

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

**“Síntesis y Caracterización de Compuestos  
Organometálicos de Ru(II) con ligantes areno y  
diaminas”**

**T E S I S**

Que presenta

**Q. Diego Baldemar Roque Rangel**

Para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS**

en

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y  
ENERGÍA**

**Directores de Tesis:**

**Dra. María Esther Sánchez Castro**

**Dr. Prócoro Gamero Melo**

***“La educación es el vestido de gala para  
asistir a la fiesta de la vida”***

Miguel Rojas Sánchez

## **Dedicatoria**

Con todo el amor del mundo dedico esta tesis a mi madre, quien día a día vivió a mi lado todos los *pros* y *contras* de realizar la maestría.

A mis hermanos, José Antonio, Raúl y Héctor, mis cuñadas Maritza y Graciela, a mi sobrina Alexa Miranda y a mis ahijados José Alberto y Diego Alonso, por ser el motor que siempre me ha dado fuerza para seguir adelante.

A mi padre, por el apoyo brindado.

A mis entrañables amigos, Fernanda, Denise, César y Alberto, ustedes hacen de mi mundo un lugar mejor.

A la Dra. Esther Sánchez, el Dr. Prócoro Gamero y el Doctor Armando Ramírez, por “aguantarme” y guiarme en el camino de la investigación y docencia.

Al CINVESTAV Saltillo y a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y su personal, por brindarme las facilidades para llevar a cabo este trabajo.

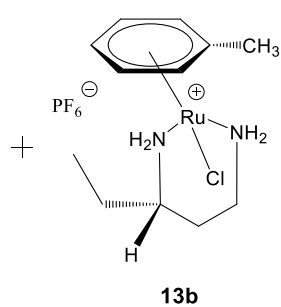
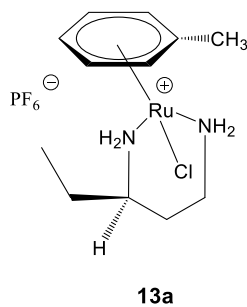
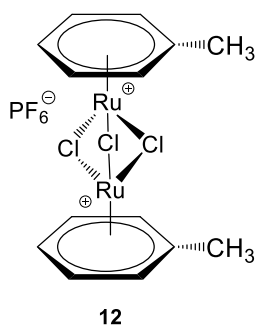
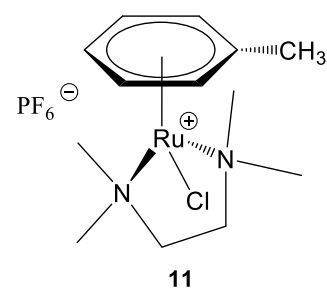
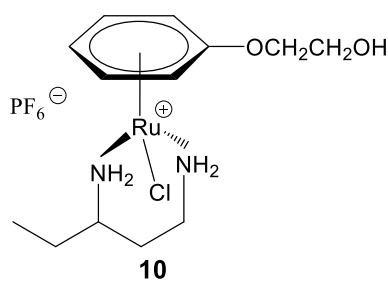
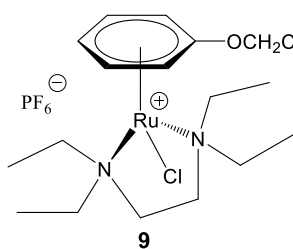
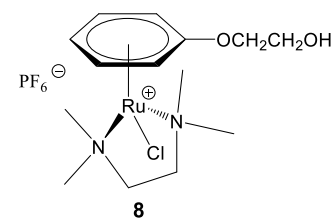
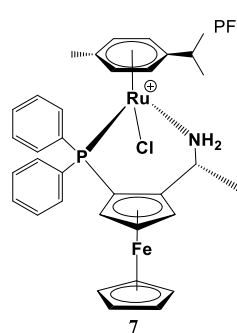
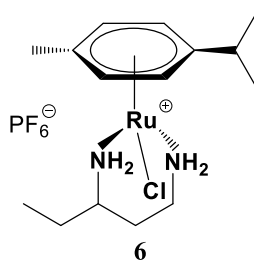
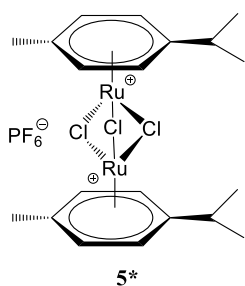
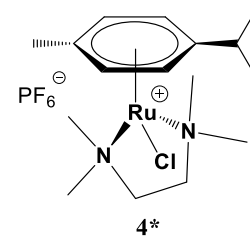
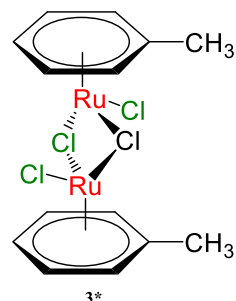
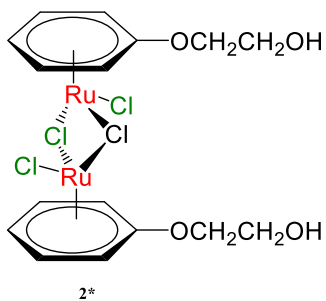
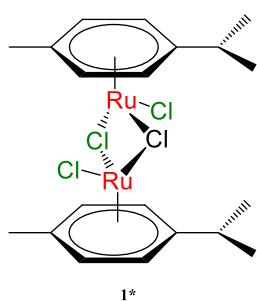
Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado para el desarrollo de esta tesis.

## Índice

<b>Lista de compuestos</b>	1
<b>Glosario de términos</b>	2
<b>Índice de Figuras</b>	3
<b>Índice de Esquemas</b>	5
<b>Índice de Tablas</b>	5
<b>Resumen</b>	6
<b>Abstract</b>	7
<b>1. Introducción</b>	8
<b>2. Antecedentes</b>	10
2.1 Ligantes areno	10
2.2 Compuestos areno-rutenio	11
2.3 Compuestos areno-rutenio y ligantes diaminas	16
<b>3. Justificación</b>	19
<b>4. Objetivos</b>	20
<b>5. Metodología</b>	21
5.1 Procedimiento general	21
5.2 Materiales y reactivos	22
5.3 Equipo instrumental	23
5.4 Síntesis de compuestos diméricos de rutenio	26
5.4.1 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{RuCl}_2]_2$ ( <b>1</b> )	26
5.4.2 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ ( <b>2</b> )	26
5.4.3 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ ( <b>3</b> )	28
5.5 Síntesis de compuestos tipo medio-sándwich.	28
5.5.1 Procedimiento general.	28
5.5.2 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>4</b> )	30
5.5.3 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>5</b> )	30
5.5.4 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>6</b> )	31
5.5.5 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(R)\text{-}1\text{-}[(S)\text{-}2\text{-}(\text{difenilfosfino})\text{ferrocenil}]\text{etilaminaCl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>7</b> )	32
5.5.6 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>8</b> )	32
5.5.7 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{TEEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>9</b> )	33

5.5.8 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>10</b> )	33
5.5.9 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>11</b> )	34
5.5.10 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>12</b> )	35
5.5.11 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ ( <b>13</b> )	35
<b>6. Discusión de resultados</b>	36
6.1 Caracterización y purificación de compuestos dimericos de rutenio.	36
6.2 Caracterización y purificación de compuestos con los ligantes <i>p</i> -cimeno, diaminas y aminofosfina	44
6.3 Caracterización y purificación de compuestos con ligantes areno funcionalizado -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH y diaminas.	60
6.4 Caracterización y purificación de compuestos con ligantes areno-CH <sub>3</sub> y diaminas.	66
6.5 Estudio estructural de los compuestos <b>4</b> , <b>8</b> y <b>11</b>	73
<b>7 Conclusiones y perspectivas</b>	78
<b>8 Anexos</b>	79
<b>9 Bibliografía</b>	86

## LISTA DE COMPUESTOS



\*Compuestos reportados en la literatura

## G L O S A R I O D E T É R M I N O S

TMEDA: tetrametiletilendiamina  
TEEDA: tetraetiletilendiamina  
1,3-PDA: 1,3-pentanodiamina  
P-Fe-E: (*R*)-1-[(*S*<sub>P</sub>)-2-(difenilfosfino)ferrocenil] [(C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>FeNP)etilamina  
THF: tetrahidrofurano  
EtOAc: acetato de etilo  
APT: Attached Proton Test\*  
RMN: Resonancia Magnética Nuclear  
IR: infrarrojo  
HSQC: Heteronuclear Single Quantum Correlation\*  
HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation\*  
COSY: correlated spectroscopy\*  
s: singulete  
d: doblete  
t: triplete  
c: cuarteto  
q: quintuplete  
sext: sextuplete  
sept: septuplete  
m: multiplete  
FAB: fast atom bombardment  
Hz: hertz  
MHz: mega hertz  
*J*: constante de acoplamiento  
a: ancha  
d: débil  
f: fuerte  
ma: muy ancha  
md: muy débil  
mf: muy fuerte  
DRX: Difracción de Rayos X

\*Por sus siglas en inglés

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Geometrías de los complejos organometálicos.	8
<b>Figura 2.</b> Estructura general de un compuesto organometálico enlazado de forma $\eta^6$ .	12
<b>Figura 3.</b> Derivados organometálicos de Ru(II/III) reportados por Romero-Canelón <i>et al.</i>	17
<b>Figura 4.</b> Línea de vacío utilizada.	22
<b>Figura 5.</b> Representación esquemática de la filtración por desplazamiento o filtración por cánula y/o filtración por vacío.	22
<b>Figura 6.</b> Representación gráfica de la síntesis de los compuestos diméricos de rutenio.	25
<b>Figura 7.</b> Representación gráfica de la síntesis de compuesto tipo medio-sándwich.	30
<b>Figura 8.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto <b>1</b> .	38
<b>Figura 9.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ -APT ((127.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto <b>1</b> .	39
<b>Figura 10.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>2</b> (* = <b>2''</b> ).	41
<b>Figura 11.</b> Estructura química de los subproductos de reacción en la síntesis del compuesto <b>2</b> .	40
<b>Figura 12.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>2</b> .	42
<b>Figura 13.</b> Espectros de IR de los compuestos <b>1</b> , <b>2</b> y <b>3</b> .	44
<b>Figura 14.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>4</b> .	47
<b>Figura 15.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>4</b> .	48
<b>Figura 16.</b> Espectro RMN de a) $^{19}\text{F}$ (470 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) y b) $^{31}\text{P}$ (202 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>4</b> .	49
<b>Figura 17.</b> Espectro de masas-FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>5</b> .	52
<b>Figura 18.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>6</b> .	53
<b>Figura 19.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>6</b> .	55
<b>Figura 20.</b> Representación gráfica de un acoplamiento complejo.	54
<b>Figura 21.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>7</b> .	57
<b>Figura 22.</b> Estructura molecular del compuesto <b>7</b> determinada por DRX.	58
<b>Figura 23.</b> Espectros de IR de los compuestos <b>4</b> y <b>6</b> .	60
<b>Figura 24.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) de <b>8</b> . * trazas de <b>2'</b> .	62
<b>Figura 25.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) del compuesto <b>8</b> .	63
<b>Figura 26.</b> Espectros de IR de los compuestos <b>8</b> , <b>9</b> y <b>10</b> .	66



<b>Figura 27.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) de <b>11</b> .	68
<b>Figura 28.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz, DMSO- $d_6$ ) del compuesto <b>11</b> .	69
<b>Figura 29.</b> Isómeros configuracionales de <b>13</b> .	70
<b>Figura 30.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ (500 MHz, DMSO- $d_6$ ) de <b>13a</b> y <b>13b</b> .	71
<b>Figura 31.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz, DMSO- $d_6$ ) de los isómeros <b>13a</b> y <b>13b</b> .	72
<b>Figura 32.</b> Espectros de IR de los compuestos <b>11</b> y <b>13</b> .	74
<b>Figura 33.</b> Estructura molecular del compuesto <b>4</b> .	76
<b>Figura 34.</b> Estructura molecular del compuesto <b>8</b> .	77
<b>Figura 35.</b> Estructura molecular del compuesto <b>11</b> .	78

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Reacción propuesta por Zelonka y Baird.	13
<b>Esquema 2.</b> Intercambio del ligante $\pi$ a temperaturas elevadas.	13
<b>Esquema 3.</b> Síntesis de compuestos diméricos con areno funcionalizados.	14
<b>Esquema 4.</b> Síntesis propuesta por Carrión <i>et al.</i>	15
<b>Esquema 5.</b> Reacción de compuestos de rutenio con diaminas y nucleobases.	16
<b>Esquema 6.</b> Re-arreglo catalítico de (E)-benzaloxima usando complejos de rutenio(II).	18
<b>Esquema 7.</b> Síntesis de <b>1</b> , <b>2</b> y <b>3</b> a partir de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y los correspondientes ciclohexadienos.	37
<b>Esquema 8.</b> Estudio de reactividad de <b>1</b> frente a diferentes aminas.	45
<b>Esquema 9.</b> Mecanismo propuesto para la obtención de $[\{(p\text{-cimeno})\text{Ru}\}_2\text{Cl}_3]\text{PF}_6^-$ .	50
<b>Esquema 10.</b> Mecanismo propuesto para la obtención de $[\text{M}_2(\text{areno})\text{X}_3]\text{BF}_4$ [61].	51
<b>Esquema 11.</b> Estudio de reactividad de <b>2</b> frente a diferentes aminas.	61
<b>Esquema 12.</b> Estudio de reactividad de <b>3</b> frente a diferentes aminas.	67

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Condiciones experimentales $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ ( <b>2</b> ).	27
<b>Tabla 2.</b> Condiciones experimentales finales (Literatura vs óptimas).	39
<b>Tabla 3.</b> Prueba de solubilidad para $\text{NH}_4\text{Cl}$ .	46
<b>Tabla 4.</b> Iones observados por espectrometría de masas-FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>4</b> .	49
<b>Tabla 5.</b> Iones observados por espectrometría de masas-FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>6</b> .	56
<b>Tabla 6.</b> Análisis elemental de <b>6</b> vía alta resolución.	56
<b>Tabla 7.</b> Iones observados por espectrometría de masas-FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>9</b> .	64
<b>Tabla 8.</b> Análisis elemental de <b>9</b> vía alta resolución.	64
<b>Tabla 9.</b> Datos Cristalográficos de los compuestos <b>4</b> , <b>8</b> y <b>11</b> .	74
<b>Tabla 10.</b> Distancias de enlace $\text{C}_1\text{-C}_6$ de los compuestos <b>4</b> , <b>8</b> y <b>11</b> .	78
<b>Tabla 11.</b> Iones observados por espectrometría de masas-FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>11</b> .	69
<b>Tabla 12.</b> Análisis elemental de <b>11</b> vía masas de alta resolución.	70
<b>Tabla 13.</b> Distancias de enlace Ru-N de los compuestos <b>4</b> , <b>8</b> y <b>11</b> .	78

## RESUMEN

El estudio de la química organometálica de los compuestos de rutenio que incluyen el ligante areno ha tenido un avance significativo debido a las aplicaciones de éstos en diferentes áreas de la ciencia. Sus propiedades químicas permiten usarlos como catalizadores, como agentes anticancerígenos en el área biológica, entre otras aplicaciones.

En este trabajo se describen las rutas de síntesis de los compuestos diméricos  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$  (areno =  $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i$  (**1**),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**2**) y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (**3**), que sirvieron como materiales de partida para la obtención de los correspondientes compuestos tipo medio-sándwich con fórmula  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{L-L})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (L-L = diamina, aminofosfina).

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando la técnica Schlenk bajo condiciones suaves de reacción, temperatura ambiente y tiempos cortos, obteniendo rendimientos cuantitativos en la mayoría de los casos. De la reacción entre el compuesto **1** y las diaminas TMEDA, 1,3-PDA y la aminofosfina P-Fe-E se obtuvieron los compuestos organometálicos  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{Ru}(\text{diamina})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (diamina = TMEDA (**4**), 1,3-PDA (**6**)) y  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{Ru}(\text{P-Fe-E})\text{Cl}]\text{PF}_6^-$  (**7**) respectivamente. La diamina TEEDA no reaccionó de la manera esperada con el compuesto **1**. El producto de reacción obtenido fue el compuesto dinuclear triclorado  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)_2\text{RuCl}_3]^+\text{PF}_6^-$  (**5**), producto de la activación del enlace Ru-Cl en presencia de la sal  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

Del estudio de reactividad del dímero **2** frente a las diaminas antes mencionadas se observó que se favoreció la formación de tres nuevos compuestos monometálicos:  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{diamina})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (diamina = TMEDA (**8**), TEEDA (**9**) y 1,3-PDA (**10**)). El compuesto metilado **3** reaccionó con las diaminas de manera similar a como lo hizo el compuesto **1**. En este caso se formaron los compuestos organometálicos medio-sándwich  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}(\text{diamina})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (diamina = TMEDA (**11**) y 1,3-PDA (**13**)). En la reacción entre el compuesto **3** con la TEEDA, nuevamente se favoreció la formación del compuesto dimetálico triclorado  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2\text{RuCl}_3]^+\text{PF}_6^-$  (**12**) análogo al compuesto **5**.

Todos los compuestos antes mencionados fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas como la RMN en una y dos dimensiones, IR, espectrometría de masas, y para los compuestos **4**, **8** y **11** también se presentan sus estructuras cristalinas obtenidas por DRX.

## ABSTRACT

The study of the organometallic chemistry of the ruthenium compounds containing arene ligands has had a significant advance due to the applications of these in different areas of the science. Their chemical properties allow them to be used as catalysts, anticancer agents in the biological area, among other applications.

In this work will be described the pathways to synthesize dimeric compounds of the formula  $[(\eta^6\text{-arene})\text{RuCl}_2]_2$  (arene =  $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i$  (**1**),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**2**) and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (**3**)), which were used as starting materials for the preparation of the corresponding half-sandwich compounds  $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{L-L})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (L-L = diamine, aminophosphine).

The synthesis of the half-sandwich compounds were carried out using the Schlenk technique under mild reaction conditions, room temperature and short reactions times, obtaining quantitative yields in most of the cases. Organometallics compounds  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{Ru}(\text{diamine})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (diamine = TMEDA (**4**), 1,3-PDA (**6**)) and  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{Ru}(\text{P-Fe-E})\text{Cl}]\text{PF}_6^-$  (**7**) were obtained from the reaction of the compound **1** with TMEDA, 1,3-PDA and the aminophosphine P-Fe-E ligands respectively. The diamine TEEDA did not react with the compound **1**, instead it was formed the trichlorinated dinuclear compound  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)_2\text{RuCl}_3]^+\text{PF}_6^-$  (**5**) which is a product by the intermolecular coupling of the solvated monomers in the presence of the  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  salt.

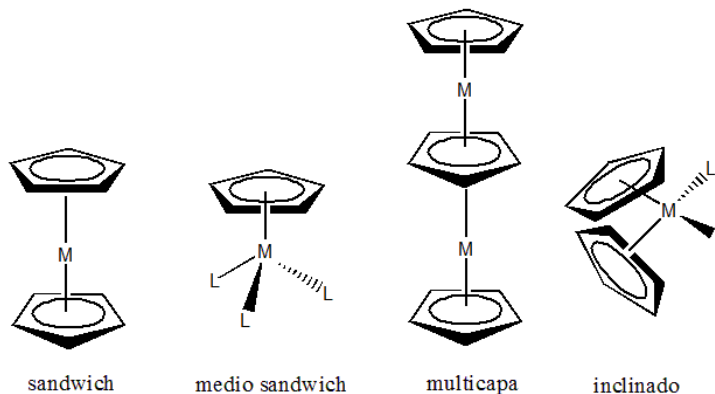
The study of the reactivity of the compound **2** with TMEDA, TEEDA and 1,3-PDA allowed to obtain the novel monometallic compounds  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{diamine})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (diamine = TMEDA (**8**), TEEDA (**9**) and 1,3-PDA (**10**)). In the same way as compound **1**, the reaction between compound **3** and TMEDA and 1,3-PDA resulted in the half-sandwich compounds  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}(\text{diamine})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (diamine = TMEDA (**11**), and 1,3-PDA (**13**)). The reaction between **3** and TEEDA resulted also in the formation of the trichlorinated dinuclear compound  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2\text{RuCl}_3]^+\text{PF}_6^-$  (**12**).

The isolated organometallics compounds were characterized by IR, mass spectrometry, and NMR spectroscopies. Crystal structures of **4**, **8** and **11** were also determined.

## 1. INTRODUCCIÓN

La química organometálica es la rama de la química que estudia compuestos que en su estructura tienen al menos un enlace iónico o covalente entre uno o varios átomos de carbono de una molécula orgánica (ligante) y uno o varios átomos metálicos ( $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ ). De manera más general se puede decir que se basa en las transformaciones que experimentan los compuestos orgánicos en presencia de metales pertenecientes a los grupos principales, metales de transición, e incluso con los metales de los grupos lantánidos y actínidos [1].

En la década de los años cincuenta la química organometálica surgió como un campo independiente de investigación ya que fue precisamente durante esta época que se realizaron descubrimientos e innovaciones, tales como la reacción de Wittig [2], el proceso Ziegler-Natta [3] y la obtención de complejos  $\pi$ -alilo-paladio [4], los cuales dieron origen a esta rama de la química. A partir de estos trabajos pioneros se han logrado sintetizar un gran número de complejos  $\pi$  con diferentes ligantes y diferentes metales de transición, obteniendo por consiguiente variaciones en las geometrías de los complejos, como se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Geometrías de los complejos organometálicos.

Dentro de la familia de compuestos organometálicos que poseen anillos de tipo areno o ciclopentadienilo (Cp) coordinados al metal, los compuestos tipo medio-sándwich constituyen un grupo interesante y por ello bastante estudiado. La familia de ligantes conocidos como arenos son aquellos de seis electrones y el más comúnmente empleado es el benceno y sus derivados. En recientes años la química organometálica de los compuestos de rutenio con el ligante areno ha tenido un interés significativo por las aplicaciones que tienen en varias áreas de la ciencia [5,6], por ejemplo, como catalizadores en una amplia gama de reacciones

orgánicas y cómo agentes antitumorales por su alta actividad biológica, entre muchas otras [7-9]. Es bien conocido que los compuestos dinucleares-puente  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]_2$  son materias primas adecuadas para la preparación de compuestos monometálicos de rutenio, por medio del rompimiento del enlace puente cloro-rutenio para dar lugar a la formación de derivados neutros o catiónicos  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2(\text{L})]$  o  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\text{L}_2)]^+$  [10]. Debido a la similitud que tiene su geometría con un asiento de piano, este tipo de compuestos son conocidos también como complejos tipo banco de piano o medio-sándwich. Las reacciones con ligantes bidentados con grupos donadores como N-N, N-P, P-P, N-S, O-O, N-O dan los complejos del tipo  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\text{L-L})]^+$  [11].

En los últimos años se ha incrementado el interés en la química de compuestos organometálicos de Ru(II) con ligantes quelato de nitrógeno (*N,N*) para aplicaciones en química farmacéutica y en catálisis homogénea [12-15].

La química que ha sido descrita en la literatura se centra en el estudio de los ligantes  $\eta^6\text{-areno}$  [areno = (benceno =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , tolueno =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ , hexametilbenceno =  $\text{C}_6\text{Me}_5$ , *p*-cimeno =  $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i$ , etc.)]. Sin embargo, el estudio de ligantes areno funcionalizados con grupos donadores como O, N, S o P ha sido escaso o nulo.

La presencia de los ligantes aromáticos estabiliza y protege al centro metálico, previniendo rápida oxidación a Ru(III). Dado que estos ligantes son relativamente inertes hacia las reacciones de sustitución se les considera como ligantes espectadores, por otro lado, el fragmento areno se puede modificar con diferentes sustituyentes, los cuales pueden a su vez modificar las propiedades de los compuestos areno-rutenio.

Teniendo como base lo anteriormente descrito, en este trabajo de investigación se realizó un estudio de la reactividad química de tres compuestos dimetálicos con el *p*-cimeno  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})\text{RuCl}_2]_2$  (**1**), con el areno funcionalizado con el sustituyente hidroxietoxilo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$  (**2**) y con tolueno  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$  (**3**) frente a ligantes diamina y aminofosfina. De este estudio se pudo concluir que se favorece la formación de compuestos tipo medio-sándwich del tipo  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\text{L-L})]^+$  (L-L = diamina). Cuando se utiliza la TEEDA se propicia la formación del compuesto dimetálico triclorado de rutenio  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})\text{RuCl}_3]_2$ , del que se obtuvo su evidencia por el estudio de DRX.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Ligante areno

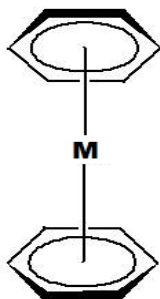
Los ligantes de seis electrones más comúnmente empleados en química organometálica son el benceno y sus derivados, a esta familia de compuestos se les conoce con el nombre de arenos. Los arenos tienen una estructura electrónica  $\pi$  de dobles enlaces conjugados, a esto se debe que formen complejos moleculares con una variedad de especies químicas, tales como ácidos de Brønsted y de Lewis, cationes y oxidantes orgánicos e inorgánicos, electrófilos iónicos y moleculares, entre otros.

La química de los compuestos  $\pi$ -areno se ha desarrollado considerablemente en los últimos 50 años. En un principio se creía que estos compuestos eran estables al aire solamente cuando los metales presentes en ellos tenían valencias bajas. Poco tiempo después se encontró que estos mismos se podían aislar, incluso cuando los metales se encontraban en sus estados de oxidación habituales.

Este tipo de compuestos han llamado la atención de la comunidad científica debido a diferentes razones: a) dado que el ligante areno no presenta carga, las posiciones de coordinación vacantes se pueden generar más fácilmente que con ligantes cargados negativamente tales como el anión Cp; b) La hapticidad del ligante areno puede cambiarse ( $\eta^6$ - $\eta^4$ - $\eta^2$ ) cambiando la naturaleza de los ligantes auxiliares; c) el cambio de la hapticidad de los ligantes areno puede crear posiciones de coordinación vacantes, por lo tanto, los compuestos derivados de areno cumplen el requisito primario para ser precursores catalíticos [16]. Además, los ligantes areno proporcionan cierto control sobre la hidrofobicidad e hidrofiliidad en los complejos, lo que resulta en una característica atractiva principalmente para el área biológica, puesto que se propicia una mejor absorción celular y direccionamiento de los complejos metálicos hacia puntos específicos [17].

Los arenos forman compuestos con la mayoría de los metales de transición, normalmente se enlazan de forma  $\eta^6$  (**Figura 2**), aunque como se mencionó anteriormente, pueden enlazarse de otras formas. Cuando el areno se coordina de forma  $\eta^4$  el anillo está fuertemente distorsionado, en cambio, en la forma  $\eta^6$  el anillo es plano.

Los ligandos areno son más reactivos que los grupos Cp, y se descoordinan con gran facilidad del metal, a esto se debe que se les considere ligandos actores y a los otros ligandos espectadores.



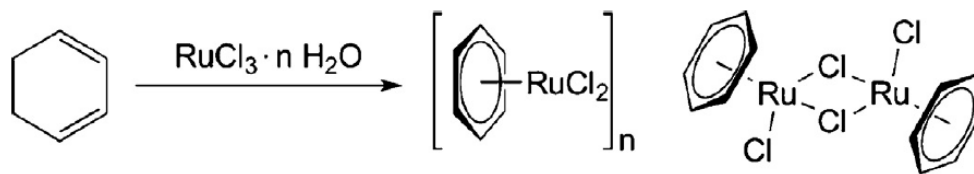
**Figura 2.** Estructura general de un compuesto organometálico enlazado de forma  $\eta^6$ .

## 2.2 Compuestos areno-rutenio

Los compuestos areno-rutenio(II) han sido estudiados extensamente [18,19] debido a la amplia gama de áreas en las que se pueden emplear. Sus principales aplicaciones son como agentes antitumorales, agentes biológicos, catalizadores en gran variedad de reacciones orgánicas y en la ciencia de los materiales como sensibilizadores en celdas solares.

El estudio sistemático de los compuestos  $\eta^6$ -areno-rutenio inició en la década de los setenta del siglo pasado con las reacciones de Winkhaus y Singer [20] y posteriormente por Zelonka y Baird quienes obtuvieron un precipitado, haciendo reaccionar tricloruro de rutenio hidratado con 1,3-ciclohexadieno en etanol seco con calentamiento suave (35 °C, 5 h). El sólido resultante fue aislado por decantación, lavado con metanol y secado en alto vacío. El análisis elemental de este material sugirió primero la composición del compuesto  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]$  pero de acuerdo al análisis del espectro de infrarrojo se trató del dimetálico  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  o  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_2]$  [21] como se muestra en el **Esquema 1**.

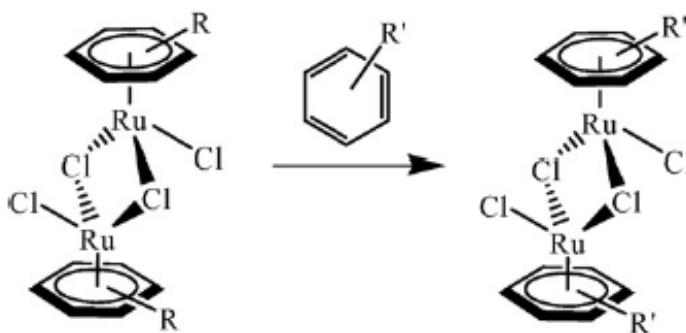




**Esquema 1.** Reacción propuesta por Zelonka y Baird [21].

Posteriormente se fueron sintetizando un gran número de derivados  $[(\text{areno})\text{RuCl}_2]_2$  y  $[(\text{areno})\text{RuCl}_2(\text{L})]$  donde el areno puede ser hexametilbenceno [22], trindano [23], etilbenzoato [24], 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno [25], *o*-tolueno metilcarboxilato [26], hexaetilbenceno [27], indano [28] y *p*-cimeno [29] cuyas estructuras también han sido resueltas por DRX.

Otra de las rutas de síntesis, la estudiada por Muettertief, es aquella que involucra el intercambio del ligante  $\pi$  a temperaturas elevadas (**Esquema 2**) [30]. El intercambio de ligante puede ocurrir de forma concertada o en diferentes pasos. Los arenos que tienen grupos electroattractores son más fáciles de reemplazar mientras que los más estables son los derivados ricos en electrones como el hexametilbenceno-rutenio.



**Esquema 2.** Intercambio del ligante  $\pi$  a temperaturas elevadas.

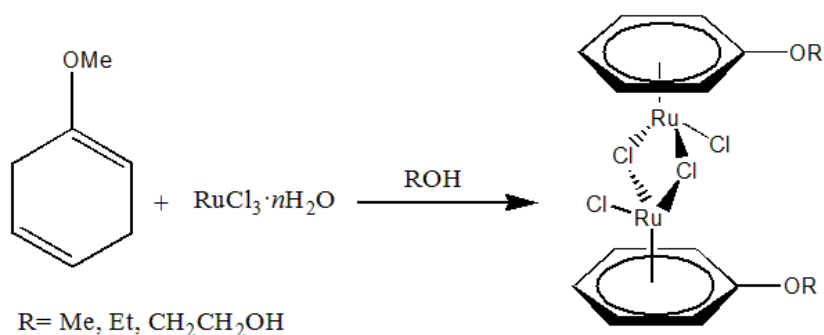
Recientemente se ha tenido un gran interés en estudiar compuestos con arenos funcionalizados debido a las interesantes propiedades que estos presentan [31]:

- Tienen propiedades específicas debido a la presencia del ligante areno. La activación hacia los ataques nucleofílicos o electrofílicos está controlada por el estado de oxidación del metal o por la presencia de ciertos ligandos.

- Son una vía para la formación de clústers y complejos heteronucleares.
- Han mostrado tener actividades antivirales, antibióticas y anticancerígenas.
- Se han utilizado como catalizadores en diversas reacciones.

En general, la introducción de un determinado grupo funcional en el fragmento areno no solo permite la modificación de las propiedades estéricas y electrónicas de los derivados resultantes, sino que le confiere comportamientos interesantes en el área de la catálisis. Se ha reportado que la presencia de un adecuado grupo funcional puede incrementar la solubilidad de los compuestos organometálicos en agua y/o en líquidos iónicos, así como mejorar su estabilidad térmica e inclusive permite su inmovilización en soportes sólidos [32]. Además, que le permitirían, por ejemplo, llevar a cabo reacciones de catálisis homogénea en fase acuosa, haciendo que estos importantes procesos sean ecológicamente amigables, pues se considera que, a comparación de las rutas convencionales, estas nuevas opciones son más “verdes”, tomando en cuenta que el principal interés en el uso de agua como solvente en las reacciones se debe a su bajo costo y toxicidad [33].

Soleimannejad y White [34] sintetizaron compuestos diméricos  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OR})\text{RuCl}_2]_2$  (donde  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) a partir del dieno 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno con tricloruro de rutenio hidratado y diferentes alcoholes (**Esquema 3**). Cuando la reacción se lleva a cabo en etanol o 1,2-etanodiol se observa el intercambio del grupo alcoxi, formando compuestos de areno rutenio con la funcionalización del grupo  $-\text{OR}$ . El intercambio del grupo alcoxi es promovido por el grupo metoxi mediante un mecanismo catalizado por ácido.

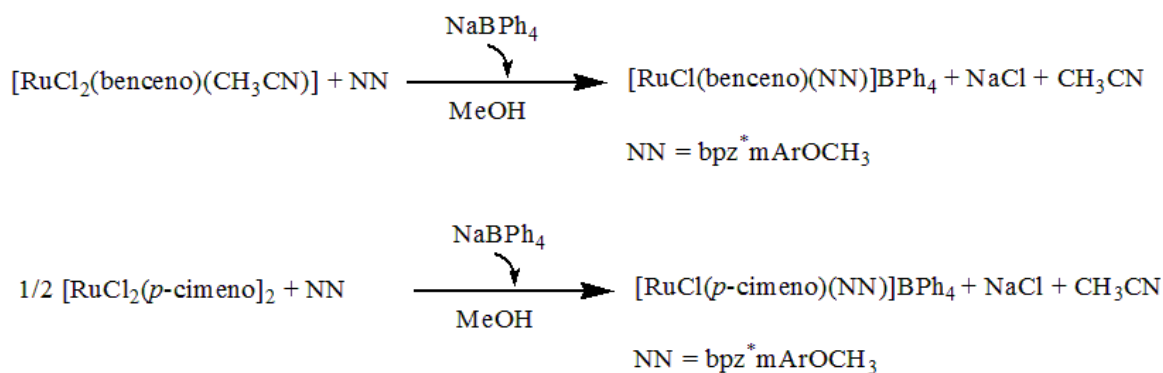


**Esquema 3.** Síntesis de compuestos diméricos con areno funcionalizados.

Otro de los trabajos descritos en la literatura por estos mismos autores fue el reportado en el 2003 donde se evidenció la funcionalización del fragmento areno con un grupo polar [35]. Se obtuvieron catalizadores organometálicos de fórmula  $[\text{RuCl}(\text{TsDPEN})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$  (TsDPEN = (1*R*,2*R*) o (1*S*,2*S*)-*N*-(*p*-toluensulfonil)-1,2-difeniletildiamina), los cuales llevaron a cabo de manera efectiva la reacción de catálisis de hidrogenación asimétrica por transferencia, de diferentes cetonas, mostrando un rendimiento de conversión enantioselectiva entre 87 y 95%. Es importante mencionar que, a pesar de la posibilidad de utilizar agua como solvente, en este caso se utilizó una mezcla azeotrópica de ácido fórmico-trietilamina (5:2), dejando un amplio campo de investigación para el futuro [35].

Años más tarde vendría el trabajo reportado en 2009 por Lastra-Barreira *et al* dicho trabajo en el que se demostró la alta solubilidad y eficiencia catalítica de los compuestos de fórmula  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{L})]$  (L = fosfito o fosfina) en la isomerización de un amplio número de sustratos alílicos en medio acuoso [36].

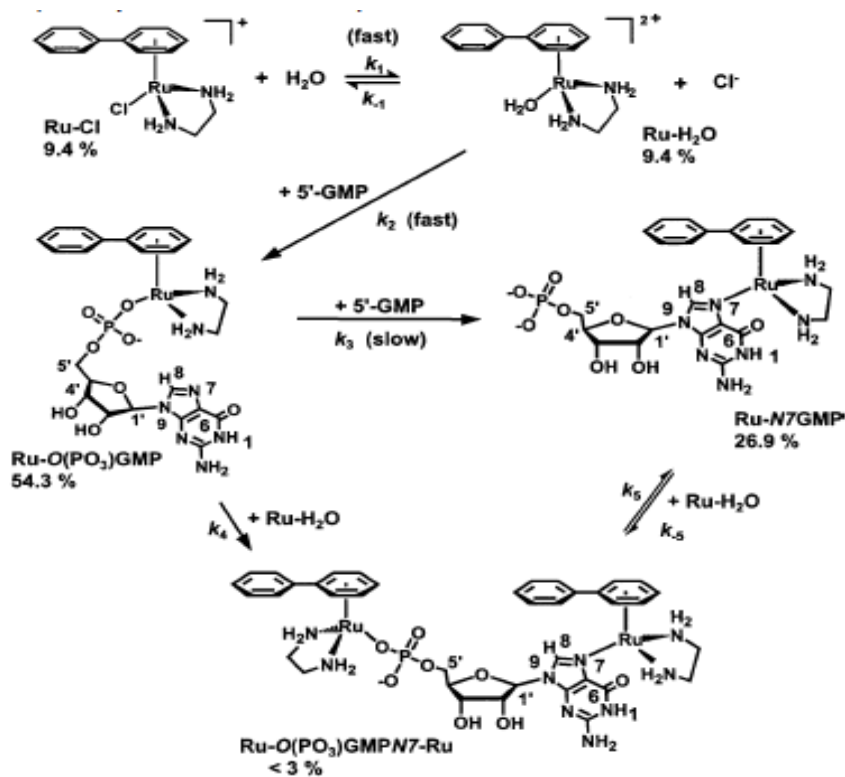
Otro ejemplo de un compuesto areno-rutenio funcionalizado es el reportado por Carrión *et al* [37]. En ese trabajo se sintetizaron compuestos derivados de rutenio del tipo  $[\text{RuCl}(\text{areno})(\text{NN})][\text{BPh}_4]$  (areno = benceno (1); *p*-cimeno (2)) y NN = 2-metoxifenil-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano ( $\text{bpz}^*\text{mArOCH}_3$ ). Los nuevos compuestos de areno-rutenio(II) fueron obtenidos haciendo reaccionar el correspondiente material de partida de Ru(II), el cual depende de la naturaleza del areno, con el ligante deseado utilizando MeOH como disolvente y adicionando NaBPh<sub>4</sub> al final de la reacción (**Esquema 4**).



**Esquema 4.** Síntesis propuesta por Carrión *et al* [37].

### 2.3 Compuestos areno-rutenio y ligantes diaminas

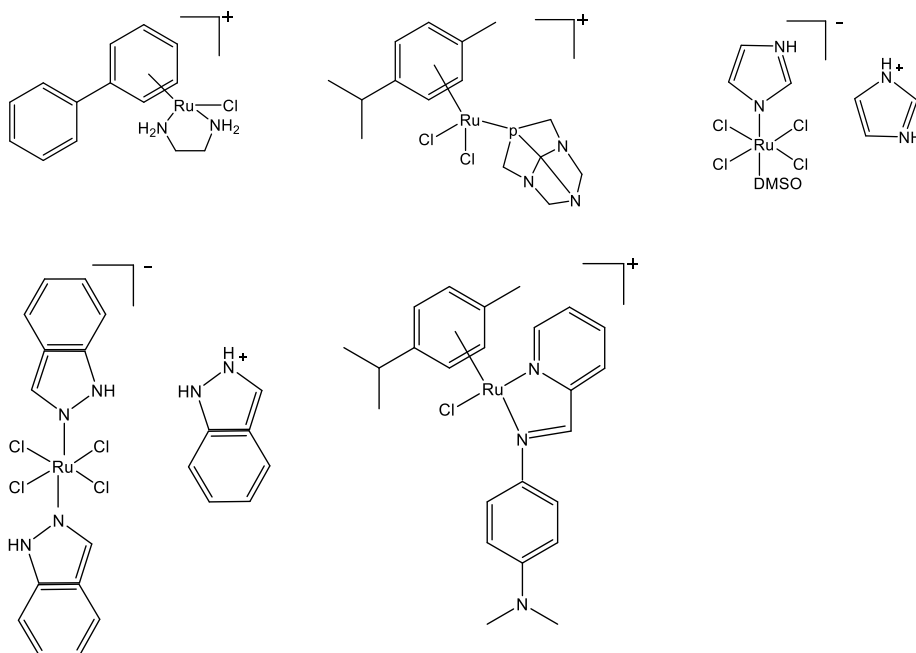
La química de las sales de rutenio(II) diamino se han conocido por décadas con diferentes ligantes arenos, pero ha habido un interés muy remarcado por algunos autores como Sadler por demostrar su actividad anticancerígena (**Esquema 5**) [38, 39], lo cual ha hecho que estos compuestos tipo medio-sándwich sean objeto de estudio hasta la actualidad.



**Esquema 5.** Reacción de compuestos de rutenio con diaminas y nucleobases [38].

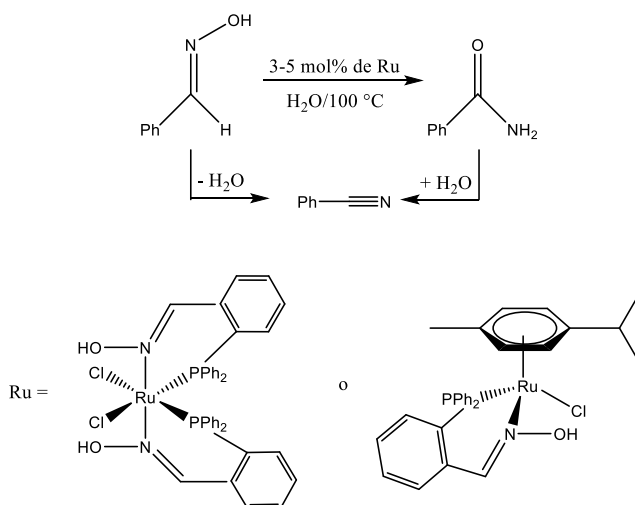
En el 2013, Romero-Canelón *et al* reportaron el uso de compuestos organometálicos de Ru(II/III) (**Figura 3**) como alternativa a las quimioterapias con platino, debido a que los primeros ofrecen novedosos modos de acción que superan por mucho los métodos convencionales [40]. Estos se encuentran formados por tres bloques básicos: el ligante areno quien estabiliza el estado de oxidación del metal y provee una fase hidrofóbica, el ligante monodentado, Cl, que es considerado como un sitio de activación y por último un ligante bidentado. Entre la lista de los compuestos organometálicos de rutenio prometedores se encuentran los formados por el fragmento diamina/areno y Cl como ligante monodentado, lo

cual representa una ventaja. Los compuestos tipo medio-sándwich de rutenio(II) se activan fácilmente por la pérdida/reemplazo del ligante monodentado Cl. Esto crea una nueva posición de coordinación libre que puede enlazarse con el ADN o con otras moléculas biológicas [41].



**Figura 3.** Derivados organometálicos de Ru(II/III) reportados por Romero-Canelón *et al.*

Tomando en cuenta el hecho de que ligantes que contengan átomos de nitrógeno (donadores fuertes) y fósforo (donadores suaves) son de gran valor en la química de coordinación y en catálisis homogénea, en 2016 Francos *et al* reportaron la síntesis y actividad catalítica de dos compuestos organometálicos basados en rutenio (**Esquema 6**) [42]. Se demostró que estos compuestos son catalizadores activos en el re-arreglo de aldoximas a amidas primarias, así como para la  $\alpha$ -alquilación/reducción de diferentes acetofenonas.



**Esquema 6.** Re-arreglo catalítico de (E)-benzaldoxima usando complejos de rutenio(II) [42].

Por otro lado, los compuestos areno-rutenio(II) con ligantes quirales [43] han sido ampliamente evaluados en varias reacciones catalíticas como la hidrogenación asimétrica por transferencia y reducción asimétrica de cetonas, las cuales son de extrema importancia debido a la formación de intermediarios de reacción que son indispensables en el desarrollo de química fina y farmacéutica, por ejemplo [44, 45].

Entre los ligantes quirales más utilizados se encuentran las diaminas [46], los carbenos *N*-heterocíclicos [47], los amino-alcoholes [48] y las aminas quirales [49], entre otros. En particular, los ligantes ferroceno han atraído la atención debido a su reactividad química, mayormente por la facilidad de llevar a cabo reacciones de metalación diastereoselectiva sobre el anillo ciclopentadienilo [50] y de desplazamiento nucleofílico [51] sobre la posición bencílica, las cuales dan lugar a la formación de una amplia gama de derivados sustituidos.

Por ejemplo, en 2013 Bünyamin *et al* reportaron la síntesis de nuevos catalizadores basados en el fragmento areno-rutenio(II) y ligantes ferroceno-fosfina [52], similares estructuralmente al compuesto **8** descrito en este trabajo. Dichos catalizadores fueron probados en la reacción de hidrogenación de transferencia asimétrica de derivados de acetofenona, obteniendo, de altos a buenos rendimientos enantioselectivos; además de que la facilidad, eficiencia y efectividad de estos ligantes los convierte en una excelente opción para la obtención de compuestos de gran valor comercial y científico.

La química organometálica de los compuestos mononucleares de rutenio se encuentra dominada por el estudio de aquellos compuestos en los que los átomos metálicos tienen los estados de oxidación  $M(0)(d^8)$ ,  $M(II)(d^6)$  y  $M(IV)(d^4)$ . Habiendo así un amplio número de compuestos de rutenio con la estructura tipo medio-sándwich con ligantes areno y areno funcionalizado. El amplio número de rutas de síntesis, junto con materiales de fácil acceso han contribuido a la química de los complejos  $\eta^6$ -areno-rutenio.

### 3. JUSTIFICACIÓN

El estudio de la química de los compuestos organometálicos con el fragmento Ru-areno ha tenido un gran interés debido a la versatilidad química que presentan en la forma de coordinarse con varios ligantes orgánicos. Sus propiedades de solubilidad en agua o en disolventes orgánicos comunes y su alta estabilidad bajo condiciones fisiológicas o catalíticas ha dado lugar a que se apliquen en catálisis, con el ADN, ingeniería de cristales y en ensambles controlados formando estructuras supramoleculares.

Recientemente se ha dado un especial interés en el área de la catálisis homogénea especialmente en el desarrollo de procesos industriales más verdes; desde el punto de vista económico y ambiental el uso de agua como medio de reacción es una estrategia muy interesante en este campo. De acuerdo con lo anterior un gran número de transformaciones orgánicas catalíticas se pueden llevar a cabo en medios acuosos con compuestos organometálicos de rutenio y el areno funcionalizado con el grupo  $-OCH_2CH_2OH$  (como algunos de los sintetizados en este trabajo) debido a la solubilidad que presentan en disolventes polares.

Respecto al área de los materiales, estos compuestos organometálicos se pueden emplear ampliamente debido a que pueden funcionalizar materiales nanoestructurados de carbono. Un área que ha sido poco estudiada y que abre un área de oportunidad para emplear dichos sistemas en dispositivos para la generación de energía utilizando tecnologías alternativas viables y menos contaminantes como son las celdas de combustible.

De lo mencionado anteriormente, se tiene un panorama de la importancia que tienen los compuestos organometálicos de rutenio con ligantes areno y diaminas debido a las aplicaciones que tienen en varias disciplinas científicas. Es por esto que resulta interesante llevar a cabo el estudio de reactividad química y estructural de nuevos compuestos areno-rutenio-ligantes diamina y aminofosfina del tipo  $[(\eta^6\text{-areno})Ru(L-L)Cl]^+PF_6^-$ , como los que se describen en el presente trabajo de investigación, los cuales presentan propiedades potenciales catalíticas y anticancerígenas.



## 4. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

Sintetizar y llevar a cabo estudios de reactividad química de los compuestos organometálicos tipo medio-sándwich de rutenio y ligantes areno sustituidos con los grupos *p*-cimeno, hidroxietoxilo ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) y metilo.

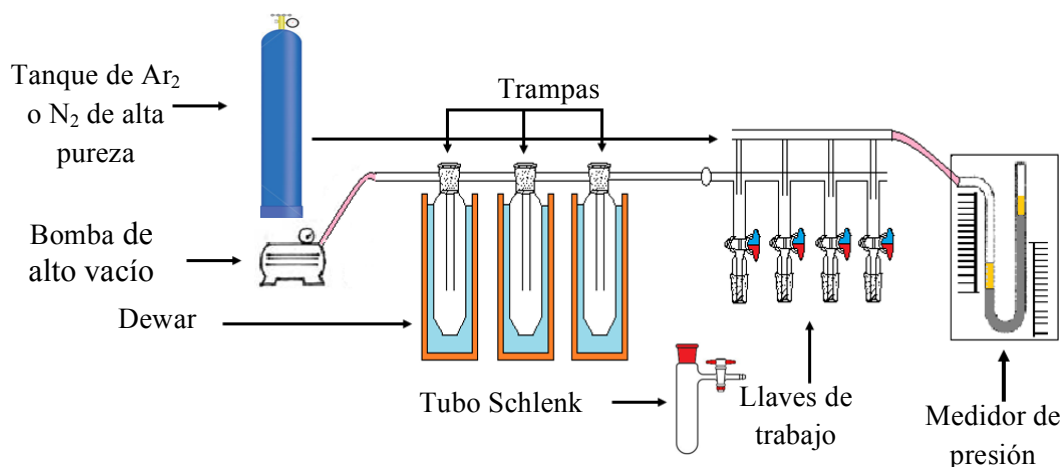
### 4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los compuestos dinucleares de rutenio  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{RuCl}_2]_2$  (**1**)  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$  (**2**) y  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$  (**3**).
- Estudiar la reactividad de los compuestos dinucleares **1**, **2** y **3** frente a ligantes diaminas y aminofosfinas.
- Caracterizar por diferentes técnicas espectroscópicas los compuestos obtenidos.

## 5. METODOLOGÍA

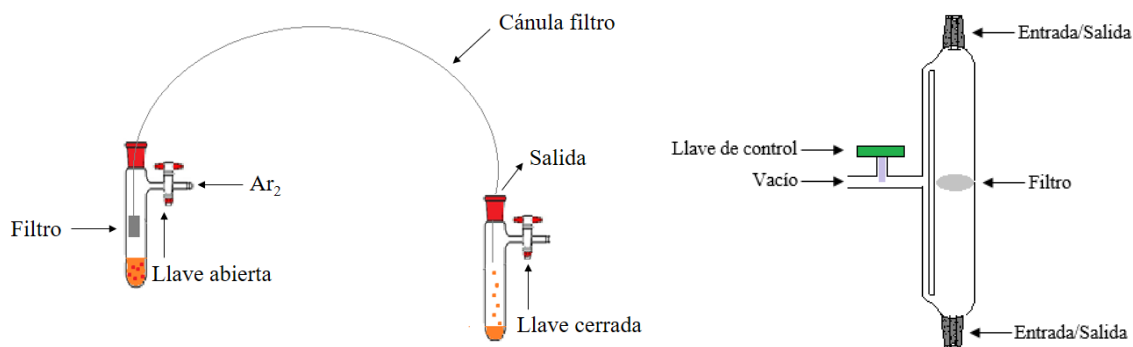
### 5.1 Procedimiento general

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando la técnica Schlenk en línea de vacío con atmósfera de argón o nitrógeno de alta pureza (**Figura 4**). Todo el material se lavó y se secó a 90 °C por al menos 24 h antes de ser utilizados.



**Figura 4.** Línea de vacío utilizada.

Para el traspaso de disolventes o compuestos en solución se utilizaron cánulas de doble punta; en el caso del filtrado de soluciones heterogéneas se utilizaron filtros de cánula y sistema de filtración a vacío (**Figura 5**).



**Figura 5.** Representación esquemática de la filtración por desplazamiento o filtración por cánula y/o filtración por vacío.

## 5.2 Materiales y Reactivos

Los disolventes diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), hexano ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ), dietil-éter ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo (EtOAc), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) grado reactivo de la marca Aldrich o Baker, se secaron, destilaron y manejaron en atmósfera de argón o nitrógeno en el momento de su uso mediante técnicas conocidas [53].

Como materiales de partida se utilizaron los reactivos cloruro de rutenio (III) hidratado, 2-metil-5-isopropil-1,3-ciclohexadieno, 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno, 1-metil-1,4-ciclohexadieno, tetrametiletilendiamina  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)]$  **TMEDA**, tetraetiletilendiamina  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)]$  **TEEDA**, 1,3-pentanodiamina  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$  **1,3-PDA**, (*R*)-1-[(*S<sub>p</sub>*)-2-(Difenilfosfino)ferrocenil]etilamina  $[(\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FeNP})$ etilamina **P-Fe-E**], hexafluorofosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) y 1,2-etanodiol (etilenglicol), todos de la marca Sigma Aldrich. La **TMEDA** fue purificada mediante destilación antes de su uso.

Los productos obtenidos de las diferentes síntesis se guardaron en un tubo Schlenk de llave de vidrio bajo atmósfera inerte. La técnica de purificación utilizada de las especies aisladas fue la recristalización con los disolventes y técnicas adecuadas dependiendo de la naturaleza de los productos.

Los compuestos **1**, **2** y **3** se sintetizaron de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura con modificaciones que se describen en este trabajo [10,34].

## 5.3 Equipo Instrumental

La caracterización de los compuestos se llevó a cabo a través de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en una dimensión de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ , APT y en dos dimensiones HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), HMBC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a larga distancia) y COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ). Los espectros se obtuvieron en un equipo marca Bruker Avance 400 y 500 MHz. Para los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se usó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y para los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en  $^{31}\text{P}$  se usó el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) al 85% como referencia externa. Los ( $\delta$ ) fueron medidos en partes por millón y la multiplicidad de las señales se define como:  $s =$

singulete, *d* = doblete, *t* = triplete, *c* = cuadruplete, *q* = quintuplete, *sext* = sextuplete, *sept* = septuplete y *m* = multiplete.

Los espectros en el infrarrojo se obtuvieron en pastilla de bromuro de potasio (KBr) en un espectrofotómetro Magna-IR 750 Nicolet, en la región de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los datos se procesaron utilizando el programa Origin85. La intensidad de las bandas se define como: a= ancha, ma = muy ancha, mf = muy fuerte, f = fuerte, d = débil.

Los puntos de fusión se determinaron en un fusiómetro de la marca SEV del tipo Fisher-Johns.

Los espectros de masas  $\text{FAB}^+$  se obtuvieron en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A. Para la obtención de estos espectros se utilizó acetona como disolvente y alcohol *m*-nitrobencílico como matriz.

El estudio por DRX de monocristal se realizó en un equipo marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática de  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 15.4184 \text{ nm}$ ) y para la colección y refinamiento de datos se utilizaron los programas CrysAlisPro y Olex2.solve, ShelXL respectivamente [54-56].

## 5.4 Síntesis de compuestos diméricos de rutenio

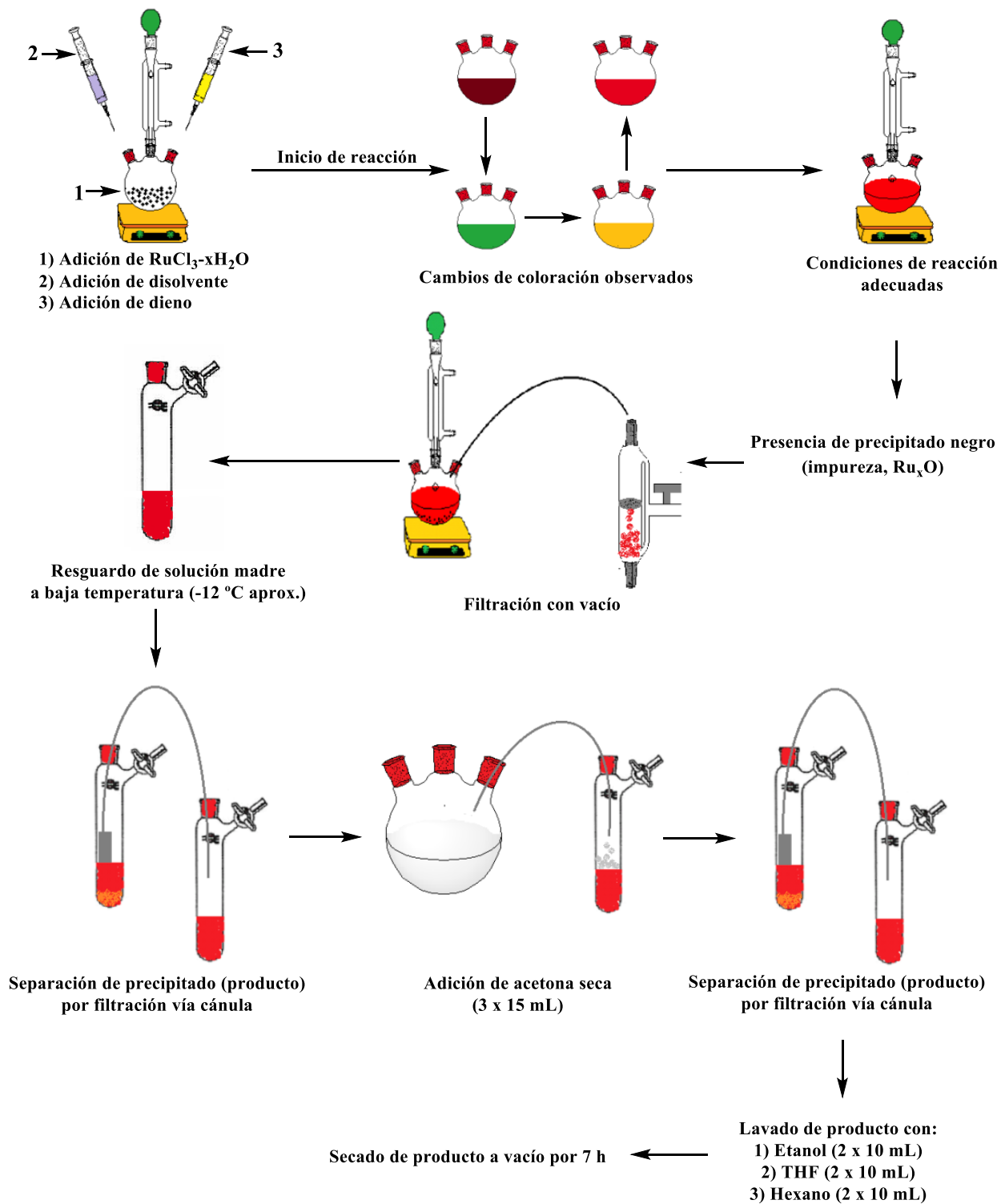
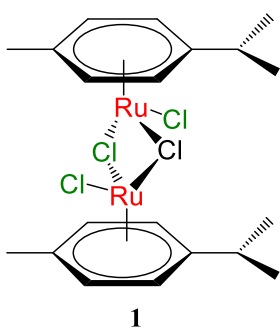


Figura 6. Representación gráfica de la síntesis de los compuestos diméricos de rutenio.

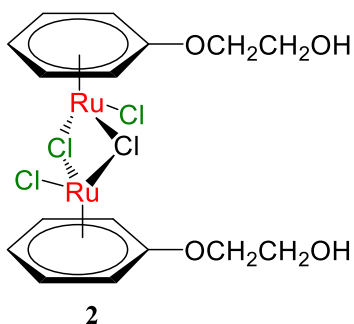
#### 5.4.1 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{RuCl}_2]_2$ (1)



En un matraz de fondo redondo de 100 mL provisto con barra magnética se adicionó el  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1.0 g, 3.82 mmol). El matraz se adaptó a un condensador de reflujo y se mantuvo bajo atmósfera inerte. Posteriormente se adicionó gota a gota vía jeringa hipodérmica el reactivo 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno (5 mL, 31 mmol) y etanol (15 mL). La solución color verde esmeralda se puso a reflujo por 4 horas. A los 10 minutos cambió a café oscuro, después de una

hora de reacción la solución cambió a color café-naranja. Pasadas las 4 horas de reflujo, la mezcla de reacción se filtró en caliente utilizando un sistema de filtración a vacío y se dejó reposar 12 h a baja temperatura. Se formó un precipitado naranja-rojo que se filtró, se lavó con etanol seco (2 x 10 mL) y se secó a vacío por 7 horas. Se obtuvo un polvo naranja-amarillo con un rendimiento del 81.8% (0.942 g, 1.53 mmol) y con un punto de fusión de 200 °C. El compuesto es estable al aire y se solubiliza en cloroformo, etanol, metanol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y agua. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.25 (*d*, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz), 2.13 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.89 (*sept*, 1H, CH,  $J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz), 5.31 (*d*, 2H, Ph,  $J_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz), 5.45 (*d*, 2H, Ph,  $J_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  19.1 ( $\text{CH}_3\text{-Ph}$ ), 22.3 ( $\text{CH}_3$ ), 30.8 (CH), 80.7 (Ph), 81.5 (Ph), 96.9 ( $\text{C}_{\text{cuat.}}$ ), 101.4 ( $\text{C}_{\text{cuat.}}$ ). IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3051 (mf,  $\nu_{\text{sC-H Ar}}$ ), 3032 (mf,  $\delta_{\text{asC-H Ar}}$ ), 2960 (mf,  $\nu_{\text{asC-H}}$ ), 2868 (*d*,  $\nu_{\text{sC-H}}$ ), 1451 (*f*,  $\delta_{\text{asC-H}}$ ), 1385 (*f*,  $\delta_{\text{sC-H}}$ ), 1056 (*f*), 887 (mf), 448 (*md*,  $\delta_{\text{C-H}}$ ).

#### 5.4.2 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ (2)



En un matraz de fondo redondo de 100 mL provisto con barra magnética se adicionó el  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1.0 g, 3.82 mmol). El matraz se adaptó a un condensador de reflujo y se mantuvo bajo atmósfera inerte. Posteriormente se adicionó vía jeringa hipodérmica el 1,2-etanodiol (15 mL) como disolvente con agitación lenta, de manera inmediata se adicionó gota a gota vía jeringa hipodérmica el 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno (1.79 mL,

15.28 mmol). La solución café oscura se agitó y se reflujo a 120 °C durante cuatro horas. A los cinco minutos de agitación y calentamiento se tornó verde oscuro, posteriormente la

solución cambió a café-rojizo y pasados 30 min aproximadamente la solución se tornó color rojo-vino para así mantenerse hasta el final de la reacción.

Este procedimiento se repitió varias veces donde se probaron diferentes condiciones de reacción de acuerdo a la **Tabla 1**.

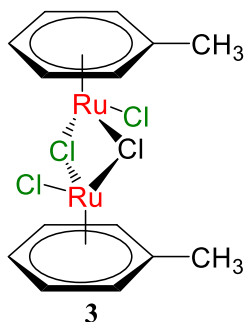
**Tabla 1.** Condiciones experimentales para la síntesis de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$  (**2**)

Experimento	Relación	Temperatura	Tiempo	Observaciones
1 <sup>a</sup>	1:10	80	3	Posible error de manipulación
2 <sup>a</sup>	1:10	80	3	Posible contaminación de reactivos
3 <sup>a</sup>	1:10	80	3	Posible formación de oligómeros
4	1:2	120	8	Cantidad insuficiente de dieno
5 <sup>b</sup>	1:4	120	4	Condiciones ideales

a: Condiciones experimentales reportadas en la literatura;<sup>34</sup> b: Se observa la formación del precipitado deseado.

Después de cuatro horas de reacción la solución se filtró en caliente utilizando un sistema de filtración a vacío para evitar la precipitación del compuesto dimérico en el sistema de reacción ya que se forman residuos de óxido de rutenio que dificultan la posterior purificación del dímero. Una vez que el compuesto precipitó, este se separó por filtración vía cánula, se recuperaron las aguas madres y se les añadió acetona seca (3 x 15 mL) para seguir propiciando la precipitación del compuesto. Por último, al recuperar todo el producto (sólido), este se lavó con etanol, THF y hexano (2 x 10 mL) para eliminar los residuos de etilenglicol. Posteriormente el sólido naranja correspondiente al compuesto **2** se secó a vacío por 7 h y se obtuvo un rendimiento del 81.06% (0.95 g, 1.53 mmol). El compuesto funde con descomposición a 210 °C y es soluble en disolventes altamente polares como el DMSO y DMF; parcialmente soluble en disolventes de menor polaridad como el etanol, metanol, agua y THF. RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.72 (*t*, 2H, CH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 5 Hz), 3.91 (*s*, OH), 4.21 (*t*, 2H, CH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 5 Hz) 5.37 (*t*, 1H, Ph, *J*<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz), 5.55 (*d*, 2H, Ph, *J*<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz), 6.15 (*t*, 2H, Ph, *J*<sub>H-H</sub> = 6 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (125.7 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 58.9 (CH<sub>2</sub>-OH), 65.5 (Ph-CH), 71.6 (O-CH<sub>2</sub>), 74.4 (Ph-CH), 94.1 (Ph-CH), 140.1 (C<sub>cuat</sub>). IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3416 (fa, νO-H), 3070 (f, νC-H Ar), 2945 (d, ν<sub>s</sub>C-H), 2890 (d, ν<sub>as</sub>C-H), 1522 (f, νC=C Ar), 1265 (f, ν<sub>as</sub>C-O), 1094 (f, ν<sub>as</sub>C-O-H primario), 905 (m, δC-H Ar), 845 (m, δC-H Ar) y 785 (d, δC-H Ar).

### 5.4.3 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ (**3**)



En un matraz de fondo redondo de 100 mL provisto con barra magnética se adicionó el reactivo  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1.0 g, 3.82 mmol). El matraz se adaptó a un condensador de reflujo y se mantuvo bajo atmósfera inerte. Posteriormente se adicionó vía jeringa hipodérmica el reactivo 1,2-etanodiol (15 mL) como disolvente con agitación lenta, de manera inmediata se adicionó gota a gota vía jeringa hipodérmica el reactivo 1-metil-1,4-ciclohexadieno (1.78 mL, 15.28 mmol). La solución café oscura se agitó y se reflujo a 120 °C durante cuatro horas. A los 10 minutos de agitación y calentamiento la solución se tornó verde esmeralda, posteriormente cambió a amarillo intenso y pasados 20 minutos aproximadamente la solución se mantuvo en un tono rojo claro. Al término de la reacción la solución se filtró en caliente utilizando un sistema de filtración a vacío. Después de la precipitación del producto, el cual es un polvo color rojo brillante la solución madre se conservó y se trató de la misma manera en que se hizo con el compuesto **2** (sección 1.4.2). Posteriormente el sólido rojo correspondiente al compuesto **3** se secó a vacío por 7 h y se obtuvo un rendimiento del 91.1% (1.06 g, 2.00 mmol). El compuesto funde con descomposición a 213 °C y es soluble en disolventes altamente polares como el DMSO y DMF; parcialmente soluble en disolventes de menor polaridad como el etanol, metanol, agua y THF. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  2.13 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.34 (*s*, 1H, CH), 5.70 (*t*, 3H, CH,  $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz), 5.99 (*t*, 2H, CH,  $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  (125.7 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  18.6 ( $\text{CH}_3$ ), 82.1 (Ph-CH), 84.7 (Ph-CH), 89.5 (Ph-CH), 105.7 ( $\text{C}_{\text{cuat.}}$ ). IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3071 (*m*,  $\nu_{\text{s}}\text{C-H Ar}$ ), 3043 (*d*,  $\nu_{\text{as}}\text{C-H Ar}$ ), 2963 (*d*,  $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ ), 2856 (*d*,  $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$ ), 1444 (*f*,  $\delta_{\text{as}}\text{C-H}$ ), 1383 (*d*,  $\delta_{\text{s}}\text{C-H}$ ), 486 (*d*,  $\nu_{\text{C-H Ar}}$ ).

## 5.5 Síntesis de compuestos tipo medio-sándwich.

### 5.5.1 Procedimiento general.

En un tubo Schlenk de llave de vidrio provisto de agitador magnético se adicionaron 5 mL de etanol y 70 mg del correspondiente dímero de rutenio; esta mezcla se desgasificó utilizando tres ciclos de congelamiento-descongelamiento con nitrógeno líquido-vacío. La mezcla se dejó en agitación constante hasta que alcanzó la temperatura ambiente y por último se adicionó la correspondiente diamina vía jeringa hipodérmica y se procedió a agitar a temperatura



ambiente hasta obtener una solución homogénea. Al término de este tiempo se añadió vía cánula el reactivo hexafluorofostato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) previamente disuelto en 1 mL de etanol seco. Posteriormente, la mezcla de reacción se dejó por 45 min bajo agitación constante a temperatura ambiente.

Una vez concluido el tiempo de reacción la mezcla se dejó reposar aproximadamente 30 min, la solución resultante fue llevada a sequedad con vacío y se obtuvo un sólido, que se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times n$ , donde  $n$  = número de adiciones necesarias para la extracción del producto). Por último, la solución obtenida se llevó a sequedad con vacío y en algunos casos se obtuvo un sólido característico mientras que en otros se obtuvo una especie de pasta con consistencia aceitosa, en este último caso los compuestos fueron purificados haciendo lavados con hexano o por cristalización.

En los casos en los que los compuestos fueron parcialmente solubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se usó la técnica de separación conocida como precipitación continua. Para esto se añadieron 2 mL de acetona y 6 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la mezcla se dejó reposar por 12 h. Se observó la formación de un precipitado color blanco. Posteriormente se filtró la solución vía cánula y la adición de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se repitió hasta que se dejó de observar la formación de dicho precipitado (sal de amonio).

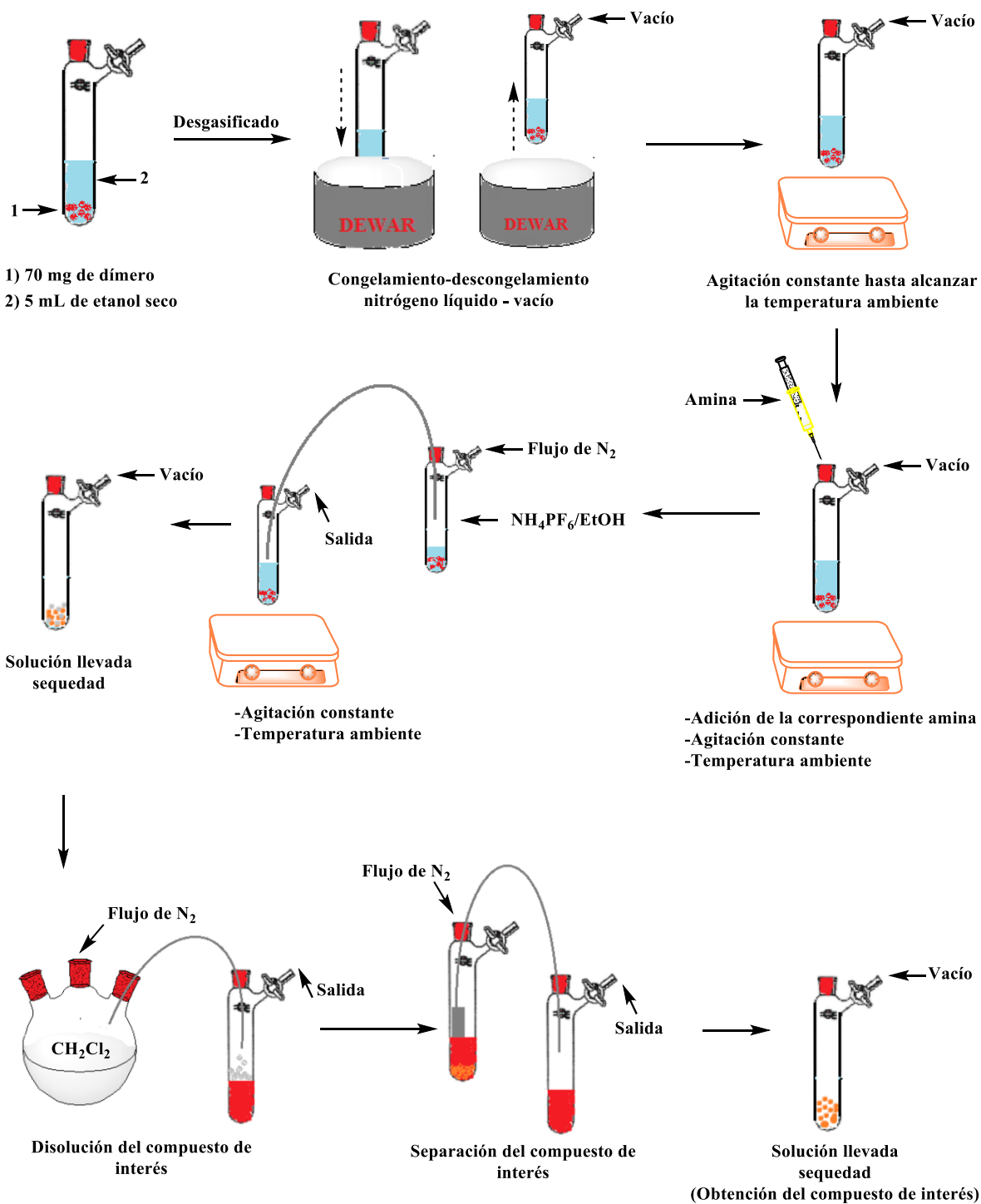
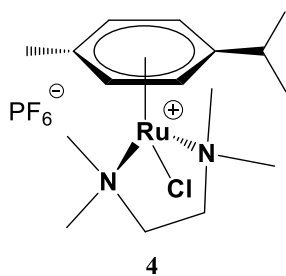


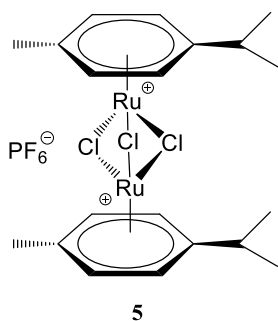
Figura 7. Representación gráfica de la síntesis de compuesto tipo medio sándwich.

### 5.5.2 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ (**4**).



A partir de 70 mg (0.114 mmol) del compuesto **1** y 25 mg (33.6  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) de la TMEDA en agitación a temperatura ambiente. Pasadas 2 h de reacción se añadió vía cánula el reactivo hexafluorofostato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) previamente disuelto en 1 mL de etanol seco y se procedió a agitar por 45 min. Se obtuvo  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (**4**) como un polvo café-rojizo que por cristalización en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano forma cristales cúbicos estables al aire color vino con un rendimiento del 90.7% (0.11 g, 0.2073 mmol). El compuesto **4** funde a 118  $^\circ\text{C}$  y es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO, DMF, acetona,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF y poco soluble en alcoholes e insoluble en aromáticos. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  1.21 (*d*, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz), 2.15 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (*sept*, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 8.5$  Hz) 2.76 (*s*, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.95 (*quint*, 1H, CH,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz), 3.30 (*s*, 6H, N- $\text{CH}_3$ ), 5.55 (*d*, 2H, Ph,  $J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz), 5.96 (*d*, 2H, Ph,  $J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  (127.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  17.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 30.7 (CH), 54.9 (N- $\text{CH}_3$ ), 58.5 (N- $\text{CH}_3$ ), 61.0 (N- $\text{CH}_2$ ), 75.4 (Ph-CH), 86.4 (Ph-CH), 95.8 ( $\text{C}_{\text{cuat.}}$ ), 111.8 ( $\text{C}_{\text{cuat.}}$ ). IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3047 (*d*,  $\nu_{\text{sC-H}}$ ), 2973 (*d*,  $\nu_{\text{asC-H}}$ ), 2812 (*d*,  $\nu_{\text{sC-H}}$ ), 1472 (*f*,  $\delta_{\text{C-C}}$ ), 1388 (*d*,  $\delta_{\text{asC-H}}$ ), 1040 (*d*,  $\delta_{\text{C-N}}$ ). EMS:  $\text{FAB}^+ = 387$  m/z.

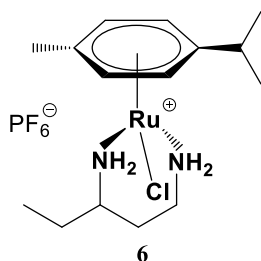
### 5.5.3 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^+\text{PF}_6^-$ (**5**)



Se partió de 70 mg (0.114 mmol) del compuesto **1** y 38 mg (47.9  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) de la TEEDA y se agitó a temperatura ambiente. Después de 5 min la solución adquirió una coloración rojo-intenso. Pasados los primeros 15 min de reacción se observó que todo el sólido se disolvió. La coloración rojo-intenso se mantuvo durante las 2 h de reacción. Al momento de añadir el  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  no se observó ningún cambio aparente. Se llevó a sequedad y al realizar la extracción de **5** con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se obtuvo una solución color anaranjado claro, que después de ser llevada a sequedad con vacío formó una pasta con consistencia aceitosa, se lavó con hexano y se filtró vía cánula. Se obtuvo el compuesto **5** como un polvo anaranjado con un rendimiento del 13.6% ( $5.26 \times 10^{-3}$  g,  $7.29 \times 10^{-3}$  mmol). El compuesto cristalizó utilizando la técnica de difusión directa a baja temperatura con una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter. Los cristales obtenidos

tienen una coloración guinda y apariencia de agujas alargadas, son estables al aire y funden a 119 °C. El compuesto es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, DMF, acetona, H<sub>2</sub>O, THF y poco soluble en alcoholes y aromáticos. EMS: FAB<sup>+</sup> = 577 m/z.

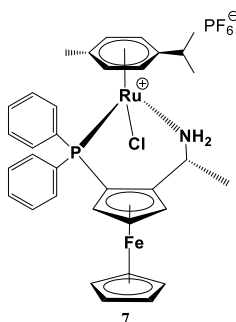
#### 5.5.4 Síntesis de [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(1,3-PDA)Cl]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**6**).



Se partió de 70 mg (0.114 mmol) del compuesto **1** y 22 mg (26.5 μL, 0.21 mmol) de la 1,3-PDA y se agitó a temperatura ambiente. Después de 20 min la solución adquirió una coloración amarillo paja y la mayor parte del sólido se disolvió dentro de los primeros 30 min para mantenerse así durante las 2 h de reacción. Al añadir el NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> se observó la formación de un sólido color blanco que precipita en el fondo del tubo Schlenk. La mezcla de reacción se llevó a sequedad con vacío y se obtuvo un sólido. El compuesto **6** se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se obtuvo una solución color amarillo claro, la cual, después de ser llevada a sequedad con vacío se formó una pasta color amarillo con consistencia aceitosa. Dicha pasta se lavó con hexano en repetidas ocasiones y se filtró vía cánula. Se obtuvo [(η<sup>6</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>)Ru(1,3-PDA)Cl]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**6**) como un polvo amarillo con un rendimiento del 51.7% (0.059 g, 0.1152 mmol). El compuesto no cristalizó pese a que se intentó cristalizar a evaporación lenta de acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y por difusión directa a temperatura ambiente y a baja temperatura con una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano. **6** funde a 118 °C y es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, DMF, acetona, H<sub>2</sub>O, THF y poco soluble en alcoholes y aromáticos. RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 0.87 (*t*, 3H, CH<sub>3</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 10 Hz), 0.99 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.20 (*c*, 6H, CH<sub>3</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 5 Hz), 1.41 (*sept*, 1H, CH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz), 1.68 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (*d*, 1H, CH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 15 Hz), 2.16 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.24 (*t*, 1H, NH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 12.5 Hz), 2.53 (*s*, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.55 (*s*, 1H, CH), 2.69 (*t*, 1H, NH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 12.5 Hz), 2.80 (*q*, 1H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 7 Hz), 3.00 (*d*, 1H, CH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 12.5 Hz), 5.49 (*d*, 1H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz), 5.54 (*d*, 1H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 6 Hz), 5.65 (*d*, 1H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 6 Hz), 5.69 (*d*, 1H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 6 Hz), 6.21 (*d*, 1H, NH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 11 Hz), 6.46 (*d*, 1H, NH<sub>2</sub>, *J*<sub>H-H</sub> = 11 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (127.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 9.6 (CH<sub>3</sub>), 17.4 (CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH<sub>3</sub>), 30.2 (CH), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 44.4 (CH<sub>2</sub>), 56.4 (CH), 80.3 (Ph-CH), 80.9 (Ph-CH), 82.6 (Ph-CH), 83.8 (Ph-CH), 96.2 (C<sub>cuat.</sub>), 103.6 (C<sub>cuat.</sub>). IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3318 (*m*, ν<sub>s</sub>N-H), 3248 (*d*, ν<sub>as</sub>N-H) 3103 (*d*, ν<sub>s</sub>C-H), 2969 (*d*, ν<sub>as</sub>C-H), 2883 (*d*, ν<sub>s</sub>C-H), 1603 (*m*, δN-H), 1462 (*f*, δC-C), 1390 (*d*, δ<sub>s</sub>C-H), 1027 (*d*, δC-N). EMS: FAB<sup>+</sup> = 373 m/z.

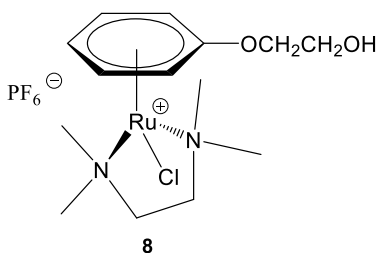
### 5.5.5. Síntesis del compuesto

#### $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{R})\text{-1-}[(\text{S}_P)\text{-2-(difenilfosfino)ferrocenil]etilamina}\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ (7).



Se partió de 70 mg (0.114 mmol) del compuesto **1** y 28 mg (0.67 mmol) del ligante  $(R)\text{-1-}[(\text{S}_P)\text{-2-(Difenilfosfino)ferrocenil]etilamina$  y se agitó a temperatura ambiente. Al principio de la reacción la solución heterogénea presentó una tonalidad anaranjada-claro, la cual cambió a anarajando-rojizo muy intenso al momento de adicionar el ligante. Pasados los primeros 15 min la mezcla de reacción cambió a anaranjado-claro y se observó la disolución de todo el sólido (solución homogénea). Al añadir el reactivo  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  no se observó ningún cambio aparente. La mezcla de reacción se llevó a sequedad con vacío y se obtuvo un polvo con dos aparentes tonalidades diferentes (amarillo y blanco). Se añadió  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 3 mL) y la disolución resultante se filtró vía cánula. La fracción extraída se dejó cristalizar por evaporación lenta. Se obtuvo el compuesto **7** como cristales estables al aire con forma de aguja y de tonalidad ámbar con un rendimiento del 22% (6.16 mg, 0.00743 mmol). El compuesto funde con descomposición a 199 °C y es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO, DMF, acetona,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF y poco soluble en alcoholes y aromáticos.

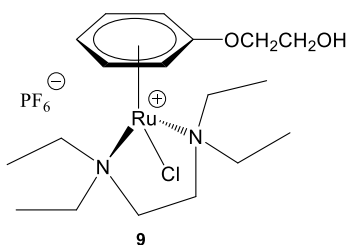
#### 5.5.6 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ (8).



A partir de 70 mg (0.112 mmol) del compuesto **2** y 26 mg (33.6  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) de la TMEDA y agitación a temperatura ambiente. Al inicio de la reacción la solución tenía una coloración anaranjada-rojiza, pasados los primeros 20 min la solución cambió a anaranjado-claro en donde la mayor parte del sólido se había disuelto. Al residuo resultante, después de evaporar el disolvente con vacío, se le adicionó  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se obtuvo una solución color café-anaranjado de donde precipitó un polvo color café-rojizo. Por cristalización mediante evaporación lenta de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se formaron cristales estables al aire color anaranjado correspondientes al compuesto **8** con un rendimiento del 78.2% (0.063 g, 0.1180 mmol), funde a 173 °C y es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO, DMF, acetona,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF y poco soluble en alcoholes. RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  2.39 (*m*, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.79 (*s*, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.25 (*s*, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.73 (*t*, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 5$  Hz), 4.15 (*t*, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 5$  Hz), 5.37 (*d*,

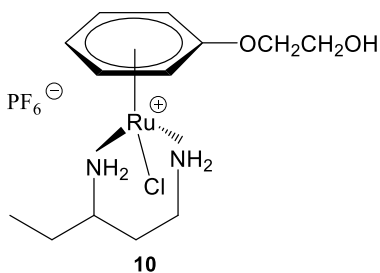
2H, CH,  $J_{H-H} = 6.5$  Hz), 5.46 (*t*, 1H, CH,  $J_{H-H} = 5.5$  Hz), 6.23 (*t*, 2H, CH,  $J_{H-H} = 5.5$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  (127.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  54.7 (CH<sub>3</sub>), 58.3 (CH<sub>3</sub>), 58.9 (CH<sub>2</sub>), 61.11 (CH<sub>2</sub>), 61.12 (Ph-CH), 71.3 (CH<sub>2</sub>), 72.9 (Ph-CH), 91.3 (CH), 136.8 (C<sub>cuat.</sub>). IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3477 (ma,  $\nu\text{O-H}$ ), 3034 (d,  $\nu\text{C-H Ar}$ ), 2927 (d,  $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ ), 1533 (m,  $\delta\text{C-C Ar}$ ), 1462 (m,  $\delta\text{C-H}$ ), 1272 (m,  $\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$ ), 1051 (d,  $\nu\text{R-CH}_2\text{-OH}$ ), 1026 (d,  $\delta\text{C-N}$ ), 837 (da,  $\delta\text{C-H Ar}$ ), 555 (m,  $\delta\text{C-C}$ ).

### 5.5.7 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{TEEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ (**9**).



A partir de 70 mg (0.112 mmol) del compuesto **2** y 38 mg (47.9  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) de la TEEDA y en agitación a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue de tonalidad anaranjada-rojiza, que después de 30 min cambió a anaranjado intenso. Posteriormente se adicionó el  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , inmediatamente después se observó la formación de un sólido blanco. La solución se llevó a sequedad con vacío. Se añadió  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 2 mL) y por medio de filtración se extrajo una solución de tonalidad anaranjada. Dicha solución se llevó de nuevo a sequedad con vacío y se obtuvo **9**, que cristalizó por medio de difusión directa a baja temperatura con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /éter-etílico. Se obtuvo el compuesto **9** como cristales cúbicos estables al aire de tonalidad anaranjado intenso con un rendimiento del 68.6% (0.069 g, 0.1548 mmol). El compuesto funde a 119  $^\circ\text{C}$  y es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO, DMF, acetona,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF y poco soluble en alcoholes. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3448 (ma,  $\nu\text{O-H}$ ), 3095 (d,  $\nu\text{C-H Ar}$ ), 2939 (d,  $\nu\text{C-H}$ ), 1537 (m,  $\delta\text{C-C Ar}$ ), 1468 (m,  $\delta\text{C-H}$ ), 1264 (m,  $\nu\text{C-O-C}$ ), 1067 (d,  $\nu\text{R-CH}_2\text{-OH}$ ), 1015 (d,  $\delta\text{C-N}$ ), 837 (da,  $\delta\text{C-H Ar}$ ), 558 (m,  $\delta\text{C-C}$ ).

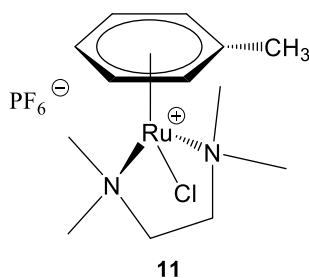
### 5.5.8 Síntesis de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ (**10**).



A partir de 70 mg (0.112 mmol) del compuesto **2** y 22 mg (26.5  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) de la 1,3-PDA y en agitación a temperatura ambiente. El tiempo de reacción fue de 5 h 45 min, durante las primeras 2 h de reacción la solución se mantuvo con una tonalidad anaranjada. Después de este tiempo la solución cambió a amarillo claro que se fue intensificando conforme se observó la disolución del sólido. En cuanto se observó la formación de una solución homogénea se añadió vía cánula el  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , inmediatamente

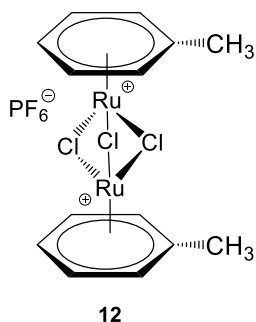
después se observó la formación de un sólido blanco. La mezcla de reacción se llevó a sequedad con vacío, se obtuvo un sólido con tonalidad blanca y amarilla. Para la extracción del compuesto **10** se añadió CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 2 mL), se llevó a sequedad con vacío y se obtuvo una pasta color amarillo de consistencia aceitosa. La pasta se lavó con hexano (3 x 3 mL) para finalmente obtener un sólido amarillo. El compuesto **10** se cristalizó mediante difusión directa a baja temperatura con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éter etílico. Se obtuvo el compuesto [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)Ru(1,3-PDA)Cl]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**10**) como cristales alargados en forma de agujas estables al aire de tonalidad amarillo claro con un rendimiento del 86% (0.01978g, 0.524 mmol). El compuesto funde a 112 °C y es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, DMF, acetona, H<sub>2</sub>O, THF y poco soluble en alcoholes. IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3599 (m, νO-H), 3260 (d, νN-H), 3244 (d, νN-H), 3112 (d, νC-H Ar), 2973 (d, νC-H), 1607 (m, δN-H), 1524 (m, δC-C Ar), 1462 (m, δC-H), 1262 (m, νC-O-C), 1077 (d, νR-CH<sub>2</sub>-OH), 1030 (d, δC-N), 839 (fa, δC-H Ar), 557 (f, δC-C).

#### 5.5.9 Síntesis del compuesto [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)Ru(TMEDA)Cl]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**11**).



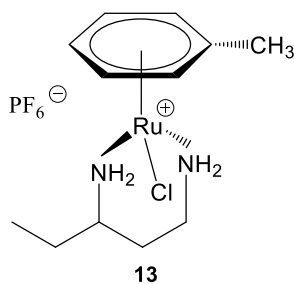
Se partió de 70 mg (0.132 mmol) del compuesto **3** y 30 mg (39.7 μL, 0.22 mmol) de la TMEDA en agitación a temperatura ambiente. Al comienzo de la reacción la solución presentó una coloración anaranjado-rojizo, la cual cambió a anaranjado claro durante los primeros 20 min de agitación. Al añadir el reactivo NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> se observó la formación de un sólido blanco. La solución se llevó a sequedad con vacío y se hicieron extracciones con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por medio de filtración con cánula. Esta solución se dejó cristalizar por evaporación lenta y el compuesto **10** se obtuvo como cristales cúbicos estables al aire de tonalidad rojo intenso con un rendimiento del 78.7% (0.02361g, 0.0684 mmol). El compuesto funde con descomposición a 173 °C y es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMSO, DMF, acetona, H<sub>2</sub>O, THF y poco soluble en alcoholes. RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 2.12 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (*m*, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.74 (*s*, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.32 (*s*, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.67 (*d*, 2H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 6 Hz), 5.85 (*t*, 1H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 6 Hz), 5.95 (*t*, 2H, CH, *J*<sub>H-H</sub> = 6 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (127.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 18.5 (CH<sub>3</sub>), 54.9 (CH<sub>3</sub>), 58.7 (CH<sub>3</sub>), 61.2 (CH<sub>2</sub>), 83.3 (Ph-CH), 83.8 (Ph-CH), 84.3 (Ph-CH), 97.5 (C<sub>quat</sub>). IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3113 (d, νC-H), 2929 (d, νC-H Ar), 2856 (d, νC-H), 1066 (d, δC-N), 1002 (d, δC-H), 839 (f, δC-H Ar), 559 (m, δC-C).

### 5.5.10 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}_2\text{Cl}_3]^+\text{PF}_6^-$ (**12**)



Se partió de 70 mg (0.132 mmol) del compuesto **3** y 45 mg (57.1  $\mu\text{L}$ , 0.26 mmol) de la TEEDA en agitación a temperatura ambiente. La solución cambió de anaranjado rojizo a anaranjado claro al momento de comenzar la adición de la TEEDA. Transcurridos 45 minutos de reacción se observó la completa disolución de los sólidos presentes. Al momento de adicionar el  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  se observó la formación de un sólido blanco. La mezcla de reacción se llevó a sequedad con vacío y se obtuvo un sólido blanco-anaranjado al que se le añadió  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 2 mL) y se filtró la solución vía cánula. La solución fue llevada de nuevo a sequedad con vacío y se obtuvo un sólido anaranjado. El sólido correspondiente a **12** se secó a vacío por 7 h. El compuesto **12** se obtuvo con un rendimiento del 21% ( $9.45 \times 10^{-3}$  g,  $1.40 \times 10^{-2}$  mmol) y fundió con descomposición a 207  $^\circ\text{C}$  y es solubilizó en disolventes altamente polares como el DMSO y DMF; parcialmente soluble en disolventes de menor polaridad como el etanol, metanol, agua y THF.

### 5.5.11 Síntesis del compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$ (**13**).



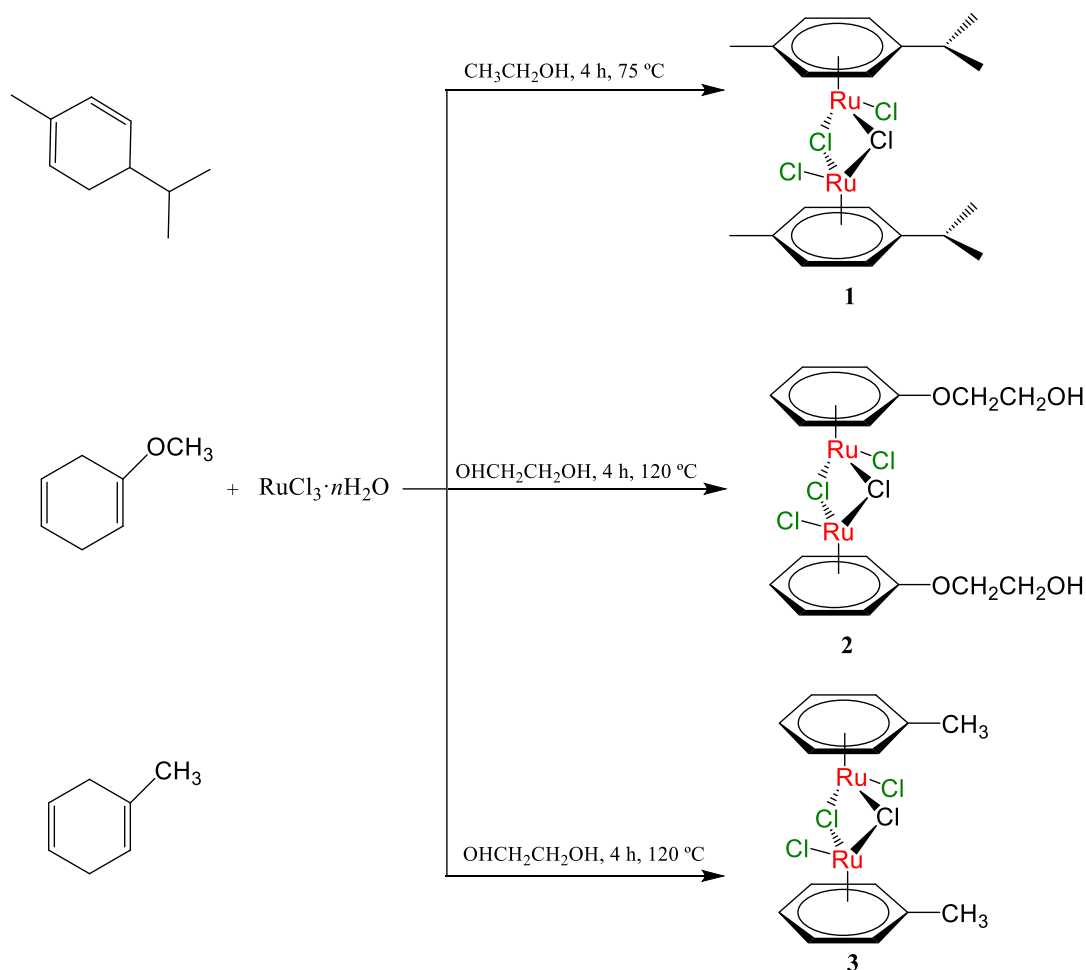
Se partió de 70 mg (0.132 mmol) del compuesto **3** y 27 mg (31.6  $\mu\text{L}$ , 0.22 mmol) de la 1,3-PDA en agitación a temperatura ambiente. Al principio de la reacción la solución presentó una coloración anaranjado-rojizo, la cual cambió a anaranjado claro durante los primeros 10 min de agitación, finalmente, pasados 20 min la solución cambió a amarillo claro y se observó la disolución de la mayor parte del sólido. Al añadir el reactivo  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  no se observó ningún cambio aparente. El compuesto **13** se cristalizó utilizando la técnica por difusión directa a baja temperatura con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ . Se obtuvo el compuesto  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (**13**) como cristales en forma de aguja estables al aire de tonalidad amarillo con un rendimiento del 90.3% (0.024g, 0.0736 mmol). El compuesto funde con descomposición a 148  $^\circ\text{C}$  y es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMSO, DMF, acetona,  $\text{H}_2\text{O}$ , THF y poco soluble en alcoholes y aromático. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3329 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 3236 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 3167 (d,  $\nu\text{C-H Ar}$ ), 2966 (m,  $\nu\text{C-H}$ ), 2889 (d,  $\nu\text{C-H}$ ), 1612 (m,  $\delta\text{N-H}$ ), 1068 (d,  $\delta\text{C-H}$ ), 1026 (d,  $\delta\text{C-N}$ ), 829 (fa,  $\delta\text{C-H Ar}$ ), 557 (f,  $\delta\text{C-C}$ ).



## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1 Caracterización y purificación de compuestos dimericos de rutenio.

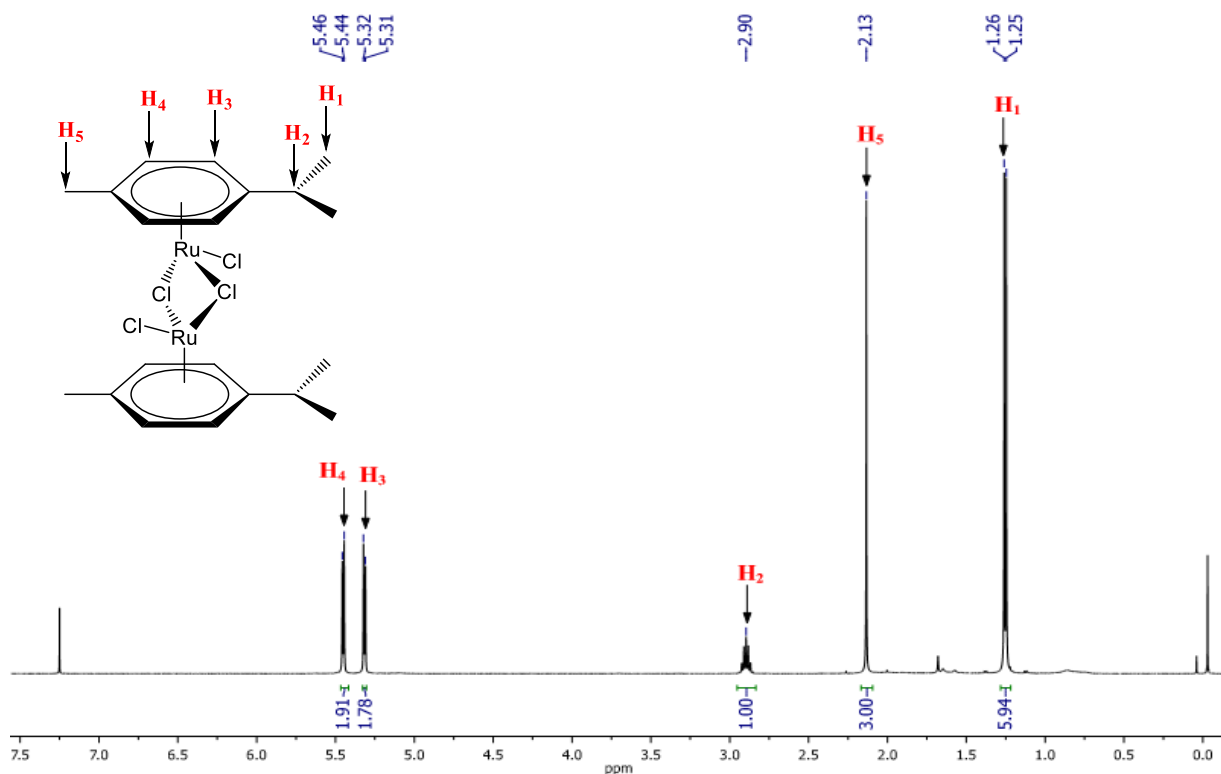
Los compuestos dimetálicos  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{RuCl}_2]_2$  (**1**),<sup>10</sup>  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$  (**2**)<sup>34</sup> y  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$  (**3**),<sup>10</sup> (**Esquema 7**) que sirvieron como materiales de partida para la obtención de los compuestos tipo medio-sándwich que se describen en este trabajo de investigación, se sintetizaron tomando como base las condiciones reportadas en la literatura. En el caso del compuesto **2** las condiciones se modificaron. Se cambió la relación molar  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :dieno a 1:4 y la temperatura se incrementó de 80 a 120 °C por 4 h.



**Esquema 7.** Síntesis de **1**, **2** y **3** a partir de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y los correspondientes ciclohexadienos.

El compuesto dimetálico **1** se obtuvo en rendimiento alto a partir del  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y 5-isopropil-2-metil-1,3-ciclohexadieno como un polvo amarillo-anaranjado; **1** es un compuesto estable al aire que se solubiliza en disolventes orgánicos comunes.

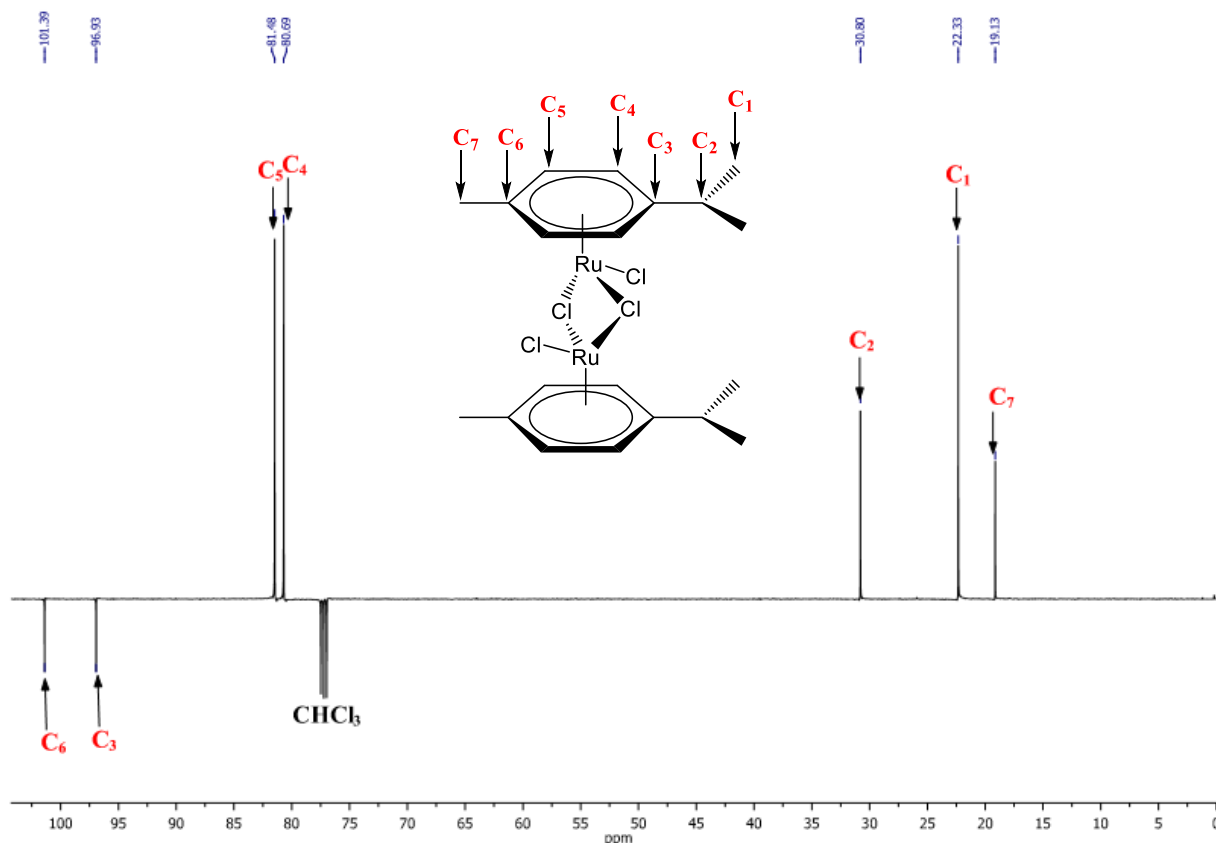
Del estudio por RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 8**) y  $^{13}\text{C}$  (**Figura 9**) se tiene la evidencia de la coordinación del ligante al rutenio, en el primero se observaron dos dobletes en 5.45 ( $\text{H}_4$ ) y 5.31 ( $\text{H}_3$ ) ppm correspondientes a los protones del anillo aromático; las señales para el grupo isopropilo se observaron como un septuplete en 2.90 ppm ( $\text{H}_2$ ) para el metino y como un doblete en 1.25 ppm ( $\text{H}_1$ ) para los grupos metilo. La señal simple en 2.13 ppm ( $\text{H}_5$ ) corresponde al  $\text{CH}_3$  unido al anillo aromático.



**Figura 8.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **1**.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT, **Figura 8**, las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del anillo aromático se observan en 101.4 ( $\text{C}_6$ ) y 96.9 ( $\text{C}_3$ ) ppm; las señales correspondientes a los carbonos del esqueleto aromático son las que se observan en 81.4 ( $\text{C}_5$ ) y

80.6 (C<sub>4</sub>) ppm, mientras que las señales del grupo isopropilo aparecen en 30.8 (C<sub>2</sub>) y 22.3 (C<sub>1</sub>) ppm y, por último, la señal en 19.1 ppm (C<sub>7</sub>) corresponde al CH<sub>3</sub> unido al anillo aromático.



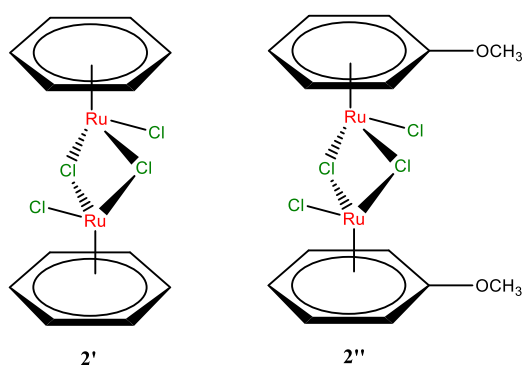
**Figura 9.** Espectro RMN de <sup>13</sup>C-APT ((127.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del compuesto **1**.

Para la síntesis del compuesto **2** (**Esquema 7**), las condiciones de reacción se modificaron con respecto a lo descrito en la literatura como se observa en la **Tabla 2** ya que a pesar de realizar varios intentos de síntesis no se logró aislar el compuesto deseado, por el hecho de haber un exceso del dieno, 1-metoxi-1,4-ciclohexadieno, el cual se oligomeriza dificultando la purificación del compuesto dimetálico **2**.

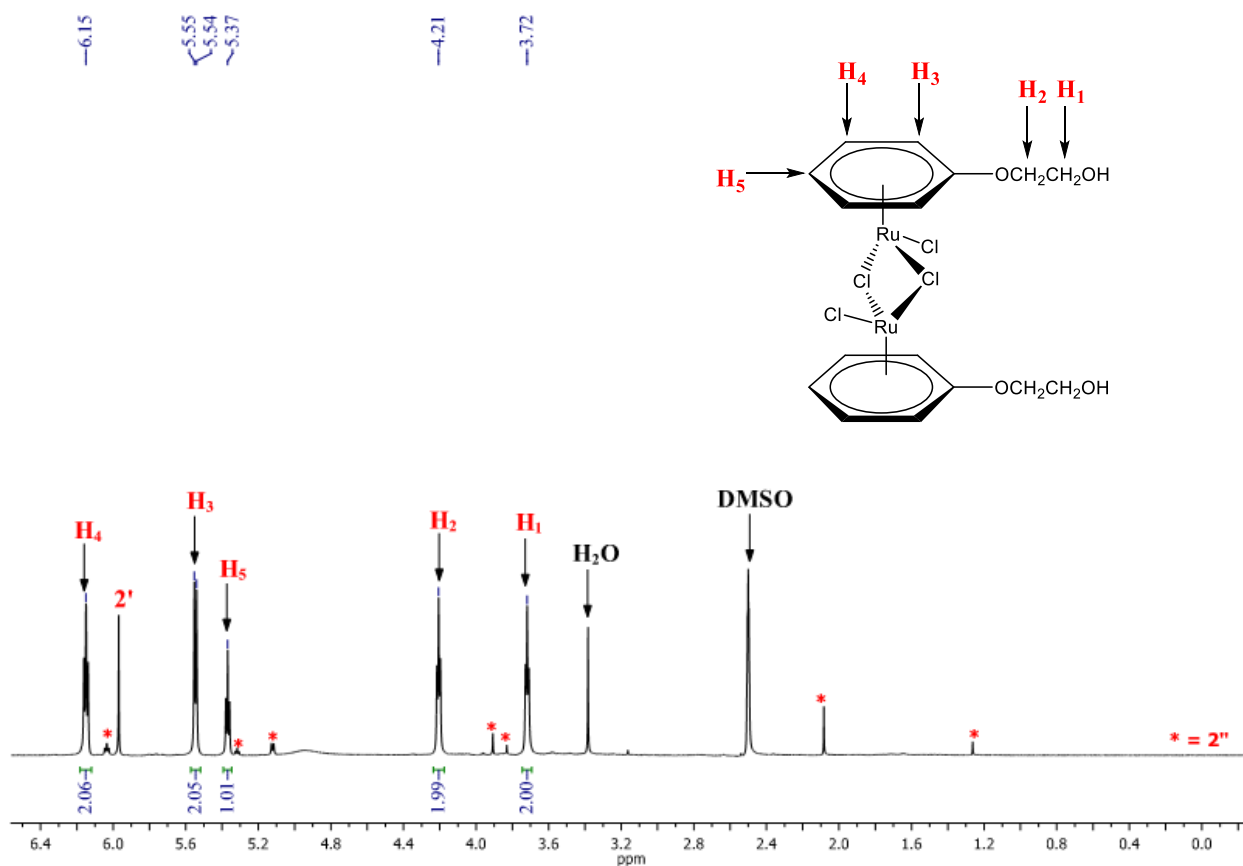
**Tabla 2.** Condiciones experimentales finales (Literatura vs óptimas).

	Relación molar RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O/dieno	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Condiciones reportadas <sup>34</sup>	1:10	90	3
Condiciones utilizadas	1:4	120	4

El dímero con el areno funcionalizado con el grupo hidroxietoxilo **2** se obtuvo como un polvo anaranjado-rojizo con un rendimiento del 81.1%. En el espectro RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 10**) se observaron dos señales triples en 6.15 ( $\text{H}_4$ ) y 5.37 ( $\text{H}_5$ ) ppm correspondientes a los H *meta* y *para* del areno coordinado respectivamente y un doblete en 5.55 ( $\text{H}_3$ ) ppm para el H *orto*; el hecho de que los desplazamientos químicos se encuentren a frecuencias más bajas respecto a los protones aromáticos es indicio de que el anillo aromático se encuentra coordinado al centro metálico. También se observaron dos tripletes en 4.21 ( $\text{H}_2$ ) y 3.72 ( $\text{H}_1$ ) ppm asignados a los grupos metileno del fragmento hidroxietoxilo. Además del juego de señales esperadas para **2**, se observaron dos juegos de señales más, coincidiendo con lo reportado en la literatura,<sup>34</sup> donde se ha descrito que además del compuesto **2** se forman las especies  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{RuCl}_2]_2$  (**2'**) y  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)\text{RuCl}_2]_2$  (**2''**) (**Figura 11**) en una relación 90:5:5 para **2**, **2'** y **2''** respectivamente.



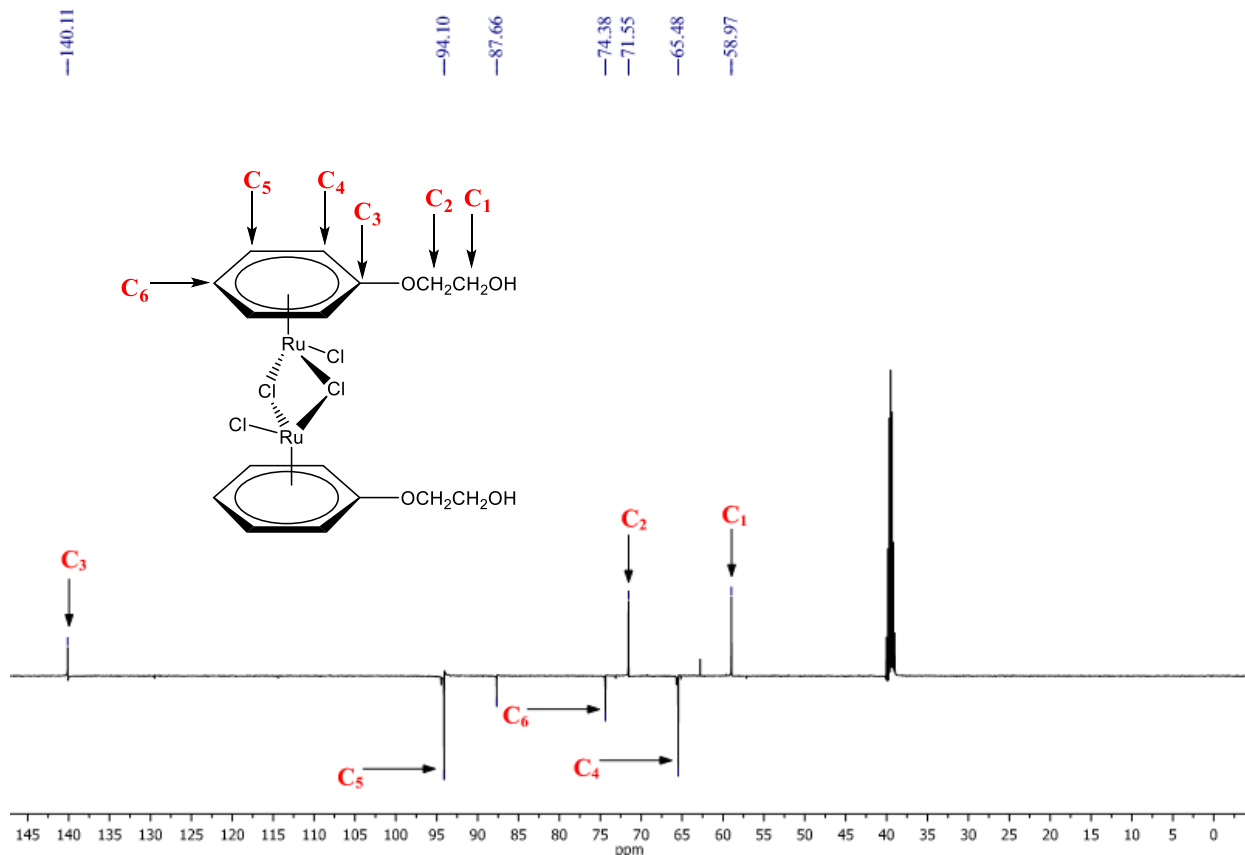
**Figura 11.** Estructura química de los subproductos de reacción en la síntesis del compuesto **2**.



**Figura 10.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **2** (\* =  $2''$ ).

La mezcla de especies **2**,  $2'$  y  $2''$  se lavó con diferentes disolventes como hexano, etanol y metanol, con la intención de purificar el compuesto **2**, sin embargo, la separación no se llevó a cabo debido a que al analizar de nuevo el producto por RMN de  $^1\text{H}$  se continuó observando las señales correspondientes a  $2'$  y  $2''$ .

Por otro lado, en el espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (**Figura 12**) se observaron desplazamientos químicos en 65.4 ( $\text{C}_4$ ), 74.3 ( $\text{C}_6$ ) y 94.0 ( $\text{C}_5$ ) ppm para los C-H aromáticos, mientras que el carbono cuaternario aparece en 140.1 ( $\text{C}_3$ ) ppm y no en 163.5 ppm como se reporta en la literatura. Los átomos de carbono correspondientes al fragmento hidroxietoxilo aparecen en 58.9 ( $\text{C}_1$ ) y 71.5 ( $\text{C}_2$ ).



**Figura 12.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **2**.

Para la obtención del compuesto **3** se hizo reaccionar la sal de rutenio y el 1-metil-1,4-ciclohexadieno con el objetivo de obtener el dímero  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$ , análogo a **2**, pero con el fragmento  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  producto de la sustitución nucleofílica del etilenglicol sobre el anillo aromático. Sin embargo y según los resultados obtenidos mediante la caracterización del producto por IR y RMN el dímero que se obtuvo fue el  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{RuCl}_2]_2$  (**3**).

Con la formación del compuesto **3** por esta ruta, se confirma que el grupo metilo del correspondiente ciclohexadieno inhibe la sustitución nucleofílica del etilenglicol al ciclo, para formar el derivado con el areno sustituido con el grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . En el caso del compuesto **2** el correspondiente dieno es un éter enólico y se sabe que estos experimentan intercambios de alcóxidos catalizados en medio ácido [57]. Los desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (**Anexo A1, A2**) para el compuesto **3** coinciden con los reportados en la literatura [10].

Los compuestos **1**, **2** y **3** también fueron caracterizados por IR, en la **Figura 13** se presentan los espectros correspondientes. Es en el compuesto **2** donde se observa un mayor número de bandas de absorción características de los grupos funcionales presentes en dicho compuesto. La banda en  $3416\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo O-H, mientras que las bandas en  $1448$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión del mismo grupo funcional, aparecen dos bandas debido a que en los alcoholes primarios y secundarios se produce un acoplamiento con las vibraciones del enlace C-H del carbono adyacente. Otra banda característica es la que aparece en  $1094\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento asimétrico del grupo C-O, el cual, en alcoholes primarios se acopla con el enlace C-C y por tanto esta banda de absorción se describe mejor como una vibración de estiramiento C-C-O. Las bandas intensas en  $1016$  y  $1265\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del grupo C-O-C del fragmento aril-alquil-éter [58].

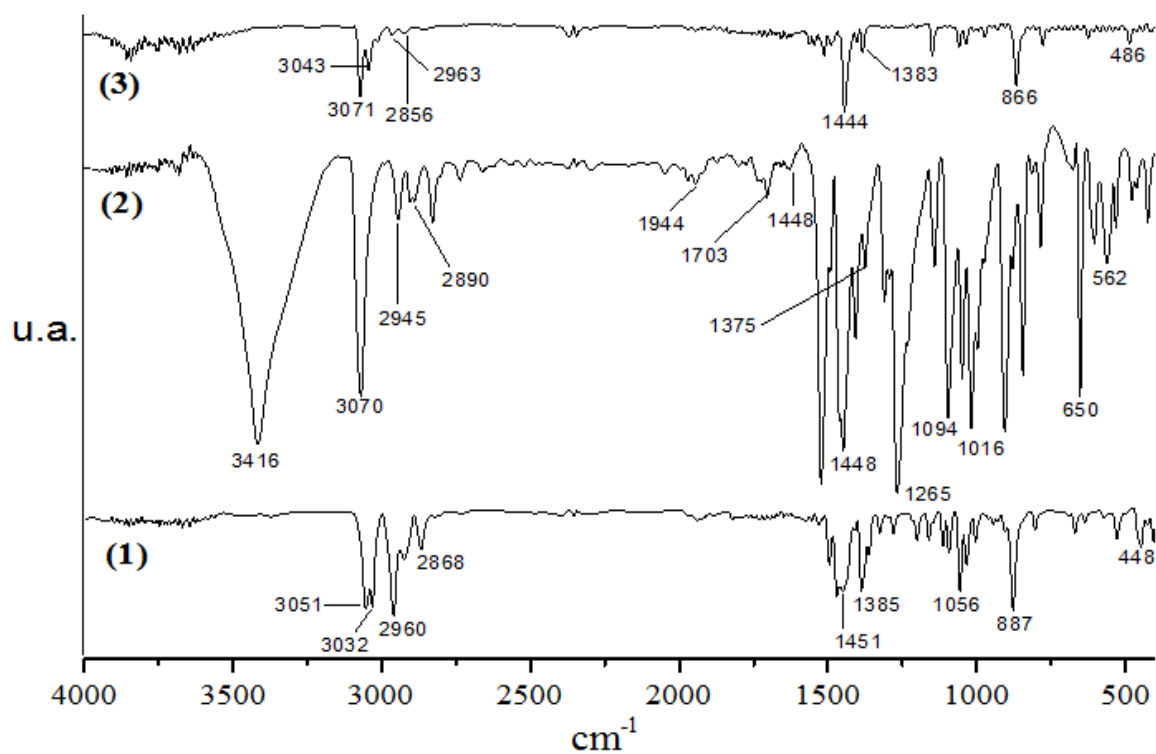
De igual manera se puede observar la banda característica de los anillos aromáticos en  $3070\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C-H así como los sobretonos que aparecen como bandas débiles en  $1628$ ,  $1703$  y  $1944\text{ cm}^{-1}$ . Los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo  $\text{CH}_2$  aparecen generalmente en  $2926$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  con una variación de  $\pm 10$ , sin embargo, en este caso particular dichas bandas aparecen a frecuencias más altas,  $2945$  y  $2890\text{ cm}^{-1}$  respectivamente debido a que la cadena alquílica se encuentra unida a un anillo aromático tensionado.

Por otro lado, en los compuestos **1** y **3** solo se observan bandas de absorción correspondientes a enlaces C-C y C-H debido a su naturaleza química. Se observan dos bandas de absorción correspondientes a la presencia del grupo metilo, la primera de ellas aparece en  $2960$  y  $2963\text{ cm}^{-1}$  para **1** y **3** respectivamente y se debe al estiramiento asimétrico en el que dos de los tres enlaces C-H se extienden, mientras que el tercero se contrae; la segunda banda aparece en  $2868$  y  $2856\text{ cm}^{-1}$  respectivamente y se debe al estiramiento simétrico en el que los tres enlaces C-H se expanden y contraen de manera simultánea. Asignadas a este mismo grupo funcional ( $\text{CH}_3$ ) se encuentran otras dos bandas, la primera de ellas se observa en  $1385$  y  $1383\text{ cm}^{-1}$  respectivamente y se deben a la vibración de flexión del tipo simétrico, mientras que la segunda banda corresponde al mismo tipo de vibración, pero del tipo asimétrico y se observan en  $1451$  y  $1444\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Cabe destacar que las bandas mencionadas

anteriormente presentan una mayor intensidad en el compuesto **1** comparado con el **3**, debido a que en dicho compuesto hay un mayor número de grupos metilo.

En general, las vibraciones de estiramiento C-H de un alqueno de cualquier tipo (alifático, aromático, heteroaromático, etc.) aparecen por encima de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  y generan múltiples bandas. En este caso particular dichas bandas, las cuales se deben a los estiramientos simétricos y asimétricos del anillo aromático se pueden observar en  $3051$  y  $3032\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **1** y en  $3071$  y  $3043\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **3**.

Otra banda de absorción que aparece frecuentemente es la que se produce gracias a la presencia de anillos aromáticos sustituidos y se observa en la región de  $600$  a  $420\text{ cm}^{-1}$ ; Dicha banda se localiza en  $448\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **1** y en  $486\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto **3**.

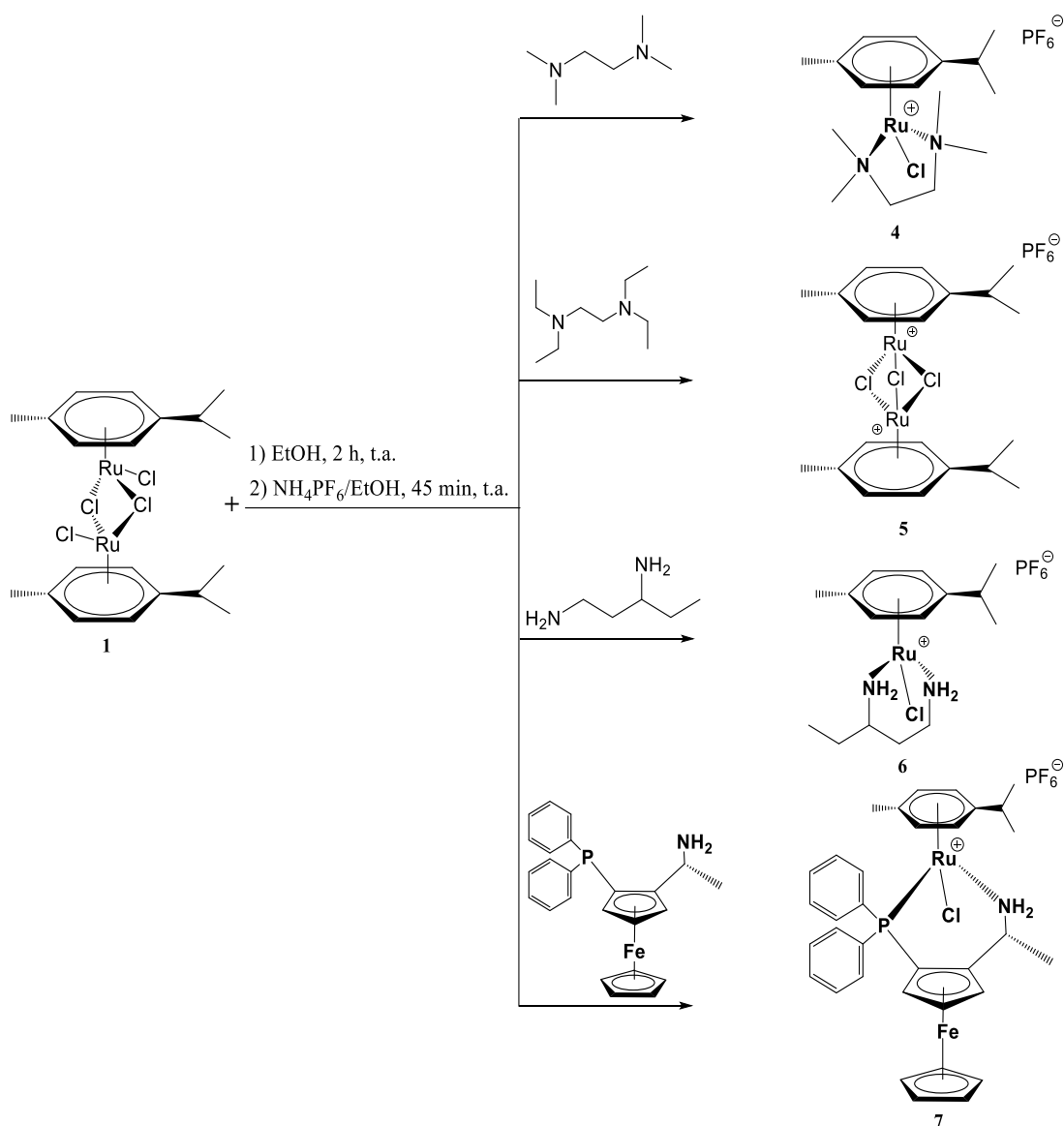


**Figura 13.** Espectros de IR de los compuestos **1**, **2** y **3**.



## 6.2 Caracterización y purificación de compuestos con los ligandos *p*-cimeno, diaminas y aminofosfina

Se estudió la reactividad del compuesto dimetálico [(*p*-cimeno)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**) (*p*-cimeno = MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pr<sup>i</sup>) frente a diferentes aminas: la tetrametil etilendiamina [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **TMEDA**], tetraetil etilendiamina [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **TEEDA**], 1,3-pentanodiamina [NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **1,3-PDA**] y (*R*)-1-[(*S*<sub>P</sub>)-2-(difenilfosfino)ferrocenil] [(C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>FeNP)etilamina **P-Fe-E**] (**Esquema 8**).



**Esquema 8.** Estudio de reactividad de **1** frente a diferentes aminas.

Se obtuvieron los correspondientes compuestos monometálicos [(*p*-cimeno)Ru(diamina)Cl]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**4** y **6**) y el compuesto aminofosfina [(*p*-cimeno)Ru(P-Fe-E)Cl]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**7**). La reacción con la TEEDA formó el compuesto dimetálico triclorado [{"(*p*-cimeno)Ru}<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**5**) cuya estructura se confirmó por DRX como se describirá más adelante.

El compuesto **4** se obtuvo en mezcla con el subproducto NH<sub>4</sub>Cl, por lo que se realizaron pruebas de solubilidad (**Tabla 3**) para la purificación de este.

**Tabla 3.** Prueba de solubilidad para NH<sub>4</sub>Cl.

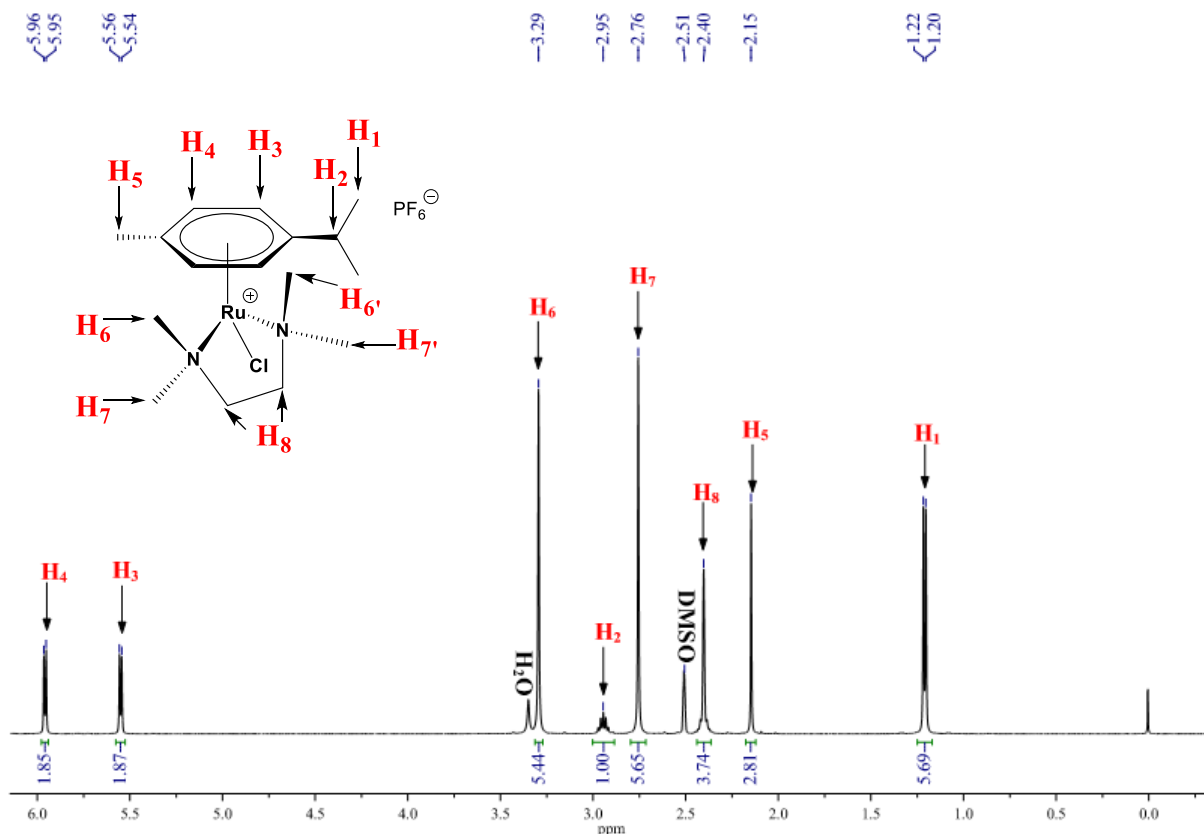
<b>Disolvente</b>	Diclorometano	Éter etílico	Agua desionizada	THF	Etanol
<b>Solubilidad</b>	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble

Se utilizó el diclorometano para la separación del NH<sub>4</sub>Cl del compuesto neutro **4**, el cual se obtuvo, después de cristalizarlo por difusión directa, como cristales rojos con un rendimiento del 90%. La coordinación de la TMEDA al rutenio en el compuesto **4** se evidenció por RMN, IR, espectrometría de masas utilizando las técnicas FAB<sup>+</sup> y alta resolución y por DRX.

En el espectro RMN de <sup>1</sup>H (**Figura 14**) se observaron las señales correspondientes al ligante *p*-cimeno como un singulete de gran intensidad en 2.15 (H<sub>5</sub>) ppm para el grupo metilo unido al anillo aromático y como un doblete en 1.22 (H<sub>1</sub>, J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz) ppm para los hidrógenos del grupo metilo y un heptuplete en 2.95 (H<sub>2</sub>, J<sub>H-H</sub> = 7 Hz) ppm del grupo metino del sustituyente isopropilo, finalmente dos dobletes en 5.55 (H<sub>3</sub>, J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz) y 5.94 (H<sub>4</sub>, J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz) ppm para los metinos aromáticos.

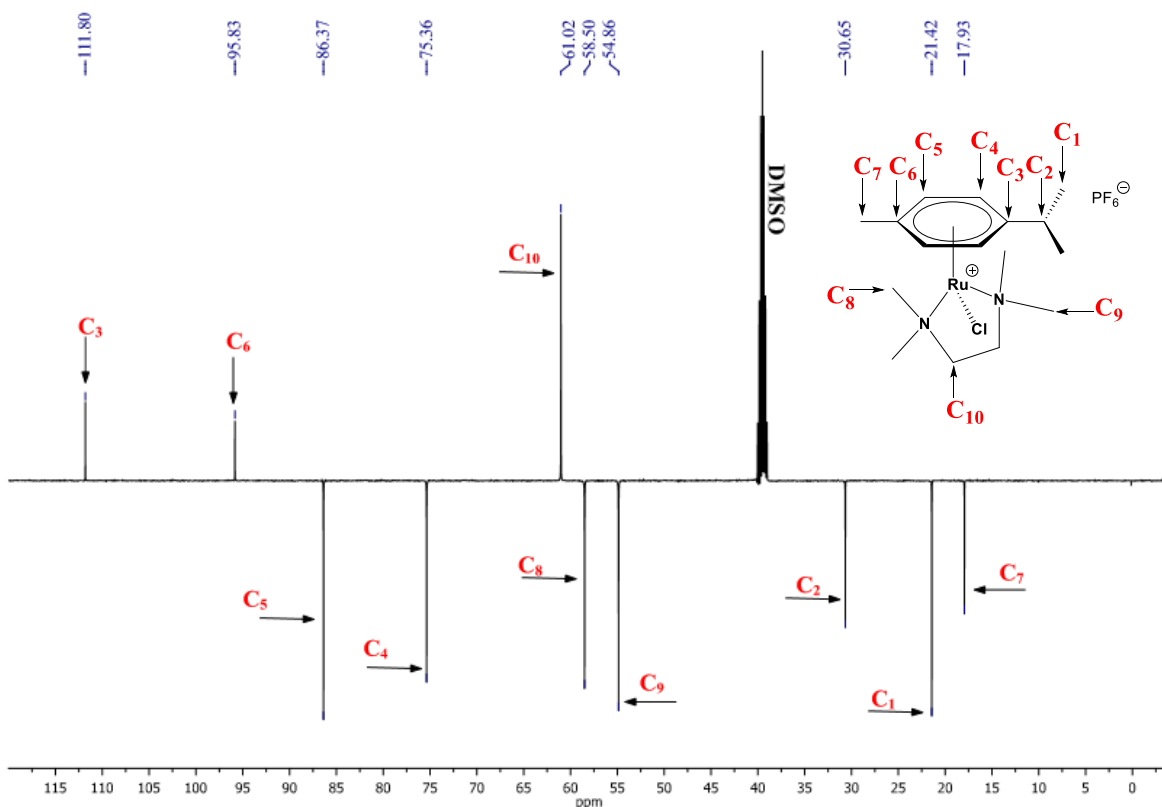
Las señales correspondientes a los hidrógenos del ligante diamina se observaron en 2.40 ppm (H<sub>8</sub>) para los metilenos del ligante diamina, estos son magnéticamente equivalentes y no se logran distinguir debido a la alta simetría de la molécula. En primera instancia se pensó que los cuatro grupos metilo eran equivalentes por tener el mismo ambiente químico sin embargo y coincidiendo con lo reportado en 2005 por Zuccaccia y Macchioni [59] dichos metilos se logran distinguir en 2.76 (H<sub>7</sub> y H<sub>7</sub>') ppm y en 3.29 (H<sub>6</sub> y H<sub>6</sub>') ppm como señales simples que integran aproximadamente para 6 hidrógenos cada una, de acuerdo con los acoplamientos

observados en los experimentos de RMN en dos dimensiones HSQC y NOESY del compuesto **4**. (Anexo A3).



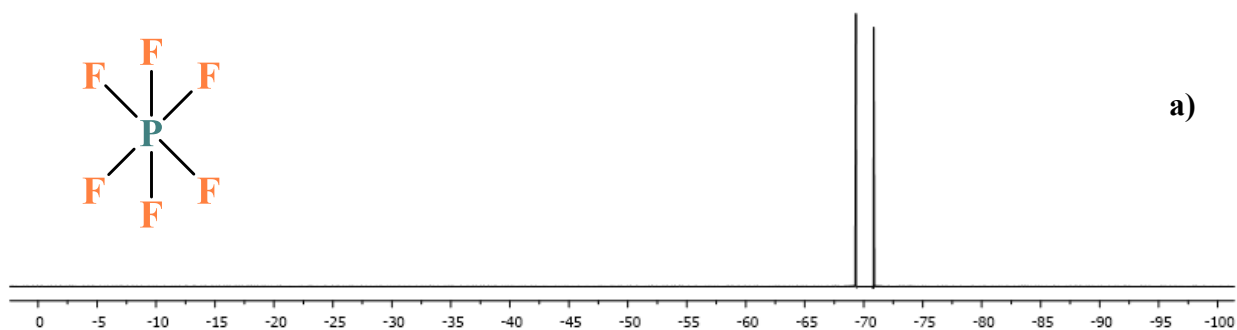
**Figura 14.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **4**.

En cuanto al análisis por RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT se observaron en el espectro (**Figura 15**) señales correspondientes al ligante *p*-cimeno: en 95.8 ( $\text{C}_6$ ) y 111.8 ( $\text{C}_3$ ) ppm para los dos carbonos cuaternarios y en 75.3 ( $\text{C}_4$ ) y 86.3 ( $\text{C}_5$ ) ppm para los carbonos metínicos aromáticos, mientras que para los carbonos del sustituyente isopropilo se observaron las señales en 21.4 ( $\text{C}_1$ ), 30.6 ( $\text{C}_2$ ) y 17.9 ( $\text{C}_7$ ) ppm respectivamente; por último, las señales correspondientes a los carbonos del ligante TMEDA se observaron en 54.8 ( $\text{C}_9$ ), 58.5 ( $\text{C}_8$ ) y 61.0 ( $\text{C}_{10}$ ) ppm, presentando el mismo comportamiento de equivalencia química que se explicó anteriormente.

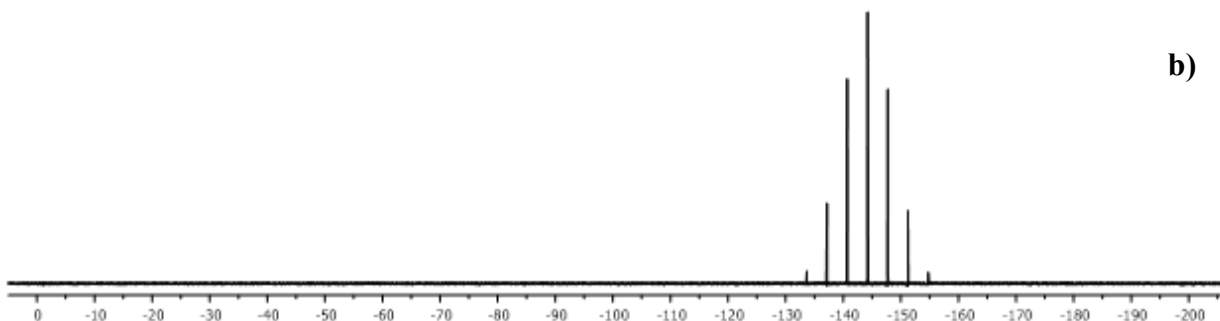


**Figura 15.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz, DMSO- $d_6$ ) del compuesto **4**.

Como evidencia de la presencia del contra-ion  $\text{PF}_6^-$  se tiene el espectro RMN de  $^{19}\text{F}$  (**Figura 16, a**) en el que se observa un doblete ( $J = 711$  Hz) debido al acoplamiento con el átomo de fósforo. Por otro lado, en el espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  (**Figura 16, b**) se observa un heptuplete debido al acoplamiento del fósforo con los seis átomos de flúor ( $J = 711$  Hz) [60].



**a)**



**Figura 16.** Espectro RMN de a)  $^{19}\text{F}$  (470 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) y b)  $^{31}\text{P}$  (202 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **4**.

También se obtuvo el espectro de masas-FAB<sup>+</sup> (**Anexo B1**); esta técnica es muy útil en el análisis de compuestos polares de alto peso molecular. Esta técnica permite conocer la masa molecular de un compuesto, además de proporcionar información acerca de la estructura molecular mediante el análisis de los patrones de fragmentación.

El ion molecular  $[\text{M}]^+$  se observó en 387 m/z con una intensidad del 100% como se observa en la Tabla 4 donde también se enlistan los iones observados de mayor importancia con su respectiva intensidad relativa porcentual. Estos iones son aquellos que contienen el átomo metálico de rutenio y sus patrones de distribución isotópica son característicos debido a los isótopos del átomo de rutenio.

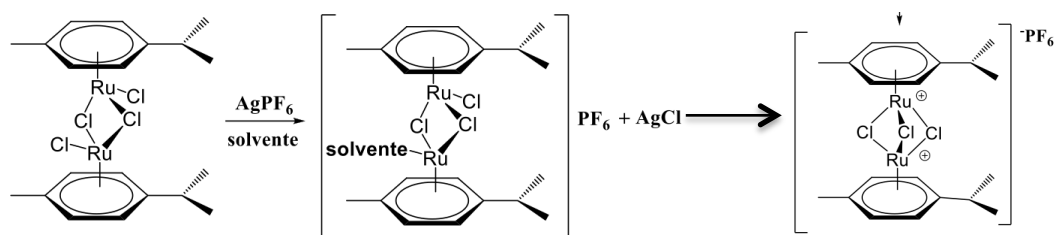
**Tabla 4.** Iones observados por espectrometría de masas-FAB<sup>+</sup> del compuesto **4**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z	Intensidad (%)
Compuesto $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$			
$\text{M}^+$	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{ClRu}$	387	100
$\text{M}^+ - \text{Cl}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Ru}$	352	8
$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NClRu}$	343	7
$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClRu}$	271	6
$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{14} - \text{H}$ (Ar- <i>p</i> -Cy)	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{ClRu}$	252	7
$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClRu} - \text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	116	66

Por otro lado se intentó obtener el compuesto medio-sándwich con la diamina TEEDA:  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i)\text{Ru}(\text{TEEDA})\text{Cl}]\text{PF}_6^-$ , sin embargo de acuerdo con los resultados se obtuvo de manera inesperada el compuesto dimetálico catiónico  $[\{(p\text{-cimeno})\text{Ru}\}_2\text{Cl}_3]\text{PF}_6^-$  (**5**).

El crudo de la reacción (pasta color anaranjado-rojizo y consistencia aceitosa) se intentó purificar utilizando las técnicas de extracción y cristalización, sin embargo, se observó la aparente descomposición del mismo por el cambio de color de anaranjado-rojizo a café oscuro y se obtuvo como un polvo, insuficiente para su análisis químico; sin embargo, se obtuvieron pequeños cristales de color ámbar en una mínima cantidad que cristalizaron por medio de difusión directa en una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$  y fueron analizados mediante difracción de DRX.

Los resultados de este análisis (**Sección 6.5**) evidencian que el producto que cristalizó corresponde al compuesto dimetálico puenteado por tres átomos de cloro **5** y no a la especie monometálica como se esperaba. Su formación se favoreció por la presencia del hexafluorofostao de amonio, de igual manera que como lo obtuvieron intencionalmente en 1981 Stephenson *et al* [61] a partir del  $[(p\text{-cimeno})\text{RuCl}_2]_2$  con hexafluorofosfato de plata en acetona. En ese entonces no fue posible determinar si el catión del triple haluro puenteado se forma por el acoplamiento directo del correspondiente monómero solvatado o si se encuentra involucrada una especie solvatada con un doble haluro puenteado como intermediario de reacción. Sin embargo, se tuvo más evidencia espectroscópica de este último por lo que se propuso un mecanismo con base en esto. (**Esquema 9**).

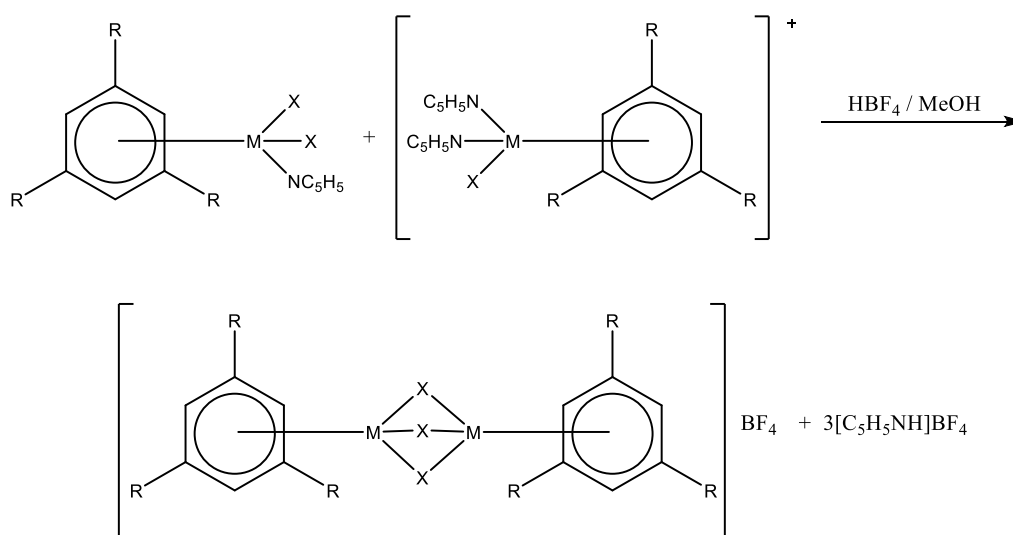


**Esquema 9.** Mecanismo propuesto para la obtención de  $[\{(p\text{-cimeno})\text{Ru}\}_2\text{Cl}_3]\text{PF}_6^-$  [61].

En 1979, estos mismos investigadores habían reportado la obtención del compuesto  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_3\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+\text{PF}_6^-$  mediante un mecanismo de reacción basado en el acoplamiento intermolecular de los correspondientes monómeros solvatados  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2(\text{MeOH})]$  y  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}(\text{MeOH})_2]^+$  [62]. Partiendo de lo anterior más tarde trataron de obtener compuestos con el fragmento areno-Ru y areno-Os con haluros triple-puenteados de la fórmula general  $[\text{M}_2(\text{areno})\text{X}_3]\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Ru}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; areno =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ;  $\text{M} =$

Os; X = Cl; areno = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), sin embargo, los esfuerzos fueron infructuosos, debido a la naturaleza insoluble de las especies [ $\{M_2(\text{areno})_2X_3\}_2$ ].

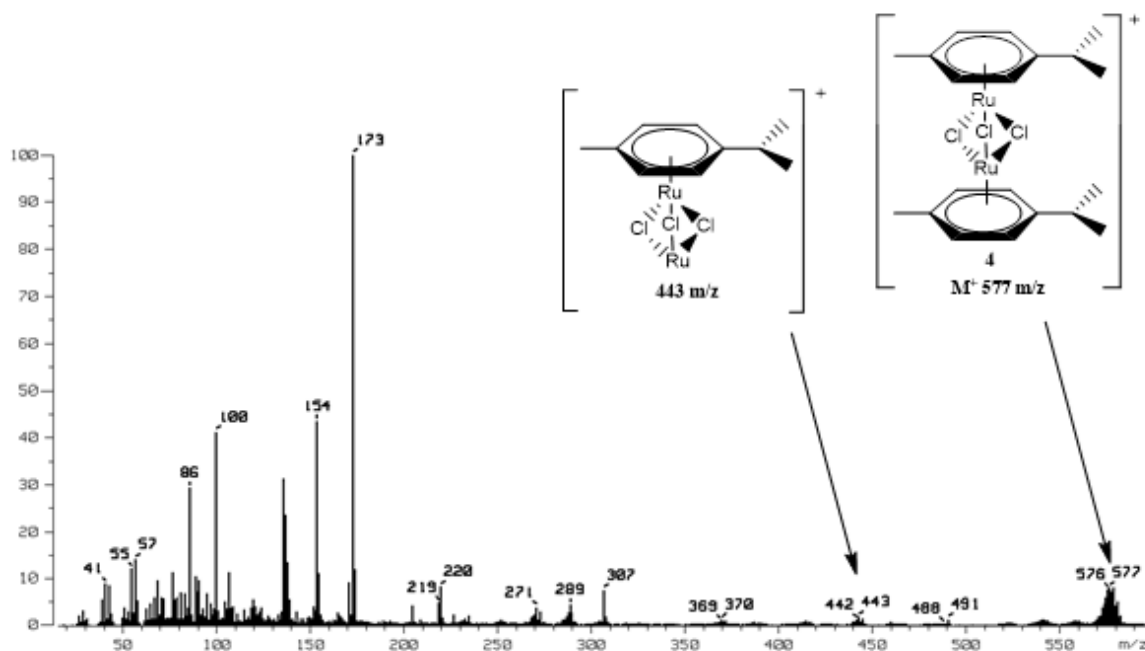
De acuerdo con lo anterior propusieron una nueva ruta de síntesis que denominaron “más conveniente”. Se basa en la formación *in situ* de altas concentraciones equimolares de los monómeros solvatados  $[M(\text{areno})X_2(\text{MeOH})]$  y  $[M(\text{areno})X(\text{MeOH})_2]^+$  formados por la protonación de los correspondientes compuestos de piridina  $[M(\text{areno})X_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$  y  $[M(\text{areno})X(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{PF}_6$  respectivamente (**Esquema 10**) [62].



**Esquema 10.** Mecanismo propuesto para la obtención de  $[M_2(\text{areno})X_3]\text{BF}_4$  [62].

En nuestro caso no se cuenta con la evidencia espectroscópica para determinar cuál de los dos mecanismos mencionados anteriormente es por el que se forma el compuesto **5**.

El resto de los cristales se analizaron por espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> (**Figura 17**) donde se observa la presencia de un pico en 577 m/z correspondiente al ion molecular esperado para el compuesto **5**. También aparece un pico en 443 m/z, el cual coincide con el fragmento producido por la pérdida de uno de los anillos *p*-cimeno.



**Figura 17.** Espectro de masas-FAB<sup>+</sup> del compuesto **5**.

A fin de continuar con el estudio de reactividad del compuesto **1** se logró obtener el compuesto neutro  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (**6**) con un rendimiento aproximado del 50% como resultado de la reacción entre **1** y la 1,3-PDA.

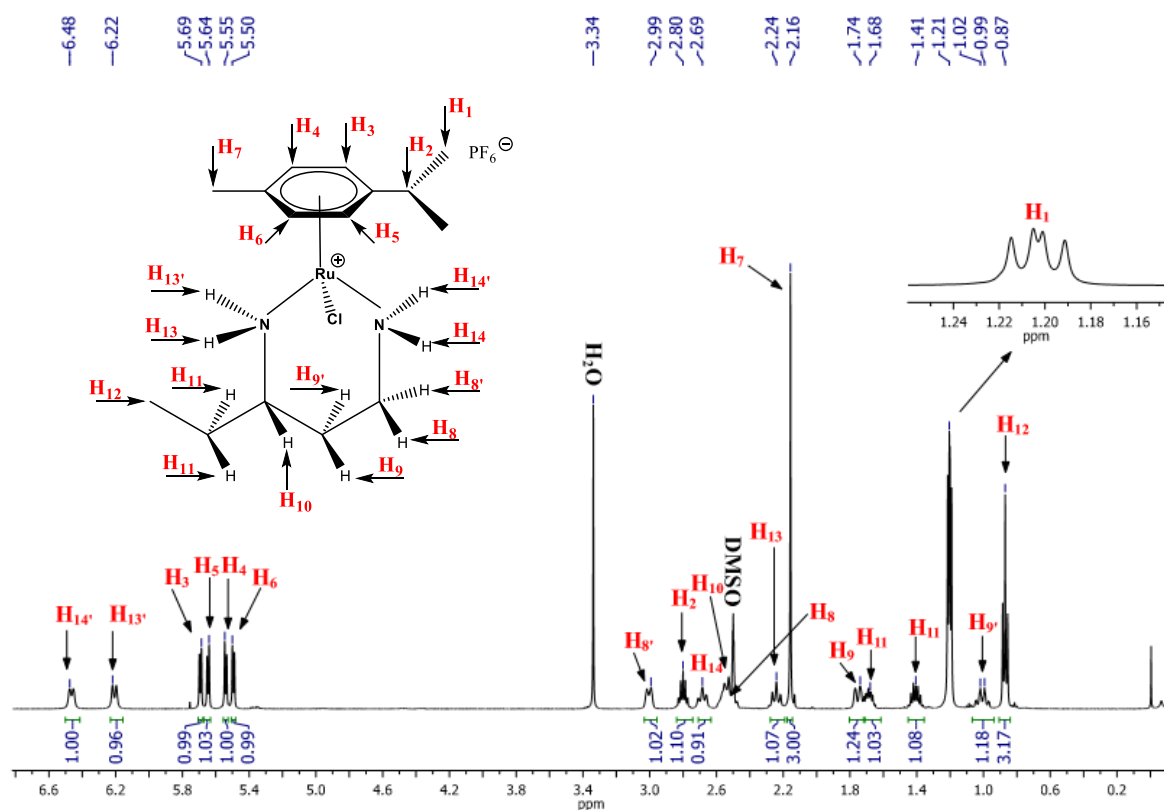
Cabe destacar que el ligante 1,3-PDA es un ligante quiral y anteriormente se ha descrito la importancia de sintetizar compuestos tipo medio-sándwich con ligantes quirales debido a las interesantes posibilidades de coordinación, apariencias estructurales y aplicaciones biológicas [63,64] y catalíticas [43] que estos presentan.

El compuesto **6** se intentó cristalizar utilizando la técnica de difusión directa a temperatura ambiente y a baja temperatura con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano pero no se lograron obtener los cristales esperados, por lo que se optó por cambiar el método de cristalización y se probó la técnica de evaporación lenta de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y acetona, y de esta última se obtuvo un único cristal que se intentó difractar, sin embargo el cristal no fue adecuado para el análisis por DRX.

Sin embargo, se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 18**) y  $^{13}\text{C}$  (**Figura 19**) apoyados en experimentos de dos dimensiones como HSQC y HMBC. Las señales correspondientes al ligante *p*-cimeno se observan como señales dobles bien definidas que integran para un hidrógeno en 5.69 ( $\text{H}_3$ ), 5.64 ( $\text{H}_5$ ), 5.55 ( $\text{H}_4$ ) y 5.50 ( $\text{H}_6$ ) ppm ( $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz) correspondientes a

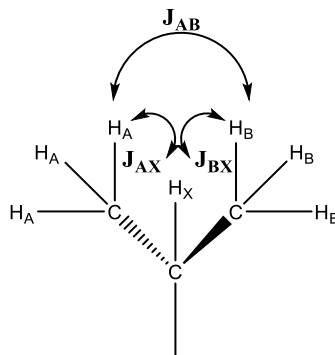


los hidrógenos aromáticos. Dichos hidrógenos se logran diferenciar, debido principalmente a que el ligante 1,3-PDA a diferencia de la TMEDA es asimétrico por lo que, al momento de la rotación espacial de la molécula, los hidrógenos se ven influenciados por un fragmento estructural diferente.



**Figura 18.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **6**.

El resto de las señales correspondientes al ligante *p*-cimeno se observan en 2.80 ( $\text{H}_2$ ) ppm ( $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz) correspondiente al hidrógeno del -CH del sustituyente isopropilo, en 1.21 un doble de dobles y en 2.16 una señal simple para los metilos  $\text{H}_1$  y  $\text{H}_7$ . El metilo  $\text{H}_1$  da una señal compleja debido a los acoplamiento. En la **Figura 20** se observa la representación gráfica del tipo de acoplamiento de los hidrógenos de los metilos  $\text{H}_1$ , donde las señales que componen el multiplete presentan diferentes constantes de acoplamiento siendo para  $J_{\text{AB}} = 5$  Hz y para  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 2$  Hz.



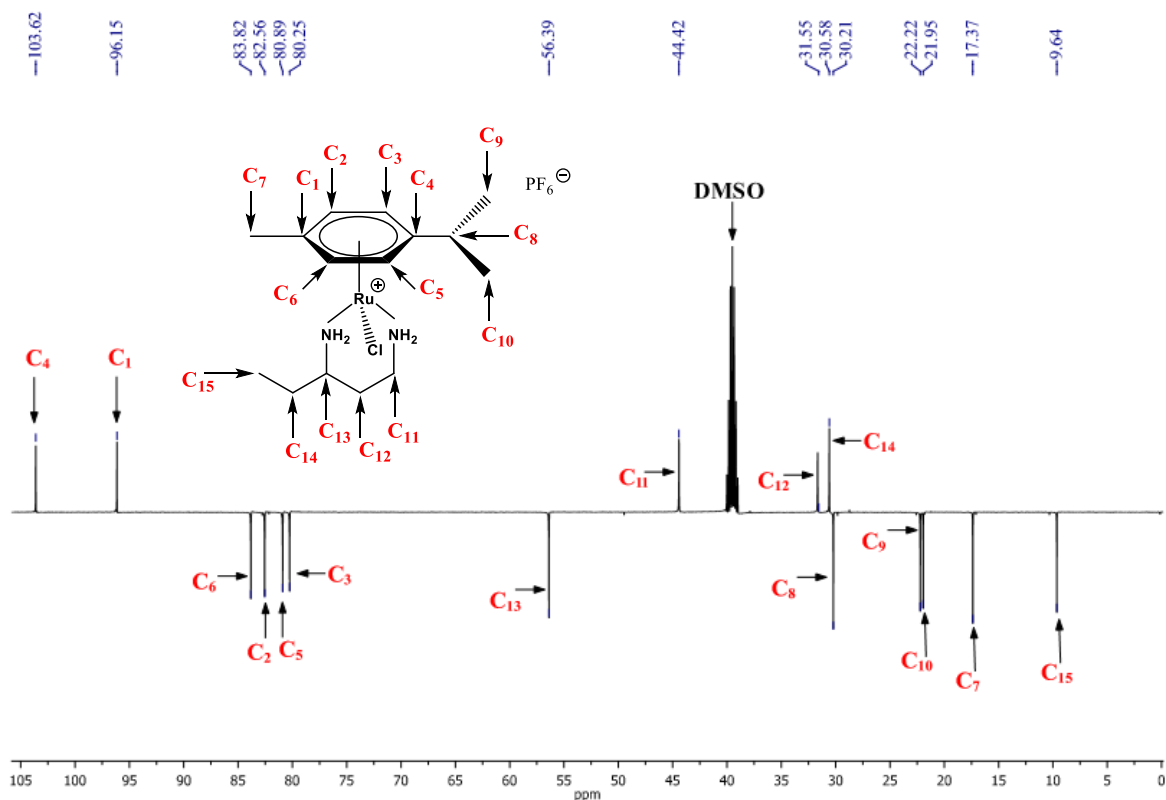
**Figura 20.** Representación gráfica de un acoplamiento complejo.

Por otro lado, las señales correspondientes al ligante 1,3-PDA se pueden observar un triplete en 0.87 ppm ( $J_{H-H} = 7.5$  Hz) para el metilo terminal. Las señales en 2.53 ( $H_8$ ), 2.59 ( $H_8'$ ), 1.74 ( $H_9$ ), 0.99 ( $H_9'$ ), 1.41 y 1.68 ( $H_{11}$ ) ppm corresponden a los hidrógenos de los  $CH_2$  que forman parte de la cadena alifática. Estos hidrógenos se lograron diferenciar e identificar debido a los acoplamientos H-H que se describirán más adelante. La señal restante en 2.55 ( $H_{10}$ ) ppm corresponde al hidrógeno quiral o asimétrico de la diamina.

Por último, hidrógenos unidos a los átomos de nitrógeno son diferentes entre si. Se observan las señales en 2.24 ( $H_{13}$ ) y 2.69 ( $H_{14}$ ) ppm ( $J_{H-H} = 12$  Hz); ambas señales integran para un hidrógeno y se presentan como un triplete bien definido. En 6.48 ( $H_{14}'$ ) y 6.22 ( $H_{13}'$ ) ppm ( $J_{H-H} = 11$  Hz) aparecen las señales correspondientes a los hidrógenos ubicados fuera del plano, las cuales integran.

Respecto al análisis del espectro RMN de  $^{13}C$ -APT se pudieron identificar cada una de las señales, los dos carbonos cuaternarios del ligante *p*-cimeno aparecen en 103.6 ( $C_4$ ) y 96.2 ( $C_1$ ) ppm y los carbonos aromáticos aparecen claramente diferenciados en 83.8 ( $C_6$ ), 82.6 ( $C_2$ ), 80.9 ( $C_5$ ) y 80.3 ( $C_3$ ) ppm. Las señales correspondientes a los sustituyentes del anillo aromático aparecen en 17.4 ppm ( $C_7$ ) para el carbono del grupo metilo y en 21.9 ( $C_{10}$ ), 22.2 ( $C_9$ ) y 30.2 ( $C_8$ ) para los carbonos del grupo isopropilo, siendo la presencia de los dos primeros congruente con lo explicado anteriormente para la señal doble de dobles que se observa en el espectro RMN de  $^1H$ .

Por último, las señales correspondientes al ligante 1,3-PDA son las que aparecen en 9.6 (C<sub>15</sub>) para el metilo y para el metino en 30.6 (C<sub>14</sub>) ppm, los grupos metilenos aparecen en 31.6 (C<sub>12</sub>), 44.4 (C<sub>11</sub>) y 56.4 (C<sub>13</sub>) ppm.



**Figura 19.** Espectro RMN de <sup>13</sup>C-APT (127.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) del compuesto **6**.

Mediante el análisis del espectro de masas (**Anexo B2**) se pudieron observar picos correspondientes a las fragmentaciones más comunes que sufre la molécula propuesta, como por ejemplo el ion molecular [M]<sup>+</sup> se observó en 373 m/z con una intensidad del 100%, y en la **Tabla 5** se enlistan los iones observados de mayor importancia con su respectiva intensidad relativa porcentual, mientras que en el **Anexo B3** se describe la propuesta de mecanismo de ruptura del compuesto **6** según los fragmentos observados en espectro de masas.

**Tabla 5.** Iones observados por espectrometría de masas-FAB<sup>+</sup> del compuesto **6**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z	Intensidad (%)
Compuesto $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$			
M <sup>+</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> ClRu	373	100
M <sup>+</sup> - Cl	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> Ru	337	23
M <sup>+</sup> - C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ClRu	271	12
M <sup>+</sup> - C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> - H (Ar- <i>p</i> -Cy)	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> ClRu	238	11
M <sup>+</sup> - C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> ClRu + H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> + H	77	94

Por último, en la **Tabla 6** se presentan los resultados obtenidos del análisis de masas de alta resolución, donde se confirma el peso molecular del compuesto **6**.

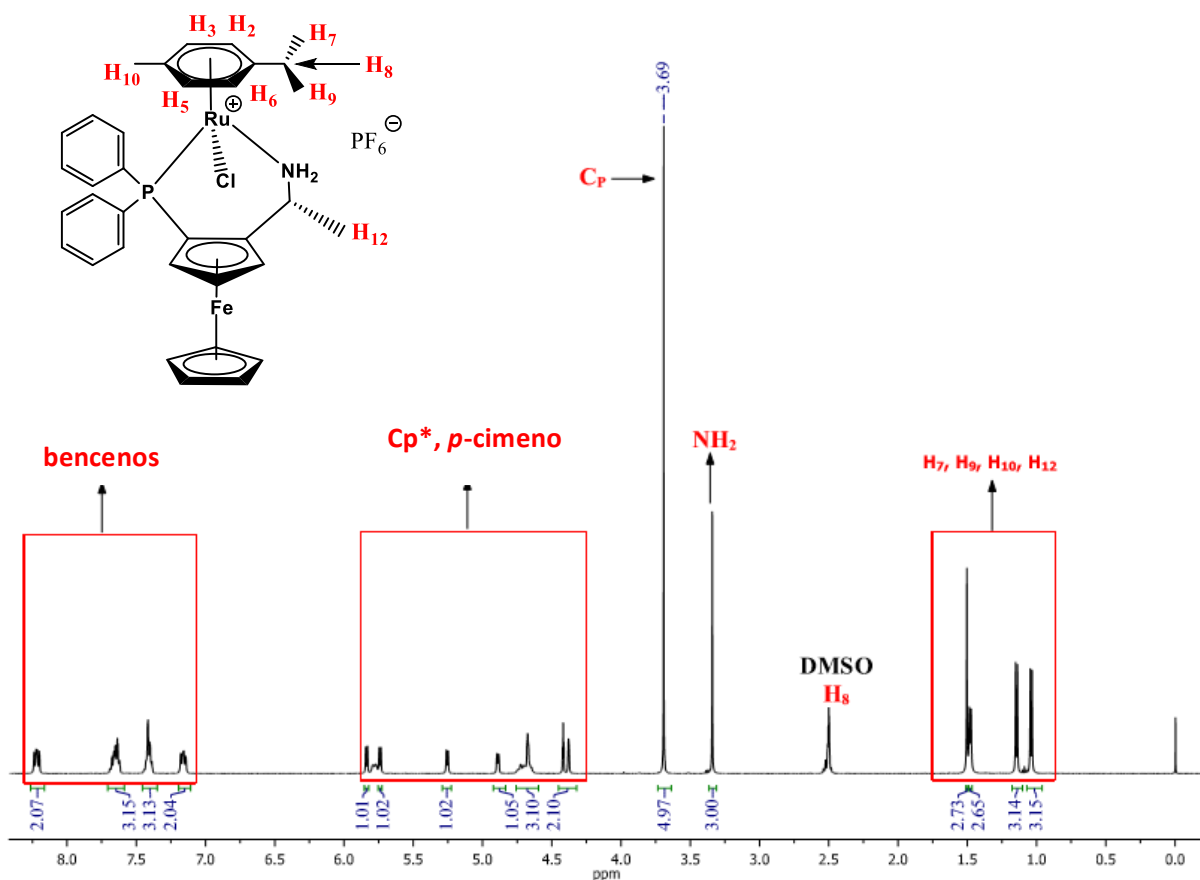
**Tabla 6.** Análisis elemental de **6** vía alta resolución

Átomos	C	H	Cl	N	Ru
Número de átomos esperados	15	28	1	2	1
Número de átomos observados	15	28	1	2	1
Ion molecular observado	373.0977 m/z (100%)				
Ion molecular estimado	373.0984 m/z				

Para terminar con el estudio de reactividad del compuesto **1**, este se hizo reaccionar con el compuesto quirral **P-Fe-E**. Como se mencionó anteriormente las aminofosfinas quirales confieren propiedades catalíticas a los compuestos que la contienen, principalmente cuando se tiene unido un ferroceno. Respecto al análisis de los desplazamientos químicos observados en los espectros RMN apoyados con experimentos en dos dimensiones, se tiene la evidencia de la coordinación del ligante aminofosfina al átomo metálico, formando el compuesto tipo medio-sándwich  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(R)\text{-}1\text{-}[(S)\text{-}2\text{-}(\text{difenilfosfino})\text{ferrocenil}]\text{etilaminaCl}]\text{PF}_6^-$  (**7**).

En el espectro RMN de <sup>1</sup>H (**Figura 21**) se puede observar que en la región comprendida entre 1.00 - 1.50 ppm aparecen las señales asignadas a los grupos metilo del ligante areno (H<sub>7</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>10</sub>) y el metilo del ligante aminofosfina (H<sub>12</sub>). En 2.50 ppm una señal múltiple traslapada con el DMSO asignada al grupo metino del isopropilo del areno (H<sub>8</sub>). Se observan dos señales sencillas en 3.34 y 3.69 ppm que integran para 3 y 5 hidrógenos que corresponden a los hidrógenos de los grupos amino y ciclopentadienilo respectivamente. En la región

comprendida entre 4.30 - 5.83 aparecen señales de H de metinos de acuerdo con el espectro HSQC, que corresponden a los H de los bencenos unidos al átomo de fósforo. Finalmente, en la región entre 7.00 - 8.24 ppm aparecen los H aromáticos del *p*-cimeno.

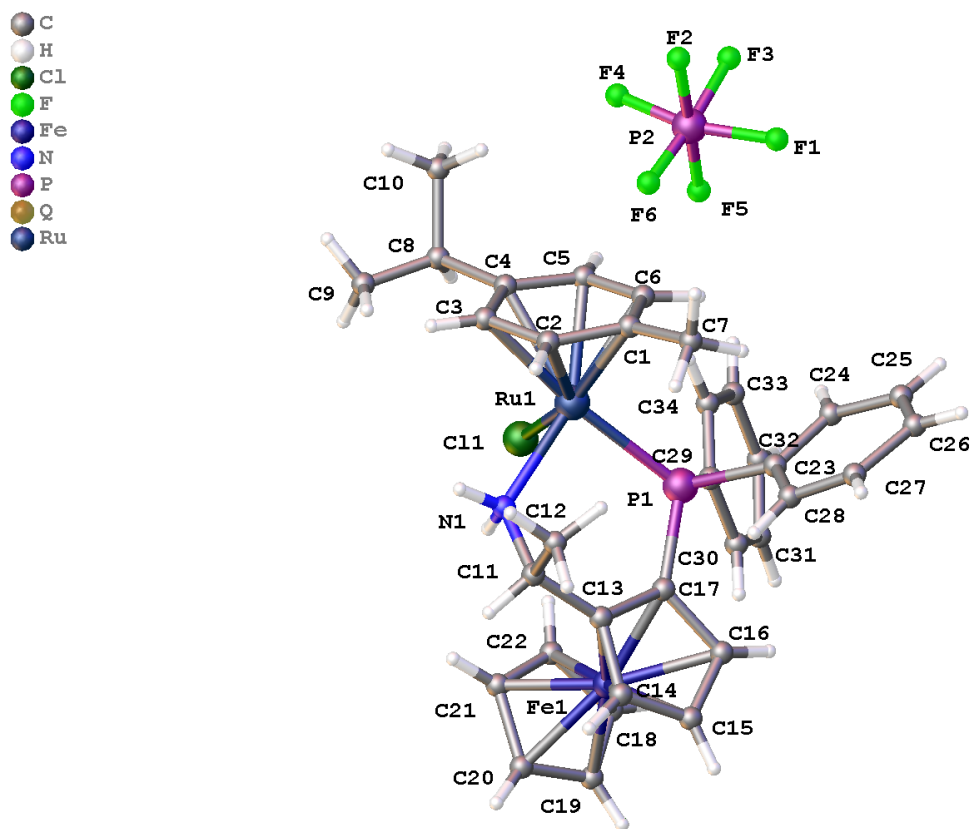


**Figura 21.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto 7.

La asignación de los átomos de carbono se realizó con el apoyo de los espectros en dos dimensiones, HSQC y HMBC, en donde se lograron distinguir los carbonos correspondientes al ligante *p*-cimeno, ferroceno y los anillos aromáticos de la fosfina. El carbono quiral  $\text{C}_{11}$  aparece en 43.2 ppm como una señal doble debido al acoplamiento con el átomo de fósforo a tres enlaces.

Por último, en el espectro RMN de  $^{31}\text{P}$  se observan dos señales, un heptuplete en -144.6 ppm que corresponde al fósforo del contra ion  $\text{PF}_6^-$ , y un singulete en 23.6 ppm que corresponde al átomo de fósforo de la fosfina presente en la molécula; este desplazamiento químico es típico para compuestos con algún enlace P-Ru, evidenciado la coordinación de la difenilfosfina [65].

Este compuesto se obtuvo en forma de cristales estables al aire con forma de aguja y de tonalidad ámbar con un rendimiento relativamente bajo. Al analizar un cristal por DRX se pudo confirmar la formación del compuesto **7** como se elucidó por RMN. En este caso solo se pudo obtener la imagen del compuesto (**Figura 22**) con átomos refinados isotrópicamente, esto debido a que los cristales no fueron de buena calidad lo cual no permitió hacer un refinamiento. Se sugiere recrystalizar el compuesto y coleccionar a baja temperatura.



**Figura 22.** Estructura molecular del compuesto **7** determinada por DRX.

En la **Figura 23** se observan los espectros de IR de los compuestos **4** y **6**, ambos tienen en común al *p*-cimeno. Se observan las bandas correspondientes al estiramiento C-H del tipo aromático, las cuales aparecen en 3047 y 3103  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que las bandas en 1472 y 1462  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente corresponden a la interacción carbono-carbono del esqueleto aromático en ambos compuestos.

Las bandas débiles en 2973 y 2969  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento asimétrico C-H, mientras que las bandas que aparecen en 2812 y 2883  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente se deben al estiramiento simétrico del mismo grupo funcional. Por otro lado, las bandas en 1388 y 1390  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente se deben a la vibración de flexión del tipo simétrico del grupo  $\text{CH}_3$ .

Las bandas correspondientes a la presencia de los ligantes TMEDA y 1,3-PDA en **4** y **6** respectivamente se observan en 1040  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-N en **4**, por otro lado, la banda de absorción que corresponde a la vibración del mismo tipo de enlace se observa en 1027  $\text{cm}^{-1}$  en **6**. Además de que esta última banda se complementa con la presencia de dos bandas débiles en 3318 y 3248  $\text{cm}^{-1}$  debido a que se trata de una amina primaria. Dichas bandas representan el estiramiento simétrico y asimétrico del enlace N-H respectivamente. Por último, la banda débil en 1603  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de flexión del enlace N-H.

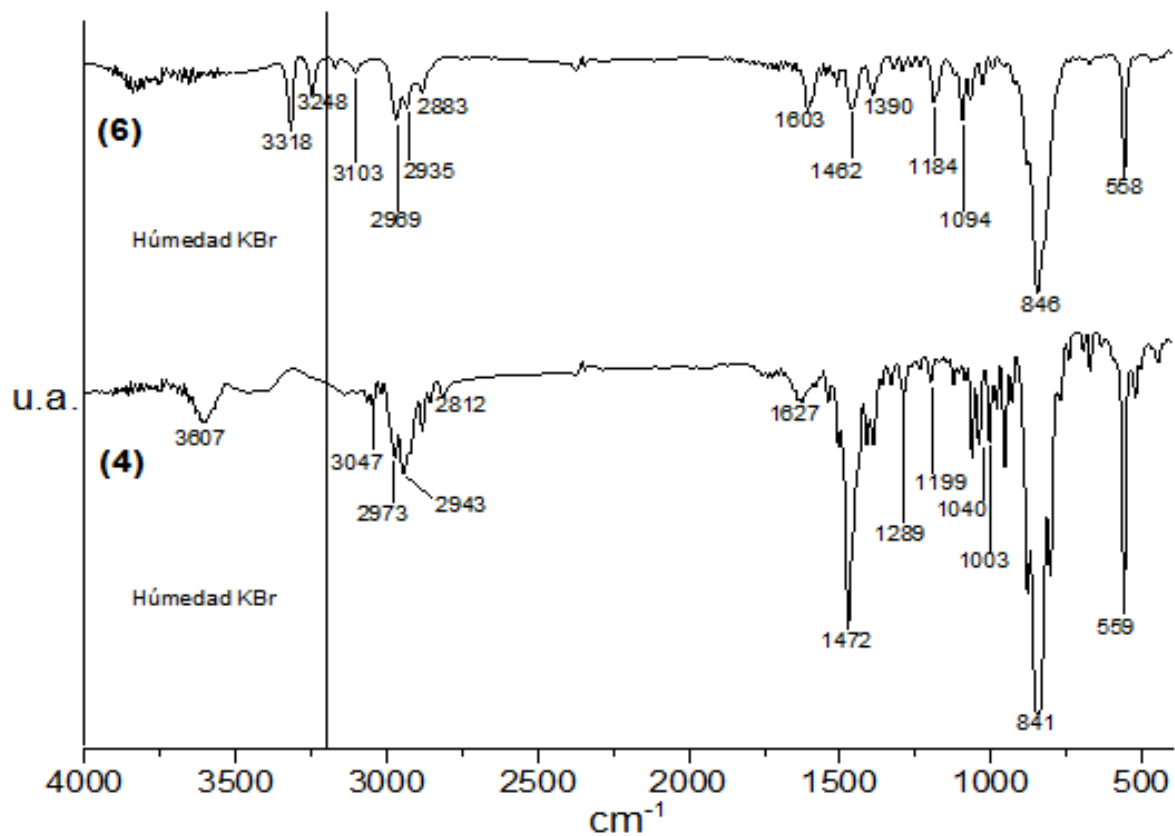
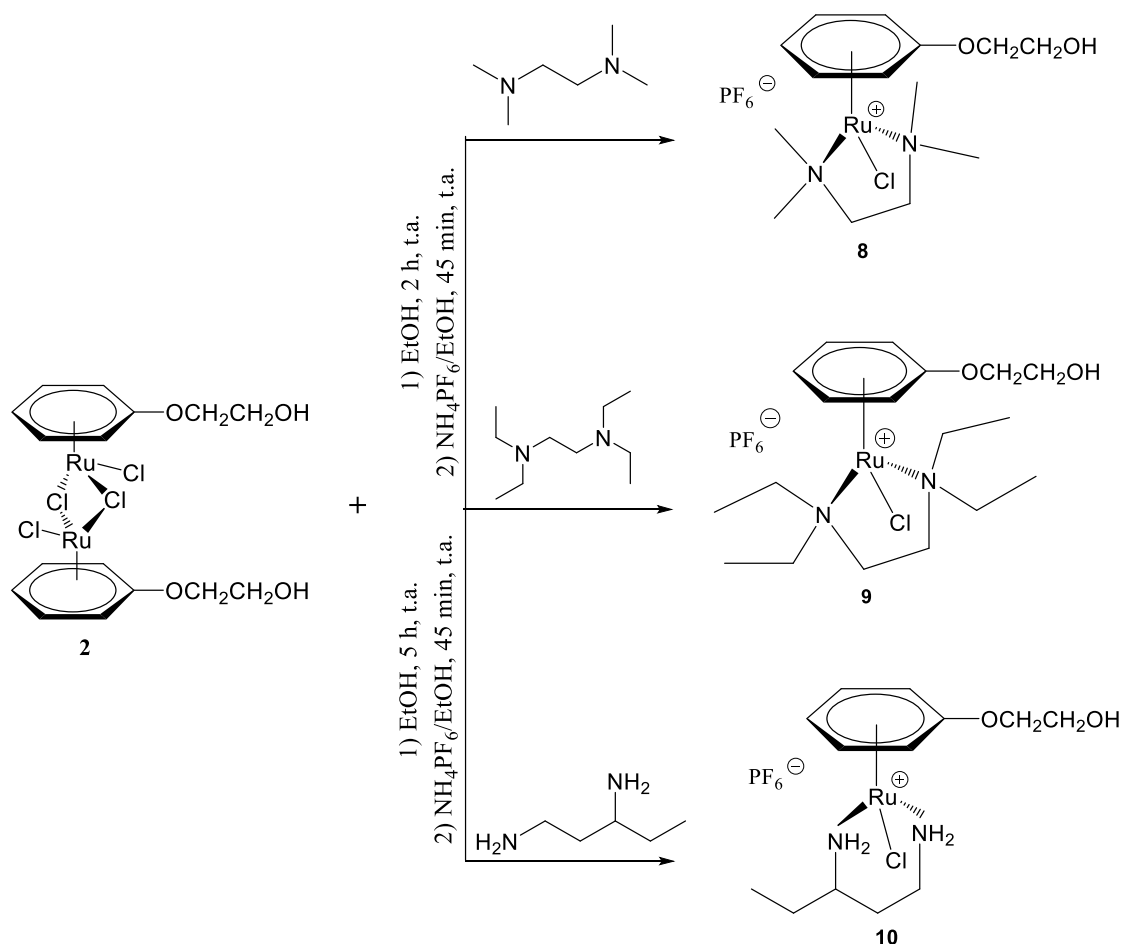


Figura 23. Espectros de IR de los compuestos 4 y 6



### 6.3 Caracterización y purificación de compuestos con ligantes areno funcionalizado - OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y diaminas.

Como se mencionó anteriormente la introducción de un grupo funcional polar en el fragmento areno no solo permite la modificación de las propiedades estéricas y electrónicas de los derivados resultantes, sino que le confiere comportamientos interesantes en el área de la catálisis. De acuerdo con lo anterior resulta de interés la síntesis de nuevos compuestos tipo medio-sándwich con el areno funcionalizado y ligantes amina, por esta razón se estudió la reactividad del compuesto dimetálico  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}_2]_2$  (**2**) frente a diferentes aminas: la tetrametil etilendiamina  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  **TMEDA**, tetraetil etilendiamina  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2]$  **TEEDA**, y 1,3-pentanodiamina  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$  **1,3-PDA** como se observa en el **Esquema 11**.

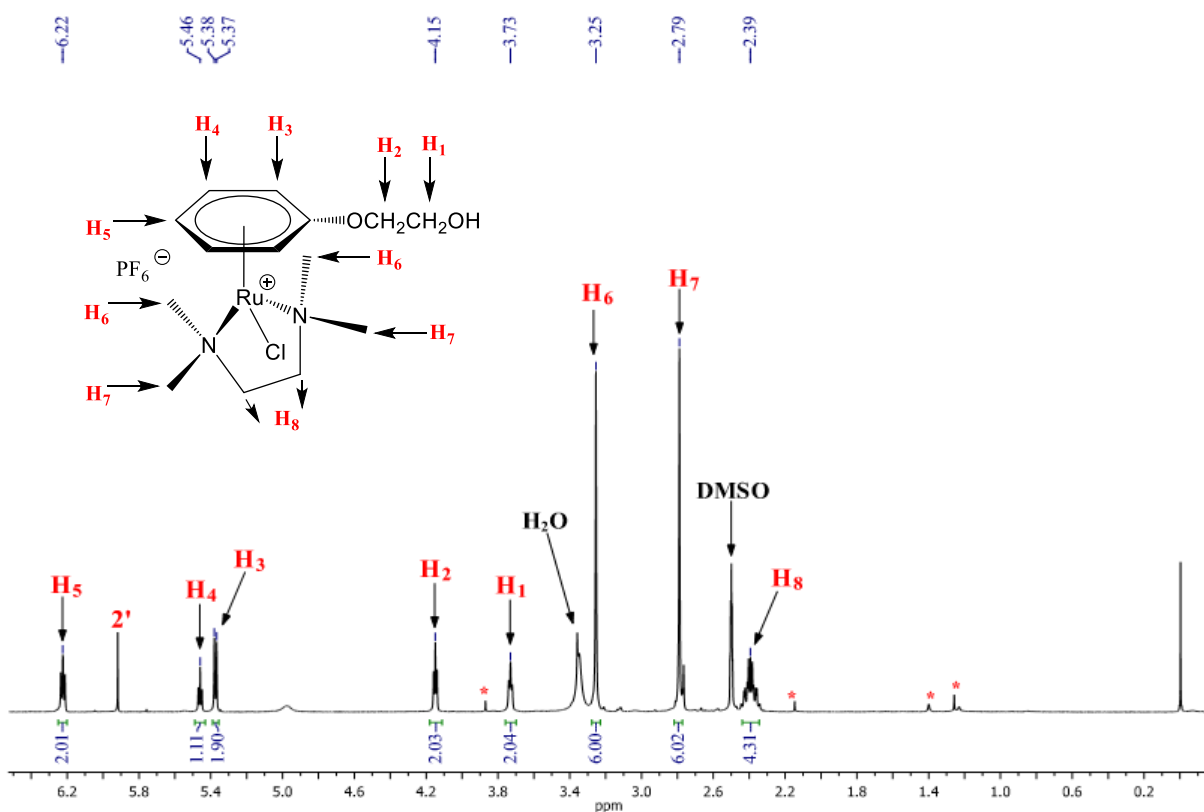


**Esquema 11.** Estudio de reactividad de **2** frente a diferentes aminas.

Se obtuvieron los correspondientes compuestos monometálicos  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{RuCl}(\text{diamina})\text{Cl}]\text{PF}_6^-$  (**8**, **9** y **10**). **8** y **10** se caracterizaron por RMN y por IR, espectrometría de masas utilizando las técnicas FAB<sup>+</sup> y alta resolución y por DRX. Conviene mencionar que se infiere la formación del compuesto **9** por los análisis de espectrometría de masa FAB<sup>+</sup> y de alta resolución como se describe posteriormente.

El compuesto  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{TMEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (**8**) se sintetizó con un rendimiento cuantitativo. En el espectro RMN de <sup>1</sup>H (**Figura 24**) se observaron las señales correspondientes al anillo aromático coordinado en 6.22 (H<sub>5</sub>, J<sub>H-H</sub> = 6 Hz), 5.45 (H<sub>4</sub>, (J<sub>H-H</sub> = 5.5 Hz) y 5.38 (H<sub>3</sub>, J<sub>H-H</sub> = 6.5 Hz) ppm, las primeras dos como tripletes y la última como un doblete; las señales que corresponden al sustituyente hidroxietoxilo se observaron como tripletes en 4.15 (H<sub>2</sub>, J<sub>H-H</sub> = 5 Hz) y 3.73 (H<sub>1</sub>, J<sub>H-H</sub> = 5 Hz) ppm.

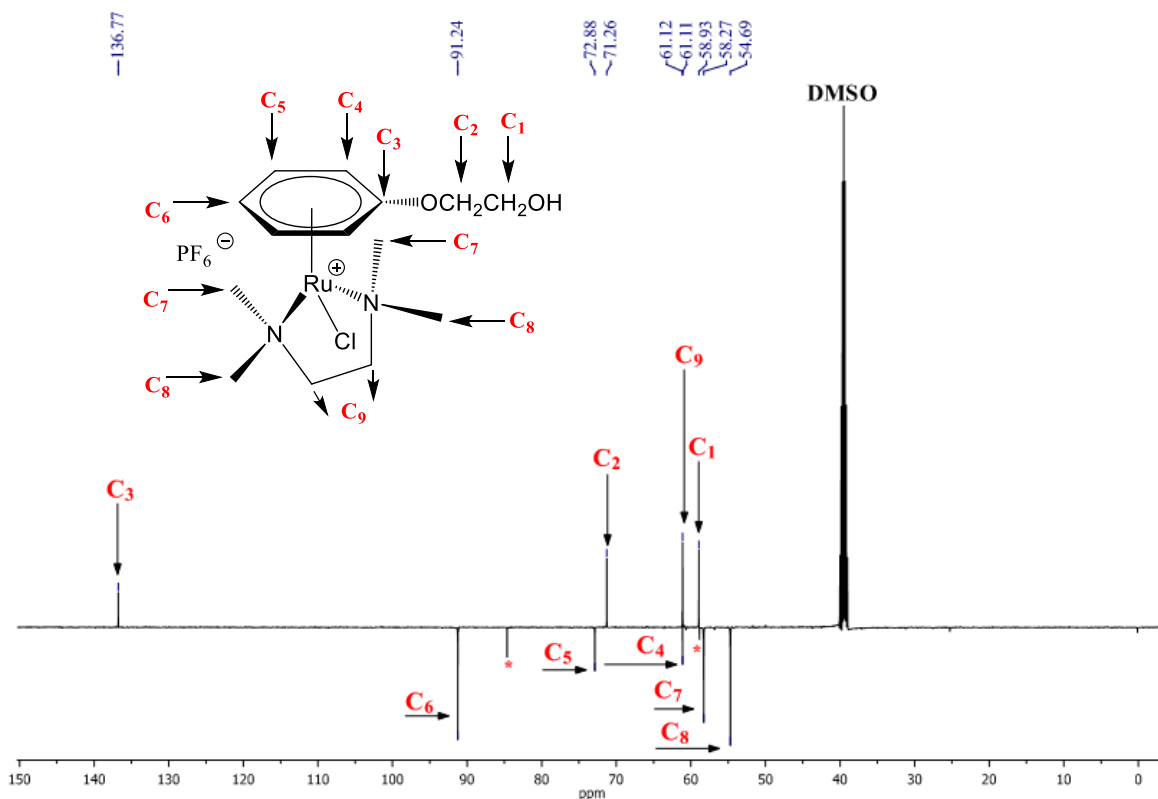
Las señales correspondientes a la TMEDA coordinada se observaron en 2.39 (H<sub>8</sub>) ppm como un triplete para los grupos metilenos, los 4 grupos metilos se observaron como dos señales simples e intensas en 3.25 (H<sub>6</sub>) y 2.78 (H<sub>7</sub>) ppm para cada par.



**Figura 24.** Espectro RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) de **8**. \* trazas de **2'**.

Respecto a la RMN- $^{13}\text{C}$  (**Figura 25**) los desplazamientos químicos observados corresponden a los átomos de carbonos del compuesto **8**. aromáticos se observaron en 136.8 ( $\text{C}_3$ ) ppm para el carbono cuaternario y en 61.1 ( $\text{C}_4$ ), 72.9 ( $\text{C}_5$ ) y 91.2 ( $\text{C}_6$ ) ppm para los carbonos metínicos.

Las señales producidas por los carbonos aromáticos se observaron en 58.9 ( $\text{C}_1$ ) y 71.3 ( $\text{C}_2$ ) ppm, mientras que las producidas por los carbonos que conforman el ligante TMEDA se observaron en 54.7 ( $\text{C}_8$ ) y 58.3 ( $\text{C}_7$ ) ppm para los 2 pares de carbonos metílicos respectivamente y, por último, la señal en 61.1 ( $\text{C}_9$ ) ppm que corresponde a los 2 carbonos del grupo  $\text{CH}_2$ , estos dos resultaron ser químicamente equivalentes.



**Figura 25.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **8**.

En el espectro de masas  $\text{FAB}^+$  (**Anexo B4**) se observó el ion molecular  $[\text{M}]^+$  en 391 m/z con intensidad relativa del 16% aprox. En la tabla 7 se enlistan los fragmentos más importantes observados en el espectro y en el **Anexo B5** se puede observar la representación gráfica del patrón de fragmentación propuesto para el compuesto **8**.

Como se mencionó anteriormente con respecto al compuesto  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(\text{TEEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (**9**) se tiene evidencia de su formación por el espectro de masas FAB<sup>+</sup> (**Anexo B6**). Se observó el ion molecular  $[\text{M}]^+$  en 447 m/z con intensidad relativa del 13% aprox. En la **Tabla 7** se enlistan los fragmentos más importantes observados en el espectro y en el **Anexo B7** se puede observar la representación gráfica del patrón de fragmentación propuesto el compuesto **9**.

**Tabla 7.** Iones observados por espectrometría de masas-FAB<sup>+</sup> del compuesto **9**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z	Intensidad (%)
M <sup>+</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClRu	447	13
M <sup>+</sup> - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> ClRu	386	4
M <sup>+</sup> - C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ClRu	273	3
M <sup>+</sup> - C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ClRu	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	172	20
M <sup>+</sup> - C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ClRu	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>2</sub>	154	100
M <sup>+</sup> - C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> NCIRu	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	100	24
M <sup>+</sup> - C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> NCIRu	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	86	18
M <sup>+</sup> - C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ClRu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	14

De manera complementaria, en la **Tabla 8** se presentan los resultados obtenidos del análisis de masas de alta resolución.

**Tabla 8.** Análisis elemental de **9** vía alta resolución.

Átomos	C	H	O	Cl	N	Ru
Número de átomos esperados	18	34	2	1	2	1
Número de átomos observados	18	34	2	1	2	1
Ion molecular observado	447.1342 m/z (38.1%)					
Ion molecular estimado	447.1352 m/z					

Por otro lado la evidencia de la coordinación de la 1,3-PDA al rutenio en el compuesto  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{Ru}(1,3\text{-PDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$  (**10**) fue por RMN. Es importante mencionar que el compuesto se obtuvo en rendimientos bajos, lo cual hizo difícil su purificación. A diferencia de la reacción del diméromo **1** con este ligante, aquí se formaron dos isómeros. En el espectro de <sup>1</sup>H se observan las señales para los correspondientes isómeros **10** y **10'** y otras especies no

identificadas. Para el ligante areno se observan dos tripletes en 5.98 y 5.21 ppm y un doblete en 5.26 correspondientes a los grupos metino del areno, así como señales triples en 3.70 y 4.15 ppm para los grupos metileno del sustituyente  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . La diamina coordinada al metal aparece en 0.86 ppm como triplete para el grupo metilo y en la región de 1.10-3.20 ppm aparecen como señales múltiples los correspondientes a los grupos metileno. El H unido al C asimétrico aparece traslapado en 2.60 ppm como señal múltiple. En el experimento APT aparecen los carbonos cuaternarios, secundarios y terciarios de las moléculas **10** y **10'**. Así como de las especies no identificadas.

Los compuestos **8**, **9** y **10** fueron caracterizados por IR (**Figura 26**); estos tienen en común el fragmento areno sustituido con el grupo hidroxietoxilo por lo que las bandas en 3477, 3448 y 3599  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente son correspondientes al enlace intermolecular O-H del sustituyente  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , mientras que las bandas en 1051, 1067 y 1077  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente corresponden a las vibraciones de tensión del grupo  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Por otro lado, las bandas de absorción en 1272, 1264 y 1262  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente corresponden al estiramiento asimétrico del grupo C-O-C.

Las bandas que aparecen en 3034, 3095 y 3112  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente para **8**, **9** y **10** corresponden al estiramiento C-H del tipo aromático, mientras que las bandas en 1533, 1537 y 1524  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente corresponden a la interacción carbono-carbono del esqueleto aromático. Se observan también las bandas correspondientes a la flexión fuera del plano del enlace C-H del tipo aromático en 837, 837 y 839  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Con respecto a los ligantes diamina, **8** y **9** las bandas de absorción que aparecen en 1026 y 1015  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente corresponden a las vibraciones de tensión del enlace C-N no conjugado, mientras que para el compuesto **10** la banda de absorción correspondiente a este mismo enlace se observa en 1030  $\text{cm}^{-1}$ . Tomando en cuenta que el ligante de este último es una amina primaria se pueden observar otras bandas de absorción complementarias, por ejemplo, las dos bandas débiles en 3260 y 3244  $\text{cm}^{-1}$  que representan los modos de estiramiento simétricos y asimétricos del enlace N-H así como la banda en 1607  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de flexión tipo tijera del enlace N-H.

Las bandas de absorción de la cadena hidrocarbonada de estos ligantes son las que aparecen en 1462, 1468 y 1462  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y representan la flexión tipo tijera del grupo  $\text{CH}_2$  mientras que las bandas en 2927, 2939 y 2973  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente corresponden al estiramiento asimétrico del grupo  $\text{CH}_3$ . Las vibraciones de flexión C-C ocurren a bajas frecuencias y generalmente no se logran observar en un espectro de infrarrojo, sin embargo, en estos casos particulares se distinguen claramente y aparecen como bandas intensas en 555, 558 y 557  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

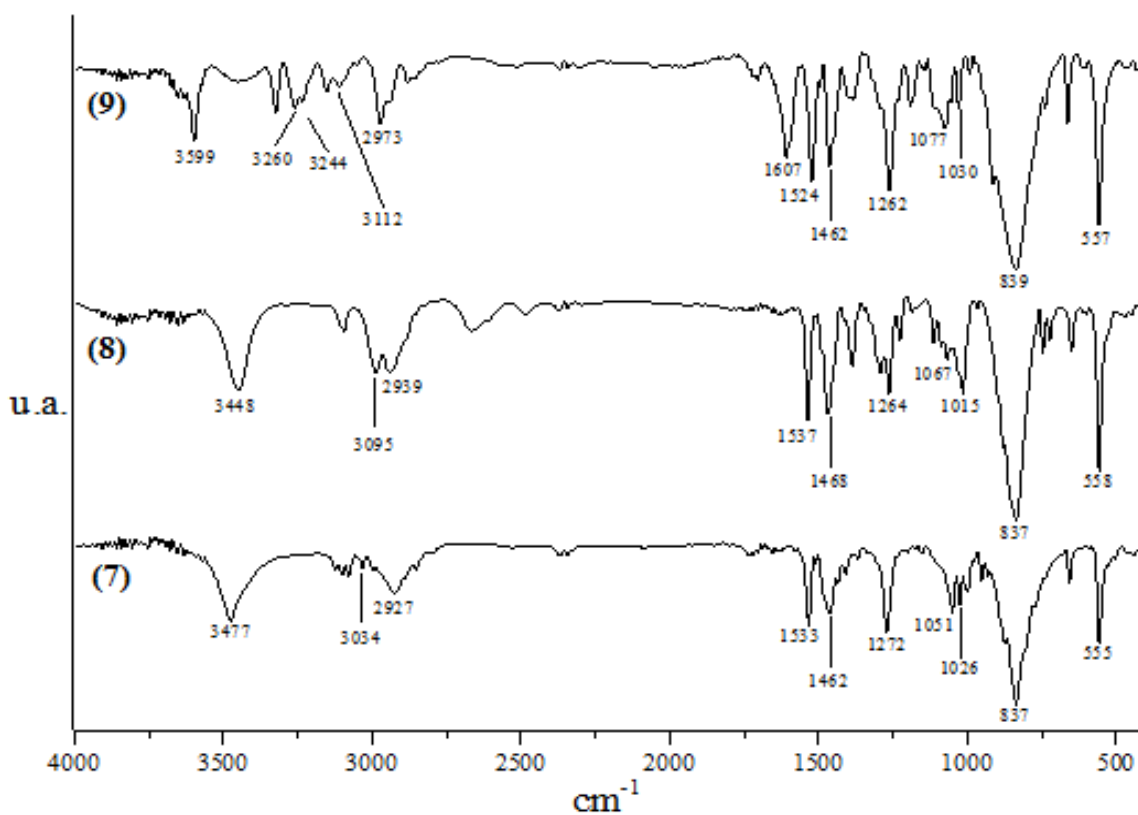
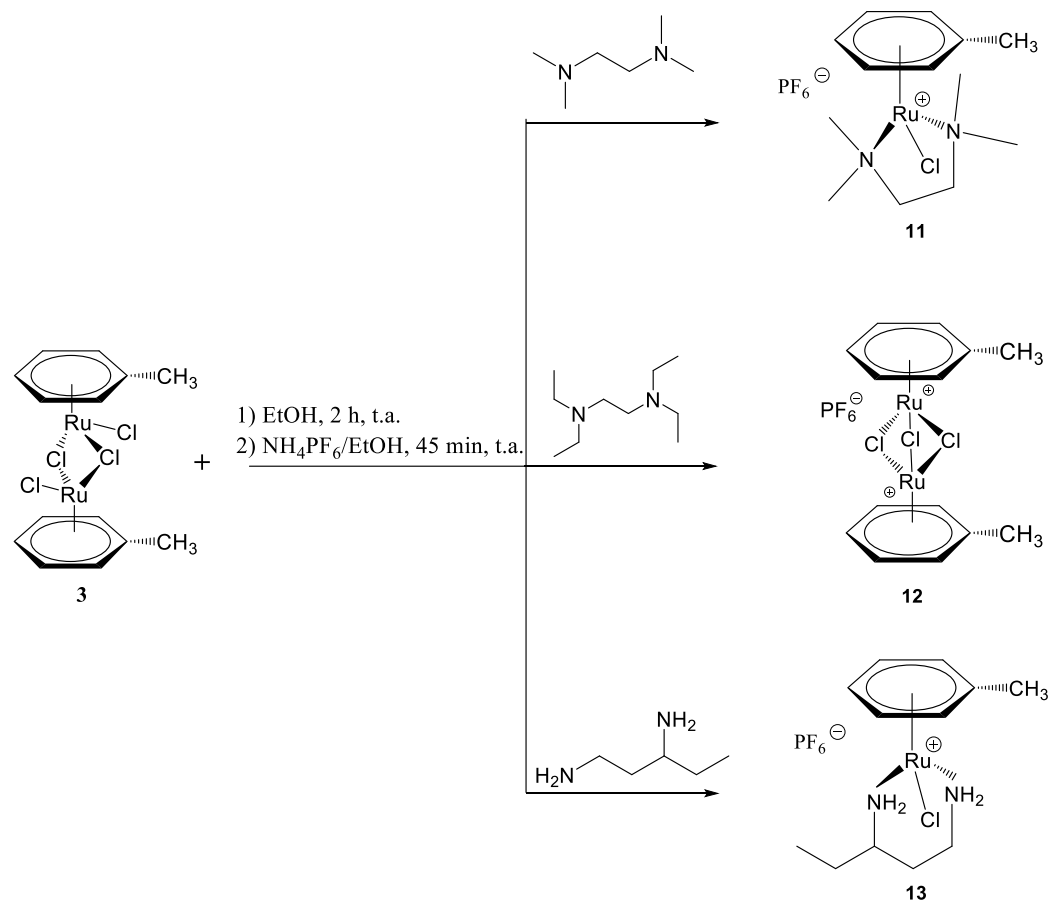


Figura 26. Espectros de IR de los compuestos 8, 9 y 10

#### 6.4 Caracterización y purificación de compuestos con ligantes areno-CH<sub>3</sub> y diaminas.

De acuerdo con el **Esquema 12** la reactividad del compuesto dimetálico [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**) frente a la **TMEDA** y la **1,3-PDA** da lugar a los compuestos monometálicos [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)Ru(diamina)Cl]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**11** y **13**). La reacción con la TEEDA favorece la formación dimetálico triclorado [{(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)Ru}<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**12**).

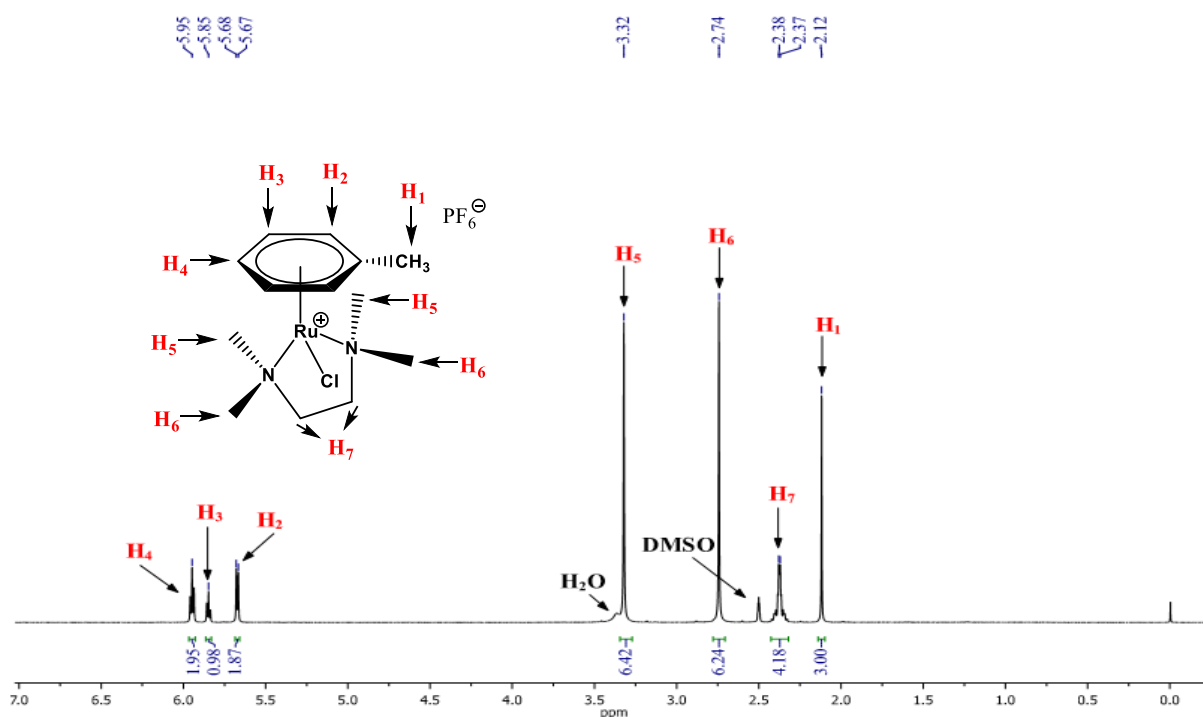


**Esquema 12.** Estudio de reactividad de **3** frente a diferentes aminas.

El compuesto [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)Ru(TMEDA)Cl]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**11**) se sintetizó a partir de la reacción entre **3** y la TMEDA como cristales cúbicos estables al aire de tonalidad rojo intenso con un rendimiento cuantitativo. En el espectro RMN de <sup>1</sup>H (**Figura 27**) se pueden observar las señales correspondientes a los -CH aromáticos en 5.95 (H<sub>4</sub>) y 5.85 (H<sub>3</sub>) ppm como tripletes (J<sub>H-H</sub> = 5.75 Hz) y un doblete en 5.68 (H<sub>2</sub>, J<sub>H-H</sub> = 6 Hz) ppm; y la señal que corresponde al

sustituyente del anillo aromático, el grupo  $-\text{CH}_3$ , es la que se observa como singulete que integra para 3 hidrógenos en 2.12 ppm.

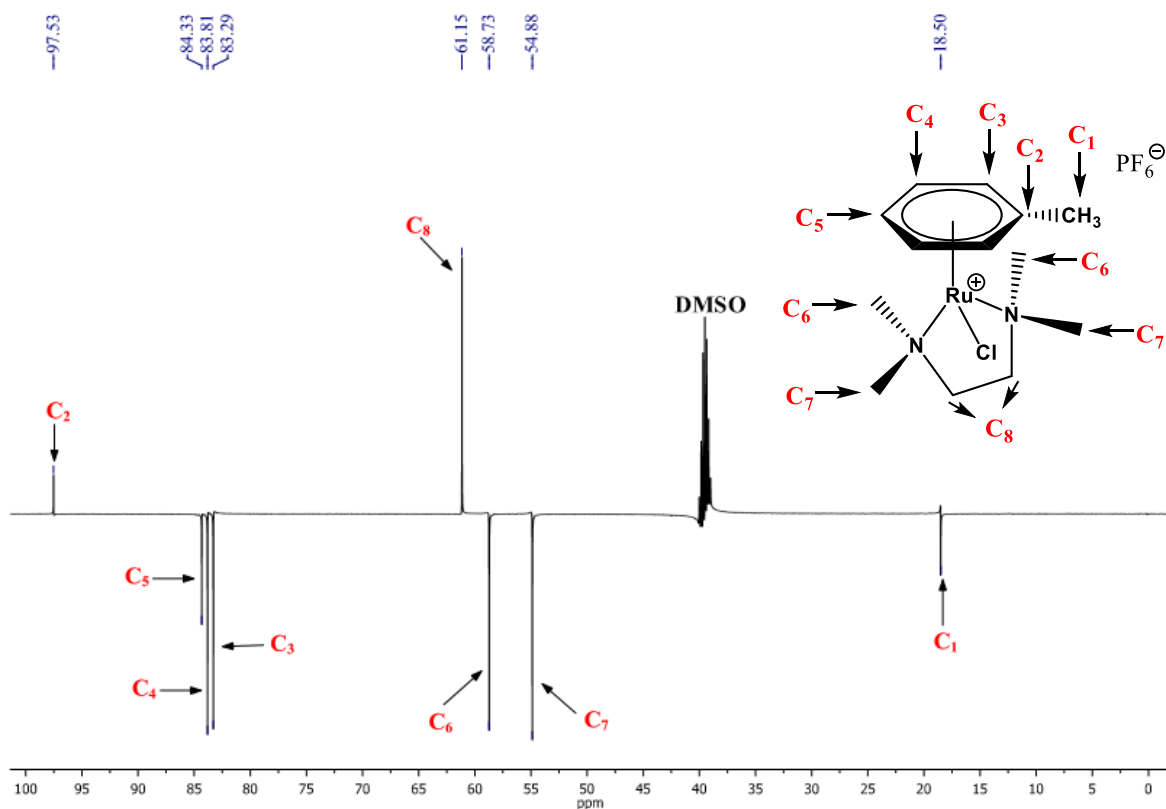
El compuesto **11**, al igual que sus análogos **4** y **8** presenta el mismo comportamiento para las señales que corresponden a la presencia del ligante TMEDA, es decir, los 4 grupos metilos unidos a los nitrógenos se presentan como dos señales simples de gran intensidad que integran cada una para 6 hidrógenos y se deben a cada par de ellos, mientras que los 2 grupos  $-\text{CH}_2$  se presentan como un multiplete en 2.38 ppm que integra para 4 hidrógenos. Las señales simples de los metilos son las que se observan en 3.32 ( $\text{H}_5$  y  $\text{H}_5'$ ) y 2.74 ( $\text{H}_6$  y  $\text{H}_6'$ ) ppm. Por último, la señal en 2.38 ppm ( $\text{H}_7$ ) es la que corresponde a los grupos metilenos.



**Figura 27.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de **11**.

En el espectro RMN- $^{13}\text{C}$ -APT (**Figura 28**) se observaron las señales correspondientes al anillo aromático en 97.5 ( $\text{C}_2$ ) ppm para el carbono cuaternario y el resto en 84.3 ( $\text{C}_5$ ), 83.8 ( $\text{C}_4$ ) y 83.3 ( $\text{C}_3$ ) ppm. Para el sustituyente  $-\text{CH}_3$  se observa la señal a campo alto en 18.5 ( $\text{C}_1$ ) ppm. Las señales del ligante TMEDA se observaron en 61.1 ( $\text{C}_8$ ) para los carbonos de los grupos  $-\text{CH}_2$  y en 58.73 ( $\text{C}_6$ ) y 54.88 ( $\text{C}_7$ ) ppm para los C de los grupos metilo enlazados al N.





**Figura 28.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **11**.

Por otro lado, en el espectro de masas  $\text{FAB}^+$  (**Anexo B8**), se logró observar el ion molecular en 344 m/z con una intensidad relativa del 40% y el pico base en 154 m/z con una intensidad del 100%. En la **Tabla 11** se describen los fragmentos observados en dicho espectro y en el **Anexo B9** se representa el patrón de fragmentación propuesto para el compuesto **11**.

**Tabla 11.** Iones observados por espectrometría de masas- $\text{FAB}^+$  del compuesto **11**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z	Intensidad (%)
Compuesto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Ru}(\text{TEEDA})\text{Cl}]^+\text{PF}_6^-$			
$\text{M}^+$	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{ClRu}$	344	40
$\text{M}^+ - \text{Cl}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Ru}$	309	6
$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2 - \text{H}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{ClRu}$	115	67
$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClRu} - \text{H}$	$\text{C}_7\text{H}_7$	91	29
$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{ClRu}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	77	25

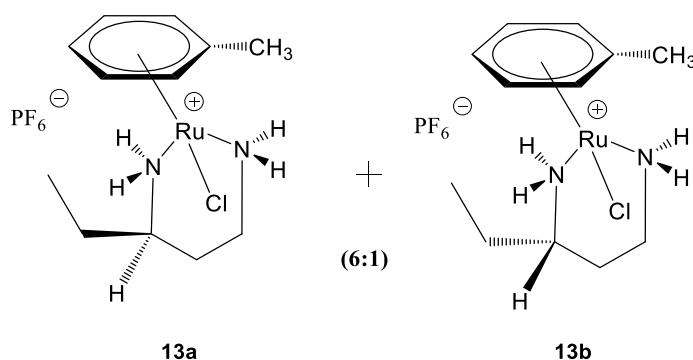
Además también se obtuvo el análisis elemental del compuesto **11** como se muestra en la **Tabla 12**.

**Tabla 12.** Análisis elemental de **11** vía masas de alta resolución.

Átomos	C	H	Cl	N	Ru
Número de átomos esperados	13	24	1	2	1
Número de átomos observados	13	24	1	2	1
Ion molecular observado	345.0689 m/z (100%)				
Ion molecular estimado	345.0671 m/z				

Por otro lado, resultó que bajo las condiciones suaves de reacción la TEEDA no se coordina con los compuestos **1** y **3**. Se favorece la formación de especies tricloradas, en el caso de **3** se formó  $[\{(C_6H_5CH_3)Ru\}_2Cl_3]PF_6^-$  (**12**). El crudo de la reacción se intentó purificar de la misma manera que se hizo para el compuesto **5**. Desafortunadamente y a pesar de los intentos de cristalización por diferentes técnicas, no se pudieron obtener cristales, por lo que el sólido solo se analizó por espectrometría de masas donde se observa el ion molecular en 639 m/z con una intensidad relativa del 1%.

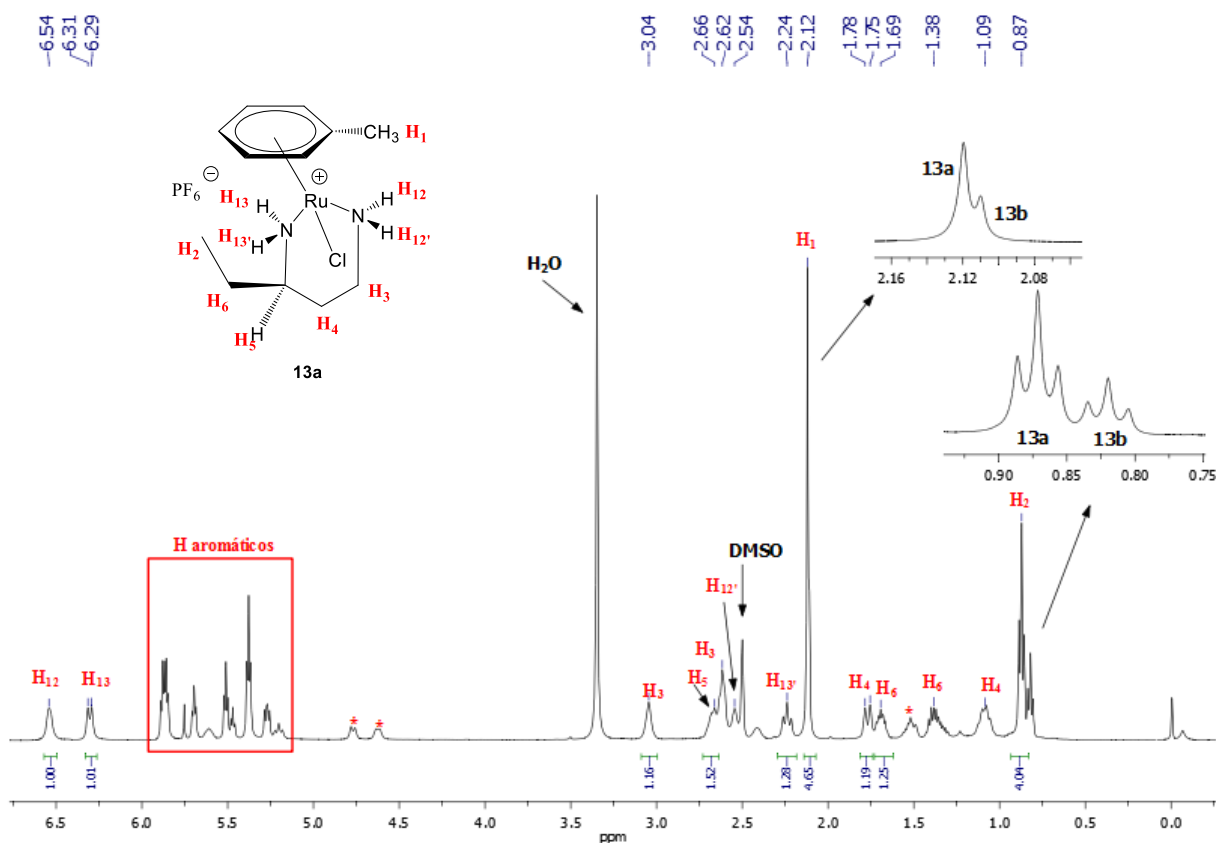
Continuando con la reactividad del compuesto **3** y el ligante 1,3-PDA se obtuvo un sólido amarillo estable al aire en rendimiento alto. Su caracterización por RMN en una y dos dimensiones muestra la formación de dos isómeros configuracionales **13a** y **13b** en una relación 6:1 para el isómero R y S respectivamente (**Figura 29**).



**Figura 29.** Isómeros configuracionales de **13**.

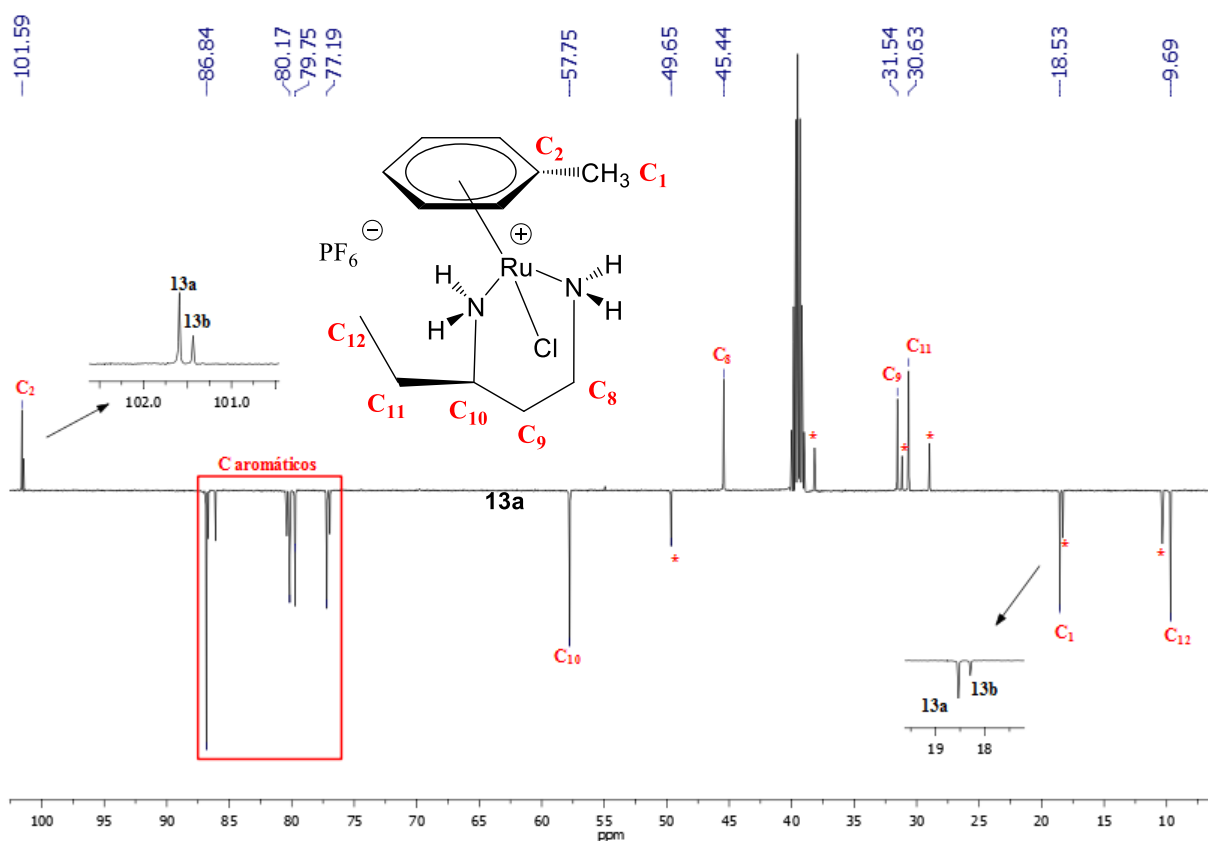
En el espectro RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 30**) se muestran identificadas las señales correspondientes al isómero **13a** y las marcadas con asteriscos corresponden al isómero **13b** algunas de ellas se encuentran traslapadas con las señales de **13a**. La señal simple en 2.12 ppm ( $\text{H}_1$ ) corresponde al metilo que sustituye al anillo aromático, mientras que en 0.87 ppm ( $\text{H}_2$ ) se observa un triplete correspondiente al metilo terminal del ligante aminado; en 2.62 y 2.04 ppm ( $\text{H}_3$ ) se observan las señales correspondientes al  $\text{CH}_2$  unido directamente a un nitrógeno, en 1.09 y 1.77 ppm ( $\text{H}_4$ ) aparecen las señales correspondientes al  $\text{CH}_2$  de la cadena alifática, en 2.66 ppm ( $\text{H}_5$ ) se observa la señal del CH unido directamente a un nitrógeno y por último, en 1.38 y 1.75 ( $\text{H}_6$ ) se observa la señal correspondiente al  $\text{CH}_2$  unido directamente al  $\text{CH}_3$  terminal.

Los protones correspondientes a los grupos amino se observan en 2.54 y 6.54 ppm para  $\text{H}_{12}$  y  $\text{H}_{12}'$  respectivamente, y en 2.24 y 6.30 ppm para  $\text{H}_{13}$  y  $\text{H}_{13}'$  respectivamente.



**Figura 30.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de **13a** y **13b**.

Por otro lado, en el espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (**Figura 31**) se lograron asignar los carbonos correspondientes al ligante 1,3-PDA y al ligante areno para ambos isómeros **13a** y **13b**. El carbono cuaternario se observa en 101.6 ppm ( $\text{C}_2$ ), los carbonos correspondientes al anillo aromático ( $\text{C}_{2-7}$ ) se observan en la región de 77 a 87 ppm y el carbono del metilo que sustituye al anillo se observa en 18.5 ppm ( $\text{C}_1$ ). Los carbonos correspondientes a la cadena alifática del ligante aminado son los que se observan en 9.7 ppm ( $\text{C}_{12}$ ) para el metilo terminal, en 30.6 ( $\text{C}_{11}$ ), 31.5 ( $\text{C}_9$ ) y 45.4 ( $\text{C}_8$ ) ppm se observan los carbonos correspondientes a los  $\text{CH}_2$  presentes y por último, en 57.8 ppm se observa la señal correspondiente al carbono al CH,  $\text{C}_{10}$ .



**Figura 31.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de los isómeros **13a** y **13b**.

El análisis de los compuestos **11** y **13** por IR (**Figura 32**) muestra espectros similares, las bandas de absorción en 2929 y 2856  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **11** y en 2966 y 2889  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto **13** se asignan al anillo aromático sustituido con el grupo metilo, las cuales corresponden a las vibraciones producidas por los estiramientos asimétricos y simétricos respectivamente del enlace C-H del grupo metilo.

Las bandas correspondientes al estiramiento del enlace C-H de los átomos que conforman el anillo aromático se observan en 3113 y 3167  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. También se observan bandas de débil intensidad en 1002 y 1068  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y corresponden a las vibraciones producidas por la flexión dentro del plano del enlace C-H. Por el contrario, las bandas resultantes de la absorción producida por la flexión fuera del plano del mismo enlace se muestran, en ambos casos con una gran intensidad y aparecen en 839 y 829  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Por último, las bandas producidas debido a las vibraciones de flexión C-C se observan 559 y 557  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Las bandas de estiramiento correspondientes al ligante diamina en el compuesto **11** aparece en 1066  $\text{cm}^{-1}$  como una banda muy débil y corresponde a la vibración de tensión del enlace C-N no conjugado. En el espectro de infrarrojo del compuesto **13** se aprecia la presencia de dos bandas de débil intensidad en 3329 y 3236  $\text{cm}^{-1}$  producidas por los estiramientos simétricos y asimétricos respectivamente del enlace N-H, así como la banda en 1612  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de flexión tipo tijera del enlace N-H. Por último, la banda en 1026  $\text{cm}^{-1}$  confirma el comportamiento esperado puesto que representa la vibración del enlace C-N.

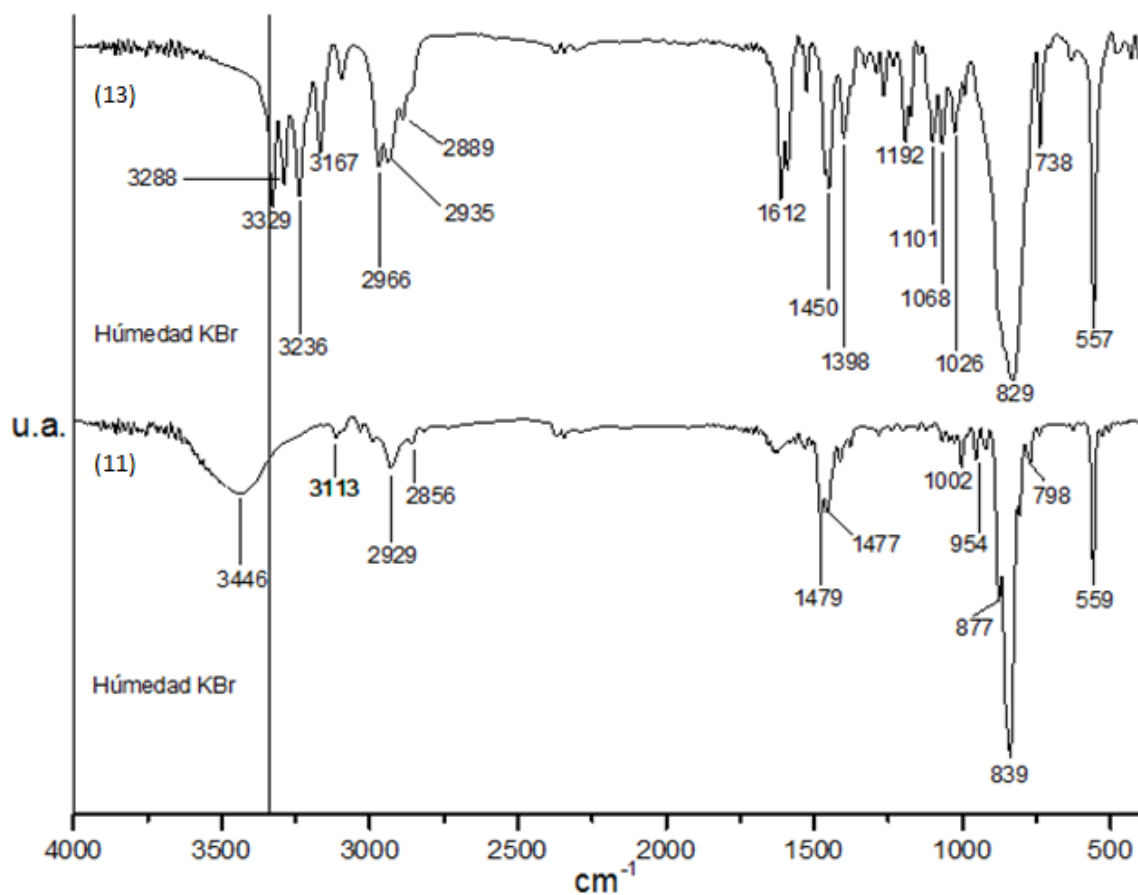


Figura 32. Espectros de IR de los compuestos 11 y 13.

### 6.5 Estudio estructural de los compuestos 4, 8 y 11

La estructura molecular de los compuestos con el ligante TMEDA 4, 8 y 11 se llevó a cabo por la técnica DRX de monocristal. En la **Tabla 9** se muestran los datos cristalográficos de estos compuestos.

**Tabla 9.** Datos Cristalográficos de los compuestos 4, 8 y 11.

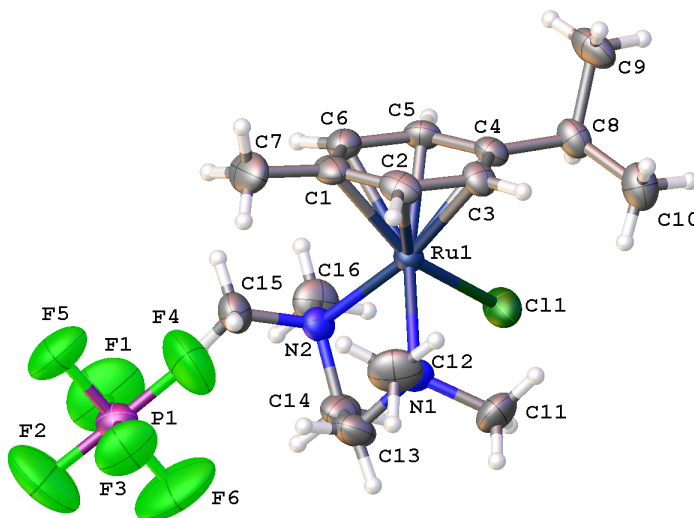
Compuesto	4	8	11
<b>Fórmula molecular</b>	$C_{16}H_{30}ClF_6N_2PRu$	$C_{14}H_{26}ClF_6N_2O_2PRu$	$C_{13}H_{24}ClF_6N_2PRu$
<b>Peso molecular</b>	531.91 g/mol	535.86 g/mol	489.83 g/mol
<b>Forma y color</b>	Cubos color vino		
<b>Tamaño de cristal/mm<sup>3</sup></b>	$0.4087 \times 0.3233 \times 0.1443$	$0.3941 \times 0.1966 \times 0.0923$	$0.6217 \times 0.5138 \times 0.2225$

<b>Sistema cristalino</b>	monoclínico	monoclínico	monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a/Å</b>	8.4819(4)	7.7363(3)	7.8307(3)
<b>b/Å</b>	11.7902(8)	26.4534(15)	12.2522(5)
<b>c/Å</b>	20.9707(12)	9.5123(5)	19.4123(9)
<b>α/°</b>	90	90	90
<b>β/°</b>	91.535(5)	93.563(4)	93.326(4)
<b>γ/°</b>	90	90	90
<b>Volumen/Å<sup>3</sup></b>	2096.4(2)	1942.95(17)	1859.35(13)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>D<sub>calc</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.739	1.832	1.750
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	0.252	1.095	1.127
<b>F(000)</b>	1508	1080.0	984.0
<b>Datos de colección</b>			
<b>Difractómetro</b>	Xcalibur, Atlas, Gemini		
<b>Radiación</b>	MoKα (λ = 0.71073)		
<b>Temperatura (K)</b>	293(2)		
<b>Rango 2θ para la colección</b>	5.918 a 52.112	6.11 a 52.112	6.182 a 52.104
<b>Rangos indexados</b>	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 25	-9 ≤ h ≤ 9, -32 ≤ k ≤ 32, -11 ≤ l ≤ 11	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
<b>Reflexiones colectadas</b>	21845	20512	19682
<b>Relación datos/ parámetros</b>	4142/0/251	3842/0/252	3670/0/223
<b>Índices finales [I&gt;=2σ (I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0374, wR <sub>2</sub> = 0.0743	R <sub>1</sub> = 0.0322, wR <sub>2</sub> = 0.0656	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.0925
<b>R (todos los</b>	R <sub>1</sub> = 0.0627, wR <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> = 0.0412, wR <sub>2</sub> =	R <sub>1</sub> = 0.0538,

<b>datos)</b>	= 0.0874	0.0691	wR <sub>2</sub> = 0.1035
<b>Goodness-of-Fit on F<sup>2</sup></b>	1.066	1.074	1.065

Se tiene una vista de la estructura molecular de los compuestos **4** (Figura 33), **8** (Figura 34) y **9** (Figura 35). El estudio en estado sólido muestra para los tres compuestos una geometría pseudooctaédrica alrededor del átomo metálico, el ligante areno ocupa tres sitios de coordinación y los otros tres sitios lo ocupan el átomo de cloro y la diamina coordinada; se observa el PF<sub>6</sub> como contraión.

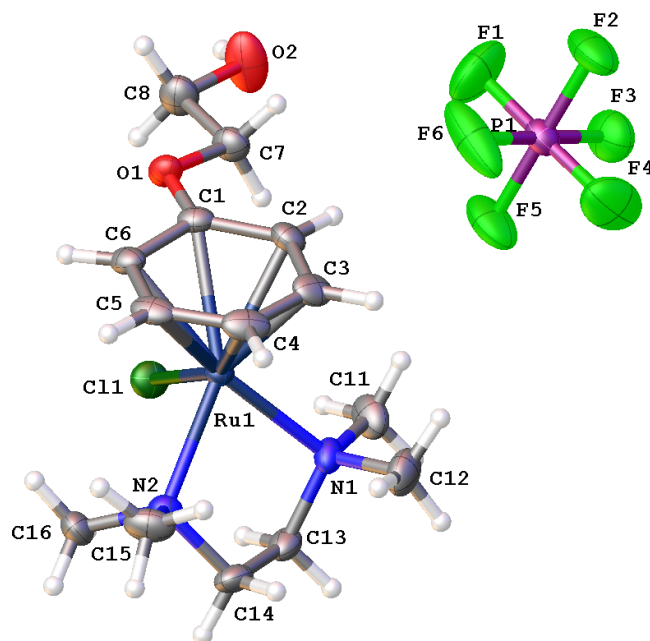
En la **Tabla 10** se muestran las distancias entre los átomos de carbono C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> del areno coordinado al rutenio, las distancias promedio son de 1.410 (5), 1.409 y 1.400 Å para **4**, **8** y **11** respectivamente, por otro lado, las distancias del Ru al centroide del anillo son 1.7019 (15), 1.6927 (12) y 1.6819 (17) Å, para **4**, **8** y **11** respectivamente. Estos son valores típicos para carbonos que tienen la carga deslocalizada en compuestos semejantes como: [(*p*-cimeno)Ru([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))Cl]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> [66], [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)RuCl(η<sup>2</sup>-NH(Ts)CH(R)CH(R)NH<sub>2</sub>)] [67] [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)NH<sub>2</sub>)Ru(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)Cl]Cl y [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Ru(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)Cl]PF<sub>6</sub><sup>-</sup> [68].



**Figura 33.** Estructura molecular del compuesto **4**.

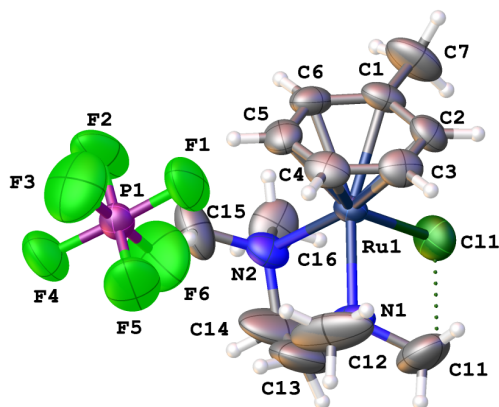


En la **Tabla 13** se observan las distancias de enlace para los átomos Ru-N<sub>1</sub> y Ru-N<sub>2</sub> de los compuestos **4**, **8** y **11** las cuales son 2.223 (3) y 2.186 (3), 2.176 (3) y 2.218 (2), 2.197 (4) y 2.197 (4) respectivamente, en promedio son ligeramente mas largas que las reportadas en literatura [66, 68].



**Figura 34.** Estructura molecular del compuesto **8**.

Comparando entre las distancias de enlace Ru-N en las moléculas **4** y **8** una es mayor que la otra, lo que sugiere que hay un efecto estérico con el ligante areno. En el caso de **4**, el N<sub>1</sub> se ve influenciado por la presencia del grupo isopropilo del areno el cual debido a su voluminosidad hay un efecto de repulsión con los metilos unidos al nitrógeno, alargando la distancia de enlace Ru-N<sub>1</sub>; para N<sub>2</sub> la influencia del grupo metilo unido es mínimo por lo que la distancia de enlace Ru-N<sub>2</sub> es menor. Para el caso de **8** hay un efecto similar de efecto estérico del grupo -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y por consiguiente el alargamiento de la distancia Ru-N<sub>2</sub>.



**Figura 35.** Estructura molecular del compuesto **11**.

Para el caso del compuesto **11**, las distancias de enlace Ru-N son iguales para Ru-N<sub>1</sub> y Ru-N<sub>2</sub>, sugiriendo que el sustituyente metilo del areno no ejerce ningún efecto estérico sobre el ligante TMEDA.

**Tabla 10.** Distancias de enlace C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de los compuestos **4**, **8** y **11**.

Compuesto	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
Enlace	Distancia (Å)		
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.393 (6)	1.400 (4)	1.428 (7)
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.415 (5)	1.416 (5)	1.389 (7)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.401 (5)	1.403 (5)	1.401 (7)
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.422 (5)	1.410 (5)	1.379 (7)
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.411 (5)	1.405 (5)	1.409 (7)
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	1.420 (6)	1.422 (4)	1.392 (7)
<b>Distancia promedio</b>	<b>1.410</b>	<b>1.409</b>	<b>1.400</b>

**Tabla 13.** Distancias de enlace Ru-N de los compuestos **4**, **8** y **11**.

Compuesto	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>11</b>
Enlace	Distancia (Å)		
Ru-N <sub>1</sub>	2.223 (3)	2.176 (3)	2.197 (4)
Ru-N <sub>2</sub>	2.186 (3)	2.218 (2)	2.197 (4)

## 7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los compuestos dimetálicos **2** y **3** que se utilizaron como materias primas en el estudio aquí reportado fueron obtenidos en rendimiento cuantitativo cuando se mantiene una relación molar  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -dieno 1:4, El exceso de dieno da lugar a la formación de oligómeros que hacen difícil la obtención y la purificación de los compuestos resultantes.

Los compuestos **1**, **2** y **3** reaccionaron con los ligantes diamina TMEDA y 1,3-PDA en condiciones suaves de reacción para formar 4 nuevos compuestos con estructuras tipo banco de piano según la RMN y en algunos de los casos por el estudio de DRX. Con el ligante TEEDA se favoreció el correspondiente compuesto tipo medio-sándwich con el dímero **2**, mientras que con **1** y **3** su reactividad química fue distinta y esto se debió al impedimento estérico del grupo etilo unido a los nitrógenos que desfavoreció la coordinación del ligante al rutenio. En cambio, los compuestos dimetálicos reaccionan con el disolvente del medio de la reacción para activar los enlaces Ru-Cl y formarse los compuestos dimetálicos triclорados.

La reacción de **1** con la diamina 1,3-PDA fue selectiva, dando lugar a la síntesis del compuesto quiral **6**, por otro lado, con **2** y **3** se formaron los isómeros configuracionales R y S en una proporción 6:1 respectivamente.

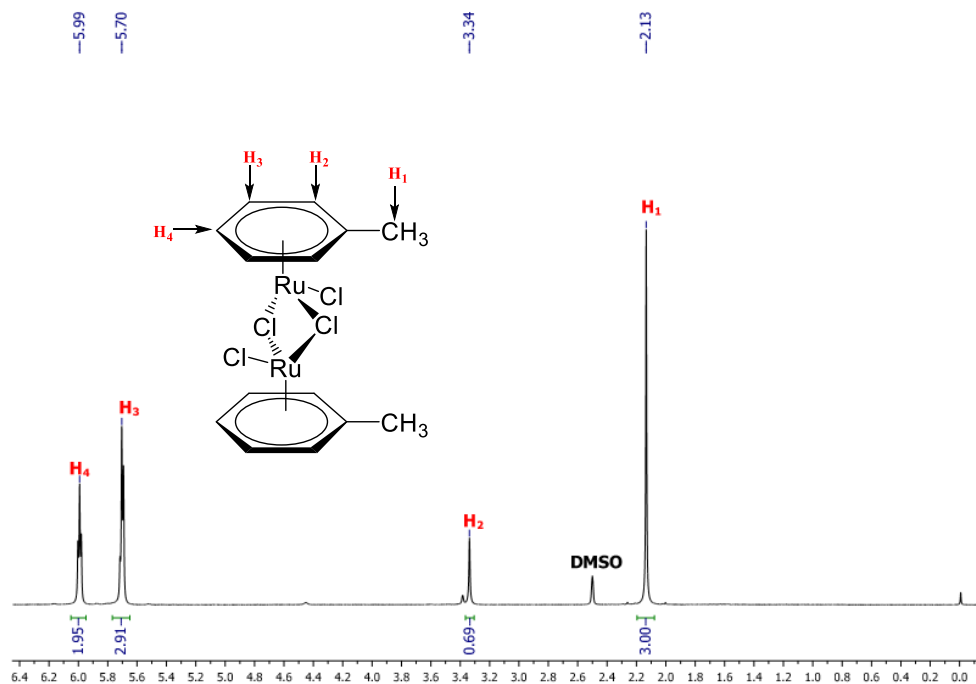
El compuesto dimetálico **1** reaccionó selectivamente con el ligante aminofosfina (R)-1-[(SP)-2-(difenilfosfino)ferrocenil] [(C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>FeNP)etilamina P-Fe-E] para dar lugar al compuesto quiral **7** en rendimiento cuantitativo.

Todos los compuestos organometálicos sintetizados en este trabajo son estables al aire y relativamente estables en solución, por lo que son atractivos para utilizarlos en diferentes áreas como en la catálisis y en la biología.

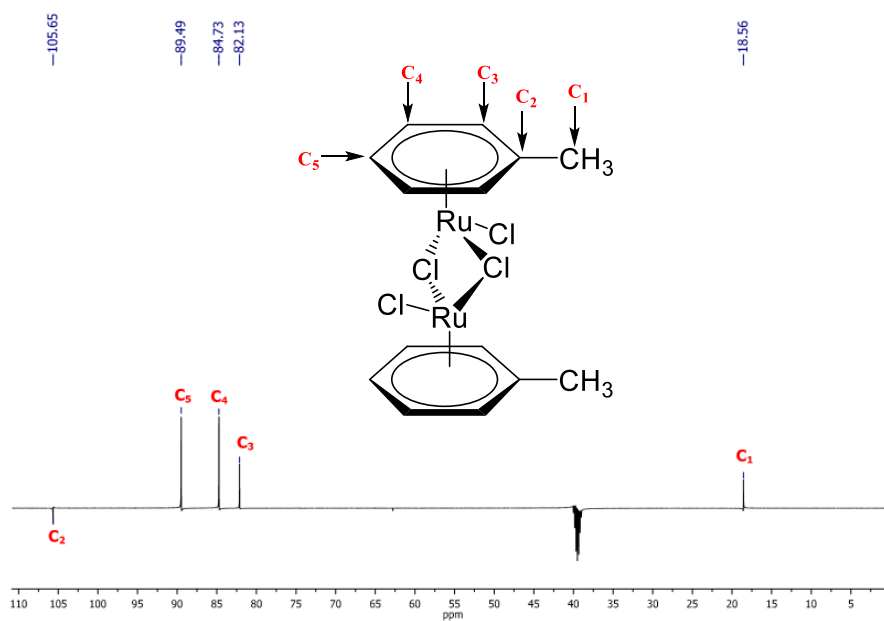
Se abre el panorama para explorar ligantes con centros asimétricos para obtener compuestos organometálicos con propiedades potenciales en catálisis asimétrica.

## 8. ANEXOS

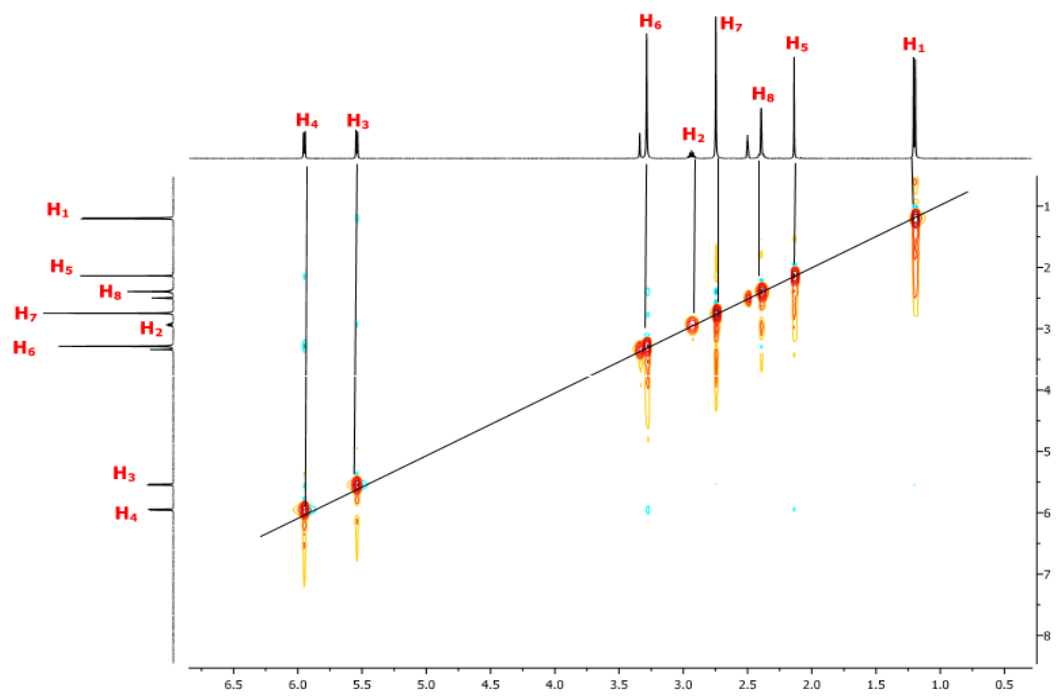
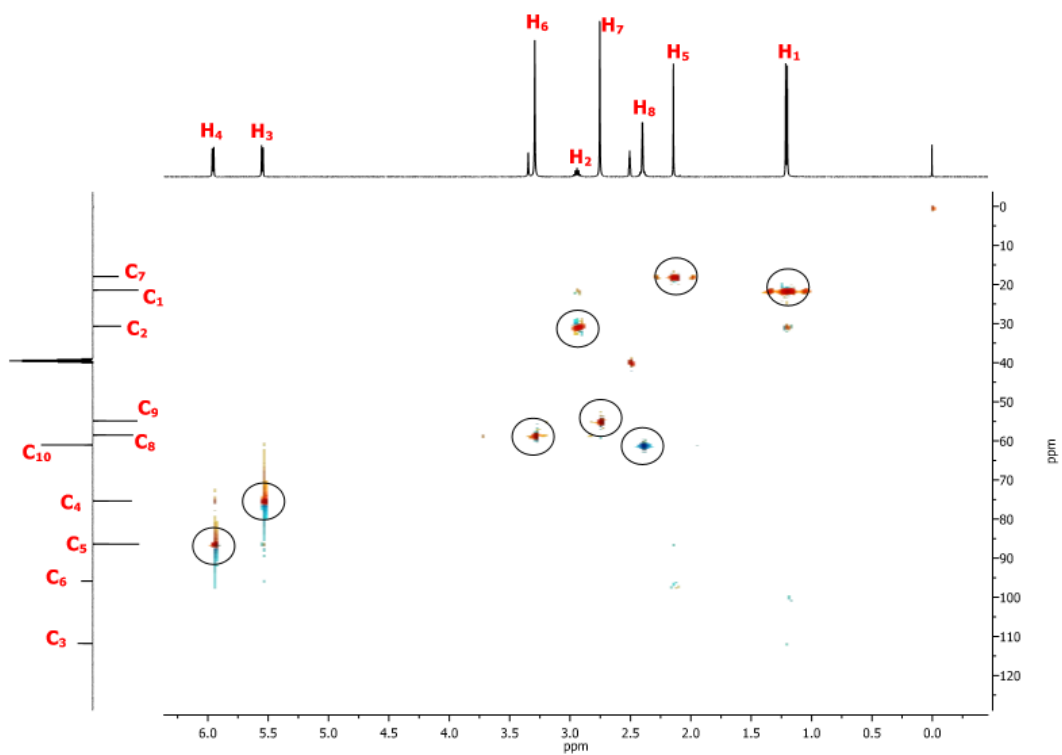
### Anexo A.- Espectros RMN



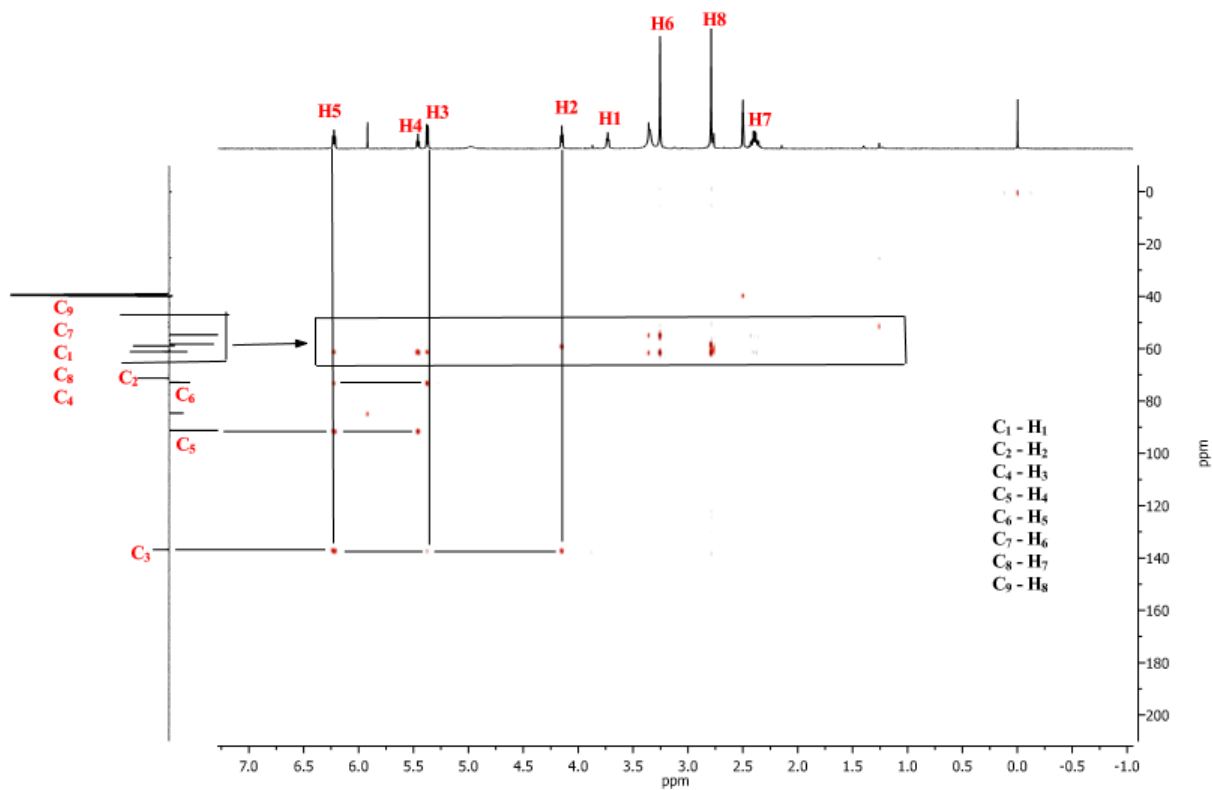
Anexo A1. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **3**.



Anexo A2. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (127.5 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) del compuesto **3**.

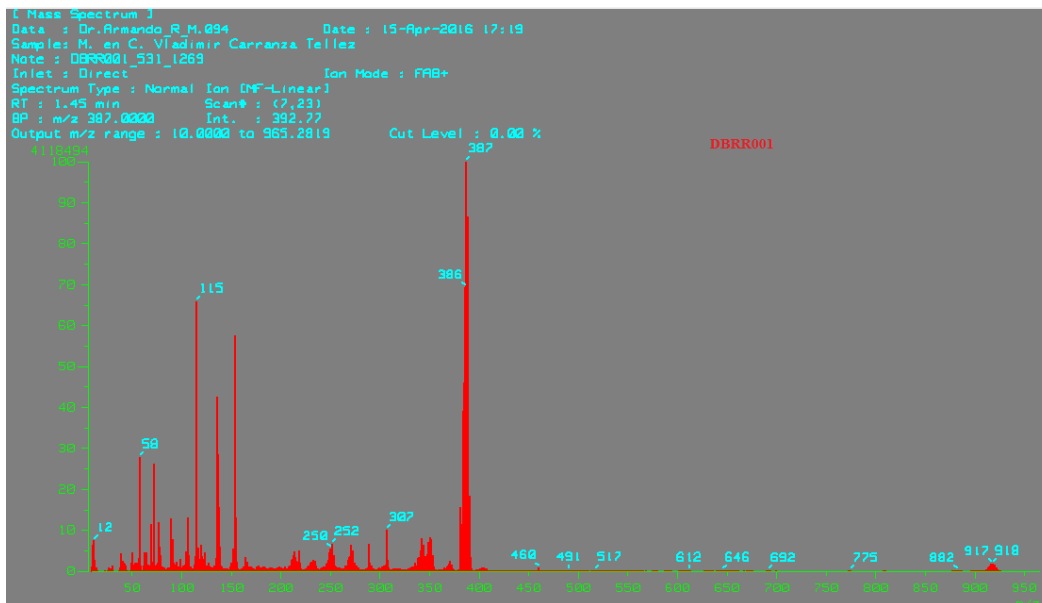


Anexo A3. Espectros RMN a) HSQC y b) NOESY del compuesto 4.

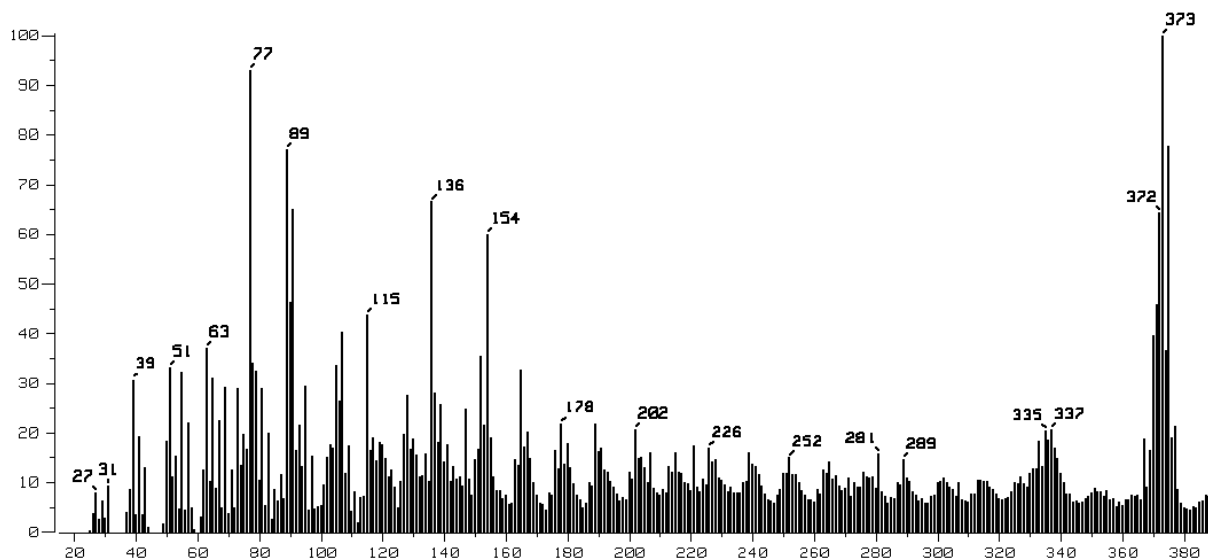


Anexo A4. Espectro RMN-HSQC del compuesto 8.

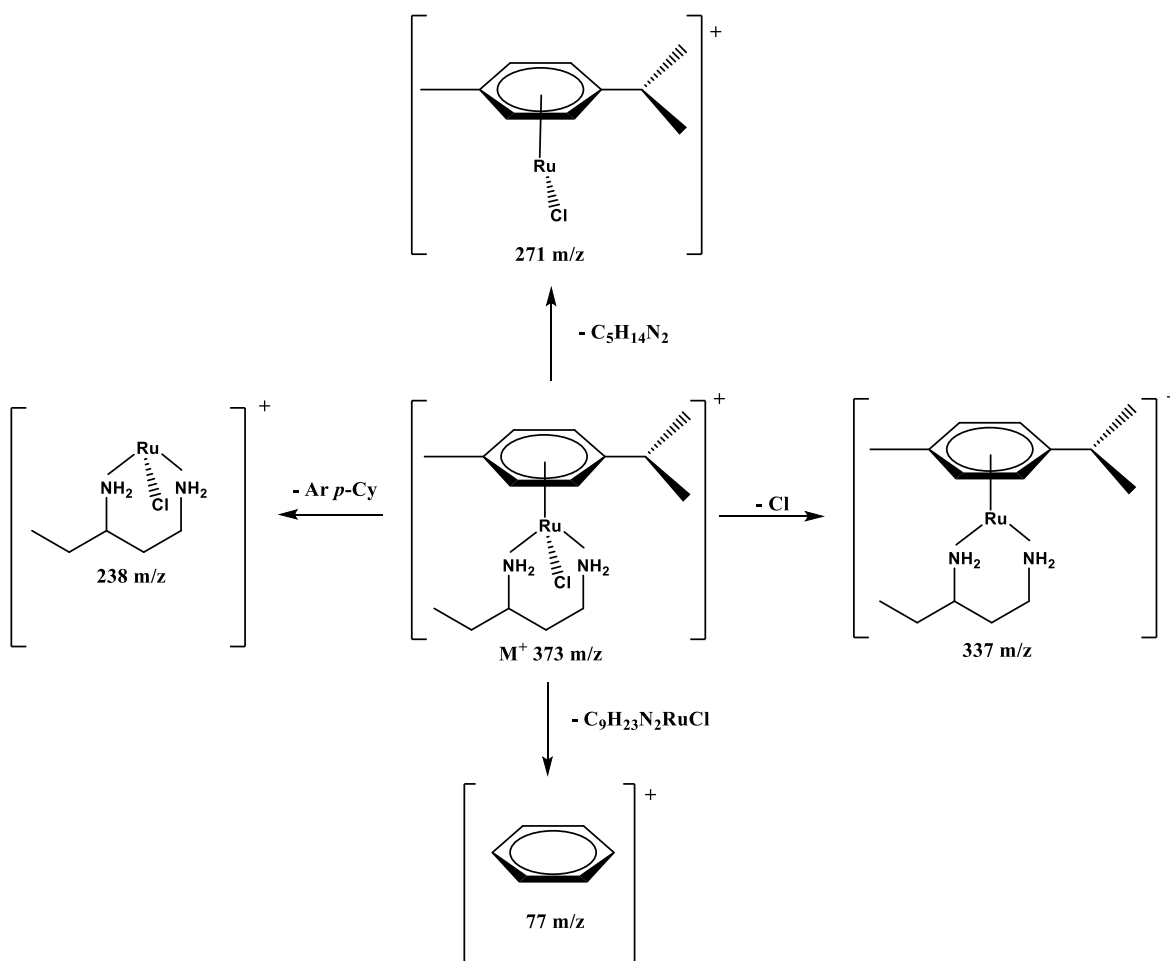
**Anexo B.- Análisis por espectrometría de masas.**



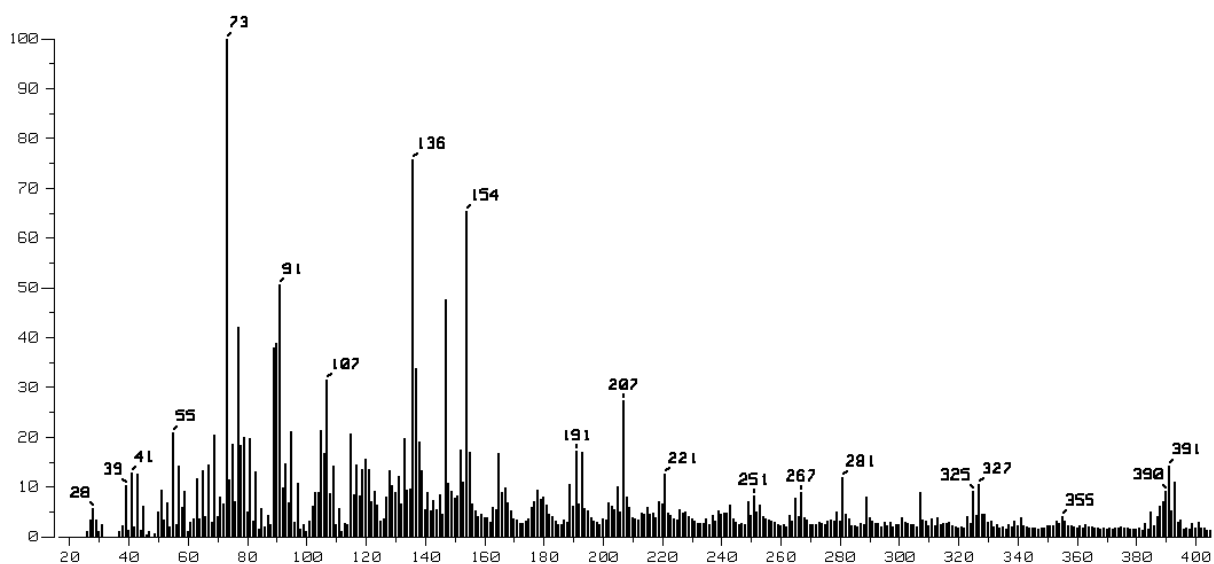
Anexo B1. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto 4.



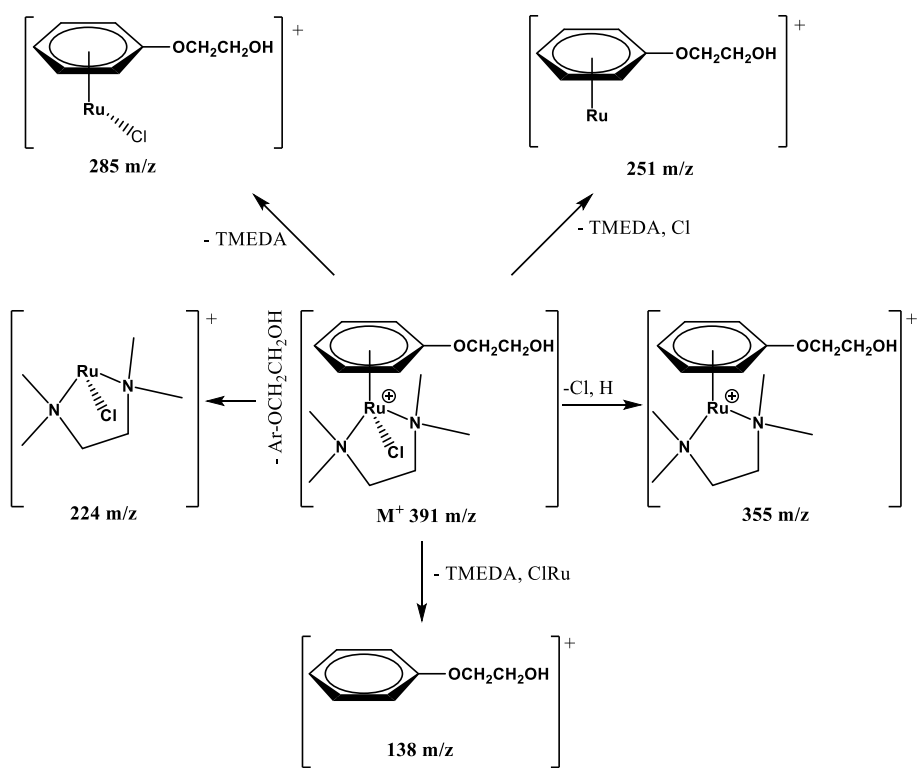
Anexo B2. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto 6.



Anexo B3. Propuesta de mecanismo de ruptura del compuesto 6.

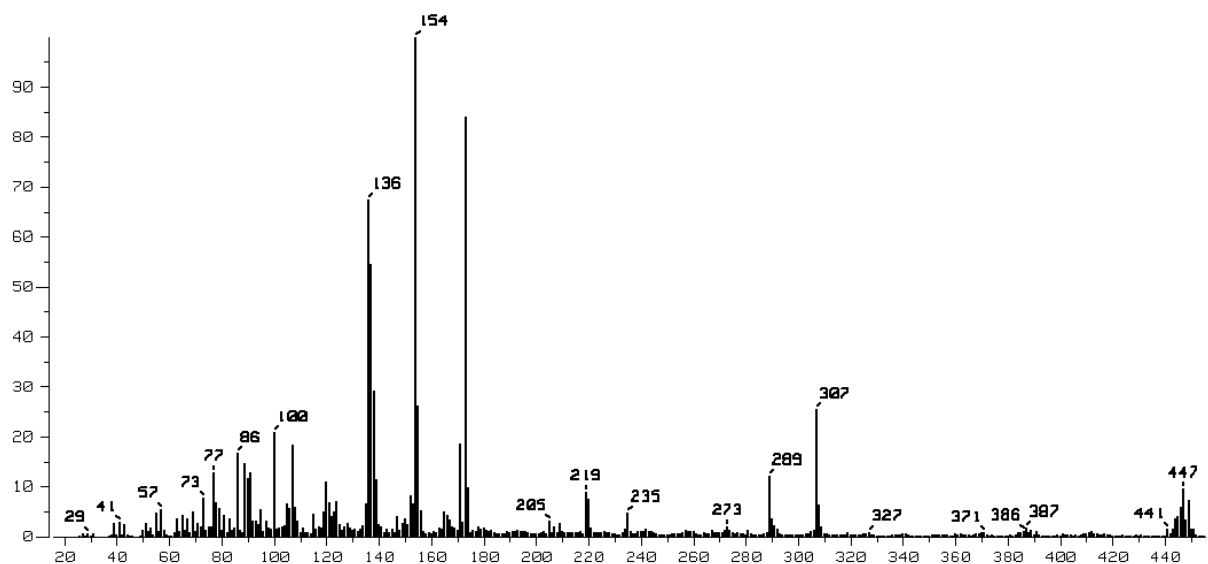


Anexo B4. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto 8.

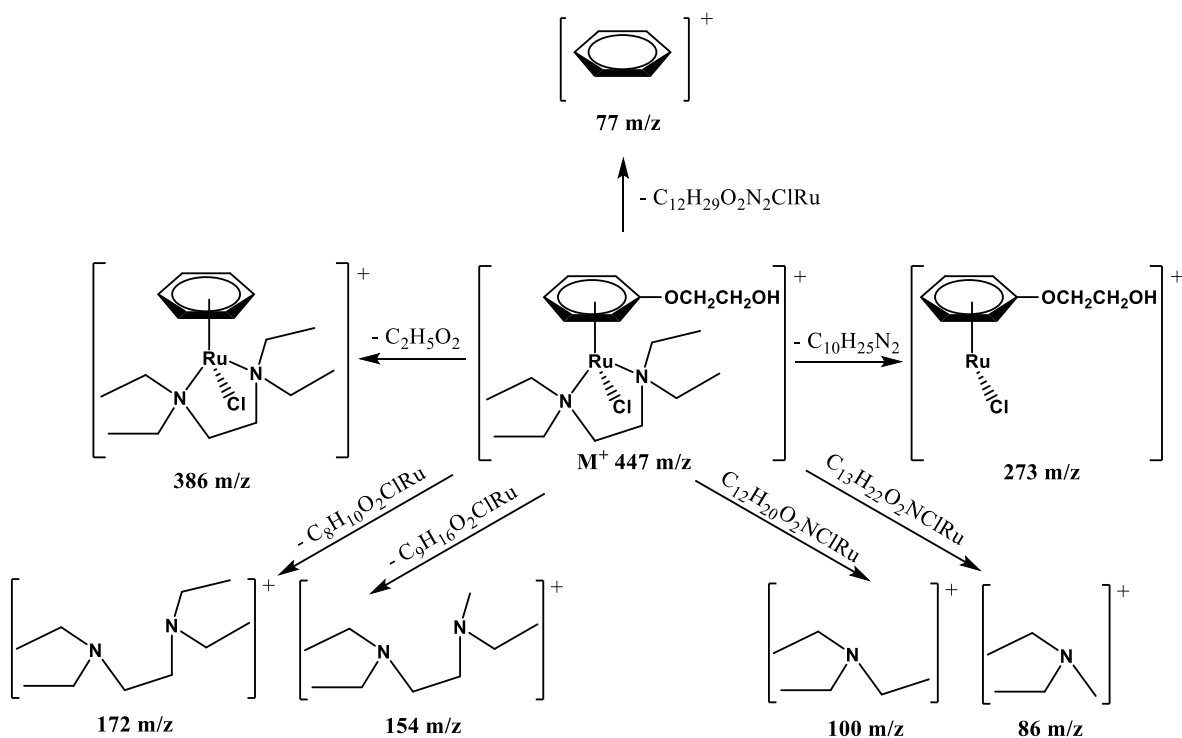


Anexo B5. Propuesta del mecanismo de fragmentación del compuesto 8.

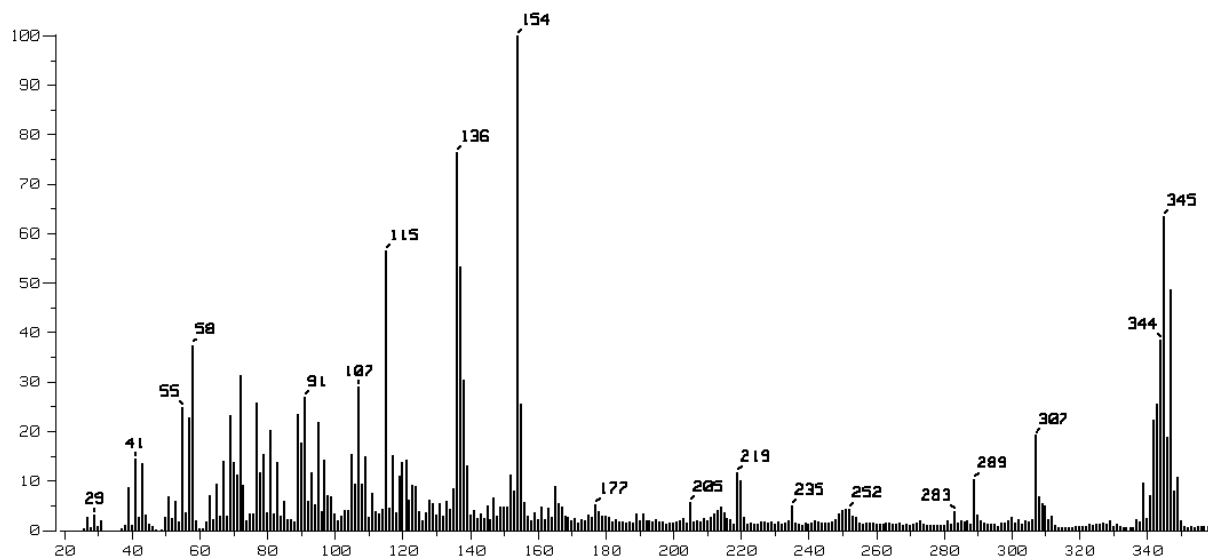




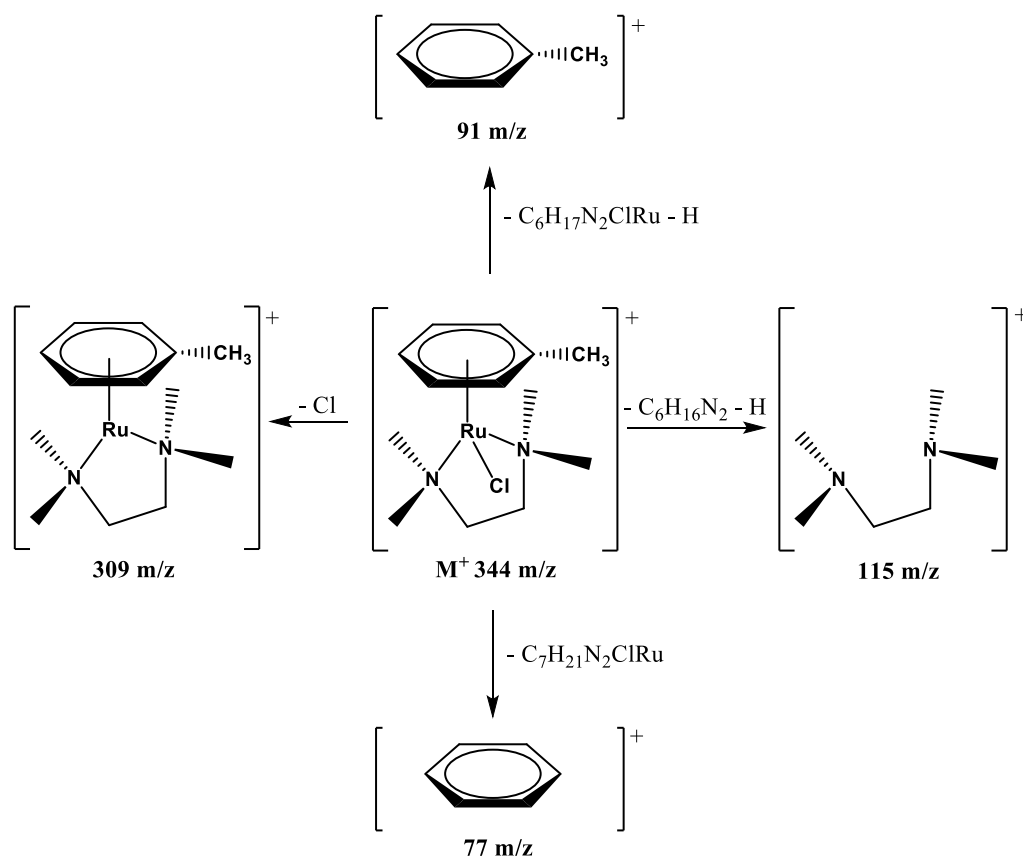
Anexo B6. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto 9.



Anexo B7. Propuesta del mecanismo de fragmentación del compuesto 9.



Anexo B8. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto 11.



Anexo B9. Propuesta del mecanismo de fragmentación del compuesto 11.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Astruc, *Química Organometálica*. 1ª ed., Reverté, S.A., España, 2003.
- [2] G. Chioccola, J.J. Daly. The crystal structure of a Wittig intermediate containing a four membered ring 4,4-Bis(trifluoromethyl)2,2,2-triphenyl-3-(triphenyl-phosphoranylidene)-1,2-oxaphosphetane. *J. Chem. Soc.* (1968) 568-577.
- [3] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin. Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angew. Chem.* (1955) 541.
- [4] S.D. Robinson, B.L. Shaw. Transition metal-carbon bonds. Part I  $\pi$ -Allylic palladium complexes from butadiene and its methyl derivatives. *J. Chem. Soc.* (1963) 4806-4814
- [5] M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem, Photobiol. C. Photochem.* 4 (2003) 145.
- [6] A.K. Singh, D.S. Pandey, Q. Xu, P. Braunstein. Recent advances in supramolecular and biological aspects of arene ruthenium(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 31 (2014) 270.
- [7] N. Mohan, S. Muthumari, R. Ramesh. Synthesis, structure and anticancer activity of ( $\eta^6$ -benzene)ruthenium(II) complexes containing aroylhydrazone ligands. *J. Organomet. Chem.* 807 (2016) 45-51.
- [8] S. Nikolić, L. Rangasamy, N. Gligorijević, S. Arandžević, S. Radulović, G. Gasser, S. Grgurić-Šipka. Synthesis, characterization and biological evaluation of novel Ru(II)-arene complexes containing intercalating ligands. *J. Inorg. Biochem.* 160 (2016) 156-165.
- [9] G. Süss-Fink. Water-soluble arene ruthenium complexes: From serendipity to catalysis and drug design. *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 2-19.
- [10] M. A. Bennett, A. K. Smith. Arene Ruthenium(II) Complexes Formed by Dehydrogenation of Cyclo-hexadienes with Ruthenium(III) Trichloride. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974) 233-241.
- [11] M. Yadav, A. K. Singh, B. Maiti, D.S. Pandey. Heteroleptic Arene Ruthenium Complexes Based on Meso-Substituted Dipyrins: Synthesis, Structure, Reactivity, and Electrochemical Studies. *Inorg. Chem.* (2009) 7593-7603.
- [12] L.C. Matsinha, P. Malatji, A.T. Hutton, G.A. Venter, S.F. Mapolie, G.S. Smith. Water-Soluble Half-Sandwich Ru(II)-Arene Complexes: Synthesis, Structure, Electrochemistry, DFT Studies, and Aqueous Phase Hydroformylation of 1-Octene. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 4318-4328.

- [13] L.K. Filak, D.S. Kalinowski, T.J. Bauer, D.R. Richardson, V.B. Arion. Effect of the Piperazine Unit and Metal-Binding Site Position on the Solubility and Anti-Proliferative Activity of Ruthenium(II)- and Osmium(II)- Arene Complexes of Isomeric Indolo[3,2-c]quinoline—Piperazine Hybrids. *Inorg. Chem.* 53 (2014) 6934-6943.
- [14] L. Tao, Q. Miao, A. A. Tehrani, T. Hajiashrafi, M-L Hu, A. Morsali. Cationic half-sandwich Ru(II) complexes containing (N,N)-bound Schiff-base ligands: Synthesis, crystal structure analysis and spectroscopic studies. *J. Mol. Struct.* 1118 (2016) 48-55.
- [15] P.A. Vekariya, P.S. Karia, J.V. Vaghasiya, S. Soni, E. Suresh, M.N. Patel. Evolution of rhodium(III) and iridium(III) chelates as metallonucleases. *Polyhedron*. 110 (2016) 73-84.
- [16] G, Pampaloni. Aromatic hydrocarbons as ligands. Recent advances in the synthesis, the reactivity and the applications of bis( $\eta^6$ -arene) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 402-419.
- [17] P. Zhang, P. Sadler. Advances in the design of organometallic anticancer complexes. *J. Organomet. Chem.* 839 (2017) 5-14.
- [18] H.L. Bozec, D. Touchard, P.H. Dixneuf. Organometallic chemistry of arene ruthenium and osmium complexes. *Adv. Organomet. Chem.* 29 (1989) 163-247.
- [19] P. Kumar, R.K. Gupta, D.S. Pandey. Half-sandwich arene ruthenium complexes: synthetic strategies and relevance in catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 707-733.
- [20] G. Winkhaus, H. Singer. Ruthen(II)-komplexe mit zweizähligem cycloheptatrien und benzol. *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 487-491.
- [21] R.A. Zelonka, M.C. Bird. Reactions of  $\pi$ -benzeneruthenium(II) complexes with alkylating reagents. *J. Organomet. Chem.* 44 (1972) 383-389.
- [22] F.B. McCormick, W.B. Gleason. The Structure of Di- $\mu$ -chloro-bis[chloro( $\eta^6$ -hexamethylbenzene)ruthenium(II)]-Chloroform (1/2). *Acta. Cryst.* 603 (1988) 603-605.
- [23] H.K. Gupta, P.E. Lock, D.W. Hughes, M.J. McGlinchey. Trindane-Ruthenium Sandwich Complexes: An NMR and X-ray Crystallographic Study of [(trindane)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, (trindane)RuCl<sub>2</sub>[P(OMe)<sub>3</sub>], and [(trindane)<sub>2</sub>Ru][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. *Organometallics* 16 (1997) 4355-4361.
- [24] B. Therrien, T.R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber. Synthesis and Reactivity of Tethered  $\eta^1:\eta^6$ -(Phosphinoarene)ruthenium Dichlorides. *Organometallics* 17 (1998) 330-337.
- [25] M. Bown, M.A. Bennett, Di- $\mu$ -chloro-bis{chloro[(4a,5,6,7,8,8a- $\eta^6$ )-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene]ruthenium(II)}. *Acta Crystallogr.* 1999, C55, 852-854.

- [26] D. Braga, A. Abati, L. Scaccianoce, B.F.G. Johnson, F. Grepioni. Organometallic polymorphism. Synthesis and structural characterization of two forms of  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3)][\text{BF}_4]_2$  and the phase transition in  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH})][\text{PF}_6]$ . *Solid State Sci.* 3 (2001) 783-788.
- [27] R. Baldwin, M.A. Bennett, D.C.R. Hockless, P. Pertici, A. Verrazzani, G. Uccello Barretta, F. Marchetti, P. Salvadori. Synthesis, structures and dynamic NMR spectra of  $\eta^6$ -hexaethyl-benzene complexes of ruthenium(0) and ruthenium(II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 4488-4496.
- [28] L. Vieille-Petit, B. Therrien, G. Süss-Fink. Bis[dichloro- $\eta^6$ -indaneruthenium(II)] di-chloro-form solvate. *Acta Crystallogr.* E58 (2002) m656-m657.
- [29] C.S. Allardyce, P.J. Dyson, D.J. Ellis, P.A. Salter. Synthesis and characterisation of some water soluble ruthenium(II)-arene complexes and an investigation of their antibiotic and antiviral properties. *J. Organomet. Chem.* 668 (2003) 35-42.
- [30] E.L. Muetterties, J.R. Bleeke, A.C. Sievert. Arene transition metal chemistry III. Arene exchange phenomena. *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) 197-216.
- [31] B. Therrien. Functionalised  $\eta^6$ -arene ruthenium complexes. *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 493-519.
- [32] B. Lastra-Barreira, J. Díez, P. Crochet, I. Fernández. Functionalized arene-ruthenium(II) complexes: dangling vs tethering side chain. *Dalton Trans.* 2 (2013) 5412-5420.
- [33] D. Jantke, M. Cokoja, M. Drees, W.A. Herrman, F. Kuhn. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of oxygen-functionalized aromatic compounds in water. *Chem. Cat. Chem.* 5 (2013) 3241-3248.
- [34] J. Soleimannejad, C. White. A convenient one-post synthesis of a functionalized-arene ruthenium half-sandwich compound  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)\text{RuCl}_2]_2$ . *Organometallics* 24 (2005) 2538-2541
- [35] J. Soleimannejad, A. Sisson, C. White. Functionalized-arene ruthenium half-sandwich compounds as enantioselective hydrogen transfer catalysts. Crystal structures of  $[\text{RuCl}\{\text{TsNCH}(\text{R})\text{CH}(\text{R})\text{NH}_2\}-(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$  (R = H or Ph). *Inorg. Chim. Acta.* 352 (2003) 121-128.
- [36] B. Lastra-Barreira, J. Díez, P. Crochet. Highly water-soluble arene-ruthenium(II) complexes: application to catalytic isomerization of allylic alcohols in aqueous medium. *Green Chem.* 11 (2009) 1681-1686.

- [37] M.C. Carrión, F. Sepúlveda, F.A. Jalón, B.R. Manzano, A.M. Rodríguez. Areneruthenium(II) complexes containing bispyrazolylmethane ligands: effect of the ligand on the fluxional behaviour. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 217-227.
- [38] H. Chen, R.E. Morris, P.J. Sadler, H.P. Chen, R.E. Morris, S. Parson, R.A. Coxall, R.O. Gould, P.J. Sadler. Highly Selective Binding of Organometallic Ruthenium Ethylenediamine Complexes to Nucleic Acids: Novel Recognition Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 173-186.
- [39] H. Chen, J. Parkinson, R.E. Morris, S. Parson, R.A. Coxall, R.O. Gould, P.J. Sadler. Organometallic Ruthenium(II) Diamine Anticancer Complexes: Arene-Nucleobase Stacking and Stereospecific Hydrogen-Bonding in Guanine Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), 3064-3082.
- [40] I. Romero-Canelón, P.J. Sadler. Next-generation metal anticancer complexes: multitargeting via redox modulation. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 12276-12291.
- [41] Y.K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. Sadler. Organometallic chemistry, biology and medicine: ruthenium arene anticancer complexes. *Chem. Commun.* (2005) 4764-4776.
- [42] J. Francos, L. Menéndez-Rodríguez, E.T. Tomás-Mendivil, P. Crochet, V. Cadierno. Synthesis and catalytic applications of ruthenium(II)-phosphino-oxime complexes. *RSC Adv.* 6 (2016) 39044-39052.
- [43] E.B. Bauer. Chiral-at-metal complexes and their catalytic applications in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3153-3167.
- [44] M.M. Sheeba, S. Preethi, A. Nijamudheen, M.M. Tamizh, A. Datta, L.J. Farrugia. Half-sandwich Ru( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) complexes with chiral aroylthioureas for enhanced asymmetric transfer hydrogenation of ketones – experimental and theoretical studies. *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4790-4799.
- [45] A. Kumar, A. Samuelson. Transfer hydrogenation reactions catalyzed by chiral half-sandwich Ruthenium complexes derived from Proline. *J. Chem. Sci.* 128 (2016) 1405-1415.
- [46] R. Noyori, S. Hashiguchi. Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral Ruthenium complexes. *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 97-102.
- [47] M. Yoshimura, R. Kamisue, S. Sakaguchi. Synthesis of Ru(II) complexes containing N-heterocyclic carbenes functionalized with secondary donor groups: Catalytic activity toward enantioselective transfer hydrogenation. *J. Organomet. Chem.* 740 (2013) 26-32.
- [48] R. Soni, K-E. Jolley, G.J. Clarkson, M. Wills. Direct formation of tethered Ru(II) catalysts using arene exchange. *Org. Lett.* 15 (2013) 5110-5113.

- [49] N. Pannetier, J-B. Sortais, J-T. Issenhuth, L. Barlos, C. Sirlim, A. Holuigue, L. Lefort, L. Panella, J. G. de Vries, M. Pfeffer. Cyclometalated complexes of Ruthenium, Rhodium and Iridium as catalyst for transfer hydrogenation of ketones and imines. *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 2884-2852.
- [50] O. Riant, G. Argourach, D. Guillaneux, O. Samuel, H.B. A. Kagan. Straight forward asymmetric synthesis of enantiopure 1,2-disubstituted ferrocenes. *J. Org. Chem.* 63 (1998) 3511-3514.
- [51] G.W. Gokel, D. Marquarding, I.V. Ugi. The nucleophilic displacements of  $\alpha$ -substituted alkylferrocenes. *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3052-3058.
- [52] B. Ak, E. Duygu, N. Meric, C. Kayan, U. Isik, M. Aydemir, F. Durap, A. Baysal. New chiral ruthenium(II)-phosphinite complexes containing a ferrocenyl group in enantioselective transfer hydrogenations of aromatic ketones. *Tetrahedron: Asymmetry.* 24 (2013) 1257-1264.
- [53] D.A. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [54] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. Olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 339-341.
- [55] L.J. Bourhis, O.V. Dolomanov, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment – Olex2 dissected. *Acta Cryst.* A71 (2015) 59-75.
- [56] G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* C71 (2015) 2-8.
- [57] B. Schmidt, R. Berger, F. Holter. Functionalized alkoxy arene diazonium salts from paracetamol. *Org. Biomol. Chem.* 8 (2010) 1406-1414.
- [58] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley and Sons, Inc., United State of America, 2005.
- [59] D. Zuccaccia, A. Macchioni. An accurate methodology to identify the level of aggregation in solution by PGSE NMR measurements: the case of half-sandwich diamino ruthenium(II) salts. *Organometallics* 24 (2005) 3476-3486.
- [60] [https://fluorine.ch.man.ac.uk/research/nmr\\_terms.php](https://fluorine.ch.man.ac.uk/research/nmr_terms.php) Fluorine Chemistry. Fecha de consulta: 26-mayo-17.
- [61] T. Arthur, T.A. Stephenson. Synthesis of triple halide-bridged arene complexes of ruthenium(II) and osmium(II). *J. Organomet. Chem.* 208 (1981) 369.

- [62] T. Arthur, T.A. Stephenson. A convenient synthetic route to triple halide bridged arene complexes of ruthenium(II) and osmium(II). *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) C39-C41.
- [63] J. Palmucchi, F. Marchetti, R. Pettinari, C. Petinari, R. Scopelliti, T. Riedel, B. Therrien, A. Galindo, P.J. Daison. Synthesis, structure, and anticancer activity of arene-ruthenium(II) complexes with acylpyrazolones bearing alifatic groups in the acyl moiety. *J. Inorg. Chem.* 55 (2016) 11770-11781.
- [64] M.M. Sheeba, M.M. Tamizh, L.J. Farrugia, R. Karvembu. Asymmetric hydrogenation of pro-chiral ketones catalyzed by chiral Ru(II)-benzene organometallics compounds containing amino acid based aroylthiourea ligands. *J. Organomet. Chem.* 831 (2017) 45-49.
- [65] G. Penner, R. Wasylshen. Phosphorus-31 NMR studies of several phosphines in the solid state. *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1909-1913.
- [66] T. Inagaki, K. Abe, K. Takahashi, T. Mochida. Organometallic ionic liquids from half-sandwich Ru(II) complexes with various chelating ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 438 (2015) 112-117.
- [67] J. Soleimannejad, H. Adams, C. White. [(1R,2R)-2-Amino-1,2-diphenyl-N-(p-tolylsulfonyl)ethylamido]chloro-( $\eta^6$ -ethoxybenzene)ruthenium(II) methanol solvate. *Acta Crystallogr. C.* 61 (2005) m125-m126.
- [68] R. E. Morris, P.S. Aird, H. Murdoch, N.D. Chen, S. Hughes, A. Parsons, G. Parkin, G. Boyd, D.I. Jodrell, P.J. Sadler. Inhibition of Cancer Cell Growth by Ruthenium(II) Arene Complexes. *J. Med. Chem.* 44 (2001) 3616–3621.



