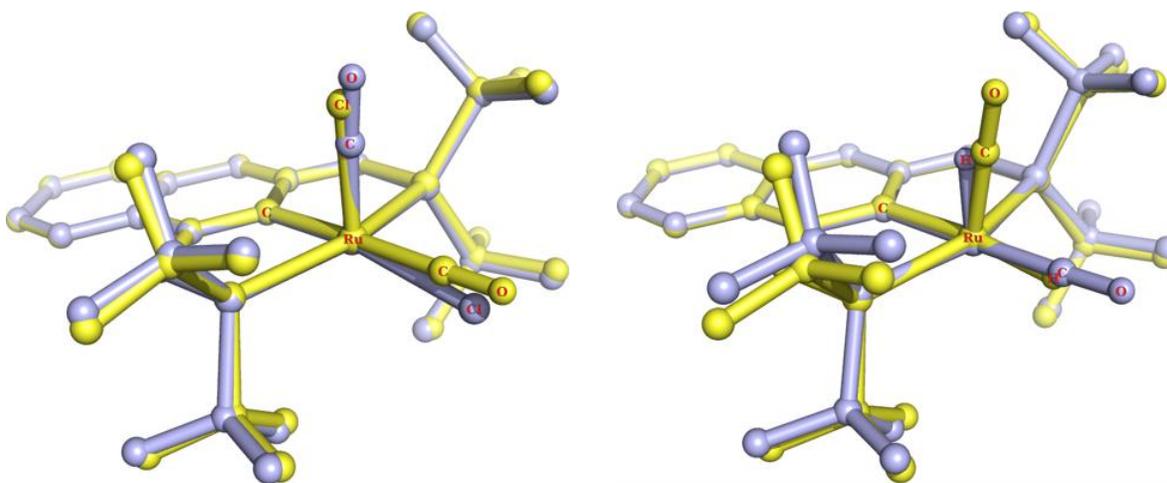


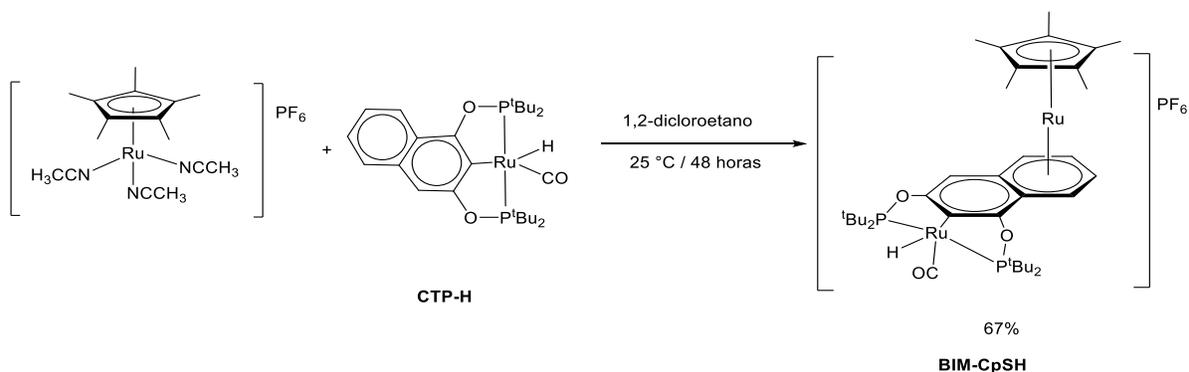
Figura 89. Estructuras optimizadas de los pares **CTO-CI/CTP-CI(A)** y **CTP-H/CTP-H(E)**. Los isómeros **CTP-CI** y **CTP-H** se muestran en azul mientras que los isómeros construidos se muestran en amarillo.

5.7. SÍNTESIS DE DERIVADOS BIMETÁLICOS

Durante este proyecto se continuó trabajando en la obtención de nuevos derivados bimetálicos por coordinación π de un segundo fragmento organometálico, utilizando una metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación con precursores metálicos arenofilos [43].

El primer nuevo complejo obtenido fue el compuesto **BIM-CpSH** a través de la reacción del complejo **CTP-H** con el precursor $[\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$. En el espectro de RMN- ^{31}P se observa el desplazamiento de la señal que aparenta un triplete de fósforo a 226.31 ppm, esto debido a que la coordinación del segundo fragmento organometálico permite observar un mayor desdoblamiento de la señal derivado del acoplamiento de los átomos de fósforo entre sí, sin ser aún la señal teórica esperada. Por otra parte, en el espectro RMN- ^1H , las señales del esqueleto aromático del ligante se desplazan a campo bajo. Primero, enfocándonos en la señal singulete del protón en el anillo *endo* se encuentra en 6.37 ppm, siendo un desplazamiento relativamente pequeño. Sin embargo, las señales correspondientes a los 4 protones del anillo *exo* presentan un desplazamiento mucho mayor, encontrándose ahora en 5.67, 6.24 y 6.56 ppm, desplazadas más de una ppm. Este último resultado indica que la coordinación del segundo fragmento organometálico se lleva a cabo sobre el anillo *exo*, debido a que al estar coordinado el segundo átomo de rutenio mediante la densidad electrónica del sistema aromático se provoca el efecto de menor desprotección de los 4 protones aromáticos discutidos. Los desplazamientos químicos obtenidos fueron comparados con las señales de los protones aromáticos presentes en el espectro de RMN- ^1H del complejo monometálico, donde dichas señales aparecen arriba de 7 ppm. Este desplazamiento a campo alto es característico de la coordinación η^6 del segundo fragmento a la nube de densidad electrónica del sistema π [60]. Finalmente, la señal del hidruro se desplaza aproximadamente 7 ppm comparada con el compuesto monometálico, además de que la multiplicidad cambia, pues para este derivado bimetálico obtenemos un aparente triplete dobleteado, mientras que para

el compuesto monometálico es un triplete. Esto es indicativo del importante efecto de la coordinación del segundo fragmento organometálico sobre el centro metálico.



Ecuación 24. Síntesis del complejo bimetalico **BIM-CpSH**

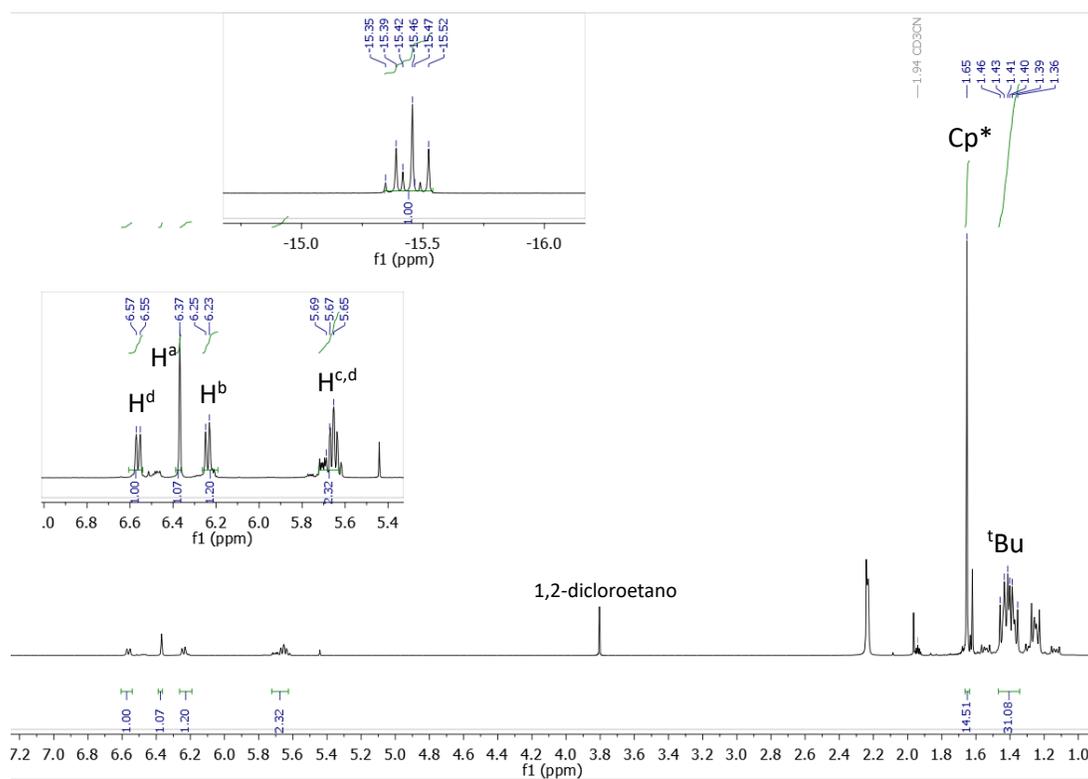


Figura 90. Espectro de RMN-¹H (CD₃CN) del complejo **BIM-CpSH**.

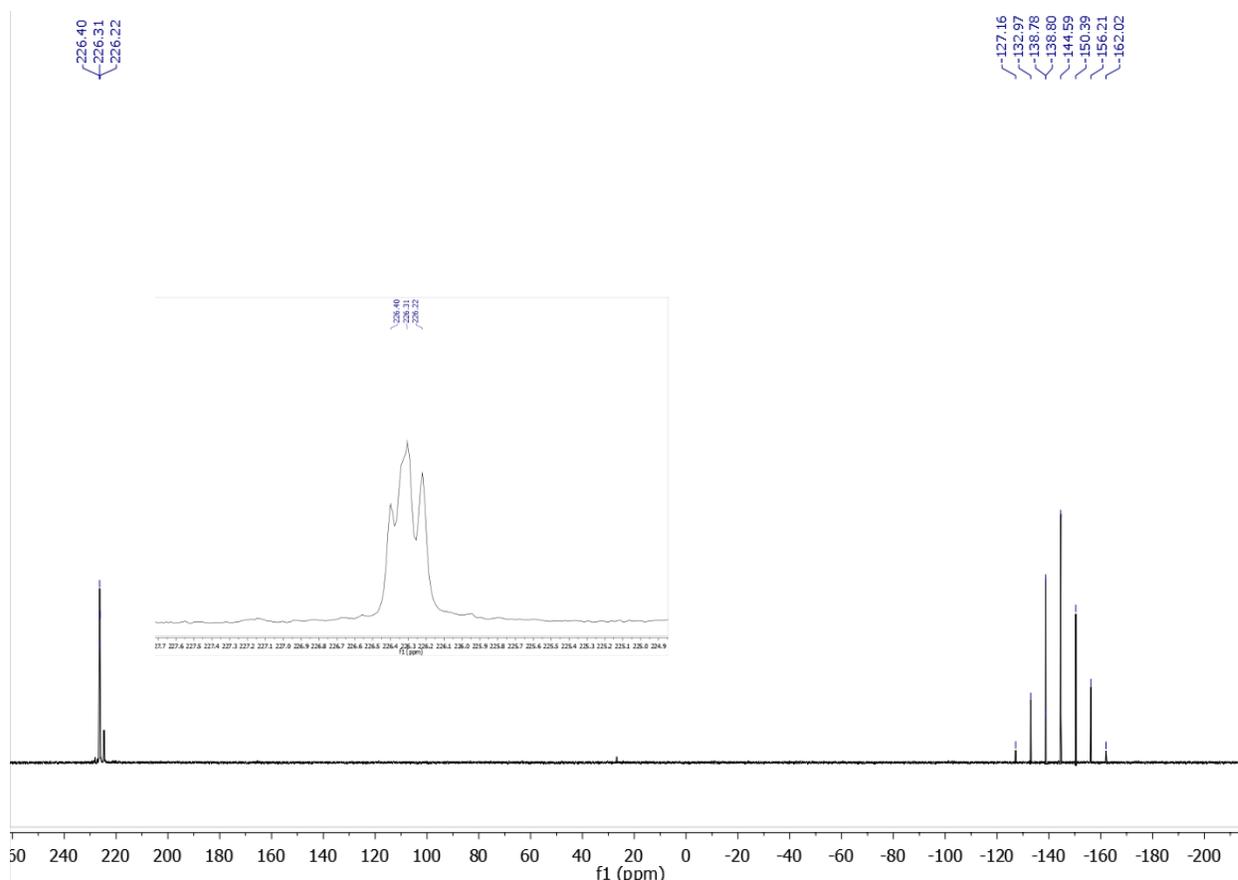
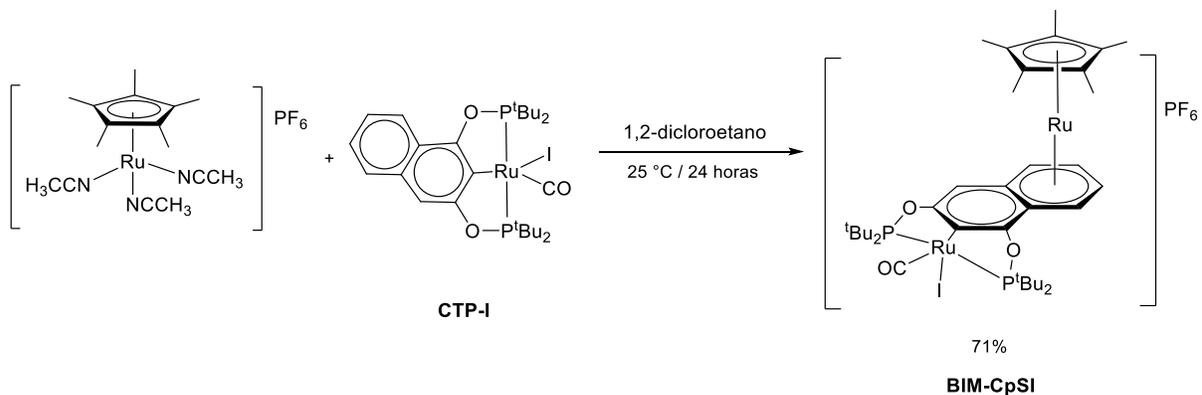


Figura 91. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN) del complejo **BIM-CpSH**.

Posteriormente, se obtuvo el complejo **BIM-CpSI**, a través de la reacción del complejo **CTP-I** con el precursor de rutenio $[\text{RuCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ en 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente. Tras realizar la purificación en una columna de silica usando una mezcla diclorometano/acetonitrilo (88/12) como eluyente, se analizó el producto por RMN. En el espectro de RMN- ^{31}P se observa el desplazamiento de la señal singlete de fósforo a 201.44 ppm, en este caso siendo a diferencia que, a pesar de la coordinación del segundo fragmento, no se observa desdoblamiento en la señal. Por otra parte, en el espectro RMN- ^1H , las señales del esqueleto aromático del ligante se desplazan a campo alto, encontrando la señal singlete del protón del anillo *endo* en 6.78 ppm. Sin embargo, nuevamente se observa un desplazamiento mucho mayor para las señales de los cuatro protones aromáticos en el anillo *exo*

del complejo, donde las señales se encuentran en 5.97, 6.45 y 6.75 ppm. Esta información nos permite nuevamente confirmar que la coordinación del segundo anillo aromático se da en el anillo *exo* del complejo.



Ecuación 25. Síntesis del complejo bimetalico **BIM-CpSI**

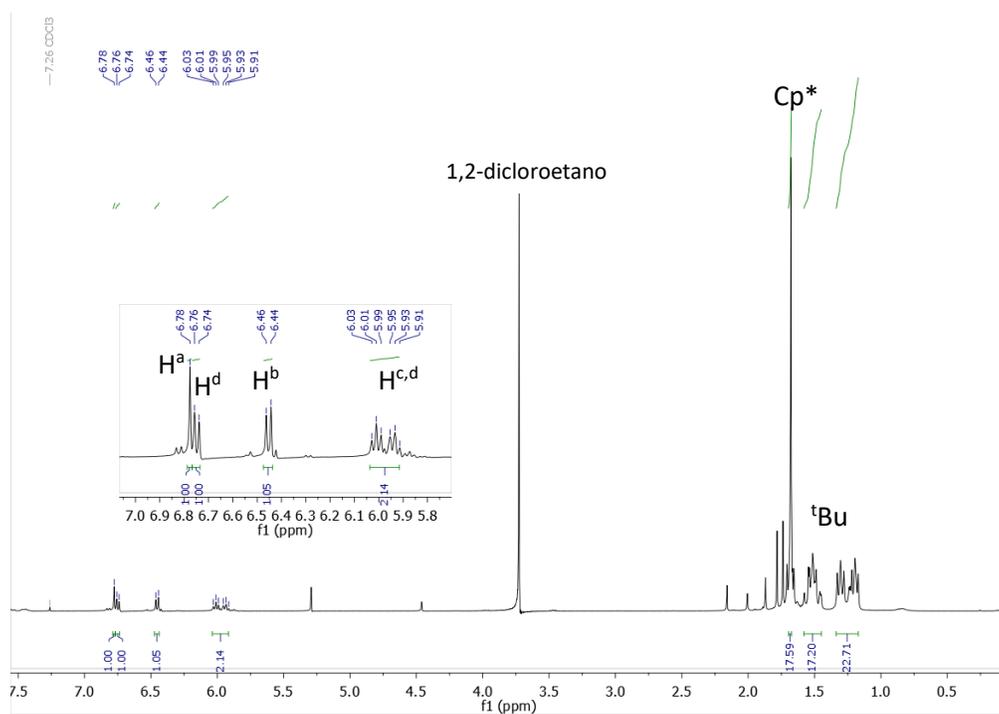


Figura 92. Espectro de RMN - ^1H (CDCl_3) del complejo **BIM-CpSI**.

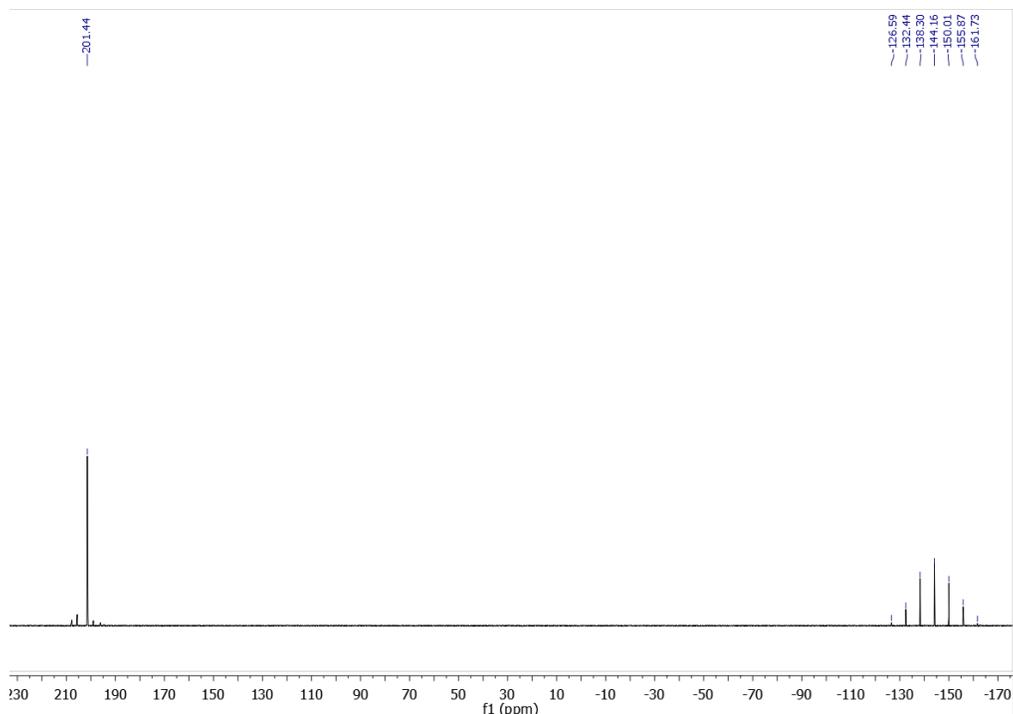
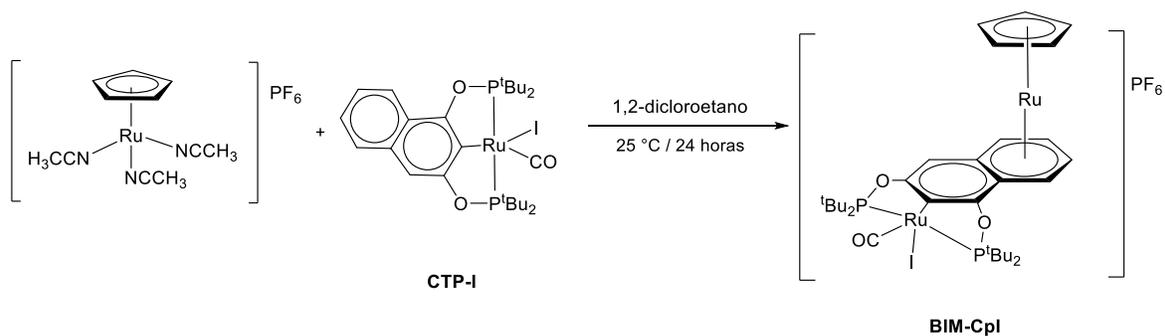


Figura 93. Espectro de RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) del complejo **BIM-CpSI**

También, se intentó obtener el complejo **BIM-Cpl**, mediante la reacción entre el complejo **CTP-I** y el precursor de rutenio [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆, donde en el segundo fragmento organometálico contiene el anillo ciclopentadienilo, en lugar del pentametilciclopentadienilo, con un procedimiento similar a los casos anteriores. Sin embargo, después del proceso de purificación a través de columna, aún se observan impurezas tanto en los espectros de RMN-¹H como en RMN-³¹P, siendo estas impurezas residuos del complejo monometálico y del precursor de rutenio. A pesar de lo anterior, es posible confirmar la formación del complejo pues se observan señales en la zona aromática entre 6.88 ppm y 7.38 ppm, con el desplazamiento característico a campo bajo con respecto al complejo monometálico **CTP-I**, característico de la coordinación del segundo rutenio. En la RMN-³¹P se observa en 202.33 ppm una señal cuadruplete, donde la coordinación del segundo fragmento tiene nuevamente un importante efecto sobre el desdoblamiento de la señal. También es importante mencionar que se observa la señal septuplete en -148.44 ppm característica del anión PF₆⁻. Además, mediante el espectro de IR también se confirma la presencia del anión PF₆⁻ por la banda característica en 834

cm^{-1} , además de la banda en 1942 cm^{-1} que corresponde al carbonilo metálico. La formación del derivado bimetálico también se confirma a través del espectro de masas ESI^+ pues se observa la señal del catión en 871 m/z $[\text{M}+1]$, mientras que en ESI^- se observa la señal en 145 m/z del anión.



Ecuación 26. Síntesis del complejo bimetálico **BIM-Cpl**

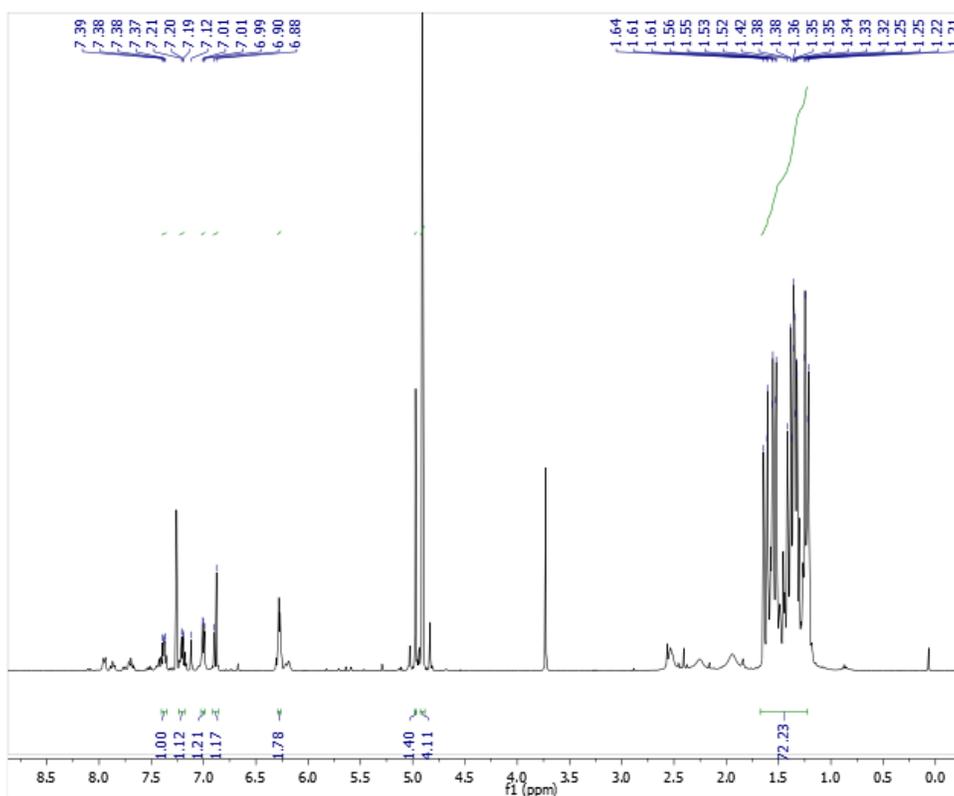


Figura 94. Espectro de RMN^{-1}H (CDCl_3) del complejo **BIM-Cpl**

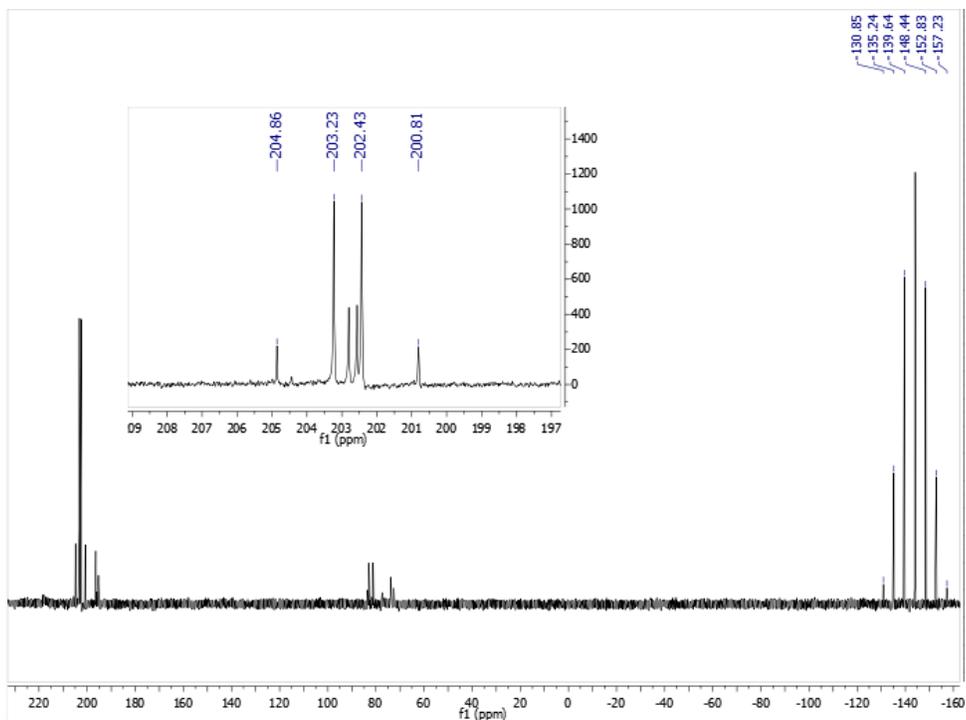


Figura 95. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del complejo **BIM-Cpl**

Para este complejo **BIM-Cpl**, se lograron obtener cristales adecuados para difracción de rayos X mediante difusión lenta de disolvente de la mezcla diclorometano/benceno/pentano, esto a partir del producto impuro obtenido. En la estructura obtenida se confirma que la coordinación del segundo fragmento organometálico sucede en el anillo *exo*. A continuación, se muestran los datos más relevantes de distancias de enlace y ángulos. Cabe destacar la distancia entre el rutenio coordinado al ligante pinza y el C del grupo carbonilo de 1.77(2) Å, distancia dentro del rango observado para los compuestos análogos. Además, se calcularon las distancias del segundo átomo de rutenio al centroide del anillo *exo* del ligante y al anillo ciclopentadienilo, siendo de 1.719 y 1.804 Å, respectivamente. Finalmente, se encuentra que la distancia entre el rutenio y el carbono ciclometalado es de 2.033(13) Å.

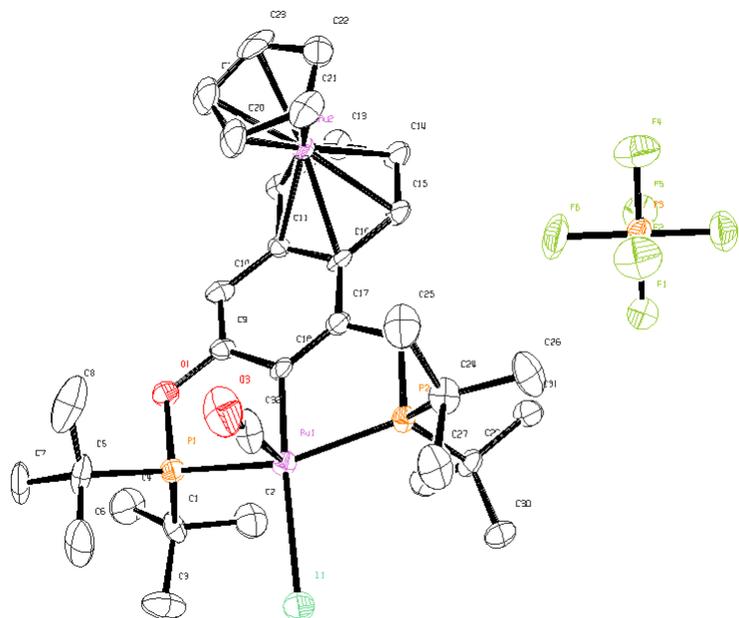


Figura 96. Diagrama ORTEP de la estructura del complejo **BIM-Cpl**

Tabla 5. Distancias de enlaces sobresalientes de la estructura **BIM-Cpl**.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ru(1)-C(32)	1.77(2)	Ru(2)- Areno(centroide)	1.719
Ru(1)-C(18)	2.033(13)	Ru(2)- Cp(centroide)	1.804
Ru(1)-P(2)	2.354(4)	Ru(1)-I(1)	2.7421(15)
Ru(1)-P(1)	2.356(4)	C(32)-O(3)	1.15(2)

De los ángulos de enlace observados, los más relevantes son los que encontramos alrededor del centro metálico coordinado al ligante POCOP. Los valores obtenidos relativamente cercanos a 90° confirman que existe una geometría de pirámide de base cuadrada alrededor de dicho átomo de rutenio, siendo los ángulos internos de los dos metalociclos los más cerrados.

Tabla 6. Ángulos de enlace más sobresalientes de la estructura **BIM-Cpl**.

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
C(32)-Ru(1)-C(18)	97.9(7)	C(32)-Ru(1)-P(2)	93.3(6)
C(18)-Ru(1)-P(2)	79.1(4)	C(32)-Ru(1)-P(1)	95.6(6)
C(18)-Ru(1)-P(1)	79.0(4)	P(2)-Ru(1)-P(1)	157.26(13)
C(32)-Ru(1)-I(1)	91.5(7)	C(18)-Ru(1)-I(1)	170.6(4)
P(2)-Ru(1)-I(1)	99.73(9)	P(1)-Ru(1)-I(1)	100.89(9)

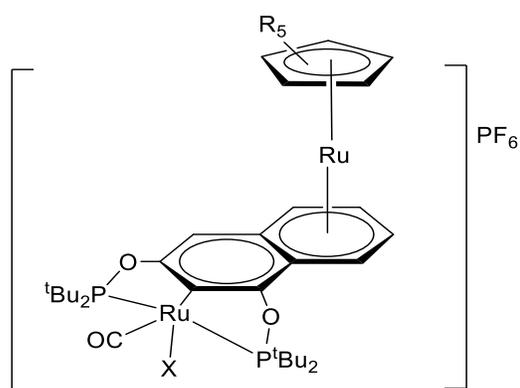
Tabla 7. Parámetros cristalográficos de la estructura **BIM-Cpl**.

Fórmula empírica	$C_{38}H_{52}F_6IO_3P_3Ru_2$	
Peso formula	1092.74	
Temperatura	120(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclinic	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.1007(7) Å b = 10.5712(9) Å c = 25.785(3) Å	$\alpha = 101.209(3)^\circ$ $\beta = 92.021(3)^\circ$ $\gamma = 101.695(3)^\circ$
Volumen	2114.6(3) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.716 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	1.619 mm ⁻¹	
F(000)	1088	
Tamaño del cristal	0.240 x 0.100 x 0.100 mm	
Rango θ de colección de datos	2.006 a 27.957°	
Rangos de índices	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflexiones colectadas	86966	
Reflexiones independientes	10110	
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos/Restricciones/Parámetros	10110 / 0 / 486	

Calidad del ajuste en F^2	1.078
Indices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1011, wR2 = 0.2738
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.1260, wR2 = 0.2969
Máximo-mínimo densidad electrónica residual	3.366 and -1.470 e.Å ⁻³

5.8. INTERCAMBIO POR EL ANIÓN TRISPHAT

El complejo bimetálico obtenido previamente **BIM-CpSCI** [43] y los obtenidos en este trabajo **BIM-CpSI** y **BIM-CpSH** presentan quiralidad planar cuando se lleva a cabo la coordinación del segundo fragmento organometálico. Como se describió en los antecedentes, es posible diferenciar los enantiómeros formados utilizando el anión quiral TRISPHAT. La metodología se basa en que los complejos obtenidos son catiónicos, por lo cual tienen como contraión al PF_6^- . De esta manera es posible hacer el intercambio por el anión quiral TRISPHAT, dando lugar a los diastereoisómeros correspondientes.



BIM-CpSCI: X = Cl, R= Me

BIM-CpSI: X = I, R= Me

BIM-CpSH: X = H, R= Me

Figura 97. Complejos bimetálicos estudiados para el intercambio de anión.

Trabajando con los complejos bimetálicos ya mencionados, se intentó llevar a cabo la formación de los diastereoisómeros correspondientes a través de la reacción con la sal quiral $[n\text{-Bu}_4][\text{TRISPHAT}]$. Esto permitiría, posteriormente llevar a cabo la

resolución de la mezcla racémica. Sin embargo, la mayoría de los experimentos no fue exitosa. Los primeros experimentos se realizaron a temperatura ambiente, a dos diferentes tiempos de reacción y dos diferentes disolventes, como se muestra en la siguiente tabla. Para estos experimentos, se llevó a cabo la reacción en las condiciones descritas, posteriormente se evaporó el disolvente, analizando el residuo por RMN, sin embargo, no se observó conversión alguna.

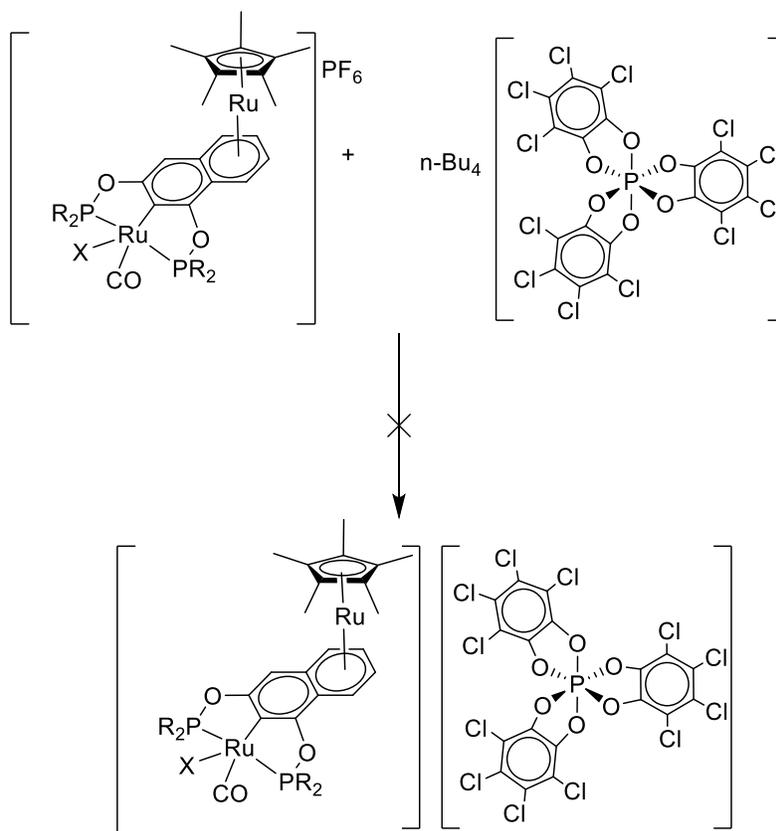


Figura 98. Intento de formación de los diastereoisómeros correspondientes de los complejos bimetálicos con quiralidad planar.

Debido a que estos primeros experimentos no fueron exitosos, se decidió modificar las condiciones de reacción. Para ello, se cambió el medio de reacción a una mezcla CH₂Cl₂/acetona, y un tiempo de reacción de 48 horas a temperatura ambiente. En estas condiciones, usando el compuesto **BIM-Cpsi**, se observan señales en el espectro de RMN-³¹P atribuibles a la formación de los diastereoisómeros.

Para discutir este análisis de los espectros de RMN- ^{31}P hay que recordar el espectro del compuesto **BIM-CpSI** puro, donde observamos el heptuplete del anión PF_6^- en -144.16 ppm y el doblete en 201.44 ppm correspondiente al ligante pinza POCOP coordinado.

Posteriormente, tras evaporar el disolvente de la mezcla de reacción en crudo y redissolver el residuo en disolvente deuterado se llevan a cabo los experimentos de RMN. En el espectro de RMN- ^{31}P observamos la señal del anión PF_6^- residual, además de la señal en -81.04 ppm correspondiente al anión $[\text{TRISPHAT}]^-$.

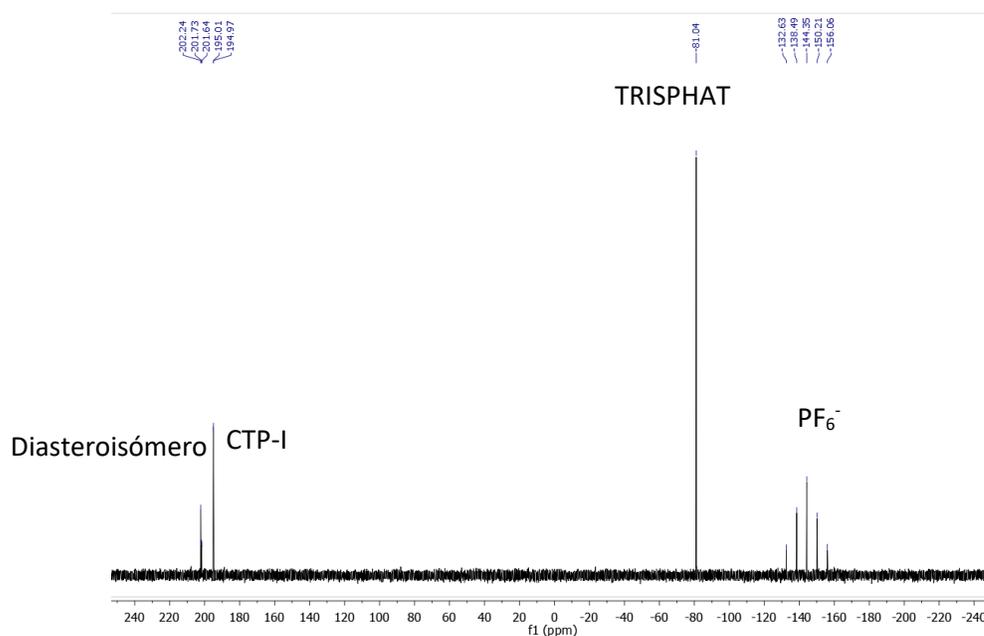


Figura 99. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del complejo **BIM-CpSI** (arriba) y espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del crudo de reacción entre el complejo **BIM-CpSI** y el compuesto $[\text{nBu}_4][\text{TRISPHAT}]$ (abajo)

Observamos alrededor de 195 ppm la señal del compuesto **CTP-I** producto de la demetalación del compuesto bimetálico. Sin embargo, la señal doblete original del compuesto **BIM-CpSI** en 201.44 ppm cambia, y se transforma en dos señales: un doblete en 201.69 ppm y un singulete en 202.24 ppm, que corresponderían a la formación de los diastereoisómeros correspondientes.

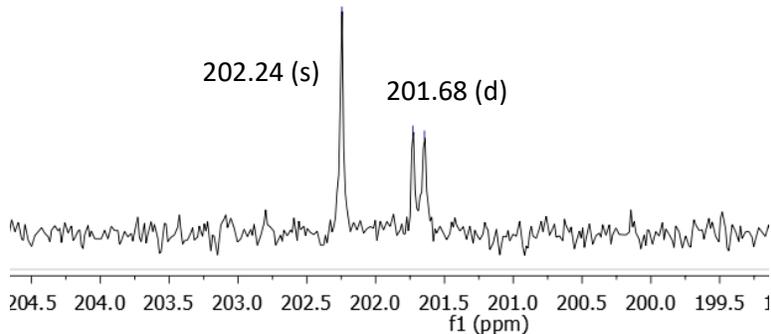


Figura 100. Ampliación del espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del crudo de reacción entre el complejo **BIM-CpSI** con el compuesto $[\text{nBu}_4][\text{TRISPHAT}]$.

Un comportamiento similar se observa cuando se utiliza el complejo **BIM-CpSCI** en las mismas condiciones de reacción. Después de evaporar el disolvente, se analizó el crudo de reacción por RMN. Centrándonos en los espectros RMN- ^{31}P , en la zona del ligante coordinado, podemos observar para el complejo de partida un doblete en 194.66 ppm. Posteriormente, tras llevar a cabo la reacción, esta señal cambia y ahora se observa lo que sería un singulete en 194.63 ppm y un triplete en 195.08 ppm, nuevamente atribuibles a la formación de los diastereoisómeros.

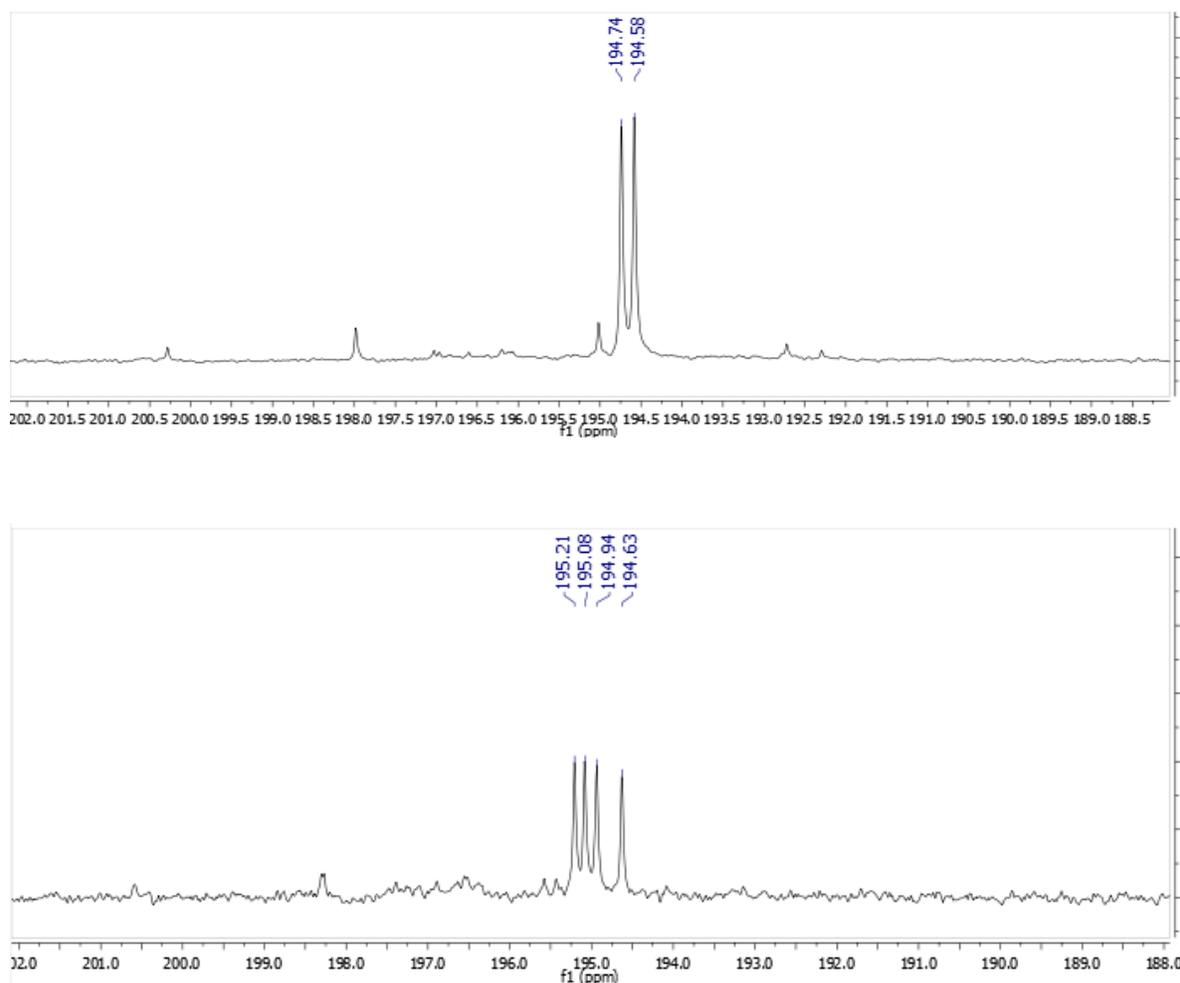


Figura 101. Ampliación del espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del complejo **BIM-CpSCI** (arriba) y ampliación espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del crudo de reacción entre el complejo **BIM-CpCl** con el compuesto $[\text{nBu}_4][\text{TRISPHAT}]$ (abajo).

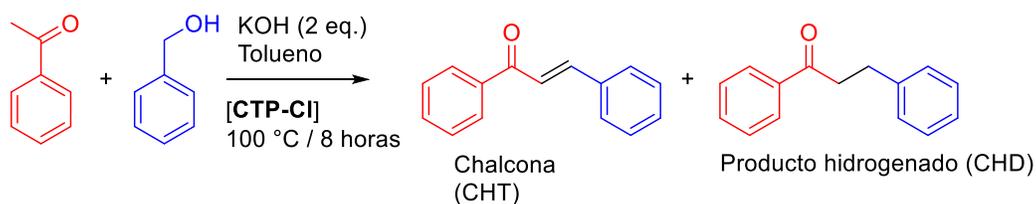
5.10. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se seleccionaron los procesos de alquilación de cetonas y el acoplamiento de alcoholes y aminas primarias. Ambas reacciones involucran la oxidación de alcoholes primarios como un paso clave y, según la literatura, el rutenio puede realizar este proceso de manera efectiva [70].

Para los experimentos catalíticos preliminares se seleccionó el compuesto **CTP-CI** por ser el más estable y sencillo de preparar.

5.9.1. ALQUILACIÓN DE METILCETONAS

Previamente, se realizó un experimento para la alquilación de la acetofenona usando 1 equivalente de alcohol bencílico como agente alquilante. Se usó 1 mol% del catalizador, utilizando en tolueno seco como disolvente, a una temperatura de 100°C. Se probaron tres diferentes bases (2 equivalentes): trietilamina (NEt_3), carbonato de potasio (K_2CO_3) y KOH, además de un medio sin base. Las muestras tomadas en la primera prueba a las 6 horas no muestran conversión hacia ninguno de los productos esperados en la cromatografía de gases cuando se utilizan NEt_3 o K_2CO_3 , y tampoco existe conversión en ausencia de una base. Solo el uso de una base fuerte como KOH muestra una alta conversión de la acetofenona a los productos esperados [43]. Este resultado indica que es necesaria una base fuerte para la desprotonación del grupo metilo en la cetona y permite que se inicie el proceso, tal como se ha observado en otros estudios [70].



Ecuación 26. Reacción modelo de la alquilación de acetofenona con alcohol bencílico como agente alquilante. [CTP-CI] = 1 mol%

Aunque se observó una alta conversión, del 94%, que indica una buena actividad en la oxidación del alcohol primario, el proceso de hidrogenación no se ve favorecido, pues el producto principal es la chalcona, con un 95% de selectividad, es decir, que no se lleva a cabo la hidrogenación del doble enlace. Para cambiar esto, se aumentó el número de equivalentes del alcohol, que es la fuente de hidrógeno, para favorecer la hidrogenación del doble enlace. Cuando se utilizan 5 equivalentes del alcohol primario se favorece la hidrogenación del doble enlace, formando el producto hidrogenado, pues, aunque en todos los casos la conversión es superior al 95%, solamente cuando se tienen los 5 equivalentes del alcohol bencílico se obtiene 100 % de conversión y 100% de selectividad [43].

Tabla 8. Efecto de los equivalentes de alcohol bencílico en la alquilación de la acetofenona.

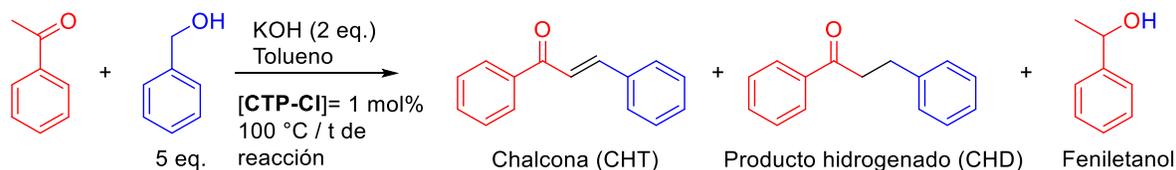
Equivalentes de alcohol bencílico	Conversión (Relacionada a la acetofenona)	Selectividad (%)	
		CHT	CHD
1 mmol	94	95	5
3 mmol	100	10	90
5 mmol	100	0	100

Condiciones: 1 mol% de catalizador, tolueno, 2 equivalentes de KOH, 100 °C, 8 horas.

Aunque debido a su estabilidad se usó el complejo **CTP-CI** para establecer las condiciones óptimas de reacción para el proceso catalítico, sabemos que el complejo **CTP-CI** se puede convertir en su derivado hidruro en un medio de base fuerte en presencia de un alcohol primario, reacción que fue estudiada previamente en este trabajo. Cuando se lleva a cabo la reacción del complejo **CTP-CI** con un alcohol primario en presencia de KOH sucede la conversión cuantitativa hacia el complejo **CTP-H**. Por lo tanto, con el fin de profundizar en el posible papel del hidruro, se realizó un seguimiento de la reacción utilizando el complejo **CTP-H**.

Para la alquilación de la acetofenona usando alcohol bencílico, la reacción a las 2 horas presenta un 10% de conversión al producto hidrogenado y se observa en un 31% de conversión a la chalcona. También el feniletanol, producto de la transferencia de hidrógeno de la acetofenona, se observa en 13% de conversión. Transcurridas 4 horas, la conversión aumenta al 55% para el producto hidrogenado y solo queda el 5% de la chalcona, también queda el 11% del feniletanol. A las 6 horas de reacción podemos observar un 69% de conversión al producto hidrogenado y no se observa chalcona, sin embargo, continua presente un 7% de feniletanol. Cuando se completan las 8 horas de reacción, se observa un 97% de conversión al producto hidrogenado y nada de feniletanol. La desaparición gradual del feniletanol podría explicarse porque el feniletanol formado inicialmente a través de la reacción de transferencia de hidrógeno se oxida gradualmente por efecto del

catalizador, regresando a la acetofenona y de esta manera continua la reacción de alquilación que es el proceso más favorecido. Es importante mencionar que se observan trazas de subproductos, como el producto de doble alquilación. A continuación, se muestra un gráfico para ver la evolución de la conversión de cada compuesto en función del tiempo.



Ecuación 27. Productos observados en el seguimiento de la reacción de alquilación de la acetofenona.

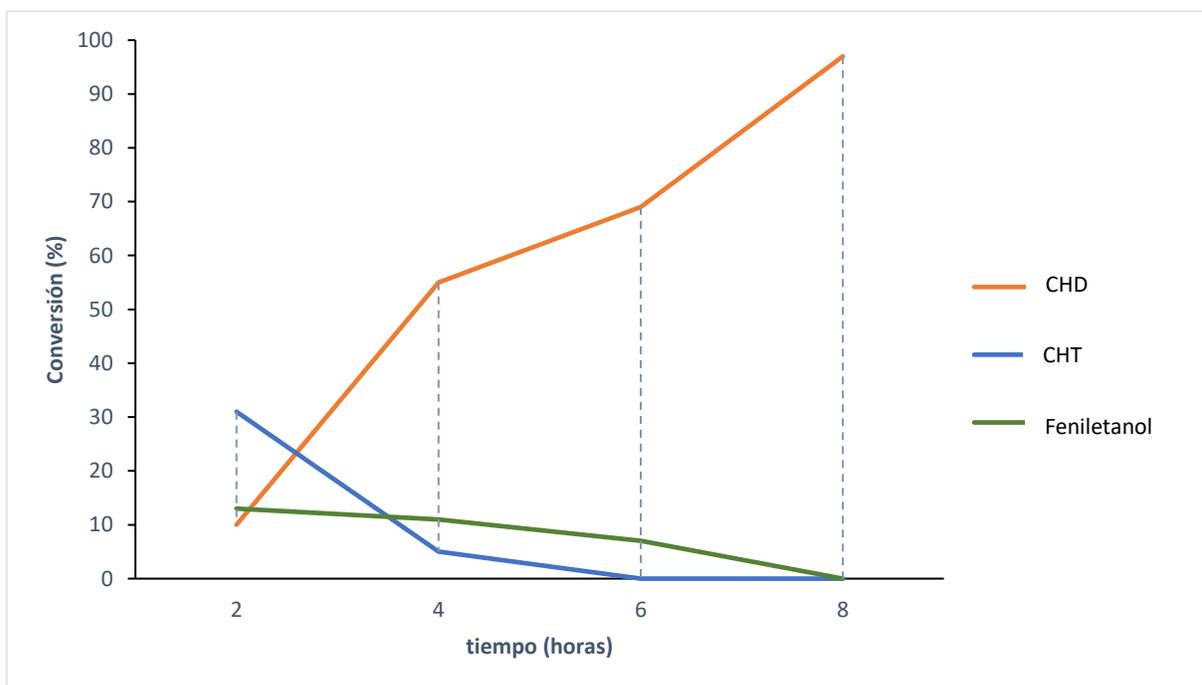
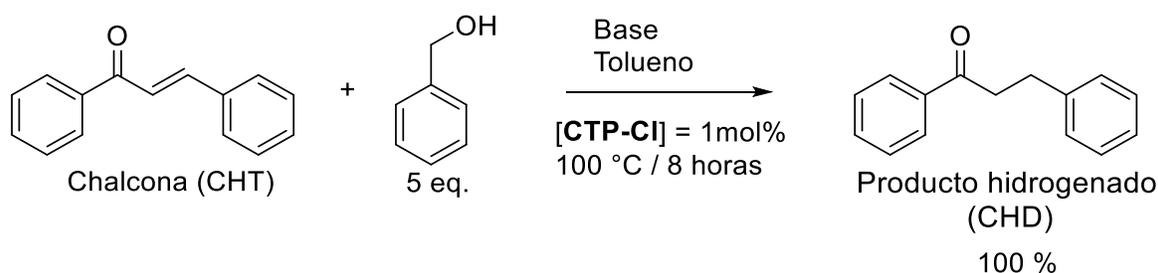


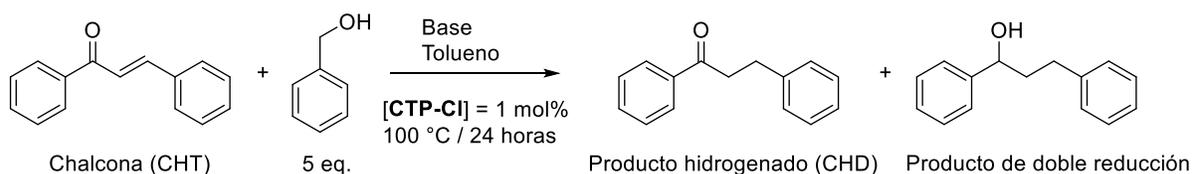
Figura 102. Seguimiento de la reacción de la alquilación de acetofenona con alcohol bencílico.

Además, con el fin de estudiar si el catalizador **CTP-CI** podía llevar a cabo la hidrogenación del doble enlace C-C que se forma como intermediario en la reacción catalítica cuando se produce la chalcona, se realizó otro experimento donde se llevó a cabo la hidrogenación directa de la chalcona en las mismas condiciones de los

otros experimentos catalíticos. Después de las 8 horas de reacción, no se observa la chalcona y se forma completamente el producto hidrogenado (**Ecuación 54**). Esto muestra la eficiencia del catalizador para el proceso de hidrogenación de la doble ligadura dentro del ciclo catalítico. Curiosamente, cuando se aumenta el tiempo de reacción a 24 horas, en el cromatograma obtenido se observa que el pico del producto se divide en dos picos superpuestos con un tiempo de retención muy similar, y el análisis de masas confirma que uno de los picos corresponde al producto hidrogenado con un pico en 210 *m/z*, mientras que se observa otro pico en 212 *m/z*, producto de la segunda hidrogenación, es decir la hidrogenación del grupo carbonilo (**Ecuación 28**).



Ecuación 28. Hidrogenación de la chalcona (8 horas de reacción).



Ecuación 29. Hidrogenación de la chalcona (24 horas de reacción). Nota: Los picos observados en el cromatograma de ambos productos se traslapan, y no es posible calcular con certeza la proporción entre ambos.

Posteriormente, se realizaron una serie de experimentos con los 5 complejos tipo pinza POCOP de rutenio como catalizadores para evaluar el efecto del ligante X en la actividad catalítica. Para la alquilación de cetonas, en la **Tabla 9** se muestran los resultados obtenidos destacando que en la mayoría de los casos se observa una total selectividad hacia el producto hidrogenado. Sin embargo, la excepción es el complejo **CTP-I** (**Tabla 9**, Entrada 5), pues en este caso se observa que la

selectividad es del 77% para dicho producto hidrogenado, mientras es el único experimento donde se observa la chalcona, en un 23% de selectividad. La conversión se calculó por cromatografía de gases-espectrometría de masas utilizando n-decano como estándar interno. Los resultados muestran que los complejos **CTP-CI** y **CTP-H** son los catalizadores más eficientes para el proceso. La similitud entre los resultados entre estos compuestos podría estar relacionada con la conversión de **CTP-CI** a **CTP-H** en las condiciones de reacción, siendo un indicativo de que el complejo **CTP-H** es la especie activa. Sin embargo, cuando se utiliza **CTP-H** como catalizador se observan trazas del producto de dialquilación. El complejo **CTP-Tfa** también muestra un buen desempeño para la reacción, mientras que el compuesto **CTP-Br** muestra la conversión más moderada, del 62%. Por otra parte, el complejo **CTP-I** también muestra conversión, pero con un alto porcentaje de la chalcona. Tanto el valor de la conversión más baja para **CTP-Br**, como la presencia de la chalcona con **CTP-I**, puede ser debido a una menor eficiencia en la transformación de dichos derivados al compuesto hidruro, que se propone como clave en esta reacción.

Tabla 9. Alquilación de la acetofenona con alcohol bencílico con diferentes catalizadores.

Entrada	Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	
			CHD	CHT
1	CTP-CI	100	100	0
2	CTP-H	97	100	0
3	CTP-Tfa	84	100	0
4	CTP-Br	62	100	0
5	CTP-I	100	77	23

Condiciones: 1 mol% de catalizador, tolueno KOH (2 equivalentes), 100 °C, 8 horas.

Debido al buen desempeño y la facilidad de síntesis del complejo **CTP-CI**, este compuesto fue seleccionado como catalizador para evaluar la actividad catalítica con diferentes sustratos. Aunque el derivado hidruro **CTP-H** presenta un

comportamiento similar, se seleccionó el derivado cloruro porque su obtención implica un paso menos, y muestra una mayor estabilidad en condiciones atmosféricas, facilitando su uso. Además, ningún otro subproducto se observa cuando se utiliza el **CTP-CI**. Por lo tanto, se llevaron a cabo las reacciones catalíticas usando 1 mol% del complejo **CTP-CI** como catalizador, 2 equivalentes de KOH, en tolueno a 100°C, utilizando diferentes alcoholes y diferentes cetonas.

Un primer resultado (**Tabla 10**, Entrada 2-4) relevante en la alquilación de metilcetonas es que la presencia de sustituyentes (metilo, nitro o metoxi, en posición 4 del anillo aromático) sobre el alcohol afecta significativamente la eficiencia del proceso. La presencia de un fuerte grupo atractor, como el nitro (**Tabla 10**, Entrada 3) sobre el alcohol aromático implica una muy baja conversión del 3% y no se observa hidrogenación del doble enlace. Cuando el sustituyente en el alcohol es un grupo donador, el impacto sobre la conversión es menor. Por ejemplo, el grupo metilo (**Tabla 10**, Entrada 2) muestra una buena conversión del 78%, se tiene una selectividad por el derivado que presenta el doble enlace del 71%. Mientras que con el grupo metoxi (**Tabla 10**, Entrada 4), un donador fuerte, se observa una conversión menor en comparación con el metilo, pues en este caso es del 58% pero con preferencia por la formación del producto hidrogenado, teniendo un 71% de selectividad.

Por otra parte, la sustitución sobre la cetona aromática por un grupo metoxi ó incluso el uso de la α -tetralona muestra una conversión muy buena con selectividad total hacia el producto hidrogenado. Esto debido a que la cetona no interacciona directamente con el centro metálico, sino que en primera instancia solo sufre la desprotonación en posición alfa al carbonilo. Por lo tanto, los sustituyentes no tienen un efecto apreciable sobre dicha reacción de desprotonación.

Además, cuando se usa un alcohol alifático o una cetona alifática, la conversión se ve afectada drásticamente, con una conversión por debajo del 5% cuando se usa el 1-pentanol (**Tabla 10**, Entrada 7). Además, cuando se utiliza la 2-heptanona, el análisis por GC-MS muestra picos que sugieren que el producto formado proviene de la doble alquilación, es decir, que una cadena alquílica se une en los dos

carbonos en posición alfa al carbonilo. Esto último se explica debido a que la 2-heptanona tiene dos protones ácidos, por lo que ambos son susceptibles a la desprotonación en el medio de reacción con KOH. Ambos sitios son lo suficientemente ácidos para favorecer la reacción, ya que ambos átomos de carbono están en la posición α del grupo carbonilo. Derivado de lo anterior, la alquilación puede ocurrir tanto sobre el metilo como sobre el metileno. En este caso el producto principal es el producto con dos dobles enlaces (79% de selectividad) con una proporción menor del producto completamente hidrogenado (21% de selectividad).

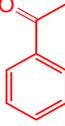
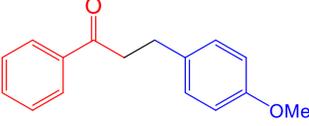
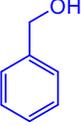
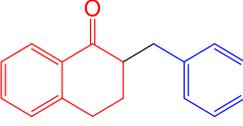
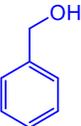
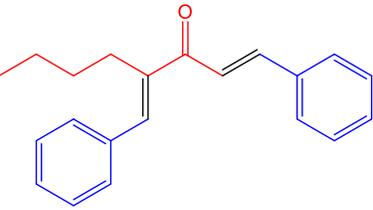
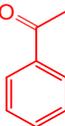
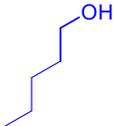
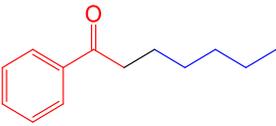


Ecuación 30. Alquilación de diferentes cetonas utilizando diferentes alcoholes

[CTP-Cl] = 1 mol%

Tabla 10. Alquilación de diferentes cetonas con diferentes alcoholes.

Entrada	Cetona	Alcohol	Producto mayoritario	Conversión (%)	Selectividad (%)	
					CHD	CHT
1				94	100	0
2				78	29	71
3				3	0	100

4				59	71	29
5				76	100	0
6				47	21 (doble alquilación)	79 (doble alquilación)
7				5	100	0

Condiciones: 1 mol% de catalizador **CTP-Cl**, tolueno, KOH (2 eq.) 100 °C, 8 horas.

A continuación, se muestra la propuesta para la serie de reacciones en el mecanismo de la alquilación de cetonas basada en la literatura [70] y en los resultados obtenidos en este trabajo. Primero, para la alquilación de cetonas, el alcohol primario en presencia de la base fuerte OH⁻ permite la formación del alcóxido, luego este reemplaza al ligante halogenuro en la esfera de coordinación. Después de una β-eliminación se forma el complejo hidruro. Por otro lado, la misma base fuerte puede desprotonar el metilo en la cetona y puede ocurrir la reacción de ataque nucleofílico sobre el aldehído liberado. El producto formado con el doble enlace se coordina con el complejo hidruro para llevar a cabo el proceso de hidrogenación del doble enlace con ayuda de otra molécula del alcohol liberando el producto hidrogenado, y regenerando la especie con el alcóxido coordinado.

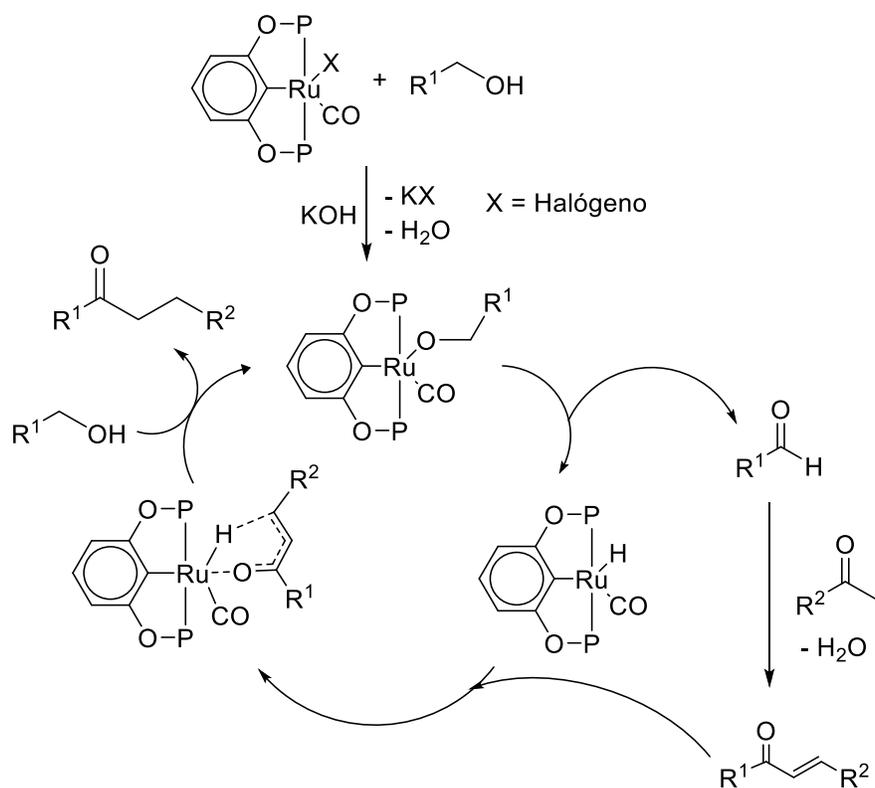
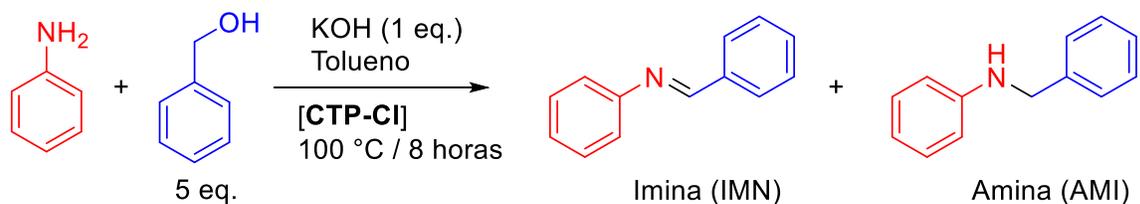


Figura 103. Propuesta para el mecanismo de la alquilación de cetonas.

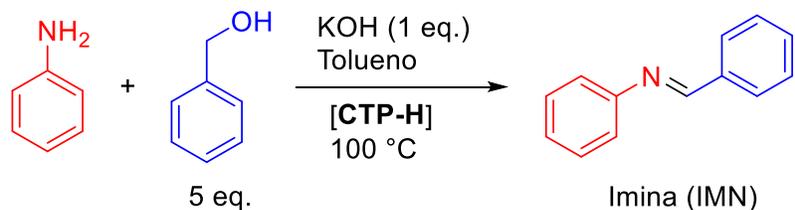
5.9.2. ACOPLAMIENTO DE ALCOHOLES CON AMINAS PRIMARIAS

Para estudiar el acoplamiento de alcoholes con aminas primarias, se realizó un primer experimento para el acoplamiento de anilina y alcohol bencílico teniendo en cuenta lo observado para la alquilación de la acetofenona. Las condiciones para este experimento se establecieron como 1 mol% del compuesto **CTP-CI** como catalizador utilizando tolueno, y una temperatura de 100°C. El uso de KOH (1 equivalente) también fue importante, lo cual indica que también es necesario un medio de base fuerte para el proceso, puesto que, en ausencia de base, o con bases débiles solo se observan trazas del producto. Este experimento preliminar muestra una conversión del 100% para el acoplamiento y selectividad total para el producto imina ya que no se observó el otro posible producto que es la amina.



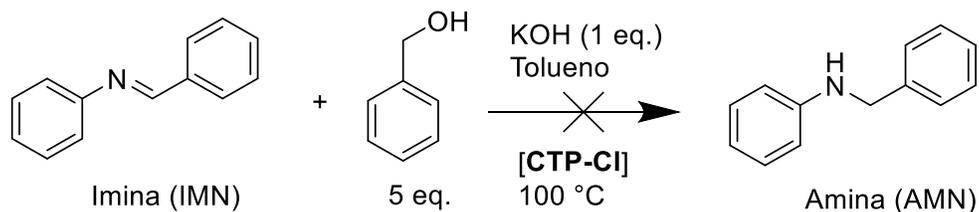
Ecuación 31. Acoplamiento de anilina con alcohol bencílico. [CTP-CI] = 1 mol%

En esta reacción, también se llevó a cabo un seguimiento usando el complejo **CTP-H** como catalizador. Para el acoplamiento del alcohol bencílico y la anilina, la reacción a las 2 horas muestra un 56% de conversión. Cuando han pasado 4 horas, la conversión aumenta al 74%. A las 6 horas de reacción podemos observar un 90% de conversión y finalmente, cuando se completan las 8 horas se alcanza el 100% de conversión. En este caso, cuando se realiza el experimento con un tiempo de reacción superior a 24 ó 48 horas, no se observa ningún otro producto, es decir, que no se produce la hidrogenación del doble enlace C – N. Tampoco el experimento a partir del producto de imina N-bencilidenanilina muestra conversión al producto hidrogenado (**Ecuación 33**).



Ecuación 32. Seguimiento del acoplamiento de anilina con alcohol bencílico.

[CTP-H] = 1 mol%



Ecuación 33. Intento de la hidrogenación de la N-bencilidenanilina. [CTP-CI] = 1 mol%

Los 5 compuestos de rutenio (**CTP-Cl**, **CTP-Br**, **CTP-I**, **CTP-H**, **CTP-Tfa**) también se probaron en el acoplamiento del alcohol bencílico y la anilina. La conversión se calculó por cromatografía de gases-espectrometría de masas utilizando n-decano como estándar interno. En esta reacción podemos observar un comportamiento similar al proceso antes mencionado de la alquilación de cetonas, con los complejos **CTP-Cl** y **CTP-H** como los catalizadores más eficientes, también el complejo **CTP-I** muestra la misma conversión total. Por otra parte, los complejos **CTP-Tfa** y **CTP-Br** muestran las conversiones más moderadas, con valores del 84 y 16%, respectivamente. También, es importante mencionar que la reacción es totalmente selectiva hacia la imina. La presencia necesaria de KOH en el medio, indica que, para esta reacción también es clave pasar por la conversión de cada complejo al derivado hidruro **CTP-H**.

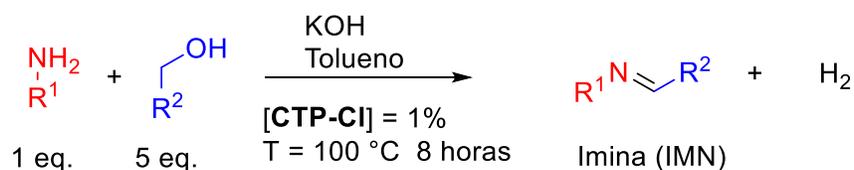
Tabla 11. Acoplamiento de anilina y alcohol bencílico con diferentes catalizadores.

Entrada	Catalizador	Conversión (IMN) (%)
1	CTP-Cl	100
2	CTP-H	100
3	CTP-Tfa	84
4	CTP-Br	16
5	CTP-I	100

Condiciones: 1 mol% de catalizador, tolueno, KOH (2 eq.), 100°C, 8 horas.

En este caso también se evaluaron diferentes sustratos utilizando el catalizador **CTP-Cl** que mostró el mejor rendimiento para la reacción modelo. En este caso, el sistema catalítico es poco tolerante a la sustitución con grupos fuertemente atractores sobre la amina aromática debido a que las sustituciones *para* y *meta* por el grupo nitro muestran conversiones muy pobres del 5% ó trazas, respectivamente (**Tabla 10**, Entradas 1 y 2), solo en la posición *orto* aumenta un poco la eficiencia de la conversión observándose el 23% de conversión. Esto podría explicarse debido a que la presencia del grupo atractor de densidad electrónica dificulta el ataque

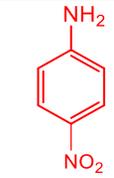
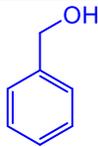
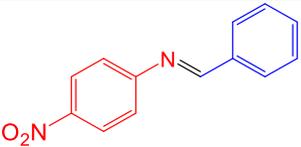
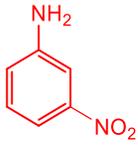
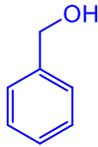
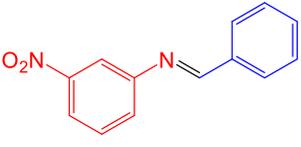
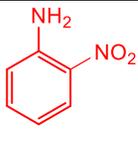
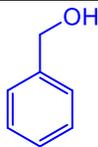
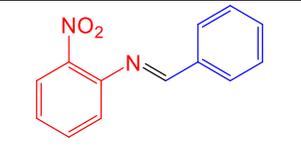
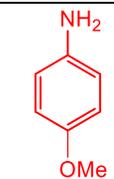
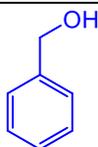
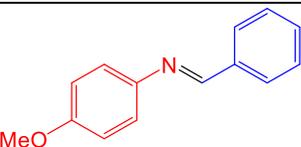
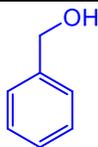
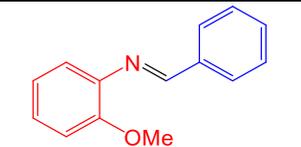
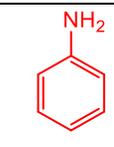
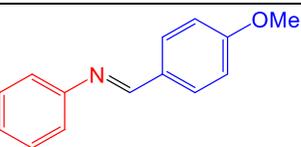
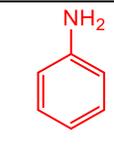
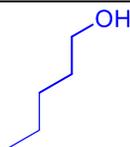
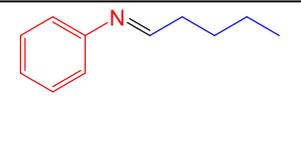
nucleofílico de la amina hacia el aldehído formado en el medio, reacción que daría lugar al producto deseado. Por otro lado, la presencia de un grupo donador fuerte, como el grupo metoxi, sobre la anilina mostró buenas conversiones cuando el sustituyente está en la posición *para* (100%, **Tabla 12**, Entrada 4). Sin embargo, la sustitución en la posición *orto* disminuye la eficiencia al 53% (**Tabla 12**, Entrada 5). La presencia en esta posición del metoxi, dificultaría también el ataque hacia el aldehído, necesario para formar el producto. La sustitución con el grupo donador metoxi sobre el alcohol aromático aparentemente no afecta la conversión. Finalmente, el uso de un alcohol alifático muestra solo trazas del producto esperado (**Tabla 12**, Entrada 7), siendo la posible explicación que el aldehído formado puede evaporarse pues su punto de ebullición es de 103°, muy cercano a la temperatura de reacción, saliendo del medio de reacción y disminuyendo drásticamente la conversión.



Ecuación 34. Acoplamiento de diferentes aminas con diferentes alcoholes.

[CTP-CI] = 1 mol%

Tabla 12. Acoplamiento entre aminas y alcoholes.

Entrada	Amina	Alcohol	Producto Imina	Conversión (IMN) (%)
1				5
2				trazas
3				23
4				100
5				53
6				100
7				trazas

Condiciones: 1 mol% de catalizador, tolueno, KOH (1 eq.), 100°C, 8 horas.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de una base fuerte como el KOH es necesaria, lo que nos permite proponer que los derivados **CTP-Cl**, **CTP-Tfa**, **CTP-**

Br y **CTP-I** se convierten en el derivado hidruro **CTP-H** en estas condiciones, lo cual sería un paso clave en el ciclo catalítico.

En una propuesta similar para el mecanismo del acoplamiento de alcoholes y aminas, el medio de base fuerte forma el alcóxido correspondiente, luego se produce la sustitución del halogenuro y una β -eliminación libera el aldehído que puede reaccionar con la amina formando la imina final.

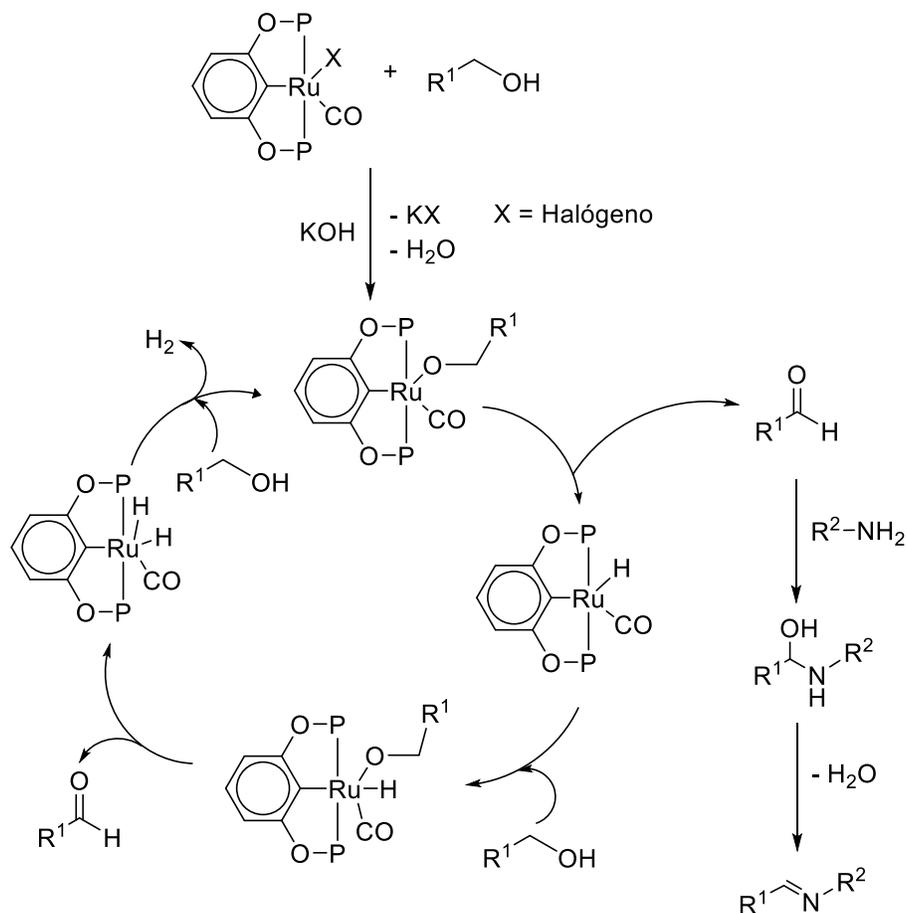


Figura 104. Propuesta de mecanismo para el acoplamiento de alcoholes y aminas.

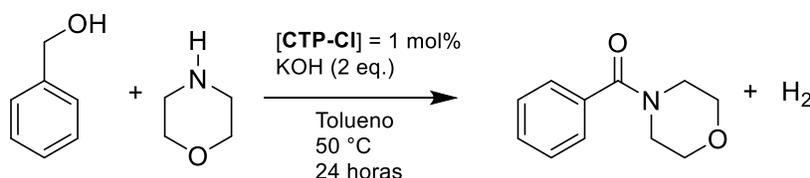
5.10.3. ACOPLAMIENTO DE ALCOHOLES CON AMINAS TERCIARIAS

Hasta este punto, el trabajo con las aminas se centró en el uso de aminas primarias. Sin embargo, otro punto de interés es el uso de aminas secundarias para el acoplamiento de alcoholes primarios. El producto de formación de dicho proceso es

una amida, por lo cual se tiene mucho interés pues esto resulta una alternativa a los procesos tradicionales de síntesis orgánica de esta clase de compuestos que usualmente requieren condiciones drásticas de reacción.

Como un primer estudio se eligió como reacción modelo el acoplamiento entre el alcohol bencílico y la morfolina, utilizando el tolueno como disolvente en presencia de hidróxido de sodio a 50°C por 24 horas. Al hacer un análisis de esta reacción por RMN-¹H del crudo de reacción después de haber realizado una filtración en celita, se observa mayoritariamente las señales de los sustratos sin reaccionar.

Sin embargo, este mismo crudo de reacción se mandó a analizar por masas ESI-TOF-MS. El espectro de masas obtenido muestra la señal correspondiente al producto amida esperado. Tomando este resultado en cuenta, es posible decir que esta reacción en efecto puede ser catalizada por el compuesto tipo pinza **CTP-Cl**. Es necesario optimizar las condiciones de reacción de este proceso para poder obtener el producto amida de forma cuantitativa.



Ecuación 35. Acoplamiento del alcohol bencílico con la morfolina.

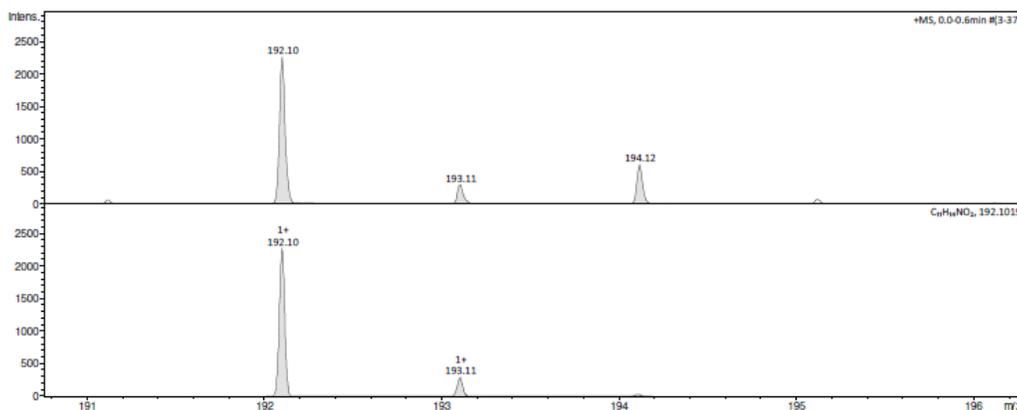


Figura 105. Espectro de masas ESI-TOF-MS del crudo de reacción, experimental (superior) y simulación (inferior)

5.10.4. HIDROSILILACIÓN DE ALQUINOS

Durante el último semestre de los estudios de doctorado se realizó una estancia de investigación en el laboratorio de Química de Sistemas Organometálicos, en el Instituto Le Bel de la Universidad de Estrasburgo (Francia), bajo la asesoría del Dr. Jean-Pierre Djukic. El Dr. Djukic cuenta con una amplia experiencia en el estudio de procesos de hidrosililación, por lo cual se exploró el potencial de los compuestos tipo pinza POCOP obtenidos en el Instituto de Química de la UNAM en procesos que involucran la activación del enlace Si-H para la formación de enlaces Si-E (E = C, O, N).

Para este proceso se seleccionaron los siguientes compuestos tipo pinza POCOP monometálicos.

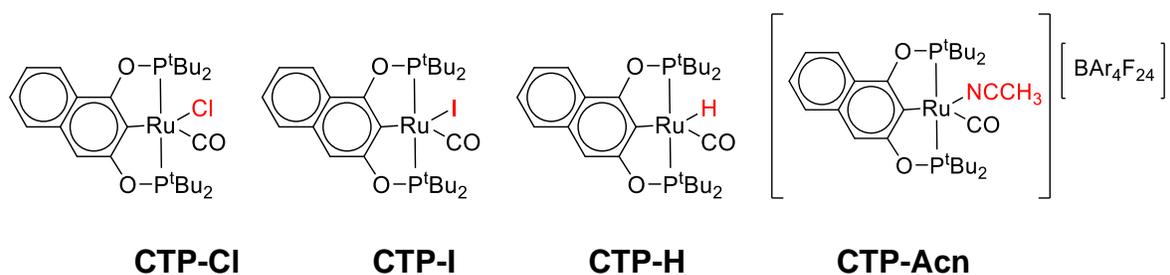
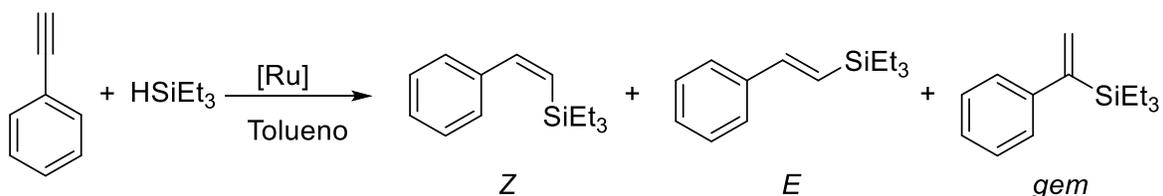


Figura 106. Complejos seleccionados como catalizadores para los procesos de activación de silanos.

Un primer experimento se llevó a cabo utilizando el compuesto **CTP-Cl** como catalizador en la hidrosililación de alquinos, usando al fenilacetileno y el trietilsilano como sustratos modelo. Se probaron como disolventes diclorometano, THF y tolueno.



Ecuación 36. Hidrosililación del fenilacetileno.

Utilizando como catalizador el compuesto **CTP-CI**, después de 24 horas, se hace un análisis del crudo de reacción por RMN-¹H. En los experimentos en diclorometano y THF no se observa la formación de los productos esperados. En el experimento con tolueno, en el espectro se observan las señales características (del trietilsilano) de los posibles productos para el proceso de hidrosililación: los isómeros *Z*, *E* y geminal (**Ecuación 36**). Un análisis a detalle de la zona entre 5.55 y 6.50 ppm, nos permite asignar la formación de cada uno de los isómeros esperados, con base en lo reportado en la literatura para dichos compuestos [85]. El doblete en 5.75 ppm corresponde al isómero *Z*, el doblete en 6.42 ppm se encuentra el isómero *E*, y finalmente, los dobletes en 5.56 y 5.86 ppm corresponden al isómero geminal. Se obtiene los isómeros en una proporción 59:29:12 (*Z*:*E*:gem) (calculado por RMN usando el 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno)

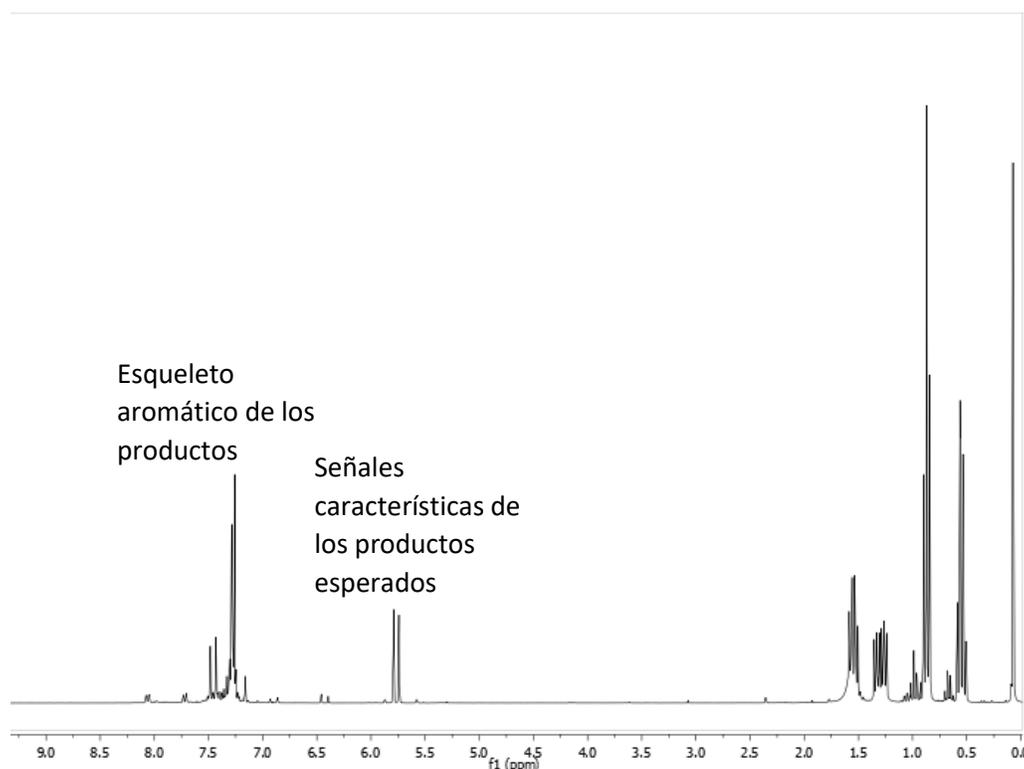


Figura 107. Espectro de RMN – ¹H del crudo de la reacción modelo del proceso de hidrosililación.

Una vez confirmado que existe actividad catalítica con el complejo **CTP-CI**, se comenzaron los estudios cuantitativos por RMN-¹H en diferentes condiciones de

reacción, utilizando el 1,3,5-metoxibenceno como estándar interno. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla. Típicamente se colocó 1 mmol fenilacetileno, 1 mmol de trietilsilano en tolueno como disolvente a diferentes temperaturas. Pasado el tiempo de reacción, se agregó el estándar interno, se evaporó el disolvente, y el residuo se analizó por RMN- ^1H .

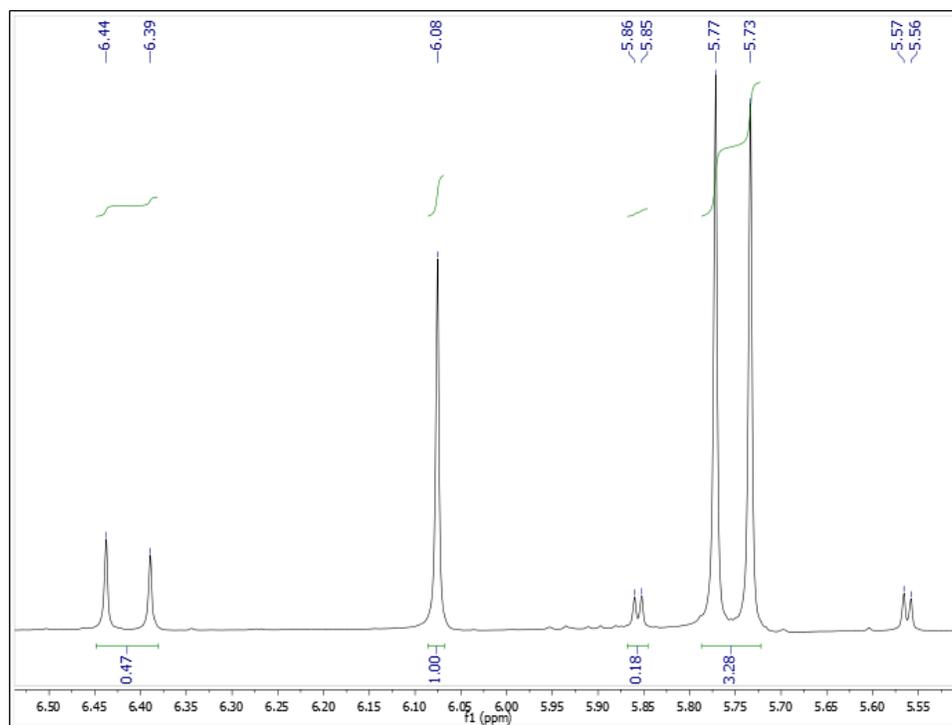


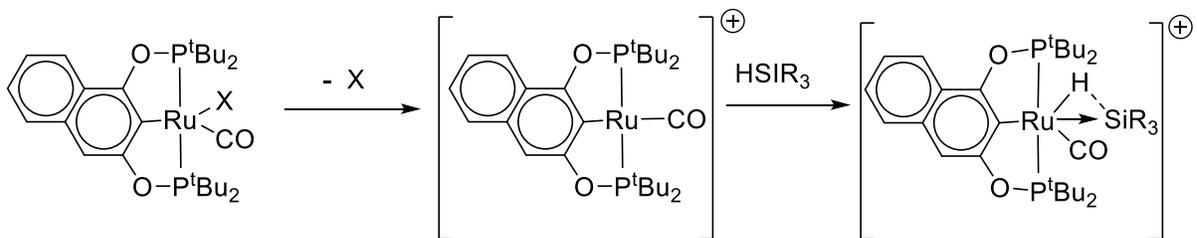
Figura 108. Ampliación de la zona de 5.55 ppm a 6.50 ppm del espectro de RMN- ^1H de la reacción de hidrosililación del fenilacetileno con 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno (singulete en 6.08 ppm).

Tabla 13. Hidrosililación del fenilacetileno con diferentes catalizadores a 24 horas de reacción. Conversión calculada por RMN-¹H usando el 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno.

Entrada	Conversión (%)	Selectividad (%)			Catalizador	mol%	Temperatura (°C)
		Z	E	gem			
1	< 1	59	29	12	CTP-CI	0.5	25
2	1	64	27	9	CTP-CI	1	25
3	1	65	29	6	CTP-CI	2.5	25
4	1	50	30	20	CTP-H	1	25
5	1	60	30	10	CTP-CI	1	50
6	4	57	28	15	CTP-H	1	50
7	2	64	27	9	CTP-I	1	50
8	13	45	41	14	CTP-CI	1	80

Como un primer punto a resaltar, es que trabajando con el compuesto **CTP – CI** existe una conversión muy baja a 25°C, siendo alrededor del 1% con diferentes cargas del catalizador (0.5, 1 y 2.5 mol%) (**Tabla 13**, Entradas 1-3). Subir la temperatura a 50°C no permite un aumento en dicha conversión (**Tabla 13**, Entrada 4). El compuesto **CTP-H** a 25°C y 1 mol% tampoco muestra una conversión mayor al 1% (**Tabla 13**, Entrada 25). Cuando se aumenta la temperatura a 50 °C utilizando el compuesto **CTP-H** o **CTP-I** hay un muy ligero aumento en la conversión (**Tabla 13**, Entradas 6 y 7). Es solo cuando la temperatura se aumenta a 80 °C, con el compuesto **CTP-CI** que se observa una conversión del 13%. También es importante resaltar que se obtienen el isómero *Z* y el isómero *E* en cantidades similares. Debido a que la temperatura de ebullición del trietilsilano es cercana a los 100°, no se probaron temperaturas más altas.

Para este proceso, lo más razonable para el mecanismo de reacción sería a través de la disociación del ligante tipo X, para después llevar a cabo la interacción con el enlace Si – H, tal como se muestra en la siguiente ecuación.



Ecuación 37. Mecanismo de disociación para la activación del enlace Si-H.

Lo anterior podría ayudar a explicar el pobre desempeño de los complejos **CTP-Cl**, **CTP-H** y **CTP-I** como catalizadores, puesto que estos ligantes tipo X (Cl , I , H) no pueden disociarse de la esfera de coordinación con facilidad, evitando así la formación de la especie clave del ciclo catalítico.

Con esta idea en mente, se optó por probar otros complejos. Primero se decidió utilizar el compuesto tipo pinza **CTP-Tfa**, ya que el ligante trifluoroacetato, siendo un ligante más lábil, permitiría llevar a cabo la reacción de forma más eficiente, pues podría llevar a cabo el paso de disociación con mayor facilidad. También se seleccionó el complejo **CTP-Acn**, pues el acetonitrilo es otro ligante que permitiría un mejor desempeño en el paso de disociación. Dichos experimentos fueron realizados con 1 mol% de catalizador, en tolueno a diferentes temperaturas y 24 horas de reacción. Tras añadir el estándar interno y evaporar el disolvente, se analizaron los crudos de reacción por RMN- ^1H . Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Tabla 14. Hidrosililación de alquinos.

Entrada	conversión (%)	Selectividad (%)			Catalizador	Temperatura (°C)
		Z	E	gem		
1*	2	60	30	10	CTP-Cl	25
2	2	56	28	16	CTP-Acn	25
3	32	47	50	3	CTP-Tfa	25
4	6	54	30	16	CTP-Acn	50
5	42	48	48	4	CTP-Tfa	50
6	20	67	22	11	CTP-Acn	80
7	60	75	22	3	CTP-Tfa	80
8**	41	58	39	3	CTP-Tfa	50
9***	94	83	12	5	CTP-Cl	80

Condiciones: 1 mol% catalizador, tolueno, 24 horas (excepto la entrada 8).

*2 mol% de Na[BPh₄F₂₄] fue usado como aditivo / acetonitrilo:diclorometano fue usado como disolvente

**Reacción a 48 horas

*** 2 mol% de Na[BPh₄F₂₄] fue usado como aditivo

En esta nueva tanda de experimentos, es posible observar que con el compuesto **CTP-Acn** (Tabla 14, Entrada 2) a 25 °C, la conversión no aumenta. Cuando se intentó la generación *in situ* del compuesto **CTP-Acn**, agregando la sal de tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de sodio como aditivo y usando una mezcla acetonitrilo/diclorometano como disolvente (Tabla 14, Entrada 1), el incremento de la conversión fue muy pequeño.

Por otra parte, el complejo **CTP-Tfa** a 25 °C permite obtener el mejor resultado con una conversión del 32% (Tabla 14, Entrada 3). Este resultado nos indica que el complejo con mejor desempeño, probablemente por poder llevar a cabo la disociación de manera más eficiente es el **CTP-Tfa**.

Al aumentar la temperatura a 50 °C, es posible observar un aumento en la conversión a 6% (Tabla 15, Entrada 4) para el catalizador **CTP-Acn** y a 42% para

CTP-Tfa (Tabla 15, Entrada 5). Cuando la temperatura se elevó a 80 °C para el catalizador **CTP-Tfa** se logró aumentar la conversión al 60% (Tabla 15, Entrada 7). Con estos resultados es posible corroborar que el aumento en la temperatura favorece la disociación del ligante en el complejo de partida para permitir la activación del enlace Si-H.

Finalmente, se decidió realizar un experimento en tolueno, partiendo del compuesto **CTP-CI**, añadiendo la sal de tetrafenilborato Na[BPh₄F₂₄] en 2 mol%, con la idea de generar un intermediario mucho más reactivo. Estas condiciones de reacción favorecen la disociación del ligante cloruro, y si en el medio de reacción no hay ninguna molécula coordinante, entonces la interacción con el enlace Si-H del silano se encuentra favorecida y la activación de dicho enlace sucede mucho más fácilmente. Esto permite que el proceso catalítico ocurra con un mayor rendimiento. En estas condiciones se logró una conversión del 94% (Tabla 14, Entrada 9).

También se llevaron a cabo estudios utilizando diferentes silanos. Para ello, se eligió al complejo **CTP-Tfa** como catalizador, en tolueno a 80 °C y 24 horas de reacción.



Ecuación 38. Reacción de hidrosililación de diferentes silanos.

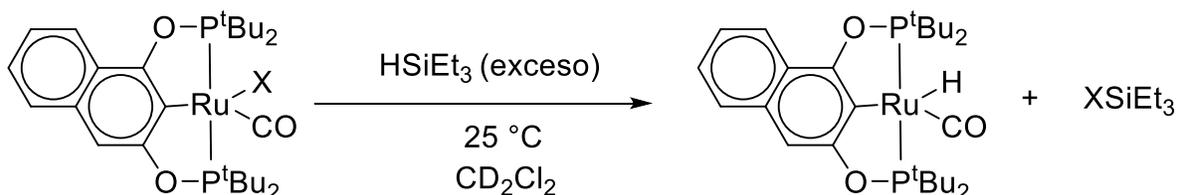
Las conversiones para estos diferentes silanos son bajas (Tabla 15). Cuando se utiliza el dietilsilano o diterbutilsilano solo se observan trazas de los productos esperados. Mientras que para el triisopropilsilano se observa un 5% de conversión. Finalmente, con silanos primarios, como el *n*-hexilsilano se observa 6% de conversión y para el *n*-butilsilano un 7% de conversión. Estos resultados, mucho más bajos comparados con los obtenidos para el trietilsilano en las mismas condiciones, pueden ser un indicativo de que las características estéricas o electrónicas del trietilsilano son claves para lograr un proceso efectivo. Estos resultados sugieren que un silano terciario es mucho más favorecido, probablemente por presentar una estructura más rica en densidad electrónica. Sin

embargo, el factor estérico también es importante, pues en ningún caso se obtuvieron los mismos resultados que se observaron previamente para el trietilsilano.

Tabla 15. reacciones catalíticas con diferentes silanos. [CTP-Tfa] = 1 mol%, Tolueno, 80°C.

Silano	Conversión (%)
Dietilsilano	< 1
Diterbutilsilano	< 1
Triisopropilsilano	5
Trifenilsilano	10
<i>n</i>-hexilsilano	6
<i>n</i>-butilsilano	7

Para estudiar el mecanismo de la activación del enlace Si-H en los silanos, como una primera aproximación, se llevó a cabo la reacción en diclorometano deuterado entre los complejos **CTP-Tfa** o **CTP-Acn**, y un exceso de trietilsilano.



CTP-Tfa ó **CTP-Acn**

Ecuación 39. Reacción en disolvente deuterado entre los complejos seleccionados y un exceso de trietilsilano.

En el espectro de RMN-¹H de la reacción se puede observar la señal del compuesto hidruro **CTP-H** en -7.54 ppm, esto sería una evidencia de que la activación del enlace Si – H va vía efectivamente la disociación del ligante, siendo el complejo tipo hidruro **CTP-H** un subproducto de la descomposición del intermediario propuesto (**Figura 110**).

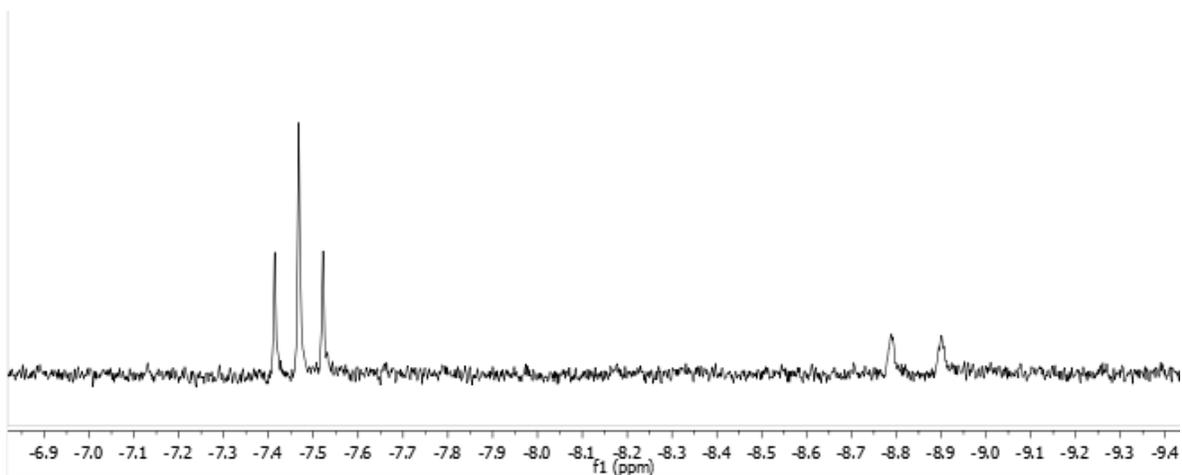


Figura 109. Ampliación del espectro RMN-¹H en diclorometano deuterado.

Sin embargo, alrededor de -8.9 ppm se ve un doblete que podría ser relacionado al intermediario propuesto en la **Figura 110**. Sin embargo, se deben realizar más experimentos para obtener mayor información del mecanismo de reacción.

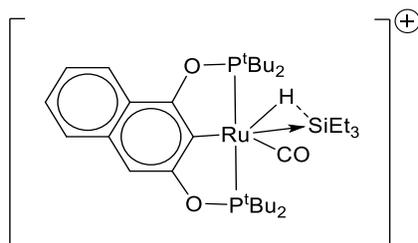
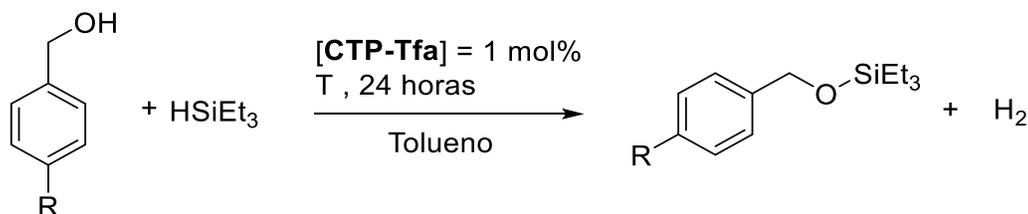


Figura 110. Intermediario propuesto para la activación del silano.

5.10.5. O-SILILACIÓN DE ALCOHOLES PRIMARIOS

Finalmente, se comenzó a estudiar la reacción de O-sililación de alcoholes primarios. Para ello se seleccionó al complejo **CTP-Tfa** en 1 mol%, en las condiciones de mayor conversión para los experimentos de hidrosililación de alquinos, a 50 °C, durante 24 horas de reacción. Para el alcohol bencílico se logra una conversión del 41%, calculada por RMN-¹H usando el 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno. Mientras que la presencia del grupo metilo en posición *para*, disminuye a 14% la conversión. Esto último sugiere que el sistema usado es poco tolerante a la sustitución sobre el alcohol aromático. Por otra parte, con el alcohol 4-metilbencílico, a 80°C la conversión mejora a 22%. Este estudio preliminar

muestra el potencial para poder optimizar esta reacción y obtener mejores resultados.



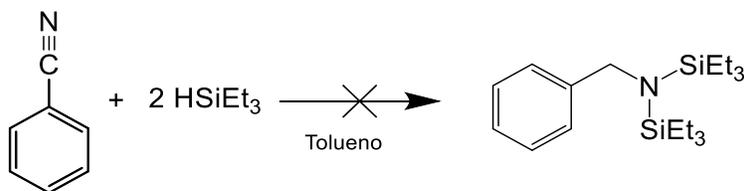
Ecuación 40. O-sililación de alcoholes primarios.

Tabla 16. O-sililación de alcoholes primarios. [CTP-Tfa] = 1 mol%, Tolueno, 24 horas.

Entrada	R	conversión (%)	Catalizador	Temperatura (°C)
1	Me	14	CTP – Tfa	50
2	Me	22	CTP – Tfa	80
3	H	41	CTP – Tfa	50

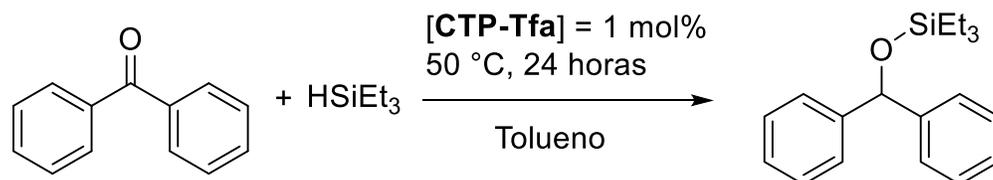
5.10.6 HIDROSILILACIÓN DE NITRILOS Y CETONAS

Otra reacción de interés que involucra la activación de silanos es la hidrosililación de nitrilos, donde se lleva a cabo la formación de enlaces Si-N. Se intentaron tres experimentos, usando 1 mmol de benzonitrilo como sustrato modelo junto a 2 mmol del trietilsilano, buscando llevar a cabo la doble hidrosililación del grupo nitrilo. Sin embargo, no se observó conversión. Se probaron los catalizadores **CTP-Cl**, **CTP-Tfa** y **CTP-Acn**, usando 1 mol%, una temperatura de 50°C y 24 horas de reacción. Tras el tiempo de reacción se evaporó a sequedad y se analizó el residuo por RMN-¹H observando únicamente las señales de las materias primas.



Ecuación 41. Hidrosililación del benzonitrilo. [Rucat] = 1 mol %, Tolueno, 50°C, 24 horas.

Finalmente, un intento de hidrosililación de la acetofenona fue llevado a cabo usando el complejo **CTP-Tfa** como catalizador, en tolueno a 50°C por 24 horas. Al analizar el crudo de reacción por RMN-¹H se observa el 2% de conversión, usando el 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno.



Ecuación 42. Hidrosililación de la acetofenona.

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1. REACTIVOS

Los reactivos: 1,5-ciclooctadieno, 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadieno, diclopentadieno *di*terbutilclorofosfina, 1,3-naftoresorcionol, trietilamina, benzaldehído, trifluoroacetato de plata, yoduro de terabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio, [n-NBu₄][Δ-TRISPHAT], hidróxido de potasio, hexafluorofosfato de amonio, así como todos los sustratos utilizados en los procesos catalíticos fueron comprados en Sigma-Aldrich.

El tricloruro de rutenio se compró en Pressure Chemicals.

6.2. 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 P₂O₅ y el sistema se pone a reflujo y se recibe el destilado en un colector.

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

Los disolventes deuterados utilizados también fueron comprados en Sigma-Aldrich.

6.3. 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 equipos Bruker de 300 MHz para ¹H, 75 MHz para ¹³C y 121 MHz para ³¹P. Los experimentos de espectrometría de masas fueron realizados en un equipo JEOL

modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB⁺. También fue utilizado el espectrómetro MicroTOF Bruker Daltonics, usando un sistema acoplado para TOF-ESI.

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.

Los cromatogramas fueron obtenidos en un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 y en un equipo Agilent5975C equipado con una columna DB-5MS de 30m (0.25 mm) 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.

Para la reacción con luz ultravioleta se utilizó una lámpara Ace Glass de 5.5 Watt.

Los cristales fueron obtenidos por difusión de una mezcla diclorometano/benceno/heptano para **CTP-Acn** y diclorometano/benceno/pentano para **BIM-Cpl**. La colección de datos para difracción de rayos X fue llevada a cabo en un difractómetro Bruker APEX II DUO Kappa-CCD equipado con un equipo de nitrógeno líquido Oxford Cryosystem, usando radiación Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La distancia cristal-detector fue de 38 mm. Las estructuras fueron resueltas usando el programa SHELXS-2013. El refinamiento fue llevado a cabo con el programa SHELXL-2013.

Los experimentos de electroquímica se realizaron en un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 12. Se usó un sistema de tres electrodos con un electrodo de trabajo de carbono vítreo, un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de Pt. Antes de cada medición, el electrodo de trabajo se pulió con una pasta de diamante. Se usó una concentración de 3 mM de complejo y 0.1 M de hexafluorofosfato de tetra-n-butilamonio en 3 mL de diclorometano.

6.4. CÁLCULOS COMPUTACIONALES

Los complejos **CTP-CI**, **CTP-H** y sus estereoisómeros construidos (**CTP-CI(A)**, con el cloruro en posición axial y **CTP-H(E)** con el hidruro en posición ecuatorial) se optimizaron geoméricamente usando el funcional híbrido de tres parámetros de Becke (B3) [91, 92] y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP) [93] y se implementaron en el programa computacional Gaussian 09, rev. D.01 [94] La base LanL2DZ [95] fue aplicada a rutenio (Ru) y 6-31G* para los otros elementos. Diclorometano como disolvente fue simulado usando el modelo continuo SMD. Las geometrías moleculares se obtuvieron por convergencia numérica en los criterios predeterminados.

6.5. SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS

Los compuestos $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ [86], $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_n$ [87], $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ [88], $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [89], $[\text{RuCl}_3(\text{terpiridina})]$ [90], el ligante 1,3-bis(diterbutilfosfinito)naftaleno [43] y los complejos **CTP-CI** y **CTP-H** [43] fueron sintetizados de acuerdo con lo reportado.

6.6. SÍNTESIS E INTENTOS DE SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS DE RUTENIO(II)

Síntesis del ligante tipo pinza POCOP con ciclohexilos como sustituyentes.

Una disolución de trimetilamina (0.1 mL / 0.99 mmol) y naftoresorcinol (70 mg / 0.40 mmol) en 15 mL de tolueno fue agitada a temperatura ambiente por 1 hora en un matraz Schlenk. Pasado este tiempo, esta disolución se transfirió vía cánula a otro tubo de Schlenk que contenía la dicitclohexilfosfina (0.9 mmol) disuelta en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se colocó a reflujo durante 24 horas. Después de dejar enfriar a temperatura ambiente, la disolución fue filtrada utilizando una cánula y el disolvente se evaporó a sequedad dando lugar al ligante como un aceite amarillo. Rendimiento: 85%. RMN- ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 8.23 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, 1H), 7.31 (m, 3H), 7.19 (s, 1H), 1.84 (m, 40H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ (ppm) 169.84 (s), 170.10 (s).

Síntesis del complejo CTP(Cy).

Una mezcla de 0.4 mmol de ligante recién preparado, 152 mg (0.6 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 0.3 mL (3 mmol) de benzaldehído y 0.1 mL (0.6 mmol) de trietilamina en 10 mL de 1,2-dicloroetano fue colocada a reflujo durante 4 horas. El disolvente se evaporó a sequedad y el residuo se purificó a través de una columna de silica utilizando como eluyente una mezcla de diclorometano:hexano (50:50). La primera fracción de color morado fue colectada y evaporada a sequedad. Se obtienen 135 mg de un sólido morado. Rendimiento: 63%. RMN- ^1H (CDCl_3) δ (ppm) 7.90 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.45 (s, 1H) 1.19 – 2.01 (m, 40 H). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ (ppm) 197.25 (t $J = 26.62$ Hz). FTIR ν_{CO} 1932 cm^{-1} . Análisis Elemental, Calculado: C, 58.69; H, 6.90; Encontrado: C, 58.78; H, 7.21.

Reacción de coordinación del ligante acetonitrilo.

Se colocaron 122 mg (0.3 mmol) de ligante POCOP, 76 mg (0.3 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 0.05 mL (0.3 mmol) de trietilamina en 10 mL de acetonitrilo anhidro a reflujo durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a sequedad. El compuesto obtenido fue muy reactivo, descomponiéndose rápidamente en sólido o disolución.

Reacción de coordinación del ligante trimetilacetoneitrilo.

Se colocaron 122 mg (0.3 mmol) de ligante POCOP, 76 mg (0.3 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 0.05 mL (0.3 mmol) de trietilamina, 0.5 mL de trimetilacetoneitrilo (exceso) en 10 mL de 1,2-dicloroetano anhidro a reflujo durante 24 o 48 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a sequedad. En este caso se recupera de manera cuantitativa la materia prima de rutenio.

Reacción de coordinación del ligante trifenilfosfina.

Se colocaron 122 mg (0.3 mmol) de ligante POCOP, 76 mg (0.3 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 0.05 mL (0.3 mmol) de trietilamina, 157 mg (0.6 mmol) de trifenilfosfina en 10 mL de 1,2-dicloroetano anhidro a reflujo durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a sequedad. Finalmente se recupera de manera cuantitativa la materia prima de rutenio.

Reacción de coordinación del ligante trifenilfosfito.

Se colocaron 122 mg (0.3 mmol) de ligante POCOP, 76 mg (0.3 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 0.05 mL (0.3 mmol) de trietilamina, 0.15 mL (0.6 mmol) de trifenilfosfito en 10 mL de 1,2-dicloroetano anhidro a reflujo durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a sequedad. Finalmente se recuperó de manera cuantitativa la materia prima de rutenio.

Reacción de coordinación del ligante etilendiamina.

Se colocaron 122 mg (0.3 mmol) de ligante POCOP, 76 mg (0.3 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, 0.05 mL (0.3 mmol) de trietilamina, 0.05 mL (0.6 mmol) de etilendiamina, 55 mg (0.3 mmol) de hexafluorofosfato de potasio en 10 mL de 1,2-dicloroetano anhidro a reflujo durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a sequedad. Finalmente se recuperó de manera cuantitativa la materia prima de rutenio.

Uso del precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Se colocaron 122 mg (0.3 mmol) de ligante POCOP, 287 mg (0.3 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, 17 mg (0.3 mmol) de hidróxido de potasio en 10 mL de 1,2-dicloroetano anhidro a reflujo durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a sequedad. El residuo se purificó por una columna de silica utilizando diclorometano:hexano 50:50 como eluyente, recuperando una fracción de color rojo. Esta fracción se evaporó a sequedad obteniendo un producto impuro. Se analizó el residuo por RMN. $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ (ppm) 178.7 (dd), 166.2 (d). En $\text{RMN-}^1\text{H}$ se observan muchas señales de impurezas.

Uso del precursor $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ (tpy = terpiridina)

Se colocaron 122 mg (0.3 mmol) de ligante POCOP, 132 mg (0.3 mmol) de $[\text{RuCl}_3(\text{tpy})]$, 17 mg (0.3 mmol) de hidróxido de potasio, 0.05 mL (0.3 mmol) de trietilamina y 55 mg (0.3 mmol) de hexafluorofosfato de potasio en 10 mL de 1,2-dicloroetano anhidro a reflujo durante 24 horas. El residuo se purificó por columna de silica utilizando diclorometano:hexano 50:50 como eluyente, recuperando una fracción de color rojo. Esta fracción se evapora a sequedad obteniendo un producto

impuro. El residuo se analizó a través de RMN. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ (ppm) 180.50 (d), -144.45 (h). En RMN- ^1H se observan muchas señales de impurezas.

6.7. SUSTITUCIÓN DEL LIGANTE CO.

Sustitución térmica.

Se colocaron 25 mg (0.04 mmol) del compuesto **CTP-CI**, 0.05 mL (0.2 mmol) de trifenilfosfito en 10 mL de disolvente. La mezcla de reacción se colocó a reflujo durante 48 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó a sequedad y el residuo se purificó a través de una columna de alumina utilizando diclorometano como eluyente. Tras evaporar nuevamente a sequedad, el residuo se analizó por RMN. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ (ppm) 204 (dd), 122 (t).

Sustitución utilizando luz UV.

Se colocaron 25 mg (0.04 mmol) del compuesto **CTP-CI**, 0.05 mL (0.2 mmol) de trifenilfosfito en aproximadamente 2 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla de reacción se colocó a en el reactor de luz ultravioleta durante 4 horas. Pasado el tiempo de reacción se evaporó a sequedad y el residuo se analizó por RMN. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ (ppm) 198 (t), 117 (t).

Uso del óxido de trietilamina.

Se colocaron 25 mg (0.04 mmol) del compuesto **CTP-CI**, 0.05 mL (0.2 mmol) de trifenilfosfito y 3.8 mg (0.05 mmol) en 10 mL de acetonitrilo anhidro. La mezcla de reacción se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Pasado el tiempo de reacción la mezcla se filtró a través de una columna de celita. Tras evaporar el disolvente a sequedad, el residuo se analiza por RMN. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ (ppm) 204 (dd), 198 (t), 122 (t), 117 (t).

6.8. SUSTITUCIÓN DEL LIGANTE CLORURO

Síntesis del complejo CTP-Tfa.

Se colocaron 50 mg (0.08 mmol) del complejo **CTP-CI** y 221 (1 mmol) de trifluoroacetato de plata en 10 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla se colocó en

agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla se purificó a través de una columna de corta de celita y se concentró la disolución a aproximadamente la mitad del volumen. Esta disolución se pasa a través de una columna corta de silica, usando diclorometano como eluyente. Finalmente se recolectó la fracción de color amarillo y se evaporó a sequedad obteniendo 51 mg de un sólido de color amarillo. Rendimiento: 92 %. RMN-¹H (CDCl₃) (ppm): 7.97 (d, $J_{H-H} = 9.0$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J_{H-H} = 9.0$ Hz, 1H), 7.32 (m, 2H), 7.08 (s, 1H), 1.53 (m, 18H), 1.29 (m, 18H); RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) (ppm): 189.70 (s); RMN-¹³C (CDCl₃) (ppm): 205.31 (t, $J_{C-P} = 12.0$ Hz, carbonilo metálico), 164.52 (t, $J_{C-P} = 5.2$ Hz), 162.42 (t, $J_{C-P} = 5.2$ Hz), 133.90 (s), 127.74 (t), 126.78 (s), 125.29 (s), 123.36 (s), 120.94 (s), 118.92 (t), 101.43 (t, $J_{C-P} = 4.5$ Hz), 43.25 (m), 41.16 (m), 29.86 (s), 29.31 (t), 29.15 (t), 27.78 (q); RMN-¹⁹F (CDCl₃) (ppm): -75.53 (s). FTIR ν_{CO} 1947 cm⁻¹. Masas FAB⁺ (m/z): 690 [M], 577 [M-tfa]. Análisis Elemental, Calculado: C, 50.51; H, 5.99; Experimental: C, 51.80; H, 6.19

Síntesis del complejo CTP-Br.

Se colocaron 50 mg (0.07 mmol) del complejo **CTP-Tfa** y 26 mg (0.08 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio en 10 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y el residuo se purificó a través de una columna de silica, usando como eluyente inicial diclorometano:hexano (20:80) y posteriormente (50:50) como eluyente. Se recolectó la primera fracción de color rojo y se evaporó a sequedad obteniendo 32 mg de un sólido color rojo. Rendimiento: 70 %. RMN-¹H (CDCl₃) (ppm): 8.08 (d, $J_{H-H} = 6.0$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J_{H-H} = 9.0$ Hz, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.17 (s, 1H), 1.56 (m, 18H), 1.30 (m, 18H); RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) (ppm): 190.76 (s). Masas FAB⁺ (m/z): 656 [M], 577 [M-Br]. Análisis Elemental, Calculado: C, 49.39; H, 6.29; Experimental: C, 49.81; H, 6.48.

Síntesis del complejo CTP-I

Se colocaron 50 mg (0.07 mmol) del complejo **CTP-Tfa** y 30 mg (0.08 mmol) de yoduro de tetrabutilamonio en 10 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción,

se evaporó el disolvente y el residuo se purificó a través de una columna de silica, usando diclorometano:hexano (60:40) como eluyente. Se recolectó la primera fracción de color rojo oscuro y se evaporó a sequedad obteniendo 35 mg de un sólido de color rojo intenso. Rendimiento: 78 %. RMN-¹H (CDCl₃) (ppm): 8.10 (d, $J_{H-H} = 9.0$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J_{H-H} = 9.0$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J_{H-H} = 6.0$ Hz, 1H), 7.33 (t, $J_{H-H} = 9.0$ Hz, 1H), 7.18 (s, 1H), 1.57 (m, 18H), 1.30 (m, 18H); RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) (ppm): 195.02 (d, $J_{P-P} = 3.6$ Hz); RMN-¹³C (CDCl₃) (ppm): 205.35 (t, $J_{C-P} = 13.5$ Hz, carbonilo metálico), 164.84 (t, $J_{C-P} = 5.2$ Hz), 164.54 (t, $J_{C-P} = 6.0$ Hz), 141.46 (t), 134.83 (s), 127.05 (s), 126.43 (s), 123.83 (s), 122.04 (s), 119.15 (dd), 101.50 (dd, $J_{C-P} = 6.7$ Hz, $J_{C-P} = 3.0$ Hz), 42.37 (m), 41.53 (m), 28.69 (dd), 27.85 (t), 27.50 (t). Masas FAB⁺ (m/z): 704 [M]. Análisis Elemental, Calculado: C, 46.09, H, 5.87; Experimental: C, 45.46, H, 5.79.

Intento de síntesis del complejo CTP-F.

Se colocaron 50 mg (0.07 mmol) del complejo **CTP-Tfa** y 0.8 mL (0.08 mmol) de fluoruro de tetrabutilamonio (disolución 1 M en THF) en 10 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y el residuo se purificó a través de una columna de silica, usando diclorometano:hexano (50:50) como eluyente. Se recolectó la primera fracción de color amarillo y se evaporó a sequedad. El residuo se analizó por RMN. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) (ppm): 192.15 (d, $J_{P-P} = 3.6$ Hz) RMN-¹⁹F (CDCl₃) (ppm): -69.27 (s).

Síntesis del complejo CTP-Acn

Se colocaron 30 mg (0.05 mmol) del complejo **CTP-CI** y 44 mg (0.05 mmol) de tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de sodio en 10 mL de una mezcla acetonitrilo:diclorometano (80:20). Esta mezcla de reacción se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. Pasado este tiempo se filtró por cánula, y se evaporó el disolvente a sequedad obteniendo un sólido naranja. Rendimiento: 91%. RMN-¹H (CDCl₃) (ppm): 8.03 (d, $J_{H-H} = 6.0$ Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.73 (s, 9H), 7.54 (s, 4H), 7.56 (t, $J_{H-H} = 6.0$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J_{H-H} = 6.0$ Hz, 1H), 7.23 (s, 15H), 2.00 (s, 3H) 1.49 (m, 18H), 1.14 (m, 18H). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) (ppm): 190.48 (c,

$J_{P-P} = 238.4$ Hz, $J_{P-P} = 119.8$ Hz). RMN- ^{11}B (CDCl_3) (ppm): -6.61 (s). FTIR ν_{CN} 1996 cm^{-1} , ν_{CO} 1973 cm^{-1} . Masas ESI+ (m/z): 618 [M]; ESI- (m/z): 863 m/z [BF_{24}]. Análisis Elemental, Calculado ($0.4\text{CH}_3\text{CN}$): C, 49.57, H, 3.85, N, 1.31; Encontrado: C, 49.82, H, 3.85, N, 1.29.

6.9. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS MONOMETÁLICOS.

Conversión del complejo CTP-Cl al complejo CTP-H

Se colocaron 50 mg (0.08 mmol) del complejo **CTP-Cl**, 9 mg (0.16 mmol) de hidróxido de potasio, 0.1 mL (1.1 mmol) de 1-butanol en 10 mL de disolvente (1,2-dicloroetano o tolueno). La mezcla se colocó a reflujo durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y el residuo se purificó a través de una columna de sílica, usando diclorometano:hexano (50:50) como eluyente. Se recolectó la primera fracción de color amarillo y se evaporó a sequedad obteniendo 44 mg de un sólido color amarillo. Rendimiento: 95%. El residuo se analizó por RMN, coincidiendo la caracterización con lo previamente obtenido para el complejo **CTP-H**.

Reacción del complejo CTP-Cl con NaBH_4 .

Se colocaron 50 mg (0.08 mmol) del complejo **CTP-Cl** y 4 mg (0.1 mmol) de borohidruro de sodio en 10 mL de tetrahidrofurano. La mezcla se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y el residuo se filtró a través de una columna corta de celita. Posteriormente se evaporó a sequedad, y el residuo se purificó a través de una columna de sílica usando diclorometano:hexano (50:50) como eluyente. Se recolectó la primera fracción de color amarillo y se evaporó a sequedad, obteniendo 42 mg de un sólido color amarillo. Rendimiento: 90 %. El residuo se analizó por RMN, coincidiendo la caracterización con lo previamente obtenido para el complejo **CTP-H**.

Síntesis del complejo CTPCl-CO

Se colocaron 20 mg (0.03 mmol) del complejo **CTP-Cl** en aproximadamente 0.7 mL de cloroformo deuterado. Posteriormente se burbujeó monóxido de carbono durante

aproximadamente 5 minutos. Pasado el tiempo de reacción, se llevó a cabo el análisis de la disolución por RMN, observando conversión completa hacia el nuevo complejo **CTPCI-CO**. Rendimiento: 100% (por RMN). RMN-¹H (CDCl₃) (ppm): 7.95 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.27 (m, 2H), 7.07 (s, 1H), 1.56 (m, 36H). RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃) (ppm): 202.22 (c). IR (cm⁻¹): 1928 (CO metálico), 2031 (CO metálico).

Reacción del complejo CTP-Cl con CH₃I.

Se colocaron 50 mg (0.08 mmol) del complejo **CTP-Cl** y 0.05 mL (0.8 mmol) de yoduro de metilo en 10 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 72 horas. Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y el residuo se purificó a través de una columna de sílica usando diclorometano:hexano (60:40) como eluyente. Se recolectó la primera fracción de color rojo oscuro y se evaporó a sequedad. El residuo se analizó por RMN, coincidiendo la caracterización para el complejo **CTP-I**, con un rendimiento del 88%.

6.10. SÍNTESIS DE DERIVADOS BIMETÁLICOS

Síntesis del complejo BIM-CpSH.

Se colocaron 60 mg (0.1 mmol) del compuesto [Ru(η^5 -C₅Me₅)(CH₃CN)₃]PF₆ en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N₂. Posteriormente, se agregaron 58 mg (0.1 mmol) del compuesto **CTP-H** y se adicionaron 10 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 48 horas. Pasado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se purificó a través de una columna de sílica con una mezcla diclorometano: acetonitrilo (95:5) como eluyente, obteniendo una fracción de color amarillo. Esta fracción se evaporó a sequedad obteniendo 64 mg de un sólido color amarillo. Rendimiento: 67%. RMN-¹H (CD₃CN) (ppm): 6.56 (d, $J_{H-H} = 6.0$ Hz, 1H), 6.37 (s, 1H), 6.24 (d, $J_{H-H} = 6.0$ Hz, 1H), 5.67 (m, 2H), 1.65 (s, 15H), 1.40 (m, 36H), -15.46 (td, $J_{H-P} = 18.0$ Hz, 1H); RMN-³¹P{¹H} (CD₃CN) (ppm): 226.31 (t), -144.59 (h). Masas ESI+ (m/z): 815 [M+1], Masas ESI- (m/z): 145 [PF₆⁻]. Análisis Elemental (0.4CH₂Cl₂), Calculado: C, 45.24, H, 5.87; Encontrado: C, 45.13, H, 5.91.

Síntesis del complejo BIM-CpSI.

Se colocaron 60 mg (0.1 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 N_2 . Posteriormente, se agregaron 70 mg (0.1 mmol) del compuesto **CTP-H** y se adicionaron 10 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 48 horas. Pasado el tiempo de reacción, se purificó 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. Esta fracción se evaporó a sequedad obteniendo 77 mg de un sólido color rojo. Rendimiento: 71%. RMN- ^1H (CDCl_3) (ppm): 6.78 (s, 1H), 6.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 1H), 5.97 (m, 2H), 1.68 (s, 15H), 1.51 (m, 18H), 1.25 (m, 18H); RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm): 201.44 (s), -144.16 (h). IR: ν CO (cm^{-1}): 1950, ν P-F (cm^{-1}) 839. Masas ESI+ (m/z): 941 $[\text{M}+1]$, Masas ESI- (m/z): 145 $[\text{PF}_6^-]$. Análisis Elemental, Calculado: C, 40.97, H, 5.20; Encontrado: C, 41.30, H, 5.13.

6.11. INTERCAMBIO DEL ANIÓN TRISPHAT.

En un experimento modelo, se colocaron 0.02 mmol (aprox. 20 mg) del complejo bimetalico (**BIM-CpSI**, **BIM-CpSH** o **BIM-CpSCI**), 0.02 mmol (20 mg) de la sal TRISPHAT de tetrabutilamonio en 7 mL del disolvente (diclorometano, acetonitrilo, diclorometano/acetona). Esta mezcla de reacción se colocó en agitación durante 24 o 48 horas a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a sequedad, y se analizó el residuo por RMN.

5.12. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Alquilación de metilcetonas

En un experimento típico, 1 mmol de la cetona, 5 mmol del alcohol, 2 mmol de KOH y 0.001 mmol del catalizador se colocaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 en 6 mL de tolueno a 100 °C durante 8 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se filtró a través de una columna corta de celita y se tomaron 100 μL de la mezcla de reacción, se agregó una cantidad conocida de n-decano y se llevó a 1 mL usando 1,2-dicloroetano como disolvente. Esta muestra se analizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Acoplamiento alcoholes con aminas.

En un experimento típico, 1 mmol de la amina, 5 mmol del alcohol, 1 mmol de KOH y 0.001 mmol del catalizador se colocaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N₂ en 6 mL de tolueno a 100 °C durante 8 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se filtró a través de una columna corta de celita y se tomaron 100 µL de la mezcla de reacción, se agregó una cantidad conocida de n-decano y se llevó a 1 mL usando 1,2-dicloroetano como disolvente. Esta muestra se analizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas.

Hidrosililación de alquinos.

En un experimento típico, 1 mmol del silano, 1 mmol fenilacetileno y 0.001 mmol del catalizador se colocaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N₂ en 1 mL de tolueno a la temperatura indicada (25, 50 ó 80°C) durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se agregó una cantidad conocida de 1,3,5-trimetoxibenceno como referencia interna, se filtró a través de una pipeta Pasteur con un algodón y se adicionaron aproximadamente 0.7 mL de cloroformo deuterado. La muestra se analizó por RMN-¹H.

O-sililación de alcoholes.

En un experimento típico, 1 mmol del trietilsilano, 1 mmol del alcohol y 0.001 mmol del catalizador se colocaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N₂ en 1 mL de tolueno a la temperatura indicada (50 o 80°C) durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se agregó una cantidad conocida de 1,3,5-trimetoxibenceno como referencia interna, se filtró a través de una pipeta Pasteur con un algodón y se adicionaron aproximadamente 0.7 mL de cloroformo deuterado. La muestra se analizó por RMN-¹H.

Intento de hidrosililación de nitrilos.

En un experimento típico, 2 mmol del trietilsilano, 1 mmol de benzonitrilo y 0.001 mmol del catalizador se colocaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N₂ en 1 mL de tolueno a la temperatura indicada (50 ó 80°C) durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se agregó una cantidad conocida de 1,3,5-trimetoxibenceno como referencia interna, se filtró a través de una pipeta Pasteur con un algodón y se adicionaron aproximadamente 0.7 mL de cloroformo deuterado. La muestra se analizó por RMN-¹H.

Hidrosililación de cetonas

En un experimento típico, 1 mmol del trietilsilano, 1 mmol de benzofenona y 0.001 mmol del catalizador se colocaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera de N₂ en 1 mL de tolueno a la temperatura indicada (50 ó 80°C) durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se agregó una cantidad conocida de 1,3,5-trimetoxibenceno como referencia interna, se filtró a través de una pipeta Pasteur con un algodón y se adicionaron aproximadamente 0.7 mL de cloroformo deuterado. La muestra se analizó por RMN-¹H.

7. CONCLUSIONES

En este trabajo se exploró la reactividad de complejos monometálicos de rutenio(II), particularmente la sustitución de ligantes de la esfera de coordinación. Se comprobó la importancia de la presencia del ligante carbonilo para la estabilidad de la clase de complejos trabajados. Por otra parte, la sustitución del ligante cloruro fue llevada a cabo de forma exitosa logrando la síntesis de nuevos complejos tipo pinza POCOP de rutenio(II).

Los complejos obtenidos mostraron conversiones y selectividades altas para los procesos de alquilación de cetonas y el acoplamiento de aminas primarias con alcoholes primarios, logrando obtener sistemas catalíticos competitivos a los reportados en la literatura. Este es uno de los primeros reportes de complejos pinza POCOP de rutenio aplicados en catálisis homogénea, siendo un área con mucho potencial para continuar explorando.

Por otra parte, durante la estancia de investigación en la Universidad de Estrasburgo (Francia), bajo la asesoría del Dr. Jean-Pierre Djukic, se exploró el potencial de los complejos de rutenio para los procesos de hidrosililación de alquinos y sililación de alcoholes primarios, obteniendo resultados prometedores. Se comenzaron a explorar también otros procesos de formación de enlaces Si – E, como la O-sililación de alcoholes, hidrosililación de nitrilos e hidrosililación de cetonas. La optimización de las condiciones de reacción podrá generar sistemas muy activos en estos procesos.

Finalmente, con los nuevos derivados bimetálicos obtenidos se comenzó a explorar la posible separación de los enantiómeros de los complejos que presentan quiralidad planar. En experimentos preliminares se logró detectar por RMN-³¹P la formación de los diastereoisómeros correspondientes, lo cual es un importante avance, pues esto representaría uno de los primeros ejemplos de complejos con quiralidad planar que no está basado en metales del grupo 10. Este resultado abre muchas posibilidades para la búsqueda de la resolución de los complejos obtenidos y sus posibles aplicaciones en catálisis asimétrica.

Como un comentario final durante gran parte del periodo de mis estudios de doctorado se vivieron las restricciones de trabajo derivadas de la pandemia de COVID-19. Durante este tiempo, se participó en la escritura de un review sobre complejos ciclometalados de osmio y sus diferentes aplicaciones: Cerón-Camacho, R.; Roque-Ramires, M. A., Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R. *Molecules* **2021**, 26(6), 1563

8. REFERENCIAS

- [1] (a) Omae, I. *Cyclometalation Reactions. Five – membered ring products as universal reagents*. Springer. Japan, **2014**. (b) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576 – 623.
- [2] Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403 – 424.
- [3] Pearson, R. G. *Chemical Hardness*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1997**.
- [4] Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2629 – 2638.
- [5] (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.
- [6] (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.
- [7] Parshall, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139 - 144.
- [8] (a) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 2578 – 2592. (b) Liu, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2280 – 2291.
- [9] Albrecht, M.; Dani, P.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11822 – 11833.
- [10] Morales-Morales, D.; Jensen, C. *The chemistry of pincer compounds*. Elsevier. Netherlands, **2007**.
- [11] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Oxford. México. **2003**.
- [12] (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; d) Yadav, D.; Misra, S.; Kumar, D.; Singh, S.; Singh, A. K. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**. 1 – 11.(e) Gnanaprakasam, B.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3169 – 3173.(f) Huff, C. A.; Sanford, M. S. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2412–2416. (g) Krishnakumar, V.; Chatterjee, B.; Gunanathan, C. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 7278–7284. (h) Agapova, A.; Alberico, E.; Kammer, A.; Junge, H.; Beller, M. *ChemCatChem* **2019**, 11, 1910–1914.

[13] Peris, E.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 1959 — 1968.

[14] Jeffrey, J. C.; Rauchfuss, T. B., *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2658 – 2666.

[15] Suarez, E. Plou, P. Gusev, D. G. Martin, M. Sola, E. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 7190 – 7199.

[16] Adams, J. J. Arulsamy, N. Roddick, D. M. *Organometallics*, **2011**, 30, 697–708.

[17] Grove, D. M. van Koten, G. Mul, P. Zoet, R. Vanderlinden, J. G. M. Legters, J. Schmitz, E. J. Murrall, N. W. Welch, A. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2466 – 2473.

[18] Glatz, M. Stöger, B. Bichler, B. Bauer, G. Veiros, L. F. Pignitter, M. Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020,1101–1105.

[19] (a) Salomón-Flores, M. K. Bazany-Rodríguez, I. J. Martínez-Otero, D. García-Eleno, M. A. Guerra-García, J. J. Morales-Morales, D. Dorazco-González, A. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4950 – 4959. (b) Tavallali, H. Deilamy-Rad, G. Moaddeli, A. Asghari, K. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2017**, 244, 1121 – 1128. (c) Tabrizia, L. Chiniforoshanb, H. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2017**, 245, 815 – 820.

[20] (a) Chase, P. Gebbink, R. van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4016 – 4054. (b) Suijkerbuijk, B. M. J. Tooke, D. M. Lutz, M. Spek, A. L. Jenneskens, L. W. van Koten, Klein Gebbink, R. J. M. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1534 – 1549. (c) Pijnenburg, N. J. M. Lutz, M. Siegler, M. A. Spek, A. van Koten, G. Klein Gebbink, R. J. M. *New J. Chem.* **2011**, 35, 2356 – 2365. (d) Pijnenburg, N. J. M. Dijkstra, H. P. van Koten, G. Klein Gebbink, R. J. M. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8896 – 8905. (e)

Valdés, H. Gonzalez-Sebastian, L. Morales-Morales, D. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 845, 229 – 257.

[21] del Pozo, C. Corma, A. Iglesias, M. Sánchez, F. *Organometallics* **2010**, 29, 4491 – 4498.

[22] (a) Churusova, S. G. Aleksanyan, D. V. Rybalkina, E. Y. Susova, O. Y. Brunova, V. V. Aysin, R. R. Nelyubina, Y. V. Peregudov, A. S. Gutsul, E. I. Klemenkova, Z. S. Kozlov, V. A. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 9834 – 9850. (b) Tabrizi, L. Abyar, F. *Mol. Pharmaceutics* **2019**, 16, 3802 – 3813. (c) Li, K. Zou, T. Chen, Y. Guan, X. Che, C. M. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 7441 – 7453. (d) Estrada-Montaña, A. S. Ryabov, A. D. Gries, A. Gaiddon, C. Le Lagadec, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1673 – 1678.

[23] (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.

[24] Selander, N. Szabó, K. *J. Chem. Rev.* **2011**, 111, 2048 – 2076.

[25] Garbe, M. Junge, K. Beller, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4344 – 4362.

[26] (a) Elangovan, S. Topf, C. Fischer, S. Jiao, H. Spannenberg, A. Baumann, W. Ludwig, R. Junge, K. Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8809 – 8814. (b) Elangovan, S. Garbe, M. Jiao, H. Spannenberg, A. Junge, K. Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15364 – 15368.

[27] Mastalir, M. Glatz, M. Pittenauer, E. Allmaier, G. Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 15543 – 15546.

[28] Himmelbauer, D. Stöger, B. Veiros, L. F. Pignitter, M. Kirchner, K. *Organometallics* **2019**, 38, 4669 – 4678.

[29] Chakraborty, S. Bhattacharya, P. Dai, H. Guan, H. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1995 – 2003.

[30] Kar, S. Rauch, M. Kumar, A. Leitus, G. Ben-David, Y. Milstein, D. *ACS Catal.* **2020**, 10, 5511 – 5515.

- [31] Asay, M.; Morales-Morales, D. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17432 – 17447.
- [32] Fogler, E. Garg, J. A. Hu, P. Leitus, G. Shimon, L. J. W. Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 15727 – 15731.
- [33] Naghipour, A. Sabounchei, S. J. Morales-Morales, D. Hernández-Ortega, S. Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2494 – 2502.
- [34] (a) Eberhard, M. R. Matsukawa, S. Yamamoto, Y. Jensen, C. M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 185 – 189. (b) Nawara-Hultzsch, A. J. Hackenberg, J. D. Punji, B. Supplee, C. Emge, T. J. Bailey, B. C. Schrock, R. R. Brookhart, M. Goldman, A. S. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2505 – 2514.
- [35] Solano-Prado, M. A.; Estudiante-Negrete, F.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2010**, 29, 592 – 600.
- [36] Moulton, C.J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020 – 1024.
- [37] Gagliardo, M.; Chase, P. A.; Brouwer, S.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2007**, 26, 2219 – 2227.
- [38] Eizawa, A. Nishimura S. Arashiba, K. Nakajima, K. Nishibayashi, Y. *Organometallics* **2018**, 37, 3086 – 3092.
- [39] Gan, L. Jia, X. Fang, H. Liu, G. Huang, Z. *ChemCatChem* **2020**, 12, 3661 – 3665.
- [40] Bedford, R. Betham, M. Blake, M. Coles, S. Draper, S. Hursthouse, M. Scully, P. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1870 – 1878.
- [41] 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.
- [42] Zhang, Y. Fang, H. Yao, W. Leng, X. Huang, Z. *Organometallics* **2016**, 35, 181 – 188.
- [43] a) Roque-Ramires, M. A. *Tesis de maestría*, UNAM. **2019**; b) Roque-Ramires, M. A. *Tesis de licenciatura*, UNAM. **2017**

- [44] (a) Moss, G.P. *Pure Appl.Chem.* **1996**, 2193 – 2222. (b) Wade, L. G., *Química Orgánica. Volumen 1.* Pearson. México, **2011**.
- [45] Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials.* John Wiley & Sons. United Kingdom, **2008**.
- [46] Fernandez, S.; Pfeffer, M.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics* **1999**, 18, 2390 – 2394.
- [47] Biagini, M. C.; Ferrari, M.; Lanfranchi, M.; Marchino, L.; Pellingheli, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.***1999**, 1575
- [48] Djukic, J. P.;Hijazi, A.; Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 406 – 425.
- [49] Yen Wong, E. H.; Yu-Xiang J.; Li, Y.; Pullarkat, S. A.; Pak-Hing L. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 862, 22 – 27.
- [50] Hosokawa, S.; Ito, J.; Nishiyama, H. *Organometallics*, **2010**, 29, 5773 – 5775.
- [51] Gibbons, S. K. Xu, Z. Hughes, R. P. Glueck, D. Rheingold, A. L. *Organometallics* **2018**, 37, 2159 – 2166.
- [52] Coverdale, J. P. C. Romero-Canelón, I. Sanchez-Cano, C. Clarkson, G. J. Habtemariam, A. Wills, M. Sadler, P. J. *Nat. Chem.* **2018**, 10, 347 – 354.
- [53] Matsushima, Y. Onitsuka, K. Kondo, T. Mitsudo, T. Takahashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10405 – 10406.
- [54] (a) Narcis, M. J. Takenaka, T. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 21 – 34. (b) Zhang, L. Meggers, E. *Chem. Asian J.* **2017**, 12, 2335 – 2342. (c) Zhang, L. Meggers, E. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 320 – 330.
- [55] (a) Larionov, V. A. Cruchter, T. Mietke, T. Meggers, E. *Organometallics* **2017**, 36, 1457 – 1460. (b) Hong, Y. Jarrige, L. Harms, K. Meggers, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4569 – 4572. (c) Zhou, Z. Chen, S. Hong, Y. Winterling, E. Tan, Y.

Hemming, M. K. Harms, Houk, K. N. Meggers, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 48, 19048 – 19057.

[56] (a) Mukherjee, T. Ghosh, S. K. Wititsuwannakul, T. Bhuvanesh, N. Gladysz, J. A. *Organometallics* **2020**, 39, 1163 – 1175. (b) Wititsuwannakul, T. Mukherjee, T. Hall, M. B. Gladysz. *J. A. Organometallics* **2020**, 39, 1149 – 1162.

[57] (a) Bonnet, S. Lutz, M. Spek, A. L, van Koten, G. R. J. M. Klein Gebbink *Organometallics*, **2010**, 29, 1157 – 1167. (b) Bonnet, S. Li, J. Siegler, M. A. von Chrzanowski, L. S. Spek, A. L. van Koten, G. Klein Gebbink, R. J. M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3340 – 3343.

[58] (a) Planas, J. G. Prim, D. Rose, E. Rose-Munch, F. Monchaud, D. Lacour, J. *Organometallics* **2001**, 20, 4107 – 4110. (b) Damas, A. Moussa, J. Rager, M. N. Amouri, H. *Chirality* **2010**, 22, 889 – 895. (c) Moussa, J. Chamoreau, L. M. Amouri, H. *Chirality* **2013**, 25, 449 – 454.

[59] Espinosa-Jalapa, N. A., Hernández-Ortega, S., Morales-Morales, D., Le Lagadec, R. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 716, 103 – 109.

[60] 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.

[61] Espinosa-Jalapa, N.A., Roque Ramíres, M. A., Toscano, R. A., Djukic, J. P., Le Lagadec, R. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 845, 125 – 134.

[62] Backvall, J. E. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 105 – 111.

[63] Perutz, R. N. Procacci, B. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 8506 – 8544.

[64] (a) Tanaka, R. Yamashita, M. Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168 – 14169. (b) Chakraborty, S. Zhang, J. Krause, J. A. Guan, H. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 8872 – 887. (c) Suh, H. W. Schmeier, T. J. Hazari, N. Kemp, R. A. Takase, M. K. *Organometallics* **2012**, 31, 8225 – 8236. (d) Shimogawa, R. Takao, T. Konishi, G. Suzuki, H. *Organometallics* **2014**, 33, 5066 – 5069. (e) Hazari, N. Heimann, J. E. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 13655 – 13678.

- [65] Larionov, E. Li, H. Mazet, C. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9816 – 9826.
- [66] Gnanaprakasam, B. Balaraman, E. Ben-David, Y. Milstein, D. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12448 – 12452.
- [67] Huff, C. A. Sanford, M. S. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2412 – 2416.
- [68] Samec, J. C. M.; Backvall, J. E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237 – 248.
- [69] (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.
- [70] (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.
- [71] (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.
- [72] (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.
- [73] a) Sharma, H. K.; Pannell, K. H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1351 – 1374. b) Kuciński, K.; Hreczycho, G. *ChemCatChem* **2017**, 1868 – 1885. c) Ramesh, R.; Reddy, D. S. *J. Med. Chem.* **2018**, 61, 3779 – 3798.
- [74] a) Cramer, H. H.; Chatterjee, B.; Weyhermüller, T.; Werl, C.; Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 15674 – 15681. b) Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2014**, 6, 2486 – 2489. c) Wen, H.; Wan, X.; Huang, Z.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6319 – 6323. d) Xu, L. W.; Chen, L.; Lu, Y. *Angew.*

Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 9456 – 9466. e) Malacea, R.; Poli, R.; Manoury, E., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 729 – 752.

[75] González-Fernández, R.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 210 – 22.

[76] Fuchs, J.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *ACS Catal.* **2017**, 7, 8338 – 8342.

[77] Zeng, R.; Feller, M.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5720 – 5723.

[78] Conifer, C.; Gunanathan, C.; Rinesch, T.; Hölscher, M.; Leitner, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 333 – 339.

[79] Corr, Y.; Werlé, C.; Brelot-Karmazin, L.; Djukic, J.P.; Agbossou-Niedercorn, F.; Michon, M. *J Mol Catal A Chem.* **2016**, 256 – 263.

[80] a) Corre, Y.; Rysak, V.; Nagyházi, M.; Kalocsai, D.; Trivelli, X.; Djukic, J. P.; Agbossou-Niedercorn, F.; Michon, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6212–6220. b) Corre, Y.; Trivelli, X.; Capet, F.; Djukic, J. P.; Agbossou-Niedercorn, F.; Michon, C. *ChemCatChem* **2017**, 9, 2009 – 2017.

[81] Corre, Y.; Iali, W.; Hamdaoui, M.; Trivelli, X.; Djukic, J.P.; Agbossou-Niedercornabe, F.; Michon, C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 1452–1458.

[82] Hamdaoui, M., Desrousseaux, C., Habbita, H., Djukic, J. P. *Organometallics* **2017**, 36, 4864–4882.

[83] a) H. Nakazawa, K. Kamata, M. Itazaki, *Chem. Commun.* **2005**, 4004 – 4006. b) B. S. Takale, R. R. Thakore, E. Etemadi-Davan, B. H. Lipshutz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 691 – 737. c) J. R. Wilkinson, C. E. Nuyen, T. S. Carpenter, S. R. Harruff, R. Van Hoveln, *ACS Catal.* **2019**, 9, 8961 – 8979. c) L. Wang, Z. Duan, *Chin Sci Bull*, 2013, 58, 307 – 315. d) H. Fang, W. Hou, G. Liu, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 11601 – 11609.

[84] Xu, L. W.; Chen, Y.; Lu, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9456–9466.

- [85] Bartlewicz, O.; Jankowska-Wajda, M.; Maciejewski, M. *Catalysts* **2020**, *10*, 608 – 622.
- [86] Albers, M.; Ashworth, T.; Oosthuizen, H.; Singleton, E.; Merola, J.; Kacmarcik, R. *Inorg. Synt.* **1989**, *26*, 68 – 77.
- [87] Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **3**, **1984**, 274 – 278.
- [88] Steinmetz, B.; Schenk, W. A. *Organometallics* **1999**, *18*, 943 – 946.
- [89] Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945-956
- [90] Bessel, C. A.; Leising, R. A.; Szczepura, L. F.; Perez, W. J.; Vo, Huyhn, M. A. Takeuchi, K. J. *Inorg. Synth.*, **1998**, *32*, 186 – 198.
- [91] D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, *3*, 1094–1100.
- [92] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: Gen. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [93] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [94] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [95] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas; J. B. Foresman, J. V.; Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, In *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS Y ARTÍCULO PUBLICADO

Parte de este trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

- Simposio interno del Instituto de Química de la UNAM, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, México (2019, 2020, 2021, 2022).
- International Conference on Polymers and Advanced Materials “POLYMAT 2019”, Huatulco, Oaxaca, México (2019).
- 8th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry, Virtual (2022).

Además, parte de este trabajo se encuentra publicado en el artículo titulado “Synthesis of Non-Symmetric Ruthenium(II) POCOP Pincer Complexes and Their Bimetallic Derivatives by π -Coordination of Arenophile Fragments”.

Manuel A. Roque-Ramires, Longzhu Shen, Ronan Le Lagadec, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2700–2708.

Como fue mencionado en las conclusiones, durante el periodo de los estudios de doctorado, también se participó en la escritura de un review sobre compuestos ciclotmetalados de osmio.

Cerón-Camacho, R.; Roque-Ramires, M. A., Ryabov, A. D.; Le Lagadec, R. *Molecules* **2021**, 26(6), 1563.

Planar Chirality

Synthesis of Non-Symmetric Ruthenium(II) POCOP Pincer Complexes and Their Bimetallic Derivatives by π -Coordination of Arenophile FragmentsManuel A. Roque-Ramires,^[a] Longzhu Shen,^[b] and Ronan Le Lagadec*^[a]

Abstract: A series of neutral 16-electron square pyramidal ruthenium(II) complexes of the general formula [Ru(POCOP)(X)(CO)] (X = Cl, H) have readily been obtained in good yields from [RuCl₂(COD)]_n and different POCOP pincer ligands based on the naphthoresorcinat backbone. The molecular structure of two of the compounds was unequivocally determined by single-crystal X-ray diffraction, showing different stereochemistries upon the coordination of chloride or hydride ligand. The

observed discrepancies are explained by DFT calculations. The regioselective η^6 -coordination of a second 12-electron organometallic fragment on the *exo* aromatic ring of the POCOP pincer ligand was achieved under mild conditions, and the corresponding [(ML_n)Ru(POCOP)(X)(CO)]PF₆ (ML_n = [RuCp]⁺, [RuCp*]⁺ and [FeCp*]⁺) bimetallic sandwich-like species were obtained as air-stable solids.

Introduction

Because of their stability and ease of modification, transition metal complexes with tridentate ECE pincer ligands have been a center of attraction for more than a decade.^[1] In particular, they have displayed important applications as catalysts in organic synthesis,^[1] as components of dendrimers,^[2] in chemical sensors^[3] and in medicinal chemistry.^[4] In the field of homogeneous catalysis, compounds with phosphorus as donor atoms, i.e. PCP and POCOP (an extra oxygen atom connects the donor phosphorus atom with the carbon skeleton) complexes, have been of particular interest.^[5] The aforementioned derivatives have been used in a large number of processes such as hydrogen transfer, C–C couplings or polymerization reactions.^[6] Even if the PCP ligands are still the most common class of pincer ligands bearing phosphorus as donor atoms, complexes with POCOP ligands are of special interest due to an easier synthetic route based on the deprotonation of a resorcinol derivative and the subsequent reaction with chlorophosphines, coupled with enhanced thermal stability.^[7] However, most of the studies on the chemistry of POCOP ligands have been performed with group 10 metals (Ni, Pd, Pt). For instance, nickel and palladium POCOP pincer complexes have widely been used

as efficient catalysts in Suzuki coupling and benzylic halide homocoupling reactions.^[8] On the other hand, ruthenium PCP pincer complexes have been used with excellent results in the dehydrogenative coupling of alcohols with amines in order to produce an imine.^[9] Nevertheless, despite the wide use of ruthenium in catalysis, very few ruthenium complexes bearing POCOP ligands have been prepared. To the best of our knowledge, only three series of ruthenium POCOP derivatives have been reported in the literature by Bedford, Huang and Koridze (Figure 1).^[7a,7d,10]

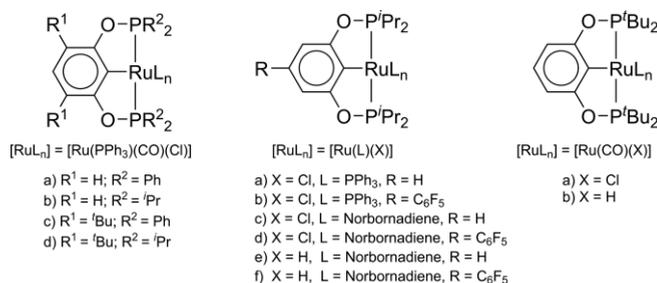


Figure 1. Ruthenium POCOP pincer complexes obtained by Bedford (left), Huang (center) and Koridze (right).^[7a,7d,10]

Besides, the obtention of catalysts with a metal-centered chirality has taken special interest due to the potential applications in enantioselective processes. For example, Meggers reported high *ee* values for the asymmetric Nazarov cyclization, the intramolecular Canizzaro reaction and the conversion of 1,4,2-dioxazol-5-ones to chiral γ -lactams catalyzed by series of ruthenium and iron complexes exhibiting helicoidal chirality.^[11] Very recently, Gladysz published the use of chiral pseudo-octahedral ruthenium catalysts in various nucleophilic additions, but the *ee* values were unsatisfactory.^[12] Another example is a planar

[a] M. A. Roque-Ramires, Dr. R. Le Lagadec
Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria,
04510 Ciudad de México, Mexico
E-mail: ronan@unam.mx
<https://iquimica.unam.mx/dr-ronan-le-lagadec>

[b] Dr. L. Shen
University of Cambridge,
Cambridge, CB2 3EJ, UK

Supporting information and ORCID(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202000425>.

This manuscript is part of the Special Collection Pincer Chemistry and Catalysis.

chiral cyclopentadienyl-ruthenium(II) complex reported by Takahashi which catalyzed allylic substitutions with *ee* values up to 74%.^[13] Additionally, the use of non-symmetric pincer ligands has proven to be especially useful to generate chiral compounds without the use of a ligand containing a chiral element.^[14] For instance, our research group has described the synthesis of heterobimetallic chiral complexes by regioselective π -coordination of arenophile fragments to the *exo* ring of a series of non-symmetric POCOP nickel, palladium and platinum complexes.^[15] The subsequent resolution of the racemic mixture and the separation of the diastereoisomers were achieved in a preparative manner through the use of the chiral Δ -TRISPHAT anion.^[16] Nevertheless, it is noteworthy that most examples of planar chiral complexes are based on square-planar complexes or ferrocene derivatives.^[15,17]

Another area of interest is the synthesis of metal hydride complexes. Such compounds have been reported in many catalytic processes, either as the catalyst or as key intermediates. For example, hydride complexes of iridium, rhodium, cobalt, nickel and ruthenium have been used in the particularly relevant reduction of carbon dioxide to different hydrogenated products, where the presence of a hydride ligand is fundamental in order to have a successful catalytic process.^[18] For this reason, the development of new and easy synthetic routes for metal hydride complexes is of prime importance.

In this paper, we wish to report on the facile synthesis of a new family of stable 16-electron square pyramidal ruthenium(II) POCOP pincer complexes bearing either a chloride or a hydride ligand and their bimetallic derivatives by π -coordination of 12-electron arenophile fragments ($[\text{RuCp}]^+$, $[\text{RuCp}^*]^+$ and $[\text{FeCp}^*]^+$).

Results and Discussion

The synthesis of the non-symmetric POCOP ligands is based on our earlier work.^[15] The deprotonation of naphthoresorcinol by triethylamine, followed by the reaction with the corresponding chlorophosphine produces the POCOP ligands in excellent yields. This methodology previously reported for ligands bearing ^tBu (a), ⁱPr (b) and Ph (c) substituents was successfully applied to cyclohexyl (Cy, d) as shown in Figure 2.

For the coordination to ruthenium, a reaction based on the work of Koridze was first evaluated.^[10] A solution of $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ and ligand **a** (*tert*-butyl-substituted) in 2-methoxyethanol, which can act as both the solvent and the carbonyl source, was refluxed overnight in the presence of triethylamine, and a mixture of two pentacoordinate ruthenium(II) compounds was obtained. The complexes were easily separated by

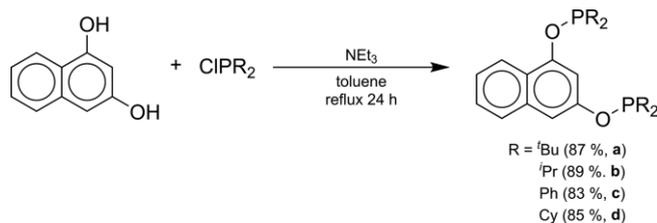


Figure 2. General procedure for the synthesis of the non-symmetric POCOP ligands.

column chromatography on silica using a dichloromethane:hexane (50:50) mixture as the eluent, and $[\text{Ru}(\text{POCOP})(\text{Cl})(\text{CO})]$ (**1a**), and $[\text{Ru}(\text{POCOP})(\text{H})(\text{CO})]$ (**2a**) were isolated in 55% and 27% yield respectively (Figure 3).

In the ¹H-NMR (CDCl_3) spectrum of complex **1a**, the expected 4 aromatic protons of the *exo* ring are observed at 8.07 ppm (d, H5), 7.72 ppm (d, H2) and 7.38 ppm (m, H3 and H4), while the proton of the *endo* ring appears at 7.16 ppm as a singlet and the aliphatic protons of the *tert*-butyl groups are divided in two multiplet signals at 1.54 and 1.29 ppm. Similar chemical shifts are observed for **2a** at 8.11 ppm (d, H5), 7.71 (d, H2), 7.33 (m, H3 and H4), 7.08 and 1.31 ppm. Additionally, for **2a** a triplet is observed at -7.54 ppm ($J_{\text{H-P}} = 21.6$ Hz) for the hydride ligand, a value which is in the range previously observed for similar ruthenium complexes.^[10] Interestingly, the complexes displayed a different pattern for the signals observed in ³¹P-NMR in CDCl_3 (Figure S1). Complex **1a** shows only a singlet signal at 188.42 ppm instead of the doublet of doublets signal expected for 2 non-equivalent phosphorus atoms in *trans* position. This is probably because the dissymmetry of the molecule is not effective enough to observe the expected multiplicity. However, for complex **2a**, a signal centered at 219.34 ppm is observed with a multiplicity close to the expected doublet of doublets, corresponding to an unfolding of the signal due to a better differentiation between the phosphorus atoms. Similar behavior has previously been observed. For example, a system consisting of two doublets with a $J_{\text{P-P}} = 331$ Hz has been detected for square planar Ni and Pd complexes bearing analogous POCOP ligands, while in the case of the related Pt complex, a singlet was observed in spite of the non-symmetry of the ligands.^[15] The FT-IR spectra showed a strong band at 1930 and 1917 cm^{-1} corresponding to the CO stretching for **1a** and **2a** respectively.

Crystals suitable for X-ray diffraction studies were grown for both compounds by slow diffusion from dichloromethane:methanol (see Table S1 for details of the structures parameters and experimental data). The molecular structures of the complexes

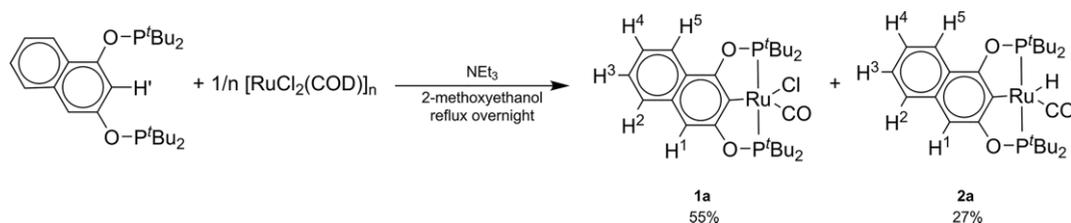


Figure 3. Synthesis of Ru(II) non-symmetric pincer complexes and nomenclature used for the description of the complexes in NMR.

show the metal center into a slightly distorted square pyramidal environment where two of the coordination sites are occupied by the phosphorus donor atoms in a mutually *trans* conformation (Figure 4 and Figure 5). The P–Ru bond lengths are slightly shorter in complex **2a** than in **1a**, and marginally different between the two phosphorus within the same compound ($\Delta d_{\text{P-Ru}} = 0.0342 \text{ \AA}$ for **1a**, 0.0013 \AA for **2a**). Interestingly, the CO ligand in complex **1a** lies in the axial position, *trans* to a vacant site, while in compound **2a**, the carbonyl ligand is found in the equatorial plane, *trans* to the metalated carbon atom of the pincer ligand. For such reason, the C(O)–Ru bond is relatively longer in **2a** (1.885 \AA) than in **1a** (1.757 \AA).

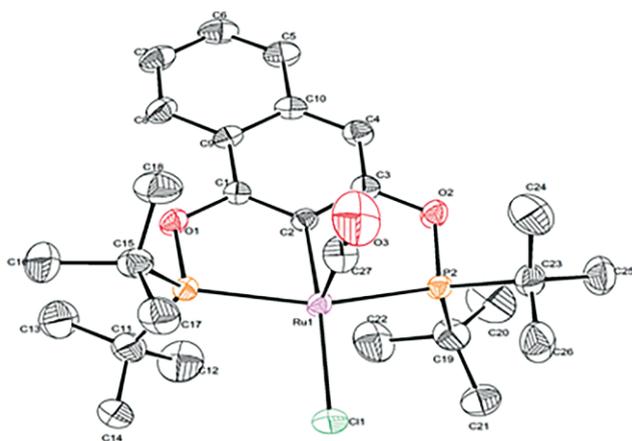


Figure 4. ORTEP diagram of **1a**. Thermal ellipsoids are drawn with 50 % of probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles (°): Ru(1)–C(2), 2.033(5); Ru(1)–C(27), 1.757(8); Ru(1)–Cl(1), 2.423(4); Ru(1)–P(2), 2.3364(18); Ru(1)–P(1), 2.3706(19); C(27)–Ru(1)–C(2), 90.3(3); C(27)–Ru(1)–Cl(1), 106.5(3); C(27)–Ru(1)–P(2), 92.5(3); C(27)–Ru(1)–P(1), 93.8(3); C(2)–Ru(1)–P(2), 79.57(15); P(2)–Ru(1)–Cl(1), 99.00(15); C(2)–Ru(1)–P(1), 78.90(15); P(1)–Ru(1)–Cl(1), 99.77(11).

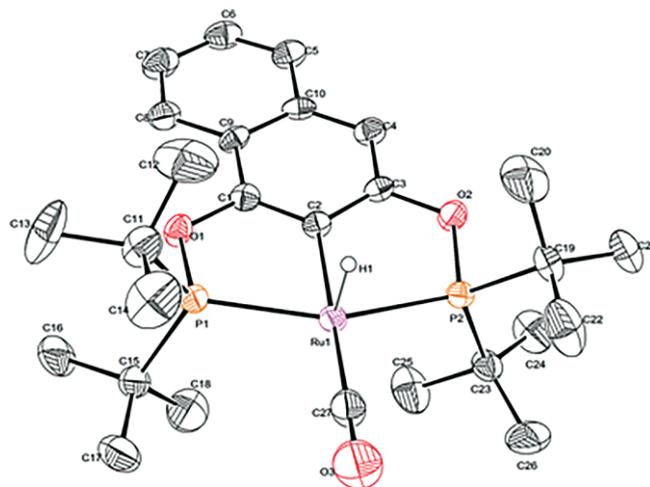


Figure 5. ORTEP diagram of **2a**. Thermal ellipsoids are drawn with 50 % of probability level. Hydrogen atoms, except hydride ligand, are omitted for clarity. Selected bond lengths [Å] and angles (°): Ru(1)–C(2), 2.085(5); Ru(1)–C(27), 1.885(7); Ru(1)–P(2), 2.3081(16); Ru(1)–P(1), 2.3094(16); C(2)–Ru(1)–P(2), 77.84(16); C(2)–Ru(1)–P(1), 78.14(16); C(27)–Ru(1)–P(2), 102.6(2); C(27)–Ru(1)–P(1), 101.4(2); C(27)–Ru(1)–C(2), 177.8(3); P(2)–Ru(1)–P(1), 155.98(6).

As mentioned, one important difference between the complexes is that **2a** adopts a conformation with the hydride in the axial position, while in **1a** the chloride in the equatorial position is preferred. This interesting observation motivated us to investigate the possible rational behind different configurational choices between **1a** and **2a**. We manually constructed the stereo-analogues **1aA** (the chloride ligand in axial position) and **2aE** (the hydride ligand in equatorial position) and subjected all four molecules to quantum mechanical geometrical optimizations at the DFT level (see Experimental Section for details of the methods used). The optimized isomeric pairs **1a/1aA** and **2a/2aE** showed great similarities as illustrated in the overlaid graphs in

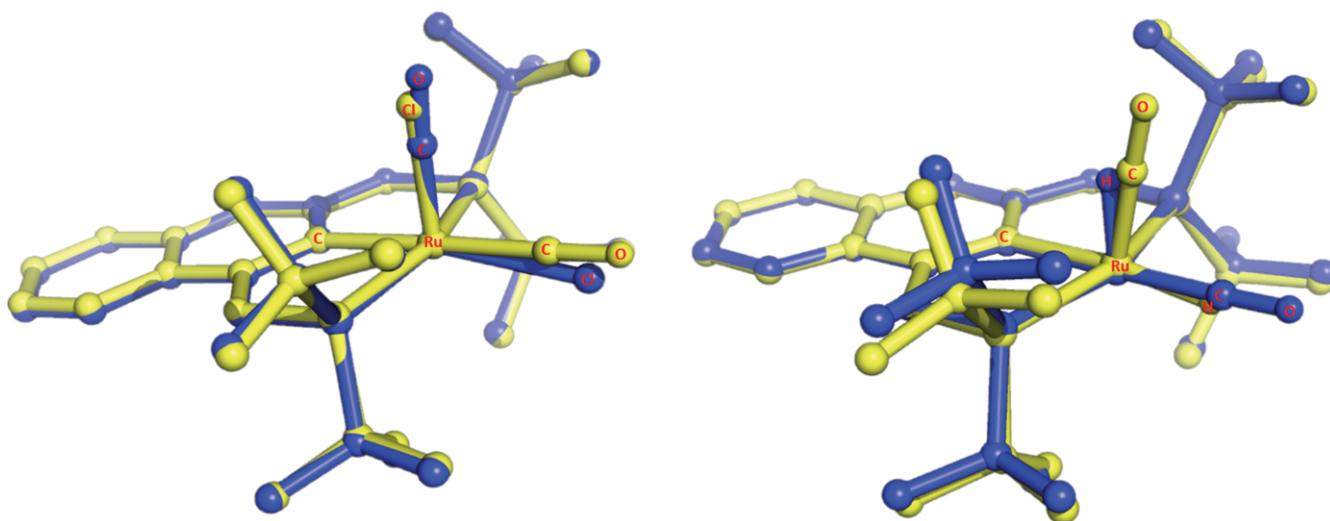


Figure 6. Optimized structures overlaid between the isomeric analogues **1a/1aA** (left) and **2a/2aE** (right). The **1a** and **2a** isomers are shown in blue while their constructed isomers are shown in yellow. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Figure 6. The primary discrepancies reside in the position of the axial and equatorial groups, which are summarized in Table 1. For instance, **1aA** presents a slightly more upright axial group (Cl^-) than **1a** (CO). Similarly, for **2a/2aE**, the axial group of **2aE** (CO) is further tilted than that of **2a** (H^-). Consequently, the equatorial hydride of **2aE** bends downward, probably to maintain the approximately H-Ru-CO right angle. Energetically, the DFT simulation showed that **1a** and **2a** are favored by 18.6 and 10.9 kcal/mol in free energy, respectively, when compared to their isomeric counterparts. The rationale behind this energy difference probably lies in the possible favored electrostatic interactions between the CO group and peripheral *tert*-butyl groups. An axial CO group benefits **1a** from these favorable electrostatic interactions at the expense of a small loss due to more steric conflict compared to **1aA**. This is possible because Cl^- is only slightly less bulky than CO . However, the picture changed for **2a**, where the hydride is a much smaller functional group. With this very small H^- , **2a** cuts much more energy penalty in the axial orientation than its isomer **2aE**. Thus, theoretic

cal calculations confirmed the experimental observations that isomers **1a** and **2a** are favored.

Even though the separation and purification of the complexes were relatively straightforward, the next step was to prepare each compound selectively. To do so, a possible mechanism based on decarbonylation reactions reported in the literature for iridium and rhodium complexes was studied (Scheme 1).^[19]

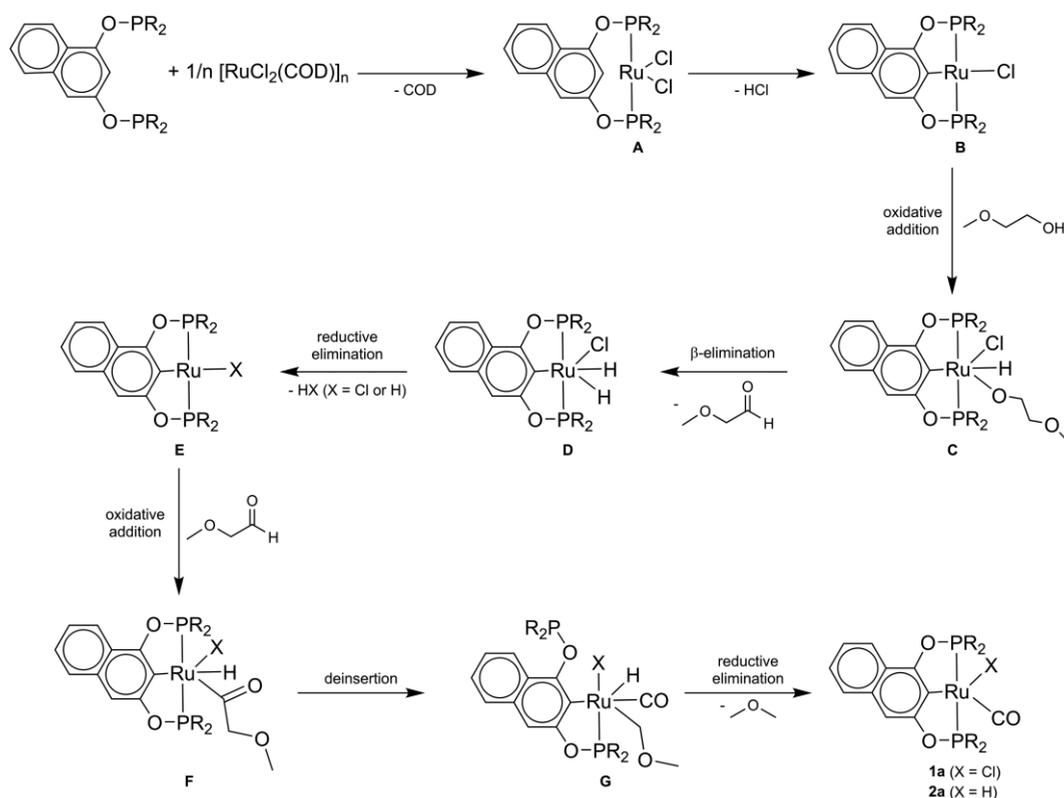
The first step would be the metalation of the pincer moiety through the coordination of the phosphorus atoms followed by C–H activation. The oxidative addition of 2-methoxyethanol used as a solvent, followed by a β -elimination would lead to 2-methoxyacetaldehyde and a 16-electron ruthenium(IV) dihydride intermediate **D**. It is worth mentioning that even if the oxidative addition of alcohol is not a common reaction, various examples have been described in the literature, either as to prepare isolated complexes or to generate intermediates in catalytic processes.^[20] A reductive elimination of either molecular hydrogen or hydrochloric acid, followed by the oxidative addition of the aldehyde previously formed, would give an acyl intermediate **F**. A deinsertion step with a final reductive elimination of dimethyl ether generates complexes **1a** or **2a**.

Alternatively, it is known that the reaction between a strong base and an alcohol can give the corresponding alkoxide, which is then able to substitute a coordinated halide, allowing a subsequent β -elimination in order to yield the metallic hydride.^[5d] So, this opens the possibility of another mechanism, consisting first in the formation of complex **1a**, and the subsequent conversion to **2a**. Indeed, the formation of **2a** was almost quantita-

Table 1. Molecular angle ($^\circ$) between the aromatic pO-COD Ru atom and the ligand X (H^- , Cl^- or CO).

Complex	Angle (C–Ru–X, axial)	Angle (C–Ru–X, equatorial) ^[a]
1a	97.1	–11.2
1aA	94.8	177.7
2a	90.6	178.6
2aE	106.5	–10.2

[a] Negative values mean the groups bend downward, below the horizontal plane.



Scheme 1. Proposed mechanism for the formation of **1a** and **2a**.

tive in only 4 hours when **1a** was stirred at reflux of dichloroethane in the presence of KOH and 1-butanol.

With such mechanisms in mind, the modification of the reaction conditions allowed the selective preparation of the complexes. In order to generate **1a**, the formation of the dihydride intermediate **D** should be avoided, which was achieved using an aldehyde instead of an alcohol as the carbonyl source. When the POCOP ligand and $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ were refluxed in 1,2-dichloroethane in the presence of an excess of benzaldehyde (5 equivalents) and Et_3N , **1a** could be isolated in 72 % yield. No formation of **2a** was observed. The scope of the reaction was successfully extended to a series of POCOP pincer ligands bearing different substituents on the phosphorus atoms, obtaining good yields in all cases (Figure 7a). Despite being 16-electron species, complexes **1a-d** are stable either in solid state or solution under inert conditions. However, it is noteworthy that compounds bearing bulkier substituents (**1a** and **1d**) are much more stable than **1b** and **1c** under atmospheric conditions and can be stored in solid state for weeks without noticeable decomposition.

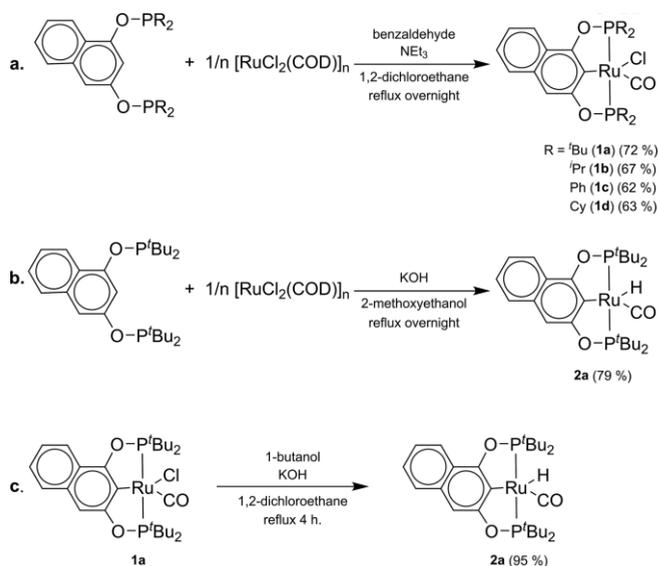


Figure 7. (a) Synthesis of complexes **1a**, **1b**, **1c** and **1d**. (b) Synthesis of complex **2a**. (c) Formation of hydride complex **2a** from **1a**.

In the case of the formation of complex **2a**, the key step is the reductive elimination of HCl from **D**, so the use of a strong base should drive the reaction towards the formation of the hydride complex. The use of an excess of KOH in place of Et_3N allowed the exclusive formation of **2a** in a 79 % yield (Figure 7b). It should be mentioned, however, that when the reaction was performed with POCOP ligands bearing substituents other than *tert*-butyl, the hydride complexes could be detected by $^1\text{H-NMR}$, but they tend to decompose in solution and hence are difficult to purify. Nevertheless, complex **2a** is air-stable for hours and can be stored under a nitrogen atmosphere for weeks. Therefore, for practical reasons, in this study we focused on this derivative. As discussed above, compound **2a** could also be prepared in excellent yield (95 %) from **1a** in the presence of 5 equivalents KOH and 1-butanol (Figure 7c). Importantly, $^1\text{H-NMR}$ data confirmed that the stereochemistry of complex **2a** prepared either from $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ (Figure 7b) or from **1a** (Figure 7c) is not modified and the hydride ligand remained in axial position.

As previously mentioned, the main objective of the use of non-symmetric pincer ligands is the design of bimetallic derivatives which display planar chirality by π -coordination of an electron deficient fragment. The cationic compounds $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ and $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ are readily available precursors to cyclopentadienyl- and pentamethylcyclopentadienyl-ruthenium complexes due to the substitutional lability of the acetonitrile ligands.^[21] Additionally, the high affinity of the $[\text{RuCp}]^+$ and $[\text{RuCp}^*]^+$ fragments for arene rings has also led to applications in the synthesis of heterobimetallic complexes by π -coordination on aromatic substituents from different ligands.^[7c,15] Thus, the bimetallic complexes **3a** and **4a** were prepared in a simple manner by reacting $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ or $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ with a slight excess of the POCOP complex **1a** in dichloromethane at room temperature (Figure 8). Highly reactive $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ was also successfully used to obtain heterobimetallic derivative **6a** in acetonitrile. Likewise, the reaction was applied to the hydride derivative **2a** and complex **5a** bearing the $[\text{RuCp}]^+$ fragment was isolated in 62 % yield with no loss of the hydride ligand. In this series of reactions, *tert*-butyl substituents were preferred over phenyl to avoid the formation of side-products by coordination of the arenophile

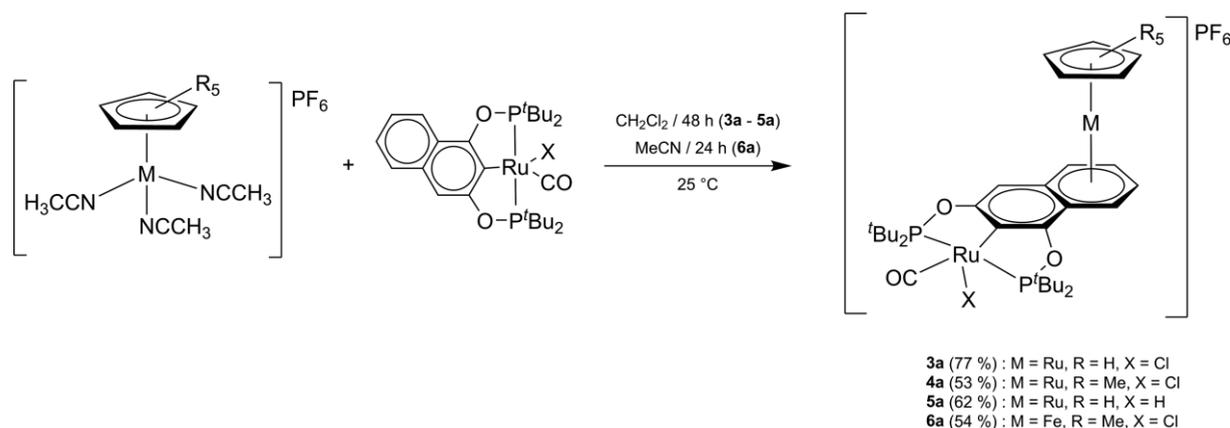


Figure 8. Synthesis of the bimetallic derivatives.

moiety to the phenyl ring and also because of the higher stability of complexes **1a** and **2a**. Compounds **3a–6a** are air-stable for days in the solid state, while they slowly decompose in dichloromethane solution. In particular, complex **6a** readily suffers demetallation in halogenated solvents.

The reaction is regiospecific, with the η^6 -coordination of the 12-electron fragment taking place only on the *exo* ring of the naphthyl backbone, as previously observed for group 10 metals.^[15] This specificity can be clearly seen by ¹H-NMR. Because of the coordination of the electron-withdrawing moiety, the protons corresponding to the *exo* ring are noticeably more shifted to high field than the proton of the *endo* ring. For instance, the signals of the aromatic protons (H2–H5) of the *exo* ring are displaced from 7.38–8.07 ppm in **1a** to 6.13–6.99 ppm for **3a** and 5.89–6.36 ppm in **4a**, while the signal for the proton H1 of the *endo* ring is only shifted by approximately 0.40 ppm (from 7.16 in **1a** to 6.69 for **3a** and 6.65 ppm in **4a**). Similar results are observed for complexes **5a** and **6a** (Table S2). Another interesting observation is the multiplicity observed for the signal corresponding to the hydride ligand. In the monometallic complex **1a**, a triplet is observed at –7.54 ppm, while in the bimetallic derivative **5a** the hydride signal is observed at –7.62 ppm but with a significant difference in the multiplicity. The signal splits into a doublet of triplets, probably because the electron-withdrawing effect of the [RuCp]⁺ fragment that allows a better differentiation of the two phosphorus atoms (Figure S3). The ³¹P-NMR signals are shifted to the downfield region by about 6–11 ppm for all bimetallic derivatives when compared to **1a** and **2a**, probably due to the deprotection effect that the electron-withdrawing fragment induces on the phosphorus atoms (Table S3). The multiplicity of the signals is also affected. While **1a** displayed a singlet, a doublet is observed for **3a**, **4a** and **6a**. This is consistent with our previous observations that the coordination of the second organometallic fragment allows a more important splitting of the signals in ³¹P-NMR.^[15] In the case of **5a**, the original multiplet in **2a** transforms into a well-defined doublet. In infrared spectroscopy, the bands for the carbonyl ligand are displaced by about 50 cm^{–1} for **3a**, **4a** and **6a** towards a higher wavenumber, as the electron-withdrawing properties of the arenophile fragment result in a less electron rich ruthenium center, and subsequently a less favored retrodonation to the carbonyl ligand. Interestingly, this effect is not observed for the carbonyl band for **5a**, which is observed practically at the same wavenumber than for **2a** (Table S4).

Conclusions

The synthesis of new non-symmetric pentacoordinate ruthenium(II) POCOP pincer complexes has readily been carried out in good yields. The modification of the reaction conditions allowed the selective preparation of either the Ru–Cl or Ru–H complex. Furthermore, the regioselective coordination of arenophile fragments was successfully performed on one arene ring of the pincer ligand, obtaining the respective bimetallic derivatives. In particular, the synthetic methods reported represent an easy way to prepare ruthenium hydride derivatives, which can show a high potential in catalytic processes like carbon dioxide

reduction. Importantly, the reactions can be carried out without the use of reactive precursors such as metallic hydrides, often used for related reactions. In principle, all the bimetallic derivatives should display planar chirality, and it is important to mention that such compounds would be the first examples of planar chiral ruthenium complexes based on a square pyramidal geometry. The resolution of the enantiomers is currently underway, as well as the study of the catalytic properties of the new compounds, and the results will be published elsewhere.

Experimental Section

Materials and reagents

All reactions were carried out under inert atmosphere (nitrogen or argon) using conventional Schlenk techniques. All solvents were dried using established procedures and distilled under nitrogen prior to use. All reagents were purchased from Sigma Aldrich and were used as received, except for the chlorodiphenylphosphine which was distilled under vacuum at 120 °C prior to use. The metallic precursors [RuCl₂(COD)]_n,^[22] [Ru(Cp)(CH₃CN)₃]PF₆,^[23] [Ru(Cp*)(CH₃CN)₃]PF₆,^[24] and [Fe(Cp*)(CH₃CN)₃]PF₆,^[25] were synthesized according to the literature. Chromatography columns were carried out on Macherey-Nagel silica 60 standardized previously dried and deoxygenated under inert atmosphere.

The NMR spectra were obtained at room temperature on a AC-300 Bruker or a AC-400 Bruker spectrometer. ¹H NMR spectra were recorded at 300.13 MHz (AC-300) and 400.13 (AC-400), ³¹P NMR spectra were recorded at 121.5 MHz (AC-300) and 161.95 MHz (AC-400) and ¹³C NMR spectra were recorded at 75.56 MHz (AC-300). Chemical shifts (δ) are in ppm downfield of TMS using the residual solvent as internal standard. Coupling constants (*J*) are expressed in Hz. Multiplicity: s = singlet, d = doublet, t = triplet, sept = septuplet, m = multiplet. The infrared spectra were recorded on an Alpha ATR spectrometer from Bruker Optics and analyzed with OPUS software. Elemental analyses were carried out with an Exeter Analytical CE-440 instrument. Mass spectra (FAB⁺) were obtained using a JEOL JMS-SX102A instrument with *m*-nitrobenzyl alcohol as a matrix.

Computational details: Complexes **1a**, **2a** and their constructed stereoisomers (**1aA**, with the chloride in axial position and **2aE** with the hydride in equatorial position) underwent geometrical optimization using Becke's three parameter hybrid functional (B3)^[26,27] and the Lee–Yang–Parr correlation functional (LYP)^[28] as implemented in the computational suite Gaussian 09, rev. D.01.^[29] Basis set LanL2DZ^[30] was applied to Ru and 6-31G* for the other elements. Dichloromethane as solvent was simulated using the SMD continuum model.^[31] Molecular geometries were obtained upon numerical convergence at the default criteria.

Crystallography

Crystalline prisms of **1a** and **2a** were grown from dichloromethane/methanol by slow diffusion. The X-ray intensity data were measured at 298(2) K for both compounds with a Bruker Smart Apex CCD diffractometer using standard Mo–K radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). A multiscan absorption correction procedure was applied. The data integration for **1a** was performed by using an orthorhombic unit cell to yield a total of 46267 reflections to a maximum 2θ angle of 50.66°, of which 5246 [R(int) = 0.0526] were independent. For compound **2a**, the process was done by using an orthorhombic unit cell to yield a total of 24070 reflections to a maximum 2θ angle of 50.48°, where 5207 [R(int) = 0.1169] reflections were independent.

Structure solutions were performed using SHELXS-2014/7 and refinement (full-matrix least-squares) were performed using the SHELXS-2016/6 program.^[32] The hydrogen atoms were input at calculated positions and allowed to ride on the atoms to which they are attached. For **1a**, the Ru and Cl atoms are disordered and were modeled and refined in two major contributors using a variable site occupational factor (SOF). The ratio of SOF for disordered atoms was 0.87/0.13. Restraints were applied as follows: 12 for SIMU and 12 for DELU instructions. Crystal structure parameters and experimental data on the structure solution and refinement are given in Table S1.

Deposition Numbers 1998131 (for **1a**) and CCDC 1998131 (for **2a**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Non-symmetric POCOP pincer ligands: The ligands were synthesized by the following general procedure. A solution of triethylamine (0.1 mL/0.99 mmol) and naphthoresorcinol (70 mg/0.40 mmol) in 15 mL of toluene was stirred for 1 hour at room temperature before being added dropwise to a solution of the corresponding chlorophosphine (0.9 mmol) in 10 mL of toluene. The reaction mixture was refluxed for 24 hours. After cooling to room temperature, the solution was filtered by cannula and the solvent was evaporated under reduced pressure to give the ligands as pale yellow oils. The yields were 87 % (^tBu, **a**), 89 % (ⁱPr, **b**), 83 % (Ph, **c**) and 85 % (Cy, **d**). The spectroscopic data matched with the previously reported^[8b,15] and the compounds were found to be pure enough to be used without further purification.

Ligand d: ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 8.10 (d, *J*_{H-H} = 6.0 Hz, 1H; H5), 7.62 (d, *J*_{H-H} = 6.0 Hz, 1H; H2), 7.37 (t, *J*_{H-H} = 5.4 Hz, 1H; H3), 7.27 (t, *J*_{H-H} = 6.0 Hz, 1H; H4), 7.18 (s, 1H; H1), 7.09 (s, 1H; H'), 1.81 (m, 40H; Cy). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 140.97 (s).

Complexes 1a and 2a: A mixture of 243 mg (0.6 mmol) of freshly prepared POCOP ligand **a**, 152 mg (0.6 mmol) of [RuCl₂(COD)]_{*n*} and 0.8 mL (0.6 mmol) of triethylamine in 20 mL of 2-methoxyethanol was refluxed for 6 h. An orange solid precipitated, which was filtered off, washed with methanol (3 × 10 mL) and dried under vacuum. The solid was dissolved in 5 mL of dichloromethane and chromatographed over a silica column, using a 50:50 dichloromethane/hexane mixture as eluent. A yellow fraction was first collected, and the solvent was evaporated to dryness, obtaining 94 mg (0.16 mmol) of **2a** as a yellow solid in 27 % yield. Further elution with a 80:20 dichloromethane/hexane mixture gave a red fraction which was collected and concentrated to dryness, obtaining 205 mg (0.33 mmol) of **1a** as a red solid in 55 % yield.

Complex 1a: ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 8.07 (d, *J*_{H-H} = 8.1 Hz, 1H; H5), 7.72 (d, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1H; H2), 7.38 (m, 2H; H3, H4), 7.16 (s, H1), 1.54 (m, 18H; ^tBu), 1.29 (m, 18H; ⁱBu). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 188.42 (s). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 205.28 (d, *J*_{C-P} = 13.6 Hz; CO), 165.09 (t, *J*_{C-P} = 5.3 Hz; aromatic C bonded to oxygen), 164.63 (t, *J*_{C-P} = 5.3 Hz; aromatic C bonded to oxygen), 135.27 (t, *J*_{C-P} = 5.3 Hz; aromatic C), 134.76 (s; aromatic C), 127.00 (s; aromatic C), 126.21 (s; aromatic C), 123.68 (s; aromatic C), 121.62 (s; aromatic C), 119.08 (t, *J*_{C-P} = 5.3 Hz; aromatic C), 101.63 (t, *J*_{C-P} = 5.3 Hz, metalated C), 41.96 (m; C(CH₃)₃), 40.72 (dd, *J*_{C-P} = 20.4 Hz, *J*_{C-P} = 9.1 Hz; C(CH₃)₃), 28.35 (dd, *J*_{C-P} = 7.6 Hz, *J*_{C-P} = 3.8 Hz; C(CH₃)₃), 27.70 (t, *J*_{C-P} = 3.0 Hz; C(CH₃)₃), 27.47 (t, *J*_{C-P} = 3.0 Hz; C(CH₃)₃). FTIR: νCO 1930 cm⁻¹. MS (FAB⁺, *m/z*): 613 [M], 576 [M - Cl]. Anal. Calcd. for C₂₇H₄₁ClO₃P₂Ru: C, 52.98; H, 6.75; found C, 53.31; H, 6.92.

Complex 2a: ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 8.11 (d, *J*_{H-H} = 8.1 Hz, 1H; H5), 7.71 (d, *J*_{H-H} = 8.1 Hz, 1H; H2), 7.33 (m, 2H; H3, H4), 7.08 (s, 1H;

H1), 1.32 (m, 36H; ^tBu), -7.54 (t, *J*_{H-P} = 21.6 Hz, 1H; Ru-H). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 219.34 (dd, *J*_{P-P} = 10.89 Hz, *J*_{P-P} = 3.63 Hz). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 208.75 (d, *J*_{C-P} = 6.0 Hz; CO), 167.25 (t, *J*_{C-P} = 8.3 Hz; aromatic C bonded to oxygen), 165.21 (t, *J*_{C-P} = 9.1 Hz; aromatic C bonded to oxygen), 135.89 (s; aromatic C), 127.22 (s; aromatic C), 125.90 (s; aromatic C), 123.06 (s; aromatic C), 123.01 (s; aromatic C), 118.80 (dd; *J*_{C-P} = 7.6 Hz, *J*_{C-P} = 4.5 Hz; aromatic C), 118.68 (s; aromatic C), 99.60 (t, *J*_{C-P} = 4.5 Hz; metalated C), 42.14 (m; C(CH₃)₃), 39.03 (m; C(CH₃)₃), 28.98 (t, *J*_{C-P} = 3.8 Hz; C(CH₃)₃), 28.69 (t, *J*_{C-P} = 4.5 Hz; C(CH₃)₃), 28.33 (dd, *J*_{C-P} = 7.6 Hz, *J*_{C-P} = 3.0 Hz; C(CH₃)₃). FTIR: νCO 1917 cm⁻¹. MS (FAB⁺, *m/z*): 578 [M], 577 [M - H]. Anal. Calcd. for C₂₇H₄₂O₃P₂Ru·0.1C₆H₁₄: C, 56.14; H, 7.33; found C, 56.55; H, 7.46.

Selective synthesis of complex 1a: A mixture of 243 mg (0.6 mmol) of freshly prepared POCOP ligand **a**, 152 mg (0.6 mmol) of [RuCl₂(COD)]_{*n*}, 0.3 mL (3 mmol) of benzaldehyde and 0.8 mL (0.6 mmol) of triethylamine in 10 mL of 1,2-dichloroethane was refluxed for 24 h. The solvent was evaporated to dryness under vacuum and the residue was washed with methanol (3 × 10 mL) and vacuum-dried, giving 260 mg (0.42 mmol, 72 % yield) of **1a** as a red powder. The analytical data are identical as for **1a** prepared as above.

Selective synthesis of complex 2a: A mixture of 243 mg (0.6 mmol) of freshly prepared POCOP ligand **a**, 152 mg (0.6 mmol) of [RuCl₂(COD)]_{*n*} and 342 mg (6 mmol) of potassium hydroxide in 15 mL of 2-methoxyethanol was refluxed for 6 h. A yellow solid precipitated, which was filtered off, washed with methanol (3 × 10 mL) and dried under vacuum, giving 281 mg (0.48 mmol, 79 % yield) of **2a** as a yellow solid. The analytical data are identical as for **2a** prepared as above.

Complexes 1b, 1c and 1d: The same method as for **1a** was used: a mixture of 0.4 mmol of the freshly prepared POCOP ligand, 152 mg (0.6 mmol) of [RuCl₂(COD)]_{*n*}, 0.3 mL (3 mmol) of benzaldehyde and 0.8 mL (0.6 mmol) of triethylamine in 10 mL of 1,2-dichloroethane was refluxed for 24 h. The solvent was evaporated to dryness under vacuum and the residue was chromatographed over a silica column using a dichloromethane/hexane mixture (70:30 for **1b**, 50:50 for **1c** and **1d**) as eluent. The first fraction was collected and concentrated to dryness under vacuum.

Complex 1b: From 140 mg (0.4 mmol) of ligand **b**, compound **1b** was obtained as purple solid in 67 % yield (150 mg). ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 7.93 (d, *J*_{H-H} = 7.2 Hz, 1H; H5), 7.72 (m, 2H; H3, H4), 7.59 (t, *J*_{H-H} = 7.5 Hz, 2H; H2), 7.04 (s, 1H; H1), 2.81 (m, 4H; CH(CH₃)₂), 1.15 (m, 24H; CH(CH₃)₂). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 174.61 (d, *J*_{P-P} = 3.63 Hz). FTIR: νCO 1937 cm⁻¹. MS (FAB⁺, *m/z*): 556 [M], 519 [M - Cl]. Anal. Calcd. for C₂₃H₃₃ClO₃P₂Ru: C, 49.69; H, 5.98; found C, 50.09; H, 6.21.

Complex 1c: From 180 mg (0.3 mmol) of ligand **c**, compound **1c** was obtained as a yellow solid in 62 % yield (130 mg). ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 8.13 (d, *J*_{H-H} = 8.1 Hz, 1H; H5), 8.01 (d, *J*_{H-H} = 6.6 Hz, 2H; H4, H3), 7.87–7.43 (m, 22H; H1, H2, Ph). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 149.18 (dd, *J*_{P-P} = 21.78 Hz, *J*_{P-P} = 10.89 Hz). FTIR: νCO 1969 cm⁻¹. MS (FAB⁺, *m/z*): 692 [M] 655 [M - Cl]. Anal. Calcd. for C₃₅H₂₅ClO₃P₂Ru·0.5CH₂Cl₂: C, 58.05; H, 3.57; found C, 58.18; H, 3.85.

Complex 1d: From 220 mg (0.4 mmol) of ligand **d**, compound **1d** was obtained as a purple solid in 63 % yield (135 mg). ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 8.01 (t, *J*_{H-H} = 6.6 Hz, 1H; H5), 7.63 (dd, *J*_{H-H} = 14.7 Hz, *J*_{H-H} = 6.3 Hz, 1H; H4), 7.43 (t, *J*_{H-H} = 5.4 Hz; 1H; H3), 7.34 (t, *J*_{H-H} = 5.7 Hz, 1H; H2), 7.09 (s, 1H; H1), 1.57 (m, 44 H, Cy). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 197.34 (t, *J*_{P-P} = 21.78 Hz). FTIR: νCO 1932 cm⁻¹

¹. Anal. Calcd. for C₃₅H₄₉ClO₃P₂Ru: C, 58.69; H, 6.90; found C, 59.08; H, 7.21.

Conversion of 1a to 2a: A mixture of 50 mg (0.8 mmol) of complex **1a**, 220 mg (4 mmol) of potassium hydroxide and 0.2 mL (4 mmol) of 1-butanol in 10 mL of 1,2-dichloroethane was refluxed for 4 h. The solvent was evaporated to dryness under vacuum. The yellow residue was dissolved in 10 mL of dichloromethane and chromatographed over a silica column using a 50:50 dichloromethane/hexane mixture as the eluent. A yellow fraction was collected and concentrated to dryness under vacuum to obtain complex **2a** in 95 % yield. The analytical data are identical as for **2a** prepared as above.

Bimetallic derivatives 3a, 4a and 5a: In a typical experiment, 0.2 mmol of monometallic complex **1a** or **2a** and 0.2 mmol of the arenophile precursor in 10 mL of dichloromethane were stirred for 48 h at room temperature for **3a**, **4a** and **5a**, and in 10 mL of acetonitrile 24 h for **6a**. After evaporation of the solvent under vacuum, the residue was chromatographed over a silica column first using dichloromethane as eluent to remove unreacted monometallic, followed by a 95:5 dichloromethane/acetonitrile mixture (80:20 for **6a**). A yellow fraction was collected and concentrated to dryness under vacuum.

Complex 3a: From 50 mg (0.082 mmol) of **1a** and 36 mg (0.080 mmol) of [Ru(Cp)(CH₃CN)₃]PF₆, compound **3a** was obtained as a yellow solid in 77 % yield (59 mg). ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 6.99 (dd, J_{H-H} = 4.2 Hz, J_{H-H} = 2.4 Hz, 1H; H5), 6.88 (dd, J_{H-H} = 4.5 Hz, J_{H-H} = 2.4 Hz, 1H; H2), 6.69 (s, 1H; H1), 6.13 (dd, J_{H-H} = 4.2 Hz, J_{H-H} = 2.1 Hz, 2H; H3, H4), 4.20 (s, 5H; Cp), 1.45 (m, 36H; ^tBu). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 199.74 (d, J_{P-P} = 54.45 ppm), -144.44 (sept.; PF₆). FTIR: νCO 1983 cm⁻¹, νPF 830 cm⁻¹. MS (FAB⁺, m/z): 897 [M], 578 [M - (Ru + Cp + PF₆)]. Anal. Calcd. for C₃₂H₄₆ClF₆O₃P₃Ru₂: C, 41.63; H, 5.02; found C, 41.36; H, 4.78.

Complex 4a: From 130 mg (0.2 mmol) of **1a** and 120 mg (0.2 mmol) of [Ru(Cp*)(CH₃CN)₃]PF₆, compound **4a** was obtained as a yellow solid in 53 % yield (121 mg). ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 6.65 (s, 1H; H1), 6.36 (d, J_{H-H} = 7.6 Hz, 1H; H2), 5.89 (m, 3H; H3, H4, H5), 1.48 (m, 51H; Cp*, ^tBu). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 194.69 (d, J_{P-P} = 19.36 Hz), -144.44 (sept.; PF₆). FTIR: νCO 1985 cm⁻¹, νPF 831 cm⁻¹. Anal. Calcd. for C₃₇H₅₆ClF₆O₃P₃Ru₂: C, 44.74; H, 5.68; found C, 45.13; H, 5.33.

Complex 5a: From 49 mg (0.085 mmol) of **2a** and 36 mg (0.080 mmol) of [Ru(Cp)(CH₃CN)₃], compound **5a** was obtained as a yellow solid in 62 % yield (48 mg). ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 7.03 (t, J_{H-H} = 5.7 Hz, 1H; H1), 6.87 (d, J_{H-H} = 4.8 Hz, 1H; H5), 6.62 (d, J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H; H2), 6.14 (m, 2H; H3, H4), 4.82 (s, 5H; Cp), 1.25 (m, 36H; ^tBu), -7.62 (dt, J_{H-P} = 19.36 Hz, J_{H-P} = 8.47 Hz, 1H; Ru-H). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, δ ppm): 226.66 (d, J_{P-P} = 36.30 Hz), -144.29 (sept.; PF₆). FTIR: νCO 1915 cm⁻¹, νPF 832 cm⁻¹. MS (FAB⁺, m/z) 862 [M], 613 [M - (Ru + Cp + PF₆)]. Anal. Calcd. for C₃₂H₄₇F₆O₃P₃Ru₂: C, 43.25; H, 5.33; found C, 43.63; H, 5.66.

Complex 6a: From 130 mg (0.2 mmol) of **1a** and 92 mg (0.2 mmol) of [Fe(Cp*)(CH₃CN)₃]PF₆, compound **6a** was obtained as a yellow solid in 54 % yield (82 mg). ¹H-NMR (CD₃CN, δ ppm): 7.05 (s, H1), 6.92 (d, J_{H-H} = 8.4 Hz, 1H; H5), 6.71 (d, J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H; H2), 6.17 (m, 2H; H3, H4), 1.42 (m, 51H, Cp*, ^tBu). ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, δ ppm): 194.82 (d, J_{P-P} = 9.68 Hz), -144.08 (sept., PF₆). FTIR: νCO 1981 cm⁻¹, νPF 832 cm⁻¹. Anal. Calcd. for C₃₇H₅₆ClF₆FeO₃P₃Ru·0.5CH₂Cl₂: C, 45.47; H, 5.80; found C, 45.63; H, 5.66.

Acknowledgments

We thank financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Project A1-S-15068 and grant 818255 to MRR),

DGAPA - UNAM (PAPIIT project IN-207419). We also thank M. C. Simon Hernández Ortega, M. C. Hector Rios and Q. María de la Paz Orta Pérez for analytical data and José David Vázquez Cuevas for computer services. M. C. Nicolás Sánchez López and Dr. Baldomero Esquivel Rodríguez are thanked for their help in acquiring NMR data during the COVID-19 lockdown.

Keywords: Bimetallic complexes · Hydride ligands · Non-symmetric POCOP pincer ligands · Planar chirality · Ruthenium

- [1] a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866; b) J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837–1857; c) H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133–1141; d) D. Morales-Morales, C. Jensen Eds (Eds.), *The chemistry of pincer compounds*, Elsevier, Amsterdam, **2007**; e) G. Bauer, X. Hu, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 741–765; f) N. Selander, K. J. Szabo, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048–2076; g) G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 156–164; h) S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1995–2003; i) M. Mastalir, G. Tomsu, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3462–3465; j) D. Himmelbauer, B. Stöger, L. F. Veiros, M. Pignitter, K. Kirchner, *Organometallics* **2019**, *38*, 4669–4678; k) W. S. Tay, X. Y. Yang, Y. Li, S. A. Pullarkat, P. H. Leung, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4602–4610.
- [2] a) P. Chase, R. Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016–4054; b) B. M. J. M. Suijkerbuijk, D. M. Tooke, M. Lutz, A. L. Spek, L. W. Jenneskens, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1534–1549; c) N. J. M. Pijnenburg, M. Lutz, M. A. Siegler, A. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2356–2365; d) N. J. M. Pijnenburg, H. P. Dijkstra, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8896–8905; e) H. Valdés, L. Gonzalez-Sebastian, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 229–257.
- [3] a) G. van Koten, M. Albrecht, M. Lutz, A. Spek, *Nature* **2000**, *406*, 970–974; b) O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3686–3733; c) Y. Zhao, L. Chen, T. M. Swage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 917–92; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 929; d) M. Strianese, C. Pellecchia, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *318*, 16–28; e) H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, A. Moaddeli, K. Asghari, *Sens. Actuators B* **2017**, *244*, 1121–1128; f) L. Tabrizi, H. Chiniforoshan, *Sens. Actuators B* **2017**, *245*, 815–820; g) M. K. Salomón-Flores, I. J. Bazany-Rodríguez, D. Martínez-Otero, M. A. García-Eleno, J. J. Guerra-García, D. Morales-Morales, A. Dorazco-González, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4950–4959.
- [4] a) C. Kruithof, M. Casado, G. Guillena, M. Egmond, A. van der Kerk-van Hoof, A. Heck, R. Klein Gebbink, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6869–6877; b) D. Beccati, K. Halkes, G. Batema, G. Guillena, A. Carvalho de Souza, G. van Koten, J. Kamerling, *ChemBioChem* **2005**, *6*, 1196–1203; c) B. Wiczorek, H.-P. Dijkstra, M. R. Egmond, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 812–822; d) N. Cutillas, G. S. Yellol, C. de Haro, C. Vicente, V. Rodríguez, J. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2784–2797; e) B. Bertran, A. Casini, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4209–4219; f) K. Li, T. Zou, Y. Chen, X. Guan, C. M. Che, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7441–7453; g) S. G. Churusova, D. V. Aleksanyan, E. Y. Rybalkina, O. Y. Susova, V. V. Brunova, R. R. Aysin, Y. V. Nelyubina, A. S. Peregudov, E. I. Gutsul, S. S. Klemenkova, V. A. Kozlov, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9834–9850; h) A. S. Estrada-Montaño, A. D. Ryabov, A. Gries, C. Gaidon, R. Le Lagadec, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1673–1678; i) M. Hosseini-Kharat, D. Zargarian, A. M. Alizadeh, K. Karami, M. Saeidifar, S. Khaligh-fard, L. Dubrulle, M. Zakariazadeh, J. P. Cloutiera, Z. Sohrabijam, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16944–16957; j) L. Tabrizi, L. O. Olasunkanmi, O. A. Fadareb, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 728–740; k) L. Tabrizi, F. Abyar, *Mol. Pharm.* **2019**, *16*, 3802–3813; l) S. Garbe, M. Krause, A. Klimpel, I. Neundorfer, P. Lippmann, I. Ott, D. Brůnik, C. A. Strassert, N. L. Doltsinis, A. Klein, *Organometallics* **2020**, *39*, 746–756.
- [5] a) M. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792; b) K. Kiewel, Y. Liu, D. E. Bergbreiter, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8945–8948; c) D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón,

- R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 958–963; d) M. Gagliardo, P. A. Chase, S. Brouwer, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2007**, *26*, 2219–2227; e) B. C. Gruver, J. J. Adams, S. J. Warner, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, *30*, 5133–5140; f) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201–213; g) S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3533–3537; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3595; h) X. Lefevre, D. M. Spasyuk, D. Zargarian, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 864–870; i) D. Gelman, S. Musa, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2456–2466; j) C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087; k) M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325–6369; l) S. Werkmeister, J. Neumann, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12226–12250; m) H. A. Younus, W. Su, N. Ahmad, S. Chen, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 283–330; n) R. E. Andrew, L. González-Sebastián, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1299–1305; o) S. Murugesan, K. Kirchner, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 416–439; p) E. G. Morales-Espinoza, R. Coronel-García, H. Valdés, R. Reyes-Martínez, J. M. German-Acacio, B. A. Aguilar-Castillo, R. A. Toscano, N. Ortiz-Pastrana, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *867*, 155–160; q) H. Valdés, M. A. García-Eleno, D. Canseco-Gonzalez, D. Morales-Morales, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3136–3172; r) N. P. N. Wellala, H. T. Dong, J. A. Krause, G. Hairong, *Organometallics* **2018**, *37*, 4031–4039; s) Y. Li, J. A. Krause, H. Guau, *Organometallics* **2018**, *37*, 2147–2158; t) L. Gan, X. Jia, H. Fang, G. Liu, Z. Huang, *ChemCatChem* **2020**, accepted paper. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202000260>.
- [6] a) D. Morales-Morales, R. Redón, Z. Wang, D. W. Yung, K. Magnuson, C. M. Jansen, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 823–829; b) S. De-Botton, S. Cohen, D. Gelman, *Organometallics* **2018**, *37*, 1324–1330; c) L. González-Sebastián, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *893*, 39–51.
- [7] a) R. Bedford, M. Betham, M. Blake, S. Coles, S. Draper, M. Hursthouse, P. Scully, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1870–1878; b) M. A. Solano-Prado, F. Estudiante-Negrete, D. Morales-Morales, *Polyhedron* **2010**, *29*, 592–600; c) N. A. Espinosa-Jalapa, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, R. Le Lagadec, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 103–109; d) Y. Zhang, H. Fang, W. Yao, X. Leng, Z. Huang, *Organometallics* **2016**, *35*, 181–188.
- [8] a) R. B. Bedford, S. M. Draper, P. Scully, S. L. Welcha, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745; b) F. Estudiante-Negrete, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 58–63; c) T. Chen, L. Yang, L. Li, K. W. Huang, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6152–6157.
- [9] a) S. Musa, S. Fronton, L. Vaccaro, D. Gelman, *Organometallics* **2013**, *32*, 3069–3073; b) A. Eizawa, S. Nishimura, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2018**, *37*, 3086–3092; c) S. Tang, N. von Wolff, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7554–7561.
- [10] D. M. Ivanov, S. A. Kuklin, A. V. Polezhaev, P. V. Petrovskii, A. F. Smolyakov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregudov, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 1701–1706.
- [11] a) Y. Hong, L. Jarrige, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4569–4572; b) Z. Zhou, S. Chen, Y. Hong, E. Winterling, Y. Tan, M. Hemming, K. Harms, K. N. Houk, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19048–19057.
- [12] a) T. Mukherjee, S. K. Ghosh, T. Wititsuwannakul, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2020**, *39*, 1163–1175; b) T. Wititsuwannakul, T. Mukherjee, M. B. Hall, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2020**, *39*, 1149–1162.
- [13] Y. Matsushima, K. Ouitsuka, T. Kondo, T. Mitsudo, S. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10405–10406.
- [14] M. Asay, D. Morales-Morales, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17432–17447.
- [15] N. A. Espinosa-Jalapa, S. Hernández, X. F. Le Goff, D. Morales-Morales, J. P. Djukic, R. Le Lagadec, *Organometallics* **2013**, *32*, 2661–2673.
- [16] N. A. Espinosa-Jalapa, M. A. Roque Ramires, R. A. Toscano, J. P. Djukic, R. Le Lagadec, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 125–134.
- [17] a) J. P. Djukic, A. Hijazi, H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 406–425; b) S. Bonnet, J. Li, M. A. Siegler, L. S. von Chrzanowski, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3340–3343.
- [18] a) R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169; b) S. Chakraborty, Ji. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872–8873; c) H. W. Suh, T. J. Schmeier, N. Hazari, R. A. Kemp, M. K. Takase, *Organometallics* **2012**, *31*, 8225–8236; d) R. Shimogawa, T. Takao, G. Konishi, H. Suzuki, *Organometallics* **2014**, *33*, 5066–5069; e) N. Hazari, J. E. Heimann, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13655–13678.
- [19] a) D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1734–1739; b) P. Fristrup, M. Kreis, A. Palmelund, P. O. Norrby, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5206–5215; c) M. A. Garralda, *Dalton Trans.* **2009**, 3635–3645.
- [20] a) O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11456–11467; b) M. Trincado, D. Banerjee, H. Grutzmacher, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2464–2503; c) Y. R. S. Laxmi, J. E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611–612; d) C. S. Cho, B. T. Kim, T. J. Kim, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9020–9022; e) See ref.^[9b]
- [21] C. Slugovc, E. Rüba, R. Schmid, K. Kirchner, K. Mereiter, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1241–1251.
- [22] M. Albers, T. Ashworth, H. Oosthuizen, E. Singleton, J. Merola, R. Kacmarcik, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 68–77.
- [23] B. Trost, C. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544–2546.
- [24] B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943–946.
- [25] D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, *3*, 1094–1100.
- [26] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [28] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [30] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [31] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [32] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2014* and *SHELXS 2016/6*, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany.

Received: April 30, 2020

Review

Cyclometalated Osmium Compounds and Beyond: Synthesis, Properties, Applications

Ricardo Cerón-Camacho ¹, Manuel A. Roque-Ramires ², Alexander D. Ryabov ³ and Ronan Le Lagadec ^{2,*}

¹ CONACyT-Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacán, México D.F. 07730, Mexico; rceron@imp.mx

² Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico; manuel.roque@comunidad.unam.mx

³ Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, PA 15213, USA; ryabov@andrew.cmu.edu

* Correspondence: ronan@unam.mx

Abstract: The synthesis of cyclometalated osmium complexes is usually more complicated than of other transition metals such as Ni, Pd, Pt, Rh, where cyclometalation reactions readily occur via direct activation of C–H bonds. It differs also from their ruthenium analogs. Cyclometalation for osmium usually occurs under more severe conditions, in polar solvents, using specific precursors, stronger acids, or bases. Such requirements expand reaction mechanisms to electrophilic activation, transmetalation, and oxidative addition, often involving C–H bond activations. Osmacycles exhibit specific applications in homogeneous catalysis, photophysics, bioelectrocatalysis and are studied as anticancer agents. This review describes major synthetic pathways to osmacycles and related compounds and discusses their practical applications.

Keywords: osmium; cyclometalation; osmium cyclometalated complex; osmacycle; pincer complex; catalysis; photophysics; anticancer activity



Citation: Cerón-Camacho, R.; Roque-Ramires, M.A.; Ryabov, A.D.; Le Lagadec, R. Cyclometalated Osmium Compounds and Beyond: Synthesis, Properties, Applications. *Molecules* **2021**, *26*, 1563. <https://doi.org/10.3390/molecules26061563>

Academic Editor: Vincent Ritleng

Received: 18 February 2021

Accepted: 9 March 2021

Published: 12 March 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Osmium is the heaviest and rarest stable element in the earth's crust, with a concentration of approximately 0.05 part per billion. Perhaps the latter accounts for why the coordination and organometallic chemistry of osmium are less advanced than that of other transition metals. Common precursors, such as OsCl_3 or $\text{M}_2[\text{OsCl}_6]$, are significantly more expensive than their respective ruthenium precursors. Osmium is often associated with highly toxic OsO_4 , widely used as an oxidizing agent in organic chemistry and as a staining agent in transmission and scanning electron microscopies [1–3]. Fortunately, osmium chemistry is not limited to its oxides, and numerous coordination, organometallic, and cluster compounds have been prepared, though their chemistry is not as deeply explored as that of ruthenium [4]. The osmium chemistry was not extensively reviewed in the literature. The first review was written by Griffith in 1987 [5]. Some osmium compounds were also compiled in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie* in the 1980s [6]. In the 2011 edition of the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, two articles were devoted to coordination and organometallic chemistry of osmium [7,8]. To our knowledge, the chemistry of cyclometalated osmium species was not specifically reviewed, in contrast with the extended coverage of the chemistry of other metalacycles in the last several decades [9–23].

This review attempts to fill the existing gap in covering the cyclometalation chemistry of osmium compounds as they are presented in Figure 1 with $\text{M} = \text{Os}$. The metal is usually σ -bonded to a carbon atom and coordinated to E, where E is generally N, P, O, S, As, Se. Undoubtedly, the impact of Michel Pfeffer's work on the development of cyclometalation reactions was fundamental, and many of his publications, first on palladium then on ruthenium metalacycles, set the path for countless publications [24–27].