

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA QUÍMICA DEL HEXAMETILBENCENO RUTENIO
CON LIGANTES BUTADIENSULFONILO Y AZAPENTADIENILO**

TESIS QUE PRESENTA:

I.Q. I. JOSÉ IGNACIO DE LA CRUZ CRUZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE:

CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES PAZ SANDOVAL

MÉXICO, D. F.

AGOSTO DE 2015

Esta tesis se realizó en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección de la Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval, con una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través del proyecto 152280. Se contó también con una beca terminal otorgada por el CINVESTAV.

ARTÍCULOS Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

ARTÍCULOS

“Synthesis and Characterization of η^6 -Arene Ruthenium Complexes Bearing Oxopentadienyl and Phosphine Ligands”. José Ignacio de la Cruz-Cruz, Julio Cesar Romano-Tequimila, Patricia Juarez-Saavedra and M. Angeles Paz-Sandoval, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1160

“Phosphine-Substituted (η^5 -Pentadienyl) Manganese Carbonyl Complexes: Geometric Structures, Electronic Structures, and Energetic Properties of the Associative Substitution Mechanism, Including Isolation of the Slipped η^3 -Pentadienyl Associative Intermediate”. José Ignacio de la Cruz Cruz, Patricia Juárez-Saavedra, Brenda Paz-Michel, Marco Antonio Leyva-Ramirez, Asha Rajapakshe, Aaron K. Vannucci, Dennis L. Lichtenberger, and M. Angeles Paz-Sandoval, *Organometallics*, **2014**, 33, 278.

“Ruthenium complexes containing hexamethylbenzene and butadienesulfonyl ligands: Synthesis and reactivity toward CO, nitrogen and phosphine ligands”. José Ignacio de la Cruz Cruz, M. Ángeles Paz-Sandoval, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 791, 107.

TRABAJOS PRESENTADOS EN EVENTOS Y CONGRESOS

INTERNACIONAL

“Versatil Chemistry of Butadiensulfinate Salts with the Dimeric Precursor [$(\eta^6$ -C₆Me₆)RuCl₂]₂. De la Cruz Cruz, J. I. **XXV International Conference on Organometallic Chemistry – ICOMC**, Lisboa, Portugal, Septiembre 2-7, 2012

NACIONAL

“Síntesis y caracterización de compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y butadiensulfonilo”. De la Cruz Cruz, J. I., Paz Sandoval, M. A. **Cuarto Encuentro de Química Inorgánica EQI 2009**, Toluca, Edo. de México, Agosto 19-21, 2009.

“Nuevos compuestos de rutenio con ligantes azapentadienilo y hexametilbenceno”. De la Cruz Cruz, J. I., Paz Sandoval, M. A. **Sexto Encuentro de Química Inorgánica EQI 2013**, Puebla, México, Junio 25-28, 2013.

“Butadiensulfoniluro de potasio: Nada con medida, todo con exceso”. De la Cruz Cruz, J. I., Paz Sandoval, M. A. **Simposio: Ángeles Paz Sandoval...30 años de trayectoria científica**. México, D. F., Abril 26, 2013.

AGRADECIMIENTOS

Por todo su apoyo, confianza, libertad y por hacerme ver que la química va más allá del papel, agradezco a mi asesora. Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval.

A los profesores que integraron el jurado evaluador de este trabajo de tesis, por tomarse el tiempo de leer, evaluar y compartir sus puntos de vista que hicieron más completo el trabajo siempre con la mejor disposición:

Dra. María Contel

Dr. Ronan Le Lagadec

Dra. Rosalinda Contreras Theurel

Dr. Jorge Tiburcio Báez

Dra. María del Jesús Rosales Hoz

Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval

Agradezco a todos los profesores del departamento de Química del Cinvestav por ser partícipes en mi formación académica.

Al personal del Departamento de Química del Cinvestav, especialmente a las auxiliares de investigación del laboratorio 37 I.Q.I. Patricia Juárez Saavedra por su apoyo en la adquisición de los espectros de infrarrojo, la obtención de los análisis elementales y por sus sugerencias siempre atinadas en la síntesis de algunos compuestos.

A la Q. I. Marisol Cervantes Vásquez por su apoyo en el infrarrojo y sus valiosos comentarios con respecto a la síntesis de los compuestos.

A la Q. F. B. Ma. Teresa Cortez Picasso por su valioso apoyo en el espectrómetro de RMN de 500 MHz, así como en la adquisición de los experimentos bidimensionales.

Al Q. Victor González Díaz por su apoyo en los equipos de RMN de 270 MHz y 400 MHz.

Al I. F. Marco Antonio Leyva Ramírez por su ayuda, tiempo y paciencia en la elucidación de las estructuras cristalinas.

Al Dr. Felipe Gonzalez Bravo y a Daniel Morales Martinez por su apoyo en los estudios electroquímicos realizados.

A Josué Israel Alemán Vega por su apoyo y tiempo en la determinación del tamaño de partícula por DLS.

A Alicia Hernández Monroy, Gonzalo Trejo Santamaría y Alejandra Rodríguez García por su servicio siempre excelente y eficiente trabajo bibliotecario.

A Gloria León Maturano por su excelente apoyo secretarial en la coordinación académica.

A la persona que más quiero en este mundo A MI MADRE, Paulina Eva Cruz Paredes por ser el pilar más fuerte en mi vida.

A mi familia, José Angel, Jacqueline, Anita, Gloria, Isidro por su paciencia todo este tiempo, por su gran apoyo moral y echarme porras.

A mis compañeros de laboratorio 37: Dra. Brenda Paz Michel, Dr. Armando Ramirez Monroy, Dra. Amira Reyna Madrigal, M. en C. Paola Mendizabal Navarro (cosita), Mario Ramirez Andrade, M en C. Josue Solis Huitrón, Patricia Juarez, Marisol Cervantes por su compañerismo y ratos agradables que hicieron amena mi estancia.

A Mario Ramirez Andrade por su gran apoyo en la etapa final de este trabajo en los análisis elementales.

A la técnico Guadalupe Arceo por su apoyo en el secado de disolventes y por hacerme llegar a la Dra. Paz.

A la Dra. Brenda Paz Michel (chiapis), por sus enriquecedoras discusiones sobre el butadiensulfonilo y por su gran amistad brindada.

A la Dra. Lindsay Hernández Muñoz por su valiosa amistad y ratos agradables juntos.

A mis amigos de siempre que fueron participes indirectos de este trabajo, Daniel Garcia, Alonso Romero, Edgar Esquivel, Javier Aldana y Rogelio Hernández, gracias.

A JEBR por apoyarme en momentos difíciles, acompañarme hasta el final y por todo lo que significas en mi vida...

ÍNDICE

ÍNDICE DE COMPUESTOS	i
RESUMEN	iv
ABSTRACT	viii
OBJETIVOS.....	xii
Capítulo 1. Antecedentes de la química del hexametilbencenorutenio(II) con ligantes heterodienilos y compuestos relacionados.....	1
1.1. Hexametilbenceno rutenio.....	2
1.1.1. Métodos de síntesis.....	2
1.1.1.1. Desprotonación de 1,3- o 1,4-hexadienos.....	2
1.1.1.2. Reacción de desplazamiento.....	3
1.1.2. Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y dienilos	5
1.1.3. Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y fosfinas terciarias	10
1.1.4. Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y oxopentadienilo.....	11
1.1.5. Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y tiofenos	14
1.2. Butadiensulfoniluro de litio y potasio	18
1.2.1. Reactividad del butadiensulfoniluro de litio.....	20
1.2.1.1. Química con precursores que incluyen el ligante Cp*.....	20
1.2.1.2. Química con el precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$	22
1.2.2. Reactividad del butadiensulfoniluro de potasio	22
1.2.2.1. Química con precursores que incluyen el ligante Cp*.....	22
1.2.2.2. Química con el precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$	24
1.2.3. Adición de fosfinas terciarias a derivados butadiensulfonilo de rodio, iridio y rutenio.....	26
1.3. Química de azapentadienilos de rutenio e iridio	28
1.4. Dióxido de azufre.....	34

Capítulo 2. Síntesis, caracterización y estudio de reactividad de compuestos de rutenio con las sales butadiensulfoniluro de litio (3Li, 3Li-Me), potasio (3K, 3K-Me) y ligantes donadores de dos electrones.....		37
2. Butadiensulfonilo		38
2.1. Síntesis de compuestos bimetálicos [(HMB)Ru(5-η-SO ₂ CHCRCHCH ₂)(M)(THF)(Cl) ₂] ₂ [R = H, M = Li (33Li), K (33K); R = Me, M = Li, (34)]		38
2.1.1. Caracterización de los compuestos 33Li , 33K y 34		39
2.1.1.1. Espectroscopía de RMN de ¹ H, ⁷ Li y ¹³ C de los compuestos 33Li , 33K y 34		39
2.1.1.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos 33Li y 34		44
2.1.1.3. Espectrometría de masas de los compuestos 33Li y 34		45
2.2. Síntesis de los compuestos [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH ₂ CHCRCHSO ₂)Cl] [R = H (36), Me (37)]		46
2.2.1. Caracterización de los compuestos 36 y 37		49
2.2.1.1. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ¹³ C de los compuestos 36 y 37		49
2.2.1.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos 36 y 37 ...		51
2.2.1.3. Espectrometría de masas de los compuestos 36 y 37		51
2.2.1.4. Difracción de rayos X de los compuestos 36 y 37		52
2.2.2. Mecanismo de reacción propuesto en la formación de los compuestos 36 y 37		55
2.3. Reacciones de adición de ligantes donadores de dos electrones a los compuestos 36 y 37		56
2.3.1. Síntesis y detección de los compuestos [(HMB)Ru(5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)(Cl)(CO)] (38), [(HMB)Ru(5-η-LiSO ₂ CHCMeCHCH ₂)(Cl) ₂] (35), [(HMB)Ru(5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)(5-η-KSO ₂ CHCHCHCH ₂)Cl] (39), [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH ₂ CHCHCHSO ₂)(5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)] (40), [(HMB)Ru(5-η-SO ₂ CHCRCHCH ₂)(Cl)L] (R = H, L = PMe ₃ , 41 ; PPh ₃ , 42 ;		

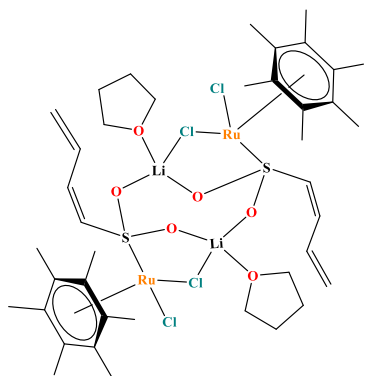
PPh ₂ , 43 ; pi, 44 ; pi-d ₅ , 44D ; R = Me, L = pi, 45 ; pi-d ₅ , 45D ; R = H, L = CH ₃ CN, 46 ; CD ₃ CN, 46D , R = Me, L = CD ₃ CN, 47D)	57
2.3.1.1. Reacción de adición de CO a 36 . Obtención de 38	57
2.3.1.2. Reacción de adición de LiCl a 37 . Obtención de 35	58
2.3.1.3. Reacción de adición de 3K a 36 y 37 . Obtención de 39 y detección de 39Me	59
2.3.1.4. Reacción de metátesis de 39 con AgBF ₄ . Obtención de 40 ...	61
2.3.1.5. Adición de fosfinas terciarias y una fosfina secundaria a 36 y 37	62
2.3.1.5.1. Reacción de adición de PMe ₃ a 36 . Obtención de 41 ..	62
2.3.1.5.2. Intento infructuoso de reacción de adición de PMe ₃ a 37	63
2.3.1.5.3. Reacción de adición de PPh ₃ a 36 . Obtención de 42 ..	64
2.3.1.5.4. Reacción de adición de PPh ₃ a 37 . Detección de 42Me	69
2.3.1.5.5. Reacción de adición de PPh ₂ a 36 . Obtención de 43	69
2.3.1.6. Adición de ligantes nitrogenados a 36 y 37	70
2.3.1.6.1. Reacción de adición de pi y pi-d ₅ a 36 . Obtención de 44 y 44D	70
2.3.1.6.2. Reacción de adición de pi y pi-d ₅ a 37 . Obtención de 45 y 45D	71
2.3.1.6.3. Reacción de adición de CH ₃ CN y CD ₃ CN a 36 . Detección de 46 y 46D	73
2.3.1.6.4. Reacción de adición de CD ₃ CN a 37 . Detección de 47D	74
2.3.2. Caracterización de los compuestos 35 , 38-46 , 44D-47D	75
2.3.2.1. Espectroscopía de RMN de ⁷ Li, ¹ H, ¹³ C, ³¹ P{ ¹ H} de los compuestos 35 , 38-46 , 44D-47D	75
2.3.2.2. Espectroscopía en el IR de los compuestos 35 , 38-45 , 44D y 45D	83

2.3.2.3. Espectrometría de masas de los compuestos 35 , 38-45 , 44D y 45D	85
2.3.2.4. Difracción de rayos X del compuesto [(HMB)Ru(5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)(Cl)(PMe ₃)] (41)	86
2.4. Estudio comparativo de la reactividad de los compuestos isoelectrónicos en la capa de valencia del tipo [(HMB)Ru(5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)(Cl)L], [(HMB)Ru(1,2,5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)(Cl)] y [Cp*M(5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)(Cl)L] (M = Rh, Ir), [Cp*Ir(1,2,5-η-SO ₂ CHCHCHCH ₂)(Cl)]	90
2.5. Resultados y discusión de la química de compuestos catiónicos con el (HMB)Ru y el ligante butadiensulfonilo	97
2.5.1. Síntesis de los compuestos [(HMB)Ru(η ⁵ -SO ₂ CHCRCHCH ₂)](X) (R = H, X = OTf, 48[OTf] ; R = Me, X = BF ₄ , 49[BF₄] ; OTf, 49[OTf])	98
2.5.1.1. Caracterización espectroscópica de los compuestos 48[OTf] , 49[BF₄] y 49[OTf]	99
2.5.1.1.1. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ¹³ C de los compuestos 48[OTf] y 49[BF₄] y 49[OTf]	100
2.5.1.1.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos 48[OTf] y 49[OTf]	103
2.5.1.1.3. Espectrometría de masas de los compuestos 48[OTf] y 49[BF₄]	103
2.6. Reacciones de adición de ligantes donadores de dos electrones a 48[OTf] , 49[BF₄] y 49[OTf]	104
2.6.1. Síntesis y detección de los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH ₂ CHCRCH(L)SO ₂)](X) [(R = Me, X = BF ₄ , L = PMe ₃ , 50 ; PPh ₃ , 51 ; R = H, X = OTf, L = PMe ₃ , 57 ; PPh ₃ , 58], [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH ₂ CHCRCHSO ₂)](X) [R = Me, X = BF ₄ , L = CH ₃ CN, 52 ; CD ₃ CN, 52D[BF₄] ; pi-d ₅ , 53D ; DMSO-d ₆ , 55D ; D ₂ O, 56D ; R = H, X = OTf, L = CH ₃ CN, 59 ; CD ₃ CN, 59D] y [(HMB)Ru(5-η-CH ₂ CHCMeCHSO ₂)(pi-d ₅)(CD ₃ CN)](X) (X = BF ₄ , 54D[BF₄] ; OTf, 54D[OTf])	104
2.6.1.1. Adición de fosfinas terciarias a 49[BF₄]	105

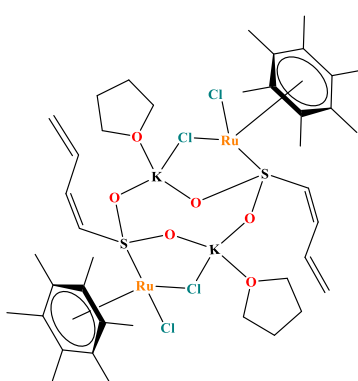
2.6.1.1.1. Reacción de adición de PMe_3 y PPh_3 . Obtención de 50 y 51	105
2.6.1.2. Adición de ligantes nitrogenados a 49[BF₄]	106
2.6.1.2.1. Reacción de adición de CH_3CN y CD_3CN . Obtención de 52 y 52D[BF₄]	106
2.6.1.2.2. Reacción de adición de pi-d_5 . Detección de 53D y 54D[X] ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OTf}$)	107
2.6.1.3. Reacción de adición de DMSO-d_6 y D_2O . Detección de 55D y 56D	108
2.6.1.4. Reacciones de adición de PMe_3 , PPh_3 , CH_3CN y CD_3CN a 48[OTf] . Detección de 57-59 y 59D	109
2.6.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos 50-52 , 52D[X]-56D ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OTf}$), 57-59 y 59D	110
2.6.2.1. Espectroscopía de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F y ^{31}P de los compuestos 50-52 , 52D[X]-56D ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OTf}$), 57-59 y 59D	110
2.6.2.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos 57-59 y 59D	120
2.6.2.3. Espectrometría de masas de los compuestos 50-52 , 52D[BF₄] , 57-59 y 59D	123
2.6.2.4. Difracción de rayos X del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)](\text{BF}_4)$ (50)	123
2.6.3. Mecanismo de reacción propuesto en la formación de los compuestos 50 , 51 y 57 , 58	126
2.7. Estudio comparativo de reactividad de los sistemas $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)](\text{X})$ ($\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{OTf}$, 48[OTf] ; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{OTf}$, 49[OTf] ; BF_4 , 49[BF₄]) y $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)\text{L}](\text{X})$ ($\text{R} = \text{H}$, Me ; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, CD_3CN , pi-d_5 , DMSO-d_6 , $\text{X} = \text{OTf}$, BF_4) con los sistemas $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)]$ ($\text{R} = \text{H}$, Me) y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)\text{L}]$ ($\text{R} = \text{H}$, Me ; $\text{L} = \text{PMe}_3$, PPh_3 , CH_3CN , CD_3CN , pi-d_5 , DMSO-d_6)	128
Conclusiones	131

Capítulo 3. Síntesis y caracterización de compuestos de hexametilbenceno rutenio con ligantes azapentadienilo	133
3. Azapentadienilo	134
3.1. Síntesis de los compuestos [(HMB)Ru(1-3-η-CH ₂ CR'CHCHNR)(Cl)] [R = <i>t</i> -Bu, R' = H (60), Me (61); R = Cy, R' = H (62), Me (63)]	134
3.2. Caracterización espectroscópica de los compuestos 60-63	136
3.2.1. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de los compuestos 60-63	137
3.2.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos 60-63	148
3.2.3. Espectrometría de masas de los compuestos 60-63	149
3.3. Hidrólisis de los compuestos 60 y 62 . Detección de [(HMB)Ru(1-3-η-CH ₂ CHCHCHO)Cl] (64)	150
3.4. Detección espectroscópica de los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH ₂ CRCHCHN- <i>t</i> -Bu)](BF ₄) (R = H, 65 ; Me, 66)	154
3.4.1. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH ₂ CRCHCHN- <i>t</i> -Bu)](BF ₄) (R = H, 65 ; Me, 66) ..	155
3.5. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH ₂ CRCHCHN- <i>t</i> -Bu)](BF ₄) (R = H, 65 ; Me, 66)	157
3.6. Estudio comparativo de la reactividad de los sistemas (HMB)Ru(azapentadienilo) y Cp*Ru(azapentadienilo)	158
Conclusiones	161
Conclusiones Generales	162
Capítulo 4. Metodología de preparación de los nuevos compuestos y caracterización fisicoquímica	163
4.1 Procedimientos de laboratorio, material, reactivos y equipos utilizados.....	164
4.2 Síntesis y detección de compuestos de rutenio con ligantes hexametilbenceno y butadiensulfonilo	165
4.3 Síntesis y detección de compuestos de rutenio con ligantes hexametilbenceno y azapentadienilo	183
REFERENCIAS.....	188
ANEXOS	196

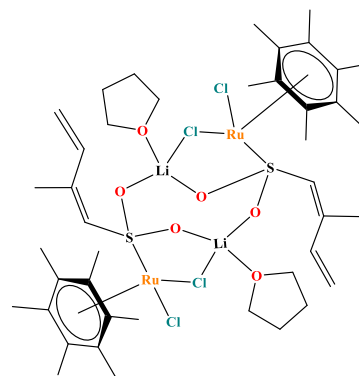
ÍNDICE DE COMPUESTOS



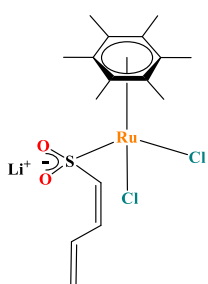
33Li



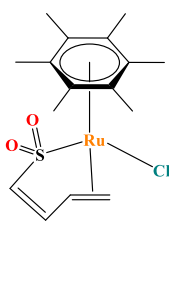
33K



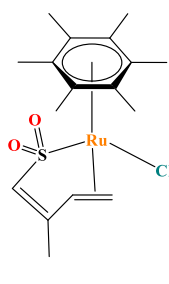
34



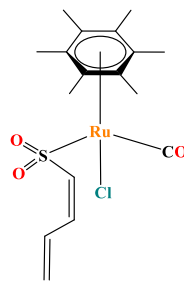
35



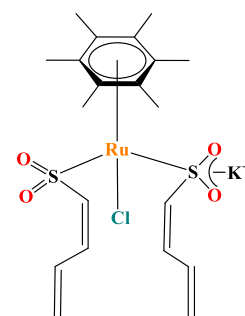
36



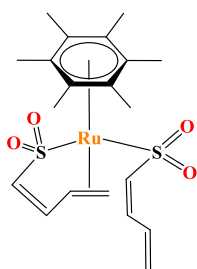
37



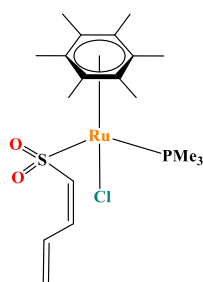
38



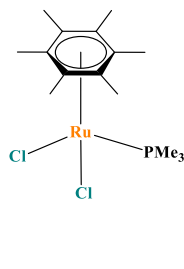
39



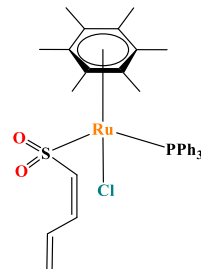
40



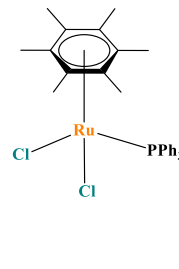
41



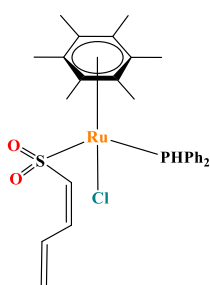
41Cl*



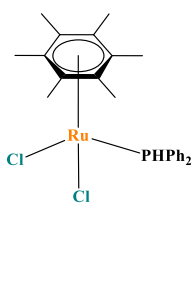
42



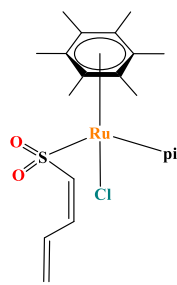
42Cl*



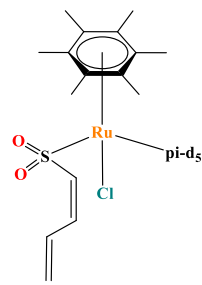
43



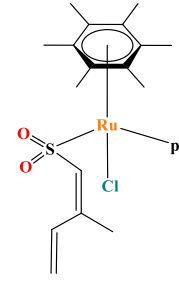
43Cl



44

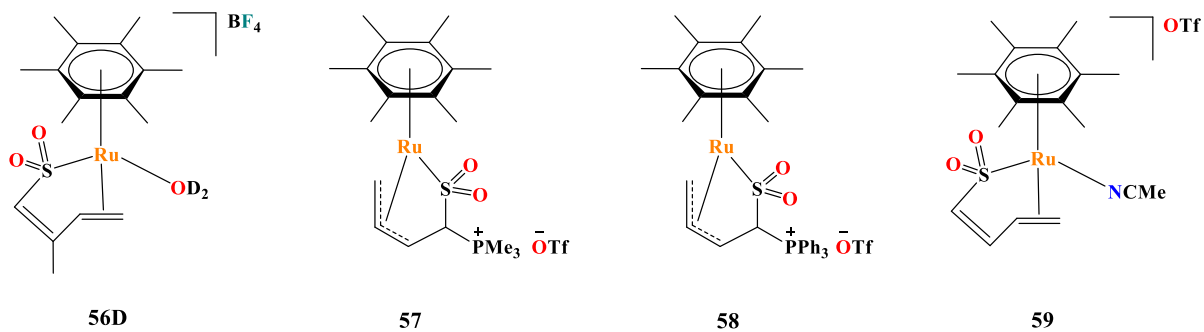
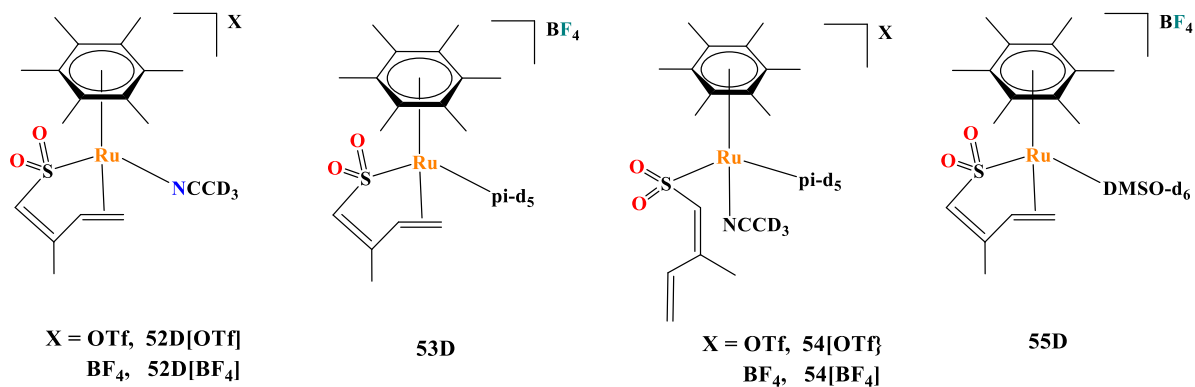
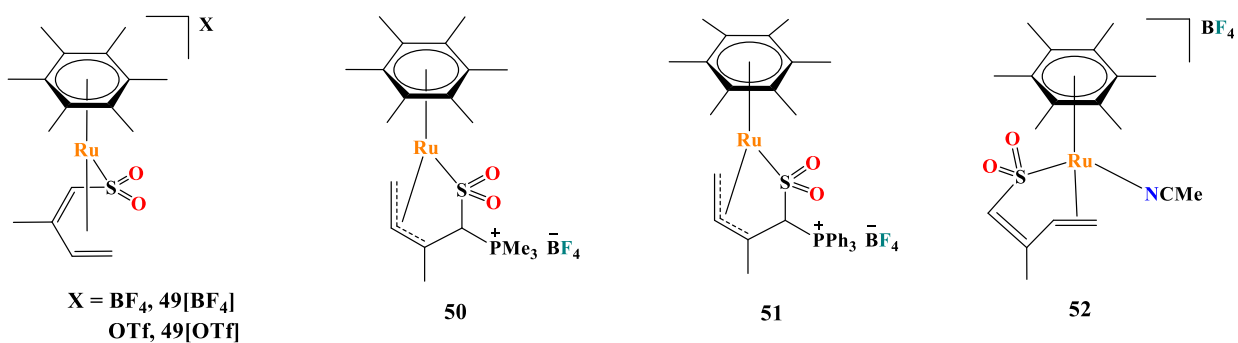
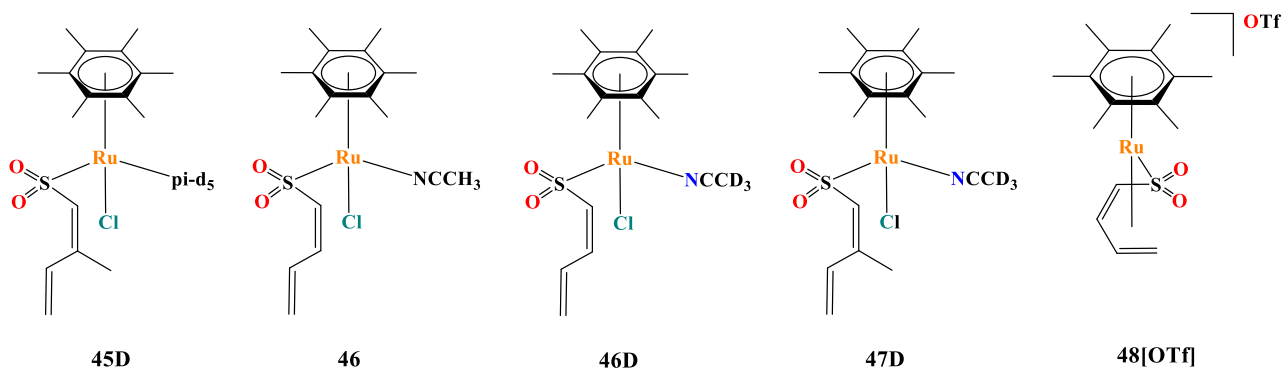


44D

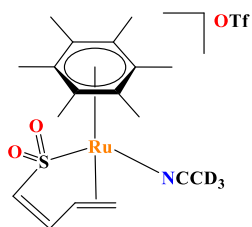


45

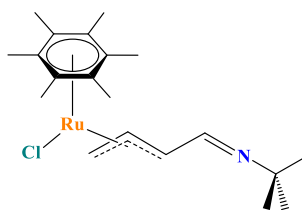
Índice de compuestos



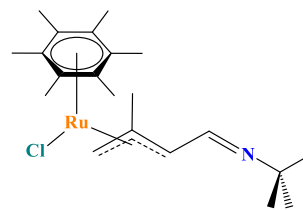
Índice de compuestos



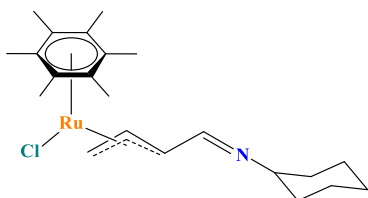
59D



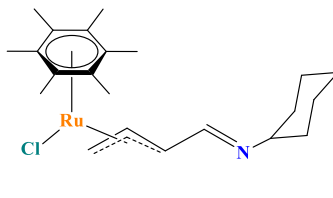
60



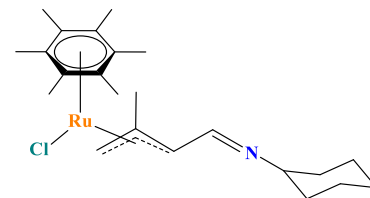
61



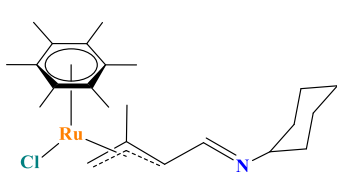
62



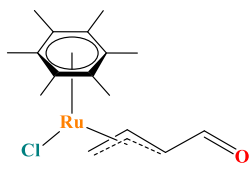
62'



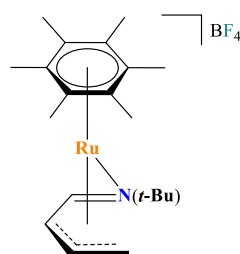
63



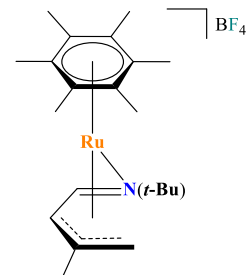
63'



64*



65



66

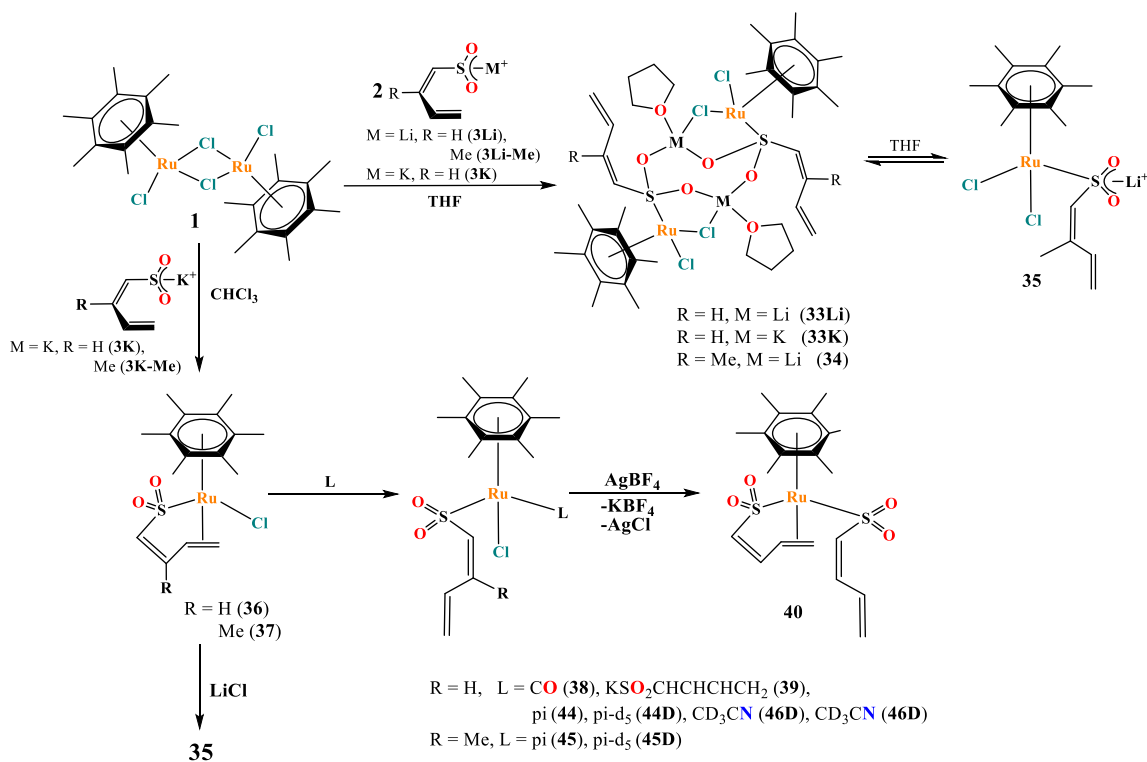
* = Reportados

RESUMEN

La síntesis, caracterización y reactividad de compuestos con el fragmento $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)$ (HMB) y los ligantes butadiensulfonilo o azapentadienilo se estudiaron en detalle y su química se resume en los esquemas R1-R4.

El estudio de la reactividad del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**) con las sales metálicas de litio (**3Li**, **3Li-Me**) indica que en THF se favorecen reacciones de adición para dar los compuestos tetranucleares **33Li** y **34**. El empleo de las sales de potasio (**3K**, **3K-Me**) en cloroformo favorecen reacciones de metátesis, aislándose los compuestos mononucleares **36** y **37**.

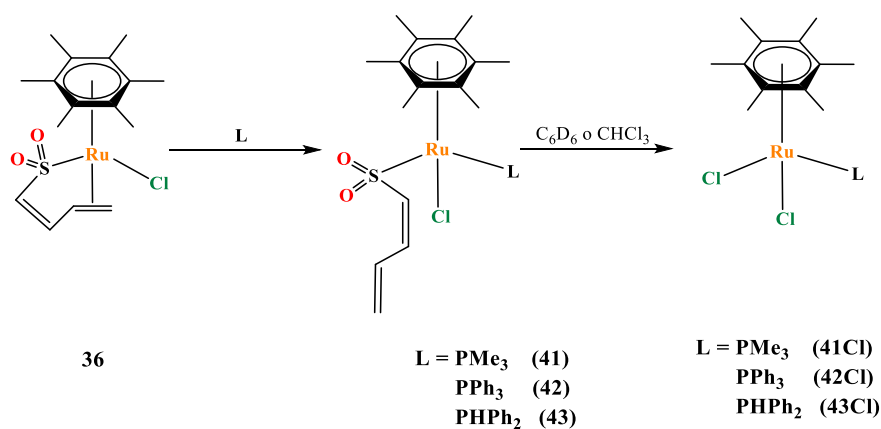
Se detectó por espectroscopía de RMN a **33K** que coexiste en mezcla con los productos **36** y **39** después de 24 h en THF- d_8 . El compuesto **34** en disolución se encontró mezclado con **35**. Este último pudo ser sintetizado por otra ruta al adicionar LiCl a **37**, esquema R1.



Esquema R1.- Reacciones de adición y metátesis de **1**, **36** y **37**.

Los compuestos **36** y **37** experimentan reacciones de adición con ligantes donadores de dos electrones, lo que permitió aislar compuestos del tipo $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cl})(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCRCHCH}_2)\text{L}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{L} = \text{CO}, \text{pi}, \text{pi-d}_5, \mathbf{3K}$). Las reacciones con CH_3CN y CD_3CN mostraron mezclas de los productos de adición con los precursores. La reacción de adición de piridina a **37** depende de la concentración, lo que no ocurrió en el compuesto **36**. La remoción del cloro y potasio en **39** con AgBF_4 da lugar a **40**, que tiene dos ligantes butadiensulfonilos diferentemente enlazados al metal: 1,2,5- η y 5- η , esquema R1.

La adición de trimetilfosfina, trifenilfosfina y difenilfosfina a **36** produce los compuestos **41-43**, los cuales en disolución se encuentran en mezcla con los compuestos diclorados **41Cl-43Cl**, la formación de estos últimos es función del ángulo de cono de la fosfina, esquema R2. El enlace del rutenio con la doble ligadura terminal en **37** se fortalece debido al efecto inductivo del metilo en C3, lo que se confirma por la escasa reactividad de **37** con las fosfinas.

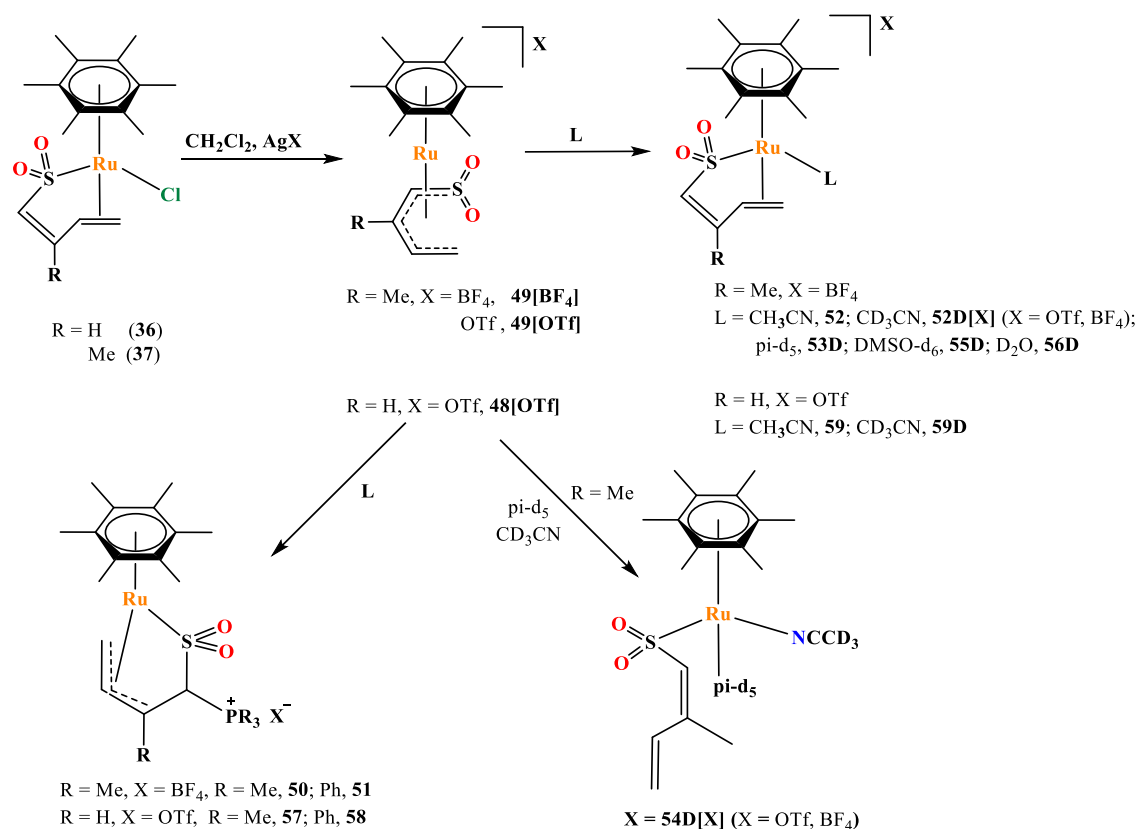


Esquema R2.- Adición de fosfinas terciarias a **36**.

Los modos de enlace 1,2,5- η y 5- η se confirmaron a través del estudio en disolución de RMN multinuclear y por difracción de rayos X de los compuestos **36**, **37** y **41**.

La obtención de los compuestos isoelectrónicos **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]**, se llevó a cabo por reacción de metátesis de los derivados **36** y **37** con las sales de plata AgX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OTf}$). La influencia del grupo metilo en el ligante

butadiensulfonilo y del anión de la sal de plata, es determinante en la selectividad de las reacciones, esquema R3.



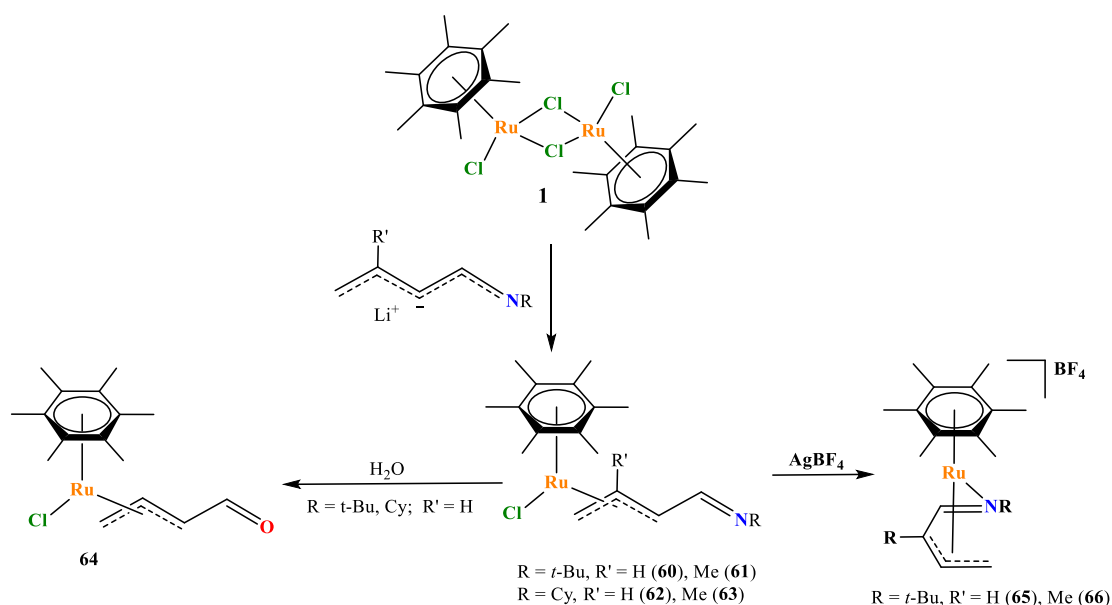
Esquema R3.- Síntesis y reactividad de **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]**.

Los compuestos catiónicos **48[OTf]** y **49[BF₄]** mostraron su carácter electrofílico con las fosfinas terciarias, PMe₃, PPh₃, al ocurrir la adición del átomo de fósforo al átomo de carbono α al azufre, para dar los compuestos **50**, **51**, **57** y **58**. Lo anterior contrasta con lo observado en el compuesto neutro **36** en donde se favorece la coordinación de la fosfina al centro metálico. Las nuevas especies con iones fosfonio se caracterizaron totalmente incluso con el estudio de difracción de rayos X de **50**. La adición de acetonitrilo y acetonitrilo-d₃ favorece la coordinación de estos ligantes al centro metálico para dar lugar a los compuestos **52**, **52D[X]**, **59** y **59D**, más estables en disolución que los compuestos **46**, **46D** y **47D**, esquema R3.

Los compuestos **53D**, **55D** y **56D** se detectaron únicamente por espectroscopía de RMN debido a su labilidad. Al reaccionar **49[X]** (X = OTf, BF₄) con pi-d₅ en CD₃CN

se observan los compuestos **54D[X]**, los cuales presentan en su esfera de coordinación tanto a la piridina-d₅ como al CD₃CN, esquema R3. Este resultado contrasta con la química de los derivados neutros **36** y **37**.

La reacción de metátesis de [(HMB)Ru(μ-Cl)Cl]₂ (**1**) con los aniones de litio de iminas α,β-insaturadas portadoras de grupos *t*-Bu y Cy en el nitrógeno, permitió el aislamiento de los primeros compuestos de rutenio **60-63** con los ligantes azapentadienilo y hexametilbenceno, en donde el ligante azapentadienilo se coordina η³-*exo-syn*-alilo. La estabilidad en disolución de **62** y **63** es menor que la de **60** y **61**, la RMN de ¹H muestra los isómeros de rotación, respectivos. Los compuestos **60-63** reaccionan con agua, para dar lugar al producto de hidrólisis **64**, los compuestos **60** y **61** son los más reactivos, esquema R4.



R4.- Reactividad de **1** con azapentadienuros de litio

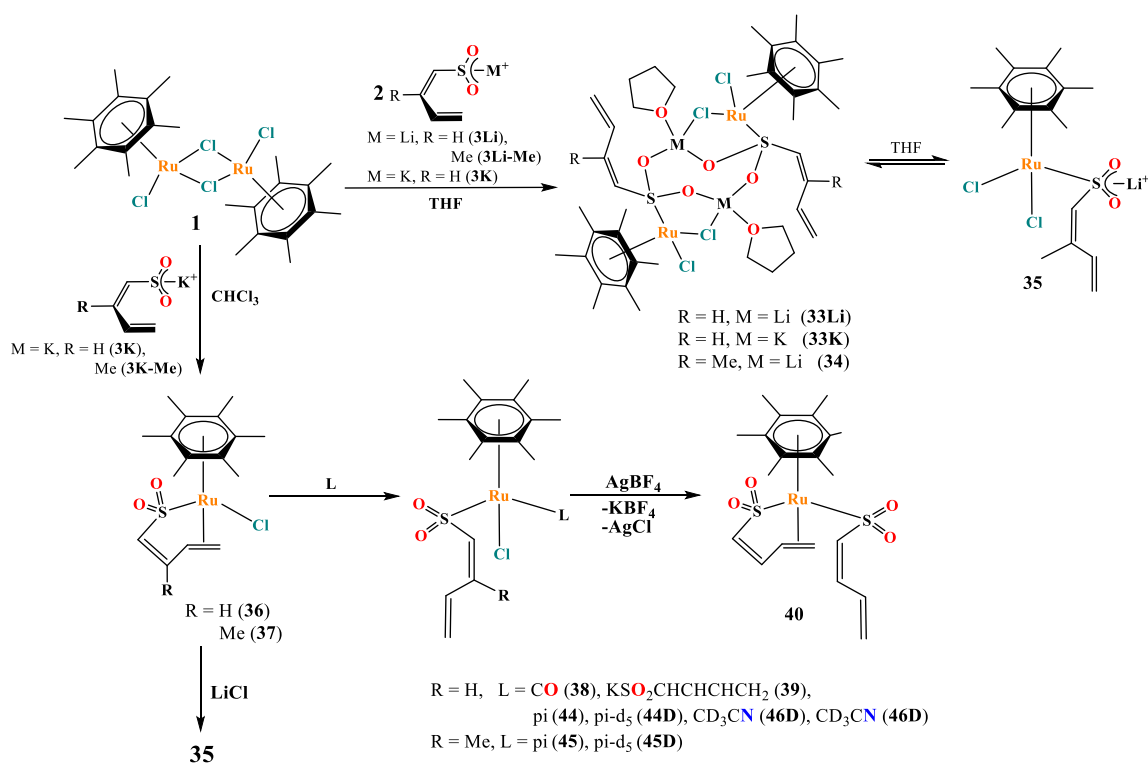
La reacción de metátesis de **60** y **61** con AgBF₄ permitió la detección espectroscópica a través de la RMN de ¹H y ¹³C de **65** y **66**, se observó que la conformación *exo-syn* del ligante azapentadienilo cambia para dar los derivados catiónicos *exo-anti*. Todos los derivados azapentadienilo son inestables en disolución. El estudio comparativo de la estructura con sistemas con el fragmento Cp**Ru* fue llevado a cabo.

ABSTRACT

The synthesis and reactivity of $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ complexes with butadienesulfonyl and azapentadienyl ligands have been studied in detail and the chemistry is summarized in schemes R1-R4.

The influence of the cation in butadienesulfinate salts favored addition reactions when the lithium salts (**3Li**, **3Li-Me**) and dimeric compound $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**) react in THF to produce tetranuclear compounds **33Li** y **34**, while potassium salts (**3K** and **3K-Me**) afford mononuclear compounds **36** and **37** through metathesis reaction in chloroform.

The ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy show evidence of **33K** which coexists with **36** and **39** after 24 h in THF- d_8 solution. Compound **34** is in mixture with **35** in THF- d_8 . The later can be synthesized through addition of LiCl to **37**, scheme R1.

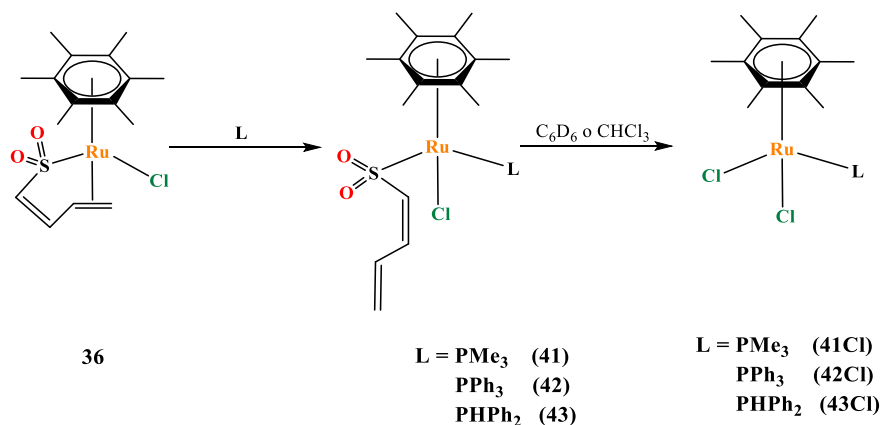


Scheme R1.- Addition and metathesis reactions of **1**, **36** y **37**.

Further reactivity of **36** and **37** shows addition reactions of a variety of donor ligands, resulting in the isolation of compounds $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cl})(5-\eta-$

$\text{SO}_2\text{CHCRCHCH}_2\text{L}]$ ($\text{R} = \text{H, Me, L} = \text{CO, } \mathbf{3K}$, π , π - d_5). The addition of CH_3CN and CD_3CN to $\mathbf{36}$ y $\mathbf{37}$ is detected in a mixture with precursors. The addition of pyridine to $\mathbf{37}$ depends on the concentration; while it was not the case for $\mathbf{36}$. The metathesis reaction of ion-pair $\mathbf{39}$ with AgBF_4 allows to obtain compound $\mathbf{40}$, which has two butadienesulfonyl ligands with two different coordination modes to the ruthenium atom: 1,2,5- η and 5- η , scheme R1.

Compound $\mathbf{36}$ reacts with trimethylphosphine, triphenylphosphine and diphenylphosphine to produce compounds $\mathbf{41-43}$. The selectivity of these reactions is directly related to the cone angle of the phosphine. Adducts $\mathbf{41-43}$ in solution afford the corresponding dichloride compounds $\mathbf{41Cl-43Cl}$. The higher strength of the ruthenium-terminal double bond of the butadienesulfonyl ligand is corroborated when $\mathbf{37}$ shows poor reactivity towards the phosphines already described, scheme R2.

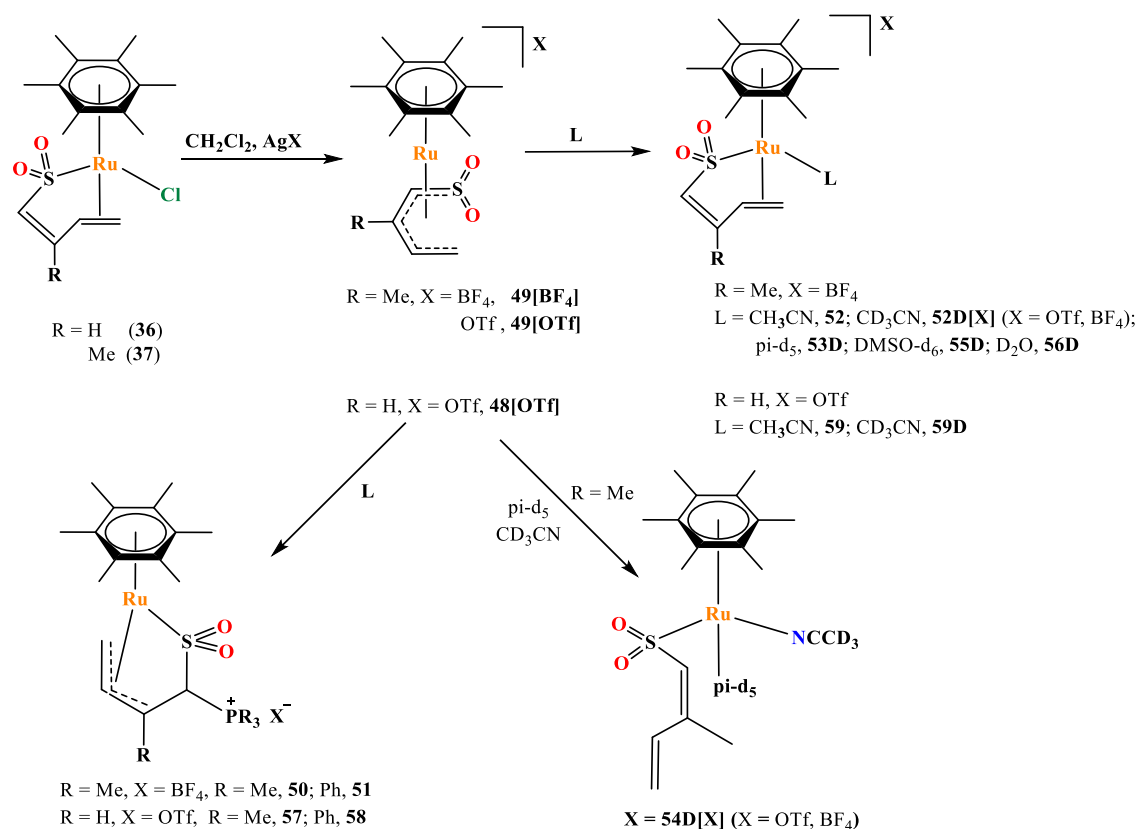


Scheme R2.- Addition of tertiary phosphines to $\mathbf{36}$.

The bonding modes 1,2,5- η y 5- η are confirmed by studies in solution through the multinuclear NMR spectroscopy, as well as by X ray diffraction of compounds $\mathbf{36}$, $\mathbf{37}$ and $\mathbf{41}$.

The isoelectronic compounds $\mathbf{48}[\text{OTf}]$, $\mathbf{49}[\text{BF}_4]$ and $\mathbf{49}[\text{OTf}]$ are obtained through the metathesis reaction of $\mathbf{36}$ and $\mathbf{37}$ with the corresponding silver salts AgX ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OTf}$). The influence of the methyl group in the butadienesulfonyl ligand, as

well as the counterion in the silver salt, are relevant in the selectivity of the reactions involved, scheme R3.



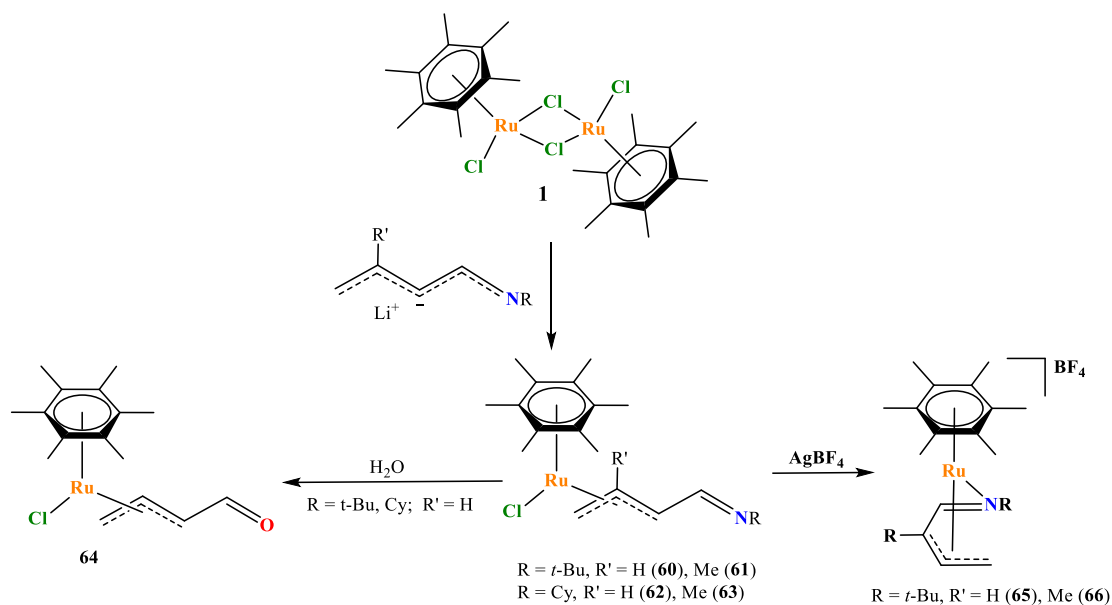
Scheme R3.- Synthesis and reactivity of **48[OTf]**, **49[BF₄]** and **49[OTf]**.

The electrophilic character of compounds **48[OTf]** and **49[BF₄]** is confirmed with PMe_3 and PPh_3 giving the addition of phosphorus atom to a carbon to sulfur to produce new P-C bond for **50**, **51**, **57** and **58**. This result contrasts with **36** where the coordination in metal center occurs. The crystalline structure of **50** is established by an X-ray diffraction. Addition of acetonitrile and acetonitrile- d_3 affords compounds **52**, **52D[BF₄]**, **52D[OTf]**, **59** and **59D**, which are more stable in solution than **46**, **46D** and **47D**, schemes R2 and R3.

Due to the lability of bonds Ru-N, Ru-S and Ru-O it is only possible to detect spectroscopically **53D**, **55D** and **56D**, respectively. When **49[X]** ($\text{X} = \text{OTf}, \text{BF}_4$) reacts with pi-d_5 in CD_3CN compound **54[X]** is observed, with both ligands

coordinated to the ruthenium atom. This result contrasts with the neutral derivatives **36** and **37**.

The metathesis reaction of $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**) with azapentadienide lithium salts, with *t*-Bu and Cy groups on the nitrogen atom, allows the isolation of the first hexamethylbenzene azapentadienyl ruthenium compounds **60-63**. The azapentadienyl ligand is coordinated η^3 -*exo-syn*-allyl to the ruthenium center. The stability in solution of **62** and **63** is lower than **60** and **61**. The ^1H NMR showed evidence of rotational isomers. Compounds **60-63** react with water to yield the product of hydrolysis **64** where **60** and **61** are the most reactive compounds, scheme R4.



R4.- Reactivity of **1** with lithium azapentadienides.

The metathesis reaction of **60** and **61** with AgBF_4 allows the detection of **65** and **66** by NMR spectroscopy where the *exo-syn*-azapentadienyl ligand changes to *exo-anti* conformation. All derivatives without exception showed to be unstable in solution. A comparative study was carried out with related Cp^*Ru compounds.

Hipótesis

Los heterodienilos con grupos SO_2 y N-R modificaran la reactividad del dímero $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ y darán lugar a nuevos modos de enlace.

Objetivo General

Estudiar la reactividad del compuesto dinuclear $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ con ligantes heterodienilos: butadiensulfonilo y azapentadienilo.

Objetivos Especificos

- 1.- Estudiar la influencia electrónica y estérica del grupo metilo en las sales butadiensulfoniluro de litio y potasio, así como los sustituyentes metilo, *t*-Bu y Cy en los azapentadienuros de litio en las reacciones de metátesis con el compuesto dinuclear $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$.
- 2.- Establecer métodos de síntesis para obtener nuevos derivados de rutenio con ligantes: hexametilbenceno y butadiensulfonilo o azapentadienilo.
- 3.- Explorar la reactividad de los compuestos sintetizados en reacciones de metátesis y de adición de ligantes donadores de dos electrones.
- 4.- Llevar a cabo el estudio comparativo de reactividad y estructura de los compuestos sintetizados con $(\text{HMB})\text{Ru}$ neutros, catiónicos y con sistemas que incluyen los fragmentos Cp^*M ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}$).

CAPÍTULO 1

Antecedentes de la química del hexametilbencenorutenio(II) con ligantes heterodienilos y compuestos relacionados

En este capítulo se presenta la investigación bibliográfica acerca de la química del dímero de hexametilbencenodichlororutenio(II) y su reactividad con diversos ligantes heterodienilos, en particular se discutirán las reacciones con las sales del butadiensulfoniluro de litio y potasio y ligantes tiofeno, penta-, oxo- y azapentadienilo. Se discute además la química de compuestos isoelectrónicos relacionados.

1.1 Hexametilbencenorutenio

A la fecha, la química de los compuestos de rutenio con el ligante hexametilbenceno (HMB) ha tenido una importancia significativa. Uno de los precursores principales es el dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**), que da una plétora de compuestos organometálicos. En este campo, la contribución de M. A. Bennett^[1] ha destacado en el desarrollo de la química de rutenio con diversos arenos (*p*-cimeno, benceno, hexametilbenceno, mesitileno, xilenos) y también los trabajos de Bruno Therrien en la química supramolecular.^[2] En el área biológica, los derivados areno-rutenio tienen actividad citotóxica por lo que son ampliamente estudiados, entre otros por Paul J. Dyson.^[3] En la catálisis homogénea los compuestos de rutenio con HMB, fosfinas e hidruros son buenos catalizadores en hidrogenación de olefinas y arenos,^[4a-d] y en la reducción de fenilacetileno a acetofenona.^[4]

1.1.1 Métodos de síntesis

Hay dos métodos de síntesis principales para la obtención de compuestos de rutenio con ligantes arenos, los cuales son discutidos a continuación:

1.1.1.1 Desprotonación de 1,3- o 1,4-hexadienos

La síntesis fortuita del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_x$, llevada a cabo por Winkhaus y Singer^[5] en 1967, permitió generalizar una ruta de síntesis adecuada para derivados tipo areno-rutenio. El compuesto rojo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_x$ se preparó de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,3-hexadieno en EtOH. Se reportó inicialmente como un polímero; sin embargo, años más tarde Zelonka y Baird sugirieron basados en experimentos de conductividad e IR, la naturaleza dinuclear del compuesto al observar una banda de estiramiento en 294 cm^{-1} asignada al enlace (Ru- μ -Cl) y bandas en 256 y 248 cm^{-1} asignadas a la vibración simétrica y asimétrica del cloro terminal (Ru-Cl).

Al llevar a cabo reacciones de adición con $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_x$ y diversas bases de Lewis del tipo ER_3 [$\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R}_3 = \text{Ph}_3, \text{Ph}_2\text{Me}, \text{Et}_3, \text{Bu}_3, (\text{OPh})_3, (\text{OMe})_3, (\text{OEt})_3$],^[6a] y reacciones con HgR_2 ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}$),^[6a,b] $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_4$,^[6b] $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ ^[6b] se obtuvieron productos que tras ser analizados por espectrometría de masas mostraron ser mononucleares.

Este método de síntesis fue utilizado por Bennett^[1a] en la preparación de varios precursores con diferentes arenos. Las reacciones consisten en la desprotonación de 1,3- o 1,4-hexadienos en etanol con la sal de rutenio respectiva, los productos tienen la fórmula $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\mu\text{-X})\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, areno = $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$, 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2$, $p\text{-xileno}$; areno = C_6H_6 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y se obtienen en rendimientos del 6 al 95%. La síntesis del derivado con el hexametilbenceno como ligante no procede por este método debido a la inexistencia de la olefina conjugada respectiva.

1.1.1.2 Reacción de desplazamiento

Se ha establecido la facilidad de sustitución de arenos coordinados por otros ligantes, incluyendo otros arenos.^[1d] La eficiencia en el intercambio se atribuye a la diferente estabilidad de la coordinación, la cual depende del grado de sustitución, generalmente grupos metilos, del sistema a sustituir. A mayor grado de metilación la sustitución es más difícil debido a la mayor densidad electrónica que confieren los metilos al areno coordinado.^[1d]

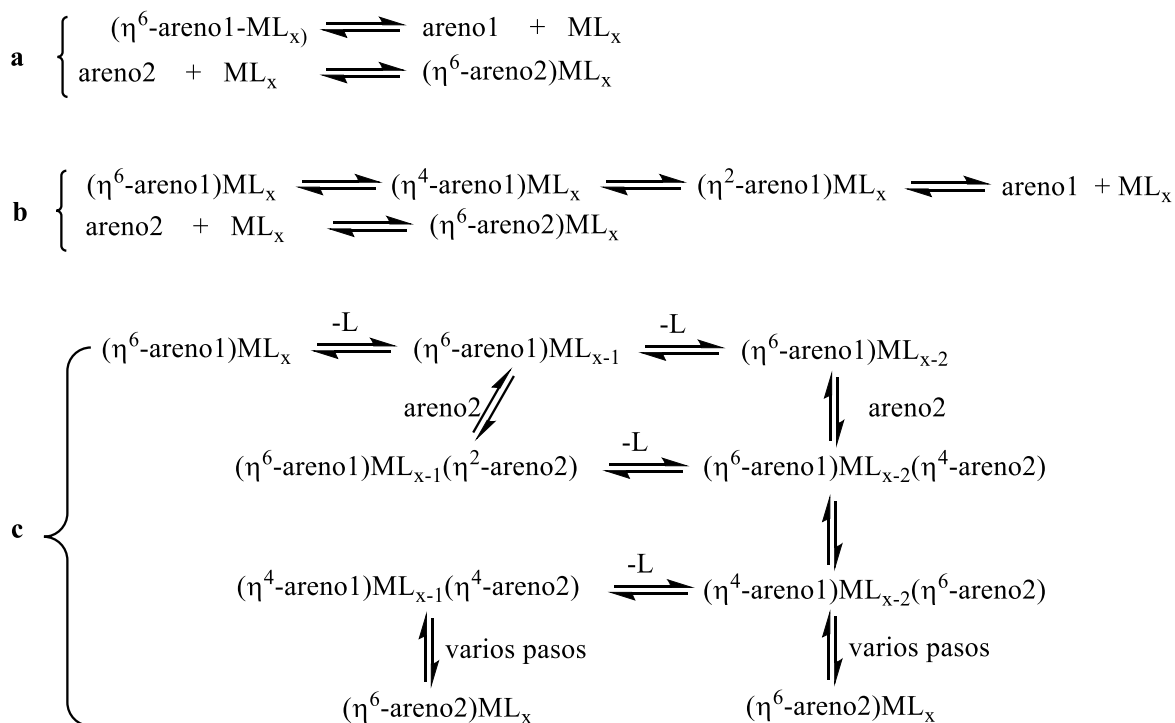
Mediante este método Bennett obtuvo el dímero $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**) en 80% de rendimiento, a partir del desplazamiento del p -cimeno del compuesto $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ utilizando exceso de hexametilbenceno (HMB).^[1b,c] Una ruta alterna en la obtención de **1** es por el desplazamiento del ligante ciclooctadieno (COD) del derivado oligomérico $[(\eta^4\text{-COD})\text{RuCl}_2]_n$ el cual se obtiene en 9%, el bajo rendimiento se atribuyó a la baja solubilidad del oligómero.^[1b]

El desplazamiento de arenos puede efectuarse por dos mecanismos: intramolecular disociativo e intramolecular asociativo.

El proceso intramolecular disociativo puede ser llevado a cabo mediante dos rutas, la primera involucra la total disociación del areno1 que genera una especie altamente reactiva (ML_x), seguida de la inserción del areno2, esta disociación puede ocurrir a través de un solo paso (esquema 1.1a) o en pasos múltiples (esquema 1.1b).

La segunda ruta involucra la disociación parcial del sistema seguida de la coordinación del areno2, esquema 1.1c, la probabilidad de que se favorezca las rutas a, b o c, depende de la estabilidad termodinámica de los enlaces M-areno y M-L.^[1d]

Proceso intramolecular disociativo

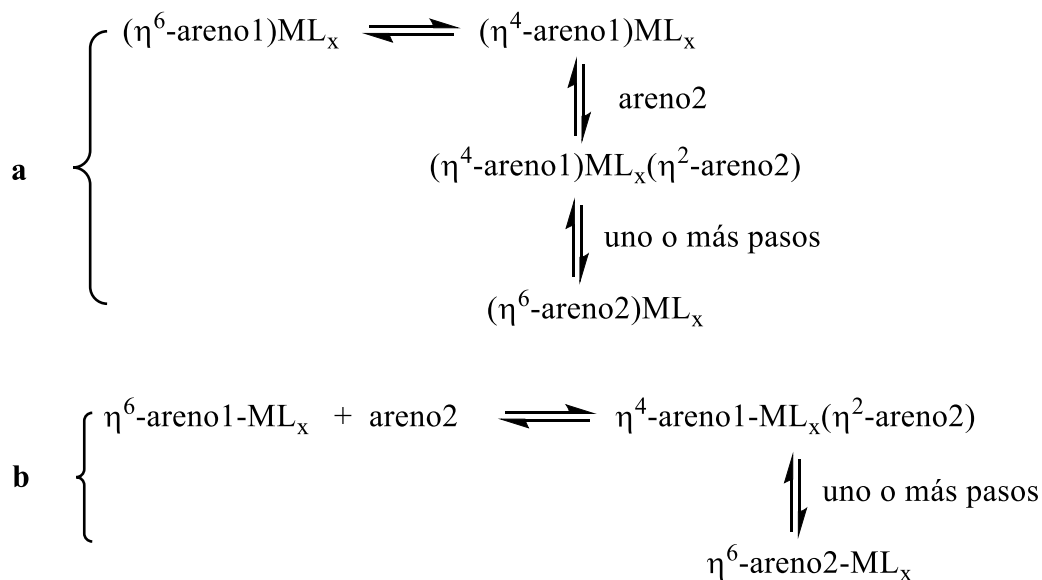


Esquema 1.1.- Proceso intramolecular disociativo.

El proceso intramolecular asociativo involucra dos rutas, la primera involucra el rearreglo e interconversión del ligante areno generando un espacio vacante para

la entrada del nuevo ligante areno2, esquema 1.2a, o puede efectuarse sin necesidad de este primer rearrreglo en una forma concertada, esquema 1.2b.^[1d]

Proceso intramolecular asociativo



Esquema 1.2.- Proceso intramolecular asociativo.

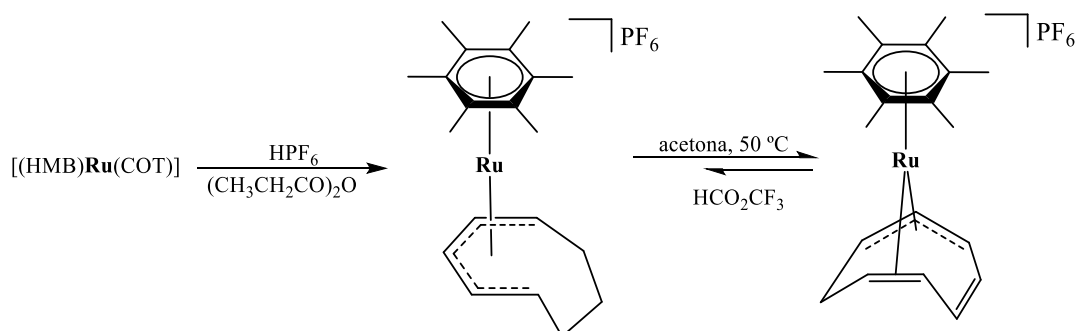
1.1.2 Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y dienilos

La química organometálica de rutenio estuvo previamente enfocada a los derivados con ligantes Cp, Cp* y los derivados pentadienilos acíclicos, por lo que la síntesis del dímero **1** abrió la investigación de los derivados organometálicos con ligantes arenos.

A la fecha, el estudio de arenos coordinados ha permitido comparar los compuestos isoelectrónicos con ligantes Cp y Cp*, y expandir el conocimiento de esta química a diversos ligantes arenos. A continuación se presentan los antecedentes de compuestos de rutenio relacionados con los ligantes HMB y dienos.

Los primeros reportes de la coordinación del fragmento $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}]$ y dienilos, datan de 1978, cuando la reacción entre **1**, cicloheptatrieno (C_7H_8), Na_2CO_3 y HPF_6 o HBF_4 da el producto de protonación $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)](\text{Y})$ ($\text{Y} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$), que se aisló como sal.^[7a] La protonación del derivado neutro $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ con HPF_6 dió lugar al compuesto coordinadamente insaturado $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)]\text{PF}_6$. Este último se encuentra en equilibrio, tras la migración del hidrógeno *endo* al centro metálico con el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{H})(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$.^[7a]

La protonación del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{COT})]$ ($\text{COT} = \text{ciclooctatetraeno}$), preparado de **1** y K_2COT ,^[1b] con HPF_6 al 60% y anhídrido propanoico, permitió el aislamiento del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-ciclooctadienilo})]\text{PF}_6$ en 76% de rendimiento. El producto de reacción se isomeriza al calentarse en acetona para dar el derivado $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3\text{:}6\text{-}7\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_9)]\text{PF}_6$ (53%), que se encuentra en equilibrio con el precursor en presencia de HCO_2CF_3 , esquema 1.3.^[7b] Con el areno mesitileno ($1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$) se obtienen resultados similares.



Esquema 1.3.- Protonación de $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{COT})]$.

Cuando el compuesto **1** se coloca en atmósfera de etileno y carbonato de sodio en etanol, el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$ se obtiene en un 40%.^[7a, 1c]

El compuesto dicatiónico $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{Y})_2$ ($\text{Y} = \text{Tos}$ ($p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$), BF_4), preparado mediante la reducción de K_2RuCl_5 ^[8a-c] o RuO_4 ,^[8d-e] ha sido utilizado para la desprotonación en condiciones suaves de diferentes dienios cíclicos y acíclicos tales como: 1,3-COD; 2,4-dimetil-pentadieno y el pentametil-ciclopentadieno.

Los dienos anteriormente mencionados junto con el areno correspondiente ($\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$, C_6H_6 , 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, C_6Me_6) en etanol o THF a temperatura ambiente, permite la obtención de los compuestos catiónicos $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\eta^5\text{-dienilo})]^+$ en rendimientos del 50-90%. Una limitante de este método de síntesis se presenta en los dienos acíclicos sin sustituyentes, debida a su rápida polimerización que evita la coordinación al centro metálico, aunado a ello está la complicada síntesis del compuesto tris-acuo-rutenio y la toxicidad del RuO_4 .^[9]

Existen otros ejemplos de estos compuestos dicatiónicos solvatados de fórmula $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{L})_3](\text{Y})_2$ ($\text{L} = \text{acetona}$,^[10a] THF,^[10b] CH_3CN ;^[10b] $\text{Y} = \text{BF}_4$, PF_6) que son formados por la abstracción de los átomos de cloro en **1** con una sal de plata. Los compuestos dicatiónicos son preparados y utilizados *in situ*.

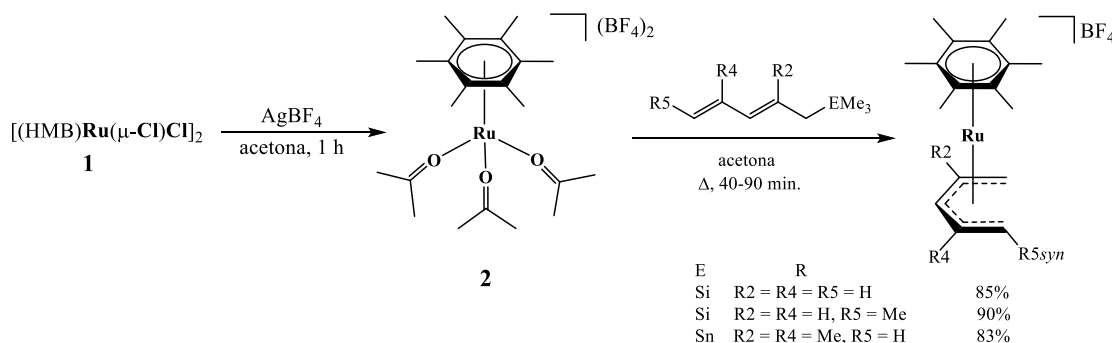
El compuesto dicatiónico $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{acetona})_3](\text{BF}_4)_2$ (**2**), permite la síntesis de compuestos bis(arenos) rutenio mixtos u homolépticos de fórmula $[(\eta^6\text{-areno1})\text{Ru}(\eta^6\text{-areno2})](\text{Y})_2$ [areno1 = C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, C_6Me_6 ; areno2 = C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, C_6Me_6 , PhOMe, PhCl, PhCOMe, PhCO₂Me, PhNMe₃, C₁₀H₈, PhOH, CF₃Ph; $\text{Y} = \text{PF}_6$, BF_4] en rendimientos del 17-97%.^[11]

Los compuestos tipo sándwich $[(\text{HMB})_2\text{Ru}](\text{Y})_2$ ($\text{Y} = \text{PF}_6$, BF_4) son utilizados como precursores en la síntesis de compuestos tipo dienilo. Estos compuestos reaccionan con cuatro equivalentes de K^tOBu en THF durante 1 hora, el producto es la doble desprotonación $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2)]$ en 87 % de rendimiento. La reacción es reversible con un exceso de ácido triflico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), sin embargo, cuando el $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2)]$ se protona estequiométricamente con HSO_3CF_3 , o si el $[(\text{HMB})_2\text{Ru}](\text{BF}_4)_2$ se desprotona con K^tOBu , se genera el compuesto hapto 5 monocatiónico, $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2)](\text{OTf})$ en 61% de rendimiento.

La metilación de $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_4(\text{CH}_2)_2)]$ con $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ genera cuantitativamente el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_4\text{Et}_2)](\text{OTf})_2$. La doble

desprotonación también ocurre con los arenos 1,2-C₆H₄Me₂ y C₆H₆ con resultados similares.^[12]

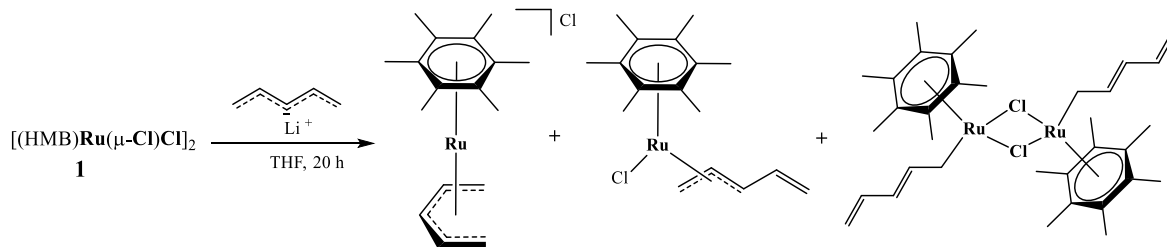
Las reacciones de **2** con ligantes organoestanoanos y organosililados conducen a derivados tipo sándwich semi-abiertos catiónicos, esquema 1.4.



Esquema 1.4.- Reacciones de transmetalación de **2** con compuestos organoestanoanos y organosililados.

Ramirez-Monroy^[10b] obtuvo los derivados monocatiónicos tipo sándwich semi-abiertos de fórmula [(HMB)Ru(η⁵-CH₂C(R₂)CHC(R₄)CH(R₅))(BF₄)] en buenos rendimientos por transmetalación entre los derivados 1-trimetilsilil-2,4-pentadieno, 1-trimetilsilil-2,4-hexadieno y 1-trimetilestanil-2,4-pentadieno con el compuesto **2**.

La reacción de metátesis de **1** con el pentadienuro de litio Li[CH₂CHCHCHCH₂], produce una mezcla de productos en los cuales la coordinación η⁵, η³ y η¹ del ligante pentadienilo se encuentra en una relación 5:2:5, respectivamente, además de observar a **1** y HMB libre en la mezcla de reacción, esquema 1.5.



Esquema 1.5.- Reacción de metátesis de **1** con Li[CH₂CHCHCHCH₂].

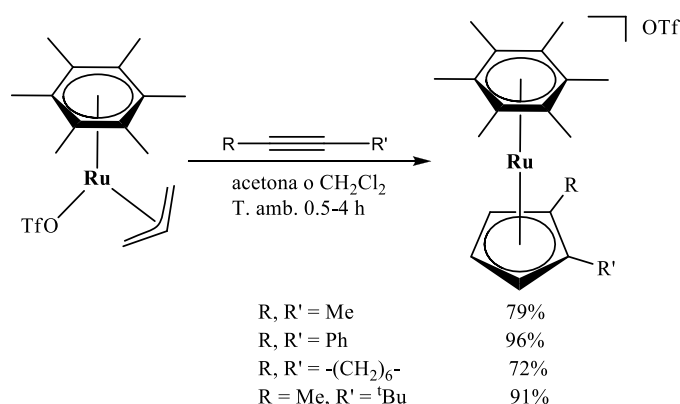
El aislamiento de los productos mayoritarios de la mezcla anterior fue infructuoso; sin embargo, cuando se adiciona exceso de AgBF₄, se observa como producto

mayoritario al compuesto termodinámico
 $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHCH}_2)](\text{BF}_4)$.^[10b]

La reacción de **1** y el 1,4-pentadieno en condiciones básicas, produce también mezcla de compuestos en los cuales el ligante se coordina hapto 3 al rutenio. Se tiene evidencia de la formación del compuesto $[(\text{HMB})\text{RuCl}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ y de dos productos de hidrogenación $[(\text{HMB})\text{RuCl}(1,3\text{-dimetil-}\eta^3\text{-alilo})]$ y $[(\text{HMB})\text{RuCl}(3\text{-etil-}\eta^3\text{-alilo})]$ en una relación 1:3:6, respectivamente. Se propone que estos compuestos son originados por reacciones de desproporción, debido a la formación concomitante de $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{HMB})]\text{Cl}$.

En la química desarrollada por Ramirez-Monroy se puede destacar que los sustituyentes en la cadena hidrocarbonada favorecen reacciones más selectivas, que dan mayoritariamente los derivados en conformación *U*.^[10b]

Los derivados η^3 -alilo son precursores útiles en la obtención de derivados ciclopentadienilos con el HMB a través de la reacción de cicloadición [3+2] de alquinos simétricos y asimétricos, esquema 1.6.^[13a]



Esquema 1.6.- Acoplamiento de alquinos con $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{OTf})(\text{alilo})]$.

La adición de alquinos en exceso (dimetilacetilendicarboxilato, acetileno, 2-butino o *t*-butilacetileno) al derivado $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^3\text{-alilo})(\text{OTf})]$ conduce a reacciones de cicloadición [3+2+2] que dan ciclos de siete miembros coordinados al centro metálico con enlaces diversos como $\eta^{4,1}$, η^5 , $\eta^{3,2}$. Los productos son compuestos

catiónicos del tipo [(HMB)RuL](OTf) (L = C(CO₂Me)CH(CO₂Me)CHCHCHCH₂, CH₂CHC(CO₂Me)C(CO₂Me)CHCHCH₂, C₇H₉).^[13b]

La química de compuestos areno-rutenio-dienos/dienilos ha sido escasamente estudiada, lo cual contrasta con la química de rutenio-areno y ligantes fosfinas, en particular fosfinas terciarias.

1.1.3 Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y fosfinas terciarias

El primer informe de la adición de fosfinas terciarias al dímero **1** se conoce desde 1974, cuando por primera vez se tiene evidencia de la formación del compuesto [(HMB)Ru(Cl)₂(P(*n*-Bu)₃)], sin embargo, el autor no da detalles experimentales.^[6a]

La síntesis del compuesto tipo medio sándwich [(HMB)Ru(Cl)₂PMe₃] reportada en 1982 se realizó a partir de la adición estequiométrica de PMe₃ a **1** en 80% de rendimiento. De forma análoga el compuesto iónico [(HMB)RuCl(PMe₃)₂]PF₆ se aisló en un rendimiento del 70% en presencia de dos equivalentes de PMe₃ y NH₄PF₆.^[14a] La reducción del compuesto iónico utilizando el naftalenato de sodio (NaC₁₀H₈) en THF permitió aislar el compuesto neutro [(HMB)Ru(PMe₃)₂] en bajos rendimientos (20-35%).^[14b]

La escisión del cloro puente en **1** con ligantes donadores de dos electrones del grupo 15 permitió la formación de una gran variedad de compuestos tipo medio sándwich de fórmula [(HMB)Ru(Cl)₂ER₃] (ER₃ = PPh₃, AsPh₃, SbPh₃, P(C₆H₄-*p*-F)₃, P(C₆H₄-*p*-Me)₃, P(C₆H₄-*p*-OMe)₃, P(*i*-PrPh₂), P(*t*-BuMe₂), P(*t*-BuPh₂), P(*i*-Pr)₃, PMe₂Ph, PEtPh₂, P(OMe)₃, PPh₂(C₆H₄-*o*-Me)) en rendimientos del 26 al 94%.^[15]

La obtención de esta serie de derivados permitió hacer un estudio amplio de su reactividad. Destaca la sustitución de uno o dos átomos de cloro para obtener compuestos de fórmula [(HMB)Ru(PR₃)(Me)₂] (PR₃ = PMe₃, PMePh₂, PPh₃, PMe₂Ph, PEt₃), en rendimientos del 35-59%, [(HMB)Ru(PR₃)(Cl)(Ph)] (PR₃ =

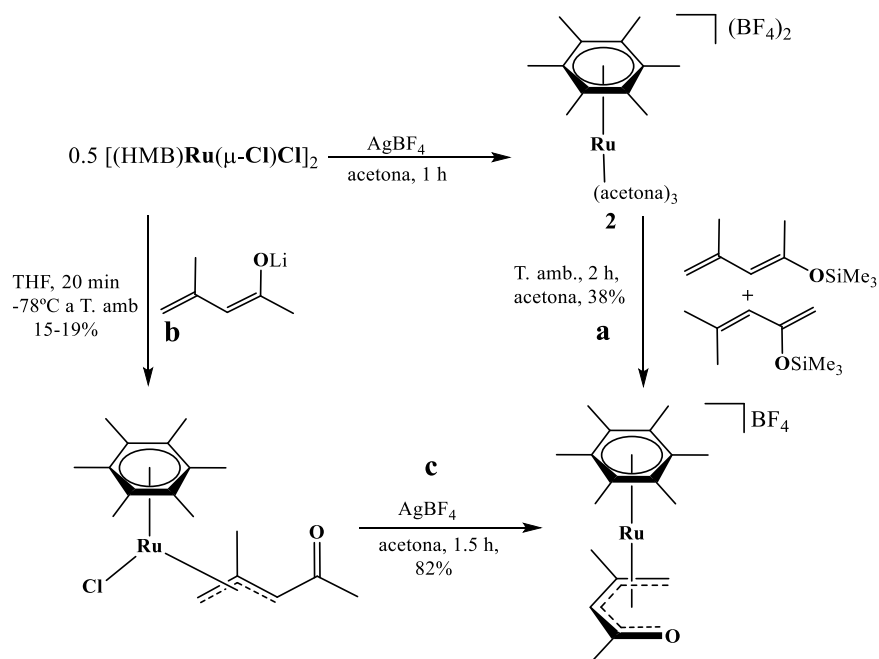
PMePh₂, PPh₃, PEt₃) con rendimientos de 12-15%, [(HMB)Ru(PR₃)(Me)(Ph)] (PR₃ = PMePh₂, PMe₂Ph, PEt₃) en rendimientos bajos del 6-8%,^[16] [(HMB)Ru(PR₃)(H)₂] (PR₃ = PHCy₂, 90%).^[17]

Asimismo, son precursores útiles en la obtención de alquil-alcoxicarbenos de fórmula [(HMB)Ru(=C(OR₁)CHCR₂R₃)(L)Cl](PF₆) [L = PMe₃, PPh₃, PPh₂Fc, Hdpt-P, DPVP, PMe₂Ph; R₁ = Me, Et, *i*-Pr; R₂ = H, Me; R₃ = *o*-MeO-C₆H₄, (η⁶-o-MeC₆H₄)Cr(CO)₃, (η⁶-o-MeOC₆H₄)Cr(CO)₃, (η⁶-o-MeC₆H₅)Cr(CO)₃,^[18a] Fc,^[18b] H,^[18b,3e] Ph,^[18b,c] que son obtenidos en rendimientos generales de 10-90%.

Los derivados [(HMB)Ru(Cl)₂(PR₃)] muestran ser eficientes en la activación de arenos (C₆H₆, MeC₆H₅),^[17,19] la obtención de compuestos catiónicos^[20] de fórmula [(HMB)RuCl(PR₃)(acetona)]PF₆ (PR₃ = PMe₃, PMePh₂, PPh₃) y [(HMB)Ru(PR₃)₂(μ-Cl)](PF₆)₂ (PR₃ = PMe₃, PMePh₂) y en la adición del grupo carbonato (CO₃) para dar compuestos del tipo [(HMB)Ru(η²-O₂CO)L] (L = PMe₃, 54%; IMes, 46%).^[21]

1.1.4 Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y oxopentadienilo

Los primeros ejemplos se sintetizaron por reacción del compuesto iónico [(HMB)Ru(acetona)₃](BF₄)₂ (**2**) con la mezcla de isómeros 1,3-dimetil-1-trimetilsililoxi-1,3-butadieno y 4,4-dimetil-2-trimetilsililoxi-1,3-butadieno. El producto medio sándwich semi-abierto catiónico [(HMB)Ru(η⁵-2,4-Me₂-oxopentadienilo)](BF₄) se obtiene en 38% de rendimiento, esquema 1.7a.^[10b]

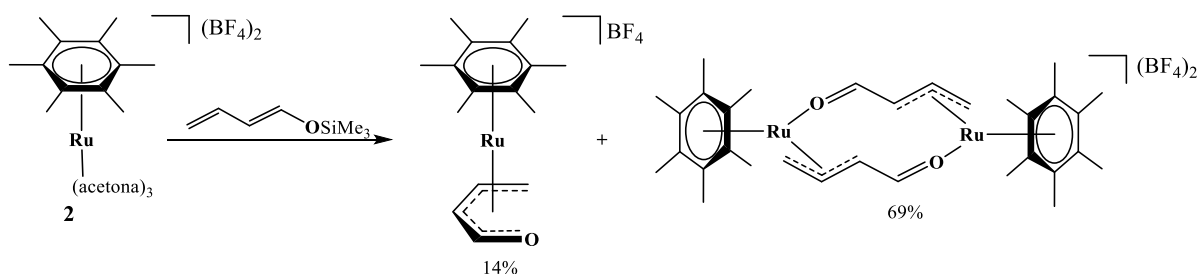


Esquema 1.7.- Rutas de síntesis para la obtención de derivados de rutenio con ligantes oxopentadienilos.

Una ruta alternativa a esta transmetalación es la reacción de metátesis con el compuesto litiado Li[OCMeCHCOMeCH₂], que permite aislar el compuesto [(HMB)Ru(η³-CH₂CMeCHCOMe)Cl] en bajo rendimiento (15-19%), esquema 1.7b, el cual deja fuera de la esfera de coordinación al oxígeno. El producto una vez aislado se hace reaccionar con AgBF₄ para dar en mejor rendimiento (82%) el compuesto [(HMB)Ru(η⁵-2,5-Me₂-oxopentadienilo)](BF₄), esquema 1.7c. Sin embargo, el bajo rendimiento del precursor neutro [(HMB)Ru(η³-CH₂CMeCHCOMe)Cl] no permite considerar esta ruta como óptima en la síntesis del oxopentadienilo.

La influencia de los sustituyentes metilos en el ligante oxopentadienilo también se investigó y para tal se comparó la reacción de **2**, con el 1-trimetilsililoxi-1,3-butadieno, que dió un resultado distinto. Se observó el compuesto [(HMB)Ru(η⁵-oxopentadienilo)](BF₄) como especie minoritaria y otra especie mayoritaria en donde el ligante oxopentadienilo se enlaza como ligante puente entre dos átomos de rutenio, esquema 1.8.^[10b]

La estructura de este novedoso compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-}1\text{-}3,5\text{-}exo\text{-}syn\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})]_2(\text{BF}_4)_2$ obtenida por difracción de rayos X, confirma que el ligante oxopentadienilo se coordina a cada centro metálico a través del oxígeno y por un fragmento alílico η^3 .

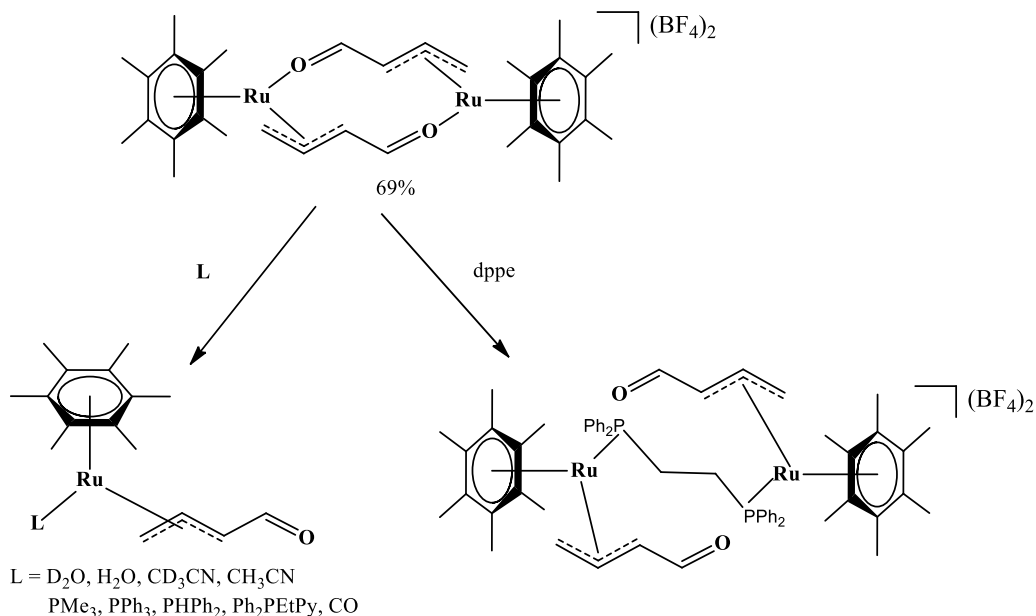


Esquema 1.8.- Reactividad de **2** con $\text{CH}_2\text{CHCHCHOSiMe}_3$.

El compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-}1\text{-}3,5\text{-}exo\text{-}syn\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})]_2(\text{BF}_4)_2$ se hizo reaccionar con diferentes bases de Lewis, la labilidad del enlace Ru-O, condujo a compuestos mononucleares de fórmula $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^3\text{-}exo\text{-}syn\text{-}\text{CH}_2\text{CHCHCHO})(\text{L})](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{CD}_3\text{CN}, \text{D}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$), esquema 1.9.^[10b] Es interesante hacer notar que no hay diferencia significativa en la rapidez de adición de los disolventes próticos y deuterados a temperatura ambiente, lo cual contrasta con lo observado en este trabajo y que se discutirá en el capítulo 2.

Las reacciones de adición de fosfinas terciarias (PMe_3 , PPh_3 , Ph_2PEtpi) y secundaria (PPhPh_2) al compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-}\eta\text{-}1\text{-}3,5\text{-}exo\text{-}syn\text{-}\text{CH}_2\text{CHCHCHO})]_2(\text{BF}_4)_2$ se efectuaron con calentamiento, se encontró la tendencia esperada en función a la basicidad de las fosfinas, como lo indican los tiempos de reacción PMe_3 (40 min, 70%), PPh_3 (70 min, 79%), PPhPh_2 (2.5 h, 88%), Ph_2PEtpi (3 h, 18.4%), esquema 1.9. En este último se observa la preferencia de la coordinación del átomo P *versus* N al rutenio, esquema 1.9; el uso de la difosfina $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe) mostró la coordinación de los átomos de fósforo a cada uno de los átomos de rutenio, con

un enlace puente; la adición de CO (a una presión de 1.5 bar y temperatura ambiente) produce el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^3\text{-exo-syn-CH}_2\text{CHCHCHO})\text{CO}](\text{BF}_4)$ en 76 % de rendimiento.^[22]

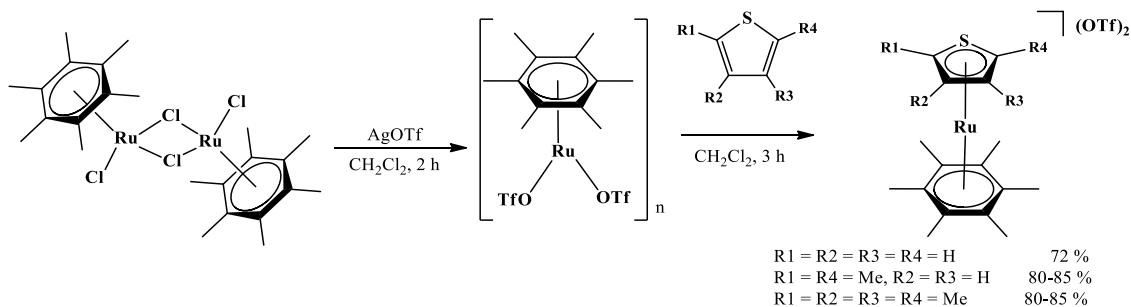


Esquema 1.9.- Reactividad de $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-exo-syn-CH}_2\text{CHCHCHO}))]_2(\text{BF}_4)_2$.

Cuando el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-exo-syn-CH}_2\text{CHCHCHO}))]_2(\text{BF}_4)_2$ se coloca en un disolvente no coordinante, como el CD_3NO_2 o CH_3NO_2 , se observa la formación del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-oxopentadienilo})](\text{BF}_4)$ en buen rendimiento, que al calentarse a 100 °C activa los enlaces C-C y C-H para dar el producto cinético $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^3\text{-endo-alilo})(\text{CO})]$, mismo que lentamente se isomeriza al producto termodinámico $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^3\text{-exo-alilo})(\text{CO})]$.^[10b]

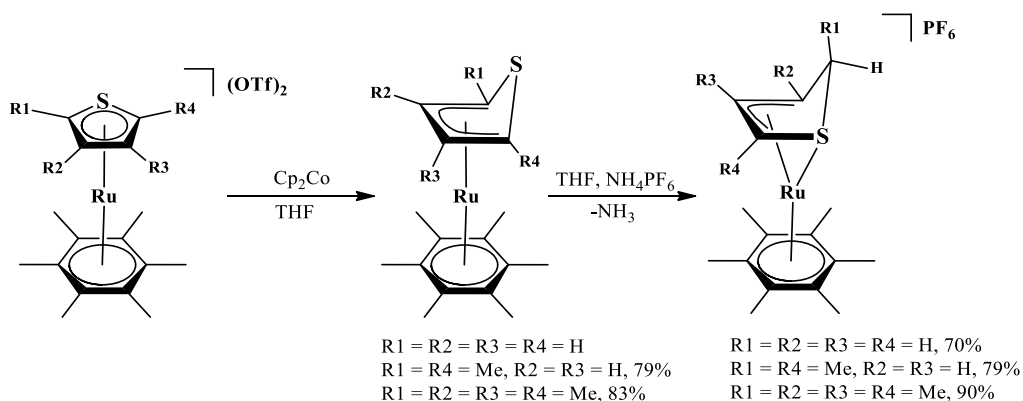
1.1.5 Compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y tiofenos

El intermediario $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{OTf})_2]_n$ sintetizado del precursor **1** y AgOTf , permite la adición de diferentes tiofenos [tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, T); 2-5-dimetiltiofeno (DMT); 2,3,4,5-tetrametiltiofeno (TMT)] para dar compuestos tipo sándwich,^[23a] esquema 1.10.



Esquema 1.10.- Formación de compuestos sándwich con tiofenos.

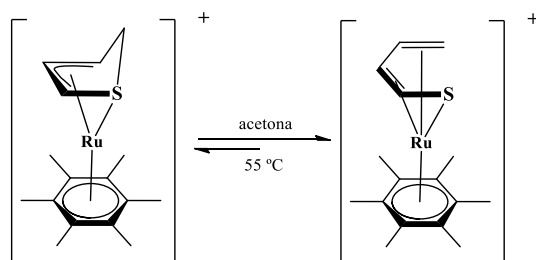
La reducción subsecuente con cobaltoceno de los compuestos tipo sándwich, permitió la obtención de los derivados neutros $[(HMB)Ru(\eta^4-C_4R_4S)]$ ($R = H, Me$), en donde el mayor número de sustituyentes metilos en el ligante azufrado favorece el aislamiento y la estabilidad de los productos, esquema 1.11. El compuesto con el ligante tiofeno se descompone con facilidad al alcanzar la temperatura ambiente.^[23a] El orden de estabilidad de los compuestos $[(HMB)Ru(\eta^4\text{-tiofeno})]$ es: $\eta^4\text{-tiofeno} = TMT > DMT > T$.



Esquema 1.11.- Reducción de los derivados de Ru(II) y protonación de los derivados de Ru(0).

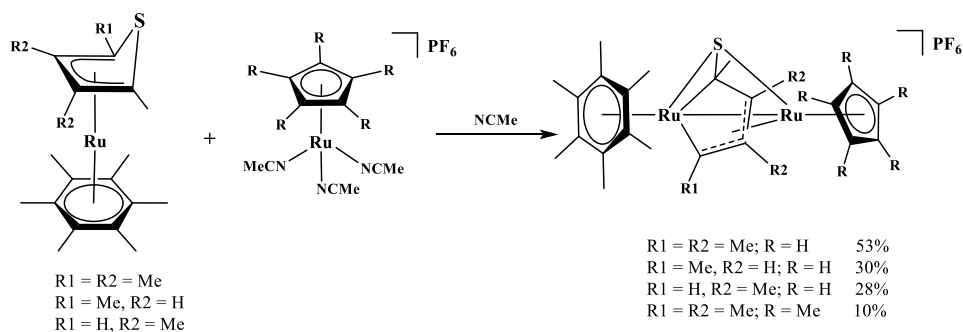
Los compuestos $[(HMB)Ru(\eta^4\text{-tiofeno})]$ se protonan con exceso de NH_4PF_6 en THF, para dar los compuestos iónicos $[(HMB)Ru(\eta^{3,1}\text{-SC}(R_4)C(R_3)C(R_2)CH(R_1))](PF_6)$ en los cuales el azufre forma parte de la esfera de coordinación del metal y se protona el carbono α al azufre, en posición *endo* (ecuatorial). Lo anterior muestra la alta basicidad del grupo tiofeno *versus* el ligante HMB, esquema 1.11.

La reacción *in situ* que da lugar a $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^{3,1}\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})](\text{PF}_6)$ sugirió a los autores la formación del derivado $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})]$.^[23a] Se observó que al calentar el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^{3,1}\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})](\text{PF}_6)$ en acetona (55 °C), este sufre la activación del enlace C-S, que genera el compuesto tiapentadienilo $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})](\text{PF}_6)$, esquema 1.12. Los diferentes desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^{3,1}\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})](\text{PF}_6)$ (C1: 61.48, C2: 47.66, C3: 80.74, C4: 70.59) y del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})](\text{PF}_6)$ (C1: 60.33, C2: 97.24, C3: 99.62, C4: 113.33) muestran claramente la modificación del modo de enlace.^[23b]



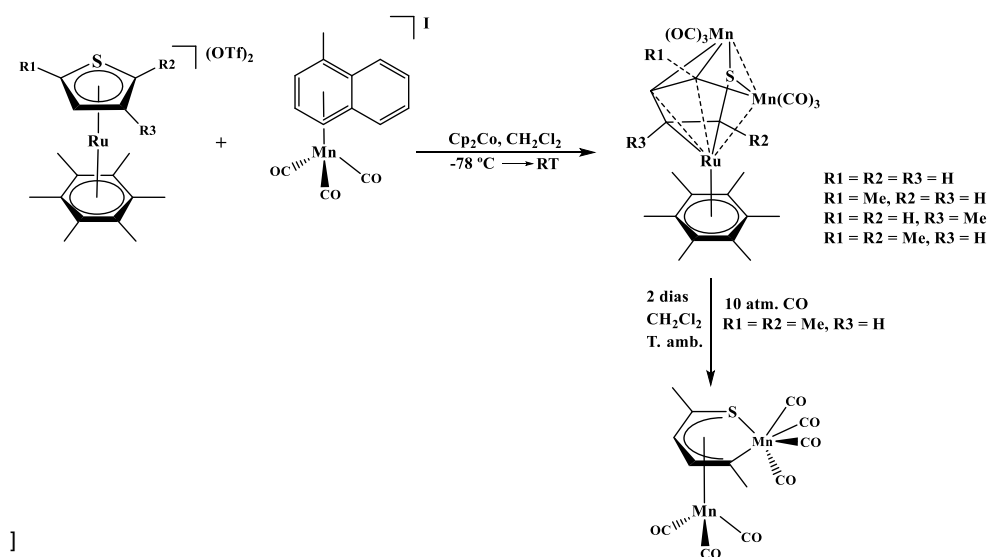
Esquema 1.12.- Activación del enlace C-S del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})](\text{PF}_6)$ en acetona.

Se encontró que los derivados $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^4\text{-SC}(\text{R}_4)\text{C}(\text{R}_3)\text{C}(\text{R}_2)\text{C}(\text{R}_1))]$ en presencia de compuestos deficientes de electrones como el $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$), sufren la activación del enlace C-S por ataque electrofílico sobre el azufre para generar compuestos dinucleares, donde el tiofeno se encuentra puente entre los centros metálicos, coordinándose hapto 3 y hapto 4, esquema 1.13. El estudio de la estructura en estado sólido confirmó la propuesta.^[24]



Esquema 1.13.- Activación del enlace C-S a través de $[(C_5R_5)Ru(NCMe)_3](PF_6)$ R = H, Me.

Esta misma activación se observa en los precursores iónicos $[(HMB)Ru(tiofeno)](OTf)_2$ al reducirse con cobaltoceno, seguida de la adición del compuesto iónico de manganeso $[(\eta^6-MeC_{10}H_7)Mn(CO)_3](I)$.^[25] Se observa la pérdida de metilnaftaleno y la formación de compuestos heteronucleares conformados por dos átomos de manganeso y un átomo de rutenio, en rendimientos de 22-25%, esquema 1.14. Si el compuesto trinuclear con metilos en las posiciones R1 y R2 se somete a un proceso de carbonilación, se observa la pérdida del fragmento $[(HMB)Ru]$ para dar el compuesto dinuclear de manganeso $[(Mn(CO)_3)(\mu-1-5:1,5-\eta-MeCCHCHCMeS)(Mn(CO)_4)]$, lo que demuestra la labilidad del fragmento $(HMB)Ru$, esquema 1.14.^[25]



Esquema 1.14.- Obtención de compuestos bi- y trinucleares.

La hidrólisis básica de $[(HMB)Ru(\eta^5-C_4H_4S)](OTf)_2$ ocurre a través del ataque nucleofílico del grupo OH al átomo de azufre de donde se forma el compuesto $[(HMB)Ru(\eta^4-C_4H_4S(OH))]$ que se desprotona para dar el producto de oxidación del azufre $[(HMB)Ru(\eta^4-C_4H_4SO)]$ que compete con la migración del grupo OH al carbono α al azufre. Los compuestos oxidados muestran una baja estabilidad en disolución y promueven la activación del enlace C-S para dar el compuesto

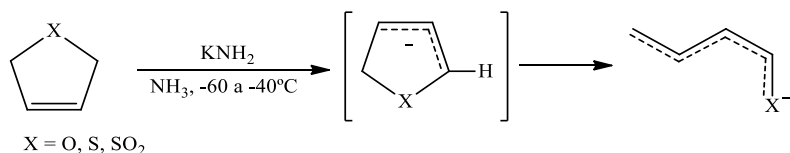
aciltiolato [(HMB)Ru(*endo*-SCHCHCHC(O)H)] como producto cinético. Este al calentarse en benceno se isomeriza al isómero *exo*, producto termodinámico.

La reacción es reversible al adicionar HOTf al producto cinético y no así en el caso del producto termodinámico. La química descrita para el ligante hexametilbenceno y tiofeno se exploró también para diferentes tiofenos (TMT, DMT) y ligantes ancla (*p*-cimeno y TMT), se observa que la activación del enlace C-S, al igual que su estabilidad, se favorecen al incrementarse el efecto inductivo.^[26]

1.2 Butadienfulsoniluro de litio y potasio

Durante las décadas pasadas, la química de los compuestos pentadienilos y los derivados heteropentadienilos fue ampliamente explorada.^[27] En particular, la química desarrollada para los ligantes tiofenos ha permitido establecer diferentes rutas en el proceso de hidrodesulfuración (HDS).^[28a]

Los primeros estudios de la apertura de ligantes cíclicos con azufre fueron llevados a cabo por Kloosterziel^[28b] con los compuestos 2,5-dihidrotiofeno, 1,1-dioxo-2,5-dihidrotiofeno, haciéndose extensivo al 2,5-dihidrofurano en KNH₂, quien dedujo de los espectros de protón la conformación *S* de los productos aniónicos acíclicos formados en las condiciones descritas en el esquema 1.15.

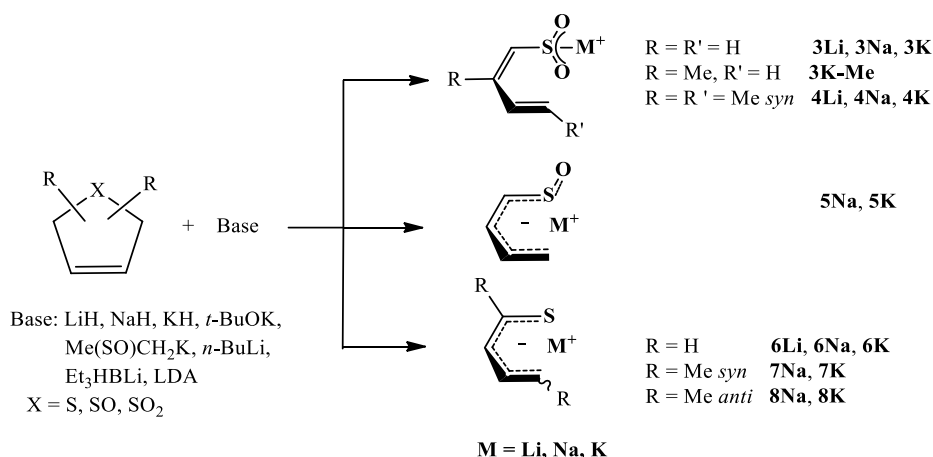


Esquema 1.15.- Apertura de heterociclos en KNH₂.

Bleeke^[29] establece la conformación *U* o *S* de los tiapentadienuros metálicos de litio y potasio en las reacciones de metátesis con los compuestos [M(Cl)(PR₃)₃] (M = Rh, Ir, Co, R = Me, Et), quedando ambigua la conformación de estas sales.

Un estudio experimental y teórico detallado llevado a cabo por Gamero-Melo,^[30] proporcionó las rutas generales de síntesis y conformación de los derivados

tiapentadienilos y sus derivados mono- y dioxidados, las cuales se llevaron a cabo con diferentes bases y disolventes (DMSO, CH₃CN y THF), esquema 1.16.



Esquema 1.16.- Apertura de heterociclos conteniendo S, SO y SO₂.

Se encontró que la reactividad es proporcional al tamaño del catión de los hidruros metálicos utilizados (KH > NaH > LiH). Se estableció que la rapidez de la reacción del NaH es función de la constante dieléctrica del disolvente (DMSO > MeCN > THF).

Los hidruros metálicos fueron bases idóneas en la síntesis de **6K**, **6Na**, **5K**, **5Na**, **3Na**, **4Na**, **4K**, **7Na**, **7K**, **8Na**, **8K** con DMSO, a excepción del compuesto **3Na**, que se sintetizó en THF, lo que facilitó su purificación.

El derivado **3Li** se sintetizó en 67% de rendimiento utilizando LDA (LiN(*i*-Pr)₂),^[30] más aún con la base LiN(SiMe₃)₂ el rendimiento mejora a 87% lo anterior muestra la mayor basicidad del nitrógeno sililado.^[31a]

La estabilidad térmica de las diferentes sales sintetizadas muestra la tendencia **3M** > **5M** > **6M**, a su vez estas sales son más estables en la relación al catión K > Na > Li. Al intentar aislar las sales **6M** (M = Na, Li, K), se observó que a temperatura ambiente se polimerizan por lo que deben permanecer a baja temperatura, mientras que los compuestos **5M**, se dismutan a los compuestos **6M** y **3M**. Finalmente se estableció que las sales **3M** pueden ser transformadas del isómero cinético *U* al termodinámico *S* en presencia de trazas de base empleada.^[30]

El estudio teórico mostró diferentes estructuras optimizadas de baja energía en conformaciones *U* y *S*. Las longitudes de enlace calculadas y la distribución de carga para los derivados **5M** y **6M**, sugieren la deslocalización de toda la cadena hidrocarbonada y el heteroátomo, los datos de **3M** apoyan la localización de los dobles enlaces y que la carga reside principalmente en el grupo SO₂.

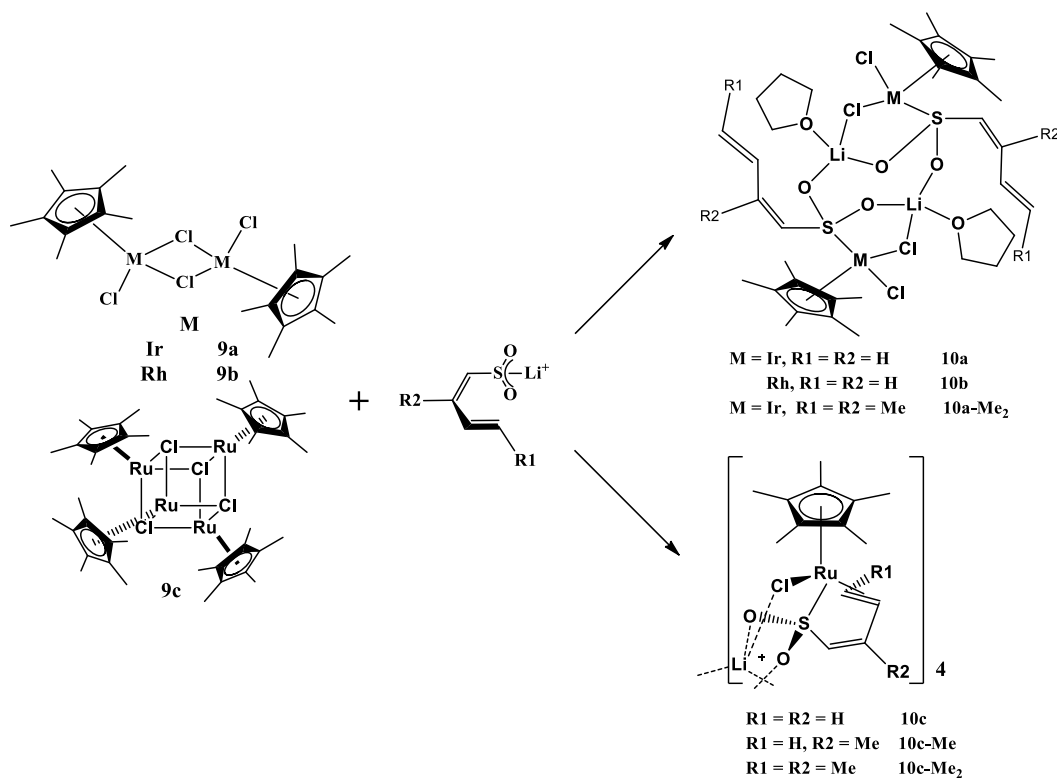
La RMN de ¹H y ¹³C{¹H} confirma la deslocalización en los compuestos **5K** y **6K**, mientras que en **3K** la localización de las dobles ligaduras conjugadas del fragmento butadieno queda establecida.^[30]

1.2.1 Reactividad del butadiensulfoniluro de litio

1.2.1.1 Química con precursores que incluyen el ligante Cp*

Las reacciones de los precursores organometálicos [Cp*M(μ-Cl)Cl]₂ (M = Ir, **9a**; Rh, **9b**) y [Cp*RuCl]₄ (**9c**) con las sales de litio **3Li**, **3Li-Me** y **4Li** llevadas a cabo por Gamero-Melo,^[32a] y Paz-Michel,^[31a,b] mostraron la adición del ligante al centro metálico y la formación de los dímeros [Cp*M(5-η-SO₂CHCR₂CHCHR₁)(Cl)₂(Li)(THF)]₂ (M = Ir, R₁ = R₂ = H, **10a**, 17%; R₁ = R₂ = Me, **10a-Me₂**, 45%; M = Rh, R₁ = R₂ = H, **10b**, 82%), para los precursores **9a-b** (esquema 1.17), y la formación de tetrámeros de fórmula [Cp*Ru(1,2,5-η-SO₂CHCR₂CHCHR₁)(Li)(Cl)]₄ (R₁ = R₂ = H, **10c**; R₁ = H, R₂ = Me, **10c-Me**; R₁ = R₂ = Me, **10c-Me₂**), cuando se utiliza **9c** (esquema 1.17).

Los derivados **10a**, **10a-Me₂** y **10b** se estabilizan con el átomo de litio, que favorece la formación de un metalaciclo de ocho miembros (Li-O-S-O-Li-O-S-O), por la interacción de los oxígenos de cada sulfona y dos metalaciclos de cinco miembros. La interacción de un átomo de cloro del dímero de partida y uno de oxígeno del grupo SO₂ forman los ciclos de cinco miembros (Li-O-S-Ir-Cl), en donde el Li completa su esfera de coordinación con una molécula de THF.



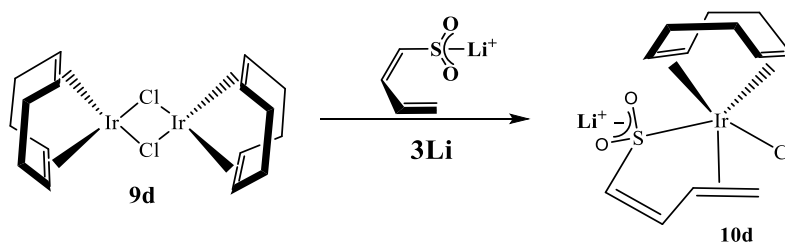
Esquema 1.17.- Reactividad de **9a-c** con **3Li**, **3Li-Me** y **4Li**.

El estudio de rayos X de monocristal muestra que el ligante butadiensulfonilo se coordina al centro metálico a través del azufre en conformación S. La espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} confirma las mismas estructuras en disolución, esquema 1.17.^[31b, 32a]

Se favorece la coordinación 1,2,5-η del ligante butadiensulfonilo en los compuestos **10c**, 84%; **10c-Me**, 83%; **10c-Me₂**, 93%, a través de la doble ligadura terminal y del azufre. La especie tetramérica se observó mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal. Se encontró que el litio es el eslabón que mantiene unida a la estructura, que se estabiliza por tres átomos de oxígeno de diferentes fragmentos SO₂ del ligante orgánico y de un átomo de cloro, el litio tiene una geometría tetraédrica distorsionada, esquema 1.17^[31a]

1.2.1.2 Química con el precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$

La reacción de adición del precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ (**9d**) y **3Li**, da el compuesto mononuclear iónico $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{Cl})(1,2,5\text{-}\eta\text{-LiSO}_2\text{CHCHCH}_2)]$ (**10d**) que presenta el mismo modo de enlace que los compuestos tetranucleares **10c**. Los intentos de cristalización de **10d** fueron infructuosos y no se pudo conocer su estado de agregación en estado sólido, esquema 1.18.^[32b]



Esquema 1.18.- Reacción de **9d** con **3Li**.

Todos los compuestos de litio de iridio, rodio y rutenio se sometieron a experimentos de dispersión dinámica de luz láser (LDS), se encontró que estos compuestos forman disoluciones polidispersas con diversos tamaño de partícula.^[31a-b,32b]

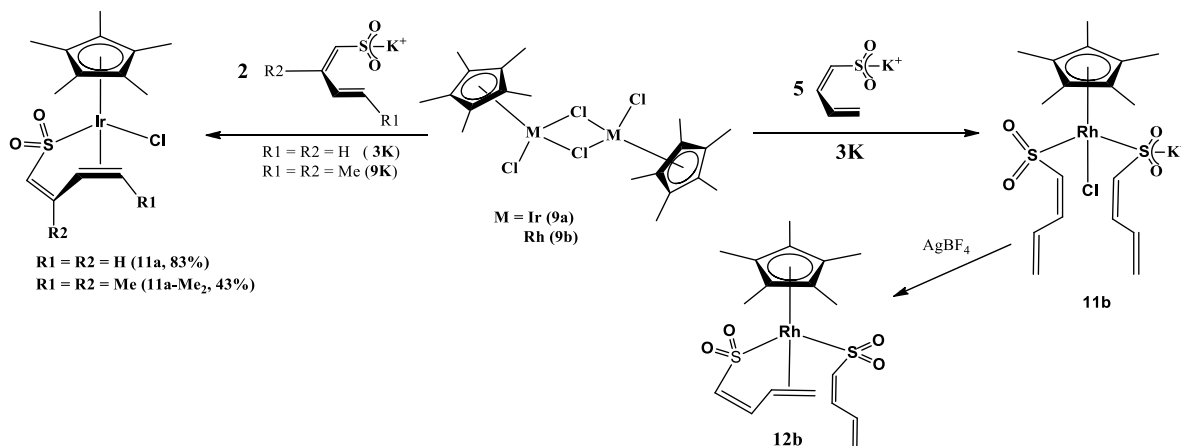
1.2.2 Reactividad del butadiensulfoniluro de potasio

1.2.2.1 Química con precursores que incluyen el ligante Cp*

Las reacciones con las sales de potasio **3K** y **3K-Me**, contrastaron con las análogas de litio, se observa que los productos de reacción con las sales de potasio, poseen una estructura mononuclear comparada con las obtenidas con las sales de litio.

La reacción de metátesis de **9a** con **3K** y **9K** dió lugar a los productos de fórmula $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCR}_2\text{CHCHR}_1)\text{Cl}]$ (**11a**, **11a-Me**₂), se observa la coordinación del ligante a través de la doble ligadura terminal y del azufre en rendimientos de

43-83%, esquema 1.19. Estos compuestos pueden obtenerse también al disolver en cloroformo a los derivados **10a** y **10a-Me₂**, lo anterior muestra la fácil disociación de la molécula de THF y la pérdida del LiCl. Los rendimientos de esta ruta alterna son de 41 y 43% para **11a** y **11a-Me₂**, respectivamente.^[32a]



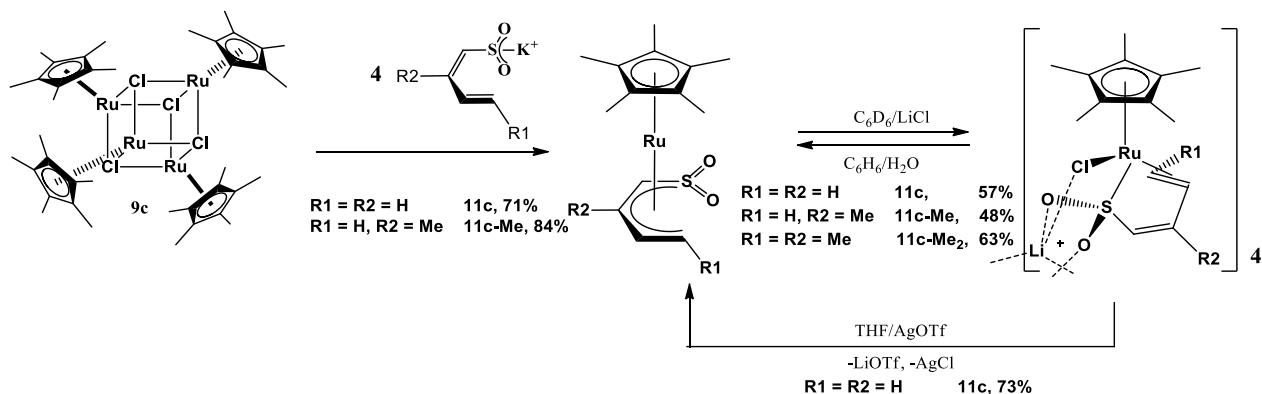
Esquema 1.19.- Reacciones de **4a** y **4b** con **3K** y **9K**.

La reactividad mostrada de **9b** contrastó con los resultados de su análogo de iridio. La reacción estequiométrica con **3K** para dar el compuesto análogo a **11a** no procede. La adición de exceso de **3K** a **9b** da lugar al producto $[Cp^*Rh(5-\eta-SO_2CHCHCHCH_2)(5-\eta-KSO_2CHCHCHCH_2)Cl]$ (**11b**) que tiene dos ligantes coordinados a través del átomo de azufre, uno como butadiensulfonilo y el otro como butadiensulfinato ambos en conformación *S*, químicamente equivalentes en la RMN de ¹H y de ¹³C{¹H}, esquema 1.19.^[31b] Al intentar obtener el compuesto $[Cp^*Rh(1,2,5-\eta-SO_2CHCHCHCH_2)Cl]$ a partir del precursor **10b**, éste se transforma al dímero **9b** en tres horas en disolución.

El compuesto **11b** reacciona con AgBF₄ en THF para dar el compuesto mixto $[Cp^*Rh(1,2,5-\eta-SO_2CHCHCHCH_2)(5-\eta-SO_2CHCHCHCH_2)]$ (**12b**) en un rendimiento del 67%, en donde una doble ligadura de un ligante butadiensulfonilo se coordina al centro metálico de rodio, esquema 1.19.^[31b]

La reacción de metátesis de **9c** con los derivados **3K** y **3K-Me** en relación equimolar, da los productos mononucleares con el ligante butadiensulfonilo coordinado 1-5- η al rutenio. Estos compuestos se obtienen también a través de la

pérdida de LiCl de los compuestos tetraméricos **10c** al adicionar agua, en rendimientos de 48 a 63% o por la remoción del cloro y litio con AgOTf. Se observó la reversibilidad de la reacción al adicionar LiCl, esquema 1.20.^[31a]

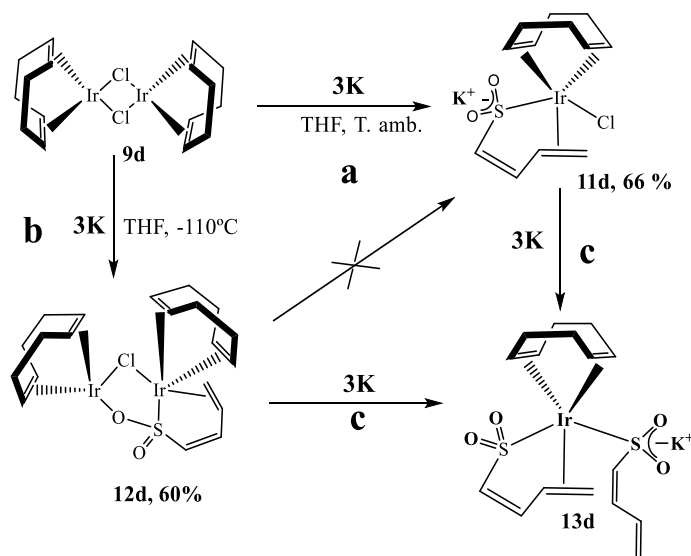


Esquema 1.20.- Reacción de **9d** con **3K** y **3K-Me**.

La estructura con el ligante butadiensulfonilo deslocalizado se estableció del estudio cristalográfico del derivado **11c-Me**. Las longitudes de enlace de la cadena hidrocarbonada C1-C2, 1.418(4); C2-C3, 1.434(4); C3-C4, 1.416(3) Å, apoyan la total deslocalización electrónica en el sistema.^[31a]

1.2.2.2 Química con el precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$

El dímero **9d** reacciona con **3K** en THF a temperatura ambiente para dar el compuesto iónico con potasio $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**11d**), esquema 1.21, isoestructural con **10d** sintetizado de **9d** y **3Li**, esquema 1.18.



Esquema 1.21.- Reactividad del **9d** con **3K**.

Cuando la misma reacción se lleva a cabo a -110 °C se obtiene el producto $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}]_2(\mu\text{-Cl})(1,2,5\text{-}\eta\text{-S,O-}\mu\text{-OSOCHCHCH}_2)$ (**12d**), que tiene el ligante butadiensulfonilo puente enlazado por azufre, la doble ligadura terminal y un átomo de oxígeno a los centros metálicos de iridio.^[32b]

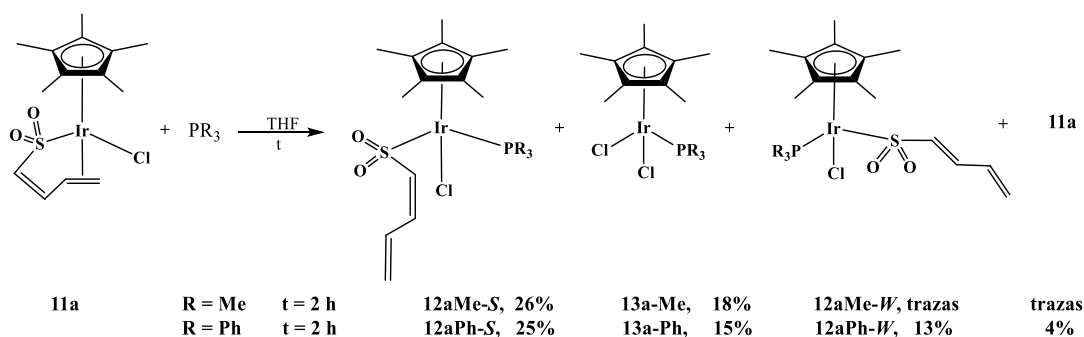
El compuesto **12d** no se interconvierte al producto mononuclear **11d**, por lo que no se considera un intermediario de reacción. Su estructura molecular se estableció por difracción de rayos X. El compuesto **12d** mostró ser muy lábil en disolventes coordinantes, lo que no ocurrió en cloroformo.

La adición en exceso de **3K** a los compuestos **11d** y **12d** favorece la formación del producto $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCHCH}_2)]$ (**13d**) que tiene dos ligantes, uno enlazado 1,2,5- η y el otro como par iónico unido por azufre, esquema 1.21.^[32b]

Resultados preliminares de la reactividad del dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ con las sales **3Li** y **3K** mostraron reacciones de adición y metátesis no selectivas.^[33]

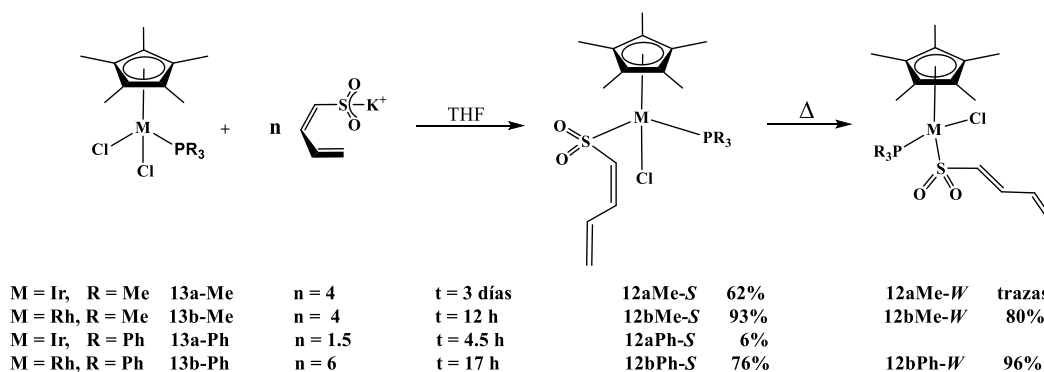
1.2.3 Adición de fosfinas terciarias a derivados butadiensulfonilo de rodio, iridio y rutenio

Las reacciones de adición de PMe_3 y PPh_3 al compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**11a**)^[31c] da la mezcla de productos: $[\text{Cp}^*\text{Ir}(S\text{-}5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{Cl})(\text{PR}_3)]$ [R = Me (**12aMe-S**), Ph (**12aPh-S**)], $[\text{Cp}^*\text{Ir}(W\text{-}5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{Cl})(\text{PR}_3)]$ [R = Me (**12aMe-W**), Ph (**12aPh-W**)], $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{PR}_3]$ [R = Me (**13a-Me**), Ph (**13a-Ph**)] y **11a**. Los subproductos **13a** son generados por reacciones de desproporción y **12a-S** (productos cinéticos) se isomerizan a los termodinámicos **12a-W**, esquema 1.22.



Esquema 1.22.- Adición de PMe_3 y PPh_3 a **11a**.

La formación simultánea de los derivados **13a-Ph** y **13a-Me**, motivó su estudio como precursores en la obtención de los derivados **12a-S** y **12a-W**, extendiéndose a los derivados isoelectrónicos de rodio $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})_2\text{PR}_3]$ [R = Me, **13b-Me**; Ph, **13b-Ph**], esquema 1.23.



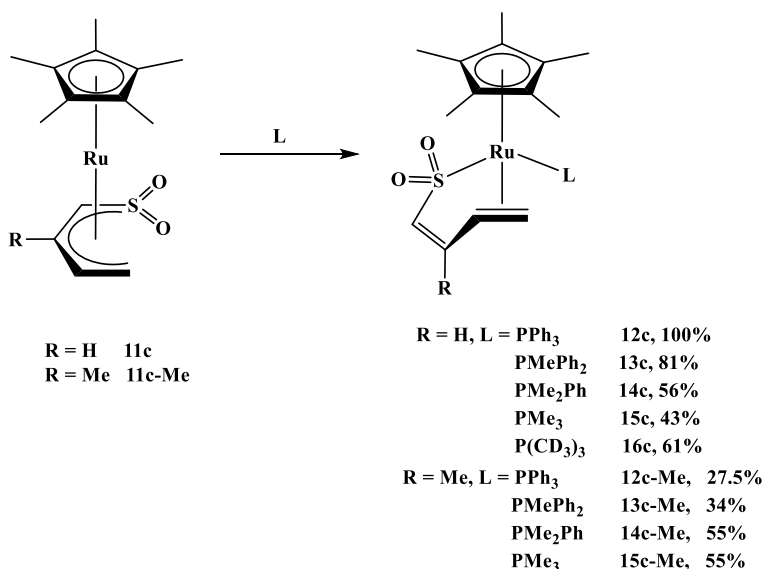
Esquema 1.23.- Reacción de metátesis de los derivados $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{Cl})_2\text{PR}_3]$ con **3K**.

La reacción de metátesis de los derivados de iridio **13a** y rodio **13b** a diferentes concentraciones de **3K**, mostró mayor selectividad para los derivados de **13b**.^[31c]

El compuesto **13a-Me** requirió mayor tiempo de reacción para formar el isómero *S*, mismo que se transformó sólo en trazas al *W*. El derivado **13a-Ph** no fue un precursor útil, dando en muy bajo rendimiento el isómero *S*, no se tuvo evidencia del isómero *W*. De acuerdo a lo observado en los esquemas 1.22 y 1.23 se concluye que la obtención de los compuestos **12aMe-S**, **12bMe-S** y **12bPh-S** es a partir de los precursores **13a** y **13b**.^[31c]

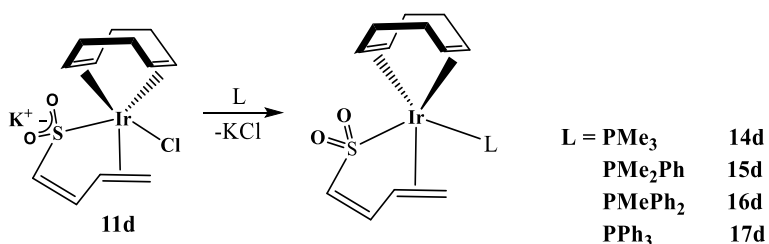
La adición de diversas fosfinas con diferentes capacidades σ -donadoras y π -aceptoras a **11c** y **11c-Me**, permitió aislar los compuestos de fórmula $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCRHCHCH}_2)\text{L}]$ **12c-16c** y **12c-Me-15c-Me**, la conformación del ligante butadiensulfonilo se modifica de η^5 a $\eta^{2,1}$, esquema 1.24.^[34a]

La adición de las fosfinas terciarias a **11c**, siguió un orden inverso a su basicidad, requiriéndose para la más básicas y menos impedida mayor energía y tiempo de reacción. En contraste, la adición de las fosfinas a **11c-Me** siguió una tendencia directamente proporcional a la basicidad de las mismas, siendo la reacción en mayor rendimiento la correspondiente a la PMe_3 .^[34b]



Esquema 1.24.- Adición de fosfinas a los derivados **11c** y **11c-Me**.

El compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**11d**) mostró ser un precursor útil en las reacciones de adición de fosfinas terciarias. Las reacciones llevadas a cabo en condiciones suaves permitieron la obtención de los derivados $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{L}]$ (**14d-17d**), esquema 1.25,^[32b] en rendimientos de 32-97%.



Esquema 1.25.- Adición de ligantes donadores de dos electrones a **11d**.

El bajo rendimiento de **14d** motivó a explorar una ruta alterna, se encontró que la reacción de metátesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)]$ (**9aPMe₃**) y **3K**, aumenta el rendimiento de 32 a 79%. Sin embargo, no hay diferencia significativa al sintetizar **17d** con el precursor $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)]$ (**9aPPh₃**) al obtenerse **17d** en menor rendimiento (de 83% a 53 %), lo que conlleva a concluir que la reacción de adición es mejor ruta de síntesis para **17d**.^[32b]

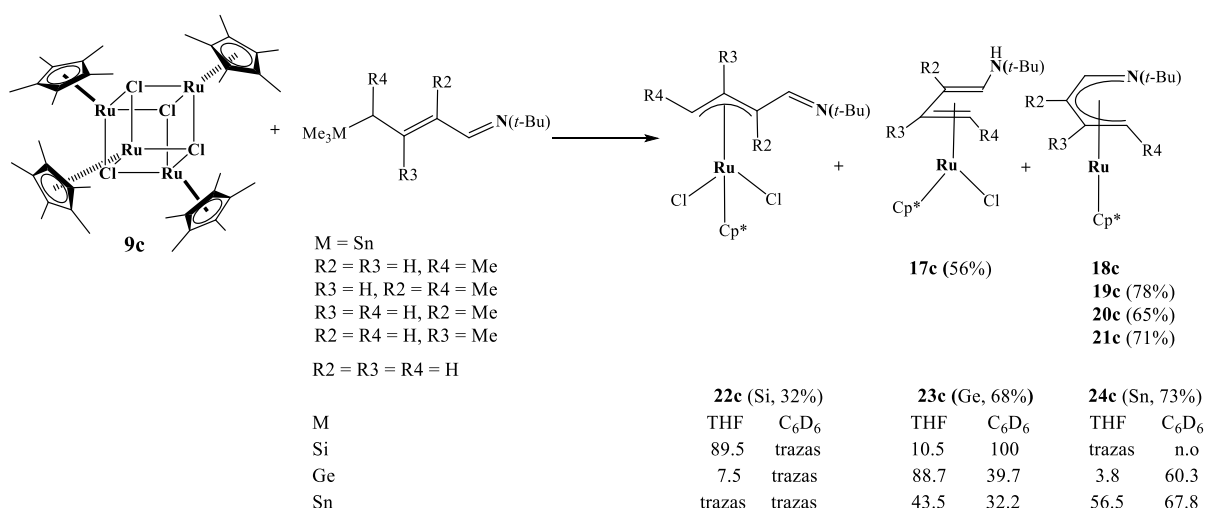
1.3 Química de azapentadienilos de rutenio e iridio

Hasta la década de los noventas no existía una metodología de síntesis para la obtención de derivados azapentadienilos, lo cual constituyó un reto.

Würthwein en 1991 mediante la condensación del crotonaldehído en presencia de aminas primarias, obtuvo diferentes iminas α, β -insaturadas, las cuales son desprotonadas con LDA, formándose los derivados azapentadienuros de litio, los cuales son térmicamente inestables y se confirmaron sus estructuras en disolución con estudios de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.^[35a]

Bajo esta misma línea, Gutiérrez-Fuentes^[35b] llevó a cabo un estudio extensivo, incluyendo sustituyentes sobre la cadena hidrocarbonada. La adición electrofílica de compuestos del tipo EMe_3Cl ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) permitió obtener ligantes estables que sirven como precursores en la obtención de nuevos derivados azapentadienilo con metales de transición.

Las reacciones de transmetalación llevadas a cabo con los derivados del grupo 14 y utilizando como precursor el compuesto tetranuclear de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (**9c**), se muestran en el esquema 1.26.



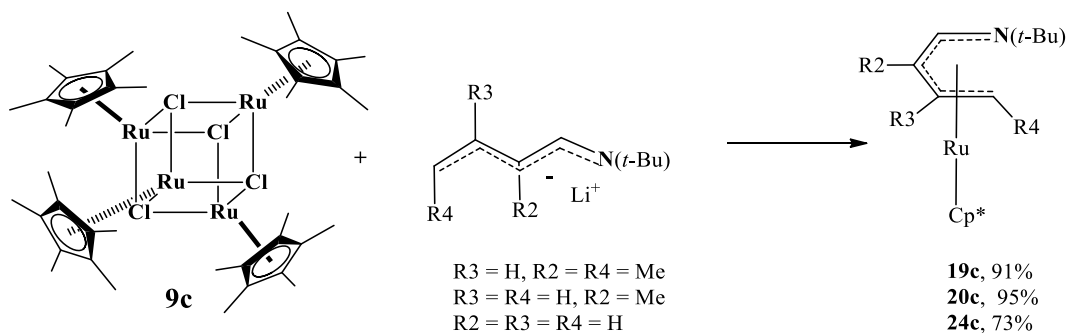
Esquema 1.26.- Reacciones de transmetalación con derivados del grupo 14 y el precursor **9c**.

Los resultados muestran la preferencia de los derivados sililados para formar compuestos de rutenio de tipo alílico, mientras que los compuestos con germanio favorecieron los derivados aminobutadieno y los derivados organoestano dieron lugar a los compuestos hapto 5 en buenos rendimientos, esquema 1.26.

Se concluye que los diferentes productos (η^3 -alílicos, η^4 -aminobutadieno y η^5 -pentadienilo) pueden ser obtenidos dependiendo del metal o semi-metal del grupo 14 y del medio de reacción empleado (C_6H_6 , THF) lo que sugiere diferentes mecanismos de reacción. El número de metilos incorporados en la cadena

hidrocarbonada es determinante en la estabilidad de los compuestos sintetizados.^[36a]

Las reacciones de metátesis con azapentadienuros de litio y **9c** mostraron resultados contrastantes a los observados con los derivados de estaño, se observó que estos son más selectivos en la formación de los compuestos azapentadienilo **19c-21c**, esquema 1.27.



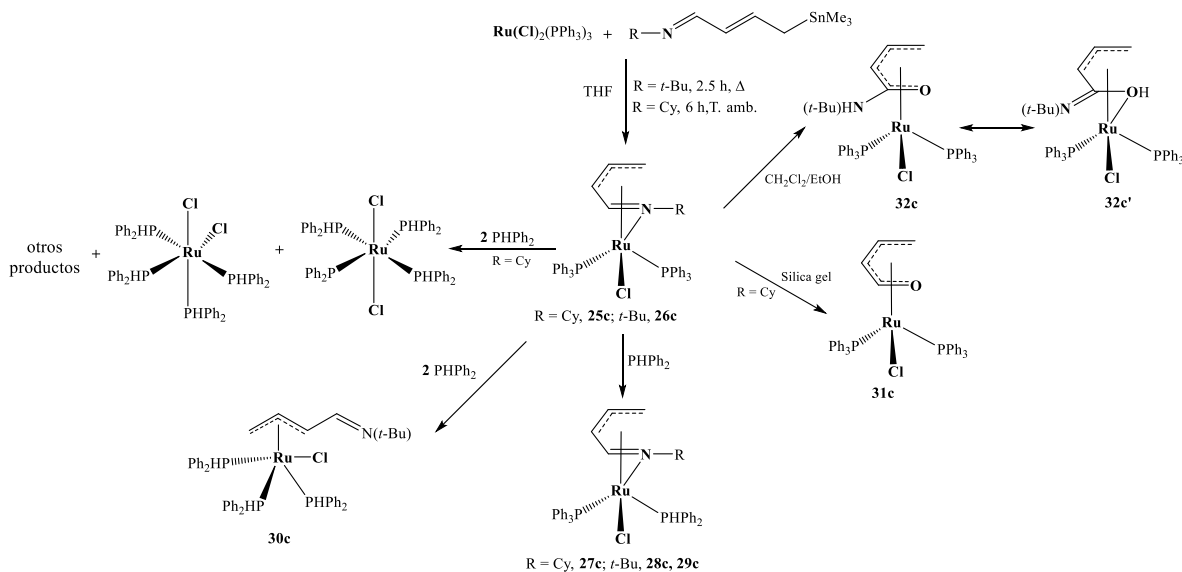
Esquema 1.27.- Reacción de metátesis de **9c** y los azapentadienuros de litio.

El modo de coordinación se confirmó mediante el estudio cristalográfico del derivado **19c**, en donde es evidente la deslocalización y planaridad del ligante azapentadienilo. En el espectro de IR se observan señales por debajo de 1500 cm⁻¹, que confirma la pérdida del carácter imínico del enlace C=N.^[36a]

La química de los derivados azapentadienilos de rutenio, se extendió a los azapentadienuros con grupos *i*-Pr y Cy en el átomo de nitrógeno, se encontró que estos también se enlazan al átomo de rutenio hapto 5; no obstante, su purificación es más compleja comparada con los análogos con el grupo *t*-butilo. Se concluye que el sustituyente sobre el átomo de nitrógeno confiere diferente estabilidad a los compuestos formados. La tendencia de estabilidad sigue el orden: *t*-Bu > Cy > *i*-Pr.^[36b]

Las reacciones de transmetalación del compuesto Ru(Cl)₂(PPh₃)₃ con derivados organoestano de iminas α, β-insaturadas, favoreció la síntesis de compuestos tipo medio-sándwich [(1-3,5-η-CH₂CHCHCHNR)Ru(PPh₃)₂(Cl)] [R = *t*-Bu, **25c**; Cy,

26c], en los que el ligante azapentadienilo se coordina a través de un fragmento alílico y del par libre de electrones del nitrógeno, esquema 1.28.



Esquema 1.28.- Reactividad del compuesto [(1-3,5-η-CH₂CHCHCHNR)Ru(Cl)(PPh₃)₂].

El modo de coordinación se confirmó por el estudio en disolución y en estado sólido del derivado **25c**.^[37a]

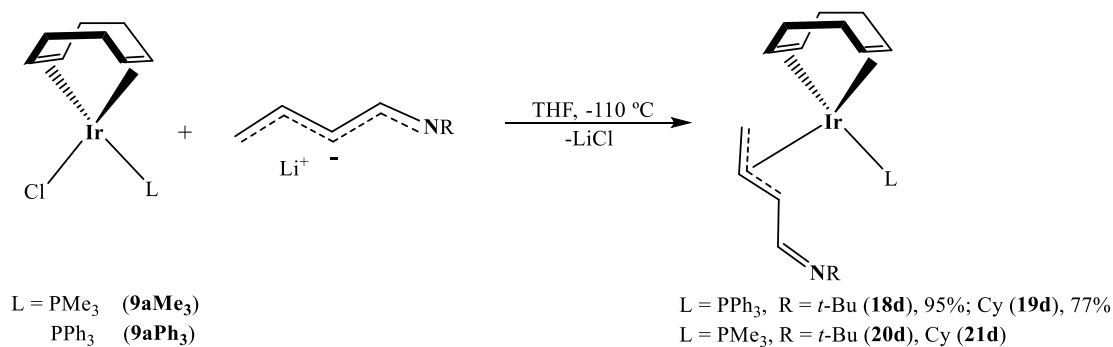
La reacción de adición de PPh₂ a los derivados **25c** y **26c** muestra la sustitución de una PPh₃ para producir los compuestos de monosustitución de fórmula [(1-3,5-η-CH₂CHCHCHNR)Ru(Cl)(PPh₃)(PPh₂)] [R = Cy, **27c**, 62%; *t*-Bu, **28c**, **29c**]. El efecto del sustituyente sobre el átomo de nitrógeno es importante y se atribuye a un mayor efecto inductivo del derivado con el grupo *t*-Bu, por lo que requiere condiciones más severas (C₆D₆, 2.5 h, 70°C) para llevar a cabo la sustitución, en contraste a las condiciones empleadas para el precursor **25c** (THF, temperatura ambiente, 45 min), esquema 1.28.^[37a]

La reacción de adición de dos equivalentes de PPh₂ al compuesto **25c** en THF y temperatura ambiente durante 1 h, indujo la pérdida del ligante azapentadienilo y como productos mayoritarios se observó la mezcla de los isómeros *cis*- y *trans*-[(PPh₂)₄Ru(Cl)]₂, esquema 1.28.

Este resultado contrasta con lo observado cuando se utiliza el derivado **26c**, en donde la adición de dos equivalentes de PPh_2 en benceno deuterado a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas da el compuesto $[(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHN}(t\text{-Bu}))\text{Ru}(\text{PPh}_2)_3\text{Cl}]$ (**30c**) en donde ocurre la sustitución de tres difenilfosfinas con el rearrreglo del ligante azapentadienilo hapto 3, confirmando con ello el mayor efecto inductivo del grupo sustituyente $t\text{-Bu}$ vs Cy, esquema 1.28.

El proceso de hidrólisis del compuesto **25c** ocurre al ser pasado a través de una columna de gel de sílice, eluída con éter etílico, para dar como producto el derivado oxopentadienilo $[(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**31c**), esquema 1.28. Cuando este proceso se extrapola al derivado **26c**, éste tiende a retenerse tanto en gel de sílice como en alúmina. Cuando se intentó cristalizar **26c** en un sistema $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$, se obtuvo el compuesto oxopentadienilo $[(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHC}(\text{NH}(t\text{-Bu}))\text{O})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})]$ (**32c**) funcionalizado en el carbono C4 con el grupo $(t\text{-Bu})\text{NH}$, que se propone en equilibrio con su tautómero enólico **32c'**, esquema 1.28.^[37a]

Las reacciones de metátesis con los precursores $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{Cl})(\text{L})]$ [$\text{L} = \text{PMe}_3$ (**9aMe₃**), PPh_3 (**9aPh₃**)] y los azapentadienuros de litio, dieron como resultado la obtención de compuestos tipo medio-sándwich, en donde el ligante azapentadienilo se ha coordinado en conformación *exo-syn*- η^3 al átomo de iridio, esquema 1.29.^[37b]

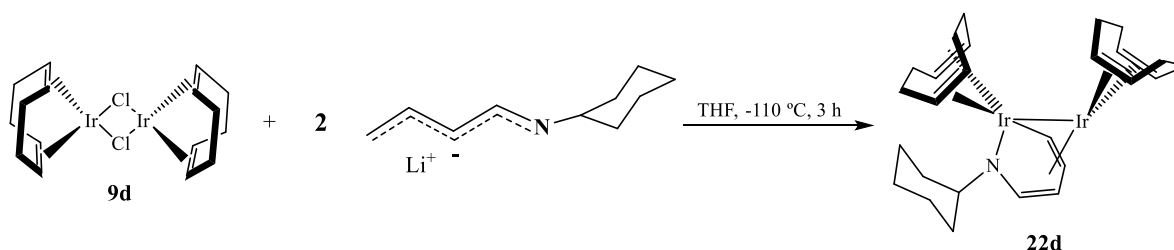


Esquema 1.29.- Reacción de metátesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{L})(\text{Cl})]$ y $\text{Li}[\text{CH}_2\text{CHCHCHNR}]$, $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3$; $\text{R} = \text{Cy}, t\text{-Bu}$.

El impedimento estérico de la fosfina terciaria del precursor es determinante para la estabilización del producto final. El derivado con PPh_3 es fácil de obtener en contraste con la PMe_3 que presenta reversibilidad, lo que sugiere la labilidad del enlace Ir-P. El sustituyente sobre el átomo de nitrógeno también influyó en la síntesis de estos derivados al encontrarse mejores rendimientos cuando se trabaja con el sustituyente *t*-butilo.^[37b]

El modo de enlace se confirmó mediante la difracción de rayos X y está en concordancia con lo observado en disolución a través de la RMN de ^1H y ^{13}C , en donde se tiene que el hidrógeno α al átomo de nitrógeno se encuentra a frecuencia alta en comparación al fragmento alílico, esquema 1.29.

La reacción de **9d** con dos equivalentes del 1-ciclohexil-azapentadienuro de litio, permite aislar el compuesto dinuclear $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}]_2\{1,5:1-4-\eta-\mu\text{-CHCHCHCHNCy}\}$ (**22d**) en donde se observa que el ligante azapentadienilo funge como puente entre los dos centros metálicos de iridio formando un iridaazaciclohexadieno, esquema 1.30.^[37b] La estructura del compuesto se confirmó mediante el estudio de difracción de rayos X y es análoga al compuesto iridaoxaciclohexadieno $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}]_2\{1,5:1-4-\eta-\mu\text{-CHC(Me)CHC(Me)O}\}$ sintetizado a partir de **9d** y el 2,4-dimetiloxopentadienuro de litio.^[38]



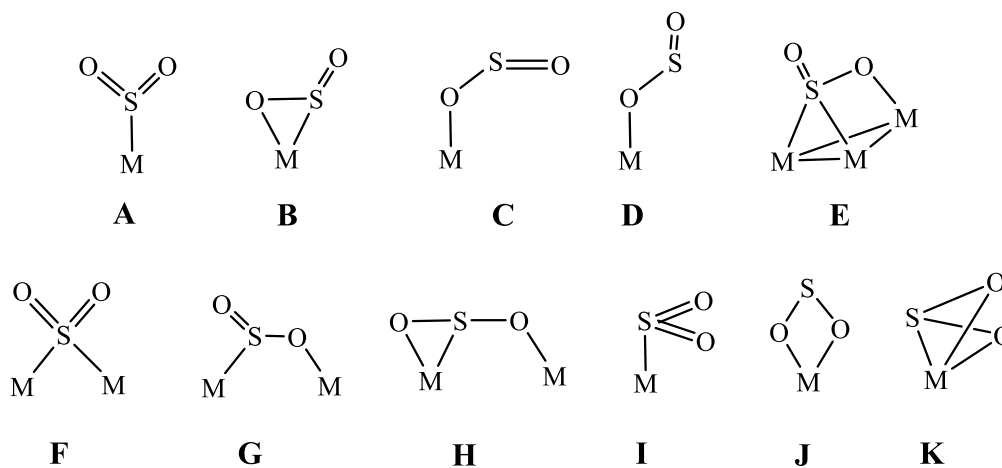
Esquema 1.30.- Reacción de metátesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})]$ y $\text{Li}[\text{CH}_2\text{CHCHCHN}(\text{Cy})]$.

La coordinación de azadienilos puente se ha observado también en la química del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, donde la adición de los azadienos $[\text{RN}=\text{CHCH}=\text{CHR}']$, $\text{R} = i\text{-Pr}$, *t*-Bu, Cy; $\text{R}' = \text{Me}$, C_6H_5 , en reflujo de heptano permite obtener estructuras dinucleares o tetranucleares.^[39]

Bleeke^[40] recientemente ha encontrado que al llevar a cabo la reacción del precursor $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3$ con dos equivalentes del *t*-butilazapentadienuro de potasio $\text{K}[\text{CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu}]$ en THF (100 mL), se llega a la formación del compuesto $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu})_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2]$ en rendimiento del 48%. La doble sustitución del ligante azapentadienilo se atribuye al mayor carácter nucleofílico del anión de potasio y no hay evidencia a bajas concentraciones del anión, de la formación del producto de monosustitución.

1.4 Dióxido de azufre

El dióxido de azufre ha sido estudiado extensamente debido a su importancia tanto industrial como ambiental. El estudio sistemático de la coordinación de la molécula SO_2 con diversos metales de transición ha mostrado gran variedad de modos de enlace como se describe en el esquema 1.31.^[41a,b] Esta diversidad estructural depende en buena medida de la naturaleza del centro metálico y de los ligantes auxiliares.



Esquema 1.31.- Modos de enlace observados para la molécula SO_2 .

Un estudio teórico reciente ha mostrado las interacciones de enlace entre el SO₂ y el átomo metálico de rutenio en el polioxometalato [SiW₁₁O₃₉}Ru(SO₂)]⁶⁻ y el compuesto de coordinación *trans*-Ru(NH₃)₄(SO₂)Cl⁺.^[41c]

Cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y el análisis del orbital natural de enlace (NBO) se llevaron a cabo para investigar las estructuras electrónicas y el modo de enlace entre el Ru(II) y la molécula de SO₂ en el compuesto polioxometalato.

En este estudio se demuestra la preferencia entre los modos de enlace y la capacidad de retrodonación del rutenio al SO₂. Los resultados mostraron que la coordinación η¹-S-planar **A**, para ambos compuestos es energéticamente más estable que **B** o **C**, esquema 1.31.^[41c]

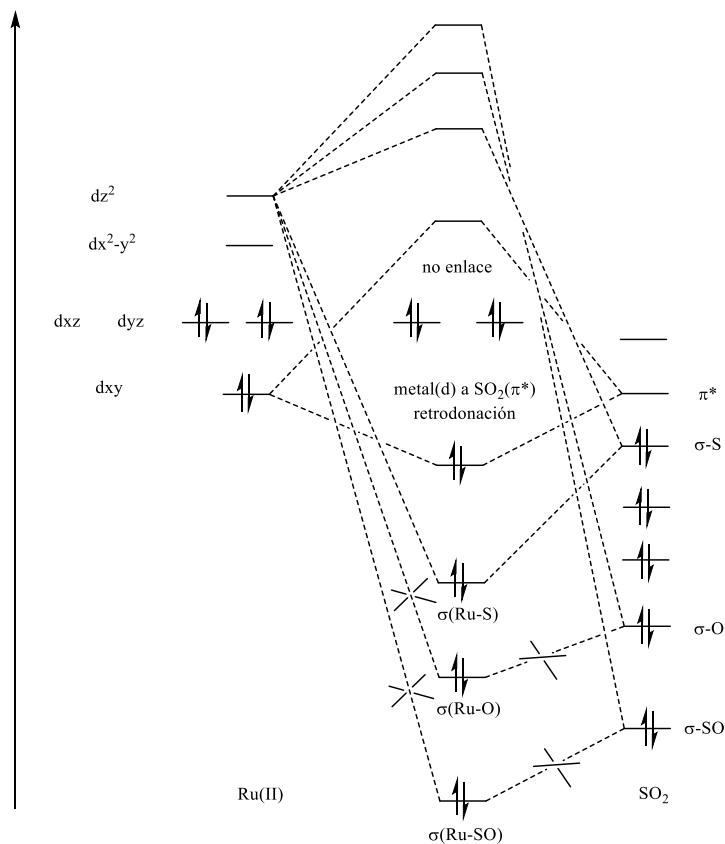
El análisis NBO permitió establecer la interacción entre el rutenio y el SO₂ mostrando que el dióxido de azufre posee enlaces σ y π. La representación esquemática del enlace σ(Ru-SO₂) y la retrodonación π*(Ru-SO₂) se muestra en el esquema 1.32.

Considerando al átomo de rutenio con una configuración d⁶ de bajo espín, se tienen orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) ocupados y los orbitales e_{2g} (dz², dx²-y²) vacíos. Como resultado concluyen que orbitales t_{2g} pueden actuar como orbitales π-donadores y los e_{2g} como orbitales π-aceptores.^[41c]

Es importante mencionar que de acuerdo al diagrama del orbital molecular, esquema 1.32, las altas energías de los orbitales σ-SO y σ-O con el orbital dz² desocupado del metal no favorecen la formación de enlace entre los dos fragmentos, siendo la favorecida la σ-S.

Por lo tanto, se puede considerar al ligante SO₂ como un donador σ y un aceptor π, situación similar a la del CO, el cual es un ejemplo representativo de un ligante con excelente capacidad π-aceptora. Por analogía con el CO, se esperaría que la

frecuencia de estiramiento S-O disminuyera conforme la donación π del metal al SO_2 incrementa.^[41d]



Esquema 1.32.- Representación esquemática de la interacción σ (-Ru-SO₂) y π^* (Ru-SO₂).

De acuerdo con lo anterior se detallan los resultados de este trabajo de tesis que serán comparados en reactividad y estructura con compuestos isoelectrónicos en la capa de valencia discutidos en este capítulo.

CAPÍTULO 2

Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de compuestos de rutenio con las sales butadiensulfoniluro de litio (**3Li**, **3Li-Me**), potasio (**3K**, **3K-Me**) y ligantes donadores de dos electrones

En este capítulo se presentan los resultados de las reacciones con las sales $\text{MSO}_2\text{CHCRCHCH}_2$ ($M = \text{Li, K, R} = \text{H, Me}$) y el precursor $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**). La discusión inicia con la química de los derivados tetranucleares de rutenio con las sales de litio y posteriormente se describe la química con las sales de potasio. Se realizó un estudio de reactividad de los compuestos sintetizados a través de reacciones de adición de diversos ligantes como: CO, fosfinas terciarias y secundaria, ligantes nitrogenados deuterados (CD_3CN , $\pi\text{-d}_5$) y no deuterados (CH_3CN , π). Además se estudia la influencia del sustituyente R ($R = \text{H, Me}$) en el carbono central del ligante butadiensulfonilo con la finalidad de establecer las diferentes contribuciones electrónicas y estéricas de los sistemas estudiados. Finalmente se discute la química de los compuestos catiónicos $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCRCHCH}_2)](\text{X})$ ($R = \text{H, Me, X} = \text{BF}_4, \text{OTf}$) y las reacciones de adición con fosfinas terciarias y ligantes nitrogenados. Se comparan los resultados de las reacciones de adición en especies neutras y catiónicas con sistemas que incluyen el fragmento Cp^*M ($M = \text{Ir, Rh, Ru}$).

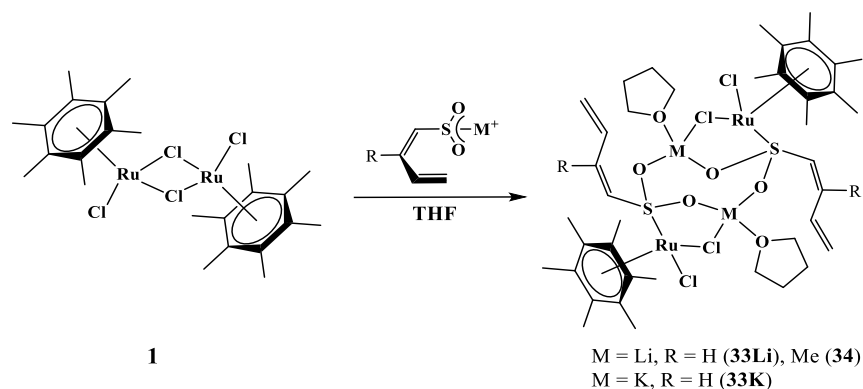
2 Butadiensulfonilo

La química del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**) es semejante en muchos aspectos a la química de los compuestos $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), por lo que resulta interesante establecer un comparativo entre estos precursores y su reactividad con el ligante butadiensulfonilo, que ha mostrado propiedades anfotéricas, con interacciones adicionales a través del grupo SO_2 .

Los compuestos con el fragmento $(\text{HMB})\text{Ru}$ y las sales butadiensulfoniluro ofrecen perspectivas interesantes en la química bioorganometálica y en áreas como la ciencia de materiales, para ello el potencial de esta química debe ser evaluado, además de que su estudio complementará la química de los ligantes heteropentadienilo que tienen una química novedosa, diversa e interesante con diferentes metales de transición.

2.1 Síntesis de compuestos bimetalicos $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCRCHCH}_2)(\text{M})(\text{THF})(\text{Cl})_2]_2$ [$\text{R} = \text{H}, \text{M} = \text{Li}$ (**33Li**), **K** (**33K**); $\text{R} = \text{Me}, \text{M} = \text{Li}$, (**34**)]

Las reacciones de adición del $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**) con $\text{LiSO}_2\text{CHCHCHCH}_2$ (**3Li**) y $\text{LiSO}_2\text{CHCMeCHCH}_2$ (**3Li-Me**) fueron llevadas a cabo en THF a temperatura ambiente, esquema 2.1. Los productos de fórmula $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCRCHCH}_2)(\text{Li})(\text{THF})(\text{Cl})_2]_2$ [$\text{R} = \text{H}$, **33Li**; Me , **34**] se obtienen como sólidos de color beige claro y beige oscuro con rendimientos del 53 y 40%, descomponen sin fundir en $170\text{ }^\circ\text{C}$ y $142\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente; son solubles en THF, parcialmente solubles en benceno, acetona, éter etílico (disolvente en el descomponen) e insolubles en hexano y pentano, son altamente higroscópicos por lo que su manipulación requiere el uso de condiciones anhidras.



Esquema 2.1.- Reactividad de **1** con **3Li**, **3Li-Me** y **3K**.

La reacción de adición de $\text{KSO}_2\text{CHCHCH}_2$ (**3K**) a **1** en THF- d_8 permitió la detección espectroscópica del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{K})(\text{THF})(\text{Cl})_2]_2$ (**33K**). La reacción es instantánea y al cabo de 10 minutos **33K** empieza a transformarse al producto mononuclear $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{Cl}]$ (**36**), el cual será discutido en la sección 2.2, debido a la disociación de las moléculas de THF y la formación de KCl.

2.1.1 Caracterización de los compuestos **33Li**, **33K** y **34**

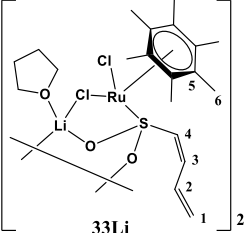
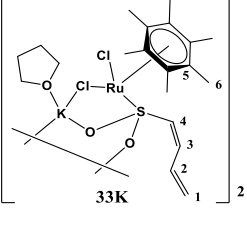
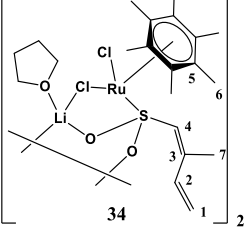
Los compuestos **33Li**, **33K** y **34** se caracterizaron por RMN de ^1H , ^7Li y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía en el infrarrojo y espectrometría de masas.

2.1.1.1 Espectroscopía de RMN de ^1H , ^7Li y ^{13}C de los compuestos **33Li**, **33K** y **34**

Los desplazamientos químicos de protón y las constantes de acoplamiento de los compuestos tetranucleares de rutenio **33Li**, **33K** y **34**, se describen en la tabla 2.1. De acuerdo a los datos espectroscópicos se concluye que el ligante butadiensulfinato se coordina al centro metálico exclusivamente a través del átomo de azufre.

La conformación del ligante butadiensulfinato se establece como *S* en función de las constantes de acoplamiento observadas para cada uno de sus hidrógenos; a modo de ejemplo se tiene que el compuesto **33Li** presenta un acoplamiento *cis* para los hidrógenos H1'-H2 y H4-H3 cuyas constantes de acoplamiento son $^3J_{H1'-H2} = 10.2$ Hz y $^3J_{H4-H3} = 11.3$ respectivamente, mientras que la disposición espacial de los hidrógenos H2-H1 se establece *trans* de acuerdo al valor obtenido para la respectiva constante de acoplamiento $^3J_{H2-H1} = 17.0$ Hz, lo mismo puede observarse para los compuestos **34** y **33K**, tabla 2.1.

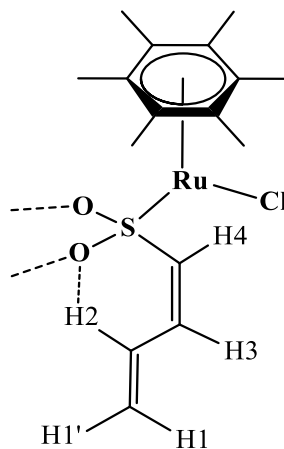
Tabla 2.1.- RMN de $^1H^a$ (THF- d_8) de los compuestos **33Li**, **33K** y **34**.

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me	H4	H6	Otros
 33Li	5.18 d (17.0)	5.15 d (10.2)	8.00 dt (10.6, 17.0)	5.89 dt (11.1)	6.46 d (11.3)	1.96 s	THF 3.59(m), 3.55(sa), 1.75(m) 1.70(sa),
 33K	5.15 d (15.6)	5.12 d (8.6)	8.02 dt (10.4, 17.2)	5.84 t (11.2)	6.37 d (11.3)	1.95 s	THF 3.59(m), 3.56(sa) 1.75(m), 1.70(sa)
 34	5.27 d (17.5)	5.13 d (11.0)	8.23 dd (10.8, 17.7)	1.83 s	6.43 s	1.94 s	THF 3.56(sa) 1.70(sa)

a) δ (ppm), J(Hz), s = singulete, sa = singulete ancho, d = doble, dd = doble de dobles, t = triple, dt = doble de triples.

Adicionalmente se observa el desplazamiento a frecuencias altas del hidrógeno H2 del ligante butadiensulfinato en los compuestos **33-34**, atribuida a la interacción intramolecular con uno de los oxígenos del grupo sulfona, la cual se favorece

cuando el ligante posee la conformación *S*, esquema 2.2. Se comprueba la presencia del ión litio en los compuestos **33Li** y **34**, mediante la RMN de ^7Li con señales en 0.18 y 0.17 ppm respectivamente, tabla 2.2.



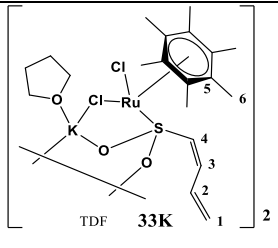
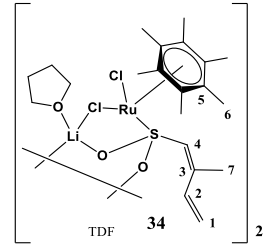
Esquema 2.2.- Interacción intramolecular H2-O del ligante butadiensulfinato en conformación *S*.

La RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, tabla 2.2, confirma la ausencia de coordinación de las dobles ligaduras del ligante butadiensulfinato al encontrarse en frecuencias características de olefinas no coordinadas. Los carbonos C1-C4 de **33-34** tienen gran semejanza con los compuestos de iridio (**10a**, 120.3, 133.0, 128.4, 138.3) y rodio (**10b**, 123.8, 133.0, 132.7, 136.5), descritos en la sección 1.6.1.1.^[31b, 32a]

Tabla 2.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a, ^7Li (THF-*d*₆) y datos selectos de IR ($\nu(\text{S}=\text{O})$, KBr, cm^{-1})^b de los compuestos **33Li**, **33K** y **34**.

Compuesto	C1	C2	C3/Me	C4	C5	C6	Otros	IR
	119.83	133.47	128.60	138.22	94.99	14.51	THF 25.45 67.29 $\delta^7\text{Li} =$ 0.18(sa)	1017 1105 1155

Continuación tabla 2.2

Compuesto	C1	C2	C3/Me	C4	C5	C6	Otros	IR
 <p style="text-align: center;">TDF 33K</p>	119.28	133.74	127.11	141.03	94.65	14.60	THF 24.19, 66.69	----
 <p style="text-align: center;">TDF 34</p>	115.10	134.58	132.84 18.16	137.40	94.96	14.54	THF 25.45 67.29 $\delta^7\text{Li} =$ 0.17(sa)	1021 1124 1154

a) δ = ppm, sa = singulete ancho. b) señales anchas e intensas.

La semejanza espectroscópica de **33-34** con los compuestos $[\text{Cp}^*\text{M}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{Li})(\text{THF})(\text{Cl})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}$, **10a**; Rh , **10b**), permite proponer que los compuestos de rutenio **33-34**, tienen una estructura análoga, en donde el ligante butadiensulfinato de litio se adiciona para formar tres metalaciclos: uno de 8 miembros (S-O-Li-O-S-O-Li-O) a partir de la coordinación de los átomos de litio a través de uno de los átomos de oxígeno de cada grupo sulfona y dos anillos de cinco miembros (Ru-Cl-Li-O-S), los átomos de litio se estabilizan con una molécula de THF, esquema 2.1. Además, como se discutirá en la sección 2.1.1.2 y 2.1.1.3, hay evidencia de un ión molecular $m/z = 989$ correspondiente al compuesto **33Li** luego de la pérdida de una molécula de THF. El espectro de IR es característico, lo que permite proponer especies análogas en la química del (HMB)Ru a las reportadas **10a** y **10b**.

El compuesto **33Li** tiene una estabilidad mayor en disolución de THF- d_8 en comparación a los análogos **10a** y **10b**, estableciéndose la tendencia **33Li** > **10a** > **10b**, atribuido al mayor efecto inductivo que el ligante HMB confiere a **33Li**.

El compuesto **33K** es significativamente menos estable en disolución comparado con los derivados de litio **33Li** y **34**, lo cual se atribuye al mayor tamaño del catión, la facilidad de formar KCl y a la energía de red cristalina.

Es importante mencionar que después de 10 minutos **33K** se encuentra en mezcla con **36** y **39**; sin embargo, el ligante ancla HMB favorece su detección en contraste con la química de los compuestos de iridio (**10a**) y rodio (**10b**) con el ligante Cp*, en donde no se tuvo evidencia de la formación del compuesto dinuclear análogo con potasio.

En contraste, cuando el compuesto **34** se coloca en THF-d₈ para su análisis, la RMN de ¹H muestra dos juegos de señales para el ligante butadiensulfonilo después de 24 h, las características de **34** y un nuevo juego de señales asignadas a [(HMB)Ru(5-η-LiSO₂CHCMeCHCH₂)(Cl)₂] (**35**), figura 2.1.

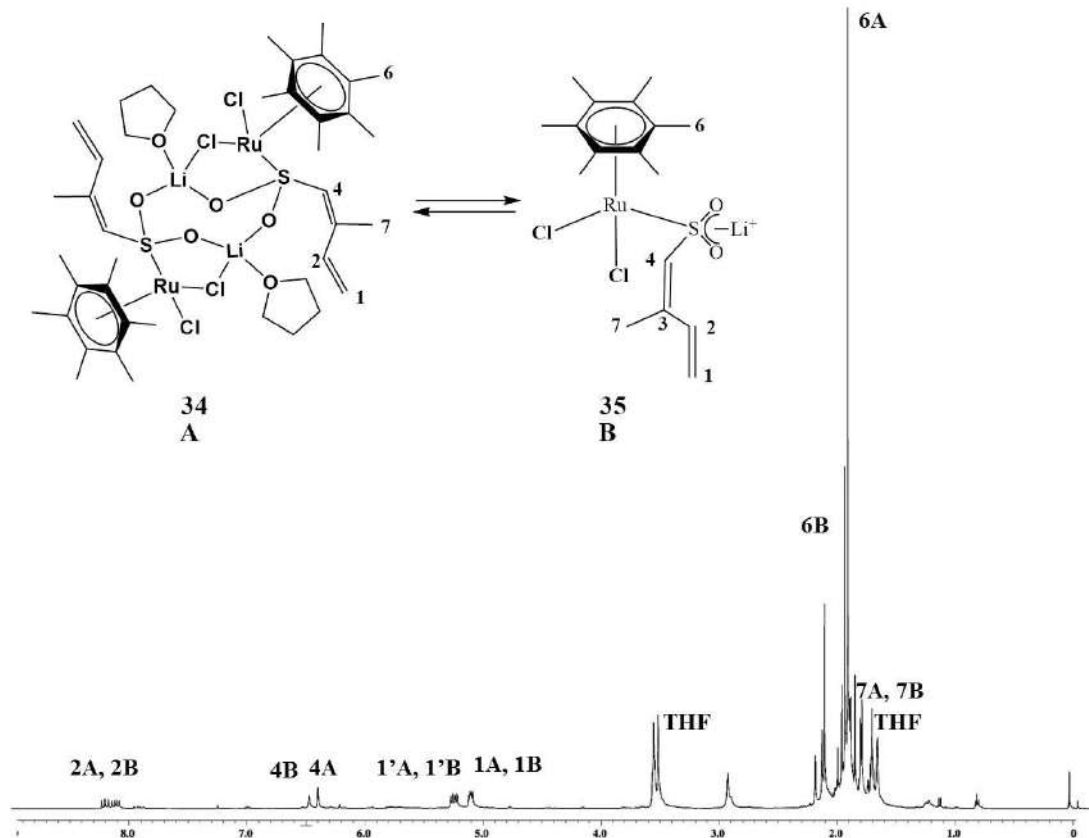


Figura 2.1.- Espectro de RMN de ¹H (THF-d₈) del equilibrio de **34** y **35**.

La semejanza en los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento (tablas 2.1, 2.2, 2.9 y 2.10, sección 2.3.2.1), así como el patrón característico del hidrógeno H2 sugieren que ambos compuestos presentan una conformación S en

el ligante butadiensulfinato. Asimismo se observa dos juegos de señales para el THF, el coordinado para **34** y THF residual, este último aumenta debido a su disociación de **34**, para favorecer así al compuesto **35**, figura 2.1.

La RMN de ^7Li mostró una señal ancha en 0.17 ppm y conforme se transforma en **35** la señal se afina observándose en δ 0.13.

La transformación de **34** a **35** no es total, por lo que se sintetizó **35** a partir de la reacción de adición de LiCl al compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Cl}]$ (**37**), el cual será discutido en la sección 2.3.1.2.

Intentos por obtener monocristales que permitieran confirmar la estructura dimérica de los compuestos **33-34**, a través de difracción de rayos X, fueron infructuosos tanto al utilizar soluciones diluidas como concentradas o empleando mezclas de disolventes (acetona, benceno, acetonitrilo, THF, éter etílico) y diferentes rangos de temperaturas (-78 °C hasta temperatura ambiente), lo que contrasta con la obtención de las estructuras cristalinas de $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{Cl})_2(5\text{-}\eta\text{-LiSO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{Li})(\text{THF})]_2$ (M = Ir, **10a**;^[32a] Rh, **10b**^[31b]).

2.1.1.2 Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos **33Li** y **34**

El espectro de infrarrojo de los compuestos **33Li** y **34** muestra señales intensas y anchas para las frecuencias de estiramiento simétrica y asimétrica del enlace S-O del ligante butadiensulfinato en 1016 cm^{-1} y 1147 cm^{-1} para **33Li** y en 1021 cm^{-1} y 1154 cm^{-1} para **34**, estos valores corresponden a frecuencias intermedias al SO_2 libre ($1147, 1351\text{ cm}^{-1}$)^[42] y a las sales **3Li** ($902, 1008, 1029\text{ cm}^{-1}$) y **3Li-Me** ($900, 1004\text{ cm}^{-1}$).

Como se discutirá en la sección 2.3.2.2, la forma ancha de las bandas de estiramiento S-O ha sido muy indicativa de la interacción del átomo de litio con los

oxígenos del grupo sulfona del ligante butadiensulfinato. En los compuestos mononucleares con el ligante butadiensulfonilo [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCHCHSO₂)Cl] (36) y [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCMeCHSO₂)Cl] (37) el enlace S=O presenta un mayor carácter de doble enlace y estas bandas se caracterizan por ser finas en ausencia del catión Li o K.

2.1.1.3 Espectrometría de masas de los compuestos 33Li y 34

La espectrometría de masas a través de diferentes técnicas (ESI+TOF, MALDI, FAB⁺), mostró la fragilidad de los compuestos 33Li y 34. Del análisis de 33Li mediante FAB⁺ se obtuvo evidencia de fragmentos asignados tentativamente como [33Li-THF]⁺ (989), [(HMB)Ru(1,2,5- η -SO₂CHCHCHCH₂)Cl]⁺ (417) y [Ru-Cl] (136), el mejor espectro de masas que se obtuvo se presenta en la figura 2.2.

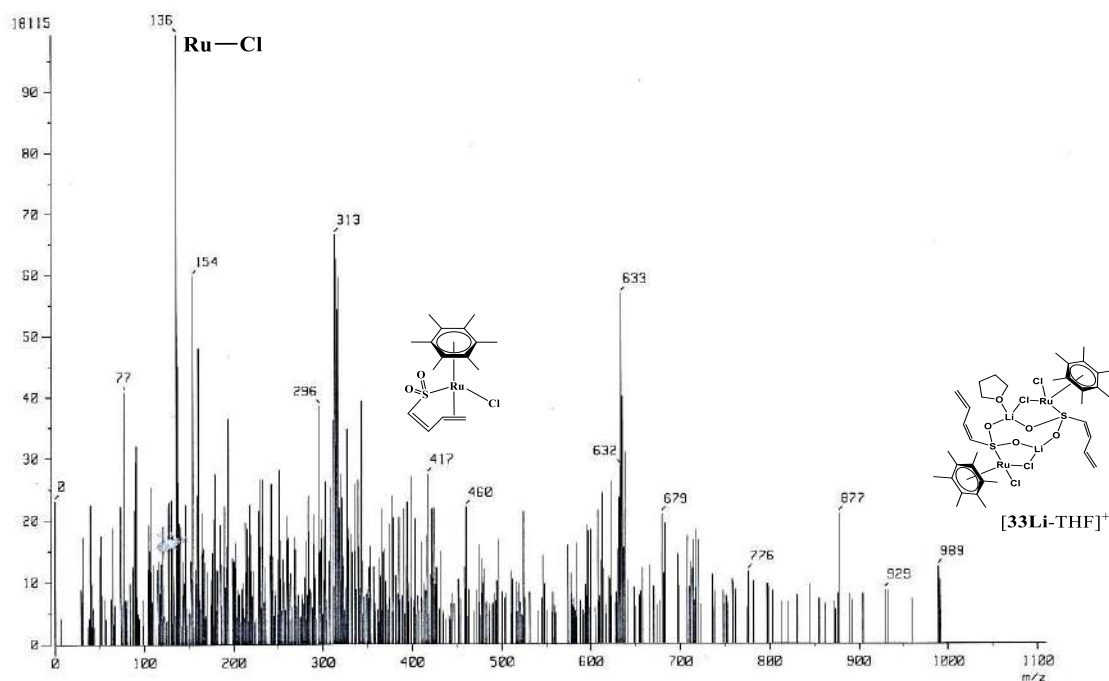


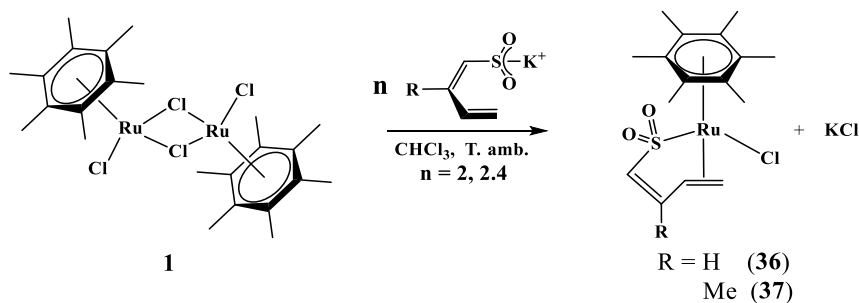
Figura 2.2.- Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto 33Li.

Los compuestos de iridio **10a** y rodio **10b** mostraron un comportamiento similar durante su análisis por espectrometría de masas, debido a la labilidad de los enlaces Ru-Cl y Li-O, lo que conduce a la pérdida de THF, LiCl y a la consecuente transformación en la especie mononuclear **11a** para **10a** y de [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCHCHSO₂)Cl] (**36**) para **33Li**.

2.2 Síntesis de los compuestos [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCRCHSO₂)Cl] [R = H (**36**), Me (**37**)]

A continuación se describe la reacción de metátesis del compuesto **1** con las sales **3K** y **3K-Me** y se detalla la influencia de los disolventes y la concentración de las sales respectivas en la síntesis.

a) La reacción de metátesis llevada a cabo entre el precursor **1** y las sales de potasio KSO₂CHCHCHCH₂ (**3K**) y KSO₂CHCMeCHCH₂ (**3K-Me**) en cloroformo condujo a la formación de los compuestos mononucleares [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCHCHSO₂)Cl] (**36**) y [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCMeCHSO₂)Cl] (**37**) con tiempos de reacción de 1 hora, en condiciones estequiométricas para **36** y 30 minutos utilizando un exceso del 20% de **3K-Me** para **37**, esquema 2.3.



Esquema 2.3.- Reacción de metátesis de **1** con **3K** y **3K-Me**.

Los compuestos **36** y **37** se obtienen como polvos amarillo-naranja y amarillo mostaza con 54% y 46% de rendimiento, los cuales descomponen sin fundir en 185 °C y 190 °C, respectivamente; son solubles en disolventes clorados, acetona y

alcoholes; parcialmente solubles en agua y disolventes aromáticos e insolubles en pentano y hexano. Los intentos de purificación utilizando éter etílico conduce a la degradación de los compuestos, por lo que no es conveniente utilizar este disolvente a diferencia de lo observado para compuestos análogos con el ligante Cp* como **11a** y **11c**. Los compuestos **36** y **37** son higroscópicos por lo que deben ser manejados y almacenados bajo atmósfera inerte, aunque pueden ser manipulados por tiempos cortos en condiciones atmosféricas.

Se estableció que la rapidez de reacción para la formación de los compuestos **36** y **37** es dependiente de la constante dieléctrica del disolvente, observando que ésta procede más rápido cuando se utiliza un disolvente con una constante dieléctrica baja (CHCl₃, ε = 4.7).

Cuando la reacción se efectúa con disolventes con constantes dieléctricas altas, como el THF (ε = 7.6) o acetona (ε = 20.7), la formación del compuesto **36** se lleva a cabo en 3 y 6 horas, respectivamente; mientras que **37** se forma en 2 horas cuando se emplea THF, esto puede ser explicado debido a la coordinación de los disolventes a rutenio lo que provoca diferente reactividad del dímero **1** con las sales **3K** y **3K-Me**, formándose con ello subproductos con (HMB)Ru cuya polaridad es similar a **36** y **37** lo que complica el proceso de separación.

b) Cuando **1** reacciona con 10 % de exceso de **3K** en THF, se observa la formación de los compuestos **36**, [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(5-η-KSO₂CHCHCHCH₂)Cl] (**39**) y la disociación del hexametilbenceno en una relación 1.0:1.0:1.2 transcurridos 10 minutos, figura 2.3a. El compuesto **39** se caracterizó completamente y será discutido en la sección 2.3.1.3. Intentos por purificar esta mezcla de reacción ya sea por cristalización, precipitaciones sucesivas, placa preparativa o por columna cromatográfica no fueron exitosos.

Si la mezcla de reacción se calienta a 50 °C se observa que **39** se consume de acuerdo con las señales de Hb, figura 2.3b, el desplazamiento químico del ligante HMB del compuesto [(HMB)Ru(μ-Cl)Cl]₂ (**1**) en CDCl₃, coincide con el

desplazamiento químico del compuesto **39**, por lo que la intensidad de la señal de HMB en 2.02 ppm en la figura 2.3b no es representativa al compararla con la intensidad de la señal del ligante butadiensulfonilo coordinado en **36**. Después de 26 horas a 50 °C el compuesto **36** prácticamente se consume y predomina el compuesto **1**, figura 2.3c.

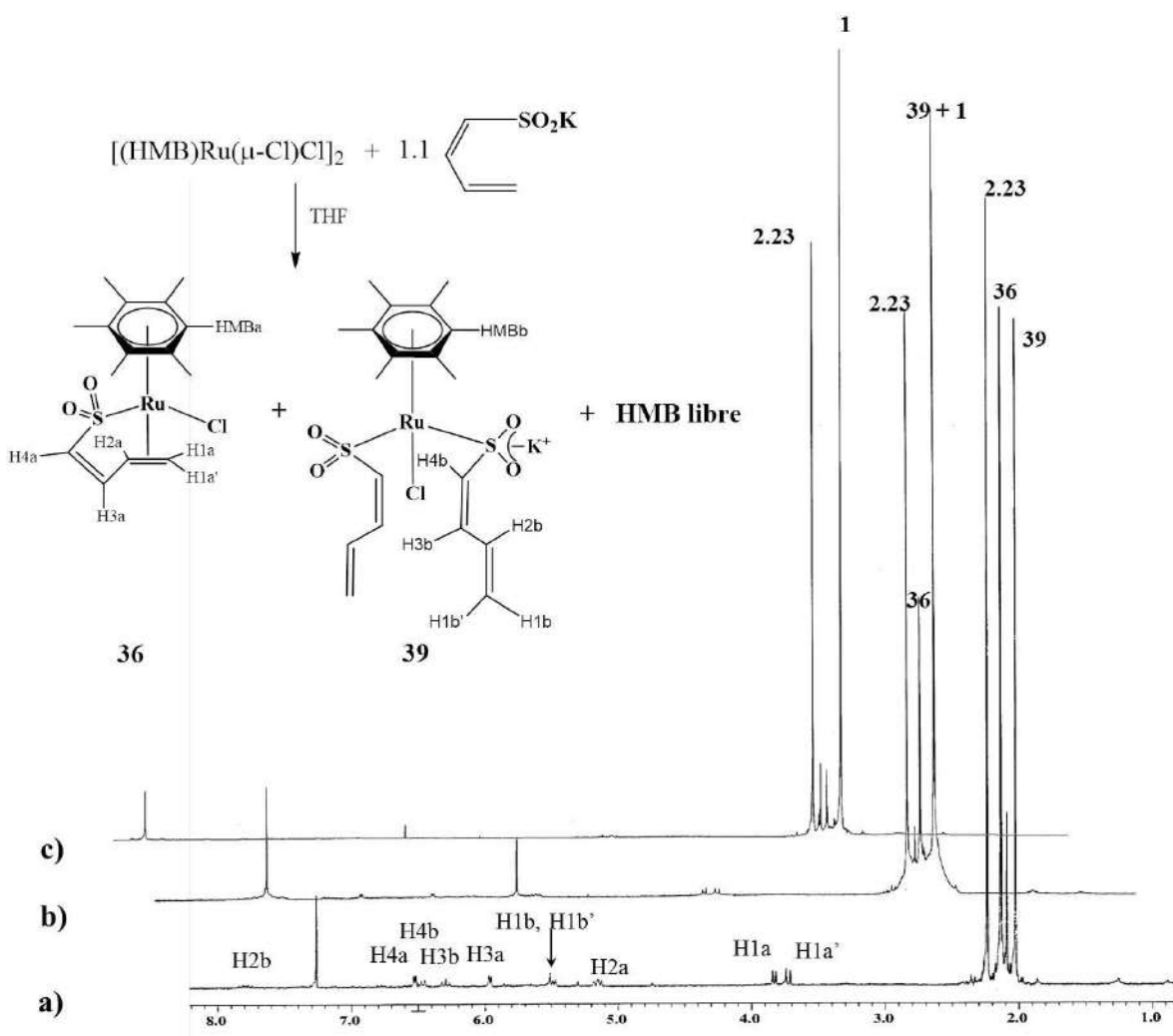


Figura 2.3.- Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) obtenido después del calentamiento de la mezcla de **36**, **39** y hexametilbeneno libre a 50 °C. a) $t = 10$ min.; b) $t = 6$ h; c) $t = 26$ h.

El estudio espectroscópico a través de la RMN de ^1H permitió establecer que **39** se consume para formar el compuesto **36**. El espectro muestra además la

disociación del hexametilbenceno, mismo que sistemáticamente aparece cuando las reacciones se llevan a cabo por tiempos prolongados o en su defecto cuando se emplean temperaturas arriba de 20 °C, lo anterior muestra la inestabilidad termodinámica de los compuestos formados.

El compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**39Me**) pudo ser detectado espectroscópicamente sólo en exceso de **3K** como se describe en la sección 2.3.1.3 y no pudo ser aislado aún bajo diferentes condiciones de reacción.

Se debe tener particular cuidado al manejar el compuesto **3K** en la química del $(\text{HMB})\text{Ru}$, ya que empieza a descomponer transcurridas dos semanas aproximadamente, su degradación se caracteriza por un cambio en la intensidad del color con el paso del tiempo, pasando de color amarillo pálido a un amarillo-beige. El llevar a cabo reacciones con este ligante después de este periodo de tiempo conlleva a reacciones no selectivas.

2.2.1 Caracterización de los compuestos **36** y **37**

Se presenta la caracterización espectroscópica de los compuestos **36** y **37** a través de la RMN de ^1H y ^{13}C , IR y difracción de rayos X.

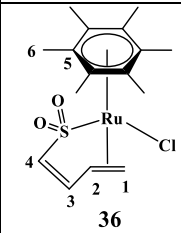
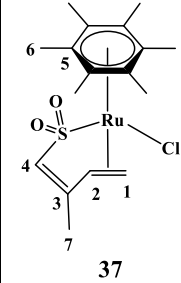
2.2.1.1 Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **36** y **37**

Se puede observar sistemáticamente en los compuestos **36** y **37**, la coordinación del ligante butadiensulfonilo a través de la doble ligadura terminal de acuerdo a los desplazamientos químicos para los hidrógenos H1, H1' y H2 los cuales muestran una mayor protección en comparación con los hidrógenos H3 y H4, mismos que

se encuentran en desplazamientos químicos característicos de olefinas no coordinadas, tabla 2.3.

Por lo anterior se establece la coordinación exclusiva del doble enlace terminal del ligante butadiensulfonilo al átomo de rutenio, mismo que completa su esfera de coordinación con el ligante hexametilbenceno, un cloro y el átomo de azufre.

Tabla 2.3. RMN de $^1\text{H}^a$ (CDCl_3) para los compuestos **36** y **37**.

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me	H4	H6
 <p>36</p>	3.61 d (15.6)	3.73 d (8.6)	5.04 dd (10.0, 11.5)	5.86 d (6.3)	6.40 d (6.3)	2.12 s
 <p>37</p>	3.72 d (13.4)	3.71 d (9.2)	5.13 dd (9.9, 13.1)	1.96 s	6.20 s	2.11 s

a) δ (ppm), J(Hz), d = doble, dd = doble de dobles, s = singulete.

Tabla 2.4. RMN de ^{13}C (CDCl_3)^a para los compuestos **36**^b y **37**^c.

Compuesto	C1	C2	C3/Me	C4	C5	C6
36	67.23 dd (157.3, 166.9)	91.04 ddd (158.8, 8.6, 4.8)	129.93 dap (160.3)	154.80 dt (180.4, 4.8)	108.17	15.53 q (128.8)
37	65.83	93.43	141.45 19.55	149.20	108.20	15.49

a) δ (ppm), J(Hz), dd = doble de dobles, ddd = doble de dobles de dobles, dt = doble de triple, dap = doble aparente, q = cuarteto. b) espectro acoplado. c) espectro desacoplado.

Lo anteriormente descrito, se confirma por la RMN de ^{13}C para los compuestos **36** y **37**, tabla 2.4, donde se observa que los carbonos C1 y C2 se desplazan a frecuencias bajas lo que se atribuye a la coordinación al centro metálico. Los desplazamientos químicos de los carbonos C3 y C4 a frecuencias mayores confirman que el doble enlace interno del ligante butadiensulfonilo no se coordina al metal.

Las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{C-H}}$ del compuesto **36**, muestra valores típicos de una hibridación sp^2 . En el compuesto **37** el grupo metilo sustituido en C3 introduce densidad electrónica al sistema, que se refleja en la protección del C4 y desprotección de C3 comparado con el compuesto **36**, tabla 2.4.

La coordinación de la doble ligadura terminal puede confirmarse también a través de los $\Delta\delta^{13}\text{C}$ para C1, C2, C3 y C4 de **3K**^[30] y **36** y de **3K-Me**^[31a] y **37**, encontrando que $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (**3K**, **36**): 55.87, 40.16, 3.97, -10.59 y el $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (**3K-Me**, **37**): 53.17, 39.77, -1.55, -5.57.

2.2.1.2 Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos **36** y **37**

El espectro de infrarrojo muestra señales intensas correspondientes a las frecuencias de estiramiento simétrica y asimétrica del enlace S=O del ligante butadiensulfonilo en 1047 y 1187 cm^{-1} para **36** y en 1043 y 1182 cm^{-1} para **37**, las cuales se encuentran a menor número de onda comparadas con el SO_2 libre (1147 y 1351 cm^{-1}) atribuido a la coordinación del ligante al centro metálico. Los compuestos **36** y **37** presentan sistemáticamente números de onda mayores a las observadas en los compuestos dimericos **33Li** (1016, 1147 cm^{-1}) y **34**(1021, 1154 cm^{-1}).

2.2.1.3 Espectrometría de masas de los compuestos **36** y **37**

La espectrometría de masas, ESI+TOF de los compuestos **36** y **37** permitió detectar sus respectivos iones moleculares $[\text{M}+\text{H}]^+$ (**36**, 417.0225; **37**, 431.0379),

lo que confirma la presencia del átomo de cloro en la composición de los derivados.

2.2.1.4 Difracción de rayos X de los compuestos 36 y 37

Se obtuvieron cristales del compuesto **36**, a partir de una mezcla por difusión directa de CH₂Cl₂/hexano (1:2) a -20 °C. Los cristales pertenecen a un sistema monoclinico con grupo espacial P2₁/a y presenta cuatro moléculas en la celda unitaria. La calidad del cristal no fue óptima, sin embargo, la estructura molecular permite sin lugar a dudas establecer la conectividad y composición de **36**, figura 2.4.

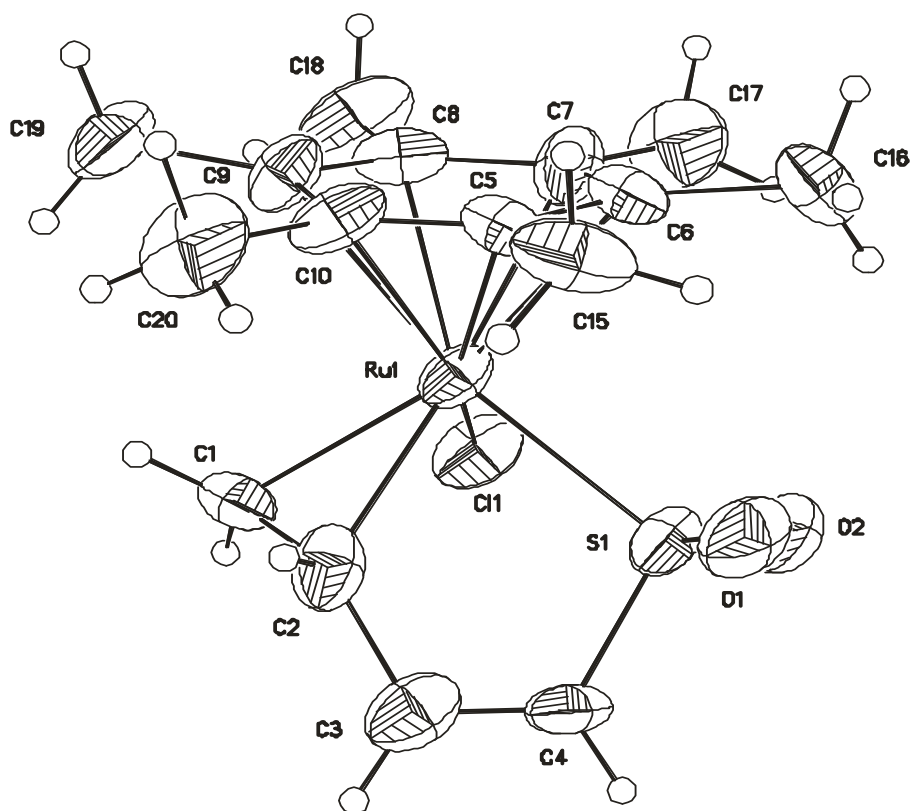


Figura 2.4.- Diagrama ORTEP del compuesto **36**.

Se confirma que el átomo de rutenio se encuentra enlazado η^6 al hexametilbenceno y 1,2,5- η al ligante butadiensulfonilo, a través de la doble ligadura terminal y del átomo de azufre y completa su esfera de coordinación con un átomo de cloro.

El compuesto **37** cristalizó a partir de una disolución concentrada en THF a 5 °C y permitió establecer su estructura molecular. Los cristales pertenecen a un sistema monoclinico con grupo espacial C2/c y presenta cuatro moléculas en la celda unitaria.

La figura 2.5 muestra la coordinación hapto 6 del ligante hexametilbencono al átomo de rutenio y la coordinación del ligante butadiensulfonilo a través de la doble ligadura terminal y del átomo de azufre, completa la esfera de coordinación del rutenio un átomo de cloro.

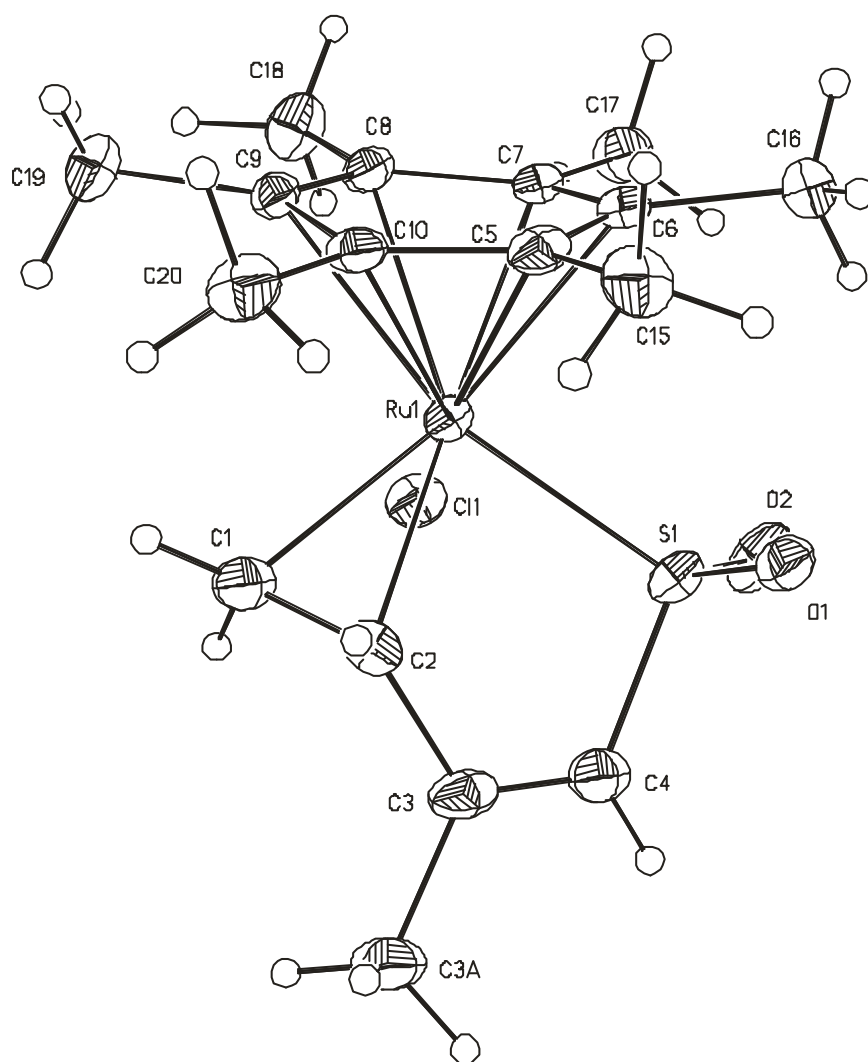


Figura 2.5.- Diagrama ORTEP del compuesto **37**.

Las longitudes de enlace encontradas para **37**, tabla 2.5, confirman la coordinación de la doble ligadura terminal al observarse la elongación que sufre el enlace C(1)-C(2) [1.405(8) Å] por estar coordinado al átomo de rutenio. La longitud de enlace C(1)-C(2) es intermedia y presenta una hibridación Csp^2 y Csp^3 , el valor es muy semejante al encontrado para el compuesto tetramérico [Cp*RuCl(1,2,5- η -CHMeCHCMeCHSO₂)Li]₄ [C(1)-C(2) = 1.406(16) Å]^[31a] asimismo presenta una menor longitud de enlace comparado con el compuesto [Cp*Ir(1,2,5- η -CH₂CHCHCHSO₂)Cl] [1.428(12) Å] atribuido al efecto del sustituyente metilo presente en C3 del ligante butadiensulfonilo.

La longitud de enlace C(3)-C(4) se encuentra en el rango característico de una hibridación Csp^2 y confirma que no hay coordinación de estos carbonos al centro metálico. La longitud de enlace Ru(1)-Cl(1) [2.4088(15) Å] en **37** es intermedia a la encontrada para el derivado de iridio **11a** [2.3872(17) Å] y el compuesto tetramérico de rutenio **10c** [2.435(2) Å].

Tabla 2.5.- Longitudes de enlace (Å) seleccionados del compuesto **37**.

C(1)-C(2)	1.405(8)	C(2)-C(3)	1.491(9)
C(3)-C(4)	1.303(9)	C(4)-S(1)	1.772(6)
S(1)-O(1)	1.459(5)	S(1)-O(2)	1.472(4)
S(1)-Ru(1)	2.3144(15)	Cl(1)-Ru(1)	2.4088(15)

De los ángulos de enlace C(1)-Ru(1)-Cl(1), C(2)-Ru(1)-S(1) y S(1)-Ru(1)-Cl(1), tabla 2.6 y considerando que el ligante hexametilbenceno ocupa tres sitios de coordinación, se deduce una geometría *pseudo*-octaédrica distorsionada alrededor del átomo de rutenio. Se confirmó también una conformación intermedia entre *U* y *S* para el ligante butadiensulfonilo, de acuerdo al ángulo de torsión de 98.68(0.80)^o para C(1)-C(2)-C(3)-C(4).

Tabla 2.6.- Ángulos de enlace ($^{\circ}$) seleccionados del compuesto **37**.

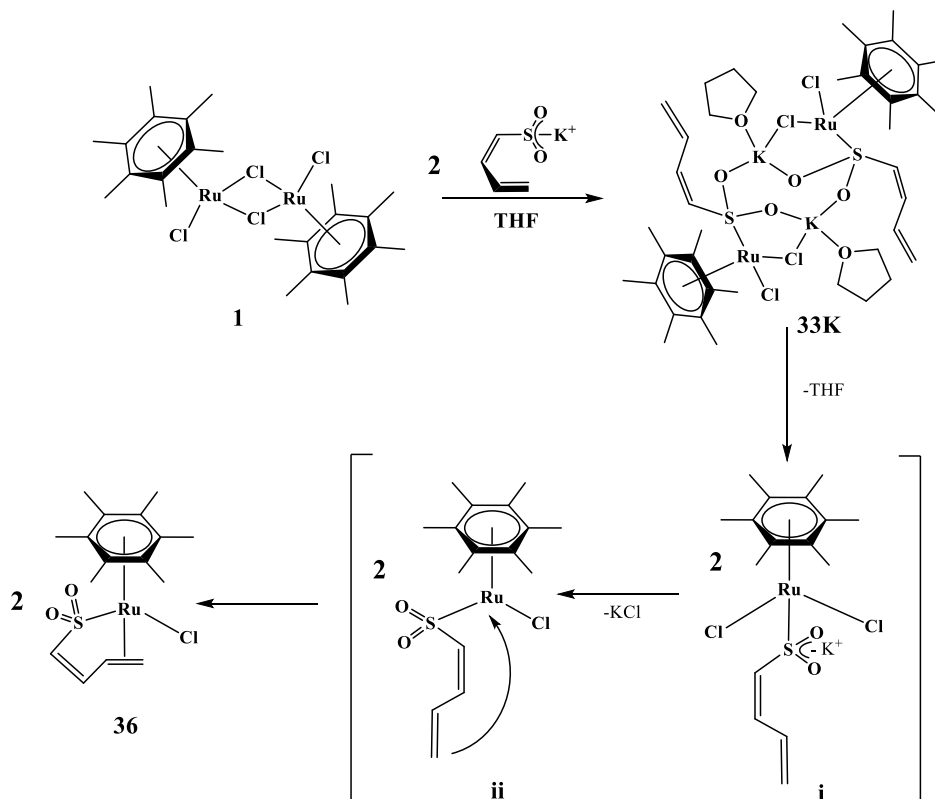
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	82.71(18)	O(1)-S(1)-O(2)	113.1(3)
C(2)-Ru(1)-S(1)	76.54(16)	C(3)-C(4)-S(1)	114.4(5)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	84.60(5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.7(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	98.68(0.80)	C(1)-C(2)-C(3)	119.8(6)

2.2.2 Mecanismo de reacción propuesto en la formación de los compuestos **36** y **37**

El mecanismo de reacción para la formación del compuesto **36** se muestra en el esquema 2.4. Se propone inicialmente la adición del ligante butadiensulfoniluro de potasio, que forma la especie agregada dimérica **33K**, observada espectroscópicamente a través de la RMN de ^1H en THF- d_8 , y discutida en la sección 2.1.1, tablas 2.1 y 2.2, la cual es isoestructural a los derivados de litio **33Li** y **34**.

Como segundo paso se propone la disgregación de **33K** y la formación de la especie mononuclear **i** tras la disociación de las moléculas de THF. La pérdida de KCl y rearrreglo electrónico forma la especie coordinadamente instaurada **ii**, que finalmente coordina la doble ligadura terminal del ligante butadiensulfonilo, teniendo así el modo de enlace 1,2,5- η al centro metálico de rutenio.

El compuesto **33K** es más inestable comparado con su análogo **33Li**, lo que indica la influencia del tamaño del catión en la estabilización de los metalaciclos y da evidencia de la fácil disociación del KCl y THF para favorecer la formación de **36**, el mismo mecanismo de reacción se propone para **37**.



Esquema 2.4.- Mecanismo de reacción propuesto en la formación del compuesto **36**.

2.3 Reacciones de adición de ligantes donadores de dos electrones a los compuestos **36** y **37**

Con la finalidad de estudiar la reactividad de los precursores **36** y **37** se llevaron a cabo reacciones de adición de ligantes donadores de dos electrones con diferentes propiedades π -aceptoras y σ -donadoras. A continuación se presentan los resultados del estudio de las reacciones de adición de monóxido de carbono como ejemplo representativo de un aceptor π , cloruro de litio, butadiensulfoniluro de potasio (**3K**), fosfinas terciarias con propiedades electrónicas y estéricas contrastantes (PMe_3 , PPh_3) y la fosfina secundaria PPh_2 . Finalmente complementan el presente estudio ligantes donadores σ , utilizando como ejemplos ligantes nitrogenados tanto deuterados como próticos, eligiendo un ligante lábil (CH_3CN , CD_3CN) y una amina aromática (pi , pi-d_5) para el objetivo planteado.

2.3.1 Síntesis y detección de los compuestos

$[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{Cl})(\text{CO})]$ (**38**),

$[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-LiSO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)(\text{Cl})_2]$ (**35**),

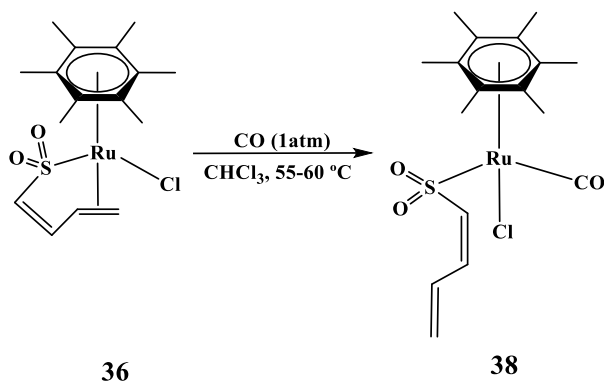
$[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**39**),

$[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)]$ (**40**),

$[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCRCHCH}_2)(\text{Cl})\text{L}]$ (R = H, L = PMe_3 , **41**; PPh_3 , **42**; PPh_2 , **43**; pi, **44**; pi-d₅, **44D**; R = Me, L = pi, **45**; pi-d₅, **45D**; R = H, L = CH_3CN , **46**; CD_3CN , **46D**, R = Me, L = CD_3CN , **47D**)

2.3.1.1 Reacción de adición de CO a **36**. Obtención de **38**

La adición de monóxido de carbono al compuesto **36** en CHCl_3 a 55-60 °C y una presión de una atmósfera de CO durante 30 minutos, resultó en la obtención del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{CO})\text{Cl}]$ (**38**) como un sólido de color amarillo en 83% de rendimiento que funde con descomposición en 183 °C, esquema 2.5.



Esquema 2.5.- Adición de CO a **36**.

De acuerdo a la evidencia de la frecuencia de estiramiento del enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ (1982 cm^{-1}), a través de la espectroscopía en el infrarrojo, el carbonilo metálico en **38** presenta una mayor contribución π .

El estudio comparativo de las frecuencias de estiramiento $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ en compuestos que contienen el ligante HMB y rutenio, $[(\text{HMB})\text{Ru}(\textit{exo-syn-}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})(\text{CO})]$ ($\nu\text{C}\equiv\text{O}$, 2034 cm^{-1}), $[(\text{HMB})\text{Ru}(\textit{endo-}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CO})]$ ($\nu\text{C}\equiv\text{O}$, 2010 cm^{-1}) y $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{CO})]$ (νCO , 1996 cm^{-1})^[43] muestra la mayor capacidad π -aceptora del ligante CO de **38**.

Al llevar a cabo el análisis comparativo del compuesto **38** con compuestos de rutenio con ligantes Cp*, butadiensulfonilo y CO, se observa que el compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{CO})]$ ^[34a] ($\nu\text{C}\equiv\text{O}$, 1991 cm^{-1}) tiene una menor capacidad π -aceptora del grupo CO y una muy parecida al del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)(\text{CO})]$ ^[34b] ($\nu\text{C}\equiv\text{O}$, 1985 cm^{-1}), se concluye que el carbonilo en los compuestos con Cp* posee una menor capacidad π -aceptora comparada con **38**.

Las frecuencias de estiramiento S=O del compuesto **38** ($\nu(\text{S}=\text{O})$, 1055, 1201 cm^{-1}) con los derivados metálicos con el ligante butadiensulfonilo, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)(\text{CO})]$ [R = H, $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1038, 1172 cm^{-1} ; R = Me, $\nu(\text{S}=\text{O})$, 1060, 1188 cm^{-1}] confirman que el ligante butadiensulfonilo en **38** presenta una menor capacidad aceptora- π .

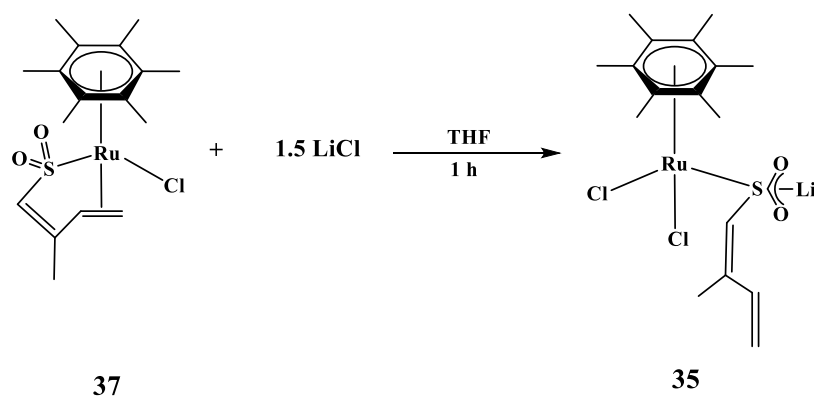
La tendencia observada de acuerdo con las frecuencias de estiramiento $\text{C}\equiv\text{O}$ y $\text{S}=\text{O}$ es: νCO : **38** < $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)(\text{CO})]$ < $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{CO})]$ < $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{CO})]$ < $[(\text{HMB})\text{Ru}(\textit{endo-}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)(\text{CO})]$ < $[(\text{HMB})\text{Ru}(\textit{exo-syn-}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})(\text{CO})]$. νSO : **38** > $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{CO})]$ > $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{CO})]$.

2.3.1.2 Reacción de adición de LiCl a 37. Obtención de 35

Como se mencionó en la sección 2.1.1, la labilidad de los enlaces Ru-Cl, Li-O y Li-Cl del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)(\text{Li})(\text{THF})(\text{Cl})_2]_2$ (**34**) en

THF-d₈, esquema 2.1, se reflejó al disociarse las moléculas de THF para dar el compuesto [(HMB)Ru(5-η-LiSO₂CHCMeCHCH₂)(Cl)₂] (**35**), que se obtiene en mezcla con **34**, figura 2.1. Con la finalidad de obtener puro al compuesto **35** se procedió a llevar a cabo una ruta de síntesis diferente.

La adición de 1.5 equivalentes de LiCl al compuesto **37** se llevó a cabo en THF durante 1 hora de reacción. La purificación del crudo de reacción permitió aislar un sólido amarillo claro en un rendimiento del 62%, que funde con descomposición entre 92-94 °C, esquema 2.6.



Esquema 2.6.- Reacción de adición de LiCl a **37**.

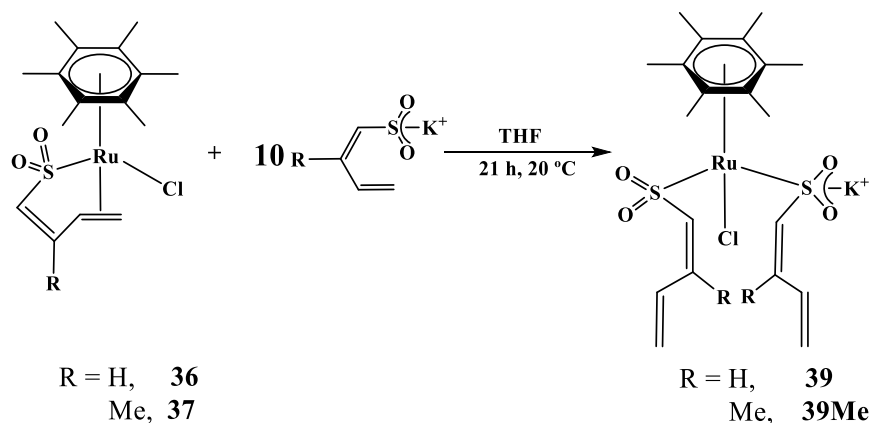
El compuesto es altamente higroscópico y presenta baja estabilidad en disolventes como THF y acetona. Este tipo de compuestos par-iónico con litio, no se han observado en los sistemas con el fragmento [Cp*M] (M = Ir, Rh), siendo éste el primer ejemplo.

2.3.1.3 Reacción de adición de **3K** a **36** y **37**. Obtención de **39** y detección de **39Me**

La adición de las sales **3K** o **3Li** al compuesto [Cp*Ru(η⁵-SO₂CHCHCH₂)] condujo a la formación de los compuestos [Cp*Ru(1,2.5-η-CH₂CHCHCHSO₂)(5-η-MSO₂CHCHCH₂)] (M = Li, K),^[31a] misma situación se observó para el compuesto de rodio **11b**.^[31b] Con la finalidad de

comparar estos sistemas con los compuestos con el ligante HMB, se decidió llevar a cabo la reacción de adición de **3K** a los precursores **36** y **37**.

La síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**39**) se llevó a cabo como se describe en el esquema 2.7, requiriendo 10 equivalentes de **3K** y de 20 °C.



Esquema 2.7.- Reacción de adición de **3K** a **36** y **37**.

El compuesto **39** se obtiene como un sólido amarillo crema, con un rendimiento del 65% y descompone sin fundir a 210 °C, es soluble en disolventes clorados, acetona, acetonitrilo, parcialmente soluble en disolventes aromáticos, e insoluble en pentano y hexano, es ligeramente higroscópico, sin embargo puede ser manipulado por tiempos cortos en condiciones ambientales.

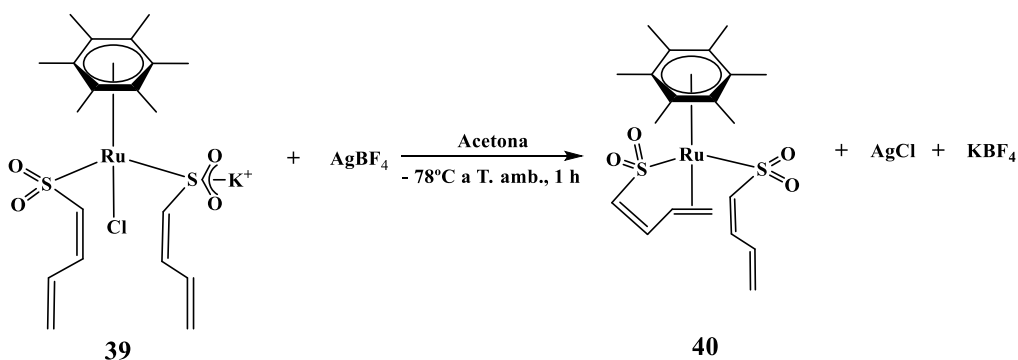
Si la reacción se efectúa con concentraciones menores a 10 equivalentes de **3K** y 0 temperaturas mayores de 20 °C (25-28 °C) se favorece la disociación del HMB y la formación de subproductos que no contienen el ligante butadiensulfonilo, lo que dificulta el aislamiento de **39**.

La adición de 10 equivalentes de **3K-Me** a **37** en disolución de THF después de 20 horas a 20 °C, de acuerdo a la espectroscopía de RMN de ^1H , da evidencia de la formación del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**39Me**) en mezcla con al menos 4 derivados de

[(HMB)Ru] que no contienen al ligante butadiensulfonilo y una señal ancha en la zona de metilos del HMB. La purificación de **39Me** fue infructuosa debido a su facilidad de degradación, lo que confirmó la mayor inestabilidad de **39Me** comparado con su análogo **39**.

2.3.1.4 Reacción de metátesis de **39** con AgBF_4 . Obtención de **40**

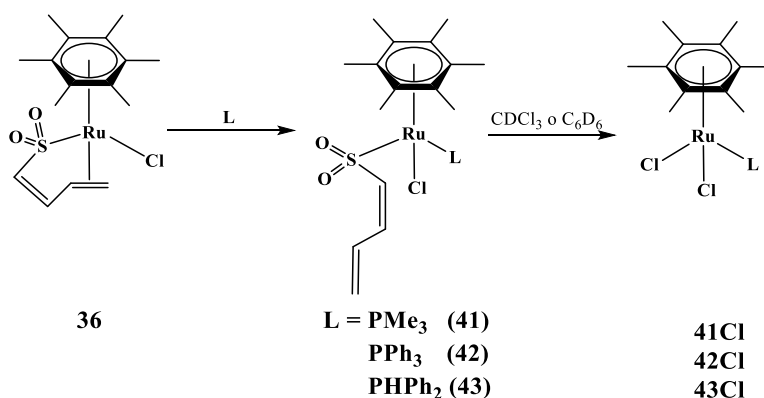
La reacción de metátesis del compuesto **39** con AgBF_4 en acetona permitió la obtención del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ (**40**) como un producto sólido amarillo-beige, en un rendimiento del 53% y con un punto de fusión con descomposición de 173 °C, esquema 2.8. El compuesto es soluble en disolventes clorados, acetona, acetonitrilo e insoluble en pentano y hexano y es isoelectrónico en la capa de valencia a los compuestos $[\text{Cp}^*\text{Rh}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ (**12b**)^[31b] y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(5\text{-}\eta\text{-MSO}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ (M = K, Ag, (*n*-Bu)₄N).^[31a]



Esquema 2.8.- Reacción de metátesis de **39** con AgBF_4 .

2.3.1.5 Adición de fosfinas terciarias y una fosfina secundaria a **36** y **37**

La selección de fosfinas atendiendo su ángulo de cono PMe_3 (118°), PPh_2 (126°) y PPh_3 (145°) con una contribución electrónica y estérica^[44] distinta, permitió estudiar la reacción de adición con el compuesto **36**; las reacciones se llevaron a cabo de acuerdo al esquema 2.9.



Esquema 2.9.- Reacción de adición de PMe_3 , PPh_3 y PPh_2 a **36**.

La selectividad de las reacciones mostró una fuerte dependencia del efecto estérico de las fosfinas empleadas, permitiendo establecer compuestos estables con la fosfina más básica y menos voluminosa. En todos los casos los compuestos aislados estuvieron en mezcla con los compuestos diclorados $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{Cl})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$, **41Cl**; Ph , **42Cl**; $\text{R}_3 = \text{PPh}_2$, **43Cl**) en disolución.

2.3.1.5.1 Reacción de adición de PMe_3 al compuesto **36**. Obtención de **41**

La adición de PMe_3 a una disolución de **36** en THF a temperatura ambiente permitió la obtención del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ (**41**) en 66 % como un sólido amarillo-naranja, que funde con descomposición en $90\text{-}93^\circ\text{C}$, es soluble en disolventes clorados, parcialmente soluble en disolventes aromáticos e insoluble en pentano, hexano y es ligeramente higroscópico.

El compuesto **41** en disolución se encuentra mezclado con el compuesto diclorado [(HMB)Ru(PMe₃)(Cl)₂] (**41Cl**) en una relación de 14.5:1.0 (**41Cl:41**). La formación de especies dicloradas se observa también para los compuestos **42** y **43**.

La química de sistemas de rodio e iridio [Cp*M(Cl)(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(PR₃)] (M = Ir, Rh; R = Me, Ph)^[31c] muestra que el ligante butadiensulfonilo se isomeriza de un conformero *S* a uno *W*, como se describió en la sección 1.7. El derivado **41** aún después de 2 días en CDCl₃ a temperatura ambiente, no da evidencia del conformero *W*.

Al calentarse el compuesto **41** a 65 °C en CDCl₃ durante 3 días, sólo se observa el aumento del compuesto **41Cl** en una relación 2:1 (**41Cl:41**), junto con la descomposición de la mezcla, sin tener evidencia del isómero *W*.

La formación de compuestos diclorados ha sido también observada para los compuestos con el fragmento Cp*M (M = Ru, Rh, Ir) con ligantes fosfina y butadiensulfonilo,^[31c] lo anterior confirma la alta estabilidad de los compuestos diclorados.

Los resultados de la química de rutenio con los ligantes HMB, butadiensulfonilo y la PMe₃ muestran la formación de **41** en conformación *S*, sin tener evidencia del isómero *W*, lo que contrasta con la química de rodio e iridio con los ligantes Cp*, butadiensulfonilo y fosfinas, en donde se aisló como producto termodinámico el compuesto [Cp*Rh(*W*-5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(PMe₃)(Cl)] (**12bMe-W**) y se detectó el correspondiente derivado análogo de iridio en trazas.^[31c]

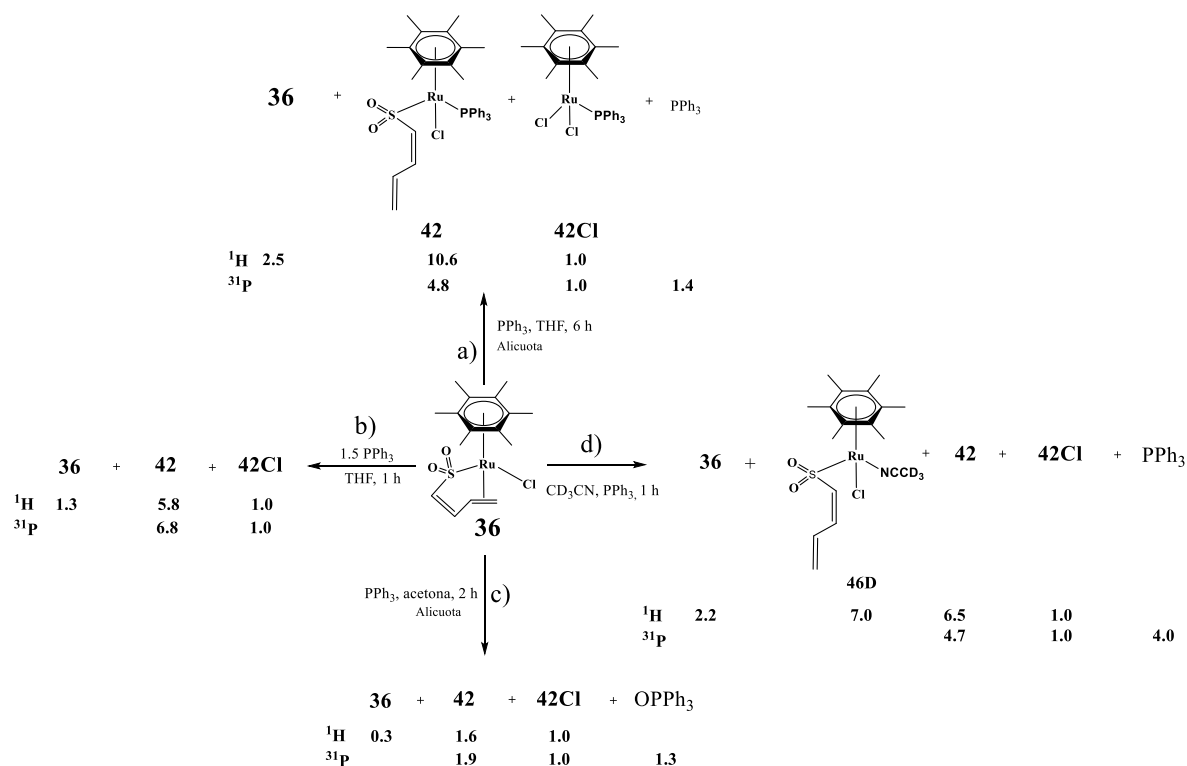
2.3.1.5.2 Intento infructuoso de reacción de adición de PMe₃ a **37**

La adición de un equivalente de PMe₃ a **37** en disolución de cloroformo a temperatura ambiente, mostró poca selectividad al observar a través de la RMN de ³¹P{¹H} diez señales de fósforo (δ³¹P = 26-40) además de trimetilfosfina libre. El espectro de RMN de ¹H muestra aún el compuesto **37** sin reaccionar, además de señales para especies con los ligantes HMB y PMe₃, sin tener evidencia alguna de un compuesto análogo a **41** ni otro tipo de compuestos que incluyan al ligante

butadiensulfonilo coordinado al rutenio. Después de 4 días a 65 °C no hubo evidencia de la formación del derivado análogo a **41**.

2.3.1.5.3 Reacción de adición de PPh₃ a **36**. Obtención de **42**

La adición de PPh₃ a **36** mostró ser dependiente de la concentración y del medio de reacción. El compuesto [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(PPh₃)Cl] (**42**) en disolución promueve la formación mayoritaria del compuesto diclorado [(HMB)Ru(PPh₃)(Cl)₂] (**42Cl**), comparado con lo observado con **41**. El distinto comportamiento químico se atribuye a la labilidad del enlace Ru-P en **42**, como consecuencia del efecto estérico de la fosfina. Se resumen en los esquemas 2.10 y 2.11 las diferentes reacciones llevadas a cabo con la intención de obtener mayoritariamente el compuesto **42**.



Esquema 2.10.- Reacciones de adición de PPh₃ a **36**.

La formación simultanea del compuesto diclorado **42Cl** en disolución, aunado a la semejante polaridad del mismo complicó la caracterización de **42** en disolución.

Las reacciones llevadas a cabo a nivel matraz con diferentes disolventes y tiempos de reacción, mostraron en todos los experimentos la preferencia en la formación del compuesto **42Cl**.

Se resumen las diferentes reacciones descritas en los esquemas 2.10 y 2.11 en la tabla 2.7.

Tabla 2.7.- Resumen de las reacciones llevadas a cabo en la formación de **42**.

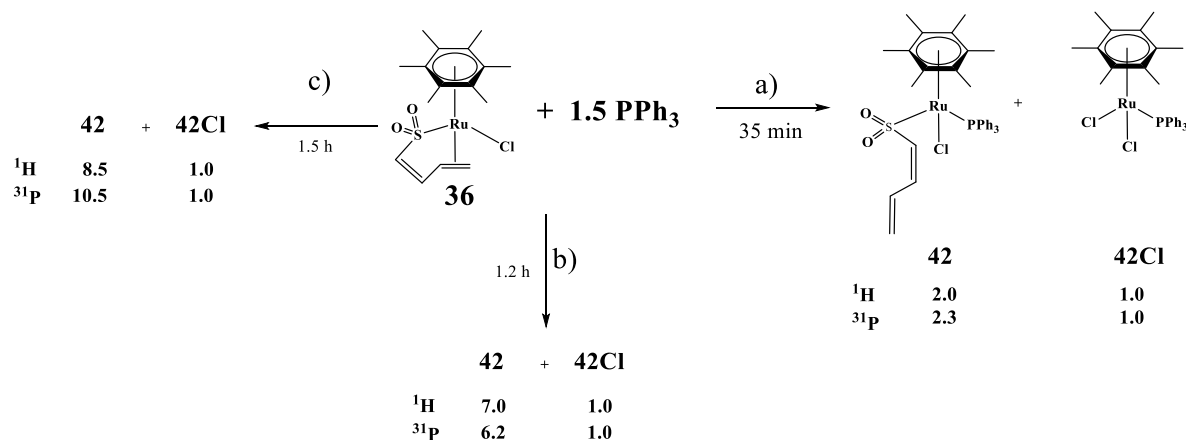
Intento	Precusores	Disolvente	Tiempo		Productos							
					36	42	42Cl	PPh ₃	OPPh ₃	46D	39	33Li
1	36:PPh₃ 1:1	THF	6 h	¹ H ³¹ P	2.5	10.6 4.8	1.0 1.0		1.4			
2	36:PPh₃ 1:1.5	THF	1 h	¹ H ³¹ P	1.3	5.8 6.8	1.0 1.0		*			
3	36:PPh₃ 1:1	Acetona	2 h	¹ H ³¹ P	0.3	1.6 1.9	1.0 1.0			1.3		
4	36:PPh₃ 1:1	CD ₃ CN	1 h	¹ H ³¹ P	2.2	6.5 4.7	1.0 1.0				7.0	
5	36:PPh₃ 1:1.5	C ₆ H ₆	35 min	¹ H ³¹ P		2.0 2.3	1.0 1.0		*			
6	36:PPh₃ 1:1.5	C ₆ H ₆	1.2 h	¹ H ³¹ P		7.0 6.2	1.0 1.0		*			
7	36:PPh₃ 1:1.5	C ₆ H ₆	1.5 h	¹ H ³¹ P		8.5 10.5	1.0 1.0		*			
8	39:PPh₃ 1:1.5	C ₆ D ₆	30 min	¹ H ³¹ P						1.0		
9	39:PPh₃ 1:1.5	CDCl ₃	15 días	¹ H ³¹ P		6.5 6.4	1.0 1.0		*	5.2		
10	33Li:PPh₃ 1:1	THF-d ₈	26 días	¹ H ³¹ P			t t					1.0
11	42Cl:3K 1:1	THF	2 h	¹ H ³¹ P	0.6		1.0					1.0
12	42Cl:3K 1:2	THF	1 h	¹ H ³¹ P								1.0
13	1:3K:PPh₃ 0.5:1:1.5	THF	5 h	¹ H ³¹ P		0.8 0.7	1.0 1.0		*	0.8		

* = se utilizó 50 % de exceso de PPh₃, t = traza.

Se observa que la adición de la trifenilfosfina a **36** en medios de reacción como THF, acetona o acetonitrilo deuterado (intentos 1-4) no es selectiva, ya sea variando los equivalentes de la trifenilfosfina o los tiempos de reacción, siempre se observó el precursor sin reaccionar junto con el compuesto **42Cl**, esquema 2.10.

El uso de acetona no es conveniente ya que se observa un espectro de RMN de ^1H complejo en la zona de los metilos; el uso de acetonitrilo deuterado tampoco resultó útil porque se favorece la formación del compuesto deuterado **46D**, sección 2.3.1.6.3

Al observar que las reacciones con disolventes con constante dieléctrica alta (THF, $\epsilon = 7.4$; acetona, $\epsilon = 20.7$; acetonitrilo, $\epsilon = 37.5$) favorecían reacciones no selectivas, se decidió utilizar un disolvente aromático. La reacción de adición de la trifenilfosfina a **36** se llevo a cabo utilizando benceno ($\epsilon = 2.3$), los experimentos llevados a cabo se resumen en el esquema 2.11 y en la tabla 2.7.



Esquema 2.11.- Reactividad de **36** y PPh_3 en C_6H_6 .

En la tabla 2.7, intentos 5-7 se observa el consumo del compuesto **36** al utilizar benceno, no obstante que la formación de **42Cl** es sistemáticamente observada, se encontró que al prolongar el tiempo de reacción se obtiene mayor cantidad del

producto **42**, esquema 2.11 c, tabla 2.7, intento 7. Si el benceno se cambia por tolueno, no hay una diferencia significativa.

Con la finalidad de obtener mayoritariamente el compuesto **42** también se utilizaron infructuosamente cuatro precursores organometálicos: 1) [(HMB)Ru(5- η -SO₂CHCHCHCH₂)(5- η -KSO₂CHCHCHCH₂)Cl] (**39**), 2) [(HMB)Ru(5- η -SO₂CHCHCHCH₂)(Li)(THF)(Cl)₂]₂ (**33Li**), 3) [(HMB)Ru(Cl)₂PPh₃] (**42Cl**) y finalmente se llevó a cabo una a reacción *in situ* con 4) [(HMB)Ru(μ -Cl)Cl]₂ (**1**), **3K** y 1.5 equivalentes de PPh₃.

1) La reacción de **39** con PPh₃ en C₆D₆ no muestra la formación de **42** ni de **42Cl** después de 30 minutos de acuerdo a los espectros de RMN de ¹H y ³¹P obtenidos, tabla 2.7 intento 8. Lo anterior llevó a cambiar el disolvente a CDCl₃, tabla 2.7 intento 9, de donde la reacción procede de forma lenta. Después de 15 días en disolución **39** se consume y se tiene evidencia de **42** y **42Cl** en una relación de 6.5:1, además de onservarse hexametilbenceno libre ($\delta = 2.23$) y la oxidación de la fosfina.

2) El precursor [(HMB)Ru(5- η -SO₂CHCHCHCH₂)(Li)(THF)(Cl)₂]₂ (**33Li**) en THF-d₈ con una cantidad estequiométrica de trifenilfosfina mostró la degradación lenta de **33Li** y la formación en trazas de **42Cl** después de 26 días en disolución, no se tuvo evidencia de la formación de **42**. El espectro de RMN de ³¹P{¹H} mostró señales para la PPh₃ libre, OPPh₃ y **42Cl** en mínima cantidad, tabla 2.7 intento 10.

Al observar que sistemáticamente se favorece en disolución la formación del compuesto [(HMB)Ru(Cl)₂PPh₃] (**42Cl**) se decidió llevar a cabo la síntesis del mismo para llevar a cabo la reacción de metátesis con **3K** con la finalidad de obtener el compuesto **42** exclusivamente.

3) La reacción estequiométrica de **42Cl** y **3K** en THF, tabla 2.7 intento 11, mostró la formación de los compuestos **36**, **42Cl**, **39** y la disociación de la PPh₃ tras 2 horas de agitación a temperatura ambiente. La alícuota analizada por RMN de ¹H muestra una relación de **36:39:42Cl** de 0.6:1.0:1.0, sin evidencia de **42**. Si la

reacción se lleva a cabo con dos equivalentes de **3K**, se favorece la formación exclusiva de **39**, tabla 2.7 intento 12.

4) Finalmente una estrategia de síntesis fue a partir de la reacción *in situ* de [(HMB)Ru(μ -Cl)Cl]₂ (**1**), **3K** y trifenilfosfina con 50% de exceso en THF. La reacción mostró la formación de **42** y de **42Cl** en una relación de 0.5:1.0 después de 3 horas; la relación cambió a 0.8:1.0 después de 5 horas, obteniéndose preferencialmente el compuesto **42Cl**, tabla 2.7, intento 13.

El intento 7 mostró que el mejor procedimiento de síntesis de **42** es a partir de **36** con 1.5 equivalentes de PPh₃ en C₆H₆ durante 1.5 h, aislando **42** como un sólido amarillo en un rendimiento del 68%, que funde con descomposición en 242-245 °C, es altamente soluble en disolventes clorados, THF, parcialmente soluble en benceno, tolueno y éter etílico, e insoluble en pentano y hexano.

Se concluye que la adición de PPh₃ para dar **42** no se favorece independientemente del precursor y condiciones de reacción utilizadas. El mejor precursor para la formación de **42** es el compuesto **36**, lo que contrasta con lo observado en la química con los metales Rh e Ir, cuyos precursores [Cp*M(Cl)₂PR₃] (M = Ir, Rh, R = Me, Ph) son idóneos en las síntesis de los compuestos cinéticos (**12aMe-S**, **12aPh-S**, **12bMe-S** y **12bPh-S**), mientras que el compuesto de rutenio [(HMB)Ru(Cl)₂PPh₃] mostró la fácil disociación de PPh₃ con **3K**, para favorecer la formación de **39**, tabla 2.7 intentos 11 y 12.

Las reacciones en disolventes polares conducen a reacciones no selectivas, mientras que los disolventes poco polares favorecen la formación mayoritaria del producto **42**.

Los precursores **33Li** y **39** no favorecen la formación de **42**, debido a la baja reactividad en disolución de THF-d₈ y CDCl₃, respectivamente.

Es interesante comentar que para el compuesto [Cp*Ru(η^5 -CH₂CMeCHCMeO)]^[45] tampoco se favorece la adición de PPh₃ en donde se observa un equilibrio entre el producto de adición y el precursor.

En estudios previos se ha establecido la labilidad del enlace Ru-P, en el sistema [(HMB)Ru(H)(Cl)(PPh₃)] se encontró que la trifenilfosfina es desplazada por AsPh₃ o SbPh₃, lo anterior muestra la fragilidad del enlace Ru-P de la trifenilfosfina con el ligante HMB,^[15b] a diferencia de lo observado para derivados del tipo Cp*Ru(PPh₃)₂X (X = H, Cl) en donde la disociación de una segunda PPh₃ es energéticamente desfavorable. Lo anterior sugiere que la fácil disociación de la fosfina en los derivados con HMB se debe a un efecto predominantemente estérico. Asimismo es muy conocida la fácil disociación de la trifenilfosfina en el compuesto [Ru(Cl)₂(PPh₃)₄].^[46]

2.3.1.5.4 Reacción de adición de PPh₃ a 37. Detección de 42Me

El estudio comparativo de reactividad se extendió también al compuesto **37**. La adición de PPh₃ en CDCl₃ a temperatura ambiente mostró la formación minoritaria del compuesto [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)(PPh₃)Cl] (**42Me**) y del compuesto diclorado **42Cl** además de otro compuesto de rutenio con la fosfina coordinada, que no posee el ligante butadiensulfonilo después de dos días en disolución. La adición de exceso de trifenilfosfina a la mezcla de reacción mostró un ligero incremento en la señal del compuesto **42Me** de donde se tiene una relación 1.0:3.0 de **42Cl:42Me** de acuerdo a la RMN de ¹H. El espectro de RMN de ³¹P muestra una relación 1.0:4.5 de **42Cl:42Me**. La mezcla se sometió a calentamiento con la finalidad de consumir a **37**, de donde solo se observó su degradación. La RMN de ³¹P no muestra cambio en la intensidad del compuesto **42Cl** y de la señal en δ³¹P = 29.85 la cual no fue asignada.

2.3.1.5.5 Reacción de adición de PPh₂ a 36. Obtención de 43

Con la finalidad de completar el estudio de las fosfinas, se eligió a una fosfina secundaria PPh₂ con un ángulo de cono intermedio entre la PMe₃ y PPh₃. La adición de PPh₂ a **36** da una disolución traslúcida de color amarillo que después

de mantenerse en agitación durante 1.5 horas a temperatura ambiente. El compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{Cl})\text{PPh}_2]$ (**43**) se obtiene como un sólido amarillo en un rendimiento del 49% con un punto de fusión con descomposición de 118-120 °C. Cuando se analiza a **43** por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 se observa también al compuesto diclorado $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{PPh}_2)(\text{Cl})_2]$ (**43Cl**) en una relación 10.2:1.0 (**43:43Cl**), esquema 2.9.

De acuerdo a la baja reactividad mostrada por el compuesto **37** se decidió no comparar la adición de PPh_2 . La reactividad de **36** con fosfinas terciarias y secundaria mostró en disolución a los compuestos diclorados respectivos, situación similar a la que se presentó en la química de $[\text{Cp}^*\text{M}(5\text{-}\eta\text{-butadiensulfonilo})(\text{Cl})(\text{PR}_3)]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).^[31c]

En la literatura no hay muchos ejemplos de la formación de compuestos diclorados con el fragmento $(\text{HMB})\text{Ru}$, sin embargo, se encontró que la reactividad del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cl})_2\text{CO}]$ con el reactivo de Grignard $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{MgI}$, produce mezcla de compuestos entre los cuales se encuentra el derivado dihalogenado $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{I})_2]$ en mezcla con $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_2\text{CHR})(\text{CO})]$ y $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{CO})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$).^[47]

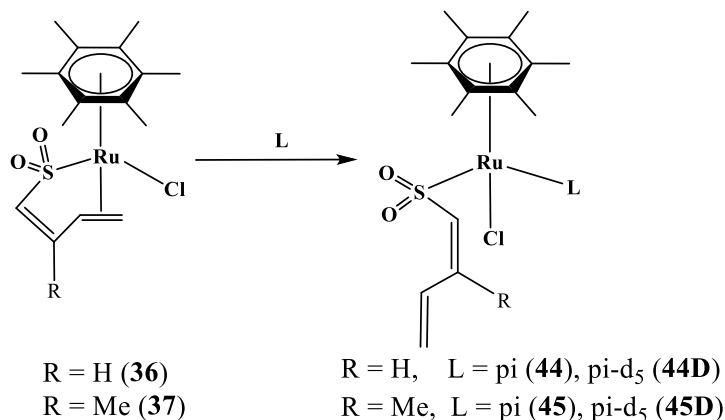
2.3.1.6 Adición de ligantes nitrogenados a **36** y **37**

La adición de ligantes nitrogenados, tanto deuterados como próticos, a los compuestos **36** y **37** permitió comparar los compuestos correspondientes formados con un disolvente coordinante y con una amina aromática, los resultados se detallan a continuación.

2.3.1.6.1 Reacción de adición de pi y pi-d₅ a **36**. Obtención de **44** y **44D**

La adición de piridina ($\text{pK}_b = 8.75$) al compuesto **36** condujo a la formación del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{pi})\text{Cl}]$ (**44**), esquema 2.12. El

compuesto **36** reacciona estequiométricamente con piridina (pi), a temperatura ambiente en CHCl_3 , durante 1.5 horas. El compuesto **44** se obtiene como un sólido naranja en 74%, funde con descomposición en 163-164 °C, es soluble en disolventes clorados y parcialmente soluble en acetona y acetonitrilo e insoluble en pentano y hexano y es ligeramente higroscópico aunque puede ser manejado al aire por tiempos cortos.



Esquema 2.12.- Reacciones de **36** y **37** con pi y pi-d₅.

El compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{pi-d}_5)\text{Cl}]$ (**44D**) se obtuvo después de agitar a temperatura ambiente a **36** con un equivalente de piridina deuterada (pi-d₅) en acetonitrilo-d₃ durante 1 hora. El compuesto **44D** se obtiene en un rendimiento del 66% como un sólido naranja, ligeramente más claro que el análogo prótico, funde con descomposición entre 163-165 °C y presenta solubilidad semejante al compuesto **44**.

2.3.1.6.2 Reacción de adición de pi y pi-d₅ a **37**. Obtención de **45** y **45D**

La influencia del sustituyente metilo en el ligante butadiensulfonilo del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Cl}]$ (**37**) se vió reflejada en la reactividad con los ligantes piridina prótica y piridina deuterada, ya que contrastó con lo observado en las reacciones de adición de estos ligantes a **36**.

La reacción llevada a cabo utilizando el compuesto **37** y 2.5 equivalentes de piridina en disolución de acetonitrilo-d₃ a temperatura ambiente durante 2.5 h, mostró la formación del compuesto [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)(pi)Cl] (**45**), que es obtenido como un sólido naranja en un rendimiento del 58 % y funde con descomposición en 173-174 °C.

La formación del derivado [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)(pi-d₅)Cl] (**45D**) requiere de tres equivalentes de pi-d₅ y 3 horas de reacción en acetonitrilo-d₃, esquema 2.12. Se obtiene **45D** como un sólido naranja en 52 % de rendimiento y funde con descomposición en 172-173.5 °C.

Todos los compuestos **44**, **44D**, **45** y **45D** son de color naranja, destacando que los derivados deuterados son más claros en color. Todos muestran ser ligeramente higroscópicos. Los compuestos aislados, al disolverse en CDCl₃ para su análisis espectroscópico, presentan un equilibrio con los precursores correspondientes, no obstante los derivados **44**, **44D**, **45** y **45D** presentan un enlace Ru-N lo suficientemente fuerte, lo que permite el aislamiento y su completa caracterización. Como se resume en la tabla 2.8, la adición de pi y pi-d₅ a **37** requirió de exceso de piridina, lo que contrasta con lo observado para **36**.

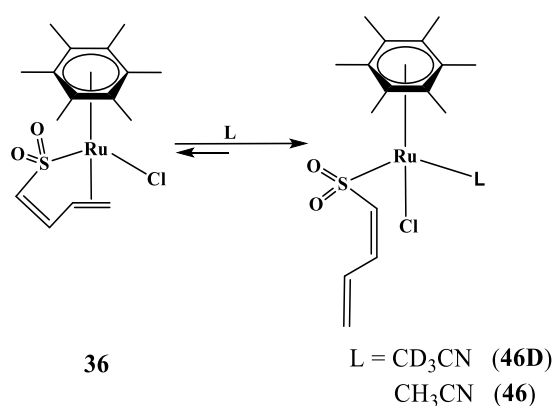
Tabla 2.8.- Resumen de las reacciones de adición de pi y pi-d₅ a **36** y **37**.

Precursor	Compuesto	Equivalentes de pi y pi-d ₅	Tiempo [h]	Disolvente	Rendimiento %
36	44	1 equiv	1.5	CHCl ₃	74
	44D	1 equiv	1.0	CD ₃ CN	66
37	45	2.5 equiv	2.5	CD ₃ CN	58
	45D	3 equiv	3.0	CD ₃ CN	52

La reacción estequiométrica de **37** con las piridinas presenta equilibrio y para dirigir la reacción a la derecha (principio de Le Chatelier) es necesario agregar exceso del ligante, esto explica el comportamiento observado en estas reacciones de adición.

2.3.1.6.3 Reacción de adición de CH₃CN y CD₃CN a 36. Detección de 46 y 46D

La disolución del compuesto **36** en CD₃CN mostró a través de la RMN de ¹H, una reacción en equilibrio entre **36** y el compuesto de acetonitrilo deuterado [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCH₂)(CD₃CN)Cl] (**46D**) esquema 2.13, en una relación de 1:3 (**36**:**46D**), como se observa en la figura 2.6. Se confirma la ausencia de coordinación de la doble ligadura terminal en **36** y la consecuente formación de **46D**.



Esquema 2.13.- Equilibrio entre los compuestos **46**, **46D** y **36**.

El monitoreo de **36** en CD₃CN después de uno y diez días mostró la misma relación 1:3 (en base a la señal del hexametilbenceno) para los compuestos **36**:**46D**, respectivamente, la transformación total de **36** en **46D** no se consiguió, figura 2.6.

Lo anterior se atribuye a la baja basicidad (pK_b = 24) del acetonitrilo, lo que no favorece un enlace fuerte N-Ru. Los intentos para aislar el compuesto **46D** fueron infructuosos, recuperando sistemáticamente a **36**. Por lo anterior se establece que el enlace Ru-N en **46D** es cinéticamente lábil.

Los experimentos llevados a cabo para sintetizar el compuesto análogo sin deuterar [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCH₂)(CH₃CN)Cl] (**46**) a partir de **36** y acetonitrilo no fueron exitosos. Se detectó en trazas a **46** a través de la RMN de

^1H en acetona- d_6 , de donde precipita **36**, mientras que en CDCl_3 utilizando un exceso de CH_3CN se observa una relación **36:46** de 2:1 después de tres días.

El estudio de la reacción con acetonitrilo y el compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)]$, mostró también la labilidad del enlace Ru-N. Además se observó sistemáticamente una mayor rapidez en la adición de los ligantes deuterados *versus* los no deuterados.^[34a]

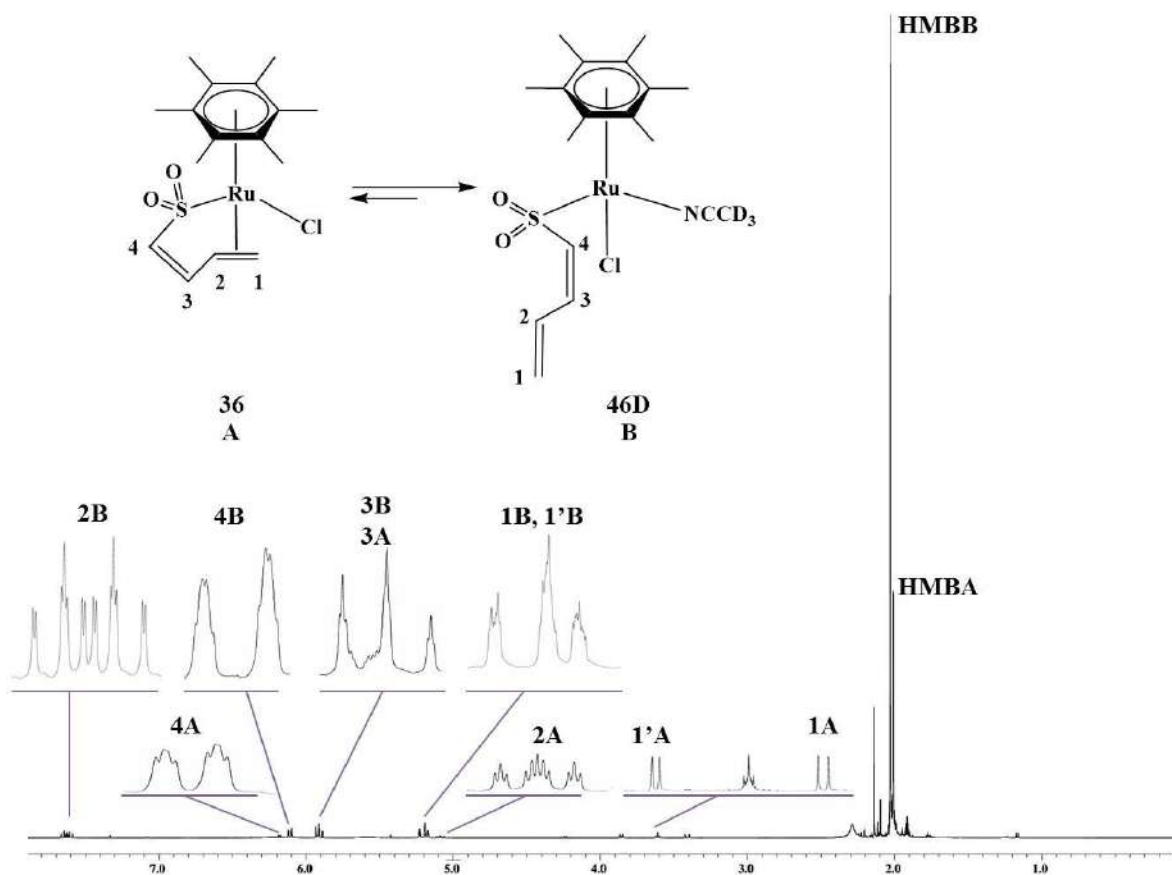


Figura 2.6.- Espectro de RMN de $^1\text{H}(\text{CD}_3\text{CN})$ del equilibrio entre **36** y **46D**.

2.3.1.6.4 Reacción de adición de CD_3CN a **37**. Detección de **47D**

El monitoreo a través de la RMN de ^1H del compuesto **37** en CD_3CN mostró la formación en trazas del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)(\text{CD}_3\text{CN})\text{Cl}]$ (**47D**) mismo que permaneció sin cambio aún después de 6 días en disolución.

El compuesto **37** en CD₃CN al calentarse a 75 °C durante 2 horas a nivel tubo de resonancia, mostró a través de la RMN de ¹H señales anchas para el ligante butadiensulfonilo, lo que sugiere un comportamiento fluxional, al disminuir gradualmente la temperatura hasta 45 °C, se observaron señales finas para **37** y trazas de **47D**, en vista de estos resultados se decidió no llevar a cabo el estudio de **37** con CH₃CN.

Con la finalidad de conocer si se favorecerían reacciones de adición oxidativa, se llevo a cabo la adición de iodo molecular al compuesto **36** sin encontrar evidencia de la formación de un producto de Ru(IV), contrastando con los resultados de la química del [Cp*Ru(η⁵-CH₂CHCRCHSO₂)] en donde se aislan compuestos del tipo [Cp*Ru(η³-heterodienilo)(X)₂] (X = Cl, I).^[34b]

2.3.2 Caracterización de los compuestos **35**, **38-46**, **44D-47D**

Los compuestos **35**, **38-46**, **44D-46D** se caracterizaron con técnicas analíticas y espectroscópicas, estas últimas validaron el modo de coordinación en disolución. Se presenta además la estructura cristalina del compuesto [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(PMe₃)Cl] (**41**).

2.3.2.1 Espectroscopía de RMN de ¹H, ⁷Li, ¹³C, ³¹P{¹H} de los compuestos **35**, **38-46**, **44D-47D**

Los productos de adición **35**, **38-46**, **44D-47D** obtenidos a partir de **36** y **37** con LiCl, CO, **3K**, **3K-Me**, PMe₃, PPh₃, PPh₂, piridina, piridina-d₅, CH₃CN y CD₃CN, mostraron de acuerdo a la espectroscopía de RMN de ¹H (tabla 2.9) y ¹³C (tabla 2.10), la no coordinación de la doble ligadura terminal del ligante butadiensulfonilo en **36** y **37** y el cambio de conformación de *U* torcida a *S*, de acuerdo a las constantes de acoplamiento observadas para los hidrógenos H1, H1', H2, H3 y H4 del ligante butadiensulfonilo en los compuestos **35**, **38-46** y **44D-47D**.

Los desplazamientos químicos de los hidrógenos H1-H4 del ligante 5- η -SO₂CHCHCHCH₂ son desplazados a frecuencias altas, característico de dienos no coordinados y con ello se tiene evidencia indirecta de la coordinación exclusiva de los ligantes butadiensulfonilo o butadiensulfinato de y litio a través del azufre, esto último se confirmó a través de la difracción de rayos X del compuesto **41**.

El H2 del ligante butadiensulfonilo muestra una desprotección atribuida a una interacción intramolecular con uno de los oxígenos del grupo sulfona, característico de una conformación S, como se describió en el esquema 2.2. Se confirma la misma estructura para **41** en disolución y en estado sólido y de acuerdo a la semejanza espectroscópica de **41** con **35**, **38-46**, **44D-47D** se propone que la interacción intramolecular ocurre en todos los casos.

Se confirma la presencia del litio del compuesto **35** al observarse en la RMN de ⁷Li en acetona-d₆ una señal fina en 1.29 ppm. La RMN de ¹H confirma la ausencia de THF coordinado.

La labilidad del enlace Li-O y Ru-Cl en disolución se confirma al analizar a **35** en acetona-d₆, se observa que se regenera el precursor **37** y el dímero [(HMB)Ru(μ -Cl)Cl]₂ (**1**) por pérdida de LiCl y del 3-metil-butadiensulfoniluro de litio. Si el compuesto **35** es analizado en THF-d₈ se observa un equilibrio con el compuesto tetranuclear **34** después de 24 horas, figura 2.7.

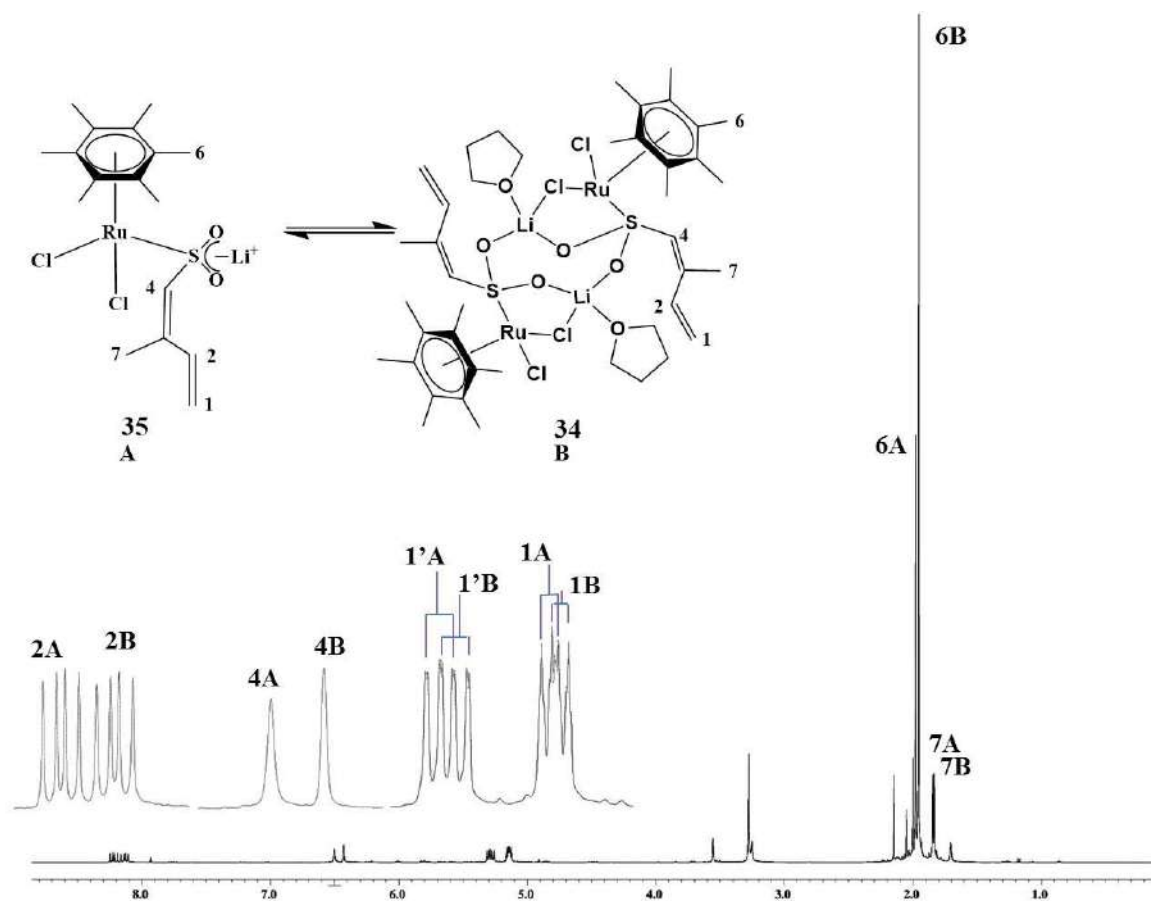


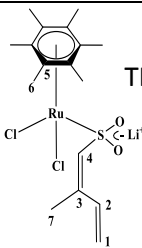
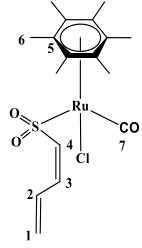
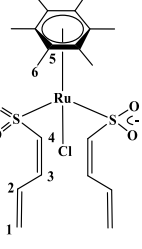
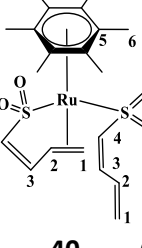
Figura 2.7.- RMN de ^1H (THF- d_3) de **35** transformándose a **34**.

La RMN de ^1H y ^{13}C del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**39**) muestra un sólo juego de señales para cada hidrógeno y carbono de ambos ligantes butadiensulfonilo y butadiensulfinato, lo que sugiere que son químicamente equivalentes en la escala de tiempo del experimento de RMN. La integración de **39** confirma la relación de intensidades 2:1, respecto de los ligantes butadiensulfonilo y el hexametilbenceno, respectivamente.

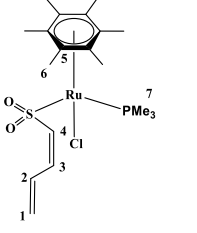
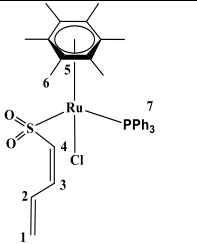
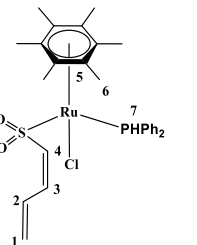
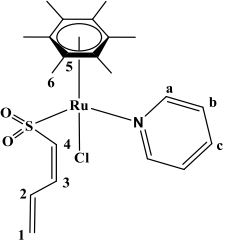
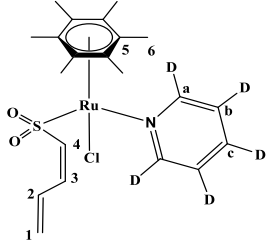
Esto mismo fue observado por Paz-Michel, al llevar a cabo el estudio en disolución del compuesto de rodio $[\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-KSO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**11b**), el cual mostró también que ambos ligante son químicamente equivalentes.^[31b]

La RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el compuesto **40** presenta dos modos de enlace para los ligandos butadiensulfonilo coordinados 1,2,5- η y 5- η . El doble enlace terminal coordinado del ligante 1,2,5- η presenta señales a frecuencias bajas, mientras que lo opuesto se observa para el doble enlace interno. En el ligante 5- η ambas insaturaciones muestran señales a frecuencias altas, lo que indica que los dobles enlaces no participan en el enlace con el rutenio.

Tabla 2.9. RMN de $^1\text{H}^a$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **35**, **38-45**, **44D-46D**.

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me	H4	H6	Otros
 <p>35 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$</p>	5.30 d (17.5)	5.17 d (11.9)	8.26 dd (10.9, 17.8)	1.87 S	6.46 s	1.98 s	5.30 d (17.5)
	5.37 dd (0.9, 17.7)	5.22 dt (1.6, 10.9)	8.16 dd (10.9, 17.7)	1.88 d (1.2)	6.32 s	1.98 s	5.37 dd (0.9, 17.7)
 <p>38 CDCl_3</p>	5.33 d (16.9)	5.31 d (10.1)	7.64 dt (1.1, 10.7, 17.0)	6.05 t (11.1)	6.53 d (11.1)	2.28 s	
 <p>39 CDCl_3</p>	5.27 d (17.0)	5.26 d (9.9)	7.74 dt (16.3, 10.7)	5.94 t (11.1)	6.48 d (11.0)	1.98 s	
 <p>40 CDCl_3</p>	3.13 (d, 12.4) 5.33 (d, 16.3)	3.43 (d, 9.2) 5.32 (d, 8.1)	4.88 (t, 10.8) 7.64 (dt, 11.0, 16.3)	6.01 (d, 6.0) 5.96 (t, 11.0)	6.29 (d, 6.0) 6.47 (d, 10.6)	2.20 s	

Continuación tabla 2.9

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me	H4	H6	Otros
 <p>41 C₆D₆</p>	5.07 d (17.2)	5.10 d (8.7)	8.44 dt (1.1, 10.5, 17.2)	5.81 t (11.1)	7.20 d (11.0)	1.71 s	1.39(d, 10.6, PMe ₃) δ ³¹ P = 6.75(s)
 <p>42 CDCl₃</p>	5.03 d (17.0)	5.07 d (10.2)	7.51 dt (10.6, 17.0)	5.38 t (11.1)	6.17 d (11.3)	1.79 s	7.15-7.75(m, PPh ₃) δ ³¹ P = 35.4(s)
 <p>43 C₆D₆</p>	4.98 d (17.3)	5.01 d (9.9)	8.28 dt (11.0, 17.0)	5.72 t (11.0)	6.92 d (11.3)	1.61 s	6.96-7.20(m, PPh ₂) 7.70-7.79(m, PPh ₂) 7.09(d, 422.8, P-H) δ ³¹ P = 28.85(s)
 <p>44 CD₃CN</p>	5.01 m (17.1, 2.3)	5.11 m (10.1)	7.64 dt (11.0, 17.3)	5.48 t (11.1)	5.65 d (11.4)	1.89 s	8.86 (dd, 5.0, 1.4, a) 7.37(d, 6.7, 7.6, b) 7.80(tt, 1.6, 7.7, c)
 <p>44D CDCl₃</p>	4.97 d (17.1)	5.07 d (10.1)	7.66 dt (11.0, 17.1)	5.51 t (11.1)	5.75 d (11.1)	1.95 s	-----

Continuación tabla 2.9

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me	H4	H6	Otros
<p>45 CDCl₃</p>	5.10 d (17.3)	5.11 d (11.7)	7.89 dd (11.0, 17.1)	1.40 s	5.71 s	1.96 s	8.97(d, 9.0, a) 7.72(t, 7.6, b) 7.29(t, 6.9, c)
<p>45D CDCl₃</p>	5.11 d (17.0)	5.12 d (10.6)	7.89 dd (11.0, 16.6)	1.41 s	5.72 s	1.98 s	-----
<p>46 acetona-d₆</p>	5.17 dd (2.5, 17.3)	5.10 dt (1.0, 9.9)	7.78 dt (0.7, 10.6, 17.0)	5.86 d (10.2)	6.21 d (10.6)	2.06 s	2.46 (s, <u>CH₃CN</u>)
<p>46D CD₃CN</p>	5.21 m (17.0)	5.18 m (10.7)	7.63 m (1.0, 1.2, 10.6, 17.2)	5.91 ta (11.2)	6.11 m (1.2, 1.9, 11.2)	2.03 s	-----
<p>47D CD₃CN</p>	5.30 d, (17.4)	5.18 dt (1.8, 10.9)	7.87 dt (11.1, 17.0)	2.13 s	6.14 s	2.18 s	

a) δ = ppm, J(Hz), s = singulete, d = doble, dd = doble de dobles, t = triple, dt = doble de triple, m = multiplete, tt = triple de triples, ta = triple aparente.

Del estudio espectroscópico de los compuestos **35**, **38**, **39**, **41-46**, **44D-46D** se concluye que el ligante butadiensulfonilo adopta una conformación *S* y se enlaza al rutenio exclusivamente a través del átomo de azufre. La adición de los ligandos de dos electrones no modifican significativamente los desplazamientos químicos de los hidrógenos y carbonos del ligante butadiensulfonilo.

En contraste es interesante mencionar que el desplazamiento químico del carbono cuaternario del ligante hexametilbenceno (C5) es sensible a los diferentes ligandos empleados, se observa una desprotección del mismo cuando se adiciona un ligante con mayor capacidad π -aceptora.

Tabla 2.10.- RMN^a de ¹³C, ⁷Li para los compuestos **35**, **38-46**, **44D-47D**.

Compuesto	C1	C2	C3/Me	C4	C5	C6	Otros
35 THF-d ₈ (CD ₃) ₂ CO	115.17	134.60	132.94 18.20	137.40	95.02	14.59	$\delta^7\text{Li} = 0.20$
	116.52	134.03	134.11 18.36	137.02	95.31	14.75	$\delta^7\text{Li} = 1.29$
38^b CDCl ₃	123.87 t (158.4, 5.8)	131.74 ddd (162.7, 10.1, 3.8)	132.13 t (154.5)	139.25 d (175.6)	112.09	16.54 q (130.0)	195.54
39^b CDCl ₃	122.64 t (156.4)	132.66 dd (161.7, 9.1)	129.63 d (154.5)	139.45 d (172.7)	103.74	15.81 q (128.8)	-----
40 CDCl ₃	62.48 124.14	87.06 131.37	130.25 132.20	152.53 135.67	116.59	16.41	-----
41^b C ₆ D ₆	120.42 t (156.8, 5.4)	134.01 ddd (162.2, 10.8, 3.8)	128.12 d (158.3)	140.77 d (163.9)	102.77	15.78 q (128.8)	16.76 d (129.5)
42 CDCl ₃	120.74	133.08	128.55	138.28	105.01	15.71	133.97(d, 17.3, o) 128.9(d, 8.64, m) 130.0(s, p)
43 C ₆ D ₆	120.60	133.57	129.11	138.94	103.08	14.96	135.82(d, 10.6, o) 133.02(d, 7.7, o) 130.48(d, 1.92, m) 129.59(d, 1.92, m) 128.12 (s, p) 128.04 (s, p)

Continuación tabla 2.10

Compuesto	C1	C2	C3/Me	C4	C5	C6	Otros
44 CD ₃ CN	120.80	132.62	129.29	138.53	97.67	14.62	155.11(Ca) 125.29(Cb) 137.90(Cc)
44D CDCl ₃	121.63	132.44	130.88	137.63	97.76	15.39	154.63 (t,28.80, Ca) 124.68 (t, 25.43, Cb) 137.12 (t, 24.95, Cc)
45 CDCl ₃	116.80	133.92	135.93 19.01	136.96	97.69	15.38	155.23(Ca) 125.01(Cb) 137.41(Cc)
45D CDCl ₃	116.80	133.91	135.90 19.01	136.97	97.68	15.38	154.79 (t, 27.83, Ca) 124.50 (t, 24.95, Cb) 136.96 (t, 24.95, Cc)
46 (CD ₃) ₂ CO	120.07	133.28	128.96	139.79	98.08	14.89	0.39 (<u>CH₃CN</u>), 116.96(<u>CD₃CN</u>)
46D CD ₃ CN	121.05	132.70	129.53	139.48	98.32	15..00	0.43 (<u>CD₃CN</u>), 117.41(<u>CD₃CN</u>)
47D CD ₃ CN	116.15	133.95	138.44 16.04	141.67	98.27	15..00	0.43 (<u>CD₃CN</u>), 117.44(<u>CD₃CN</u>)

a) Ver estructuras tabla 2.9, δ = ppm, J = Hz, d = doble, dd = doble de doble, t = triple, q = cuarteto. b) espectro acoplado

El grupo SO₂ del ligante butadiensulfonilo se considera con capacidad aceptora π , como ya se estableció en la sección 1.4, por tanto no es de extrañarse que el compuesto **40** al contener dos grupos sulfonas, presente la mayor desprotección del carbono cuaternario del hexametilbenceno, seguido por el compuesto **38**, que tiene un grupo CO, ligante representativo de la capacidad π -aceptora.

Se observa que el desplazamiento químico del carbono C5 del HMB sufre un corrimiento a frecuencias bajas conforme se sustituyen ligantes σ -donadores con una menor capacidad π -aceptora (**42** > **39** > **43** \cong **41**); los desplazamientos químicos más bajos se presentan cuando son adicionados ligantes σ -donadores (**46** \cong **6D** \cong **47D** \cong **44** \cong **44D** \cong **45** \cong **45D** > **35**), por lo que se puede concluir que la densidad electrónica donada por estos ligantes es distribuida a través de los ligantes hexametilbenceno y por el grupo sulfona del ligante butadiensulfonilo.

2.3.2.2 Espectroscopía en el IR de los compuestos 35, 38-45, 44D y 45D

El espectro de IR mostró bandas características del doble enlace S=O del ligante butadiensulfonilo. Las bandas de estiramiento, simétrica (ν_s) y asimétrica (ν_a) se observan a números de onda menores comparados con el SO₂ libre (1147, 1351 cm⁻¹), tabla 2.11. Lo anterior permite establecer la capacidad σ -donadora y π -aceptora de los ligantes butadiensulfonilo o butadiensulfinato, como se describió en la sección 1.4.

Tabla 2.11.- Frecuencias de estiramiento $\nu(\text{S}=\text{O}, \text{cm}^{-1})$ en KBr para los compuestos **35**, **38-45**, **44D** y **45D**.

Compuesto	$\nu(\text{SO})_s$	$\nu(\text{SO})_a$
35	1029	1122, 1143
38	1055	1201
39	1039	1156
40	1046	1179
41	959,1040	1168
42	1051	1192
43	1041	1178
44	1027	1162
44D	1030	1163
45	1037	1162
45D	1034	1159

Las frecuencias de estiramiento S=O se ven directamente afectadas por los ligantes donadores de dos electrones, encontrando que dependiendo de la capacidad σ -donadora y π -aceptora estas bandas son desplazadas respectivamente a menor o mayor número de onda.

Los ligantes CO y PPh₃ en los compuestos **38** y **42**, respectivamente, son los que presentan un mayor número de onda, lo que refleja una menor contribución π -aceptora por parte del ligante butadiensulfonilo.

La coordinación de la doble ligadura en los compuestos **36** (1047, 1187 cm⁻¹) y **37** (1043, 1182 cm⁻¹) y de un segundo ligante butadiensulfonilo en **40** (1046, 1179 cm⁻¹), permite que la retrodonación de la densidad electrónica sea distribuida a través de la doble ligadura terminal y del grupo SO₂, por lo que en consecuencia el ligante butadiensulfonilo participa más efectivamente en la retrodonación.

Los ligantes σ -donadores con escasa capacidad π -aceptora incrementa la participación del ligante butadiensulfonilo, así como en los derivados con PPh₂ y PMe₃ (**43** y **41**).

La baja capacidad π -aceptora de la piridina, piridina-d₅ y el butadiensulfoniluro de potasio en los compuestos **44**, **44D**, **45**, **45D** y **39** respectivamente, se refleja al observar las menores frecuencias de estiramiento para el enlace S=O. Es interesante mencionar que la mayor capacidad aceptora del ligante butadiensulfonato se observa en el compuesto **35**, ya que incorpora a dos átomos de cloro en su estructura. Comparativamente en el compuesto **39** con un átomo de cloro y dos ligantes: butadiensulfonilo y butadiensulfonato, los enlaces S-O presentan mayor carácter sp².

Cuando los enlaces S=O están localizados, la forma de las bandas del grupo sulfona son finas en el espectro de IR (**36-38**, **40-45**), para los derivados en los cuales los átomos de oxígeno interaccionan con un metal alcalino Li o K, como es el caso de **35** y **39**, estas bandas son anchas, por lo que la forma de las bandas de estiramiento S=O en el IR permite predecir la presencia o ausencia de los metales

alcalinos en estos ligantes coordinados, figura 2.8. La misma tendencia ha sido observada en la química análoga del Cp*M (M = Ru, Rh, Ir).^[31a,b, 32a]

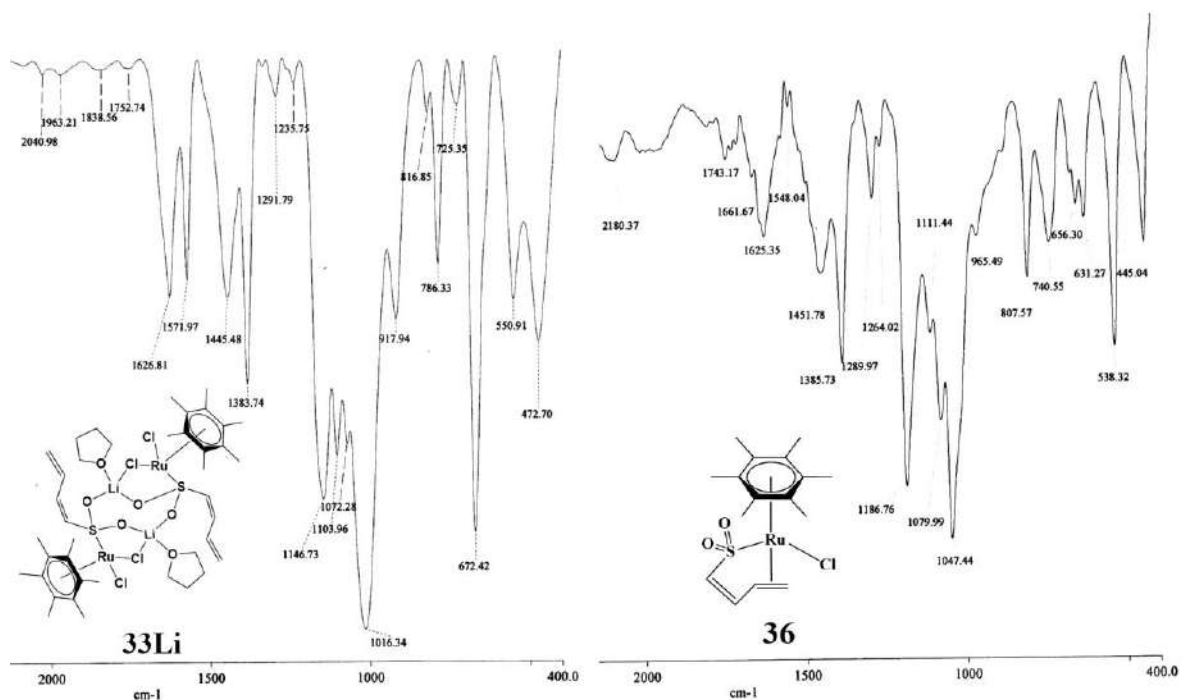


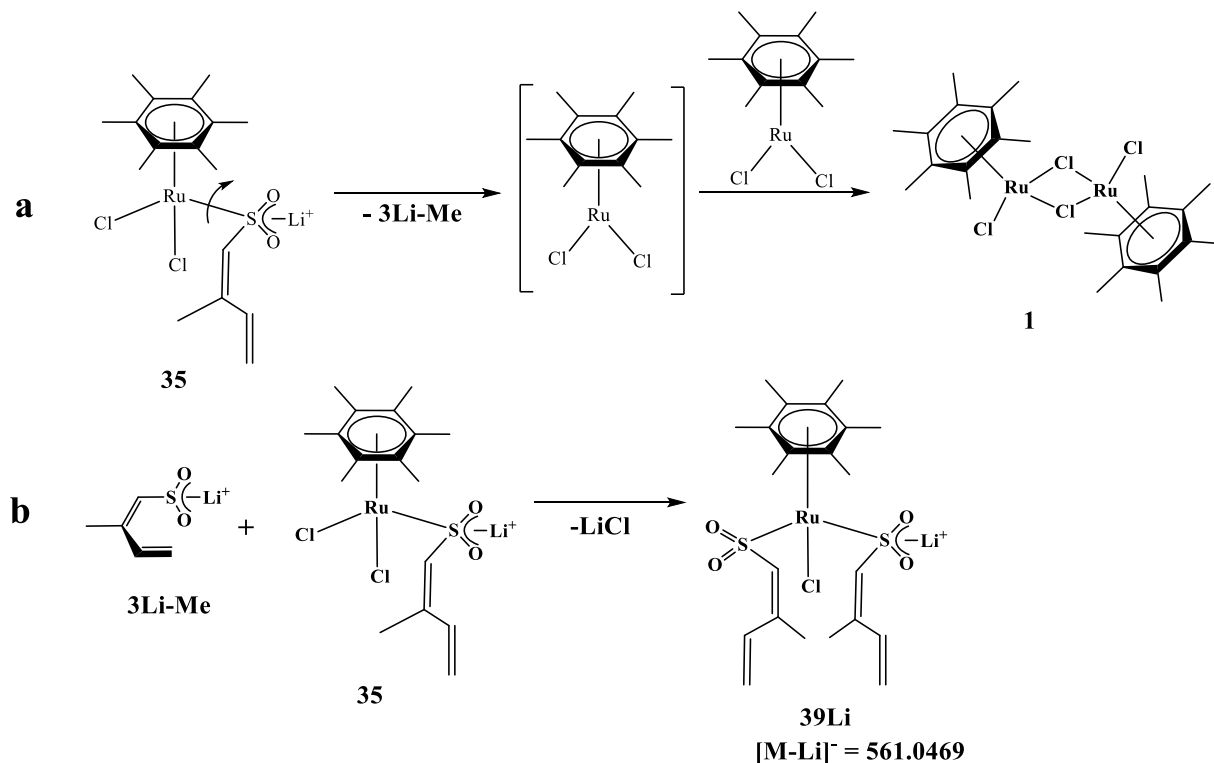
Figura 2.8.- Espectros de IR(KBr) de los compuestos **33Li** y **36**.

2.3.2.3 Espectrometría de masas de los compuestos **35**, **38-45**, **44D** y **45D**

La espectrometría de masas de los compuestos **38**, **40-45**, **44D** y **45D** se determinó con tiempo de vuelo (MS-TOF) en modo positivo ($[M+H]^+$ = **38**, 445.0174; **40**, 499.0545; **43**, 603.0822; **44**, 496.0646; **44D**, 501.0965; **45**, 510.0798; **45D**, 515.1120; $[M+Na]^+$ = **41**, 515.0487; **42**, 701.0963) y en modo negativo ($[M-K]^-$ = **39**, 533.0167), en todos los casos se observó el ión molecular esperado, los datos de los errores experimentales y DBE (Double Bond Equivalents) se presentan en la sección experimental.

El compuesto **35** presenta inestabilidad en disolución, misma que se confirmó a través de la espectrometría de masas, en donde se observa la desproporción del

mismo. El ión molecular en modo negativo ajusta para un compuesto con dos ligantes: un butadiensulfonilo y un butadiensulfinato, que sería análogo al derivado de potasio **39** pero con litio, la formación de **39Li** se muestra en el esquema 2.14.



Esquema 2.14.- Formación de **39Li**.

Se propone como primer paso la ruptura del enlace Ru-S para generar **3Li-Me** y la especie coordinadamente insaturada $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cl})_2]$ que se acopla con otro fragmento $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cl})_2]$ para formar el dímero **1**, esquema 2.14a. **3Li-Me** reacciona con otra molécula de **35**, a través de la reacción de metátesis para formar a **39Li**, que es detectado en modo negativo, esquema 2.14b.

2.3.2.4 Difracción de rayos X del compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5-\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{Cl})(\text{PMe}_3)]$ (**41**)

Se obtuvieron cristales de **41** por difusión directa de hexano a una disolución concentrada de **41** en diclorometano a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Los cristales pertenecen a un

sistema ortorrómbico con grupo espacial $Pna2_1$ y presenta cuatro moléculas en la celda unitaria, figura 2.9.

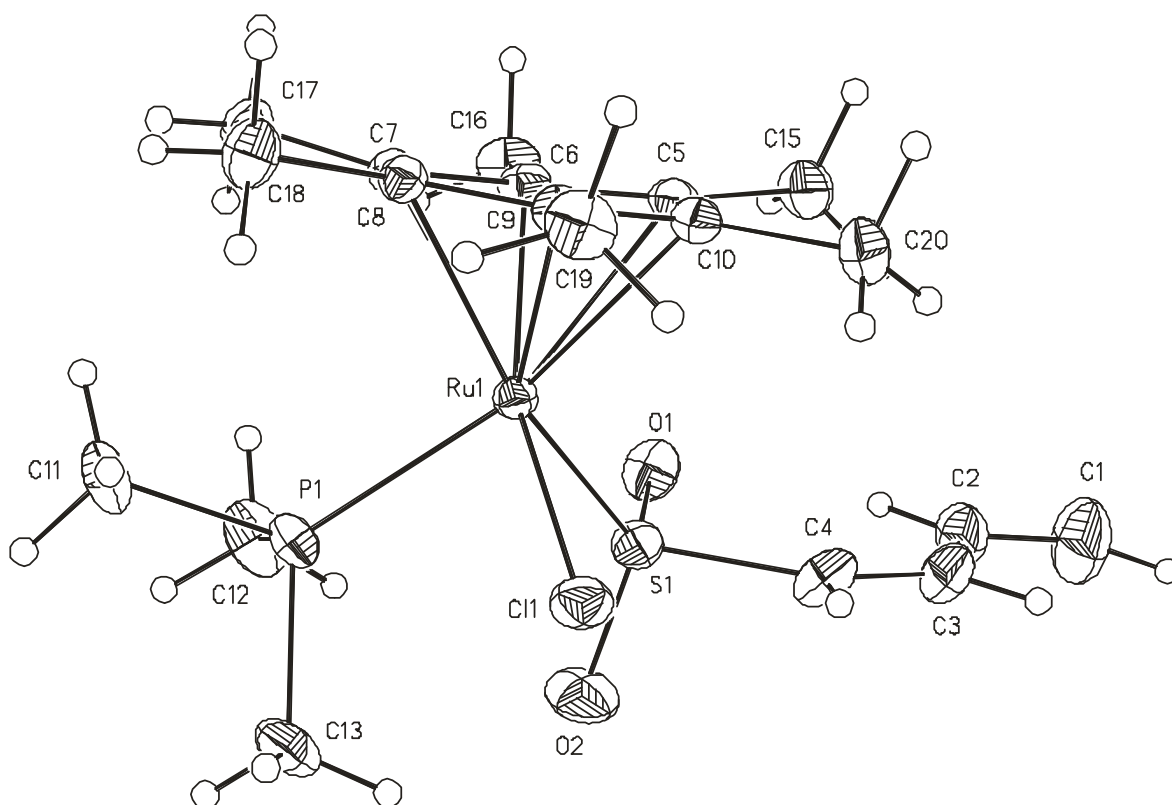


Figura 2.9.- Estructura cristalina del compuesto **41**.

Se propone una estructura octaédrica distorsionada alrededor del Ru, considerando tres sitios de coordinación para el ligante HMB, una para el ligante butadiensulfonilo que se enlaza exclusivamente a través del átomo de azufre y las dos posiciones restantes para la trimetilfosfina y el átomo de cloro, figura 2.9.

Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados del compuesto quiral de tipo medio sándwich están dadas en las tablas 2.12 y 2.13.

Tabla 2.12.- Longitudes de enlace (Å) seleccionados del compuesto **41**.

C(1)-C(2)	1.342(8)	C(2)-C(3)	1.435(8)
C(3)-C(4)	1.323(7)	C(4)-S(1)	1.794(5)
S(1)-O(1)	1.455(3)	S(1)-O(2)	1.462(4)
P(1)-Ru(1)	2.3417(11)	S(1)-Ru(1)	2.2996(11)
Cl(1)-Ru(1)	2.4151(11)	HMB(centroide)-Ru	1.768(15)

Tabla 2.13.- Ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **41**.

S(1)-Ru(1)-P(1)	87.35(4)	O(1)-S(1)-O(2)	113.2(2)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.70(4)	C(3)-C(4)-S(1)	128.4(4)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.49(4)	C(4)-C(3)-C(2)	130.4(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.06(1.55)	C(1)-C(2)-C(3)	124.7(6)

La longitud de enlace S(1)-Ru(1) [2.2996(11) Å] y las correspondientes C(1)-C(2) [1.342(8) Å] y C(3)-C(4) [1.323(7) Å], figura 2.10, confirma la coordinación del ligante butadiensulfonilo exclusivamente a través del átomo de azufre.

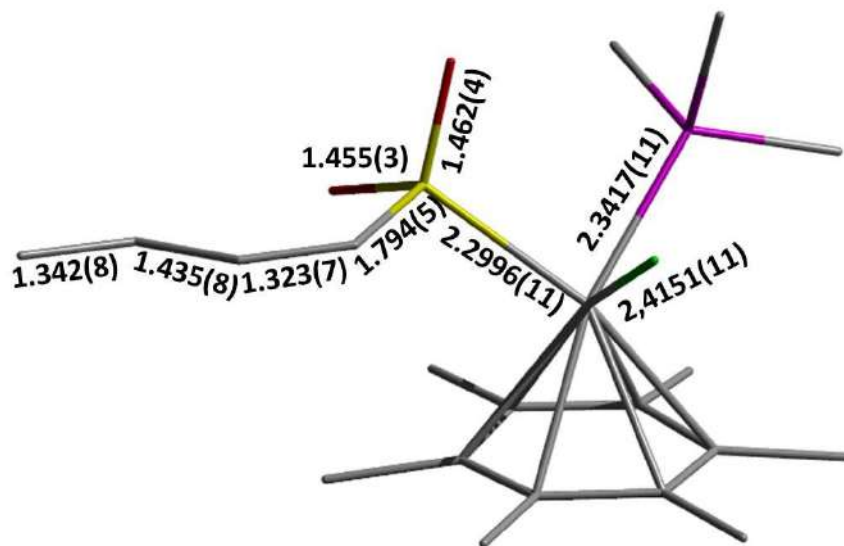


Figura 2.10.- Longitudes de enlace del compuesto **41**.

Los ángulos de enlace [S(1)-Ru(1)-P(1), 87.35(4); P(1)-Ru(1)-Cl(1), 87.70(4); S(1)-Ru(1)-Cl(1), 87.49(4)] confirman la geometría octaédrica distorsionada de **41** y de acuerdo al ángulo de torsión C(1)-C(2)-C(3)-C(4) de $-177.06(1.55)^\circ$ se confirma la conformación S del ligante butadiensulfonilo, tabla 2.13.

Se observa que la longitud de enlace de H2 y O1 del ligante butadiensulfonilo ($H2-O1 = 2.3273 \text{ \AA}$) es menor a los radios de Van der Waals (2.95 \AA), figura 2.11, por lo que se puede considerar como una interacción intramolecular efectiva, lo que confirma la desprotección del hidrógeno H2 observada mediante la RMN de 1H , lo mismo se observa en la longitud de enlace del hidrógeno H4 y Cl de 2.7448 \AA con un valor menor a los radios de Van der Waals (3.35 \AA), por lo que se concluye que la molécula posee la misma estructura tanto en disolución como en estado sólido.

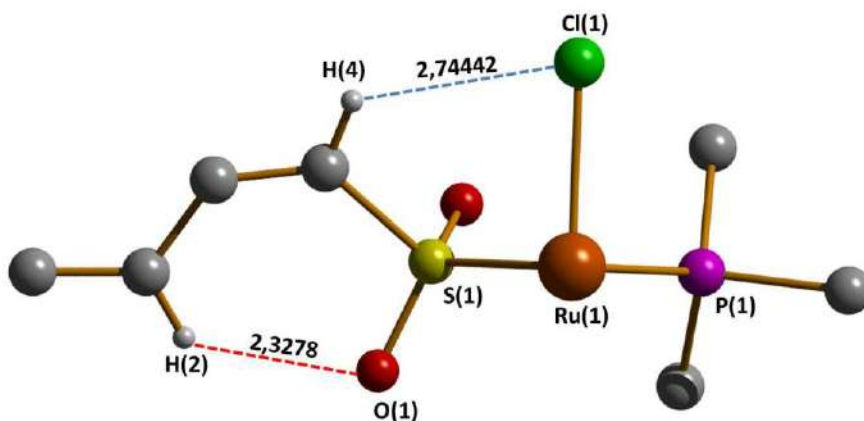


Figura 2.11.- Interacción intramolecular entre H2-O y H4-Cl del compuesto **41**.

El estudio comparativo del compuesto **41** con los análogos $[Cp^*M(5-\eta-SO_2CHCHCH_2)(Cl)(PMe_3)]$ ($M = Ir$, **12aMe-S**,^[31c] $M = Rh$, **12bMe-S**^[31b]) muestra en los tres casos la conformación S del ligante butadensulfonilo y la coordinación de éste a través del azufre. La distancia M(1)-P(1) es significativamente más larga para el compuesto **41** [$2.3417(11) \text{ \AA}$] en comparación con los derivados [**12aMe-S**, $2.284(3) \text{ \AA}$; **12bMe-S**, $2.283(3) \text{ \AA}$], lo mismo ocurre para la longitud de enlace M(1)-Cl(1) de **41** [$2.4151(11) \text{ \AA}$] y [**12aMe-S**, $2.395(3) \text{ \AA}$; **12bMe-S**, $2.402(3) \text{ \AA}$] y se tiene prácticamente la misma longitud de enlace

S(1)-M(1) para los tres compuestos [**41**, 2.2996(11) Å; **12aMe-S**, 2.301(3) Å; **12bMe-S**, 2.307(3) Å].

La distancia Cp*(centroide)-Ir del compuesto **12aMe-S**, es mayor comparada con la del compuesto **41** HMB(centroide)-Ru, lo que demuestra una mayor interacción del HMB con el metal en comparación con el Cp*.

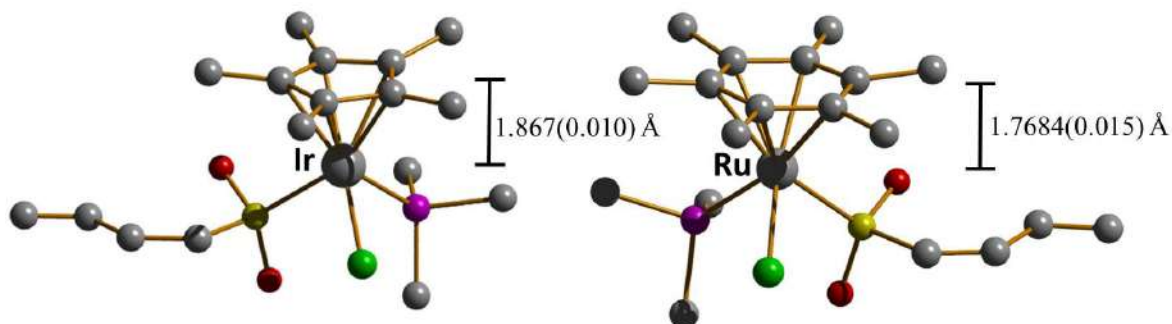


Figura 2.12.- Estructuras cristalinas de **12aMe-S** y **41**.

Las longitudes de enlace Ru(1)-P(1) y Ru(1)-Cl(1) del compuesto **41** [2.3417(11) Å, 2.4151(11) Å] y del derivado diclorado **41Cl** [2.343(3) Å], [(2.422(3), 2.424(3) Å],^[48] presentan gran semejanza.

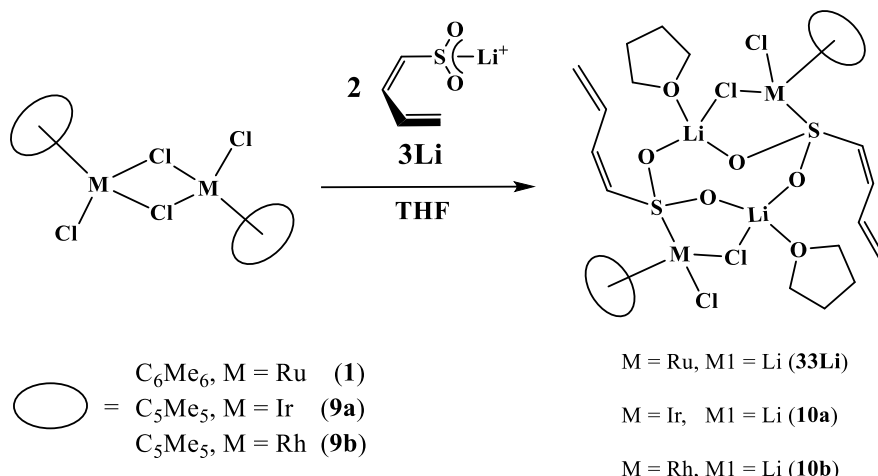
2.4 Estudio comparativo de reactividad de los compuestos isoelectrónicos en la capa de valencia del tipo [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Cl)L], [(HMB)Ru(1,2,5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Cl)] y [Cp*M(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Cl)L] (M = Rh, Ir), [Cp*Ir(1,2,5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Cl)]

Al llevar a cabo un estudio comparativo de la reactividad entre los compuestos [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(THF)(M)(Cl)₂]₂ (M = Li, **33Li**; K, **33K**), [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCHCHSO₂)Cl] (**36**), [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(L)Cl] (L = PMe₃, **41**; PPh₃, **42**), [(HMB)Ru(5-η-KSO₂CHCHCHCH₂)(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)Cl] (**39**), [(HMB)Ru(1,2,5-η-

$\text{CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ (**40**), con los análogos de iridio y rodio, $[\text{Cp}^*\text{M}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{THF})(\text{Li})(\text{Cl})_2]_2$ (M = Ir, **10a**; Rh, **10b**), $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{Cl}]$ (**11a**), $[(\text{Cp}^*\text{M}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{L})\text{Cl}]$ M = Ir, L = PMe_3 , **12aMe-S**; PPh_3 , **12aPh-S**; M = Rh, L = PMe_3 , **12bMe-S**; PPh_3 , **12bPh-S**), $[\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-}\eta\text{-}\{\text{K}^+\text{SO}_2\}\text{CHCHCHCH}_2)(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{Cl}]$ (**11b**), $[\text{Cp}^*\text{Rh}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ (**12b**) en términos generales se concluye que la selectividad encontrada en la síntesis de los derivados de rutenio es significativamente menor a la de los compuestos de rodio e iridio.

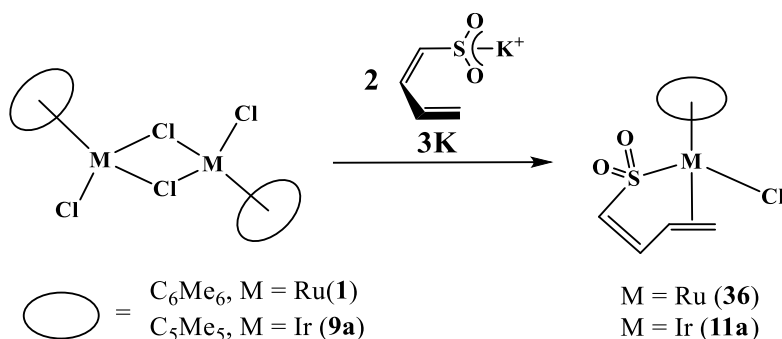
Como se discutió previamente, la mayor estabilidad del derivado **33Li** en disolución de THF se debe al mayor efecto inductivo del ligante areno en comparación con el Cp^* en los derivados **10a** y **10b**. Sin embargo, cuando se adiciona un equivalente de **3K** a **1** se detecta espectroscópicamente al compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{THF})(\text{K})(\text{Cl})_2]_2$ (**33K**), en contraste las especies análogas de potasio a **10a** y **10b** no han sido detectadas.

Las reacciones de los dímeros $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**), $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (M = Ir, **9a**; Rh, **9b**) con **3Li**, esquema 2.15, permitieron la adición del ligante butadiensulfoniluro de litio a los centros metálicos. Los rendimientos para el compuesto **33Li** (33%) se encuentra intermedio a los obtenidos para los compuestos **10a** (17%)^[32a] y **10b** (82%)^[31b] esquema 2.15, esto atribuido a la poca solubilidad de **1** en THF.



Esquema 2.15.- Reactividad comparativa de **3Li** con **1**, **9a** y **9b**.

Las reacciones de metátesis de **3K** con **1** o **9a** favorecieron la formación de productos mononucleares en donde el ligante butadiensulfonilo se coordina a través del átomo de S y del doble enlace terminal al centro metálico, se obtiene a **36** (54%) y **11a** (63%) en rendimientos moderados, esquema 2.16. El compuesto de rodio a partir de **9b** no se observó. Se estableció la ventaja de utilizar CHCl_3 vs THF en la obtención de **36**, mientras que en la química del dímero **9a** se favorece el uso de THF como disolvente, esto debido a que en la química del (HMB)Ru los disolventes se coordinan al rutenio.

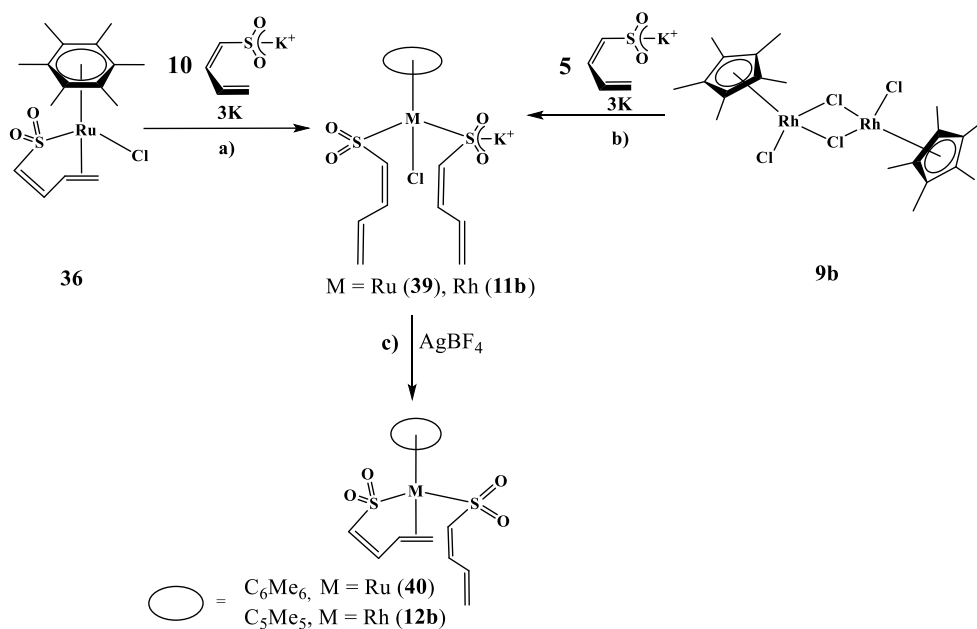


Esquema 2.16.- Reactividad de **1** y **9a** con **3K**.

Las condiciones experimentales de reacción mostraron ser distintas para los compuestos con los ligantes HMB y Cp^* , se encontró que la reacción de adición de **3K** a **36** para obtener **39** (65%), esquema 2.17a, requiere de 10 equivalentes de **3K** y de temperatura controlada (20 °C), lo que contrasta en la obtención del

compuesto de rodio **11b** (90%), que reacciona con 5 equivalentes de **3K** a temperatura ambiente (25 °C), esquema 2.17b, esto atribuido a la inestabilidad termodinámica de **39**.

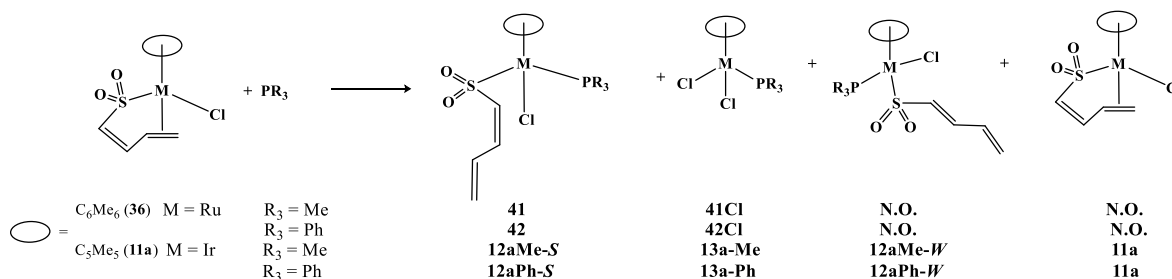
Los compuestos **39** y **11b** reaccionan con AgBF_4 , esquema 2.17c, para dar los compuestos mixtos **40** y **12b**, respectivamente, en donde dos ligandos butadiensulfonilo se encuentran coordinados al centro metálico de forma 5- η y 1,2,5- η .



Esquema 2.17.- a, b) Reacciones de adición de **3K** a **36** y **9b**. c) Reacción de metátesis de **39** y **11b**.

La adición de fosfinas terciarias (PMe_3 y PPh_3) a los precursores **36** y **11a**, dió evidencia de la labilidad de la doble ligadura terminal. El compuesto **11a** mostró menor selectividad en comparación a **36**, esquema 2.18. En ambos casos se obtienen como subproductos los compuestos diclorados **41Cl**, **42Cl**, **13a-Me** y **13a-Ph**.

Se establece que el efecto estérico de la fosfina empleada es directamente proporcional a la facilidad de formación de los compuestos diclorados y su estabilidad en disolución, siendo el compuesto con PPh_3 el más difícil de obtener y más fácil de disociar para el caso de la química con HMB y rutenio.



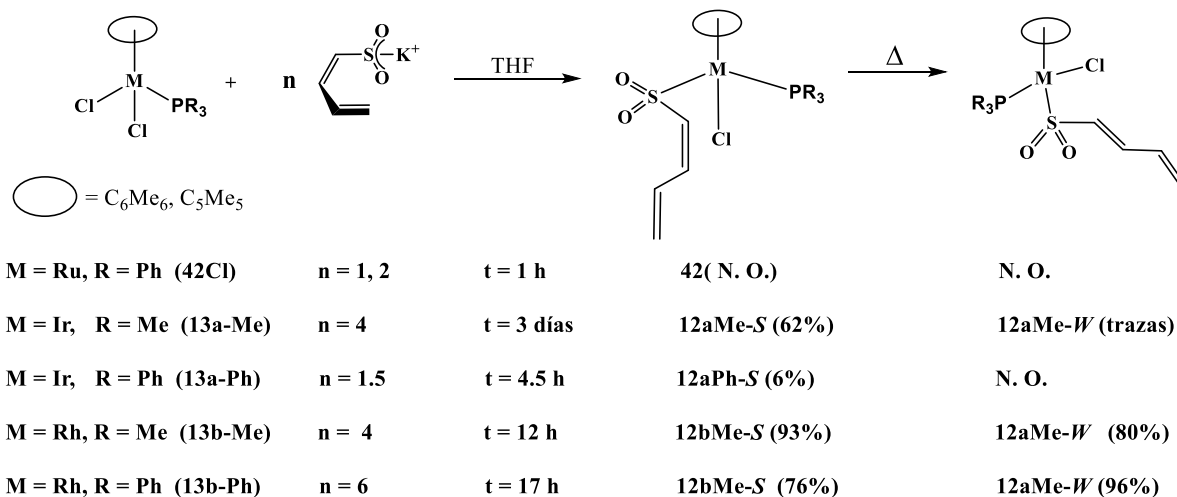
Esquema 2.18.- Reacciones de **36** y **11a** con PMe_3 y PPh_3 . N.O. = no se observa.

La conformación *S* del ligante butadiensulfonilo es exclusiva en los derivados **41** y **42** con el fragmento (HMB)Ru, mientras que los compuestos **12aMe-S**, **12aPh-S**, **13bMe-S** y **13bPh-S**, esquema 2.19, se isomerizan al confórmero *W*. Se confirmó la conformación preferencial del isómero cinético *S* tanto en estado sólido como en disolución para **41**, **12aMe-S** y **12bMe-S**.

Se observa la ventaja de utilizar benceno en la adición de la trifenilfosfina a **36**, que favorece mayoritariamente a **42**, en contraste con la química de **11a** al utilizar THF como medio de reacción se observan reacciones no selectivas, esquema 2.18.

Los compuestos de iridio (**12aMe-S**, **12aPh-S**) y rodio (**12bMe-S**, **12bPh-S**) pueden ser sintetizados en mejores rendimientos a través de las reacciones de metátesis de los compuestos diclorados $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{Cl})_2(\text{PR}_3)]$ [M = Ir, R = Me (**13a-Me**), Ph (**13a-Ph**); M = Rh, R = Me (**13b-Me**), Ph (**13b-Ph**)] y **3K**, las cuales requieren de condiciones severas de reacción y exceso de **3K**, esquema 2.19.

El compuesto **42Cl** no reaccionó con **3K** para dar **42** (tabla 2.7). Lo anterior permite concluir que los mejores precursores en la obtención de los compuestos **42**, **12a** y **12b** son **36**, **13a** y **13b**, respectivamente.



Esquema 2.19.- Reactividad de los precursores **42Cl**, **13a-Me**, **13a-Ph**, **13b-Me** y **13b-Ph** con PMe₃ y PPh₃. N. O.= no se observa.

La espectroscopía en el infrarrojo muestra la influencia electrónica de las fosfinas en las frecuencias de estiramiento S=O. Un comportamiento semejante se observó en la química de los derivados con el ligante Cp*, como se deduce de las frecuencias de estiramiento del enlace S=O descritas en la tabla 2.14.

Tabla 2.14.- Frecuencias de estiramiento (KBr) $\nu(\text{S}=\text{O})$, cm⁻¹.

Compuesto	$\nu(\text{S}=\text{O})$
12aMe-S	959, 1049, 1184
12bMe-S	962, 1028, 1145
12aPh-S	1026, 1057, 1094, 1198
12bPh-S	1046, 1117, 1172
41	959, 1040, 1168
42	1051, 1091, 1192

Se observa que las frecuencias de estiramiento S=O son sistemáticamente mayores para el compuesto de la trifenilfosfina y menores para el compuesto de la trimetilfosfina, los valores obtenidos concuerdan con la mayor capacidad aceptora- π de la trifenilfosfina al poder deslocalizar la carga a través de los anillos

aromáticos. Lo contrario ocurre con la trimetilfosfina que presenta un mayor carácter σ -donador y menor capacidad aceptora- π .

La tendencia observada concuerda con la basicidad de las fosfinas y con sus propiedades σ -donadoras y π -aceptoras, por ende, a mayor densidad electrónica de la fosfina mayor capacidad aceptora π del fragmento sulfonilo.

Se puede observar que los compuestos de iridio con PMe_3 (**12aMe-S**) y PPh_3 (**12aPh-S**) presentan frecuencias de estiramiento mayores comparadas con **41** y **42**, se concluye que la capacidad aceptora π del fragmento SO_2 disminuye de acuerdo a la siguiente tendencia: $\text{Ir} > \text{Ru} = \text{Rh}$ para PMe_3 y PPh_3 .

La adición de fosfinas terciarias a **36** no produce un cambio significativo en los desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la cadena insaturada del ligante butadiensulfonilo.

Los ligantes anclas HMB y Cp^* tienen una participación importante en la distribución de la densidad electrónica donada por las fosfinas. El compuesto de iridio **12aPh-S** presenta un ligante butadiensulfonilo con escasa capacidad aceptora π , lo que conlleva a un aumento en la contribución del ligante Cp^* en la retrodonación, lo anterior se observa a través de la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en donde el carbono cuaternario del Cp^* ($\delta^{13}\text{C} = 98.7$) sufre una protección mayor comparada con su análogo de rodio **12bPh-S** ($\delta^{13}\text{C} = 103.8$), mientras que el compuesto **42** ($\delta^{13}\text{C} = 105.0$) presenta un valor cercano al del compuesto **12bPh-S**, se concluye que la capacidad aceptora- π del ligante ancla HMB en **42** y el Cp^* en **12bPh** es menor comparada con el Cp^* en **12aPh-S**.

La capacidad aceptora π del ligante ancla sigue la misma tendencia en los compuestos con la trimetilfosfina, los valores para los carbonos cuaternarios de **12aMe-S**, **12bMe-S** y **41** son 97.5, 102.9 y 102.8, respectivamente.

El estudio de reactividad se extendió a los compuestos en donde se ha sustituido un hidrógeno por un grupo metilo en la posición central del ligante butadiensulfonilo. Se concluye que sistemáticamente estos derivados reaccionan

comparativamente más lento con la adición de diferentes ligantes donadores de dos electrones, lo que se atribuye a que la coordinación del doble enlace terminal se fortalece debido al efecto inductivo que el metilo confiere a la cadena del butadiensulfonilo.

Los productos obtenidos en esta tesis **33Li**, **36**, **41**, **42**, **39** y **40** son isoelectrónicos en la capa de valencia a los previamente reportados **10a**, **11a**, (**12aMe-S**, **12bMe-S**), (**12aPh-S**, **12bPh-S**), **11b** y **12b**, en donde el estado de oxidación preferido de los metales es: Ru(II), Ir(III) y Rh(III).

2.5 Resultados y discusión de la química de compuestos catiónicos con el (HMB)Ru y el ligante butadiensulfonilo

La química llevada a cabo con los compuestos sándwich semi-abiertos Cp*Ru(II)(heteropentadienilo) con los ligantes penta-, oxopentadienilo y los correspondientes compuestos catiónicos [Cp*M(III)(heteropentadienilo)]X (M = Rh, Ir, X = BF₄), ha permitido conocer la influencia de las propiedades estéricas y electrónicas de los metales y del ligante ancla.

Recientemente se han sintetizado y caracterizado compuestos tipo sándwich semi-abiertos con el ligante butadiensulfonilo y el fragmento Cp*Ru del tipo Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCRCHSO₂) (R = H, Me),^[34] por lo que con el objeto de ampliar el estudio se propuso como objetivo sintetizar los compuestos isoelectrónicos [(HMB)Ru(η^5 -CHCHCRCHSO₂)]X (X = BF₄, OTf; R = H, Me), mismos que se discuten a continuación.

Los compuestos [(HMB)Ru(η^5 -CHCHCRCHSO₂)](X) (**48[X]**) (X = OTf, BF₄, PF₆) fueron complicados de sintetizar, se observó que la reacción procede de forma rápida cuando se utiliza la sal de plata con el contraión BF₄, esta rapidez disminuye de acuerdo al contraión: BF₄ > PF₆ > OTf.

Las reacciones no son selectivas y se determinó que la selectividad de **48[X]** se favorece en el siguiente orden $\text{OTf} > \text{BF}_4 > \text{PF}_6$. De aquí que se decidió elegir **48[OTf]** para llevar a cabo su estudio de reactividad.

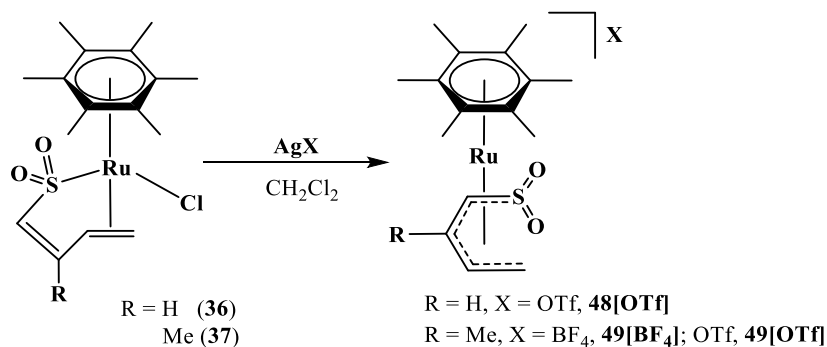
El grupo metilo en C3 del butadiensulfonilo favoreció significativamente el aislamiento de **49[BF₄]** y **49[OTf]**. Se presentan a continuación la síntesis de **49[BF₄]**, **49[OTf]** y **48[OTf]** y las reacciones de adición a los compuestos **49[BF₄]** y **48[OTf]** con ligantes donadores de dos electrones.

2.5.1 Síntesis de los compuestos [(HMB)Ru(η^5 -SO₂CHCRCHCH₂)](X) (R = H, X = OTf, **48[OTf]**; R = Me, X = BF₄, **49[BF₄]**; OTf, **49[OTf]**)

La obtención de los compuestos [(HMB)Ru(η^5 -SO₂CHCRCHCH₂)](X) (R = H, Me, X = OTf, BF₄) fue un reto de síntesis mayor en comparación con sus análogos con Cp*. La química con el ligante HMB se ha caracterizado por la dificultad que presenta el aislamiento de derivados catiónicos con el ligante butadiensulfonilo lo que contrasta con la química del fragmento (HMB)Ru y los ligantes penta- y oxopentadienilo.

La adición de un equivalente de AgX (X = BF₄, OTf) a **36** o **37**, esquema 2.20, produce una suspensión café para **36** (1.5 h) y amarillo para **37** (2 h), de donde se obtienen los compuestos [(HMB)Ru(η^5 -SO₂CHCRCHCH₂)](X) (R = H, X = OTf, **48[OTf]**; R = Me, X = BF₄, **49[BF₄]**; OTf, **49[OTf]**) como sólidos de color café para **48[OTf]** y amarillo para **49[BF₄]** y **49[OTf]** en rendimientos de 66, 78 y 79%, respectivamente.

Los compuestos **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]** son solubles en acetona, acetonitrilo, nitrometano, alcoholes, disolventes clorados (descomponen), parcialmente solubles en éter etílico (descomponen), disolventes aromáticos e insolubles en hidrocarburos saturados y son altamente higroscópicos.



Esquema 2.20.- Reacción de metátesis de **36** y **37** con AgX (X = BF₄, OTf).

La síntesis de **48[OTf]** fue la más complicada e infortunadamente no pudo obtenerse el producto totalmente puro, por tal motivo se buscó favorecer la selectividad del mismo y se utilizaron los precursores [(HMB)Ru(acetona)₃](BF₄)₂ (**2**) y [(HMB)Ru(OTf)₂]_n que reaccionaron con **3K**, se observó que las reacciones proceden rápidamente, sin ser selectivas y muestran dependencia de la temperatura, por lo que deben ser llevadas a cabo a -78 °C. No obstante que **48[OTf]** no pudo ser aislado completamente puro, fue posible llevar a cabo su caracterización espectroscópica.

La síntesis del compuesto [(HMB)Ru(η⁵-SO₂CHCMeCHCH₂)](X) (**49[X]**) se llevó a cabo a través de la reacción de metátesis con las sales AgX (X = BF₄, OTf). El éxito de esta reacción se atribuye a una mayor estabilización de **49[X]** por efecto inductivo del grupo metilo en posición central del ligante butadiensulfonilo lo que fortalece la coordinación al metal.

2.5.1.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]**

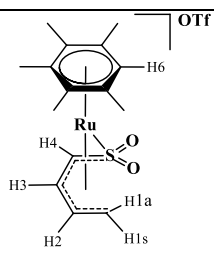
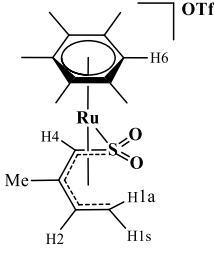
Los compuestos **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]** se caracterizaron a través de la RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, espectroscopía en el infrarrojo y a través de la espectrometría de masas.

2.5.1.1.1 Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]**

La RMN de ^1H del compuesto **48[OTf]**, tabla 2.15, muestra desplazamientos químicos para los hidrógenos H1a (3.13 ppm) y H1s (4.01 ppm) a frecuencias bajas mientras que los hidrógenos H2 y H3 se observan en 5.54 y 6.42 ppm, H4 a su vez se observa en 4.36 ppm.

Estos valores contrastan con los encontrados para el precursor [(HMB)Ru(1,2,5- η -CH₂CHCHCHSO₂)Cl] (**36**), se tiene que los desplazamientos químicos de los hidrógenos H1, H1', H2, H3 y H4 se encuentran en 3.61, 3.73, 5.04, 5.86 y 6.40, respectivamente. El desplazamiento químico a frecuencia baja observada para H4 es atribuida a la presencia del grupo SO₂.

Tabla 2.15.- Desplazamientos químicos de $^1\text{H}(\text{CD}_3\text{NO}_2)^a$ para los compuestos **48[OTf]**, **49[OTf]**, **49[BF₄]**.

Compuesto	H1a	H1s	H2	H3/Me	H4	HMB
 <p>48[OTf]</p>	3.13 dd (3.4, 10.8)	4.01 dd (3.4, 8.9)	5.54 m (7.0, 8.9, 10.6)	6.42 t (7.2)	4.36 d (7.3)	2.45 s
 <p>49[OTf]</p>	3.18 dd (3.4, 10.6)	3.94 dd (3.4, 9.0)	5.35 t (9.8)	2.36 s	4.26 s	2.44 s
49[BF₄]	3.17 dd (3.5, 10.5)	3.92 dd (3.4, 9.0)	5.31 t (9.2)	2.34 s	4.22 s	2.42 s

a) δ = ppm, J(Hz), dd = doble de dobles, t = triple, d = doble, s = simple.

Al comparar los desplazamientos químicos del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)]$, con valores para los hidrógenos, H1a, H1s, H2, H3 y H4 de 2.75, 2.89, 4.13, 4.94 y 3.49, resulta evidente la mayor desprotección de **48[OTf]**, al ser una especie catiónica. Lo anterior puede también observarse en el compuesto catiónico $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})](\text{BF}_4)$ que presenta desplazamientos químicos de 2.46, 4.13, 5.08, 5.76, 7.4 para los hidrógenos H1a, H1s, H2, H3 y H4, lo que confirma que la desprotección de H2 y H3 es ocasionada al carácter electrofílico del sistema.

Las constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_2} = 7.0 \text{ Hz}$ y $^3J_{\text{H}_2\text{-H}_{1s}} = 8.9 \text{ Hz}$ del compuesto **48[OTf]**, se establece una conformación *U* del ligante butadiensulfonilo y debido a la semejanza en las constantes de acoplamiento de **49[BF₄]** y **49[OTf]**, se extrapola el mismo resultado.

La coordinación de todos los átomos de carbono al rutenio queda establecida al analizar los desplazamientos químicos de ^{13}C , tabla 2.16.

Tabla 2.16.- Desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{CD}_3\text{NO}_2)^{\text{a}}$ e IR^b para los compuestos **48[OTf]^c**, **49[OTf]**, **49[BF₄]**.

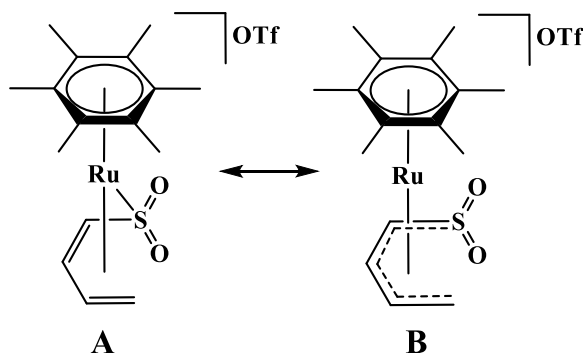
Compuesto	C1	C2	C3/C7	C4	C5	C6	IR(νSO_2)
48[OTf]^c	64.85 ddd (7.7, 158.8, 171.8)	93.41 dd (8.2, 170.3)	104.09 dd (10.6, 171.8)	46.21 dd (5.8, 184.7)	114.01	15.77 q (130.52)	1096(f), 1161(f)
49[OTf]	64.82	92.15	120.75 20.73	44.26	113.70	15.53	1094(f), 1164(f)
49[BF₄]	64.81	92.10	120.69 20.71	44.22	113.67	15.49	----

a) δ = ppm, dd = doble de doble, ddd = doble de doble de doble, q = cuarteto. b) IR en KBr, f = fuerte, c) acoplado.

El compuesto **48[OTf]** presenta valores de 64.85, 93.41, 104.09 y 46.21 para C1, C2, C3 y C4, respectivamente. Se observa que C3 y C4 presentan una mayor protección comparada con el compuesto **36** (C3, 129.93; C4, 154.80), lo que confirma la coordinación de estos carbonos al rutenio. Es particularmente interesante el desplazamiento químico del carbono C4, que se encuentra a frecuencia baja debido al grupo SO₂.

Los compuestos **48[OTf]**, **49[OTf]** y **49[BF₄]** son inestables en disolución por tiempos prolongados, lo que impidió la obtención de cristales para su estudio en estado sólido.

Debido a la ausencia de cristales, no puede descartarse la posibilidad de tener una estructura [(HMB)Ru(η^{4,1}-CH₂CHCHCHSO₂)](OTf) (**A**), esquema 2.21.



Esquema 2.21.- Híbrido de resonancia η⁵.

El modo de coordinación η^{4,1} se propone con base en las constantes de acoplamiento ¹J_{C-H} del compuesto **48[OTf]** (170.8, 170.3, 171.8, 184.7 Hz), que son semejantes a las de [CpRu(η^{4,1}-C(SEt)HCHCHCHS)], ¹J_{C-H} (183.1, 163.5, 162.7 y 178.1),^[49] asimismo los valores de ¹³C del derivado con Cp (C1, 64.0 ppm; C2, 88.2 ppm; C3, 93.2 ppm; C4, 93.9 ppm) presenta similitud a los del compuesto **48[OTf]** (C1, 64.85 ppm; C2, 93.41 ppm; C3, 104.09 ppm; C4, 46.21 ppm) exceptuando a C4 debido al enlace con el fragmento SO₂.

Por lo tanto, se propone que en disolución $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^{4,1}\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)]^+$ (**A**) presenta el híbrido de resonancia **48[OTf]** (**B**), lo anterior se extrapola para **49[BF₄]** y **49[OTf]**.

2.5.1.1.2 Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos **48[OTf]** y **49[OTf]**

La espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos **48[OTf]** y **49[OTf]** se llevó a cabo utilizando el contraión OTf, debido a que el BF₄ del compuesto **49[BF₄]** traslapa las bandas de vibración S=O. Los espectros de infrarrojo muestran señales finas características de enlaces localizados S=O, en números de onda muy similares, no se observa diferencia alguna por la presencia o ausencia del grupo metilo en la cadena del butadiensulfonilo, tabla 2.16.

La frecuencia de estiramiento simétrica S=O para los compuestos **48[OTf]** (1096 cm⁻¹) y **49[OTf]** (1094 cm⁻¹) es mayor comparada con los compuestos mononucleares **36** (1047 cm⁻¹) y **37** (1043 cm⁻¹) y los derivados tetranucleares **33Li** (1017 cm⁻¹) y **34** (1021 cm⁻¹), lo que sugiere una menor retrodonación presentando una tendencia **48[OTf] = 49[OTf] < 36 = 37 < 33Li = 34**. Con respecto al valor de la frecuencia de estiramiento S=O asimétrica los valores para los compuestos catiónicos **48[OTf]** (1161 cm⁻¹) y **49[OTf]** (1164 cm⁻¹) muestran también un mayor número de onda.

El estudio comparativo de las frecuencias de estiramiento S=O de los compuestos $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)]$ (ν_{SO} , 1189, 1116, 1060 cm⁻¹) y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)]$ (ν_{SO} , 1185, 1125, 1059 cm⁻¹) muestra una mayor retrodonación en comparación a los compuestos **48[OTf]** y **49[OTf]**.

2.5.1.1.3 Espectrometría de masas de los compuestos **48[OTf]** y **49[BF₄]**

Los iones moleculares de los compuestos **48[OTf]** y **49[BF₄]** determinados a través de la espectrometría de masas de alta resolución ESI+TOF dió como

resultado iones moleculares $[M-X]^+$ ($X = OTf, BF_4$) de 381.0459 y 395.061487 para **48[OTf]** y **49[BF₄]** respectivamente, lo cual concuerda con el ión molecular esperado. La determinación del ión molecular en modo negativo (ESI-TOF) solo fue posible determinarlo para el compuesto con OTf. Debido a la baja masa molecular del contraión de **49[BF₄]** no es posible detectarlo.

2.6 Reacciones de adición de donadores de dos electrones a **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]**

La adición de ligantes donadores de dos electrones con diferentes propiedades σ -donadoras y π -aceptoras a **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]**, tales como fosfinas terciarias (PMe_3 y PPh_3) y ligantes nitrogenados como CH_3CN y su correspondiente deuterado, así como $pi-d_5$, D_2O y $DMSO-d_6$, fueron motivo de estudio y los resultados son descritos a continuación.

2.6.1 Síntesis y detección de los compuestos $[(HMB)Ru(1-3,5-\eta-CH_2CHCRCH(L)SO_2)](X)$ [$R = Me, X = BF_4, L = PMe_3, 50; PPh_3, 51; R = H, X = OTf, L = PMe_3, 57; PPh_3, 58$], $[(HMB)Ru(1,2,5-\eta-CH_2CHCRCHSO_2)L](X)$ [$R = Me, X = BF_4, L = CH_3CN, 52; CD_3CN, 52D[BF_4]; pi-d_5, 53D; DMSO-d_6, 55D; D_2O, 56D; R = H, X = OTf, L = CH_3CN, 59; CD_3CN, 59D$] y $[(HMB)Ru(5-\eta-CH_2CHCMeCHSO_2)(pi-d_5)(CD_3CN)](X)$ ($X = BF_4, 54D[BF_4]; OTf, 54D[OTf]$)

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando cantidades estequiométricas de PMe_3 y PPh_3 . Los ligantes CH_3CN , CD_3CN , D_2O , $pi-d_5$ y $DMSO-d_6$ se utilizaron en exceso o como medios de reacción. Los compuestos de fórmula $[(HMB)Ru(1-3,5-\eta-CH_2CHCMeCH(L)SO_2)](BF_4)$ ($L = PMe_3, 50; PPh_3, 51$) y $[(HMB)Ru(1,2,5-\eta-CH_2CHCMeCHSO_2)L](BF_4)$ ($L = CH_3CN, 52; CD_3CN, 52D[BF_4]$) son aislados como

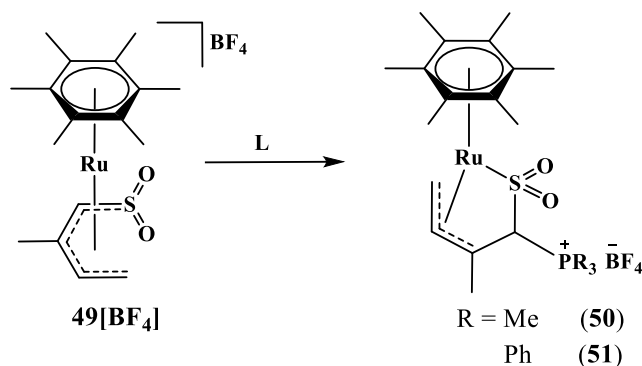
sólidos amarillos. Todos los compuestos son solubles en acetonitrilo, nitrometano, acetona, parcialmente solubles en disolventes aromáticos y éter etílico e insolubles en hidrocarburos saturados.

La adición de piridina-d₅, DMSO-d₆ o D₂O a **49[OTf]** o **49[BF₄]** se realizó en tubo de resonancia. La RMN de ¹H mostró el rearrreglo del ligante butadiensulfonilo de η⁵ a η^{1,2,5}. Los compuestos **53-56** son inestables en disolución y se detectaron a través de la RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.

2.6.1.1 Adición de fosfinas terciarias a **49[BF₄]**

2.6.1.1.1 Reacción de adición de PMe₃ y PPh₃. Obtención de **50** y **51**

La adición estequiométrica de trimetilfosfina y trifenilfosfina al compuesto **49[BF₄]** en acetona y acetonitrilo, respectivamente, permitió el aislamiento de los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CHCMeCH(PMe₃)SO₂)] (**50**) y [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCH(PPh₃)SO₂)] (**51**) en 2 y 1.1 horas de reacción, esquema 2.22. Los compuestos **50** y **51** se aislaron como sólidos amarillos en rendimientos de 86 y 82%, respectivamente con puntos de fusión con descomposición de 149-152 °C y 148-151 °C.



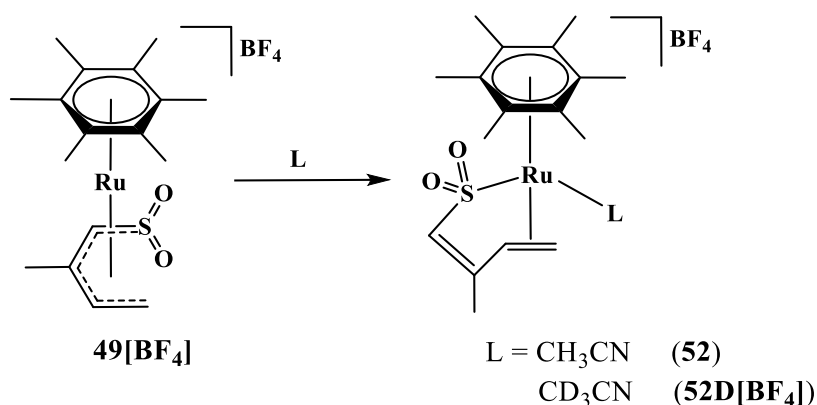
Esquema 2.22.- Adición de PMe₃ y PPh₃ a **49[BF₄]**.

Los compuestos **50** y **51** son solubles en acetona, nitrometano, acetonitrilo e insolubles en hidrocarburos saturados y éter etílico. Los compuestos **50** y **51** presentan una mayor estabilidad en éter etílico a diferencia a lo observado con el precursor **49[OTf]**.

2.6.1.2 Adición de ligantes nitrogenados a **49[BF₄]**

2.6.1.2.1 Reacción de adición de CH₃CN y CD₃CN. Obtención de **52** y **52D[BF₄]**

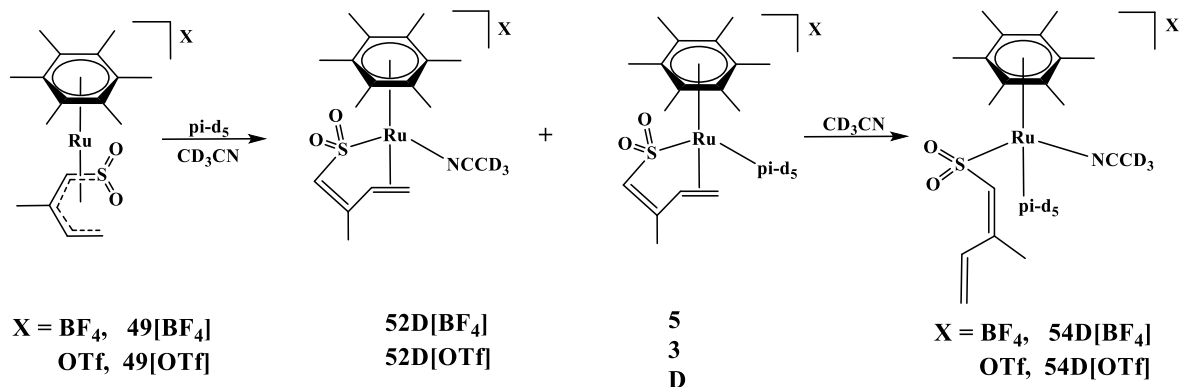
La adición de CH₃CN y CD₃CN a **49[BF₄]** permitió aislar los compuestos [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(CH₃CN)] (**52**) y [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(CD₃CN)] (**52D[BF₄]**) en 1.4 y 1 h, esquema 2.23, como productos sólidos de color amarillo con rendimientos de 72% y cuantitativo, respectivamente. Los compuestos **52** y **52D[BF₄]** son solubles en acetonitrilo, acetona, nitrometano e insolubles en pentano, hexano y éter etílico.



Esquema 2.23.- Adición de CH₃CN y CD₃CN a **49[BF₄]**.

2.6.1.2.2 Reacción de adición de pi-d₅. Detección de 53D y 54D[X] (X = BF₄, OTf)

La detección del compuesto [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(pi-d₅)](BF₄) (**53D**) se llevó a cabo utilizando el precursor **49[BF₄]** en CD₃NO₂ con 5 equivalentes de pi-d₅. La reacción análoga utilizando CD₃CN como disolvente conduce a la mezcla de compuestos **52D[BF₄]** y **53D**, esquema 2.24. La mezcla de reacción muestra después de 18 días, la formación de un nuevo compuesto catiónico propuesto como [(HMB)Ru(5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(pi-d₅)(CD₃CN)](BF₄) (**54D[BF₄]**) en donde el rutenio coordina a los ligantes HMB, piridina-d₅, acetonitrilo-d₃ y al butadiensulfonilo a través del azufre en conformación S.



Esquema 2.24.- Adición de pi-d₅ a **49[BF₄]** y **49[OTf]**.

La reacción de **49[OTf]** en CD₃CN y dos equivalentes de pi-d₅ a temperatura ambiente mostró la formación del compuesto **54D[OTf]** después de 12 días, no se observó la formación del compuesto **53D** análogo con OTf. La RMN de ¹H sugirió que la formación de **54D[OTf]** procede a través de la formación de **52D[OTf]**, esquema 2.24.

El estudio comparativo de reactividad entre los sistemas **49[BF₄]** y **49[OTf]** con la pi-d₅ mostró la influencia del contraión utilizado, al observar que la reacción procede de forma lenta cuando se emplea a **49[BF₄]** en comparación con **49[OTf]**.

Esto se atribuye a la competencia en la formación de los compuestos **52D[BF₄]** y **53D**, siendo **52D[BF₄]** y **53D** los productos cinéticos y **54D[X]** el producto termodinámico. Sistemáticamente se observó en la química del derivado [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)Cl] (**37**) que las reacciones de adición de piridina y piridina-d₅ son dependientes de la concentración del ligante, mismo comportamiento se observó para **53D**.

La dependencia de la concentración de piridina-d₅ y la formación de compuestos con CD₃CN, se ha observado también en otros compuestos de rutenio. Ejemplos con piridina, [Ru₂(μ-O)(μ-CH₃COO)₂(L)₄(pi)₂](PF₆)₂ [L = pi, acpi = 4-acetilpiridina] y [Ru₂(μ-O)(μ-CH₃COO)₂(bpi)₂(pi)₂](PF₆)₂ (bpi = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) muestran la sustitución de la piridina *trans* al μ-O por piridina-d₅ la cual se utiliza en exceso.^[50a]

Se observó también que en el compuesto [PtAr(ppi)(SMe₂)] (ppi = 2-fenilpiridina, Ar = *p*-MeOC₆H₄) el grupo SMe₂ es sustituido a temperatura ambiente por una variedad de piridinas, tales como: pi, pi-d₅, 4-Mepi, 2-Mepi, 3-Phpi, 3,4-Me₂pi y 4-*t*-Bupi.^[50b]

La labilidad del enlace Ru-NCMe se observó en el compuesto [Ru₂(μ-O)(μ-CH₃COO)₂(bpi)₂(CH₃CN)₂](PF₆)₂ al ser fácilmente sustituido por NCCD₃ incluso a baja temperatura (0-10 °C), lo que permite también la sustitución de este por una gran variedad de aminas aromáticas incluyendo la pi,^[50c] esta misma labilidad del CH₃CN se observó al intentar coordinarlo al fragmento [(HMB)Ru(butadiensulfonilo)Cl], ver sección 2.3.1.6.3.

2.6.1.3 Reacción de adición de DMSO-d₆ y D₂O. Detección de **55D** y **56D**

La reacción de **49[OTf]** en DMSO-d₆ dió evidencia de la formación de [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(DMSO-d₆)](OTf) (**55D**) después de 20 h,

el cual presenta trazas de **49[OTf]**. El enlace Ru-S del DMSO-d₆ en **55D** es lábil y se demostró al adicionar una gota de acetonitrilo-d₃, de donde se observa el intercambio del DMSO-d₆ por CD₃CN, para dar el compuesto [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(CD₃CN)](OTf). Al adicionar acetona-d₆ a **55D** se obtuvo la mezcla de **55D** y **49[OTf]**, lo que confirma la labilidad del enlace Ru-S del DMSO-d₆.

La adición de un ligante oxigenado utilizando el precursor **49[OTf]** se llevó a cabo con D₂O. La reacción de adición no da evidencia de la total transformación a [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(D₂O)](OTf) (**56D**) incluso después de 4 días, encontrándose una relación **49[OTf]:56D** de 1.0:1.0, además de productos de descomposición.

2.6.1.4 Reacciones de adición de PMe₃, PPh₃, CH₃CN y CD₃CN a **48[OTf]**. Detección de **57-59** y **59D**

La adición de la trimetilfosfina y trifenilfosfina al compuesto **48[OTf]** en disolución de acetona permitió identificar los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CHCHC(PMe₃)HSO₂)](OTf) (**57**) y [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CHCHC(PPh₃)HSO₂)](OTf) (**58**) en 15 minutos y 1.2 horas, respectivamente.

Los compuestos [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCHCHSO₂)(CH₃CN)](OTf) (**59**) y [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCHCHSO₂)(CD₃CN)](OTf) (**59D**) se detectaron al disolver a **48[OTf]** en acetonitrilo y acetonitrilo-d₃ durante 4 horas respectivamente.

Los compuestos catiónicos derivados del acetonitrilo **52**, **52D[BF₄]**, **59** y **59D** no muestran reacciones en equilibrio con el precursor, como se observó en los compuestos neutros [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(CD₃CN)Cl] (**46D**) y [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)(CD₃CN)Cl] (**47D**), secciones 2.3.1.6.3 y 2.3.1.6.4.

2.6.2 Caracterización espectroscópica de los compuestos 50-52, 52D[X]-56D (X = BF₄, OTf), 57-59 y 59D

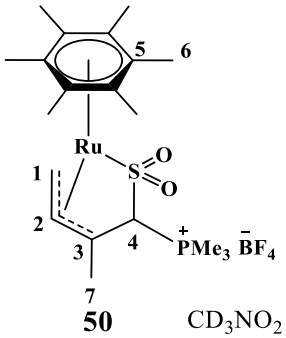
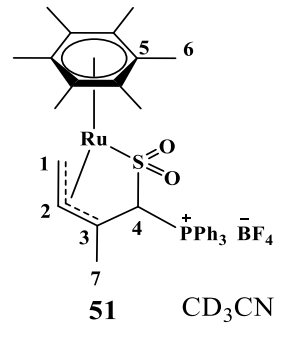
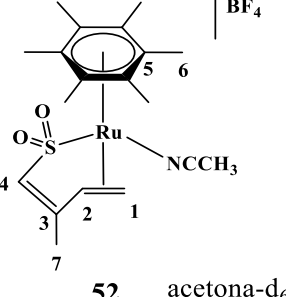
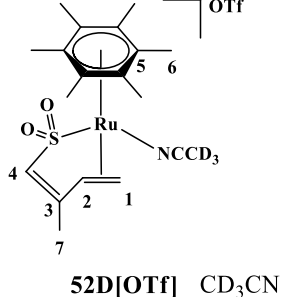
Los compuestos **50-52**, **52D[X]-56D** (X = BF₄, OTf), **57-59** y **59D** se caracterizaron a través de la RMN de ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹¹B, ³¹P{¹H}, espectrometría de masas de alta resolución y espectroscopía en el infrarrojo, los datos obtenidos son descritos a continuación.

2.6.2.1 Espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹¹B y ³¹P{¹H} de los compuestos 50-52, 52D[X]-56D (X = BF₄, OTf), 57-59 y 59D

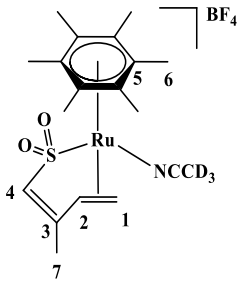
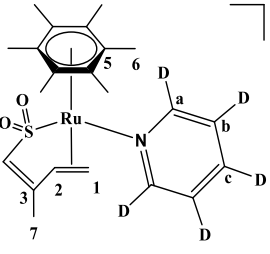
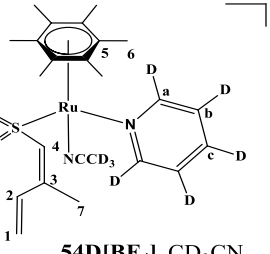
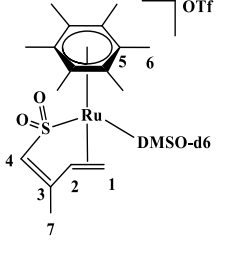
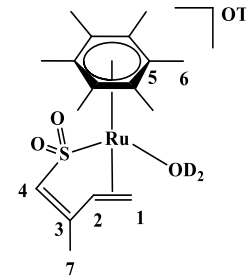
El estudio en disolución de los compuestos **52**, **52D[X]** (X = BF₄, OTf), **53D**, **55D**, **56D**, **59** y **59D** mostró a través de la RMN de ¹H, el cambio de hapticidad η⁵ a 1,2,5-η, de acuerdo a los desplazamientos químicos mostrados para el ligante butadiensulfonilo, encontrándose señales a frecuencias bajas para los hidrógenos H1 (2.90-3.57 ppm), H1' (3.34-4.39 ppm) y H2 (4.29-5.92 ppm) lo que confirma la coordinación de la doble ligadura terminal, y de señales a frecuencias altas para los hidrógenos H3 (6.17 ppm) y H4 (5.72-6.30 ppm) debido a la ausencia de coordinación de la doble ligadura interna, tabla 2.17.

La obtención de los compuestos **52** y **52D[X]**, mostró a través del seguimiento de reacción en la RMN de ¹H, que el derivado **52D[X]** presenta una mayor rapidez de adición en comparación con **52**. Estudios cinéticos preliminares^[34b] muestran sistemáticamente que las especies deuteradas frente a las no deuteradas presentan esta tendencia, además de presentar una dependencia de la concentración del ligante, en la química con el ligante butadiensulfonilo y los fragmentos (HMB)Ru y Cp*Ru.

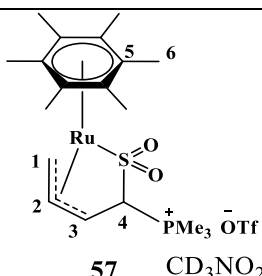
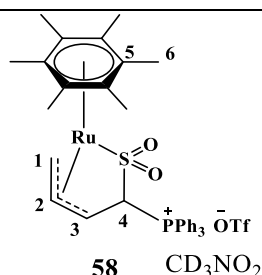
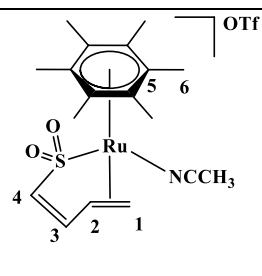
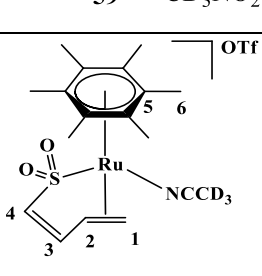
Tabla 2.17.- RMN^a de ¹H, ¹⁹F, ¹¹B, ³¹P{¹H} para los compuestos **50-52**, **52D[X]-56D** (X = BF₄, OTf), **57-59** y **59D**.

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me7	H4	HMB	Otros
 <p>50 CD₃NO₂</p>	3.40 dd (3.0, 11.5)	3.54 dd (3.0, 8.0)	3.74 dd (8.3, 11.1)	1.70 d (1.2)	4.72 d (11.7)	2.23 s	1.79 (s, PMe ₃), 1.82 (s, PMe ₃) δ ³¹ P = 20.40 (s) δ ¹⁹ F = -418.93 δ ¹¹ B = -1.81
 <p>51 CD₃CN</p>	2.10 tr	2.84 dd (3.2, 8.0)	3.46 dd (13.4, 8.1)	1.44 s	6.30 d (10.2)	2.11 s	7.88-7.83(m, PPh ₃), 7.78- 7.45(m, PPh ₃), 7.62-7.58(m, PPh ₃), 7.37- 7.31(m, PPh ₃), 7.26-7.23(m, PPh ₃) δ ³¹ P = 13.16 δ ¹⁹ F = -417.93 δ ¹¹ B = -1.73
 <p>52 acetona-d₆</p>	3.57 d (13.3)	3.99 d (9.5)	5.37 dd (9.5, 13.4)	1.98 s	6.09 d (1.3)	2.24 s	2.57(s, CH ₃ CN)
 <p>52D[OTf] CD₃CN</p>	3.41 d (13.4)	3.81 d (9.5)	5.23 dd (9.5, 13.5)	1.98 sa	6.02 sa	2.11 s	δ ¹⁹ F = -345.55

Continuación tabla 2.17

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me7	H4	HMB	Otros
 <p>52D[BF₄] CD₃CN</p>	3.41 d (13.4)	3.81 d (9.5)	5.23 dd (13.4, 9.9)	1.98 sa	6.02 sa	2.11 s	$\delta^{11}\text{B} = -1.76$ $\delta^{19}\text{F} = -417.82$
 <p>53D CD₃NO₂</p>	2.90 dd (3.2, 11.3)	3.34 dd (2.8, 8.1)	4.29 dd (8.5, 11.7)	1.83 s	5.72 s	2.25 s	$\delta^{11}\text{B} = -1.77$ $\delta^{19}\text{F} = -418.80$
 <p>54D[BF₄] CD₃CN</p>	5.32 dd (0.7, 17.7)	5.24 dt (1.4, 10.9)	7.76 ddd (0.71, 10.9, 17.7)	1.55 d (1.1)	5.15 s	1.98 s	$\delta^{11}\text{B} = -1.85$ $^{19}\text{F} = -418.32$
 <p>55D DMSO-d₆</p>	3.30 d (13.1)	3.57 d (9.2)	5.42 dd (9.9, 13.1)	1.96 s	6.22 s	2.17 s	$\delta^{19}\text{F} = -344.00$
 <p>56D D₂O</p>	3.07 d (13.4)	4.39 d (9.9)	5.25 dd (9.9, 13.4)	2.05 s	5.95 s	2.07 s	$\delta^{19}\text{F} = -345.14$

Continuación tabla 2.17

Compuesto	H1	H1'	H2	H3/Me7	H4	HMB	Otros
 <p>57 CD₃NO₂</p>	3.61 dd (2.7, 11.5)	3.68 dd (2.7, 7.8)	3.78 dt (7.6, 11.5)	3.99 t (7.2)	4.89 dd (7.6, 11.1)	2.27 s	1.73(s, PMe ₃), 1.76(s, PMe ₃) $\delta^{31}\text{P} = 20.99(\text{s})$ $\delta^{19}\text{F} = -345.89$
 <p>58 CD₃NO₂</p>	2.50 dd (2.8, 11.8)	3.08 dd (2.8,7.9)	3.62 m (7.9, 10.8, 1.1)	4.21 t (7.0)	6.21 dd (7.6, 10.6)	2.23 s	7.28-7.36(m), 7.64-7.68(m), 7.73-7.76(m), 7.81-7.86(m) $\delta^{31}\text{P} = 14.64$
 <p>59 CD₃NO₂</p>	3.42 d (13.4)	4.02 d (9.5)	5.26 dd (9.9, 13.4)	6.17 d (6.4)	6.30 d (6.7)	2.20 s	2.47(s, CH ₃ CN) $\delta^{19}\text{F} = -346.01$
 <p>59D CD₃NO₂</p>	3.43 d (13.4)	4.03 d (9.5)	5.26 dd (9.5, 13.1)	6.18 d (6.4)	6.30 d (6.4)	2.20 s	$\delta^{19}\text{F} = -345.91$

a) δ = ppm, d = doble, s = simple, dd = doble de doble, ddd = doble de doble de doble, dt = doble de triple, tr = traslapada, t = triple, sa = singulete ancho, J = Hz.

Un resultado interesante muestra de acuerdo a los cálculos DFT que el compuesto Ir(ppi)₃-d₂₄ (ppi = 2-fenilpiridina) posee baja energía (-25.34 Kcal/mol) comparado con el compuesto prótico Ir(ppi)₃. La espectroscopía en el infrarrojo da información interesante acerca del “efecto del deuterio”. Se encontró que en el compuesto deuterado el enlace C-D absorbe a menor número de onda (2274 cm⁻¹) en

comparación al enlace C-H del compuesto sin deuterar (3040 cm^{-1}), lo que da evidencia que el derivado $\text{Ir}(\text{ppi})_3\text{-d}_{24}$ absorbe a menor energía que el compuesto prótico,^[51] misma situación observada para los derivados $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{L}]$ ($\text{L} = \text{pi}, \text{pi-d}_5$).^[34a]

Los datos espectroscópicos de ^{13}C para los compuestos **52**, **52D[X]**, **53D**, **55D**, **56D**, **59** y **59D** confirman el modo de coordinación 1,2,5- η al encontrarse valores para C1 en un rango de 58.92-68.39 ppm y para C2 en 91.36-98.72 ppm, característicos de olefinas coordinadas al centro metálico, mientras que C3 y C4 se encuentran en intervalos de 131.07-144.10 y 142.71-153.05 ppm, confirmando la ausencia de coordinación de la doble ligadura interna del ligante butadiensulfonilo, tabla 2.18.

La conformación S del ligante butadiensulfonilo en el compuesto **54** queda establecida al observar la desprotección del hidrógeno H2 (7.76 ppm), como ya se discutió en la sección 2.1.1, además de presentar desplazamientos químicos de ^{13}C característicos de olefinas no coordinadas en 118.60, 132.61, 137.70, 147.68 ppm para C1, C2, C3 y C4, respectivamente.

Tabla 2.18.- Desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$ para los compuestos **50-52**, **52D[X]**, **56D** ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{OTf}$), **57-59** y **59D**.

Compuesto	C1	C2	C3/C7	C4	C5	C6	Otros
50^b CD_3NO_2	50.91 dd (155.5, 160.3)	90.04 dd (5.8, 160.8)	147.45 26.03 q (127.6)	79.20 dd (27.8, 138.2)	102.64	15.02 q (128.60)	7.73 (q, 133.4, PMe_3), 8.15 (q, 134.4, PMe_3)
51 CD_3CN	51.42	89.91	n.o. 26.65	76.41 d (7.7)	102.91	15.44	134.93(d, 10.3, o), 129.64(d, 12.5, m), 134.81(d, 2.9, p), 133.54(d, 19.2, o), 128.79(d, 6.7, m), 129.23(s, p)
52 acetona-d ₆	63.82	95.37	142.63 18.12	148.18	111.11	14.90	3.22(s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$), 128.20(s, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{N}$)

Capítulo 2

Continuación tabla 2.18

Compuesto	C1	C2	C3/C7	C4	C5	C6	Otros
52D[OTf]^b CD ₃ CN	64.04 t (163.1)	95.58 dq (160.3)	143.26 s 18.11 dq (2.9, 129.6)	147.67 dt (5.8, 176.6)	111.14 s	15.04 q (129.56)	0.40(sep, <u>CD</u> ₃ CN), 117.44(s, <u>CD</u> ₃ CN)
52D[BF₄]^b CD ₃ CN	64.07 t (163.1)	95.60 dq (161.22)	143.29 s 18.12 dq (3.8, 129.6)	147.66 dt (4.8, 177.5)	111.14	15.03 q (129.56)	0.40(sep, <u>CD</u> ₃ CN), 117.45(s, <u>CD</u> ₃ CN)
53D CD ₃ NO ₂	66.72	91.36	144.10 18.25	142.71	103.33	15.19	153.83(t, 30.7, a), 127.33(t, 27.8, b), 140.08(t, 30.7, c)
54D CD ₃ CN	118.60	132.61	137.70 18.35	135.23	101.65	14.87	154.25(t, 27.8, a), 126.20(t, 25.9, b), 138.84(t, 24.9, c) 0.41(q, <u>CD</u> ₃ CN), 117.44(s, <u>CD</u> ₃ CN)
55D DMSO-d ₆	58.92	93.37	143.62 18.42	148.49	117.19	16.53	40.04(sep, (<u>CD</u> ₃) ₂ SO)
56D D ₂ O	68.39	98.72	142.43 18.03	148.14	110.35	14.99	
57 CD ₃ NO ₂	52.54	89.79 d (4.8)	47.28 d (5.8)	74.04 d (27.8)	102.66	15.31	6.22(s, PMe ₃), 6.60(s, PMe ₃)
58 CD ₃ NO ₂	52.67	88.84 d (3.8)	47.08 d (6.7)	72.04 d (11.52)	103.01	15.33	133.60(d, 19.2, o), 128.68(d, 6.7, m), 129.02(s, p), 134.12(d, 9.6, o), 130.31(d, 12.5, m), 135.34(d, 2.9, p)

Continuación tabla 2.18

Compuesto	C1	C2	C3/C7	C4	C5	C6	Otros
59 CD ₃ NO ₂	65.24	94.18	131.07	153.05	111.22	14.65	2.84(s, <u>C</u> CH ₃ CN), 128.38(s, CH ₃ <u>C</u> N)
59D CD ₃ NO ₂	63.35	94.18	131.16	153.03	111.22	14.68	2.43(m, <u>C</u> D ₃ CN), 128.42(s, CD ₃ <u>C</u> N)

a) δ = ppm, s = sencilla, d = doble, dd = doble de doble, q = cuarteto, t = triple, dq = doble de cuarteto, dt = doble de triple, sep = septeto, m = múltiple, o = orto, *m* = meta, *p* = para, J = Hz, n. o. = no observado. b) acoplado.

La doble sustitución del acetonitrilo-d₃ en **54D[X]** (X = BF₄, OTf), se descartó debido a que el compuesto **52D[BF₄]** en disolución de acetonitrilo-d₃ no mostró cambio en la hapticidad del ligante butadiensulfonilo, después de una semana, misma situación se observó en el caso de la piridina-d₅ en **53D** por lo que la doble sustitución de piridina en **54D[X]**, se descartó también.

Los desplazamientos químicos de ¹³C son susceptibles a las propiedades σ -donadoras y π -aceptoras de los ligantes donadores de dos electrones. Se observó que el carbono cuaternario C5 del ligante hexametilbenceno tiene una mayor desprotección en el compuesto con DMSO-d₆ (**55**), debido a que el grupo SO contribuye a la distribución de la densidad electrónica, lo que hace que el carácter π -aceptor del HMB sea mínimo.

En los compuestos con ligantes σ -donadores como CH₃CN y CD₃CN (**52**, **52D[X]**, **59**, **59D**) el hexametilbenceno juega un papel importante en la retrodonación de la densidad electrónica, reflejándose en la protección de C5.

Se observa una protección intermedia al adicionarse D₂O (**56**), fosfinas terciarias (**50**, **51**, **57**, **58**) y pi-d₅, (**53D**), mientras que la mayor protección en los derivados catiónicos se observa para el compuesto **54D[BF₄]**, que posee dos ligantes σ -donadores con escasa capacidad π -aceptora coordinados al rutenio, aunado a la ausencia de coordinación de la doble ligadura terminal, lo que incrementa el carácter π -aceptor del ligante HMB.

Los compuestos **50**, **51** y **57**, **58**, productos de la adición de fosfinas terciarias a los compuestos **48**[OTf] y **49**[BF₄], mostraron desplazamientos químicos de ¹H (tabla 2.17) y ¹³C (tabla 2.18) diferentes a lo esperado para un modo de coordinación 1,2,5-η. De acuerdo a la estructura cristalina de **50**, la cual será discutida en la sección 2.6.2.4, el modo de enlace del ligante butadiensulfonilo que presentan los compuestos **50**, **51**, **57** y **58** se establece como 1-3,5-η en donde el átomo de fósforo se coordina al carbono C4, formándose un ión fosfonio que tiene como contraión el BF₄ para **50** y **51** y el OTf para **57** y **58**.

A manera de ejemplo se considerarán los desplazamientos químicos del compuesto **58**. Los hidrógenos H1a, H1s, H2, H3 y H4 presentan desplazamientos químicos en 3.61, 3.68, 3.78, 3.99 y 4.89 ppm, respectivamente, los cuales presentan una mayor protección comparada con **49**[OTf] (tabla 2.15) exceptuando H4 que se ve influenciado por la presencia de la fosfina, se observa lo mismo para los compuestos **50**, **51** y **58**.

Los hidrógenos H4 presentan acoplamiento adicionales debido a la coordinación del fósforo en C4 con valores de ²J_{P-H} = 11.7, 10.2 Hz para **50** y **51** y de ²J_{P-H} = 11.1, 10.6 Hz para **57** y **58**. La irradiación de la señal de fósforo del compuesto **50** (figura 2.13a) muestra un cambio en la multiplicidad de H4 de una señal doble a una simple, figura 2.13b.

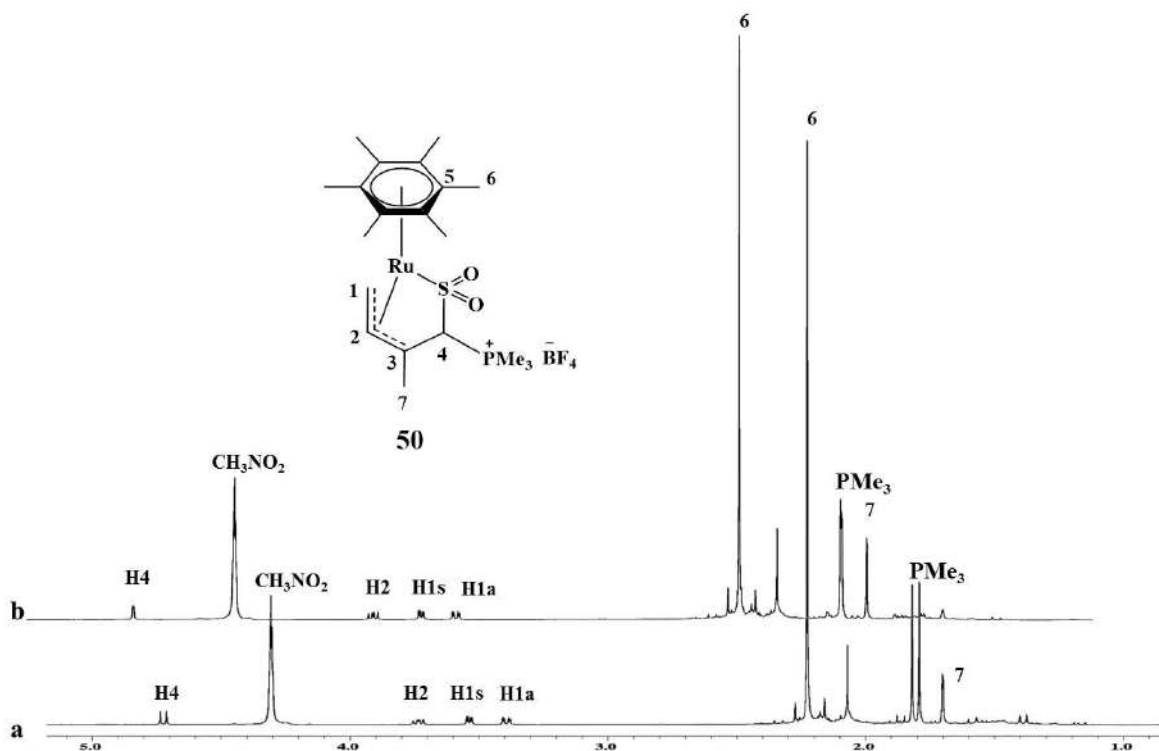


Figura 2.13.- a) RMN de ^1H del compuesto **50**. b) Adquisición del espectro de ^1H , después de ser irradiada la señal de ^{31}P .

La RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **50**, **51** y **57**, **58** presenta desplazamientos químicos consistentes con interacciones Ru-C para C1-C3, tabla 2.18. Se observa una mayor protección de C3 en **57** y **58** lo que sugiere una mayor interacción de este carbono con el centro metálico, lo mismo se observa para los compuestos **50** y **51**. Adicionalmente el compuesto **50** presenta una constante de acoplamiento C4-H4 de $^1J_{\text{C4-H4}} = 138.2$ Hz, lo que confirma una hibridación sp^3 de C4,^[51] y la no coordinación de éste al rutenio.

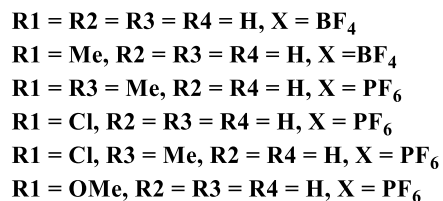
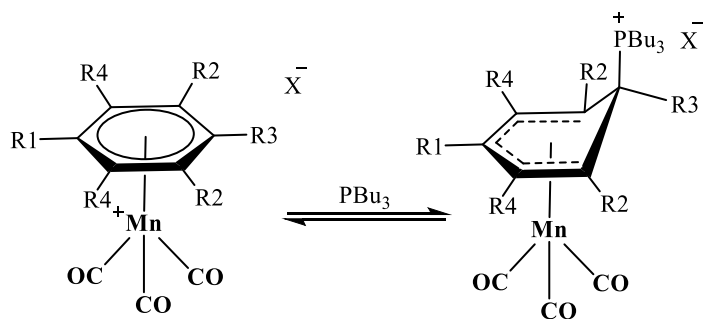
Los espectros bidimensionales HETCOR (^1H - ^{13}C) llevados a cabo a temperatura ambiente para los compuestos **50** y **57** muestran la correlación de la señal doble de la PMe_3 , con dos señales de carbonos distintos, lo que demuestra la rigidez del sistema al presentar sólo dos grupos metilo químicamente equivalentes, situación similar se observa para el caso de los derivados **51** y **58** donde se observan dos grupos fenilo en la RMN de ^{13}C .

La RMN de ^1H de **50** a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ en acetona- d_6 , muestra la decoalescencia de la señal doble de la trimetilfosfina en tres señales dobles, mostrando la inequivalencia química de los tres grupos metilo, se concluye que a temperaturas bajas los compuestos **50**, **51** y **57**, **58** presentan atropoisomerismo. El mismo resultado se observó en los derivados $\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)\text{PPh}_3$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) a temperatura ambiente.^[34a]

La RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **50** ($\delta^{31}\text{P} = 20.40$) y **57** ($\delta^{31}\text{P} = 20.99$) está de acuerdo con valores reportados para compuestos en sistemas trinucleares con iones fosfonio tales como: $[\text{PPN}][\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{PMe}_3)(\text{CPMe}_3)]$ ($\delta^{31}\text{P} = 25.4$)^[53a] y $[\text{PPN}][\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\text{CPMe}_3)]$ ($\delta^{31}\text{P} = 24.6$).^[53b] No se encontraron reportes para derivados con la trifenilfosfina. Los compuestos **51** ($\delta^{31}\text{P} = 13.16$) y **58** ($\delta^{31}\text{P} = 14.68$), presentan desplazamientos químicos a menor frecuencia comparados con **50** y **57**.

El desplazamiento químico de la trifenilfosfina en **51** y **58** contrastan significativamente con los desplazamientos químicos esperados para un enlace Ru-PPh_3 , como se observa en los compuestos **42** ($\delta^{31}\text{P} = 35.4$), $\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)\text{PPh}_3$ ($\text{R} = \text{H, Me}$, $\delta^{31}\text{P} = 54.3$) y $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})\text{PPh}_3](\text{BF}_4)$ ($\delta^{31}\text{P} = 50.7$).

El ataque nucleofílico de fosfinas terciarias a fragmentos dienílicos en compuestos catiónicos se observó también para el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3](\text{BF}_4)$ que reaccionó con trifenilfosfina para dar el compuesto $[(\eta^4\text{-PPh}_3\text{C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3](\text{BF}_4)$,^[54a] así como en diversos arenos de manganeso con la tributilfosfina, descritos en el esquema 2.25, los cuales se encuentran en equilibrio con el precursor.^[54b,c]



Esquema 2.25.- Adición nucleofílica de $P(n-Bu)_3$ a los compuestos $[(\eta^6\text{-areno})Mn(CO)_3]X$.

2.6.2.2 Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos 57-59 y 59D

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **57-59** y **59D** mostraron bandas finas para el enlace S=O, las frecuencias de estiramiento tanto simétrica como asimétrica se enlistan en la tabla 2.19.

Tabla 2.19.- Frecuencias de estiramiento $\nu(S=O)$ en KBr en cm^{-1} .

Compuesto	$\nu(S=O)_s$	$\nu(SO)_a$
57	1032	1160
58	1030	1152
59	1032	1161
59D	1031	1158

El estudio comparativo de las frecuencias de estiramiento S=O del precursor [(HMB)Ru(η^5 -SO₂CHCHCHCH₂)](OTf) (**48[OTf]**) (ν SO₂, 1096, 1161 cm⁻¹) con las respectivas de los compuestos **57-59** y **59D**, mostró que en estas últimas son desplazadas a menor número de onda, con una diferencia de alrededor de 60 cm⁻¹, mientras que las bandas de estiramiento asimétricas son prácticamente del mismo orden.

El análisis espectroscópico en el IR de los derivados con el contraión BF₄ (**50-52** y **52D[BF₄]**) no resultó de gran utilidad, debido al traslape de las bandas B-F con las respectivas frecuencias de estiramiento S=O.

El espectro de IR mostró una señal ancha en la región de absorción del grupo S=O, lo que impidió la asignación de la banda S=O, figura 2.14.

La similitud en las frecuencias de estiramiento S=O de los compuestos **57-59** y **59D**, productos de la adición de los ligantes donadores de dos electrones (PMe₃, PPh₃, CH₃CN, CD₃CN), independientemente de sus diferentes propiedades σ -donadoras o π -aceptoras, se atribuye a que los compuestos con acetonitrilo **59** y **59D** la escasa σ -donación al rutenio no modifica significativamente la densidad electrónica del centro metálico; mientras que los compuestos con fosfinas **57** y **58** la densidad electrónica es mayoritariamente distribuida a través de los ligantes alil-sulfona y HMB.

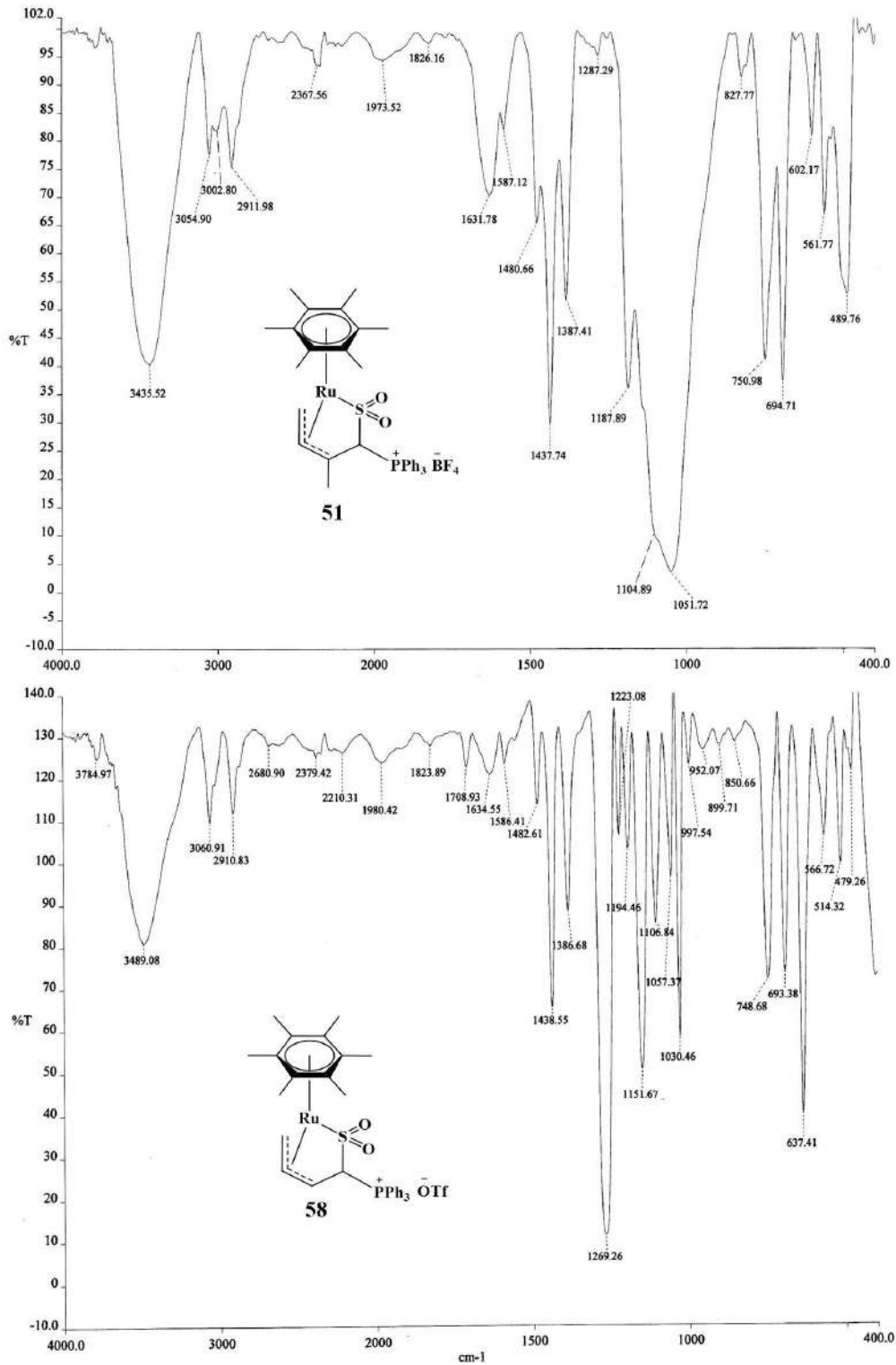


Figura 2.14.- Espectro de IR en KBr de los compuestos **51** y **58**.

2.6.2.3 Espectrometría de masas de los compuestos 50-52, 52D[BF₄], 57-59 y 59D

La detección del ión molecular de los compuestos **50-52**, **52D[BF₄]**, **57-59** y **59D**, se llevó a cabo por espectrometría de masas de alta resolución. Se detectaron iones moleculares en modo positivo [M-BF₄]⁺ (**50**, 471.105832; **51**, 657.152315; **52**, 436.087564; **52D[BF₄]**, 439.106447); [M-OTf]⁺ (**57**, 457.089872; **58**, 643.137202; **59**, 422.072517; **59D**, 425.073584) que estuvieron de acuerdo con los valores esperados y en el modo negativo se confirmó la presencia del contraión para los compuestos **57-59** y **59D**. El ión molecular de los contraiones en los derivados con BF₄ (**50-52** y **52D[BF₄]**) no pudieron ser detectados debido a la baja masa molecular del mismo.

Los derivados **52**, **52D[BF₄]**, **59** y **59D** con los ligantes acetonitrilo y acetonitrilo-d₃ mostraron además el ión molecular correspondiente a los precursores [(HMB)Ru(η⁵-CH₂CHCHCHSO₂)](OTf) (**48[OTf]**) o [(HMB)Ru(η⁵-CH₂CHCMeCHSO₂)](BF₄) (**49[BF₄]**) atribuido a la labilidad del enlace Ru-N en este proceso de detección.

2.6.2.4 Difracción de rayos X del compuesto [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CHCMeCH(PMe₃)SO₂)](BF₄) (**50**)

Se obtuvieron cristales del compuesto [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CHCMeCH(PMe₃)SO₂)](BF₄) (**50**) por difusión indirecta de CD₃NO₂/éter etílico (1:3) a -30 °C. Los cristales pertenecen a un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial C2 y presenta cuatro moléculas en la celda unitaria. El compuesto **50** presenta desorden posicional 50:50 en el átomo de carbono C4 y en la trimetilfosfina, figura 2.15.

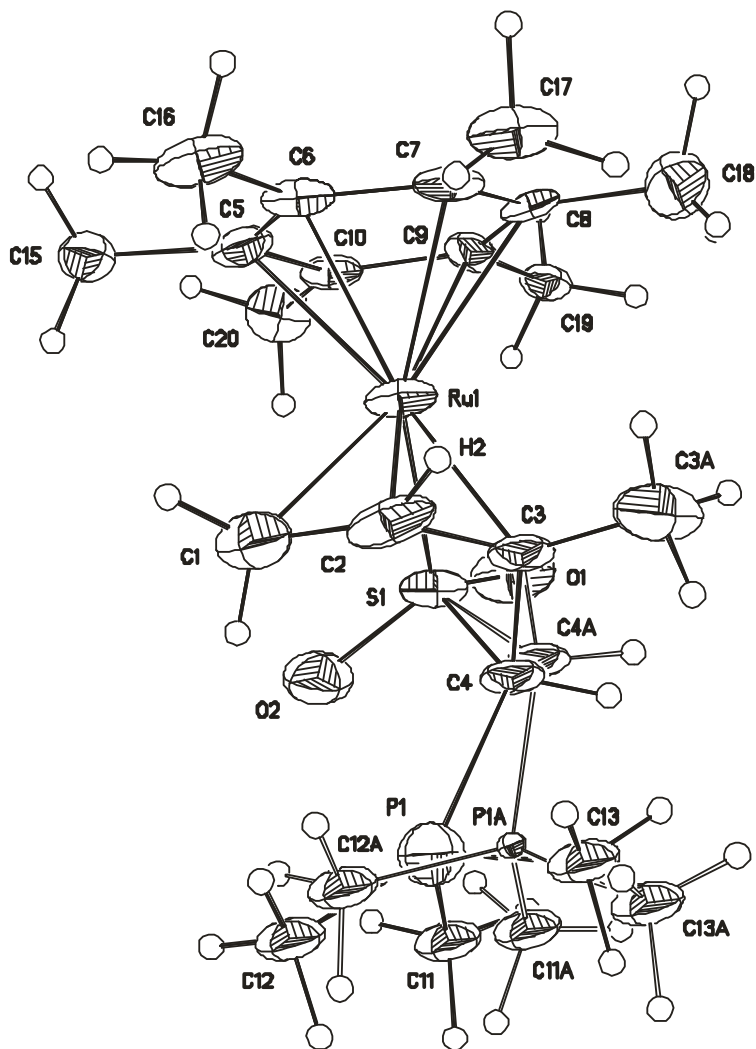


Figura 2.15.- Diagrama ORTEP del compuesto **50**.

De la figura 2.15 se observa que el rutenio se enlaza 1-3,5-η al ligante $\text{CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2$ y hapto 6 al hexametilbenceno, se confirma la formación del enlace P-C de la trimetilfosfina con el carbono C4 para dar el ión fosfonio.

Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados se muestran en las tablas 2.20 y 2.21, respectivamente.

Tabla 2.20.- Longitudes de enlace (Å) seleccionadas para **50**.

C(1)-C(2)	1.4695(11)	S(1)-O(1)	1.4494(11)
C(2)-C(3)	1.4291(11)	S(1)-O(2)	1.4518(11)
C(3)-C(4)	1.5006(11)	S(1)-Ru(1)	2.2885(15)
C(4)-S(1)	1.89(2)	C(4)-P(1)	1.901(9)

Tabla 2.21.- Angulos de enlace (°) seleccionadas para **50**.

C(2)-Ru(1)-C(3)	38.28(9)	C(1)-Ru(1)-S(1)	81.2(3)
C(3)-Ru(1)-C(1)	69.2(2)	C(2)-Ru(1)-C(1)	38.74(11)
C(2)-Ru(1)-S(1)	89.96(19)	C(3)-Ru(1)-S(1)	69.51(17)

Las longitudes de enlace C(1)-C(2), C(2)-C(3) muestran una longitud intermedia entre una hibridación sp^2 y sp^3 confirmando la deslocalización del fragmento C(1)-C(3), mientras que la distancia de enlace C(3)-C(4) presenta una longitud de enlace mayor [1.5006(11) Å] de acuerdo con una hibridación sp^3 . La longitud de enlace C(4)-S(1) de 1.89(2) Å es mayor al valor observado en los compuestos neutros **37** y **41**, mientras que las longitudes de enlace S(1)-O(1) y S(1)-O(2) de 1.4494(11) y 1.4518(11) Å, respectivamente, son muy semejantes a las que presentan los compuestos **37** y **41**.

La deslocalización de los carbonos C(1)-C(3) ha sido observada también en el compuesto de hierro (κ O-1-3- η -C₄H₆SO₂·BF₃)Fe(CO)₃, figura 2.16, las longitudes de enlace C(1)-C(2) y C(2)-C(3) presentan valores de 1.440(24) y 1.42(23) Å, respectivamente, estos valores muestran una mayor homogeneidad en comparación a **50**, mientras que un acortamiento en la longitud de enlace C(3)-C(4) [1.481(24) Å] es observado para el compuesto (κ O-1-3- η -C₄H₆SO₂·BF₃)Fe(CO)₃.^[54d,e]

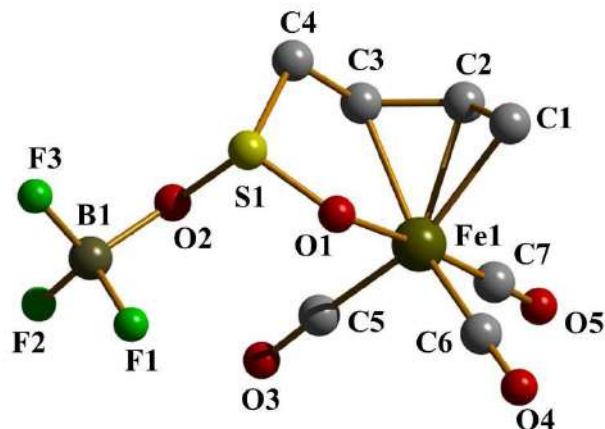


Figura 2.16.- Estructura cristalina del compuesto $(\kappa O-1-3-\eta-C_4H_6SO_2 \cdot BF_3)Fe(CO)_3$.

De acuerdo a los ángulos de enlace C(2)-Ru(1)-S(1), C(1)-Ru(1)-S(1) y C(3)-Ru(1)-C(1) del compuesto **50**, tabla 2.21, el átomo de rutenio posee una geometría *pseudo*-octaédrica distorsionada si se considera que el hexametilbenceno ocupa tres sitios de coordinación, dos el fragmento alilo y uno el azufre.

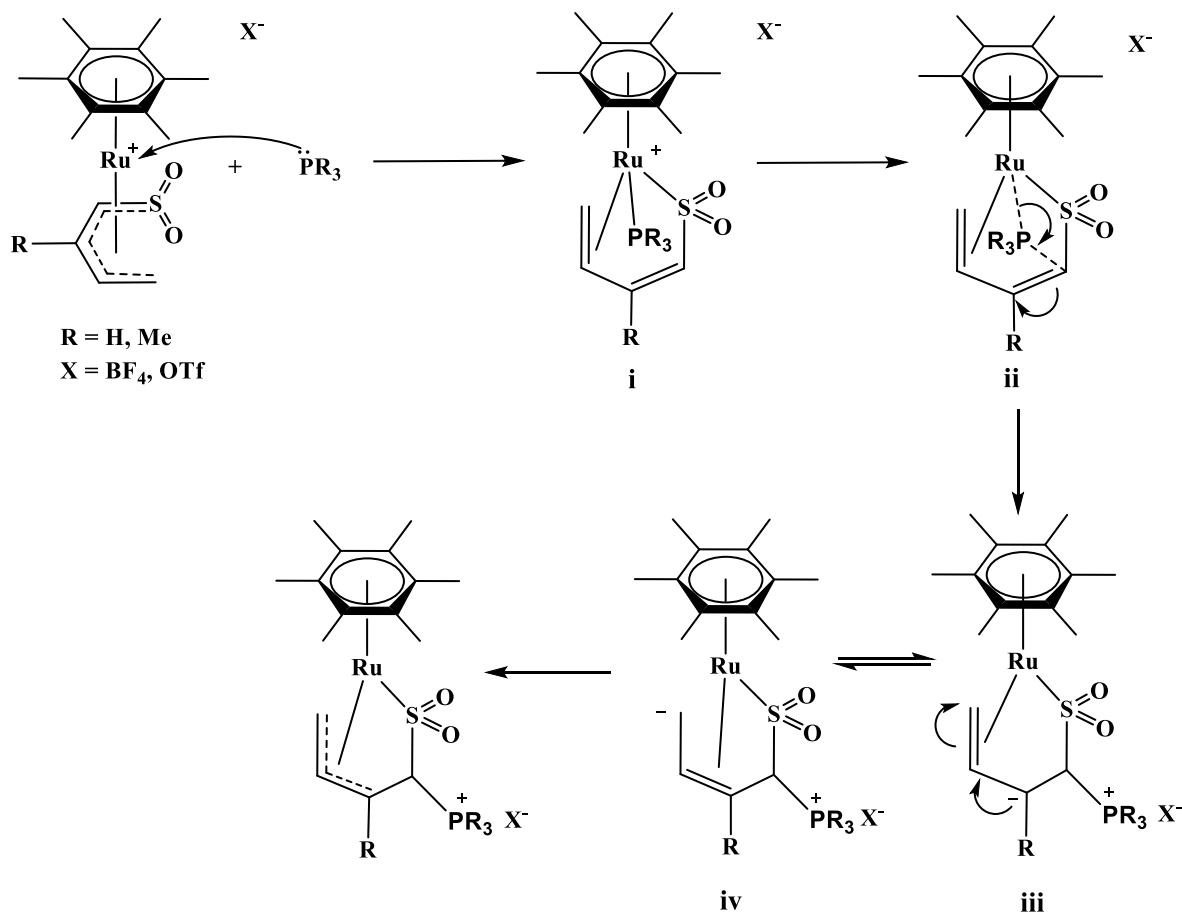
La longitud de enlace P(1)-C(4) [1.8795(9) Å] presenta un alargamiento comparado con el valor reportado (1.84 Å) mientras que lo contrario se observa para los enlaces P-C de los tres metilos de la trimetilfosfina 1.7765(8), 1.764(8) 1.770(9) Å. En general, debido al desorden posicional (50:50) de la PMe_3 las longitudes de enlace P-C4 se deben tomar con reserva.

El acortamiento del enlace P-C de la fosfina se ha observado también en otros compuestos con iones fosfonio: $[C_6H_5C \equiv CPMe_3]Br$ [1.778(3), 1.772(2), 1.776(3) Å] y $PPN[Fe_2Co(CO)_9(CPMe_3)]$ [1.790(4), 1.795(4), 1.791(4) Å].^[54f]

2.6.3 Mecanismo de reacción propuesto en la formación de los compuestos **50**, **51** y **57**, **58**

El mecanismo de reacción propuesto para la formación de los productos **50**, **51**, **57** y **58** a partir de la adición de las fosfinas terciarias se muestra en el esquema 2.26.

Se propone como primer paso la coordinación de la fosfina terciaria al centro metálico, con el consecuente cambio del modo de enlace η^5 a $\eta^{2,1}$ (i).



Esquema 2.26.- Mecanismo de reacción propuesto en la formación de los compuestos **50**, **51**, **57** y **58**.

Posteriormente se propone la interacción del átomo de fósforo con el carbono α al azufre a través de una interacción de 3c-2e (ii), formando el ión fosfonio (iii) que se estabiliza con el contraión X (X = BF₄, OTf), promoviendo así la deslocalización de carga a través de los átomos de carbono C1-C3 (iii y iv) y la coordinación alílica para generar los productos **50**, **51**, **57** y **58**.

La migración de la fosfina contrasta con lo observado con el compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{P}(\text{OMe})_3)](\text{OTf})^{[55]}$ en donde la alta capacidad π -aceptora del fosfito fortalece el enlace Ru-P que impide su migración.

Estos hechos experimentales están de acuerdo con lo observado para los compuestos $[\text{PPN}][\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8(\text{PR}_3)(\text{CCO})]$ ($\text{R} = \text{Me, Et, OMe}$; $\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{Ph, MePh}_2, \text{Et}_2\text{Ph}$), cuyo estudio cinético detallado mostró el mismo comportamiento entre las fosfinas terciarias y los fosfitos, estos últimos no presentan migración debido a la mayor capacidad π -aceptora del mismo.^[53a]

2.7 Estudio comparativo de reactividad de los sistemas

$[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)](\text{X})$ ($\text{R} = \text{H, X} = \text{OTf, 48}[\text{OTf}]$; $\text{R} = \text{Me, X} = \text{OTf (49}[\text{OTf}], \text{BF}_4 \text{(49}[\text{BF}_4])$) y $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)\text{L}](\text{X})$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN, CD}_3\text{CN, pi-d}_5, \text{DMSO-d}_6, \text{X} = \text{OTf, BF}_4$) con los sistemas isoelectrónicos en la capa de valencia $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)\text{L}]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{CH}_3\text{CN, CD}_3\text{CN, pi-d}_5, \text{DMSO-d}_6$)

El estudio comparativo de la química de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y butadiensulfonilo con los sistemas isoelectrónicos en la capa de valencia $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCRCHCH}_2)]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) y $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCRCHSO}_2)\text{L}]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{CH}_3\text{CN, CD}_3\text{CN, pi-d}_5, \text{DMSO-d}_6$) mostró diferencias significativas tanto en los aspectos de síntesis, como en la reactividad con ligantes donadores de dos electrones.

Los ligantes ancla HMB y Cp^* enlazados a los compuestos de rutenio mostraron a través de la RMN de ^1H , reacciones no selectivas al observar en la región de metilos la formación de subproductos que no fueron identificados, lo que complica los procesos de purificación. La química con el fragmento $(\text{HMB})\text{Ru}$ es

particularmente más complicada en comparación con lo encontrado para el fragmento Cp*Ru, esto atribuido a la mayor inestabilidad en solución de los compuestos con HMB.

La síntesis y aislamiento de [(HMB)Ru(η^5 -CH₂CHCMeCHSO₂)](BF₄) (**49**[BF₄]) contrastó con la obtención del derivado [(HMB)Ru(η^5 -CH₂CHCHCHSO₂)](BF₄) (**48**[OTf]). La introducción de un grupo metilo en la posición 3 del ligante butadiensulfonilo, permitió llevar a cabo reacciones más selectivas en comparación al derivado **48**[OTf], lo que se atribuye al fortalecimiento del enlace de la doble ligadura terminal del ligante butadiensulfonilo al rutenio debido al metilo en C3. Un comportamiento semejante del ligante butadiensulfonilo deslocalizado se encontró en la química de los compuestos isoelectrónicos [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCMeCHSO₂)] y [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCHCHSO₂)].

El estudio comparativo de las reacciones de adición de trimetilfosfina y trifenilfosfina al compuesto **48**[OTf] mostró una rapidez de adición directamente proporcional a la basicidad de la fosfina empleada.

El mismo comportamiento se observó en la química del derivado con [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCMeCHSO₂)], aunque su análogo no metilado [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCHCHSO₂)] presentó una rapidez de adición opuesta de fosfinas, siendo la reacción con PPh₃ la más rápida, en ambos casos fue favorecido un enlace Ru-P.

Un resultado interesante encontrado en este trabajo, es la adición de las fosfinas terciarias que favoreció un enlace fósforo-carbono α al azufre [(HMB)Ru(1-3,5- η -CH₂CHCRCH(L)SO₂)]X (R = Me, X = BF₄, L = PMe₃, **50**; PPh₃, **51**; R = H, X = OTf, L = PMe₃, **57**; PPh₃, **58**), de lo cual puede deducirse un mayor carácter electrofílico de este carbono en comparación con el átomo de rutenio. A la fecha no se tienen más ejemplos con fosfinas terciarias y el ligante butadiensulfonilo con un comportamiento similar al observado en estas reacciones de adición.

La adición de CH₃CN y CD₃CN a **49**(BF₄) mostró mayor rapidez de coordinación para el ligante deuterado, en ambos casos no se observó reacciones en equilibrio entre el compuesto formado y el precursor. Es importante mencionar que para los derivados catiónicos la coordinación de acetonitrilo y acetonitrilo-d₃ (**52**, **52D**[X], **59** y **59D**) se favoreció contrastando con la adición de estos ligantes a los compuestos neutros [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCRCHSO₂)Cl] (R = H, **36**; Me, **37**).

La mayor rapidez de adición del acetonitrilo-d₃ *versus* acetonitrilo, también se observó en la química de los compuestos Cp^{*}Ru(η⁵-CH₂CHCRCHSO₂)] (R = H, Me), sin embargo los compuestos Cp^{*}Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)L] (L = CD₃CN, CH₃CN) mostraron la labilidad del enlace Ru-N en disolución de C₆D₆, acetona-d₆ o nitrometano-d₃. Este resultado contrasta con la química del (HMB)Ru, en donde el enlace Ru-N es significativamente más fuerte.

La adición de DMSO-d₆ al compuesto [(HMB)Ru(η⁵-CH₂CHCMeCHSO₂)](OTf) (**49**[OTf]) ocurre lentamente (20 h), lo que contrasta con la adición del mismo ligante al compuesto [Cp^{*}Ru(η⁵-CH₂CHCMeCHSO₂)] que ocurre en 2.5 h. Sin embargo, ambos compuestos con DMSO-d₆ y los ligantes HMB y Cp^{*} muestran la labilidad del enlace Ru-S del DMSO-d₆ en acetona-d₆ y acetonitrilo-d₃, regenerando el precursor correspondiente o el compuesto con CD₃CN.

La labilidad del enlace Ru-N se manifestó también al intentar aislar los compuestos [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(pi-d₅)](BF₄) (**53D**) y [Cp^{*}Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(pi-d₅)] los cuales mostraron ser dependientes de la concentración de pi-d₅. El compuesto **53D** muestra ser más complicado de aislar e inestable en disolución de acetonitrilo-d₃, lo que favorece la coordinación del disolvente para generar el compuesto [(HMB)Ru(5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(pi-d₅)(CD₃CN)](BF₄) (**54D**[BF₄]), situación que no se observó en la química con el fragmento Cp^{*}Ru.

Conclusiones

1.- Se obtuvieron los compuestos dinucleares **33Li** y **34** como productos de la reacción de **1** con las sales de litio **3Li** y **3Li-Me**. El derivado **34** es más inestable en solución comparado con **33Li**. El efecto inductivo del HMB favoreció la formación de las especies altamente reactivas **33K** y **35**.

2.- Las sales de potasio **3K** y **3K-Me** favorecen reacciones de metátesis con **1** y son dependientes de la polaridad del medio de reacción. Los compuestos mononucleares **36** y **37** presentan un modo de enlace 1,2,5- η en el ligante butadiensulfonilo, lo que se confirmó a través de la difracción de rayos X de **37**.

3.- La conformación preferencial de los productos de adición a **36** y **37** en disolución es S. La estructura cristalina de **41** confirma la misma conformación en estado sólido. El ligante butadiensulfonilo en **41-43** no isomeriza de S a W, se observa en todos los casos la labilidad de su enlace con el rutenio y la mayor transformación a $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{Cl})_2]$ a mayor ángulo de cono de la fosfina.

La adición de ligantes nitrogenados a **36** y **37** mostró la dependencia de la concentración en función del precursor de rutenio. El enlace Ru-N incrementa su labilidad en el orden: acetonitrilo > piridina y se presentan equilibrios en disolución.

4.- La selectividad en los compuestos catiónicos **48[OTf]**, **49[BF₄]** y **49[OTf]** depende del sustituyente en el C3 del butadiensulfonilo así como del contraión de la sal de plata.

5.- Las reacciones de adición de PMe_3 y PPh_3 a **48[OTf]** y **49[BF₄]** favorecieron el ataque nucleofílico en el carbono C4. La formación del ión fosfonio (C-P^+) y el modo de enlace 1-3,5- η del ligante se confirmó mediante el estudio en estado sólido de **50** siendo el primer ejemplo de este tipo de enlace.

Se confirma la preferencia del enlace 1,2,5- η del ligante butadiensulfonilo en las reacciones de adición a **48[OTf]** y **49[BF₄]** con CH_3CN , CD_3CN , pi-d_5 , DMSO y

D₂O. Los compuestos con DMSO, D₂O y pi-d₅ fueron más inestables en disolución en comparación con los derivados con acetonitrilo. No se detectaron equilibrios a diferencia con lo observado en los derivados neutros.

6.- Las espectroscopías de RMN y de IR fueron indicativas de las diferentes propiedades σ -donadoras y π -aceptoras de los ligantes donadores en las reacciones de adición correspondientes a **36**, **37**, **48**[OTf] y **49**[BF₄].

CAPÍTULO 3

Síntesis y caracterización de compuestos de hexametilbenceno rutenio con ligantes azapentadienilo

En este capítulo se describen los primeros ejemplos de ligantes azapentadienilos enlazados al fragmento (HMB)Ru. Se detallan rutas de síntesis para la obtención de los derivados neutros y catiónicos. Se incluye además la caracterización espectroscópica de los nuevos compuestos y un estudio comparativo con los sistemas con el fragmento Cp^{*}Ru.

3. Azapentadienilo

La química del ligante azapentadienilo ha sido explorada en gran detalle por Bleeke *et al*, con precursores ricos en electrones del tipo $M(Cl)(PR_3)_3$ ($M = Rh, Ir, Co$; $R = Me, Et$). En menor grado se ha estudiado los compuestos sándwich semi-abiertos $[Cp^*Ru(\eta^5\text{-azapentadienilo})]$ y medio-sándwich $[(\eta^{3,1}\text{-azapentadienilo})Ru(Cl)(PPh_3)_2]$. Los ligantes azapentadienilo presentan diversos modos de enlace siendo los más usuales $\eta^5, \eta^3, \eta^{3,1}$.

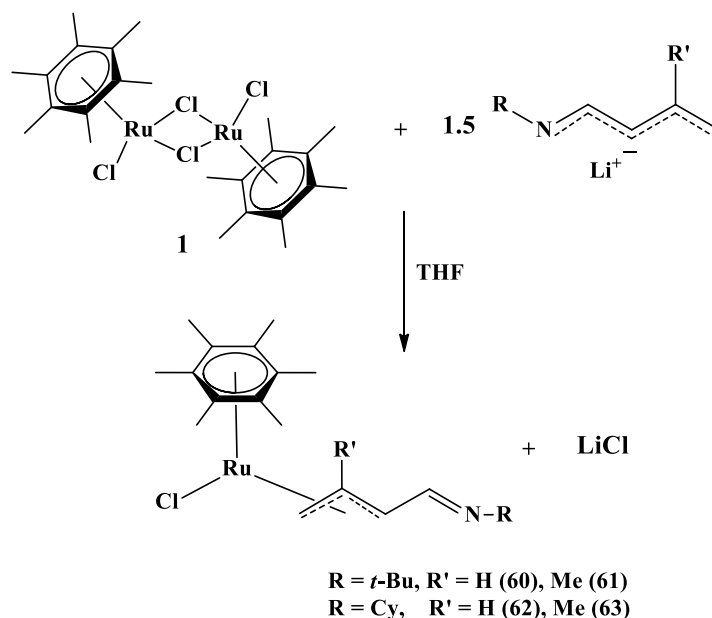
Antes de desarrollar este proyecto de tesis no se conocían ejemplos de compuestos de (HMB)Ru con ligantes azapentadienilo, por lo que un objetivo de la misma fue estudiar la reactividad del precursor **1** con diferentes iminas α,β -insaturadas. Se eligieron iminas con diferentes sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno (*t*-Bu, Cy) y se incluyeron iminas con sustituyentes metilo lo que permitió modificar sus propiedades electrónicas y estéricas.

El presente estudio permitió establecer rutas de síntesis para la formación de los compuestos azapentadienilo de rutenio con el ligante areno tanto neutros como catiónicos, además de iniciar su estudio de reactividad y establecer un estudio comparativo con sistemas con el fragmento Cp^*Ru .

3.1 Síntesis de los compuestos [(HMB)Ru(1-3- η -CH₂CR'CHCHNR)(Cl)] [R = *t*-Bu, R' = H (**60**), Me (**61**); R = Cy, R' = H (**62**), Me (**63**)]

La reacción de metátesis del precursor dimérico **1** se llevó a cabo utilizando 20 y 50% de exceso (ver sección experimental) del azapentadienuro de litio $Li[RNCHCHCR'CH_2]$ ($R = t\text{-Bu, Cy}$; $R' = H, Me$) correspondiente, dando soluciones café para los derivados con el grupo *t*-butilo y rojas para las correspondientes con el grupo ciclohexilo, previa filtración y purificación de los crudos de reacción se obtienen compuestos sólidos café de fórmula [(HMB)Ru(1-3- η -

$\text{CH}_2\text{CR}'\text{CHCHNR})\text{Cl}]$ [$\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{R}' = \text{H}$ (**60**), Me (**61**); $\text{R} = \text{Cy}$, $\text{R}' = \text{H}$ (**62**), Me (**63**)], esquema 3.1.



Esquema 3.1.- Reacción de metátesis de **1** con derivados azapentadienuros de litio.

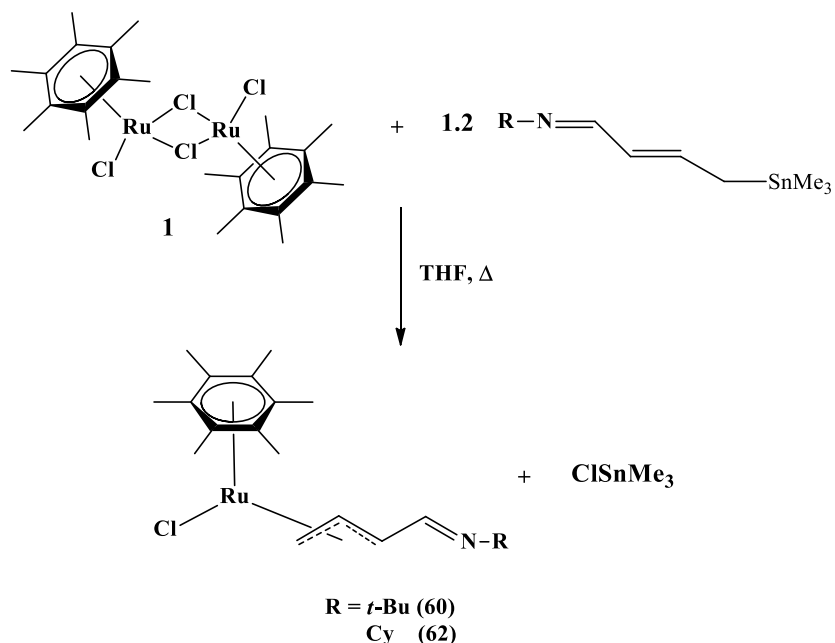
Los compuestos **60-63** son obtenidos en rendimientos del 61, 72, 23 y 22 %, respectivamente, son muy solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, funden con descomposición en un intervalo de 92-132 °C y son higroscópicos.

La influencia estérica y electrónica del sustituyente metilo en el ligante azapentadienilo, no fue determinante en la reactividad con el dímero **1**.

Sin embargo, cuando el azapentadienuro de litio se maneja estequiométricamente las reacciones con el azapentadienuro con el grupo ciclohexilo proceden lentamente (5-7 h) en comparación con los derivados con el grupo *t*-butilo (3-4 h) y en ambos casos se observa al compuesto **1** sin reaccionar.

Otra ruta de síntesis alterna es la reacción de transmetalación, empleando el precursor **1** con 1.2 equivalentes de $\text{RN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SnMe}_3$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, Cy) requiriendo condiciones de reflujo de THF durante 2 y 3 horas, lo que permitió

constatar la formación de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHNR})\text{Cl}]$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, **60**; Cy , **62**) de acuerdo al esquema 3.2.



Esquema 3.2.- Reacción de transmetalación de **1** con derivados organoestanoos.

La alta higroscopicidad de los compuestos **60** y **62** impide la remoción del subproducto ClSnMe_3 por lo que esta ruta de síntesis es poco prometedora. Estos resultados contrastan con la química desarrollada con los compuestos $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (**9c**) y $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3$ y los derivados organoestanoos para dar los compuestos $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{azapentadienilo})$ (**18c-21c**) y $(\text{azapentadienilo})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**26c**), respectivamente, esquemas 1.26 y 1.28, los cuales pudieron ser purificados al remover el ClSnMe_3 sin mayor complicación a través de una columna cromatográfica, los intentos de purificación de los compuestos $(\text{HMB})\text{RuCl}(\text{azapentadienilo})$ por este método condujo a la formación del producto de hidrólisis $(\text{HMB})\text{Ru}(\text{oxopentadienilo})$.

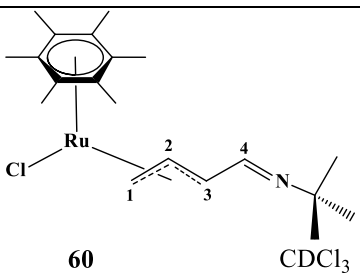
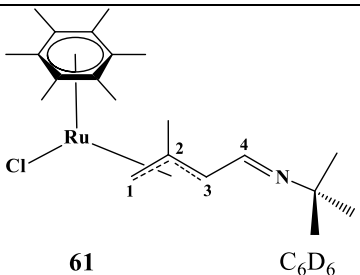
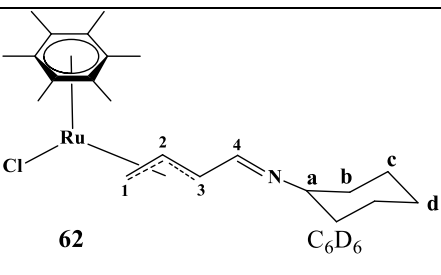
3.2 Caracterización espectroscópica de los compuestos 60-63

Los compuestos **60-63** se caracterizaron por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía en el infrarrojo, espectrometría de masas y análisis elemental.

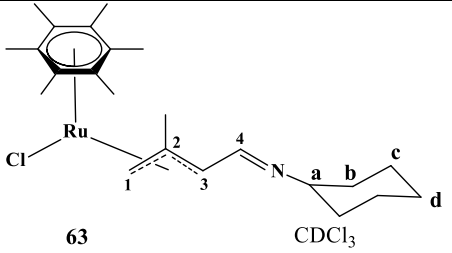
3.2.1 Espectroscopía de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 60-63

La RMN de ^1H de los compuestos **60-63** mostró desplazamientos químicos característicos para hidrógenos imínicos y alílicos del ligante azapentadienilo coordinado al átomo de rutenio, tabla 3.1.

Tabla 3.1.- RMN de ^1H de los compuestos **60-63**^a.

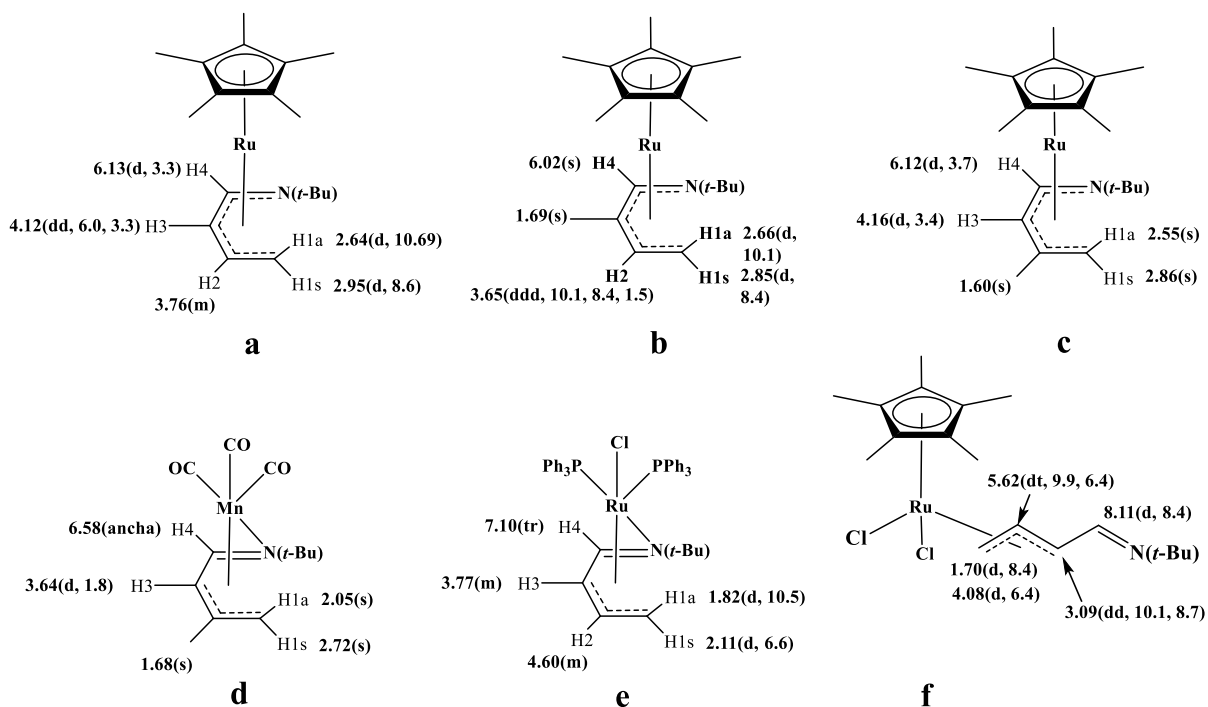
Compuesto	H1a	H1s	H2/Me	H3	H4	HMB	<i>t</i> -Bu/Cy
 <p>60 CDCl₃</p>	2.44 d (10.7)	3.23 d (6.9)	4.12 ddd (6.9, 10.6)	3.43 dd (6.6, 10.2)	7.80 d (6.4)	2.04 s	1.25 s
 <p>61 C₆D₆</p>	3.05 s	3.08 s	1.68 s	4.14 d (7.1)	8.01 d (7.1)	1.70 s	1.29 s
 <p>62 C₆D₆</p>	2.97 d (11.1)	3.12 d (6.8)	4.20 ddd (7.0, 10.6)	4.04 dd (5.6, 10.6)	7.75 d (5.6)	1.67 s	3.02(m, Ha) 1.76(m, Hb) 1.27(m, Hc) 1.61(m, Hd)
<p>62 CDCl₃</p>	2.44 d (10.8)	3.24 d (6.7)	4.14 ddd (7.0, 10.6)	3.42 dd (5.6, 10.4)	7.85 d (5.8)	2.03 s	2.99(sep, Ha) 1.50-1.57(m, Hb), 1.72-1.75(m, Hb) 1.27-1.38(m, Hc), 1.74-1.80(m, Hc) 1.17-1.25(m, Hd), 1.59-1.67(m, Hd)

Continuación tabla 3.1

Compuesto	H1a	H1s	H2/Me	H3	H4	HMB	<i>t</i> -Bu/Cy
 <p>63 CDCl₃</p>	2.55 s	3.18 s	1.88 s	3.47 d (8.5)	8.03 d (8.5)	2.04 s	2.99(sep, Ha) 1.50-1.59, 1.66- 1.68(m, Hb) 1.28-1.37, 1.76- 1.82(m, Hc) 1.17-1.26, 1.62- 1.65(m, Hd)

a) δ = ppm, s = simple, d = doble, dd = doble de doble, ddd = doble de doble de doble, m = múltiple.

Los hidrógenos H1a, H1s, H2 y H3 confirman el modo de enlace η^3 del ligante azapentadienilo. La coordinación hapto 3 se compara con sistemas previamente descritos en la literatura, esquema 3.3. De acuerdo a los datos de RMN de ¹H para los compuestos **a-f**, se descarta el modo de enlace 1-3,5- η (**d, e**) y η^5 (**a-c**) debido a la desprotección observada para H4 en los compuestos **60-63** y aunado a que los derivados del (HMB)Ru son neutros y contienen un átomo de cloro coordinado al rutenio.



Esquema 3.3.- Modos de coordinación del ligante azapentadienilo.

El hidrógeno H2 de los compuestos **60** y **62**, muestra una desprotección mayor comparada con los hidrógenos H1a, H1s y H3 lo que da evidencia de la conformación *exo* del fragmento alilo al centro metálico.

El experimento bidimensional homonuclear (^1H - ^1H) t-ROESY del compuesto **62** dió evidencia inequívocamente de la conformación *exo-syn* del ligante azapentadienilo, figura 3.1.

Se observa en la figura 3.1 interacciones a través del espacio que existe entre H1s-H2, H1a-H3 y H2-H4 del ligante azapentadienilo, las cuales se presentan cuando la conformación del ligante es *W*, por lo que se establece la conformación *W-exo-syn* del ligante azapentadienilo coordinado. Por analogía lo mismo se concluye para los compuestos **60**, **61** y **63**.

A partir de las constantes de acoplamiento no se puede proponer la conformación *W*, lo cual puede sugerir la falta de planaridad del ligante lo que ocasiona que las constantes de acoplamiento entre los hidrógenos vecinos se vean modificadas, ejemplos relacionados son discutidos en la literatura.^[56]

Se determinó la interacción H4-Ha en el compuesto **62**, lo que sugiere la disposición *trans* del grupo ciclohexilo al átomo de rutenio; se extrapola el mismo resultado al compuesto **63**.

Los hidrógenos H4 α al átomo de nitrógeno se observan a frecuencias altas (7.75-8.03 ppm) lo que sugiere que no interaccionan con el centro metálico y conservan su carácter imínico, esto es evidente al comparar su desplazamiento químico con la imina libre: $\delta^1\text{H4}$: **60**, 7.80 (d, 6.4), (*t*-Bu)NCHCHCH₃, 7.78 (d, 8.6); **61**, 8.01 (d, 7.1), (*t*-Bu)NCHCHCMe₂, 8.18 (d, 9.2); **62**, 7.75 (d, 5.69), CyNCHCHCHCH₃, 7.72 (d, 8.7); **63**, 8.04 (d, 8.6), CyNCHCHCMe₂, 8.14 (d, 9.1).

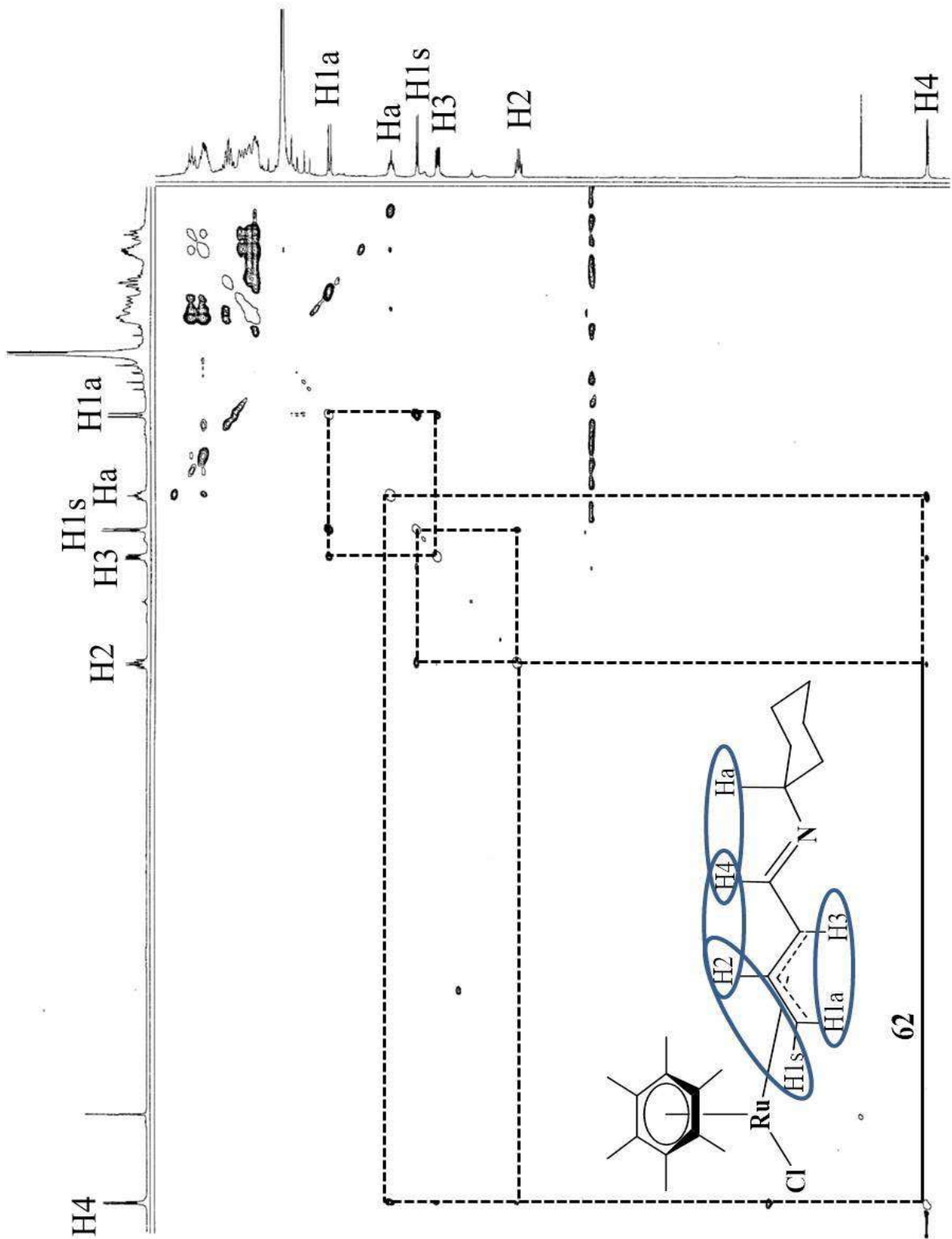


Figura 3.1.- t-ROESY del compuesto **62** en CDCl_3 .

Los hidrógenos de los metilos del ligante HMB se observan como una señal simple en la región de 1.67-2.05 ppm.

Los datos de la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se describen en la tabla 3.2 y confirman el modo de enlace 1-3- η del ligante azapentadienilo (CDCl_3) a través de los carbonos C1 (53.43-55.59 ppm), C2 (88.09-88.64 ppm) y C3 (63.84-67.50 ppm). El carácter imínico del carbono C4 (159.36-163.94 ppm), confirma que no se encuentra enlazado al metal de transición.

Tabla 3.2.- RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **60-63**.

	C1	C2/Me	C3	C4	C5	C6	<i>t</i> -Bu/Cy
60 CDCl_3	55.59	88.64	67.50	160.41	96.66	15.80	29.94, 57.73
61 C_6D_6	55.48	104.47 19.94	64.86	159.36	96.06	16.06	30.40, 57.87
62 C_6D_6	53.43	88.16	66.61	163.51	96.20	15.25	70.47, Ca 35.35, 34.72, Cb 25.04, Cc 25.98, Cd
62 CDCl_3	53.93	88.09	66.49	163.94	96.73	15.78	70.48, Ca 34.31, 35.00, Cb 25.07, 25.14, Cc 25.70, Cd
63 CDCl_3	55.41	104.14 16.91	63.84	163.06	96.29	16.24	71.09, Ca 34.70, 35.08, Cb 25.04, 25.11, Cc 25.72, Cd

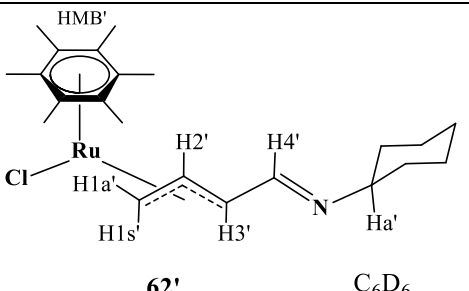
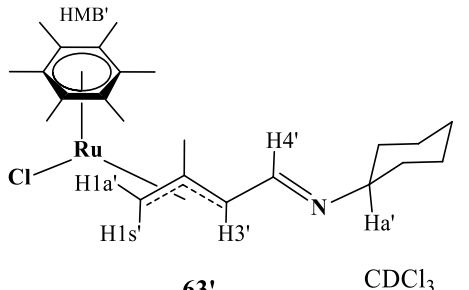
En la tabla 3.2 se observa que la sustitución del grupo metilo en la posición central del fragmento alílico del azapentadienilo en los compuestos **61** y **63** se ve reflejada en la protección de C3 comparado con los derivados correspondientes sin metilar **60** y **62**, lo que sugiere que la mayor densidad electrónica del grupo metilo es distribuida en mayor proporción en C3, presentando éste una mayor interacción con el metal.

Es importante señalar que en disolución de cloroformo los compuestos con el grupo ciclohexilo sustituido en el átomo de nitrógeno **62** y **63** muestran una mayor rigidez del ciclohexilo comparada con los datos reportados en benceno-d₆.

Los compuestos **60** y **61** sustituidos con el grupo *t*-Bu en el átomo de nitrógeno, mostraron ser más estables en disolución de CDCl₃ y C₆D₆ en comparación a los compuestos **62** y **63**.

Cuando el compuesto **62** se coloca en disolución de CDCl₃ y se monitorea a través de la RMN de ¹H, se observa un nuevo juego de señales después de 1 día. La semejanza en los desplazamientos químicos de esta especie con **62**, sugieren la presencia de isómeros *exo-syn-trans* (**62**) y *exo-syn-cis* (**62'**), figura 3.2 y tabla 3.3.

Tabla 3.3.- RMN^a de ¹H de los compuestos **62'** y **63'**.

Compuesto	H1a'	H1s'	H2'/Me'	H3'	H4'	HMB'	Cy'
 <p>62' C₆D₆</p>	2.89 d (10.8)	3.00 tr	3.46 dd (10.4, 16.7)	3.96 t (9.8)	7.34 d (9.9)	1.56 s	3.68(m, Ha) 1.88-1.56(m, Cy)
62' CDCl ₃	2.58 d (10.8)	3.33 d (6.7)	3.90 dd (9.9, 6.6)	3.42 Tr	7.36 d (10.2)	2.02 s	3.73(m, Ha), 1.07-1.99(m, Cy)
 <p>63' CDCl₃</p>	2.64 s	3.27 s	2.11 s	3.43 d (10.8)	7.78 d (10.8)	2.01 s	3.34 (m, Ha) 2.11-1.21(m, Cy)

a) δ = ppm, d = doble, s = simple, t = triple, m = múltiple.

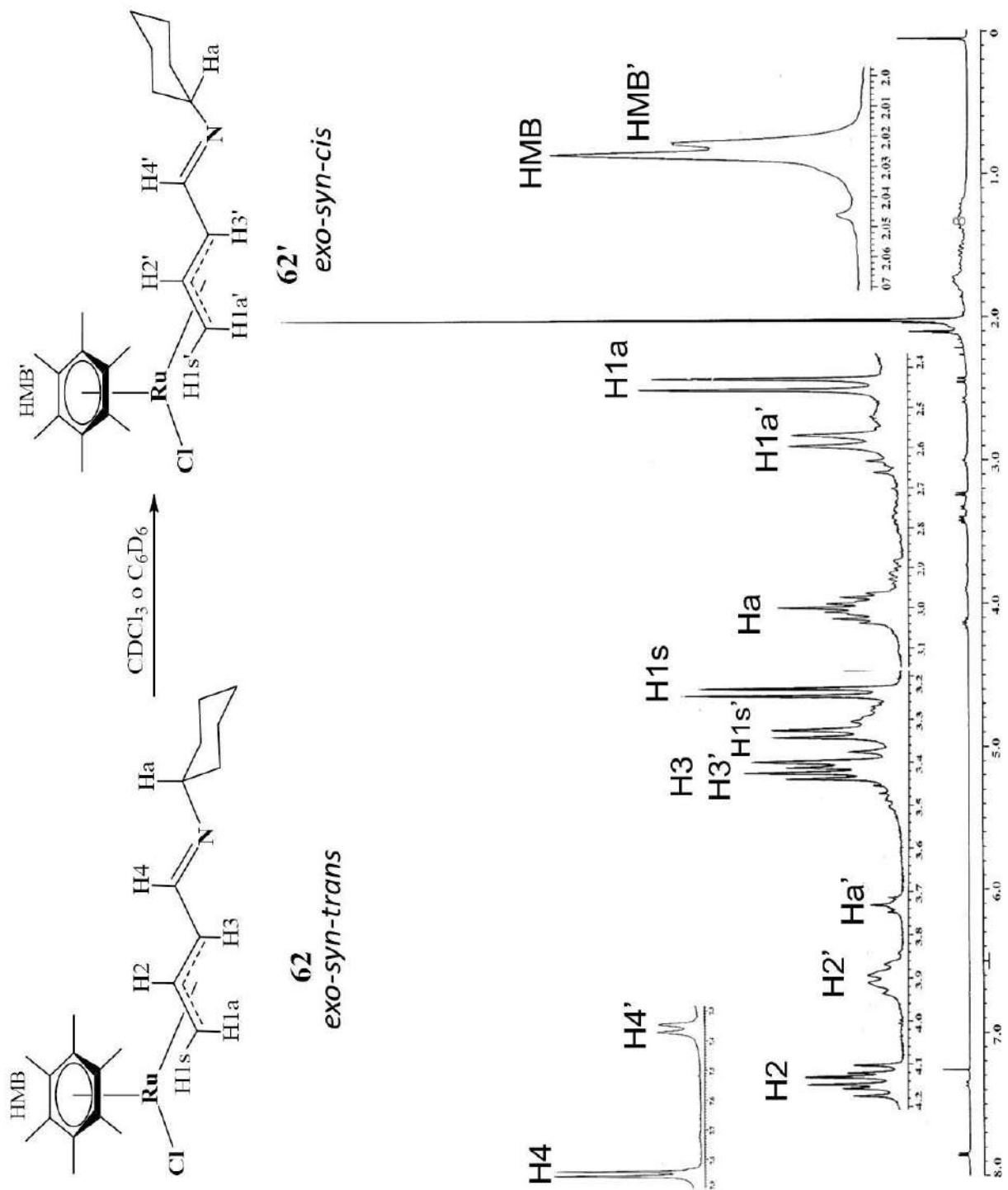
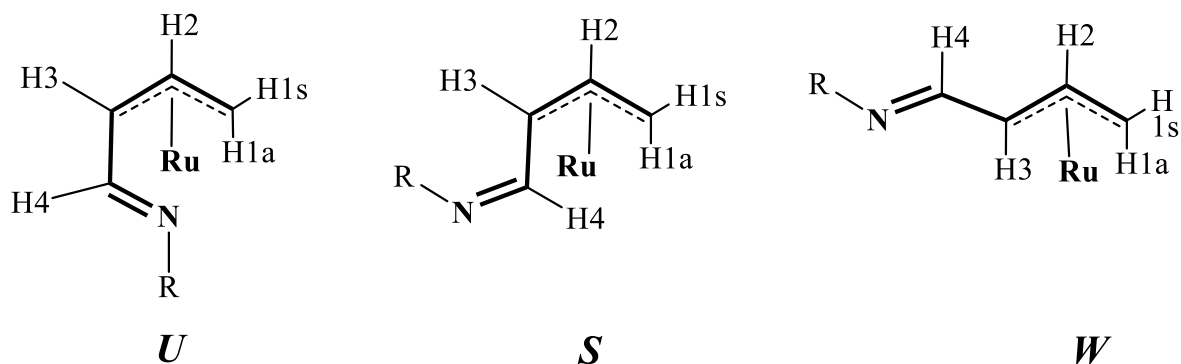


Figura 3.2.- RMN de ^1H del compuesto **62** en CDCl_3 después de 24 h.

De la figura 3.2 se observa que las señales de **62'** se encuentran ligeramente protegidas respecto al compuesto **62**, los hidrógenos H1's, H2' y H4' son los que mayor $\Delta\delta$ presentan; los valores encontrados son 0.12, 0.74 y 0.41 ppm, respectivamente, tabla 3.1 y 3.3. Lo anterior sugiere una mayor interacción de estos hidrógenos con el centro metálico.

Al observar que el desplazamiento químico de H4' en **62'** experimenta un corrimiento a frecuencia baja respecto a H4 de **62**, se podría justificar un conformero *U* o *S*, esquema 3.4, estos deben presentar una constante de acoplamiento *cis* para H3-H2, además de la desprotección en H3, lo que no se observa para el compuesto **62'**, tabla 3.3, y por ello se descartan ambas conformaciones. De acuerdo a los datos espectroscópicos la conformación *W-exo-syn*, esquema 3.4, ajusta a lo observado en disolución para **62'**.



Esquema 3.4.- Conformaciones *U*, *S* y *W* del ligante η^3 -exo-azapentadienilo.

La conformación *exo-syn* del ligante azapentadienilo es más evidente al comparar los desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **62'**, tabla 3.4, se observa que C2 sufre una ligera desprotección con respecto a **62**, además de observar que C4 se mantiene en un desplazamiento químico constante.

La conformación *exo-anti* conformero *U*, esquema 3.4a, queda descartada en función de la protección que C4 debe presentar al orientarse hacia el metal, lo que no ocurre con **62'**. Los conformeros *endo-syn* y *endo-anti*, se descartan también

debido a que en este tipo de conformación el carbono central del alílo C2 sufre una protección mayor comparada con C1 y C3 y no se observa en **62'** y **63'**.

Tabla 3.4.- RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **62'** y **63'**.

	C1	C2/Me	C3	C4	C5	C6	Cy
62' C ₆ D ₆	53.11	90.48	60.08	163.03	96.25	14.91	61.96, Ca 33.52, 34.60, Cb 24.88, Cc 26.40, Cd
62' CDCl ₃	54.06	90.83	59.61	164.05	96.96	15.54	61.29, Ca 32.58, 34.22, Cb 24.59, 25.01, Cc 25.95, Cd
63' CDCl ₃	54.19	N. O. 17.05	63.77	163.15	98.33	16.00	69.96, Ca 34.67, 34.52, Cb 24.97, Cc 25.34, Cd

Se concluye que el compuesto **62** pasa de una conformación *exo-syn-trans* (**62**) a una conformación *exo-syn-cis* (**62'**) misma que puede surgir de la rotación del enlace N-C del grupo ciclohexilo, en donde el fragmento alílico del ligante azapentadienilo presenta una mayor interacción con el centro metálico. Lo que se deduce de la protección observada para los hidrógenos (H1a, H1s, H2 y H3) del ligante en **62'**. Una evidencia que también apoya esta propuesta es la desprotección del hidrógeno Ha (3.73 ppm) del ciclohexilo en **62'** comparado con **62** (3.02 ppm) lo que indica que ahora el Ha' del grupo ciclohexilo se encuentra *trans* al metal desplazándose a mayor frecuencia.

Es importante señalar que no ocurre una isomerización completa de **62** o **63** a **62'** o **63'**, ya que antes de que esto suceda, ocurre su descomposición y la aparición de nuevas señales en la región de metilos del HMB, como se ha observado por otros sistemas con el fragmento (HMB)Ru.

Un comportamiento semejante se detectó en la química del azapentadienilo de manganeso $[(1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-Cy})\text{Mn}(\text{CO})_3]$, figura 3.3, que a través del estudio en el infrarrojo mostró bandas adicionales para los grupos CO, las cuales dan evidencia de isómeros de rotación debido al grupo ciclohexilo.^[57]

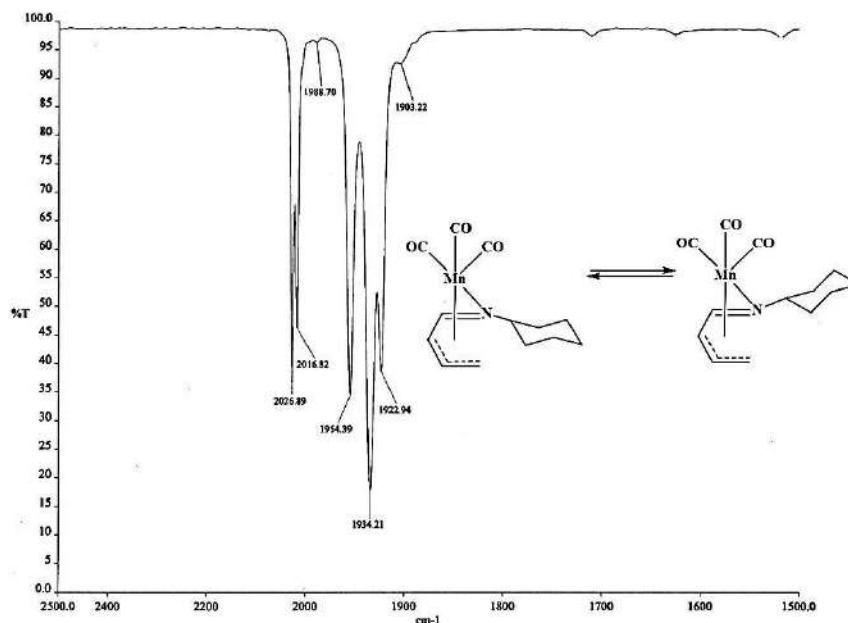
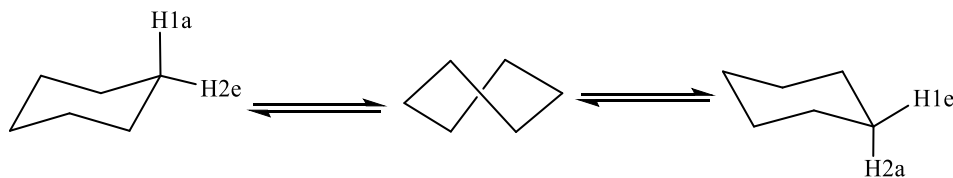


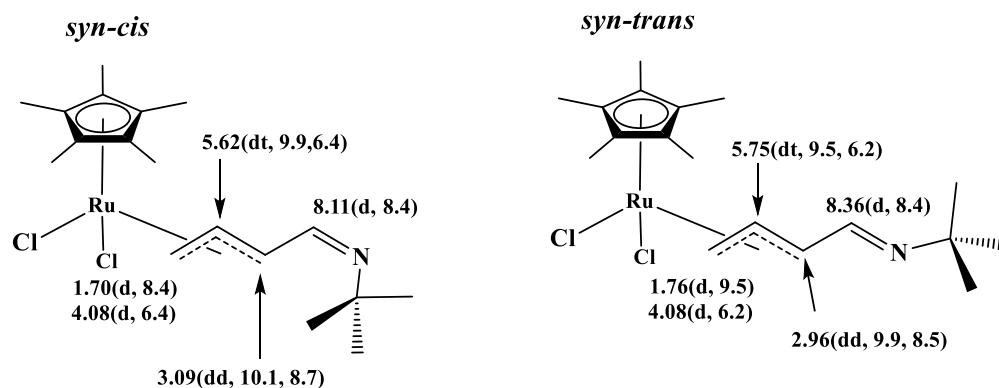
Figura 3.3.- Espectro de IR del compuesto $[(1-3,5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-Cy})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ en ciclohexano.

Es bien conocida la rotación del ciclohexano la cual procede a través de un intermediario de bote torcido, que requiere de una energía de 10 kcal/mol, en donde los hidrógenos axiales y ecuatoriales pasan a ecuatoriales y axiales respectivamente, esquema 3.5,^[58] el mismo comportamiento ha sido observado para diferentes ciclohexanos sustituidos.



Esquema 3.5.- Rotación del ciclohexano.

Este tipo de rotación se observó también en el compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu})]$ en disolución de CDCl_3 , que muestra a través de la RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ una mezcla de compuestos: el derivado aminobuteno $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^4\text{-CH}_2\text{CHCHCHNH}(t\text{-Bu}))\text{Cl}]$ y el azapentadienilo $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{exo-syn-cis-}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu})(\text{Cl})_2]$, este último se encuentra en mezcla con el isómero $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{exo-syn-trans-}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu})(\text{Cl})_2]$ en una relación 6:1, esquema 3.6.



Esquema 3.6.- Isómeros *syn-cis* y *syn-trans* del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu})(\text{Cl})_2]$.

No se encontró evidencia de isomerización en los compuestos **60** y **61** aún después de tiempos prolongados en disolución de CDCl_3 o C_6H_6 a temperatura ambiente. Sin embargo, el compuesto **60** al calentarse a $75\text{ }^\circ\text{C}$ en disolución de benceno- d_6 por 4 horas, mostró a través de la RMN de ^1H un nuevo juego de señales desplazadas ligeramente a frecuencias altas tal como es el caso de los isómeros **62** y **62'**. De acuerdo a los desplazamientos químicos se propone la existencia del isómero **60'** *syn-cis*. Aún después de dos días en calentamiento no se observa incremento en la relación del isómero **60'**, se observa solo descomposición de la muestra. Este resultado confirma que el grupo *ter*-butilo estéricamente más impedido posee una barrera energética mayor comparada con el grupo ciclohexilo.

3.2.2 Espectroscopía en el infrarrojo de los compuestos 60-63

A través de la espectroscopía en el infrarrojo se asignaron las frecuencias de estiramiento C=N para **60-63** en 1627, 1636, 1625 y 1618 cm^{-1} . De acuerdo con las bandas características de iminas libres se concluye que no hay enlace por parte del carbono imínico al centro metálico.

El compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ru}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu})(\text{Cl})_2]$ presenta una banda de estiramiento C=N en 1635 cm^{-1} , que es semejante al observado para los sistemas $[(\text{HMB})\text{RuCl}(1\text{-}3\text{-}\eta\text{-azapentadienilo})]$ lo que apoya la propuesta de ausencia de enlace Ru-C4 y confirma el carácter imínico de C4 del ligante azapentadienilo.

Lo anterior se confirma al comparar las frecuencias de estiramiento C=N para sistemas en los cuales el carbono imínico está enlazado al metal como $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CMeCHCHN-}t\text{-Bu})]$, 1480 cm^{-1} ; $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCMeCHN-}t\text{-Bu})]$, 1506 cm^{-1} ; $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHN-}t\text{-Bu})]$, 1480 cm^{-1} , cuyos valores se encuentran a menor número de onda en comparación a **60-63**.

De acuerdo a la similitud de las frecuencias de estiramiento encontradas para los compuestos **60** (1627 cm^{-1}) y **62** (1625 cm^{-1}) la sustitución de un grupo *t*-Bu o Cy no es significativa.

El mayor efecto inductivo ocasionado por la sustitución de un metilo en C2 y el consecuente incremento de densidad electrónica ocasionada por los metilos del grupo *t*-butilo sobre el átomo de nitrógeno, sugiere la mayor capacidad π -aceptora de los ligantes HMB y 1-3- η -azapentadienilo en **61** ($\nu(\text{N}=\text{C}), 1636 \text{ cm}^{-1}$) vs **63** ($\nu(\text{N}=\text{C}), 1618 \text{ cm}^{-1}$) al observarse este último en menor número de onda.

La formación de isómeros rotacionales debido a los sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno, se confirmó también en los espectros de IR, en donde se observa una banda de intensidad media, a mayor número de onda para los correspondientes compuestos **60'**, **62'** y **63'** en 1651, 1657 y 1653 cm^{-1} , respectivamente figura 3.4. Para el compuesto **63** no se observó señal adicional.

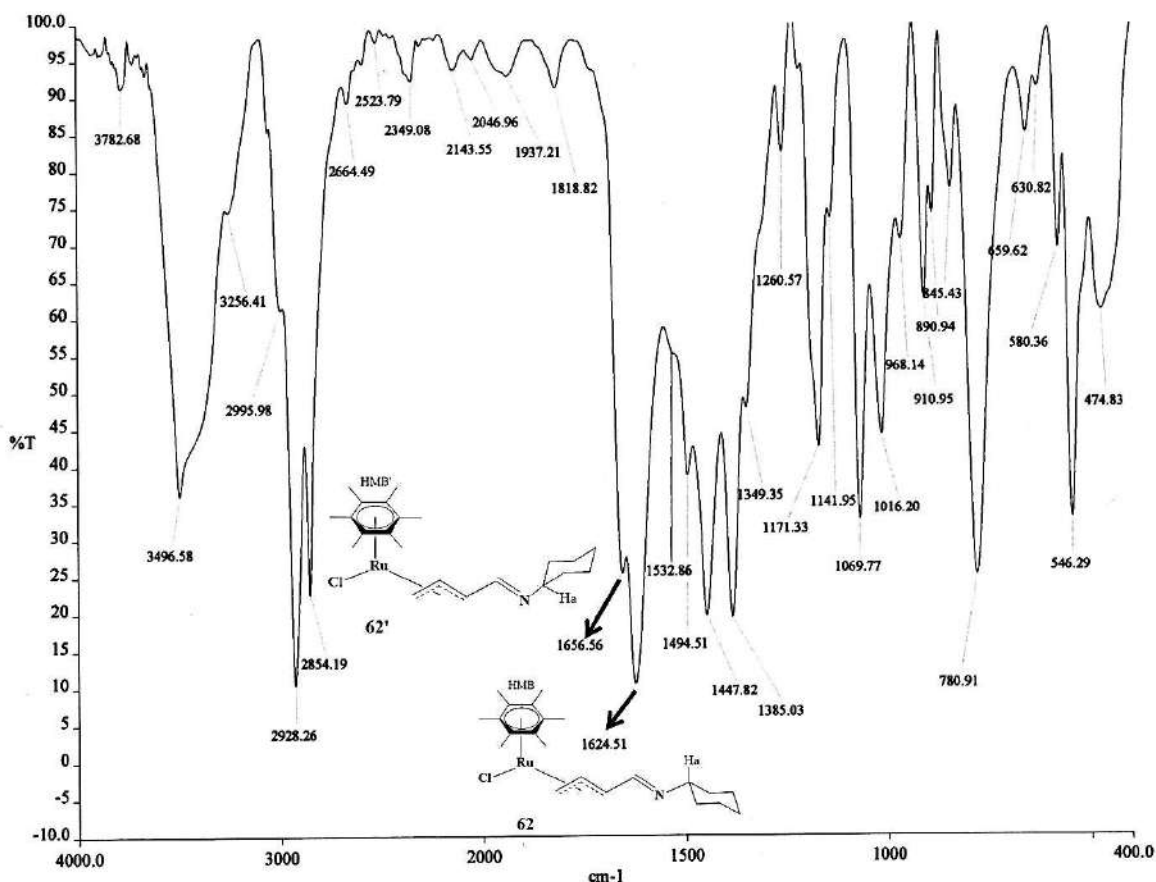


Figura 3.4.- Espectro de IR(KBr) de **62** y **62'**.

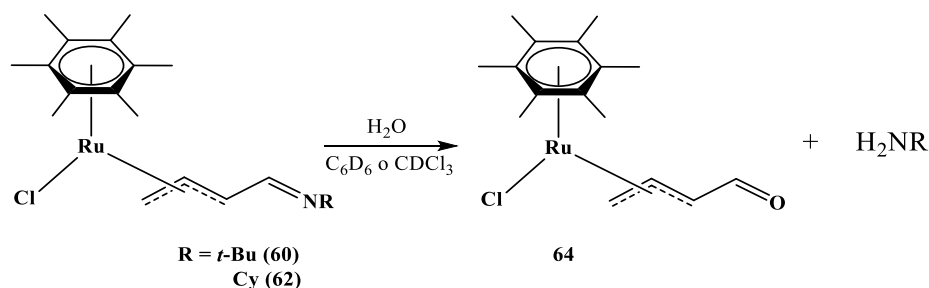
3.2.3 Espectrometría de masas de los compuestos 60-63

La determinación del ión molecular de los compuestos **60-63** se llevó a cabo a través de la espectrometría de masas ESI+TOF de alta resolución, encontrando valores $[M+H]^+$ para todos los compuestos (**60**, 424.134190; **61**, 438.1499; **62**, 450.149633; **63**, 464.165276). El ión molecular confirma la presencia del átomo de cloro en la composición de los derivados azapentadienilo de rutenio.

3.3 Hidrólisis de los compuestos **60** y **62**. Detección de [(HMB)Ru(η^3 -CH₂CHCHCHO)Cl] (**64**)

En la sección 3.1 se comentó que al intentar purificar el compuesto [(HMB)Ru(η^3 -CH₂CHCHCHN(Cy))Cl] (**62**) del subproducto ClSnMe₃, se recurrió a la purificación por columna cromatográfica de gel de sílice, eluída con acetona, lo que dió lugar a la transformación de **62** al producto de hidrólisis [(HMB)Ru(η^3 -CH₂CHCHCHO)Cl] (**64**).

Por tal motivo, se decidió llevar a cabo la hidrólisis directa de los compuestos **60** y **62** mediante la adición de agua, esquema 3.7.



Esquema 3.7.- Hidrólisis de los compuestos **60** y **62**.

La adición de una gota de agua a una muestra de los compuestos **60** y **62** en C₆D₆ o CDCl₃, monitoreada a través de la RMN de ¹H, mostró el compuesto [(HMB)Ru(η^3 -CH₂CHCHCHO)Cl] (**64**) después de 2 días. Lo anterior se confirmó al observar el desplazamiento químico característico del hidrógeno aldehídico, figura 3.5.

Los datos espectroscópicos de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto **64** están de acuerdo con lo previamente reportado en donde los hidrógenos H1a, H1s, H2, H3, H4 y HMB son observados en 2.65, 3.41, 4.46, 3.24, 9.68 y 2.04 ppm, respectivamente, mientras que C1, C2, C3, C4 y HMB en 56.51, 88.17, 66.13, 199.19 y 15.53, 97.88 ppm respectivamente. La síntesis del compuesto oxopentadienilo **64** se llevó

a cabo inicialmente a través de la adición de NaCl al compuesto $[(\text{HMB})\text{Ru}(\mu\text{-}\{1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHO}\})]_2(\text{BF}_4)_2$.^[10b]

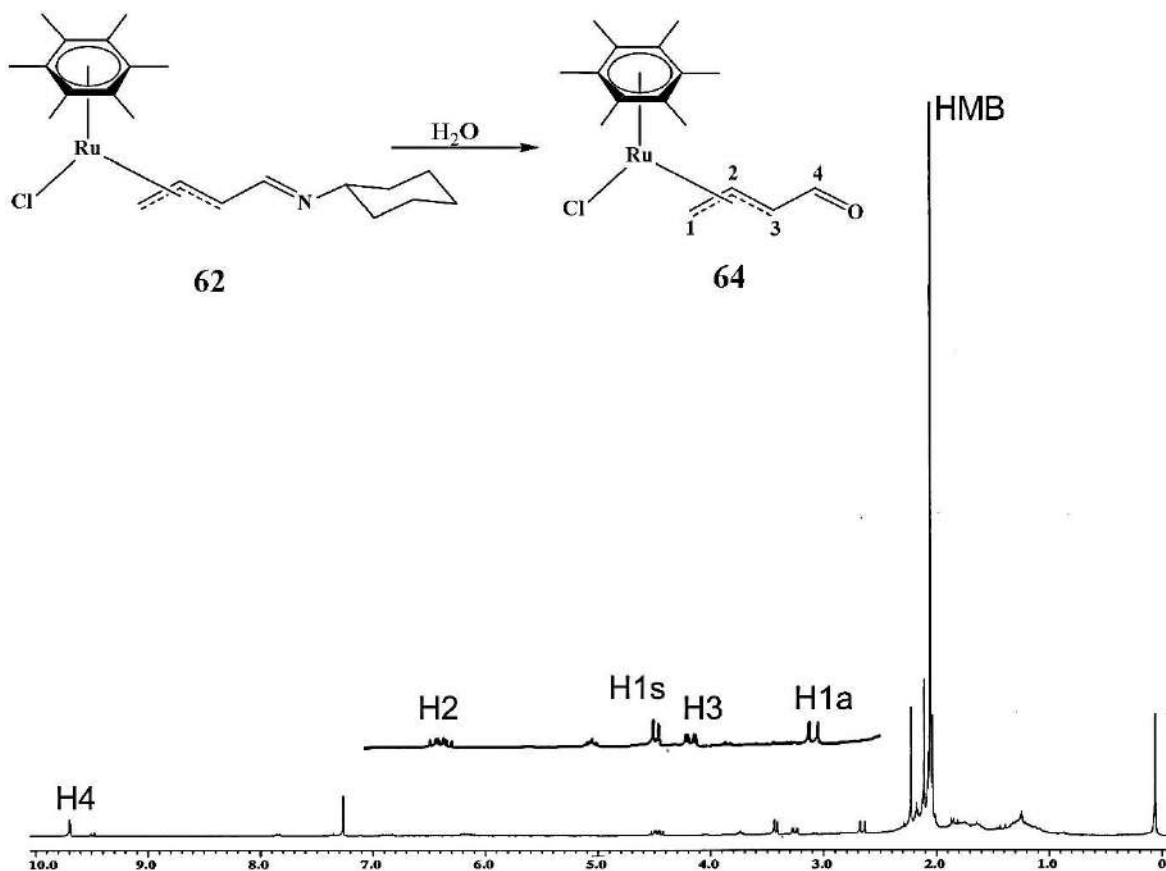


Figura.- 3.5.- Espectro de RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ producto de hidrólisis de **62**.

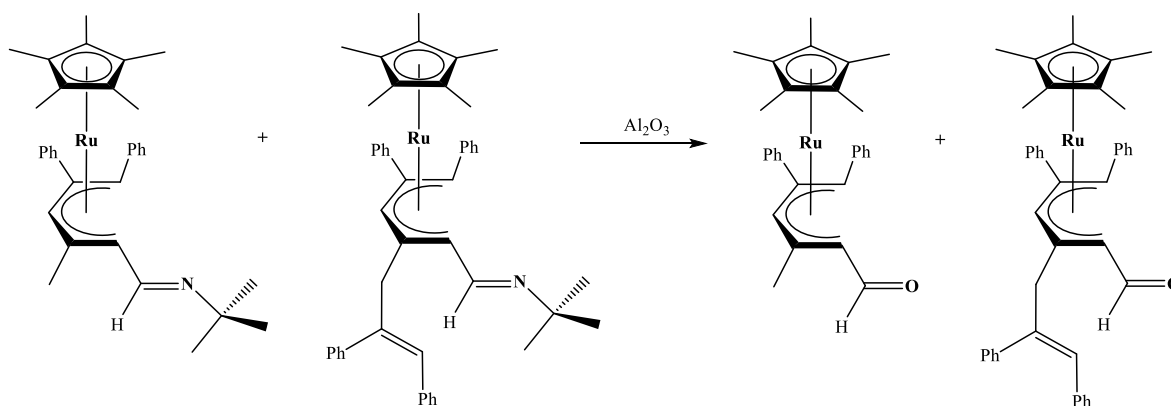
La reacción de hidrólisis en los derivados con el grupo ciclohexilo **62** y **63** es lenta, el compuesto **63** presenta la menor labilidad frente a la reacción de hidrólisis.

Esto se explica debido a la facilidad de rotación por parte del grupo ciclohexilo, que al poder rotar sobre el enlace C-N produce un efecto protector sobre el átomo de nitrógeno, lo que reduce la posibilidad de hidrólisis. En contraste el grupo *t*-Bu al ser más rígido no permite proteger tan efectivamente al átomo de nitrógeno y la reacción de hidrólisis se favorece.

Existen numerosos ejemplos en la literatura^[59] de la hidrólisis de iminas para dar lugar a aldehídos o cetonas por la adición de agua o en su defecto en un medio ácido.

La purificación del compuesto [(1-3,5- η -CH₂CHCHCHNCy)Ru(PPh₃)₂Cl] a través de una columna cromatográfica de gel de sílice eluída con éter etílico, dió como resultado el producto de hidrólisis [(η ⁵-CH₂CHCHCHO)Ru(PPh₃)₂Cl], mientras que el compuesto [(1-3,5- η -CH₂CHCHCHN-*t*-Bu)Ru(PPh₃)₂Cl] mostró una hidrólisis parcial en donde al intentar cristalizarlo en un sistema CH₂Cl₂/EtOH, se obtuvo el compuesto [(1-3,5- η -CH₂CHCHC(HN-*t*-Bu)O)Ru(PPh₃)₂Cl] como resultado de un equilibrio tautomérico con [(1-3,5- η -CH₂CHCHC(N-*t*-Bu)OH)Ru(PPh₃)₂Cl], esquema 1.28.

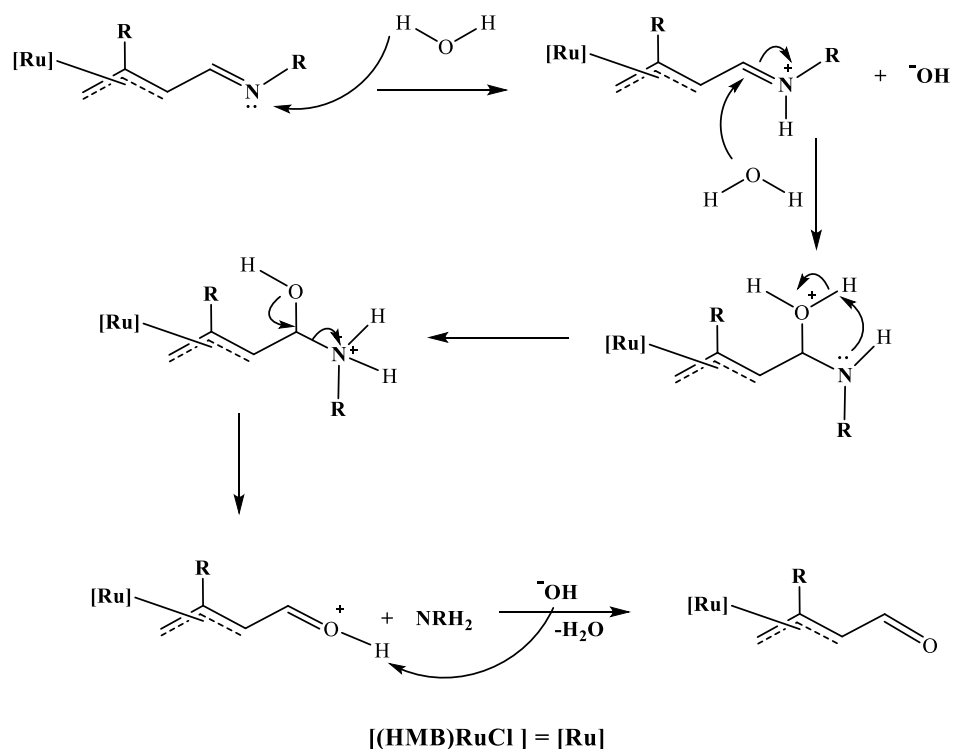
El compuesto [Cp*₂Ru(η ⁵-CHPhCPhCHCHCHCHNCy)] purificado por columna cromatográfica de alúmina eluída con éter etílico, condujo al compuesto [Cp*₂Ru(η ⁵-CHPhCPhCHCHCHCHO)], situación similar se observó al intentar separar los productos de acoplamiento descritos en el esquema 3.8.^[36b]



Esquema 3.8.- Hidrólisis de los productos de acoplamiento de [Cp*₂Ru(η ⁵-CH₂CMeCHCHN-*t*-Bu)] con difenilacetileno.

Hasta el momento no existe reporte de este tipo de comportamiento en derivados azapentadienilo de iridio, rodio o manganeso.

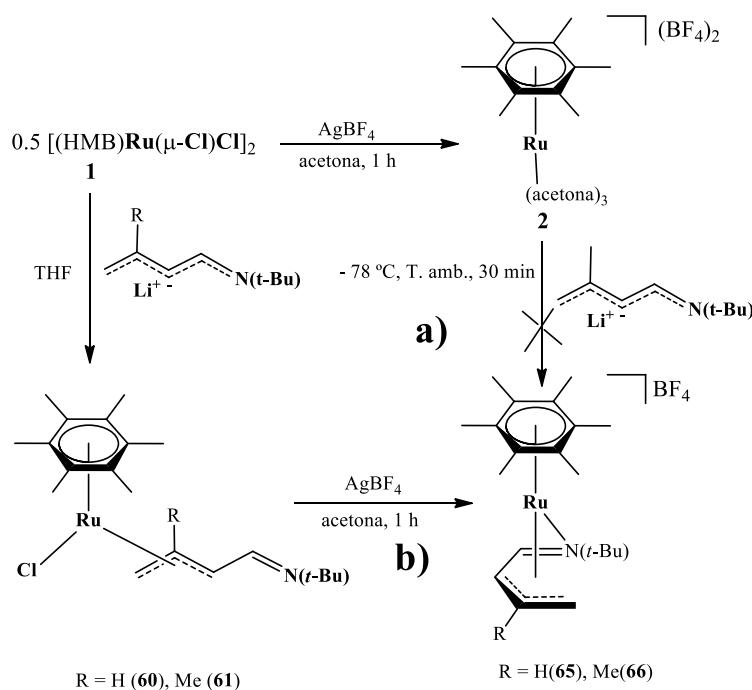
El mecanismo de reacción para el proceso de hidrólisis se propone en el esquema 3.9, en donde como primer paso ocurre la abstracción de un hidrógeno de la molécula de agua, para generar el ión imínio, seguido del ataque nucleofílico de otra molécula de agua al carbono α al átomo de nitrógeno, posteriormente la abstracción de un hidrógeno de la molécula de agua enlazada al átomo de nitrógeno, para dar el ión oxonío con la escisión del enlace C-N, generando la amina respectiva; como último paso la generación de H_2O por abstracción del hidrógeno del ión oxínio por el grupo hidroxilo, para dar el producto de hidrólisis.



Esquema 3.9.- Mecanismo de reacción de la hidrólisis de los derivados azapentadienilo.

3.4 Detección espectroscópica de los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CRCHCHN-*t*-Bu)](BF₄) (R = H, **65**; Me, **66**)

La síntesis de compuestos tipo sándwich semi-abiertos con ligantes penta- y oxopentadienilos mediante el compuesto [(HMB)Ru(acetona)₃](BF₄)₂, (**2**) mostró ser útil, por lo que basándonos en estos resultados, se decidió utilizar una ruta de síntesis análoga con la finalidad de obtener los derivados catiónicos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CRCHCHN(*t*-Bu))](BF₄) [R = H (**65**), Me (**66**)], esquema 3.10a.



Esquema 3.10.- Rutas de síntesis llevadas a cabo con la intención de obtener los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5-η-CH₂CRCHCHN-*t*-Bu)](BF₄) (R = H, Me).

La adición del azapentadienuro de litio Li[CH₂CMeCHCHN-*t*-Bu] al compuesto **2**, esquema 3.10a, a -78 °C mostró una disolución café-ámbar, la cual permaneció igual después de llegar a temperatura ambiente y agitar por 30 minutos. La RMN de ¹H mostró un espectro de protón complejo, indicando escasa selectividad y todo intento de purificación de **66** fue infructuoso.

El mismo resultado se obtuvo al intentar obtener los compuestos tipo sándwich semi-abiertos con los ligantes HMB y butadiensulfonilo, se establece que las

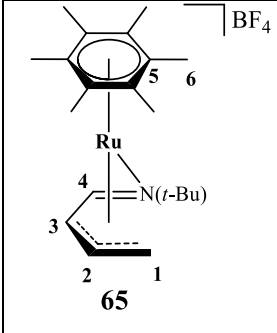
reacciones a través del compuesto **2**, con ligantes aza- y dioxotiapentadienilo, no proceden selectivamente, aún llevándose a cabo a baja temperatura (-78 °C).

Una ruta de síntesis alterna para la obtención de los derivados azapentadienilo catiónicos es la reacción de metátesis de los compuestos [(HMB)Ru(η^3 -CH₂CHCHCHN-*t*-Bu)Cl] (**60**) y [(HMB)Ru(η^3 -CH₂CMeCHCHN-*t*-Bu)Cl] (**61**) con AgBF₄, esquema 3.10b. La RMN de ¹H mostró un espectro menos complejo (al menos tres señales de HMB) que el observado en la reacción descrita en el esquema 3.10a. Sin embargo, no se tuvo éxito al aislar los compuestos. De experimentos con diferentes contraiones OTf y PF₆ tampoco se obtuvieron resultados satisfactorios concluyendo que la “mejor opción” es el uso de AgBF₄.

3.4.1 Espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de los compuestos [(HMB)Ru(1-3,5- η -CH₂CRCHCHN-*t*-Bu)](BF₄) (R = H, **65**; Me, **66**)

En la tabla 3.5 se describe la RMN de ¹H, ¹¹B y ¹⁹F de los compuestos **65** y **66** en donde se aprecia la protección que el hidrógeno H4 presenta al transformarse de **60** a **65**, lo que sugiere una mayor interacción con el centro metálico. Los hidrógenos H1a, H1s, H2 y H3 confirman tanto por los desplazamientos químicos como por las constantes de acoplamiento la conformación *U* del ligante azapentadienilo y el modo de enlace $\eta^{3,1}$.

Tabla 3.5.- RMN^a de ¹H, ¹¹B y ¹⁹F de los compuestos **65**^b y **66**^b.

Compuesto	H1a	H1s	H2/Me	H3	H4	HMB	<i>t</i> -Bu
	2.90 dd (1.6, 11.3)	3.74 dd (1.6, 7.8)	4.60 ddd (7.5, 12.4)	4.47 dd (6.1, 10.6)	6.84 d 10.4	2.12 s	1.32 s

<p>66</p>	3.05 d (2.0)	3.72 sa	1.49 s	4.41 d (10.4)	6.90 d (10.4)	2.13 s	1.33 s
------------------	--------------------	------------	-----------	---------------------	---------------------	-----------	-----------

a) En CD_3NO_2 , δ = ppm, s = singulete, sa = singulete ancho, d = doble, dd = doble de doble. b) **65**: $\delta^{11}B = -1.74$, $\delta^{19}F = -152.08$; **66**: $\delta^{11}B = -1.79$, $\delta^{19}F = -153.34$.

Una diferencia significativa se observa para el H3 en **65** (4.47 ppm) respecto al precursor **60** (3.43 ppm) que sufre una desprotección lo que sugiere el cambio de conformación del ligante azapentadienilo de *exo-syn* a *exo-anti* y apoya una menor interacción de H3 con el centro metálico.

De acuerdo a los desplazamientos químicos de $^{13}C\{^1H\}$, tabla 3.6, se puede concluir que los carbonos C1-C3 se encuentran enlazados al centro metálico, mientras que el desplazamiento químico de C4 sugiere la ausencia de coordinación, lo que confirma su carácter imínico.

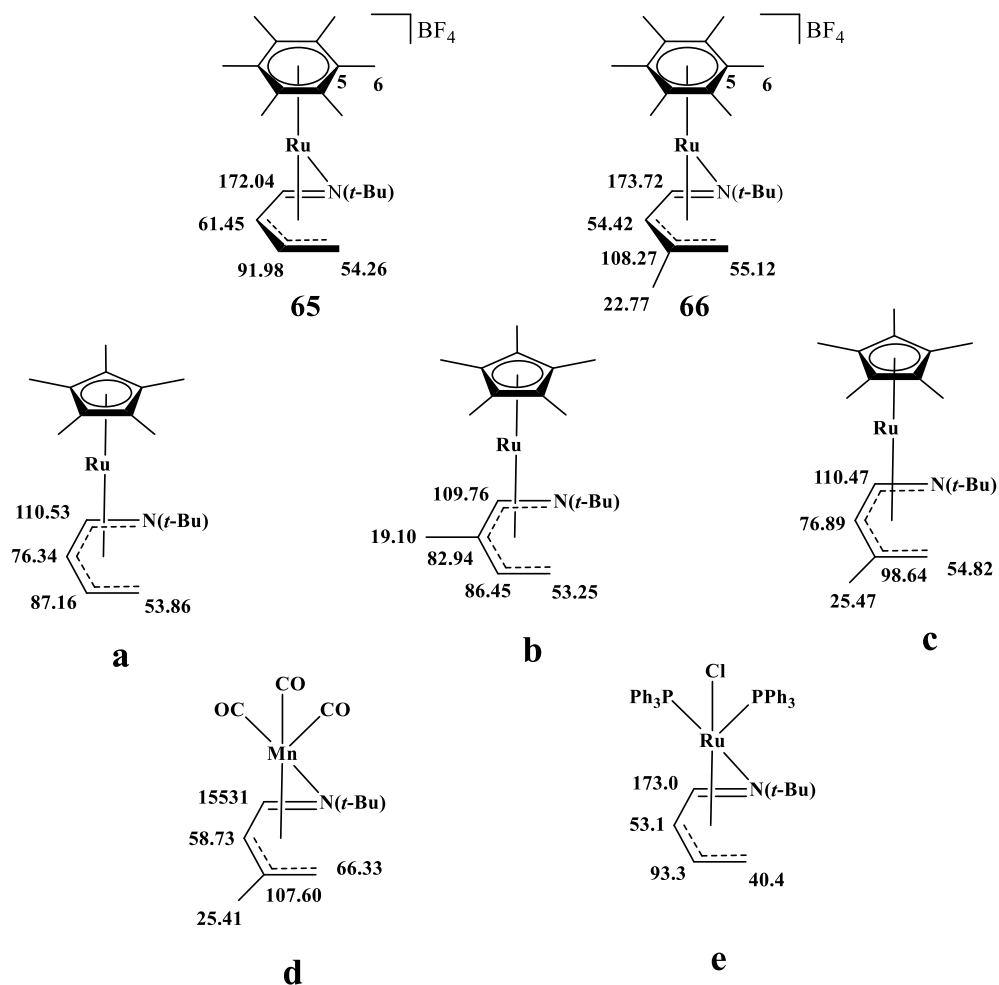
Tabla 3.6.- RMN^a de $^{13}C\{^1H\}$ de los compuestos **65** y **66**.

Compuesto	C1	C2/Me	C3	C4	C5	C6	<i>t</i> -Bu
65	54.26	91.98	61.45	172.04	100.30	14.33	27.01 54.38
66	55.12	22.77 108.27	54.42	173.72	99.99	N.O.	27.09 54.42

a) En CD_3NO_2 , δ = ppm, N. O. = no observada.

Se propone un modo de coordinación 1-3,5- η , en función a la naturaleza del compuesto catiónico en donde el par libre de electrones sobre el átomo de nitrógeno completa la demanda electrónica del átomo de rutenio. En el esquema 3.11 se muestran desplazamientos químicos de ^{13}C de derivados con un modo de enlace 1-5- η (Esquema 3.11a-c) en donde el carbono C4 se encuentra a menor

frecuencia, mientras que en los compuestos **d** y **e** C4 conserva su carácter imínico como ocurre en los compuestos catiónicos **65** y **66**.

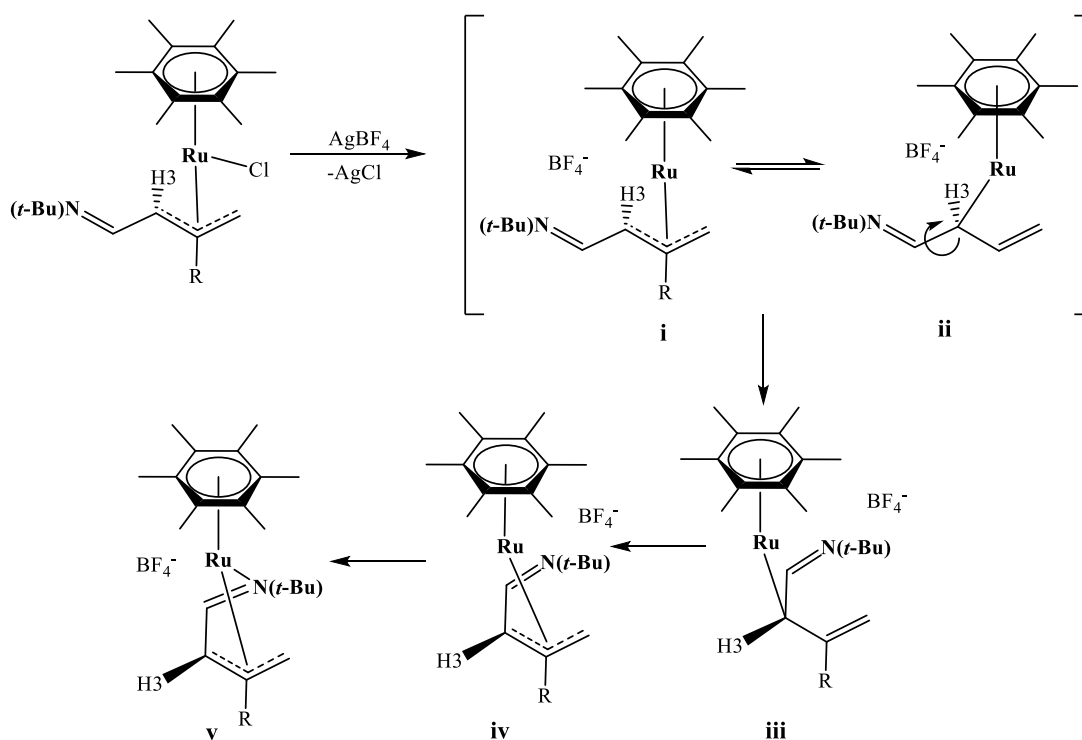


Esquema 3.11.- RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de compuestos que muestran hapticidad η^5 y 1-3,5- η al metal de transición.

3.5 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CRCHCHN-}t\text{-Bu})](\text{BF}_4)$ (R = H, **65**; Me, **66**)

El mecanismo de reacción propuesto para este cambio de conformación se ilustra en el esquema 3.12, se propone la abstracción del átomo de cloro con la sal

AgBF₄ para dar una especie reactiva de 16 electrones (i), la cual se propone en equilibrio con la especie 3-η¹-azapentadienilo (ii), lo que permite el libre giro sobre C3-C4 lo que genera al confórmero *exo-anti* (iii), posteriormente se propone la coordinación del doble enlace terminal para generar el alilo correspondiente (iv), esta especie coordinadamente insaturada completa su esfera de coordinación con el par libre de electrones del átomo de nitrógeno para dar los compuestos *exo-anti*-1-3,5-η-azapentadienilo.



Esquema 3.12.- Mecanismo de reacción propuesto para el cambio de conformación *exo-syn* a *exo-anti*.

3.6 Estudio comparativo de la reactividad de los sistemas (HMB)Ru(azapentadienilo) y Cp^{*}Ru(azapentadienilo)

Se concluye del estudio comparativo de reactividad de la química del dímero [(HMB)Ru(μ-Cl)Cl]₂ (1) y el tetrámero [Cp^{*}RuCl]₄ (9c) con los ligantes azapentadienilo, ya sea en su forma aniónica (azapentadienuros) o como

derivados organoestanoanos, que **1** es menos reactivo y también menos selectivo respecto a **9c**, atribuido a la escasa solubilidad de **1** en THF, disolvente en el cual las reacciones se llevaron a cabo.

La mayor susceptibilidad de los compuestos [(HMB)Ru(1-3- η -CH₂CR'CHCHNR)Cl] [R = *t*-Bu, R' = H (**60**), Me (**61**)] frente a la hidrólisis complica significativamente su proceso de purificación. Este resultado contrasta con los compuestos [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCHCHN-*t*-Bu)] y [Cp*Ru(η^5 -CH₂CMeCHCHN-*t*-Bu)] al no hidrolizarse y poder ser aislados sin complicación a través de técnicas cromatográficas convencionales.

Debido al efecto inductivo del ligante HMB los compuestos [(HMB)Ru(1-3- η -CH₂CRCHCHN-Cy)Cl] (R = H, **62**; Me, **63**) se aislaron, contrastando con la química del Cp*Ru en donde el aislamiento del compuesto isoeléctrico [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCHCHNCy)] resultó infructuoso.

El modo de coordinación favorecido en los compuestos neutros **60-63** es 1-3- η debido al átomo de cloro, mientras que en la química del fragmento Cp*Ru solo se tuvo evidencia de este modo de enlace a expensas de la reacción de desproporción del compuesto [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCHCHN-*t*-Bu)] en disolución de cloroformo-d₃, que genera los productos [Cp*Ru(1-3- η -CH₂CHCHCHN-*t*-Bu)(Cl)₂], [Cp*Ru(1-4- η -CH₂CHCHCHNH-*t*-Bu)Cl], siendo favorecido el modo de enlace 1-5- η .

En contraste los derivados catiónicos **65** y **66** favorecieron el modo de enlace 1-3,5- η -azapentadienilo en donde hay una modulación de la densidad electrónica menor por parte del ligante azapentadienilo, por lo que en estos compuestos la contribución π es compensada con el ligante ancla HMB. Este resultado contrasta con los compuestos [Cp*Ru(η^5 -CH₂CHCHCHN-*t*-Bu)] y [Cp*Ru(η^5 -CH₂CMeCHCHN-*t*-Bu)].

Los compuestos **60**, **62** y **63** están mezclados con los isómeros rotacionales, respectivamente, lo que no ocurrió en la química del Cp*Ru, debido al enlace que existe entre el nitrógeno y el metal, lo que confiere estabilidad al compuesto.

Conclusiones

1.- El método óptimo de obtención de los derivados **60-63** consistió en la reacción de metátesis de **1** con los azapentadienuros de litio. La reacción de transmetalación con organoestano no permite una purificación eficiente. La coordinación del ligante azapentadienilo en **60-63** es 1-3- η y su conformación *exo-syn*, misma que se confirmó a través del experimento t-ROESY.

2.- La presencia de H o Me en C2 en los azapentadienuros de litio no son determinantes en la síntesis de **60-63**, a diferencia de los grupos Cy o *t*-Bu sustituidos en el átomo de nitrógeno, en donde las reacciones para obtener los derivados con *t*-Bu proceden con mayor selectividad.

3.- La estabilidad en disolución de **60** y **61** es significativamente mayor que para **62** y **63**. Los compuestos con ciclohexilo **62** y **63** presentan isómeros rotacionales y mayor facilidad de hidrólisis, lo que no ocurre con los derivados con el grupo *t*-butilo **60** y **61**.

4.- No se pudo establecer un método sintético óptimo para **65** y **66**. Sin embargo se pudo elucidar tanto la conformación *exo-anti* como el modo de enlace 1-3,5- η del ligante azapentadienilo a través de la RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Conclusiones generales

- 1.- Se desarrolló una metodología general para la síntesis de compuestos neutros, pares-iónicos y catiónicos de rutenio estabilizados con los ligantes hexametilbenceno y butadiensulfonilo o azapentadienilo.
- 2.- El dímero [(HMB)Ru(μ -Cl)Cl]₂ (**1**) favoreció reacciones de adición y metátesis con los ligantes aniónicos MSO₂CHCRCHCH₂ (M = Li, K, R = H, Me) y Li[CH₂CR'CHCHNR] (R = *t*-Bu, Cy; R' = H, Me).
- 3.- Debido a la facilidad de disociación del fragmento (HMB)RuCl y del HMB en disolución, los procedimientos de síntesis para la obtención de nuevos arenos de rutenio con ligantes heteropentadienilo son significativamente distintos a lo establecido en la química del Cp*Ru.
- 4.- En las reacciones de metátesis de **36**, **37**, **60** y **61** con sales de plata, el anión de la sal es determinante.
- 5.- El carbono cuaternario de los compuestos con HMB es indicativo de la capacidad π -aceptora de los ligantes heteropentadienilo.
- 6.- La química del (HMB)Ru mostró que sin importar el heteropentadienilo coordinado, los productos obtenidos son susceptibles de hidrolizarse de acuerdo al orden decreciente: butadiensulfinato > azapentadienilo > butadiensulfonilo.
- 7.- La formación de subproductos en la química de los derivados azapentadienilo es mayor comparada con la correspondiente a los derivados butadiensulfonilo.
- 8.- En los compuestos neutros, el ligante butadiensulfonilo sistemáticamente favoreció el modo de enlace 1,2,5- η , mientras que con el ligante azapentadienilo el modo de enlace preferido es 1-3- η . En los compuestos catiónicos el ligante butadiensulfonilo favorece un enlace deslocalizado 1-5- η , mientras que el ligante azapentadienilo se enlaza al rutenio 1-3,5- η .

CAPÍTULO 4

Metodología de preparación de los nuevos compuestos y caracterización fisicoquímica

En este capítulo se presentan las condiciones generales de trabajo, el equipo e instrumental utilizado y se describe la síntesis, propiedades físicas, caracterización analítica y espectroscópica de los compuestos obtenidos.

4.1 Procedimientos de laboratorio, material, reactivos y equipos utilizados

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo utilizando la técnica Schlenk en una línea de presión reducida, utilizando como atmósfera inerte argón. Los productos y reactivos sensibles a la humedad u oxígeno se manipularon en bolsa de guantes bajo atmósfera de argón. Los disolventes se destilaron (THF, Na/benzofenona; benceno, Na⁰; pentano y hexano, H₂Ca; cloruro de metileno y cloroformo, CaCl₂; acetonitrilo, P₂O₅) y desoxigenaron antes de su uso.

Los espectros de RMN se adquirieron en los espectrómetro Jeol GSX-270 MHz, Jeol Eclipse+ 400 MHz, ECA 500 MHz y Bruker 300 MHz, los análisis elementales se determinaron utilizando el equipo Thermo-Finnigan Flash 1112 para C, N, H y S, la espectrometría de masas de alta resolución se adquirió a través de un espectrómetro de masas con tiempo de vuelo y dispositivo de ionización por electrospray Agilent G1969A, en la espectroscopía en el IR se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo FT-IR Perkin Elmer Spectrum GX utilizando pastillas de KBr, los puntos de fusión se determinaron con el equipo Gallenkamp.

La difracción de rayos X se llevó a cabo a 293(2) K para el compuesto **36** y a 173(2) K para el compuesto **43** en un difractómetro Enraf Nonius-Kappa CCD, utilizando radiación monocromática de grafito Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y a 123(2) K para el compuesto **37** en un difractómetro Agilent Nova utilizando radiación de Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

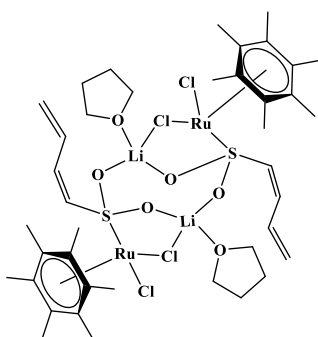
Las estructuras cristalinas se resolvieron utilizando métodos directos, utilizando el paquete SHELXS-2014 incluido en el programa WinGX v.2014.1 y refinadas por el método de mínimos cuadrados basados en F², la corrección por absorción se realizó por Multi-Scan.^[60] Todos los hidrógenos se refinaron con coeficientes de desplazamiento térmico anisotrópico.

Los compuestos $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$,^[1c] $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**1**),^[1c] (MSO₂CHC(R)CHCH₂ (M = Li, R = H, **3Li**; M = Li, R = Me, **3Li-Me**; M = K, R = H,

3K; M = K, R = Me, **3K-Me**,^[30,31a] [(HMB)Ru(Cl)₂PPh₃], [(HMB)Ru(acetona)₃](BF₄)₂,^[10a] se sintetizaron de acuerdo a los procedimientos de síntesis descritos en la literatura.

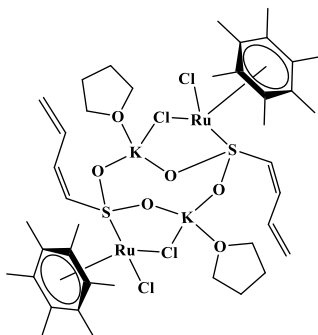
4.2 Síntesis y detección de compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenceno y butadiensulfonilo

4.2.1 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Li)(THF)(Cl)₂]₂ (33Li)



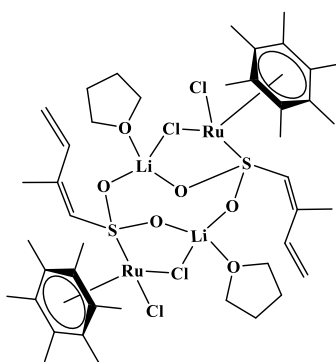
En un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético se colocan 150 mg (0.22 mmol) de **1** y 84 mg de **3Li**, (0.68 mmol) correspondiente a un 50% de exceso. Los sólidos se someten a presión reducida durante cinco minutos y posteriormente se adiciona *vía* cánula 50 mL de THF seco y desgasificado, la suspensión formada (naranja) se deja en agitación durante dos horas a temperatura ambiente (café). La mezcla de reacción se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (2.5x3.5 cm). La disolución café que se obtiene de la filtración se vuelve a filtrar mediante filtro de cánula a un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético, el volumen de la disolución se reduce a 3 mL aproximadamente y se adiciona pentano para precipitar el producto. La mezcla de disolventes se agita hasta observar la formación de un precipitado, entonces la disolución es retirada por filtración y el sólido remanente lavado con 5 mL de pentano y llevado a sequedad mediante presión reducida. Se obtiene un producto sólido café, con un rendimiento del 53% (127 mg, 0.12 mmol), que descompone en 170 °C sin observar su fusión por debajo de los 300 °C. El producto es soluble en THF, parcialmente soluble en acetona, benceno, acetonitrilo e insoluble en hexano y pentano. IR(KBr): 3081(d), 2916(m), 2448(d), 2047(d), 1963(d), 1846(d), 1748(d), 1627(m), 1572(m), 1445(m), 1384(mf), 1293(d), 1236(d), 1147(f), 1104(f), 1071(f), 1016(fa), 918(m), 819(d), 786(m), 722(d), 672(f), 551(mf), 473(mf). C₄₀H₆₂Cl₄Li₂O₄Ru₂S₂· 4H₂O (1132.93): C, 42.41; H, 6.23. Exp.: C, 42.11; H, 6.32.

4.2.2 Detección de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCH₂)(K)(Cl)₂(THF)]₂ (33K)



En un tubo de resonancia se colocaron 30 mg (0.04 mmol) de **1** y 14.02 mg (0.09 mmol) de **3K**, se adicionó 0.6 mL de THF-d₈ y se agitó manualmente durante 3 minutos, la muestra fue analizada a través de la RMN de ¹H y ¹³C.

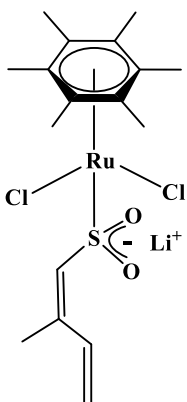
4.2.3 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)(Li)(Cl)₂(THF)]₂ (34)



En un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético se colocan 150 mg (0.22 mmol) de **1** y 144 mg de **3Li-Me**, (1.04 mmol). Los sólidos se someten a presión reducida durante cinco minutos y se adiciona *vía* cánula 50 mL de THF seco y desgasificado. La suspensión naranja se deja en agitación durante 1 hora y 50 minutos a temperatura ambiente (suspensión café).

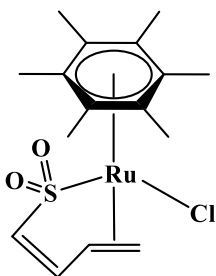
La mezcla de reacción se filtra a través de un filtro con vidrio sinterizado provisto de celita (2.5x3.5 cm), la disolución café que se obtiene se vuelve a filtrar con filtro de cánula a un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético y el volumen se reduce a 3 mL aproximadamente. Se adiciona pentano y se agita durante un par de minutos (se observa la formación de un precipitado), la disolución es retirada por filtración y el sólido lavado con 5 mL de pentano y llevado a sequedad mediante presión reducida. Se obtiene un producto sólido de color beige, con un rendimiento del 40% (98 mg, 0.09 mmol), que descompone sin fundir en 142 °C. IR(KBr): 3023(d), 2914(m), 2863(d), 2725(d), 2384(d), 2216(d), 1948(d), 1844(d), 1763(d), 1637(f), 1575(f), 1439(f), 1384(f), 1290(d), 1252(d), 1154(f), 1124(f), 1021(fa), 922(m), 835(mf), 778(m), 701(m), 615(f), 546(f), 502(f).

4.2.4 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-LiSO₂CHCMeCHCH₂)(Cl)₂] (35)



A un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocan 47 mg de **37** (0.11 mmol) y 7 mg de LiCl (0.16 mmol), los sólidos se someten a presión reducida durante 5 minutos y se adicionan 10 mL de THF seco y desgasificado (suspensión naranja) y se deja reaccionar durante 50 minutos (ámbar). La disolución ámbar se filtra a un matraz de Schlenk y el volumen se reduce a 2 mL aproximadamente. Se adiciona pentano y se agita hasta observar la formación de un precipitado amarillo. La disolución es retirada por filtración y el sólido remanente se lava con pentano (2x5 mL) y se lleva a sequedad. Se obtiene un sólido amarillo en un rendimiento de 62% (0.03 g, 0.07 mmol) con un punto de fusión con descomposición de 92.94 °C. IR(KBr): 2046(d), 1640(mf), 1439(d), 1385(d), 1143(m), 1122(m), 1074(m), 1029(f), 835(m), 620(f). ESI-TOF: m/z 561.0469, error: 0.172732 ppm, DBE: 6.5. C₁₇H₂₅Cl₂LiO₂RuS·2H₂O (508.40): C, 40.16; H, 5.75. Exp.: C, 40.11; H, 5.79.

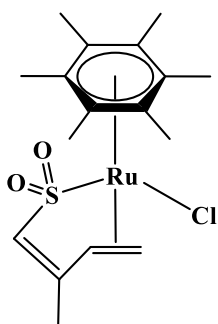
4.2.5 Síntesis de [(HMB)Ru(1,2,5-η-SO₂CHCHCH₂)Cl] (36)



En un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético se colocan 150 mg (0.22 mmol) de **1** y 70 mg de **3K** (0.45 mmol), los sólidos se someten a presión reducida durante cinco minutos y posteriormente se satura el matraz con atmósfera inerte. Se adicionan 40 mL de CHCl₃ seco y desgasificado, la mezcla de reacción (naranja) se deja reaccionar durante una hora (naranja). La mezcla de reacción se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (2.5x3.5 cm). La disolución amarilla obtenida se vuelve a filtrar con filtro de cánula a un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético. El volumen de la disolución se reduce a 3 mL aproximadamente y se adiciona pentano, la mezcla de disolvente se agita durante un par de minutos (se observa la formación de un precipitado), la disolución se retirada por filtración y el sólido remanente se lava con pentano (2x5 mL) y se lleva a sequedad mediante presión reducida. Se obtiene un producto sólido amarillo, con un rendimiento del 54% (101 mg, 0.24

mmol), que descompone sin fundir en 185 °C. ESI + TOF: m/z 417.0225; error: 0.3508, DBE: 4.5. IR(KBr): 3040(d), 2927(d), 2612(d), 2180(d), 1662(d), 1625(m), 1452(m), 1386(mf), 1290(d), 1264(d), 1187(f), 1111(mf), 1080(mf), 1047(f), 808(m), 741(m), 656(m), 631(m), 538(mf), 445(m). C₁₆H₂₃ClO₂RuS (415.95): C, 46.20; H, 5.57. Exp.: C, 45.94; H, 5.20.

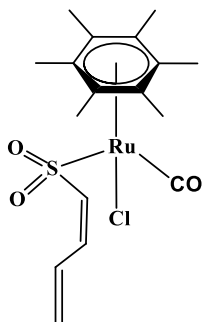
4.2.6 Síntesis de [(HMB)Ru(1,2,5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)Cl] (37)



En un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético se colocan 150 mg (0.22 mmol) de **1** y 92 mg de **3K-Me** (0.54 mmol) (20% de exceso), los sólidos se someten a presión reducida durante cinco minutos y posteriormente se satura con atmósfera inerte. Se adicionan 40 mL de CHCl₃ seco y desgasificado (naranja) y se deja reaccionar durante 30 minutos (café).

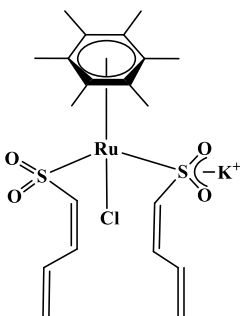
La mezcla de reacción se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (2.5x3.5 cm). La disolución obtenida se vuelve a filtrar con filtro de cánula a un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético. El volumen se reduce aproximadamente a 3 mL, se adiciona pentano y se deja en agitación durante un par de minutos, la solución es retirada mediante filtración y el sólido remanente se lavado con pentano (2x5 mL) y llevado a sequedad mediante presión reducida. Se obtiene un producto sólido naranja, en un rendimiento del 46% (88 mg, 0.21 mmol), el cual descompone en 190 °C y no funde por debajo de 300 °C. ESI + TOF: m/z 431.0379; error: -0.1827, DBE: 4.5. IR(KBr): 3025(d), 2969(d), 2911(d), 2863(d), 2347(d), 2274(d), 1947(d), 1640(m), 1439(mf), 1386(mf), 1250(d), 1182(f), 1118(mf), 1071(mf), 1043(f), 823(m), 540(m), 500(m). C₁₇H₂₅ClO₂RuS·0.5H₂O (438.97): C, 46.52; H, 5.97; S, 7.30. Exp.: C, 46.51; H, 5.31; S, 7.40.

4.2.7 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Cl)(CO)] (38)



En un reactor de presión provisto de un agitador magnético, se colocan 53 mg (0.13 mmol) de **36** y se somete a presión reducida durante 5 minutos. El reactor se satura de atmósfera inerte y se adicionan 15 mL de CHCl₃ seco y desgasificado. La atmósfera inerte es desplazada con una atmósfera de presión de CO, la mezcla de reacción (amarillo) se coloca en un baño de aceite a 55-60 °C y se deja reaccionar durante 30 minutos (amarillo). El reactor se despresuriza de la atmósfera de CO y se satura con argón. La disolución se transvasa a un matraz bola con salida lateral y se filtra a un matraz de Schlenk, el volumen se reduce a 3 mL mediante presión reducida y se añade pentano para precipitar un sólido amarillo, las aguas madres son retiradas por filtración y el sólido se lava con 5 mL de pentano y lleva a sequedad mediante presión reducida durante 2 horas. El compuesto **38** (46 mg, 0.10 mmol, 81%) descompone en 183 °C, no funde por debajo de los 300 °C y es soluble en disolventes clorados, acetona e insoluble en pentano y hexano. ESI + TOF: m/z 445.0174, error: 0.2509 ppm, DBE: 5.5. IR(KBr): 2925(d), 2068(m), 1983(f), 1625(d), 1572(m), 1444(m), 1385(m), 1201(f), 1055(f), 1010(m), 928(m), 780(m), 723(m), 669(f), 636(m), 535(mf), 477(mf). C₁₇H₂₃ClO₃RuS·H₂O (461.96): C, 44.20; H, 5.45; S, 6.94. Exp.: C, 44.21; H, 5.06; S, 6.70.

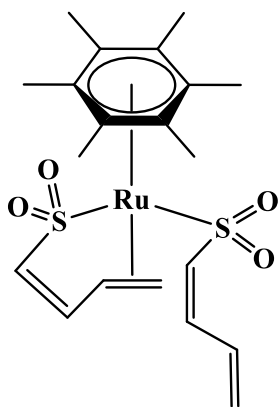
4.2.8 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(5-η-(KSO₂CHCHCHCH₂)Cl)] (39)



En un matraz de Schlenk enchaquetado y provisto de un agitador magnético se colocan 117 mg (0.28 mmol) de **36** y 470 mg (3.01 mmol) de **3K**. Los sólidos se someten a presión reducida durante 5 minutos y se colocan a 20 °C, con ayuda de anticongelante. Se adicionan 50 mL de THF seco y desgasificado y se deja reaccionar durante 21 h. La suspensión obtenida se filtra con ayuda de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (2.5x3.5 cm), esta solución (amarillo) se vuelve a filtrar con filtro

de cánula a un matraz de Schlenk, el volumen se reduce a 3 mL aproximadamente, se adiciona un agitador magnético y pentano para precipitar un sólido amarillo. La disolución incolora se retira por filtración y el sólido se lava con pentano (2x3 mL). El sólido amarillo se somete a presión reducida para eliminar el disolvente de precipitación. Se obtiene el compuesto **39** con un rendimiento del 65% (105 mg, 0.18 mmol) y descompone sin fundir en 210 °C. ESI + TOF: m/z 533.0167, error: 0.0898 ppm, DBE: 6.5. IR(KBr): 3082(m), 3044(m), 3000(m), 2923(m), 2345(d), 2169(d), 1966(d), 1847(d), 1709(d), 1627(m), 1571(m), 1440(m), 1385(m), 1308(md), 1156(f), 1110(mf), 1039(f), 918(m), 789(m), 715(m), 664(f), 543(m), 474(m). C₂₀H₂₈ClKO₄RuS·H₂O (590.19): C, 40.70; H, 5.12. Exp.: C, 40.96; H, 5.26.

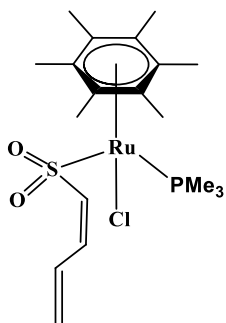
4.2.9 Síntesis de [(HMB)Ru(1,2,5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)] (40)



En un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético se colocan 50 mg (0.09 mmol) de **46** y 17 mg (0.09 mmol) de AgBF₄, los sólidos se someten a presión reducida durante 5 minutos. El matraz se coloca en un baño frío a -110 °C (nitrógeno líquido/EtOH) y se agregan 5 mL de acetona seca y desgasificada. El baño frío se retira después de 5 minutos y la disolución amarilla se deja alcanzar la temperatura ambiente y reaccionar una hora más a esta

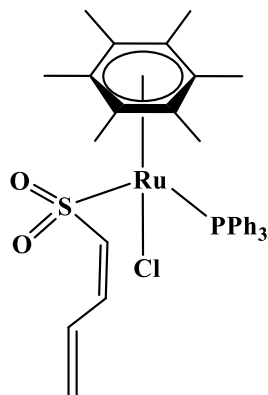
temperatura (suspensión amarilla). La suspensión se filtra a un Schelenk y se lleva a sequedad, se adiciona cloroformo (5 mL) y se agita durante 5 minutos, la disolución se filtra a otro matraz de Schlenk y se lleva a sequedad. Se obtienen 23.2 mg (0.05 mmol, 53%) de un sólido amarillo que descompone en 173 °C y no funde por debajo de los 250 °C. ESI + TOF: m/z 499.054559, error: 0.063640 ppm, DBE: 6.5, IR(KBr): 3056(md), 3001(md), 2926(md), 2863(md), 2608(d), 2379(d), 2214(d), 1966(d), 1723(d), 1627(m), 1571(m), 1449(m), 1386(m), 1293(m), 1179(f), 1112(mf), 1046(f), 932(m), 804(m), 744(m), 665(mf), 540(mf), 475(m). C₂₀H₂₈O₄RuS₂·0.5CHCl₃ (557.33): C, 44.18; H, 5.15. Exp.: C, 44.09; H, 5.38.

4.2.10 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Cl)(PMe₃)] (41)



En un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético se colocan 58 mg de **36** (0.14 mmol), se deja a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se adicionan 10 mL de THF seco y desgasificado, se adicionan 14.4 μL (10.61 mg, 0.14 mmol) de PMe₃ y se deja reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente. La solución se filtra a un matraz de Schlenk y el volumen se reduce a 1 mL aproximadamente. Se adiciona un agitador magnético y suficiente pentano, la mezcla de disolventes se agita hasta observar la precipitación del producto, la disolución se filtra y el sólido se lava con 2 mL de pentano frío y se vuelve a filtrar, el sólido se lleva a sequedad mediante presión reducida. Se obtiene un sólido amarillo-naranja con un rendimiento de 66 % (45 mg, 0.10 mmol) con un punto de fusión con descomposición de 90-93 °C. ESI+ TOF: m/z =515.0486; error: 0.3861; DBE: 3.5. IR(KBr): 2041(d), 1628(m), 1571(m), 1427(m), 1386(m), 1284(m), 1168(f), 1069(mf), 1040(f), 959(f), 857(d), 787(m), 732(m), 662(f), 540(m), 470(m). C₁₉H₃₂ClO₂PRuS (492.02): C, 46.38; H, 6.56; S, 6.52. Exp.: C, 45.99; H, 6.76; S, 5.99.

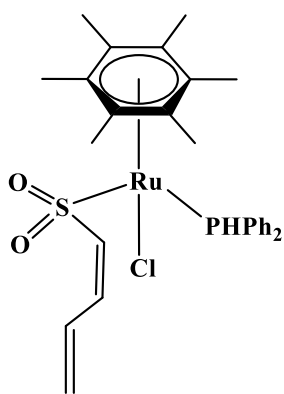
4.2.11 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCHCHCH₂)(Cl)(PPh₃)] (42)



A un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocan 50 mg de **36** (0.12 mmol) y 47 mg de PPh₃ (0.18 mmol), los sólidos se someten a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se adicionan 20 mL benceno (disolución naranja), la mezcla se deja reaccionar durante 1.5 horas (amarillo). La disolución resultante se filtra a un matraz de Schlenk y el volumen se reduce a 2 mL aproximadamente, se agrega un agitador magnético y pentano y se agita hasta observar la precipitación de un sólido naranja. La disolución se filtra y el sólido remanente se lava con pentano (5x5 mL) y se lleva a sequedad. Se obtiene un sólido naranja en un rendimiento del 68 % (55 mg, 0.08 mmol), con un punto de fusión con descomposición de 242-245 °C. ESI +TOF m/z

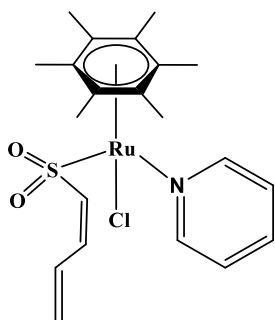
= 701.0963, error: 1.2304 ppm. IR (KBr): 3055(m), 2897(m), 2616(d), 2346(d), 2188(d), 1988(d), 1828(d), 1743(d), 1711(d), 1625(d), 1572(md), 1483(m), 1435(f), 1384(m), 1317(d), 1264(d), 1192(f), 1091(f), 1051(f), 914(m), 797(m), 753(mf), 700(f), 667(f), 527(f), 491(mf), 468(m), 425(md). $C_{34}H_{38}ClO_2PRuS$ (678.23): C, 60.21; H, 5.65. Exp.: C, 60.59; H, 5.28.

4.2.12 Síntesis de $[(HMB)Ru(5-\eta-SO_2CHCHCH_2)(Cl)(PPh_2)]$ (43)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocan 50 mg de **36** (0.12 mmol), el sólido se somete a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se adicionan 10 mL de THF seco y desgasificado. A la disolución amarilla se le adicionan 0.33 mL de PPh_2 (0.22 g, 1.20 mmol, 10 % W en hexano) y se deja reaccionar durante 1.5 horas bajo agitación. La disolución se filtra a un matraz de Schlenk y el volumen se reduce a 2 mL, se adiciona pentano para precipitar un sólido naranja y la disolución se filtran. El sólido remanente se lava con pentano (2x5 mL) y se lleva a sequedad. Se realiza una nueva precipitación con 3 mL de $CHCl_3$ y pentano, del cual se obtiene un sólido amarillo con un punto de fusión con descomposición de 118-120 °C. MS ESI +TOF: $m/z = 603.082177$, error: -0.02575 ppm, DBE: 11.5. IR (KBr): 3052(md), 2920(md), 2347(d), 1999(d), 1821(d), 1626(md), 1571(md), 1480(md), 1437(mf), 1384(m), 1312(d), 1178(f), 1103(m), 1070(m), 1041(f), 894(md), 859(md), 789(md), 743(m), 697(m), 663(mf), 539(m), 502(m), 477(m). $C_{28}H_{34}ClO_2PRuS \cdot 0.5CHCl_3$ (661.82): C, 51.72; H, 5.25; S, 4.84. Exp.: C, 51.62; H, 5.01; S, 4.62.

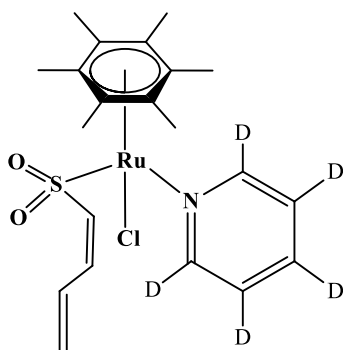
4.2.13 Síntesis de $[(HMB)Ru(5-\eta-SO_2CHCHCH_2)(Cl)(pi)]$ (44)



En un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético se colocan 50 mg de **36** (0.12 mmol) y se somete a presión reducida durante 5 minutos. Se adicionan 10 mL de $CHCl_3$ seco y desgasificado y se agita hasta la total disolución del

compuesto, enseguida se adicionan 10 μL (9.51 mg, 0.12 mmol) de piridina y se deja reaccionar durante 1.2 horas en agitación (naranja). La solución resultante se filtra a un matraz de Schlenk y el volumen se reduce a 2 mL, se adiciona pentano para precipitar el producto de interés, la disolución obtenida se filtra y el sólido obtenido se lava con pentano (2x3 mL) y se vuelve a filtrar. El sólido se lleva a sequedad mediante presión reducida, de donde se obtienen 43.9 mg (0.09 mmol) equivalentes al 74% de un sólido naranja que funde con descomposición en 169-172 $^{\circ}\text{C}$. ESI+ TOF: $m/z = 496.064604$; error: 0.1030; DBE: 7.5. IR(KBr): 3065(m), 3037(m), 2985(m), 2922(m), 2454(d), 2044(d), 1850(d), 1627(m), 1603(m), 1569(m), 1483(mf), 1449(mf), 1385(f), 1162(f), 1109(m), 1071(m), 1028(f), 921(m), 770(mf), 704(mf), 660(f), 537(m), 468.86(m). $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{ClNO}_2\text{RuS}\cdot\text{H}_2\text{O}$: calc.: C, 49.16; H, 5.89; N, 2.73; S, 6.25; exp.: C, 49.08; H, 5.84; N, 2.34.

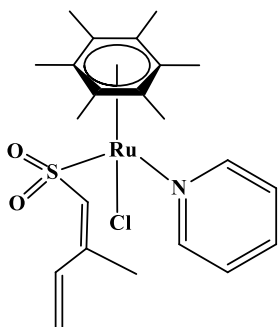
4.2.14 Síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCH}_2)(\text{Cl})(\text{pi-d}_5)]$ (44D)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocan 55 mg de **36** (0.13 mmol), el sólido se somete a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se adicionan 1.2 mL de CH_3CN . Enseguida se adicionan 11.7 μL (0.01 g, 0.15 mmol) de pi-d_5 a la disolución amarilla obtenida y se deja reaccionar durante una hora. El crudo de reacción se

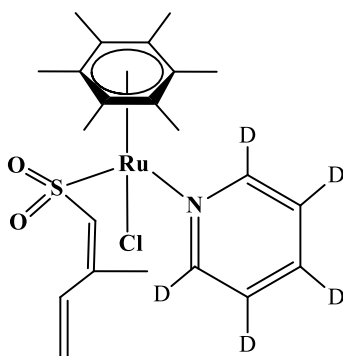
filtra a un matraz de Schlenk y se lleva a sequedad mediante presión reducida. El sólido se lava con pentano (2x5 mL) y se seca bajo presión reducida durante 2 horas, se obtiene 0.04 g (0.09 mmol, 66%) de un compuesto naranja con un punto de fusión con descomposición de 163-165 $^{\circ}\text{C}$ ESI+ TOF: $m/z = 501.096585$; error: 0.1895; IR(KBr): 2921(m), 2283(d), 1626(d), 1562(m), 1443(m), 1385(mf), 1320(m), 1163(f), 1108(m), 1071(m), 1030(f), 920(m), 840(md), 780(m), 712(d), 661(f), 542(mf), 471(d). $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{D}_5\text{ClNO}_2\text{RuS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (518.09): C, 48.69; H, 4.86; N, 2.70; S, 6.19. Exp.: C, 48.79; H, 5.52; N, 2.66; S, 6.26.

4.2.15 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)(Cl)(pi)] (45)



En un matraz bola con salida lateral se colocan 40 mg de **37** (0.09 mmol), el sólido se somete a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se adicionan 1.2 mL de CD₃CN (disolución amarillo) y 11.3 μL (0.01 g, 0.14 mmol) de pi, la mezcla se transfiere a un tubo de resonancia y se agita durante 2 h en un Vortex. Se realiza una nueva adición de 3.8 μL (3.68 mg, 0.05 mmol) de pi y se agita 30 minutos más. La mezcla resultante se transvasa a un matraz de Schlenk y se lleva a sequedad, el sólido obtenido se lava con pentano (2x5 mL) y se seca mediante presión reducida. Se obtiene un sólido naranja con un rendimiento del 58% (0.03 g, 0.05 mmol), que funde con descomposición en 173-174 °C. ESI+ TOF: m/z = 510.079752, error: 0.7849, DBE: 7.5; IR(KBr): 3025(m), 2917(m), 1602(d), 1573(md), 1448(mf), 1384(mf), 1194(m), 1165(f), 1116(m), 1037(f), 910(m), 833(m), 768(m), 705(m), 655(d), 609(f), 544(m), 506(m). C₂₁H₂₈ClNO₂RuS·H₂O (513.05580): C, 49.16; H, 5.89; N, 2.73. Exp.: C, 49.08; H, 5.84; N, 2.34.

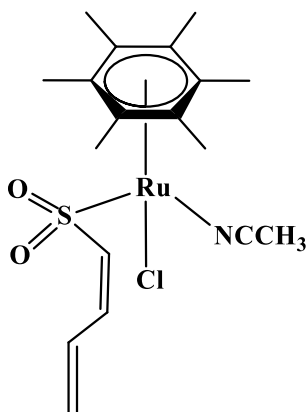
4.2.16 Síntesis de [(HMB)Ru(5-η-SO₂CHCMeCHCH₂)(Cl)(pi-d₅)] (45D)



En un matraz bola con salida lateral se colocan 40 mg de **37** (0.09 mmol), el sólido se somete a presión reducida durante 5 minutos, se adicionan 1.2 mL de CD₃CN y 11.2 μL (0.01 g, 0.14 mmol) de pi-d₅, la mezcla se transfiere a un tubo de resonancia magnética nuclear y se agita durante 1.5 h en un Vortex. Se realiza una adición más de 3.7 μL (3.91 mg, 0.05 mmol) de pi-d₅ y se agita durante 30 minutos, finalmente se adicionan 3.7 μL (3.91 mg, 0.05 mmol) de pi-d₅ y se agita durante 1 hora. La mezcla resultante se transvasa a un matraz de Schlenk y se lleva a sequedad. El sólido se lava con pentano (2x5 mL) y se lleva a sequedad, se obtiene un sólido naranja en 52% (0.02 g, 0.05 mmol), que funde con descomposición en 172-174 °C. ESI+ TOF: m/z = 515.112011, error: -

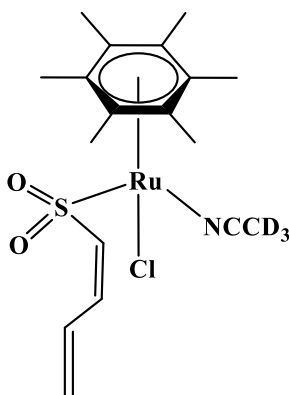
0.2504 ppm; IR(KBr): 2015(m), 225(md), 1570(m), 1441(m), 1384(mf), 1319(md), 1189(f), 1159(f), 1119(md), 1034(f), 917(m), 827(m), 729(f), 645(md), 613(mf), 543(mf), 504(m). $C_{22}H_{25}D_5ClNO_2RuS$ (514.10): C, 51.40; H, 4.90; N, 2.72. Exp.: C, 50.88; H, 5.19; N, 2.62.

4.2.17 Detección de [(HMB)Ru(5- η -SO₂CHCHCH₂)(Cl)(CH₃CN)] (46)



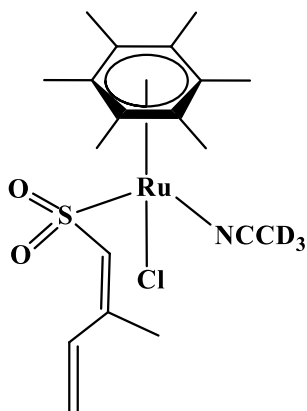
En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocó 30 mg de **36** (0.07 mmol), el sólido se sometió a presión reducida durante 5 minutos y se adicionó 0.6 mL de acetona-d₆ y se agitó hasta la total disolución del compuesto de partida. La disolución naranja transfirió a un tubo de RMN y se adicionó 0.1 mL de CH₃CN para su monitoreo a través de la RMN de ¹H y ¹³C.

4.2.18 Detección de [(HMB)Ru(5- η -SO₂CHCHCH₂)(Cl)(CD₃CN)] (46D)



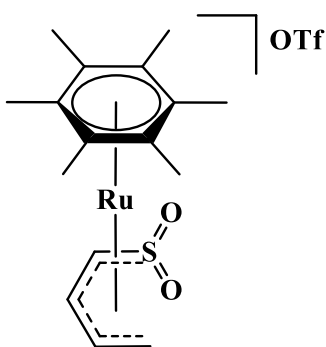
En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 30 mg de **36** (0.07 mmol), el sólido se sometió a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se adicionó 0.6 mL de CD₃CN, se agitó hasta la total disolución y la disolución naranja obtenida se transfirió a un tubo de RMN para su seguimiento, observándose que después de 10 minutos, 1 día e inclusive 10 días en disolución de CD₃CN, no se completa la transformación del compuesto deseado, se observa en todos los casos una relación 1:3 de los hexametilbenceno de la materia prima y el compuesto de interés, respectivamente.

4.2.19 Detección de [(HMB)Ru(5- η -SO₂CHCMeCHCH₂)(Cl)(CD₃CN)] (47D)



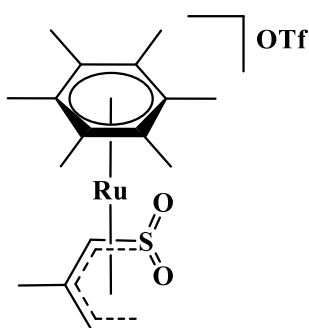
En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 30 mg de **37** (0.07 mmol), el sólido se sometió a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se adicionó 0.6 mL de CD₃CN, se agitó hasta la total disolución de **37**. La disolución se transfirió a un tubo de RMN para su seguimiento.

4.2.20 Síntesis de [(HMB)Ru(η^5 -SO₂CHCHCHCH₂)](OTf) (48[OTf])

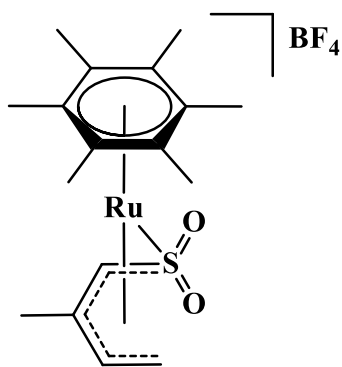


En una bolsa de guantes saturada de atmósfera inerte, se colocan en un matraz de Schlenk provisto de un agitador magnético 107 mg (0.26 mmol) del compuesto **36** y 66.1 mg (0.26 mmol) de AgOTf, los sólidos se someten a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente el matraz se coloca en un baño frío (-78 °C). Enseguida se adicionan 3 mL de CH₂Cl₂ y se deja en agitación, transcurridos 5 minutos el baño frío es retirado y se deja alcanzar la temperatura ambiente, se deja reaccionar 1.5 h más a esta temperatura. El crudo de reacción se filtra y la disolución ámbar se lleva a sequedad. El producto sólido-aceitoso obtenido se le agrega 5 mL de pentano y un agitador magnético, el matraz se enfría con nitrógeno líquido y con ayuda de un magneto externo se raspa hasta observar la formación de un producto sólido, el pentano es filtrado y el sólido se lava con pentano (2x5 mL) y se vuelve a filtrar, el sólido se somete a presión reducida. Se obtienen 90 mg (66%, 0.17 mmol) de un sólido ámbar. ESI+TOF: 381.0459, error: 0.5880 ppm, DBE: 5.5. ESI-TOF: 148.952721, error: 0.986558 ppm, DBE: 0.5. IR(KBr, cm⁻¹): 1576(d), 1392(m), 1263(mf), 1161(f), 1096(f), 1029(f), 962(m), 789(d), 758(d), 638(f), 574(m), 541(m), 518(m), 465(m).

4.2.21 Síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(\eta^5\text{-SO}_2\text{CHCMeCHCH}_2)](\text{X})$ ($\text{X} = \text{OTf}$, **49**[OTf]; BF_4 , **49**[BF_4])



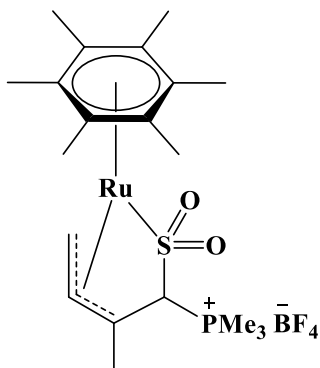
En una bolsa de guantes saturada de atmósfera inerte, se colocan en un matraz Schlenk provisto de un agitador magnético 92 mg (0.21 mmol) del compuesto **37** y 55 mg (0.21 mmol) de AgOTf , los sólidos se someten a presión reducida durante 5 minutos. El matraz se coloca en un baño frío ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) y se adicionan 3 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se coloca en agitación y transcurridos 5 minutos el baño es retirado, se deja alcanzar la temperatura ambiente y se deja reaccionar durante 2 horas a esta temperatura. El crudo de reacción se filtra con cánula, la disolución ámbar se lleva a sequedad, obteniéndose un producto sólido-aceitoso, se adiciona entonces 5 mL de pentano y se trata con la técnica descrita para el compuesto **48**[OTf]. Se obtiene un producto sólido de color amarillo con un rendimiento del 79% (88 mg, 0.16 mmol).



El procedimiento de síntesis para el compuesto **49**[BF_4], se lleva a cabo de manera análoga a la realizada para el derivado con OTf, utilizando para este caso 120 mg (0.28 mmol) de **37** y 54.3 mg (0.28 mmol) de AgBF_4 , la reacción se lleva a cabo utilizando acetona durante 2 horas. Se obtiene 105 mg (0.22 mmol, 78%) de un sólido amarillo. ESI+TOF: 395.061487, error: 0.407530 ppm, DBE: 5.5.

4.2.22 Síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCH}(\text{PMe}_3)\text{SO}_2)](\text{BF}_4)$ (**50**)

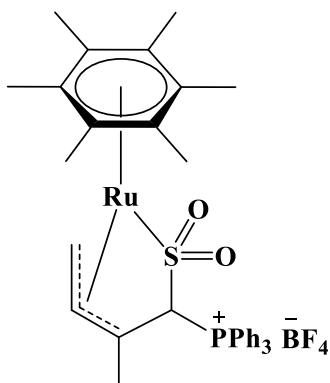
Mediante el uso de bolsa de guantes, se colocan 50 mg (0.10 mmol) del compuesto **49**[BF_4] a un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético, el sólido se somete a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se sumerge en un baño frío ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), se adiciona 5 mL de acetona y $10.75\text{ }\mu\text{L}$ (7.90 mg, 0.10 mmol) de PMe_3 , la mezcla se coloca en agitación y



transcurridos 5 minutos el baño frío es retirado, se permite a la mezcla de reacción alcanzar la temperatura ambiente y reaccionar 2 horas más a esta temperatura. La disolución obtenida es filtrada y llevada a sequedad, el producto se trata utilizando la técnica descrita para el compuesto **48[OTf]**, se obtiene un sólido amarillo con un rendimiento del 86% (50 mg, 0.09 mmol) y funde con descomposición

en 149-152 °C. ESI+TOF: 471.105832, error: 0.673393, DBE: 4.5. IR(KBr, cm^{-1}): 2977(m), 2905(m), 1633(m), 1432(m), 1387(m), 1298(m), 1180(mf), 1147(mf), 1102(f), 1045(mf), 976(f), 838(d), 766(d), 604(d), 550(m), 514(m). $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PRuS}$ (557.40): C, 43.10; H, 6.15; S, 5.75. Exp.: C, 43.40; H, 6.36; S, 4.93.

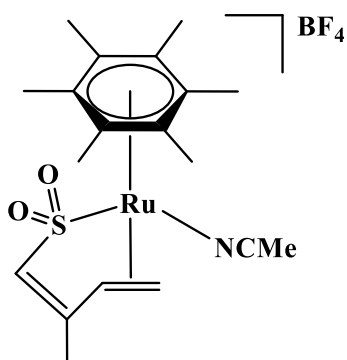
4.2.23 Síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCH}(\text{PPh}_3)\text{SO}_2)](\text{BF}_4)$ (51)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético, se colocan 50 mg (0.10 mmol) del compuesto **49[BF₄]** mediante el uso de bolsa de guantes, se adicionan 27.2 mg (0.10 mmol) de PPh₃ y los sólidos se someten a presión reducida. Se adicionan 5 mL de acetonitrilo y se coloca en agitación durante 1.1 horas (disolución amarilla). La disolución resultante se filtra a un

matraz Schlenk y se lleva a sequedad, el producto se trata de forma similar al compuesto **48[OTf]**, se obtiene un sólido amarillo que funde con descomposición en 148-151 °C y se obtiene con un rendimiento del 82% (63.2 mg, 0.09 mmol). ESI+TOF: 657.152315, error: -0,228257, DBE: 16.5. IR(KBr, cm^{-1}): 3055(md), 2912(md), 2364(d), 1973(d), 1632(m), 1587(m), 1481(m), 1438(f), 1387(f), 1188(f), 1105(mf), 1052(mf), 751(m), 695(m), 602(d), 562(m), 490(m). $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PRuS}$ (743.61): C, 56.53; H, 5.42; S, 4.31. Exp.: C, 56.75; H, 5.26; S, 3.77.

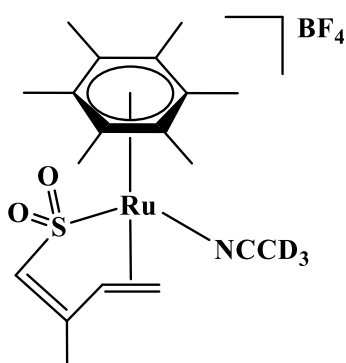
4.2.24 Síntesis de [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(CH₃CN)](BF₄) (52)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocan 55 mg (0.11 mmol) del compuesto **49[BF₄]**, previo uso de bolsa de guantes, el sólido se somete a presión reducida y posteriormente son adicionados 5 mL de acetonitrilo, la mezcla se coloca en agitación durante 1.4 horas. La disolución ámbar obtenida se filtra y se lleva a sequedad con presión

reducida. El sólido ámbar con apariencia chiclosa obtenido se trata con la técnica utilizada para **48[OTf]**, Se obtiene un sólido ámbar con un rendimiento de 72% (42.7 mg, 0.08 mmol). ESI+TOF: 436.087564, error: -0.713452 ppm, DBE: 6.5. IR(KBr, cm⁻¹): 2984(d), 2921(d), 2081(d), 1640(m), 1442(m), 1387(m), 1178(mf), 1119(f), 1076(mf), 1045(mf), 831(m), 540(m), 497(m). C₁₉H₂₈BF₄NO₂RuS (522.37): C, 43.69; H, 5.40; S, 6.14; N, 2.68. Exp.: C, 43.63; H, 5.60; S, 5.70; N, 3.34.

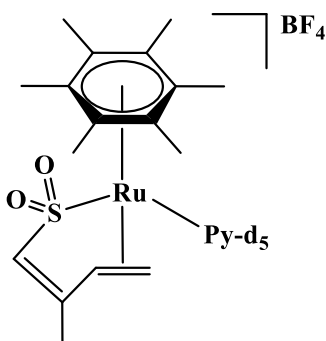
4.2.25 Síntesis de [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)(CD₃CN)](BF₄) (52D[BF₄])



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocan 50 mg (0.10 mmol) del compuesto **49[BF₄]**, previo uso de bolsa de guantes, el sólido se somete a presión reducida y posteriormente se adicionan 1.2 mL de acetonitrilo-d₃, la mezcla se coloca en agitación 1 hora. La disolución resultante se filtra y se lleva a sequedad, de donde se obtiene un

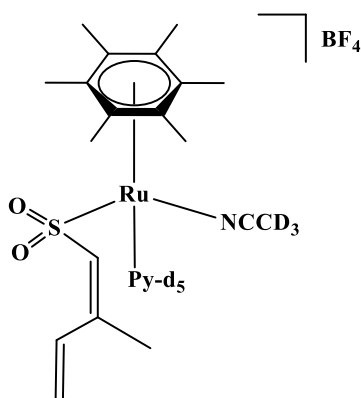
sólido ámbar, que es tratado usando el método descrito para **48[OTf]**. Se obtiene un sólido ámbar con rendimiento cuantitativo. ESI+TOF: 439.106447, error: 1.82 ppm. IR(KBr, cm⁻¹): 3026(d), 2915(d), 2867(d), 2621(d), 2423(d), 2246(d), 2103(d), 1997(d), 1639(m), 1496(md), 1442(m), 1387(m), 1292(d), 1257(d), 1186(f), 1119(f), 1077(mf), 1049(mf), 828(m), 567(d), 541(d), 496(d).

4.2.26 Detección de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})](\text{BF}_4)$ (53D)



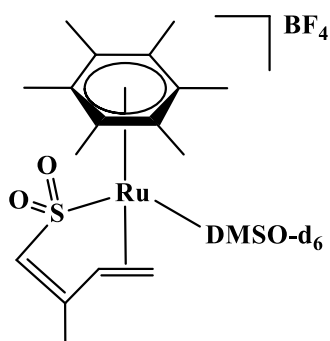
En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 55 mg (0.11 mmol) del compuesto **49**[BF_4], el sólido se sometió a presión reducida y posteriormente se adicionó 0.6 mL de CD_3NO_2 , el sólido se disolvió totalmente y se agregó 45.8 μL (0.05 g, 0.57 mmol) de pi-d₅, la disolución se transvasó a un tubo de resonancia y se monitoreó a través de RMN de ^1H y ^{13}C .

4.2.27 Detección de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})(\text{CD}_3\text{CN})](\text{BF}_4)$ (54D[BF_4])



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 25 mg (0.05 mmol) del compuesto **49**[BF_4], previo uso de bolsa de guantes, el sólido se somete a presión reducida y posteriormente se adicionan 0.6 mL de acetonitrilo-d₃, seguida de la adición de 12.49 μL (0.01 mg, 0.16 mmol) de pi-d₅, la mezcla se agita 3 minutos, para dar una disolución ámbar la cual se transfiere a un tubo de resonancia para su monitoreo. ESI+TOF: $[\text{M}-\text{CD}_3\text{CN}]^+ = 479.134938$, error: 1.08440 ppm.

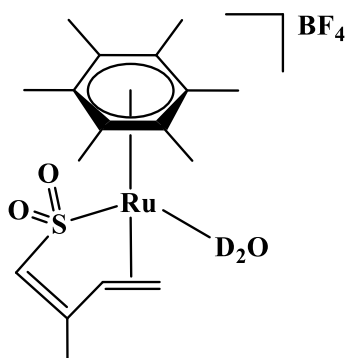
4.2.28 Detección de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)(\text{DMSO-d}_6)](\text{BF}_4)$ (55D)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 50 mg (0.10 mmol) del compuesto **49**[BF_4], previo uso de bolsa de guantes, el sólido se sometió a presión reducida y se disolvió en 0.7 mL de DMSO-d_6 , el sólido se disolvió totalmente y la disolución amarilla se transfirió a un tubo de resonancia y se

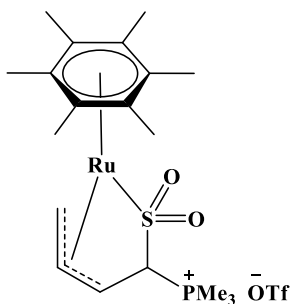
monitoreó a través de RMN de ^1H y ^{13}C .

4.2.29 Detección de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)(\text{D}_2\text{O})](\text{BF}_4)$ (56D)



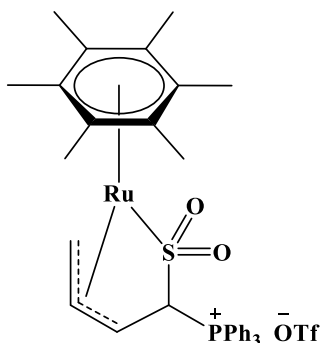
En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 50 mg (0.10 mmol) del compuesto **49** $[\text{BF}_4]$, el sólido se sometió a presión reducida y posteriormente se disolvió en D_2O (0.5 mL), la disolución amarilla se transfirió a un tubo de resonancia y se monitoreo a través de RMN de ^1H y ^{13}C .

4.2.30 Intento de síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCH}(\text{PMe}_3)\text{SO}_2)](\text{OTf})$ (57)



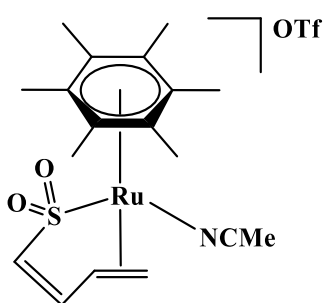
En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 56 mg (0.11 mmol) del compuesto **48** $[\text{OTf}]$, previo uso de bolsa de guantes, el sólido se sometió a presión reducida y posteriormente se adicionaron 5 mL de acetona, la disolución se enfrió a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y se adicionaron $10.9\ \mu\text{L}$ (8.04 mg, 0.11 mmol) de PMe_3 , terminada la adición de la fosfina se retira el baño frio y se deja alcanzar la temperatura ambiente a la cual se deja reaccionar durante 15 minutos. La disolución ámbar se filtra y se lleva a sequedad con presión reducida, se obtiene un sólido ámbar con apariencia chiclosa, 5 mL de pentano son adicionados y la mezcla es tratada con la técnica descrita para el compuesto **48** $[\text{OTf}]$. ESI+TOF: 457.089872, error: 0.016014 ppm, DBE: 4.5. ESI-TOF: 148.952739, error: 1.107402 ppm, DBE: 0.5. IR(KBr, cm^{-1}): 3002(d), 2922(d), 2867(d), 2370(d), 2274(d), 1999(d), 1635(d), 1500(d), 1433(d), 1385(m), 1263(f), 1228(m), 1160(f), 1072(d), 1032(f), 962(m), 877(d), 792(d), 757(d), 733(d), 688(d), 640(f), 575(d), 518(d).

4.2.31 Intento de síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1\text{-}3,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCH}(\text{PPh}_3)\text{SO}_2)](\text{OTf})$ (58)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 55 mg (0.10 mmol) del compuesto **48[OTf]**, previo uso de bolsa de guantes, y 27,2 mg (0.10 mmol) de PPh_3 , los sólidos son sometidos a presión reducida y posteriormente son adicionados 5 mL de acetona, la mezcla se deja reaccionar durante 1 hora a temperatura ambiente. La disolución ámbar se filtra y se lleva a sequedad con presión reducida, se obtiene un sólido ámbar con partes aceitosas, se adiciona pentano y se trata con la técnica utilizada para el compuesto **48[OTf]**. ESI+TOF: 643.137202, error: 0.601861 ppm, DBE: 16.5. ESI-TOF: 148.952627, error: 0.355483 ppm, DBE: 0.5. IR(KBr, cm^{-1}): 3061(d), 2911(d), 2681(d), 2379(d), 2210(d), 1980(d), 1824(d), 1709(d), 1635(d), 1586(d), 1483(d), 1439(m), 1387(m), 1269(f), 1223(d), 1194(d), 1152(m), 1107(m), 1057(m), 1030(m), 998(d), 952(d), 900(d), 851(d), 749(m), 693(m), 637(f), 567(d), 514(d), 479(d).

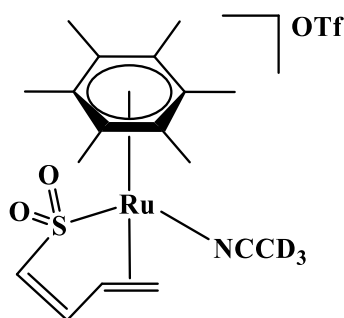
4.2.32 Intento de síntesis de $[(\text{HMB})\text{Ru}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{OTf})$ (59)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 35 mg (0.07 mmol) del compuesto **48[OTf]**, previo uso de bolsa de guantes, el sólido es sometido a presión reducida y posteriormente son adicionados 5 mL de acetonitrilo, la mezcla se coloca en agitación durante 4 horas. La disolución ámbar se filtra y se lleva a sequedad con presión reducida, se obtiene un sólido ámbar con apariencia chiclosa, el cual se trata con el método utilizado para el compuesto **48[OTf]**, se obtiene un sólido café-ámbar. ESI+TOF: 422.072517, error: 0.691709 ppm, DBE: 6.5. ESI-TOF: 148.952711, error: 0.919422 ppm, DBE: 0.5. IR(KBr, cm^{-1}

¹): 3025(d), 2929(d), 2348(d), 2297(d), 1637(m), 1455(d), 1386(m), 1274(mf), 1161(f), 1032(mf), 882(d), 811(d), 737(d), 679(d), 649(f), 575(d), 519(d).

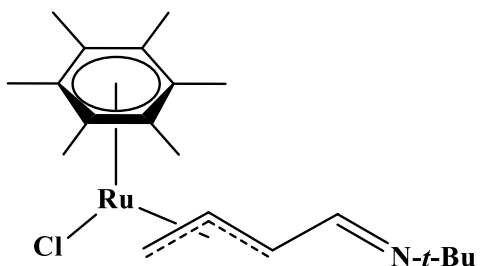
4.2.33 Intento de síntesis de [(HMB)Ru(1,2,5-η-CH₂CHCHCHSO₂)(CD₃CN)](OTf) (59D)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 50 mg (0.09 mmol) del compuesto **48[OTf]**, previo uso de bolsa de guantes, el sólido es sometido a presión reducida y posteriormente son adicionados 1.2 mL de acetonitrilo-d₃, la mezcla se coloca en agitación durante 4 horas. La disolución ámbar se filtra y se lleva a sequedad con presión reducida, se obtiene un sólido ámbar con apariencia chiclosa, el cual se trata con el método utilizado para el compuesto **48[OTf]**, se obtiene un sólido ámbar. IR(KBr, cm⁻¹): 3042(d), 2928(d), 2248(d), 2108(d), 1659(d), 1642(d), 1499(d), 1455(d), 1387(m), 1275(f), 1224(d), 1158(f), 1031(f), 958(d), 812(d), 751(d), 639(f), 574(d), 540(d), 518(d), 447(d).

4.3 Síntesis y detección de compuestos de rutenio con los ligantes hexametilbenzeno y azapentadienilo

4.3.1 Síntesis de [(HMB)Ru(1-3-η-CH₂CHCHCHN-*t*-Bu)Cl] (60)

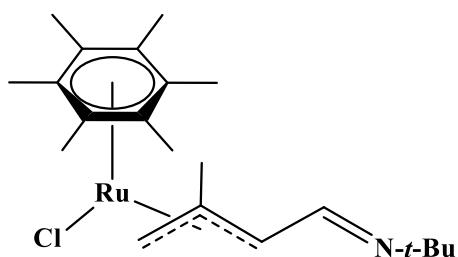


En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 0.8 mL de THF seco y desgasificado y 0.09 mL (0.06 g, 0.63 mmol) de diisopropilamina, la disolución se colocó a -78 °C (N₂ liq/EtOH) y se adicionan lentamente 0.40 mL (0.04 g, 0.63 mmol) de *n*-BuLi 1.6 M, transcurridos 5 minutos se retira el baño frío y se deja alcanzar la temperatura ambiente y reaccionar 30 minutos a esta temperatura. La disolución se enfría a 0 °C y se adiciona lentamente 0.08 g (0.63 mmol) de la imina (*t*-Bu)NCHCHCHCH₃ (disolución amarilla), se deja reaccionar a 0 °C durante una hora y posteriormente se retira el baño frío permitiéndole alcanzar la temperatura

ambiente y se deja reaccionar 1 h (disolución ámbar). Esta disolución se adiciona lentamente a una disolución de THF (25 mL) a 0 °C con 0.18 g (0.26 mmol) de **1**. Terminada la adición, se retira el baño frío y se deja alcanzar la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se agita 2 h a temperatura ambiente (suspensión café-amarillento) y posteriormente se filtra con ayuda de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (7.5x2.5 cm), la disolución ámbar obtenida se filtra a un matraz de Schlenk y se lleva a sequedad.

Se obtiene un producto aceitoso color ámbar, se agrega un agitador magnético y 5 mL de pentano, el matraz de Schelink se enfria con nitrógeno líquido y con ayuda de un magneto externo se raspa hasta obtener un sólido. La suspensión se deja alcanzar la temperatura ambiente, se filtra y se adicionan 20 mL de pentano, suspensión se deja a -78 °C durante 2 horas y se filtra a esta temperatura, el sólido remanente se lava con 5 mL de pentano. Se obtiene 0.14 g (0.33 mmol, 61%) de un producto sólido café, que funde con descomposición en 122 °C. ESI+TOF: $[M+H]^+ = 424.134190$, error: 0.561196, DBE: 4.5. IR(KBr): 3026(h), 2963(f), 2917(f), 2868(m), 2620(d), 2378(d), 2345(d), 2173(d), 1940(d), 1839(d), 1780(d), 1745(d), 1727(d), 1651(h), 1627(f), 1495(h), 1442(f), 1383(f), 1261(m), 1211(m), 1151(f), 1094(h), 1070(f), 1021(f), 920(d), 892(d), 804(f), 613(d), 553(m), 520(m), 453(d). Anal. Calc.(C₂₀H₃₂NRuCl·1.5H₂O): C 53.38, H 7.84, N 3.11. Exp.: C 53.31, H 7.82, N 3.20.

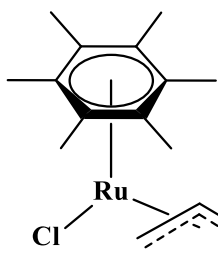
4.3.2 Síntesis de [(HMB)Ru(1-3-η-CH₂CMeCHCHN-*t*-Bu)Cl] (**61**)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 1 mL de THF (seco y desgasificado) y 0.14 mL (0.100 g, 0.9901 mmol) de diisopropilamina, la disolución se colocó a -78 °C (N₂ liq/EtOH) y posteriormente se adicionó lentamente 0.53 mL (0.0535 g, 0.82 mmol) de *n*-BuLi 1.6 M. La mezcla de reacción permaneció 5 minutos a -78 °C, se retiró el baño frío y se dejó alcanzar la temperatura ambiente y se agitó 30 minutos más. La disolución se enfrió a 0 °C y se adicionaron lentamente 0.12 g (0.86 mmol) de la

imina (*t*-Bu)NCHCHCMe₂ (disolución amarilla), se dejó reaccionar a 0 °C durante una hora y posteriormente se retiró el baño frío permitiéndole alcanzar la temperatura ambiente y reaccionar 1 h (disolución ámbar). Esta disolución se adicionó lentamente a una mezcla de THF (25 mL) y 0.190 g (0.28 mmol) de **1** a 0 °C (disolución naranja). Terminada la adición se retiró el baño frío y se dejó alcanzar la temperatura ambiente, la reacción se deja en agitación 3 h más. La suspensión café obtenida se filtró a través de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (7.5x2.5 cm), la disolución ámbar obtenida se filtra a un matraz de Schlenk y se lleva a sequedad, quedando un producto aceitoso ámbar, al cual se le adiciona pentano (5 mL) y se procede a aplicar el método de purificación descrito para el compuesto **60**. El sólido café obtenido (0.18g, 0.41 mmol, 72%) funde con descomposición en 92 °C. ESI+TOF: [M+H]⁺ = 438.1499, error: 0.6800 ppm, DBE: 4.5. IR(KBr): 2972(f), 2939(h), 2877(h), 2799(h), 2592(d), 2497(d), 2349(m), 2274(m), 2041(d), 1705(d), 1639(m), 1574(m), 1539(m), 1503(d), 1459(m), 1383(f), 1312(m), 1250(m), 1196(m), 1023(m), 915(m), 796(m), 680(m), 654(m), 621(m), 528(d), 470(d). Anal. Calc.(C₂₁H₃₁NRuCl·0.5H₂O): C 56.55, H 7.91, N 3.14. Exp.: C 56.89, H 8.16, N 3.45.

4.3.3 Síntesis de [(HMB)Ru(1-3-η-CH₂CHCHCHNCy)Cl] (**62**)

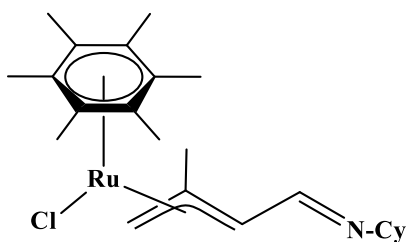


En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 1 mL de THF (seco y desgasificado) y 0.13 mL (0.10 g, 0.95 mmol) de diisopropilamina, la disolución se colocó a -78 °C (N₂ liq/EtOH) y posteriormente se adicionó lentamente 0.50 mL (0.05 g, 0.79 mmol) de *n*-BuLi 1.6 M. La mezcla de reacción se dejó durante 5 minutos a -78 °C y posteriormente se retiró el baño frío, la disolución alcanza la temperatura ambiente y se dejó reaccionar 30 minutos más. La disolución se enfrió a 0 °C y se adicionó lentamente 0.12 g (0.79 mmol) de la imina (Cy)NCHCHCHCH₃ (disolución amarilla). Se dejó reaccionar a 0 °C durante una hora y posteriormente se retiró el baño frío permitiéndole alcanzar la temperatura ambiente, se dejó reaccionar 30 minutos más. La disolución verde se

adicionó lentamente a una disolución de THF (25 mL) a 0 °C con 0.18 g (0.26 mmol) de **1**. Terminada la adición se retira el baño frío y se deja alcanzar la temperatura ambiente (disolución roja), la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 3.5 h.

La disolución se filtra con ayuda de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (7.5x2.5 cm) de donde se obtiene una disolución ámbar que a su vez se filtra a un matraz de Schlenk, el volumen se reduce a 5 mL aproximadamente y se adiciona pentano para inducir la precipitación de un sólido café claro, el cual se lava con pentano hasta que la disolución se torne incolora. La disolución se pentano se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido aceitoso. A este producto se le adiciona pentano (20 mL) y se deja 12 h a -78 °C. El precipitado café obtenido se filtra de la solución de pentano y se seca mediante presión reducida para dar 0.055 g (23%) de un sólido café que funde con descomposición en un intervalo de 116-118 °C. ESI+TOF: 450.149955, error: 0.784055 ppm, DBE: 5.5. IR(KBr, cm⁻¹): 2928(f), 2853(m), 2598(d), 2345(d), 2151(d), 1810(d), 1659(h), 1630(f), 1498(d), 1448(m), 1385(m), 1260(d), 1171(d), 1019(d), 910(d), 620(f/a), 580(f/a), 548(f/a). Anal. Calc. C 58.85, H 7.63, N 3.12; exp. C 58.98, H 8.15, N 3.67.

4.3.4 Síntesis de [(HMB)Ru(1-3-η-CH₂CMeCHCHNCy)Cl] (**63**)



En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético se colocaron 1 mL de THF (seco y desgasificado) y 0.08 mL (0.06 g, 0.59 mmol) de diisopropilamina, la disolución se coloca a -78 °C (N₂ liq/EtOH) y se adicionan lentamente 0.03 mL (0.03 g, 0.49 mmol) de *n*-BuLi 1.6 M, la mezcla de reacción se deja durante 5 minutos a -78 °C y posteriormente se retira el baño frío, se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se deja reaccionar 30 minutos. La disolución obtenida se enfría a 0 °C y se adicionan lentamente 0.08 g (0.49 mmol) de la imina (Cy)NCHCMeCHCH₃ (disolución amarilla) y se deja reaccionar a 0 °C durante una hora. Se retira el baño frío y se permite a la disolución alcanzar la temperatura ambiente y reaccionar 30 minutos. La disolución verde se adiciona lentamente a

una disolución de THF (25 mL) a 0 °C con 0.11 g (0.16 mmol) de **1**, una vez terminada la adición se retira el baño frío, se deja alcanzar la temperatura ambiente y se deja reaccionar 3 horas (suspensión naranja).

La suspensión se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado provisto de celita (7.5x2.5 cm) y la disolución ámbar resultante se filtra a un matraz de Schlenk, el volumen se reduce a 5 mL y se adiciona pentano para inducir la precipitación de un sólido café, el cual se lava con pentano hasta que la disolución se torne incolora. La disolución de pentano se lleva a sequedad, obteniendo un sólido aceitoso ámbar. A este producto se le adiciona pentano (20 mL) y se coloca a -78 °C durante 12 h. Se precipita un sólido café que es filtrado de la disolución de pentano y se lleva a sequedad, se obtienen 0.032 g (22%) de un sólido café, que funde con descomposición en un intervalo de 130-132 °C. ESI-TOF: $[M+H]^+$ = 464.165276, error: 0.051410, DBE: 5.5. IR(KBr): 2925(mf), 2853(mf), 2381(d), 2272(d), 1926(d), 1743(d), 1706(d), 1653(h), 1618(f), 1547(d), 1449(f), 1384(f), 1349(h), 1260(m), 1173(m), 1141(m), 1071(f), 1020(f), 967(h), 914(d), 873(d), 799(d), 679(d), 655(d), 587(d), 554(d), 461(d). Anal. Calc. C 59.66, H 7.84, N 3.02. Exp. C 59.18, H 8.20, N 3.10.

4.3.5 Detección de $[(HMB)Ru(1-3,5-\eta-CH_2CRCHCHN-t-Bu)](BF_4)$ (R =H, **65**; Me, **66**)

En un matraz con salida lateral provisto de un agitador magnético, se colocaron 30 mg (0.07 mmol) de **60** y 14 mg (0.07 mmol) de $AgBF_4$, los sólidos se someten a presión reducida durante 5 minutos y posteriormente se coloca el matraz a -78 °C (N_2 liq./EtOH) y se adiciona 5 mL de acetona (disolución ámbar). El baño frío se retira después de 5 minutos y permite que la disolución alcance la temperatura ambiente y reaccione 30 minutos. La suspensión ámbar se filtró y se llevó a sequeda, obteniéndose un aceite que se hizo sólido con pentano frío, raspándolo con un magneto externo. La detección del derivado **66**, es llevado a cabo de forma similar utilizando a **61**.

REFERENCIAS

[1] a) Bennett, M. A.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233. b) Bennett, M. A.; Mathenson, T. W.; Robertson, G. B.; Smith, A. K.; Tucker, P. A. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1014. c) Bennett, M. A.; Huang, T. -N.; Mathenson, T. W.; Smith, A. K.; *Inorg. Synth*, **1982**, *21*, 74. d) Muetterties, E. L.; Bleeke, J. R.; Sievert, A. C. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 197.

[2] a) Govindaswamy, P.; Lider, D.; Lacour, J.; Süß-Fink, G.; Therrien, B. *Chem. Commun.* **2006**, 4691. b) Govindaswamy, P.; Süß-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics*, **2007**, *26*, 915. c) Barry, N. P. E.; Govindaswamy, P.; Furrer, J.; Süß-Fink, G.; Therrien, B. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1300. d) Mattsson, J.; Govindaswamy, P.; Furrer, J.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Süß-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics*, **2008**, *27*, 4346. e) Mattsson, J.; Govindaswamy, P.; Renfrew, A. K.; Dyson, P. J.; Stepnicka, P.; Süß-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics*, **2009**, *28*, 4350.

[3] a) Scolaro, C.; Bergamo, A.; Brescacin, L.; Delfino, R.; Cocchietto, M.; Laurenczy, G.; Geldbach, T. J.; Sava, G.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 4161. b) Auzias, M.; Therrien, B.; Süß-Fink, G.; Stepnicka, P.; Han Ang, W.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 578. c) Auzias, M.; Gueniat, J.; Therrien, B.; Süß-Fink, G.; Renfrew, A. K.; Dyson, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 855. d) Gras, M.; Therrien, B.; Süß-Fink, G.; Zava, O.; Dyson, P. J. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10305. e) Tauchman, J.; Süß-Fink, G.; Stepnicka, P.; Zava, O.; Dyson, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 233. f) Pettinari, R.; Pettinari, C.; Marchetti, F.; Clavel, C. M.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics*, **2013**, *32*, 309. g) Ulaganatha Raja, M.; Tauchman, J.; Therrien, B.; Süß-Fink, G.; Riedel, T.; Dyson, P. J. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409*, 479. h) Clavel, C. M.; Paunescu, E.; Nowak-Sliwinska, P.; Griffioen, A. W.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 3546.

[4] a) Bennett, M. A.; Huang, T.-N.; Smith, A. K.; Turney, T. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 582. b) Bennett, M. A.; Huang, T.-N.; Turney, T. W. *J.*

Chem. Soc. Chem. Commun. **1979**, 312. c) Grundy, S. L.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 379. d) Faure, M.; Jahncke, M.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G.; *Polyhedron*, **1999**, 18, 2679. e) Hansen, H. D.; Nelson, J. H. *Organometallics*, **2000**, 19, 4740.

[5] Winkhaus, G.; Singer, H. *J. Organometal. Chem.* **1967**, 7, 487.

[6] a) Zelonka, R. A.; Baird, M. C. *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3063. b) *Ibid*, *J. Organometal. Chem.* **1972**, 44, 383.

[7] a) Bennett, M. A.; Mathenson, T. W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, C25. b) Bennett, M. A.; Mathenson, T. W.; Robertson, G. B.; Smith, A. K.; Tucker, P. A. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2353.

[8] a) Mercer, E. E.; Buckley, R. R. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1692. b) Kallen, T. W.; Earley, J. E. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1149. c) Bernhard, P.; Lehmann, H.; Ludi, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1216. d) Bernhard, P.; Bürgi, H.-B.; Hauser, J.; Lehmann, H.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3936. e) Böttcher, W.; Brown, G. M.; Sutin, N. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1447.

[9] Stebler-Röthlisberger, M.; Salzer, A.; Bürgi, H. B.; Ludi, A. *Organometallics*, **1986**, 5, 298.

[10] a) Bennett, M. A.; Matheson, T. W.; Robertson, G. B.; Steffen, W. L.; Turney, T. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 32. b) Ramirez-Monroy, A.; Paz-Sandoval, M. A.; Ferguson, M. J.; Stryker, J. M. *Organometallics*, **2007**, 26, 5010.

[11] Bennett, M. A.; Mathenson, T. W. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 87.

[12] a) Hull, J. W.; Gladfelter, W. L. *Organometallics*, **1982**, 1, 1716. b) Hull, J. W.; Mann, C.; Gladfelter, W. L. *Organometallics*, **1992**, 11, 3117.

- [13] a) Older, C. M.; Stryker, J. M. *Organometallics*, **1998**, *17*, 5596. b) Older, C. M.; McDonald, R.; Stryker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14202.
- [14] a) Werner, H.; Werner, R. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3766. b) Werner, R.; Werner, H. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3781.
- [15] a) Bennett, M. A.; Huang, T.-N.; Latten, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 189. b) Bennett, M. A.; Latten, J. *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 841.
- [16] a) Werner, H.; Kletzin, H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 289. b) Ceccanti, A.; Diversi, P.; Ingrosso, G.; Laschi, F.; Lucherini, A.; Magagna, S.; Zanello, P. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 251.
- [17] Morris, R. H.; Shiralian, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C47.
- [18] a) Ruiz, N.; Péron, D.; Sinbandith, S.; Dixneuf, P. H.; Baldoli, C.; Maiorana, S. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 213. b) Stepnicka, P.; Gyepes, R.; Lavastre, O.; Dixneuf, P. H. *Organometallics*, **1997**, *16*, 5089. c) Le Bozec, H.; Ouzzine, K.; Dixneuf, P. H. *Organometallics*, **1991**, *10*, 2768.
- [19] Werner, H.; Kletzin, H.; Roder, K. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 401.
- [20] Werner, H.; Kletzin, H.; Burschka, Ch. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 231.
- [21] Demerseman, B.; Mbaye, M.; Sémeril, D.; Toupet, L.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1174.
- [22] de la Cruz-Cruz, J. I.; Romano-Tequimila, J. C.; Juarez-Saavedra, P.; Paz-Sandoval, M.A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1160.
- [23] a) Luo, S.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8515. b) Luo, S.; Rauchfuss, T. B.; Gan, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4943.

- [24] Koczaja, K. M.; Rauchfuss, T. B.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6396.
- [25] Choi, D. S.; Lee, I. S.; Son, U.; Chung, Y. K. *Organometallics*, **2001**, *20*, 3617.
- [26] Krautscheid, H.; Feng, Q.; Rauchfuss, T. B. *Organometallics*, **1993**, *12*, 3273.
- [27] a) Ernst, R. D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255. b) Bleeke, J. R. *Organometallics*, **2005**, *24*, 5190. c) Paz-Sandoval, M. A.; Rangel-Salas, I. I. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1071.
- [28] a) Lesch, D. A.; Richardson, J. W.; Jacobson, R. A.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2901. b) Kloosterziel, H.; Van Drunen, J. A. A.; Galama, P. *J. Chem. Soc. D: Chemical Comm.* **1969**, *15*, 885.
- [29] a) Bleeke, J. R.; Ortwerth, M. F.; Chiang, M. Y. *Organometallics*, **1992**, *11*, 2740. b) Bleeke, J. R.; Ortwerth, M. F.; Rohde, A. M. *Organometallics*, **1995**, *14*, 2813. c) Bleeke, J. R.; Hinkle, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 595. d) Bleeke, J. R.; Hinkle, P. V. *Organometallics*, **2001**, *20*, 1939. e) Bleeke, J. R.; Wise, E. S.; Shokeen, M. *Organometallics*, **2005**, *24*, 805. f) Bleeke, J. R.; Shokeen, M.; Wise, E. S. *Organometallics*, **2006**, *25*, 2486. g) Bleeke, J. R.; Lutes, B. L. *Organometallics*, **2009**, *28*, 4577.
- [30] Gamero-Melo, P.; Villanueva-García, M.; Robles, J.; Contreras, R.; Paz-Sandoval, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1379.
- [31] a) Paz-Michel, B. A.; González-Bravo, F. J.; Hernández-Muñoz, L. S.; Guzei, I. A.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3694. b) Paz-Michel, B. A.; González-Bravo, F. J.; Hernández-Muñoz, L. S.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3709. c) Paz-Michel, B.; Cervantes-Vazquez, M.; Paz-Sandoval, M. A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3094.

[32] a) Gamero-Melo, P.; Cervantes-Vásquez, M.; Ramirez-Monroy, A.; Sánchez-Castro, M. E.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2004**, 23, 3290. b) Gamero-Melo, P.; Melo-Trejo, P. A.; Cervantes-Vasquez, M.; Mendizabal-Navarro, N. P.; Paz-Michel, B.; Villar-Masetto, T. I.; Gonzalez-Fuentes, M. A.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2012**, 31, 170.

[33] Gamero-Melo, P; Tesis Doctoral, “Tiapentadienilos, sus derivados oxidados y reacciones de metátesis con compuestos de iridio y rodio”, Cinvestav, **2004**.

[34] a) Paz-Michel, B. A.; Tesis Doctoral, “Química de compuestos de rutenio y rodio con el ligante butadiensulfonilo”, Cinvestav, **2009**. b) Juárez-Saavedra, P.; Paz-Sandoval, M. A. resultados sin publicar.

[35] a) Wolf, G.; Würthwein, E.-U. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 889. b) Gutiérrez, J. A.; Paz-Sandoval, M. A.; Robles, J. J. *Organomet. Chem.* **2000**, 599, 147.

[36] a) Gutiérrez, J. A.; Navarro Clemente, M. E.; Paz-Sandoval, M. A.; Arif, A. M.; Ernst, R. D. *Organometallics*, **1999**, 18, 1068. b) Ramirez-Monroy, A.; Tesis Doctoral, “Reacciones de acoplamiento heteropentadienilo/alquino en rutenocenos semi-abiertos”, Cinvestav, **2007**.

[37] a) Reyna-Madrigal, A.; Moreno-Gurrola, A.; Perez-Camacho, O.; Navarro-Clemente, M. E.; Juárez-Saavedra, P.; Leyva-Ramirez, M. A.; Arif, A. M.; Ernst, R. D.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2012**, 31, 7125. b) Reyna-Madrigal, A.; Tesis Doctoral, “Síntesis y caracterización de compuestos de tipo medio-sándwich de rutenio e iridio con ligantes pentadienilo y heteropentadienilo”, Cinvestav, **2013**.

[38] Padilla-Martínez, I.; Cervantes-Vásquez, M.; Leyva-Ramirez, M.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2014**, 33, 6305.

[39] Elsevier, C. J.; Mul, W. P.; Vrieze, K. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198-200, 689.

- [40] Bleeke, J. R.; Stouffer, M.; Rath P., N. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 781, 11.
- [41] a) Kovalevsky, A. Y.; Bagley, K. A.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9241. b) Shenk, W. A, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 98. c) Zhu, B.; Lang, Z.-L; Ma, N.-N.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 18017. d) Vaska, L.; Bath, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1333.
- [42] Maillard, D.; Allavena, M.; Perchard, J. P. *Spectrochimica Acta*, **1975**, 31A, 1523.
- [43] Werner, H.; Werner. R. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 174, C67
- [44] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [45] Navarro Clemente, M. E.; Juárez Saavedra, P.; Cervantes Vásquez, M.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics*, **2002**, 21, 592
- [46] Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 945.
- [47] Werner, H.; Brauers, G.; Nürnberg, O. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 247.
- [48] Hansen, H. R.; Nelson, J. H. *Organometallics*, **2000**, 19, 4740.
- [49] Spies, G.H.; Angelici, R. J. *Organometallics*, **1987**, 6, 1897.
- [50] a) Abe, M.; Mitani, A.; Ohsawa, A.; Herai, M.; Tanaka, M.; Sasaki, Y. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 331, 158. b) Masoud Nabavizadeh, S.; R. Shahsavari, H.; Namdar, M.; Rashidi, M. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3564. c) Ido, Y.; Sakaguchi, K.; Tasei, M.; Minami, S.; Sawamoto, H.; Fujihara, T.; Nagasawa, A. *Eur. J. Inorg, Chem.* **2013**, 3641.

[51] Wang, P.; Wang, F.-F.; Chen, Y.; Niu, Q.; Lu, L.; Wang, H.-M.; Gao, X.-C.; Wei, B.; Wu, H.-W.; Cai, X.; Zou, D.-C. *J. Mater. Chem. C*. **2013**, 1, 4821.

[52] a) Crabtree, R. H.; Peris Fajarnés, R. V. *Química Organometálica de los Metales de Transición*, Universitat Jaume I, 1997, capítulo 10. b) Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, 2005, capítulo 3.

[53] a) Ching, S.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3243. b) Ching, S.; Sabat, M.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4722.

[54] a) Evans, J.; Howe, D.V.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, C48. b) Sweigart, D. A.; Kane-Maguire, L. A. P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 13. c) Kane-Maguire, L. A. P.; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 700. d) Churchill, M. R.; Wormald, J.; Young, D. A. T.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7201. e) Churchill, M. R.; Wormald, J. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2430. f) Schuster, O.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 961.

[55] de la Cruz Cruz, J. I.; Gamero, K.; Ramírez-Andrade, M.; Paz-Sandoval, M. A. Resultados sin publicar.

[56] Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallics: A Concise Introduction*, 2da. Edición, VCH, República Federal Alemana, **1992**, 302.

[57] de la Cruz Cruz, J. I. *Reacciones de sustitución en compuestos heterodieniltricarbonilmanganeso*, Tesis de licenciatura, IPN-ESIQIE, **2007**.

[58] a) Bovey, F. A.; Anderson, E. W.; Hood, F. P.; Kornegay, R. L. *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 3099. b) Eliel, E. L. *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 1. c) Anet, F. A. L.; Krane, J. *Tetrahedron Letts.* **1974**, 37, 3255. d) Juaristi, E. *J. Chem Educ.* **1979**, 56, 438.

e) Juaristi, E. *Introducción a la estereoquímica y al análisis conformacional*, El Colegio Nacional, **2010**, 251-260.

[59] a) Sayer, J. M.; Conlon, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 3592. b) Gageiro Machado, V. Nascimento, M.; Rezende, M. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **1993**, 4, 76. c) Pierre, F.; Moinet, C.; Toupet, L. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 51. d) E. Fogg, D.; R. James, B. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2557.

[60] a) Blessing, C. F.; R., H. *Acta Crystallogr.* 1995, A51, 33. b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* 2008, A64, 112.

ANEXOS

Anexo 1.- Parámetros de difracción del compuesto **36**·CH₂Cl₂.

Fórmula Molecular	C ₁₆ H ₂₃ ClO ₂ RuS	Tipo de difractómetro	Enraf-Nonius CCD
Peso Molecular	500.85	Densidad (Mg/m ³)	1.667
Tamaño del cristal (mm)	0.28 x 0.2 x 0.15	Coefficiente de Absorción (mm ⁻¹)	1.299
Color del cristal	Naranja	F(000)	1016
Tipo de radiación y longitud de onda (Å)	MoK α $\lambda = 0.71073$	Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Rangos h, k ,l	-10 \leq h \leq 10 -22 \leq k \leq 25 -15 \leq l \leq 12
Grupo espacial	P2 ₁ /a	Rango de colección 2 θ [°]	3.44 a 55.32°
a [Å]	8.5268(2)	Reflecciones colectadas	13295
b [Å]	19.7745(5)	Reflecciones independientes	4008 (R _{int} = 0.0457)
c [Å] ^o	12.2354(3)	Reflecciones observadas	2933 (F>4 σ (F))
α [°]	90.00	Transmitancia mínima y máxima	0.7431 y 0.7451
β [°]	104.7110(1)	R final [F > 4 σ (F)]	0.1157
γ [°]	90.00	wR2 [F > 4 σ (F)]	0.2247
Volumen (Å ³)	1995.42(8)	GOOF	1.115
Solución	Métodos directos		
Z	4		

Anexo 2.- Parámetros de difracción del compuesto **37·THF**.

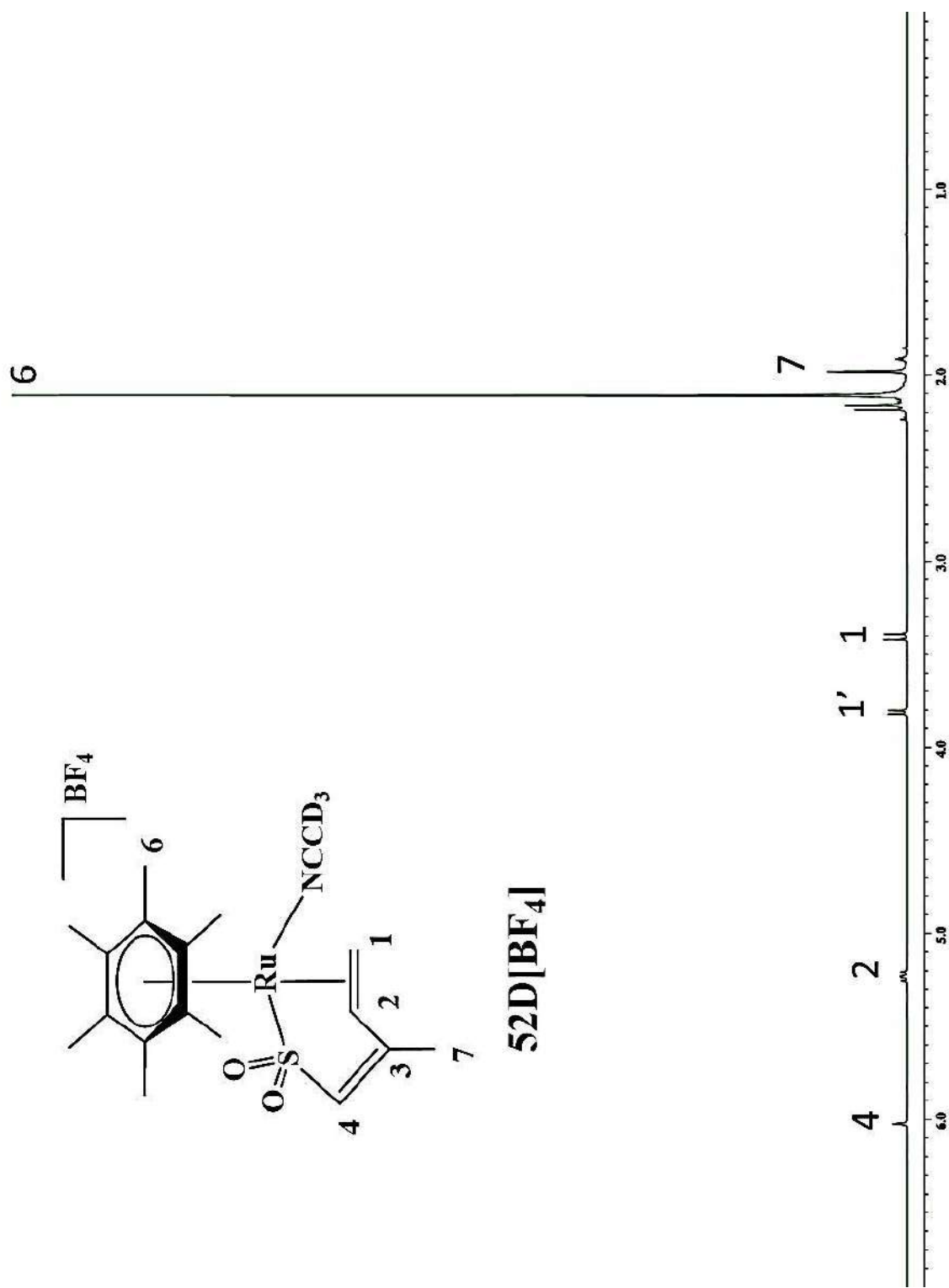
Fórmula Molecular	$C_{17}H_{25}ClO_2SRu$	Tipo de difractómetro	Agilent Gemini
Peso Molecular	932.00	Densidad (Mg/m^3)	1.606
Tamaño del cristal (mm)	0.12 x 0.08 x 0.03	Coefficiente de Absorción (mm^{-1})	8.965
Color del cristal	Amarillo	F(000)	1920
Tipo de radiación y longitud de onda (Å)	$CuK\alpha$ $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$	Temperatura (K)	123(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Rangos h, k ,l	$-29 \leq h \leq 29$ $-10 \leq k \leq 9$ $-27 \leq l \leq 26$
Grupo espacial	C2/c	Rango de colección 2θ [°]	8.62 a 148.32°
a [Å]	23.8751(13)	Reflecciones colectadas	13224
b [Å]	8.4838(3)	Reflecciones independientes	3852 ($R_{int} = 0.0768$)
c [Å] ^o	22.1228(12)	Reflecciones observadas	2814 ($F > 4\sigma(F)$)
α [°]	90.00	Transmitancia mínima y máxima	0.4126 y 0.8069
β [°]	120.652(7)	R final [$F > 4\sigma(F)$]	0.0482
γ [°]	90.00	wR2 [$F > 4\sigma(F)$]	0.1015
Volumen (Å ³)	3854.9(3)	GOOF	1.030
Solución	Métodos directos		
Z	4		

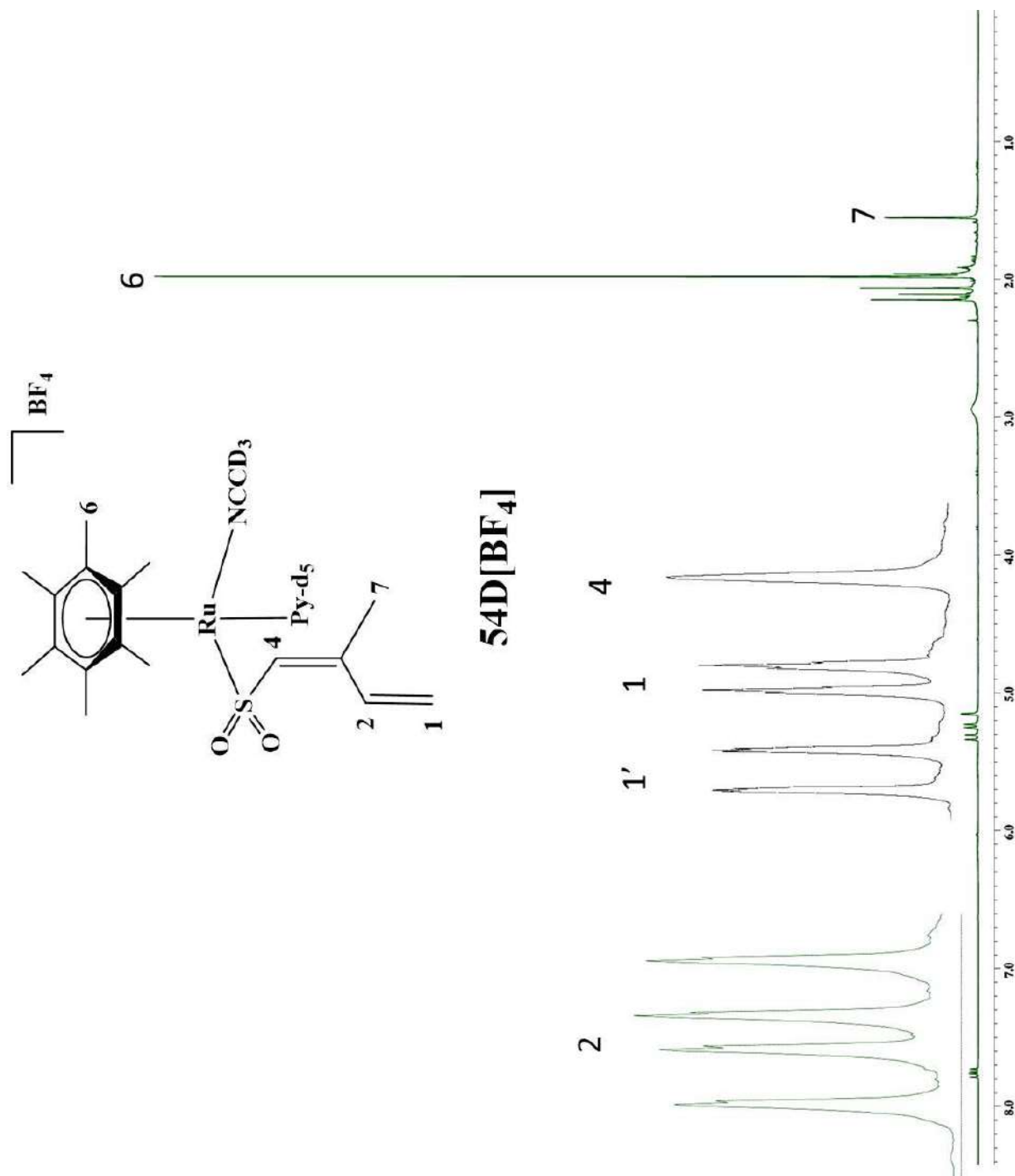
Anexo 3.- Parámetros de difracción del compuesto **41**·H₂O.

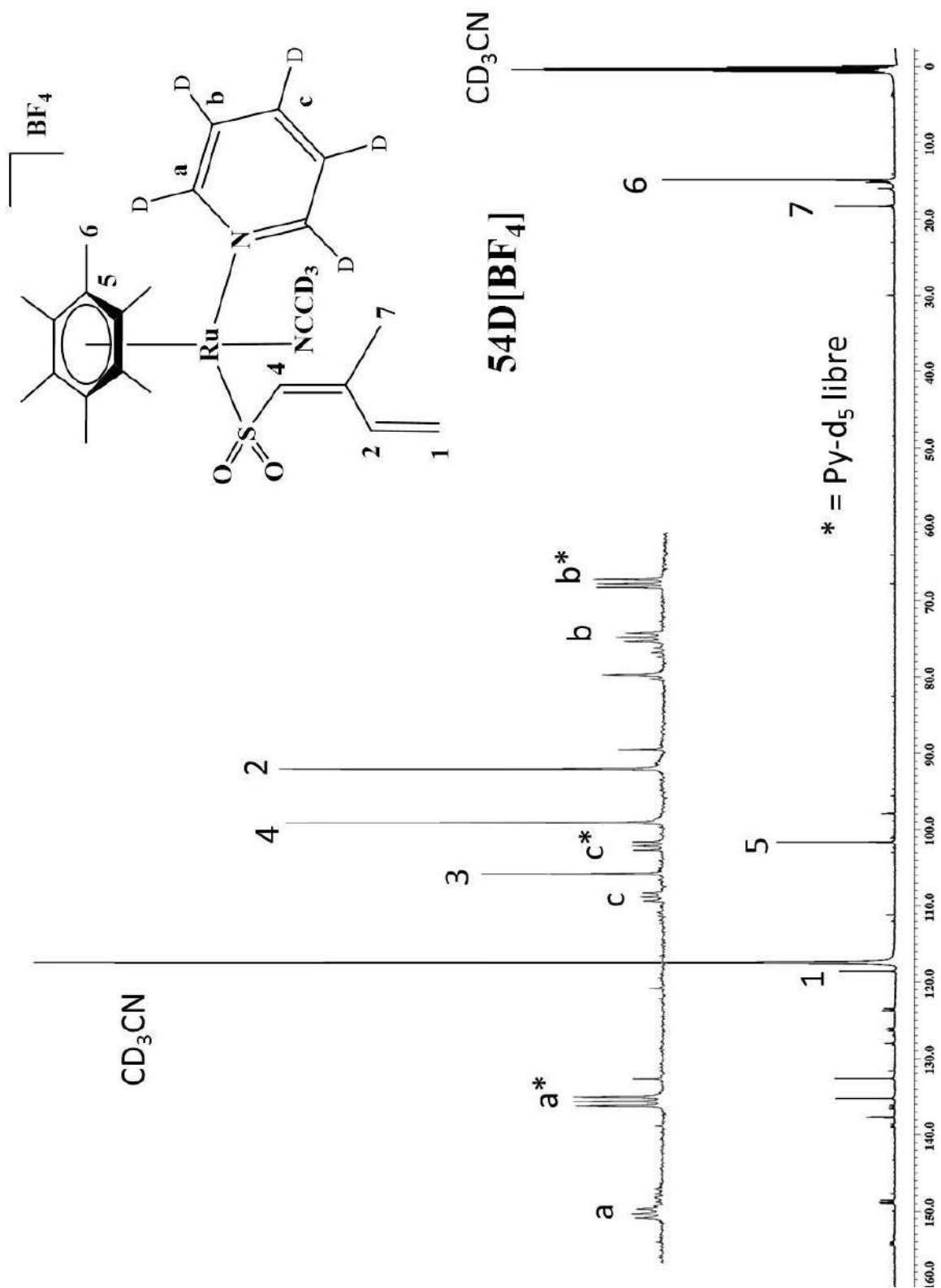
Fórmula Molecular	C ₁₉ H ₃₄ ClO ₃ PRuS	Tipo de difractómetro	Enraf-Nonius CCD
Peso Molecular	510.01	Densidad (Mg/m ³)	1.487
Tamaño del cristal (mm)	0.20 x 0.15 x 0.10	Coefficiente de Absorción (mm ⁻¹)	0.983
Color del cristal	Naranja	F(000)	1056
Tipo de radiación y longitud de onda (Å)	MoK α $\lambda = 0.71073$ Å	Temperatura (K)	173(2)
Sistema cristalino	Ortorrómico	Rangos h, k ,l	-25 \leq h \leq 25 -19 \leq k \leq 19 -12 \leq l \leq 12
Grupo espacial	Pna2 ₁	Rango de colección 2 θ [°]	8.62 a 60.08
a [Å]	18.336(4)	Reflecciones colectadas	27971
b [Å]	14.174(3)	Reflecciones independientes	6222 (R _{int} = 0.0472)
c [Å] ^o	8.7646(18)	Reflecciones observadas	5712 (F>4 σ (F))
α [°]	90.00	Transmitancia mínima y máxima	0.8277 y 0.9081
β [°]	90.00	R final [F > 4 σ (F)]	0.0411
γ [°]	90.00	wR2 [F > 4 σ (F)]	0.1002
Volumen (Å ³)	2277.9(8)	GOOF	1.076
Solución	Métodos directos		
Z	4		

Anexo 4.- Parámetros de difracción del compuesto **50**·(Et)₂O.

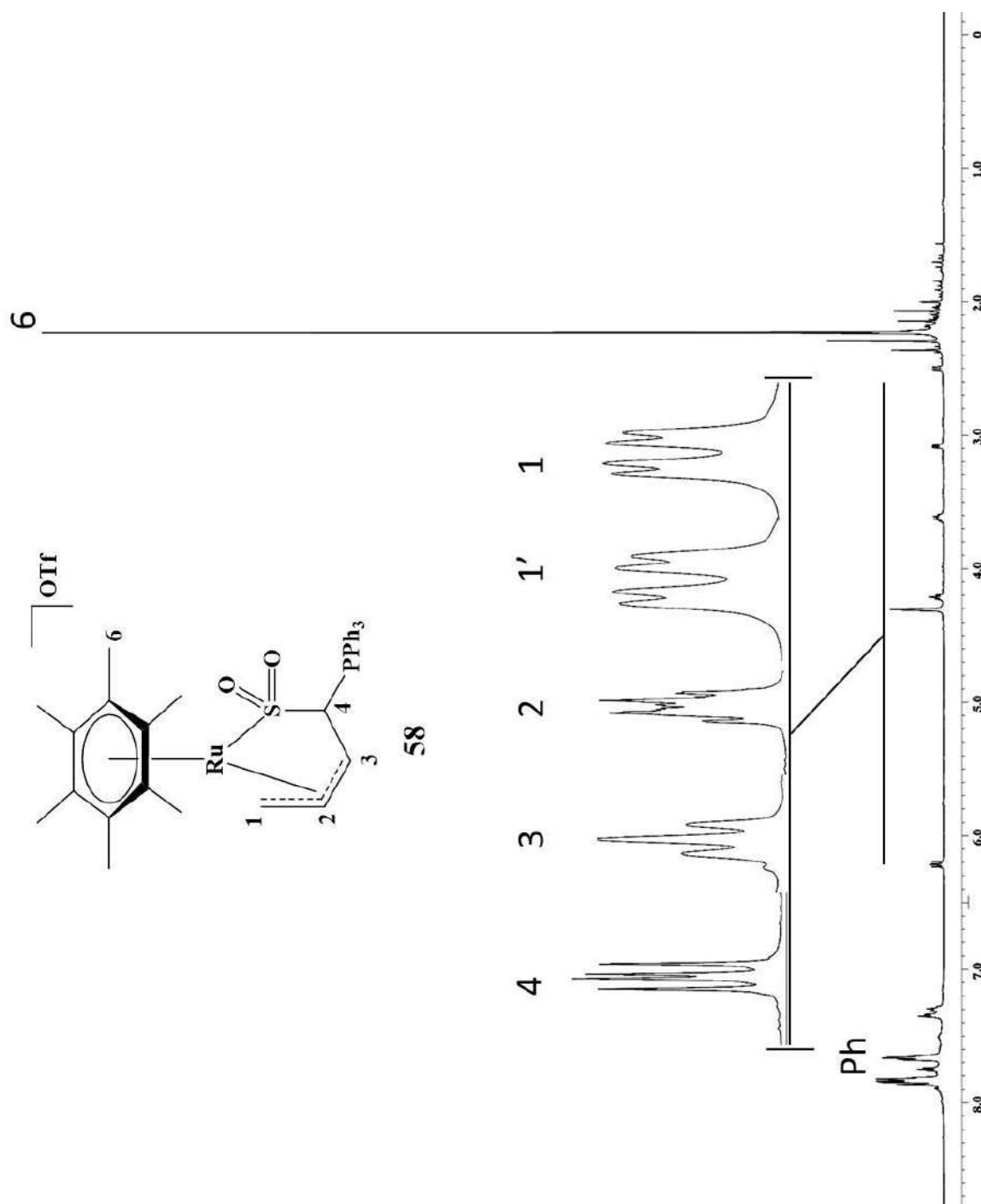
Fórmula Molecular	C ₄₄ H ₇₈ B ₂ F ₈ O ₅ P ₂ Ru ₂ S ₂	Tipo de difractómetro	Agilent Gemini
Peso Molecular	1188.88	Densidad (Mg/m ³)	1.548
Tamaño del cristal (mm)	0.40 x 0.30 x 0.10	Coefficiente de Absorción (mm ⁻¹)	0.808
Color del cristal	Amarillo claro	F(000)	1228
Tipo de radiación y longitud de onda (Å)	MoK α $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Temperatura (K)	123(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Rangos h, k ,l	-27 \leq h \leq 27 -11 \leq k \leq 11 -16 \leq l \leq 16
Grupo espacial	C2	Rango de colección 2 θ [°]	6.24 a 52.54°
a [Å]	21.809(4)	Reflecciones colectadas	13920
b [Å]	9.5800(19)	Reflecciones independientes	5010 (R _{int} = 0.0503)
c [Å] ^o	13.342(3)	Reflecciones observadas	3898 (F>4 σ (F))
α [°]	90.00	Transmitancia mínima y máxima	0.7381 y 0.9235
β [°]	113.80(3)	R final [F > 4 σ (F)]	0.0527
γ [°]	90.00	wR2 [F > 4 σ (F)]	0.1147
Volumen (Å ³)	2550.3(9)	GOOF	1.069
Solución	Métodos directos		
Z	2		

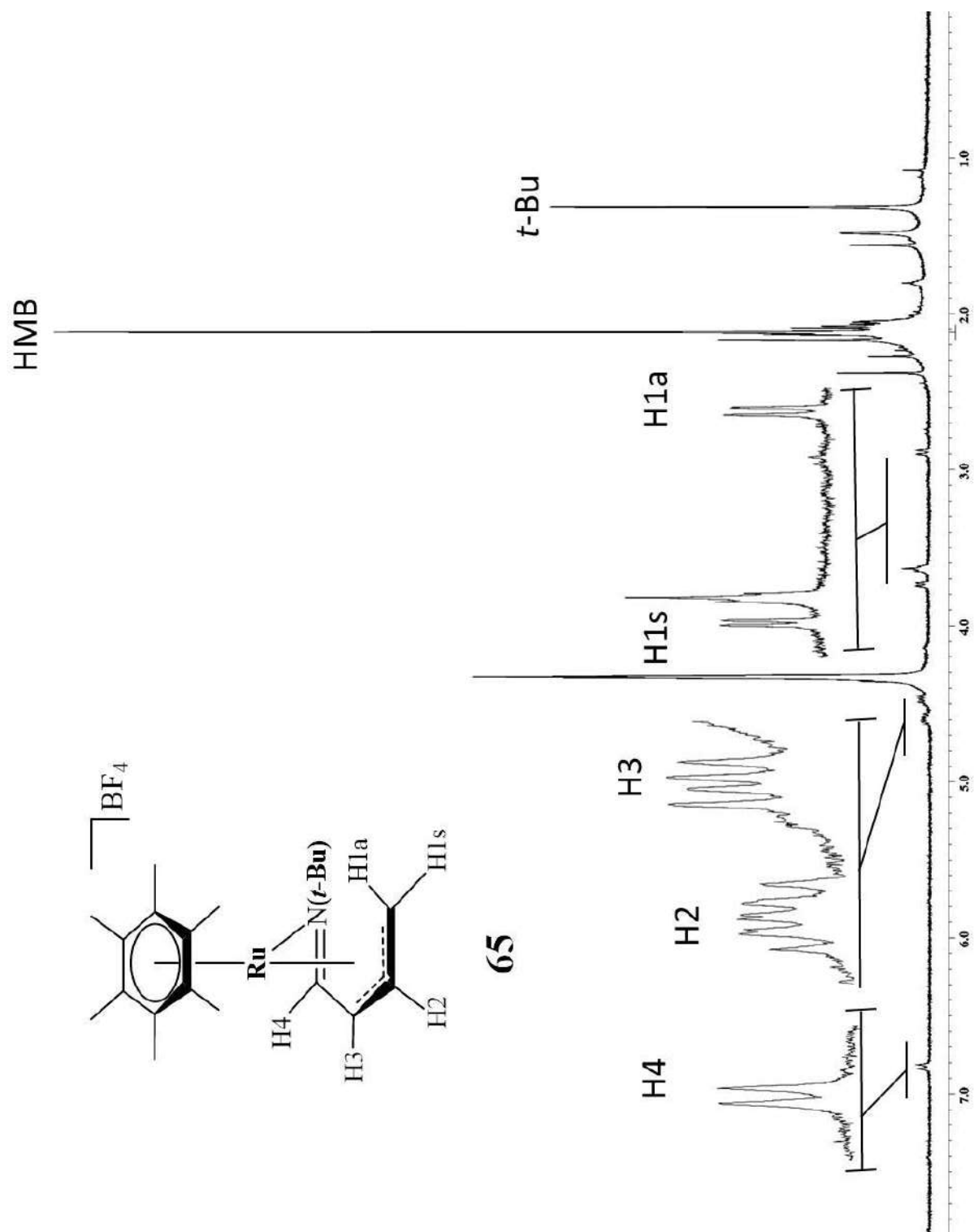
Anexo 5.- RMN de ¹H (CD₃CN) de **52D[BF₄]**

Anexo 6.- RMN de ¹H (CD₃CN) de **54D[BF₄]**



Anexo 7.- RMN de ¹³C (CD₃CN) de **54D[BF₄]**

Anexo 8.- RMN de ^1H (CD_3NO_2) de **58**

Anexo 9.- RMN de ^1H (CD_3NO_2) de **65**