



---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS  
DE RUTENIO(II) CON LIGANTES TIPO PINZA  
PARA SU APLICACIÓN EN BIOSENSORES  
Y EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

NOEL ÁNGEL ESPINOSA JALAPA



MÉXICO, D. F.

AÑO 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE	Dr. Sigfrido Escalante Tovar
VOCAL	Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero
SECRETARIO	Dr. Ronan Marie Le Lagadec
PRIMER SUPLENTE	Dr. David Morales Morales
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Mónica Mercedes Moya Cabrera

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

**Asesor del tema:** Dr. Ronan Marie Le Lagadec

---

**Sustentante:** Noel Ángel Espinosa Jalapa

---

“Que otros se jacten de las páginas que han escrito;  
a mí me enorgullecen las que he leído.”

Jorge Luis Borges

Aunque todas las posibles preguntas de la ciencia  
recibiesen respuesta, ni siquiera rozarían los verdaderos  
problemas de nuestra vida.

Ludwig Wittgenstein

A la memoria de Galdino Jalapa Ramírez.

*Vanitas vanitatum, et omnia vanitas.*

Gracias quiero dar...

**Al Divino**, laberinto de los efectos y las causas.

**A mis padres, Ángel y Martha**

por la vida humilde y la esperanza de un día más.

**A Omar, Alejandro e Isaac**

porque son luz en este valle de lágrimas.

**A Anaid**

por caminar siempre conmigo y por compartirme su pasión por las letras.

**A Ronan**

por el obsequio de su amistad.

A todos aquellos que me prodigan su compañía y amistad.

A Juan, Alejandro Velázquez y Rodrigo.

A Jansel y Mariano.

A Cuauhtémoc, Ricardo y Roberto.

A Laura y Teresa.

*Semper fidelis, ad necem.*

## CONTENIDO

<b>1. Prefacio.</b>	1
<b>2. Introducción.</b>	3
<b>3. Antecedentes.</b>	6
3.1 Generalidades del rutenio.	7
3.2 Complejos Ru( $\eta^6$ -areno).	8
3.3 Reacciones de ciclometalación.	9
3.4 Influencia de los ligantes en las propiedades de los complejos.	12
3.4.1 Ligantes tipo pinza PCP.	12
3.4.2 Complejos [Ru(PCP)].	14
3.5 Biosensores.	17
3.5.1 Biosensores amperométricos enzimáticos.	18
3.5.2 Complejos de rutenio como mediadores.	21
<b>4. Objetivos.</b>	22
<b>5. Parte experimental.</b>	24
5.1 Instrumentación.	25
5.2 Equipo.	27
5.3 Reactivos y disolventes.	28
5.3.1 Disolventes.	28
5.3.2 Reactivos.	29
5.4 Síntesis de las materias primas.	30
5.4.1 Síntesis del ligante 1,3- <i>bis</i> (difenilfosfinito)benceno.	31
5.4.2 Síntesis del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno.	32
5.4.3 Síntesis del complejo [Ru( $\eta^6$ -benceno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .	32
5.4.4 Síntesis del complejo [Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .	33
5.4.5 Síntesis del complejo [Ru(Phpy)(NCMe) <sub>4</sub> ]PF <sub>6</sub> .	34
5.4.6 Síntesis del complejo [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )( <i>dmba</i> )(NCMe)]PF <sub>6</sub> .	35
5.5 Síntesis de los complejos de rutenio-Ph <sub>2</sub> POMe.	36
5.5.1 Síntesis del complejo [Ru(Phpy)(Ph <sub>2</sub> POMe)(NCMe) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> .	36
5.5.2 Síntesis del complejo [Ru(Phpy)(Ph <sub>2</sub> POMe) <sub>3</sub> (NCMe)]PF <sub>6</sub> .	37
5.5.3 Síntesis del complejo [Ru( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )( <i>dmba</i> )(Ph <sub>2</sub> POMe)]PF <sub>6</sub> .	38
5.5.4 Síntesis del complejo [Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)(Ph <sub>2</sub> POMe)Cl <sub>2</sub> ].	38
5.5.5 Síntesis de los isómeros del complejo [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPPh <sub>2</sub> {Ru(Phpy)(NCMe) <sub>3</sub> }) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .	39
5.5.6 Síntesis del complejo [2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina {RuCl( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimeno)})-1,2,5-triazeno]PF <sub>6</sub> .	41

<b>6. Resultados y disquisición <i>in extenso</i> de los mismos.</b>	42
Reacciones con el ligante 1,3- <i>bis</i> (difenilfosfinito)benceno.	
<i>Ad argumentandum tantum.</i>	43
<b>Primera parte.</b>	45
6.1 Síntesis y caracterización del complejo [Ru(Phpy)(NCMe) <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> POMe)]PF <sub>6</sub> .	45
6.1.1 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> .	46
6.1.2 Resonancia magnética nuclear.	47
6.1.3 Difracción de rayos X.	48
6.1.4 Caracterización electroquímica.	50
6.2 Formación del ligante Ph <sub>2</sub> POMe	52
6.3 Síntesis y caracterización del complejo [Ru(Phpy)(NCMe)(Ph <sub>2</sub> POMe) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> .	57
6.3.1 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> .	57
6.3.2 Resonancia magnética nuclear.	59
6.3.3 Difracción de rayos X.	60
6.3.4 Caracterización electroquímica.	63
6.4 Síntesis y caracterización del complejo [Ru(η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(dmba)(Ph <sub>2</sub> POMe)]PF <sub>6</sub> .	64
6.4.1 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> .	65
6.4.2 Resonancia magnética nuclear.	66
6.4.3 Difracción de rayos X.	67
6.4.4 Caracterización electroquímica.	69
6.5 Análisis de la reacción del complejo [Ru(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -cimeno)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> con el ligante fosfinito 1,3- <i>bis</i> (difenilfosfinito)benceno.	71
6.5.1 Caracterización de los productos [Ru(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -cimeno)(Ph <sub>2</sub> PH)Cl <sub>2</sub> ] y [Ru(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -cimeno)(Ph <sub>2</sub> POH)Cl <sub>2</sub> ].	72
6.5.2 Resonancia magnética nuclear.	74
6.5.3 Difracción de rayos X.	77
6.5.4 Caracterización del complejo [Ru(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -cimeno)(Ph <sub>2</sub> POMe)Cl <sub>2</sub> ].	79
6.5.5 Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> .	80
6.5.6 Resonancia magnética nuclear.	81
6.5.7 Difracción de rayos X.	82
6.5.8 Caracterización electroquímica.	84
<b>Segunda parte.</b>	86
6.7 Síntesis y caracterización de los isómeros del complejo [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPPh <sub>2</sub> {Ru(Phpy)(NCMe) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .	86
6.7.1 Síntesis y caracterización del complejo [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPPh <sub>2</sub> {Ru(Phpy)(NCMe) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> “ <i>trans</i> al carbono”.	87

6.7.2	Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> .	88
6.7.3	Resonancia magnética nuclear.	90
6.7.4	Caracterización electroquímica.	91
6.7.5	Síntesis y caracterización del complejo [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,3-(OPPh <sub>2</sub> {Ru(Phpy)(NCMe) <sub>3</sub> }) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> “ <i>trans</i> al nitrógeno”.	92
6.7.2	Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> .	92
6.7.3	Resonancia magnética nuclear.	95
6.7.4	Caracterización electroquímica.	96
<b>Tercera parte.</b>		
	Reacciones con el ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno.	97
6.8	Síntesis y caracterización del complejo [RuCl(η <sup>6</sup> - <i>p</i> -cimeno)(η <sup>2</sup> -2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno)]PF <sub>6</sub> .	97
6.8.1	Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup> .	98
6.8.2	Resonancia magnética nuclear.	99
6.8.3	Difracción de rayos X.	101
6.8.4	Caracterización electroquímica.	103
<b>7.</b>	<b>Conclusiones.</b>	105
<b>8.</b>	<b>Perspectivas.</b>	107
<b>9.</b>	<b>Referencias.</b>	109

# **1. Prefacio**

## 1. Prefacio.

El desarrollo de la ciencia va dirigida por una fuerza constante que motiva la actividad del hombre y la orienta en una dirección. Dentro de estas motivaciones se encuentra una inherente curiosidad por comprender el entorno que nos rodea. Este impulso es semejante a la voluntad, así “el progreso” se vislumbra desde las instituciones de la antigüedad. La actividad científica ha venido a ser una parte muy importante dentro de nuestra sociedad, la sociedad alberga amplias esperanzas en la actividad científica para el mejoramiento de su calidad de vida. Las ciencias naturales se han venido desarrollando de manera milenaria en todas las culturas conocidas, en expresiones como la astrología, la magia y la alquimia (pariente primigeneo de la química). La adquisición, organización y aplicación de conocimientos nuevos está plasmada en el método científico, es decir, el conocimiento derivado de la investigación empírica que es verificada a través de pruebas repetidas. Esto nos recuerda que la ciencia sólo obtiene respuestas provisionales, y que el progreso científico se construye poco a poco, tratando de encontrar unidades orgánicas considerablemente fútiles. El objetivo fundamental de la ciencia, al igual que el de la filosofía es *comprender* la realidad, y no simplemente hacer predicciones.

El presente estudio versa sobre la síntesis y reactividad de complejos de rutenio (II) con el ligante 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benzeno y con el ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno. Aunque nuestro grupo de investigación tiene como ruta principal de investigación la síntesis de compuesto con *visos* en bioelectrocatalisis, en este caso se espera que los compuestos sintetizados no solo tengan aplicación en bioelectrocatalisis sino también en catálisis homogénea.

Primero se inicia con la descripción de la obtención de los ligantes, así como de los precursores de rutenio (II), posteriormente se hace una narración de los diversos experimentos, así como la caracterización de los productos obtenidos. También se describe la caracterización electroquímica de los compuestos sintetizados y los resultados que arrojaron los mismos. Finalmente se hace una disquisición de los resultados obtenidos así como se hace una breve sinopsis de las diversas variantes que podrían arrojar más luz sobre los diversos experimentos.

## **2. Introducción**

## 2. Introducción.

Existen diversas aplicaciones de los complejos de metales de transición, debido a la posibilidad de coordinar varios ligantes al centro metálico y modificar las propiedades electrónicas y estéricas del complejo, lo que se ve reflejado en un importante cambio de la reactividad de los mismos. En química organometálica, los complejos contienen al menos un enlace directo metal de transición-carbono. El estudio de los compuestos organometálicos ha contribuido significativamente a la comprensión y desarrollo de la química teórica y práctica. *Verbi gratia* el descubrimiento en 1900 de los halogenuros organomagnesianos (reactivos de Grignard) provió un método eficaz para la preparación de derivados orgánicos.

Aunque algunos compuestos organometálicos han sido conocidos desde hace cientos de años (v. g., Zeise aisló cristales amarillos estables tras efectuar el reflujo de una solución alcohólica de tetracloruro de platino en 1827) la comprensión de estos no fue hasta la segunda mitad del siglo XX. Fue en 1951 con la síntesis del ferroceno y la determinación de su estructura en años siguientes lo que contribuyó enormemente a la comprensión del enlace organometálico.

Los complejos de rutenio tienen una importancia relevante en el desarrollo de diferentes procesos químicos, entre ellos se encuentra la catálisis homogénea, (v. g. en hidroformilación de alquenos<sup>1</sup>, activación asimétrica<sup>2</sup> ó metatésis de olefinas<sup>3</sup>) y la bioelectrocatalisis (v. g. en el desarrollo de nuevos biosensores amperométricos<sup>4</sup>).

Nuestro grupo de investigación ha estudiado ampliamente el uso de diversos complejos de rutenio en diversas áreas de la ciencia pragmática, como dentro del área de materiales como catalizadores en la polimerización controlada por radicales (proceso ATRP)<sup>5</sup>, en catálisis homogénea en reacciones de hidrogenación de cetonas<sup>6</sup> y también como componentes en biosensores amperométricos.<sup>7,8</sup>

Los complejos *pinza* PCP de rutenio con fosfinas (-PR<sub>2</sub>, modo de coordinación fósforo-carbono-fósforo) han sido recientemente preparados por ciclometalación directa dando complejos como [Ru(Cl)(PCP)(PPh<sub>3</sub>)] que son altamente sensibles al aire.<sup>9,10</sup> La modificación de los ligantes *pinza* del tipo PCP ha sido de gran relevancia ya que al pasar de las típicas fosfinas (-PR<sub>2</sub>) a los ligantes fosfinito (-OPR<sub>2</sub>) se cambia de manera substancial la densidad electrónica sobre el centro metálico y se tiene la ventaja de que estos ligantes fosfinito son relativamente más estables que sus análogas fosfinas.<sup>11</sup>

En el área de bioelectrocatalisis, nuestro grupo de investigación ha demostrado que diversos complejos de rutenio tienen gran actividad como mediadores en la transferencia de electrones con enzimas redox, como la peroxidasa de rábano y la glucosa oxidasa.<sup>7,8</sup> La importancia de este tipo de mediadores radica en el hecho de que la velocidad de transferencia electrónica con la enzima sea muy alta. Para que el mediador lleve a cabo de manera eficiente el intercambio de electrones entre el reconocedor biológico (enzima) y el transductor (electrodo), este debe cumplir con algunas características específicas, dentro de las cuales la estabilidad en su forma reducida y oxidada (sistema reversible) es la de mayor importancia, pues se requiere de la regeneración continua de las especies Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>.

### **3. Antecedentes**

### 3.1 Generalidades del rutenio.

Elemento químico de símbolo Ru, tiene un número atómico 44 y una masa atómica de 101.07 g/mol, está situado en la tabla periódica en el segundo periodo de los metales de transición, en el grupo VIII B, debajo del hierro y encima del osmio. Tiene una configuración electrónica de  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ , y siete isótopos, de los cuales dos de ellos ( $^{99}\text{Ru}$  y  $^{101}\text{Ru}$ ), tienen un espín nuclear de 5/2 los cuales son perceptibles en RMN. El  $^{106}\text{Ru}$  es uno de los radionúclidos implicados en las pruebas atmosféricas de armas nucleares, que empezaron en 1945, con una prueba estadounidense, y terminó en 1980 con una prueba china. Está entre los radionúclidos de larga vida que han producido y continuarán produciendo aumentos de riesgo de cáncer durante las décadas y siglos venideros.

El rutenio (del latín *Ruthenia*, que significa "Rusia") fue descubierto por Karl Klaus en 1844. Observó que un óxido metálico con platino contenía un nuevo metal y obtuvo seis gramos de rutenio de la parte insoluble en agua regia. *De facto* Jöns Berzelius y Gottfried Osann casi lo descubrieron en 1827, cuando examinaron los residuos que quedaban al disolver una muestra de platino procedente de los Urales con agua regia. Osann pensó que había encontrado tres nuevos metales, a los que dio nombre, siendo uno de ellos el rutenio.

El rutenio ocupa el lugar 80 en abundancia natural entre los elementos de la corteza terrestre; tiene un punto de fusión de 2310 °C, un punto de ebullición de 3900 °C y una densidad de 12.3 g/cm<sup>3</sup>. Es un metal blanco, duro y frágil; presenta cuatro formas cristalinas diferentes. Se disuelve en bases fundidas, y no es atacado por ácidos a temperatura ambiente. A altas temperaturas reacciona con halógenos y con hidróxidos.

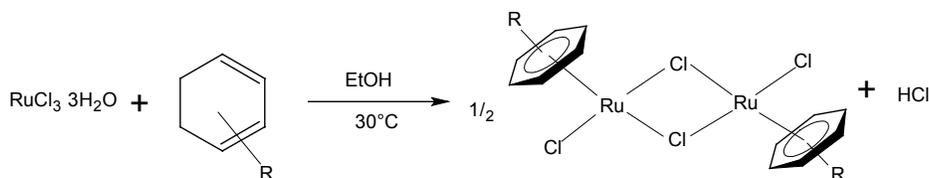
Los estados de oxidación más comunes del rutenio son 0, II y III. Existen compuestos en los que presenta un estado de oxidación VIII, y también hay compuestos que llegan a presentar un estado de oxidación -2. El tetraóxido de rutenio, RuO<sub>4</sub> (estado de oxidación +8), es muy oxidante, más que el análogo de osmio, y se descompone violentamente a altas temperaturas. Se conocen un gran número de complejos con este metal de transición en su estado de oxidación II, la mayoría de ellos son octaédricos y diamagnéticos.

El tricloruro de rutenio(III),  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , es un compuesto comercialmente disponible y ha sido empleado como materia prima para la síntesis de numerosos complejos de rutenio (II) y (III).

Los usos del rutenio metálico puro son mínimos. Es un endurecedor eficaz para el platino y el paladio. Aleaciones con grandes porcentajes (30-70%) de rutenio y con otros metales preciosos han sido utilizadas para contactos eléctricos y en aplicaciones donde se requiere resistencia al agua y a la corrosión extrema, como para fabricar joyas, en las restauraciones de porcelana-metal en odontología, para las puntas de las plumas estilográficas y para pivotes no magnetizables de ciertos instrumentos. El metal puro es superior al platino en su resistencia al ataque de los ácidos, incluyendo el *aqua regia*. Se ha encontrado una aleación de rutenio y molibdeno superconductor a 10.6 K.

### 3.2 Complejos ( $\eta^6$ -areno)Ru.

Los complejos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2]_2$  son empleados en la química organometálica como precursores para la preparación de diversos complejos de rutenio.<sup>12</sup> Un método muy eficiente para la síntesis de estos complejos se lleva a cabo por calentamiento de una solución etanólica de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con el correspondiente ciclohexadieno.<sup>13</sup>



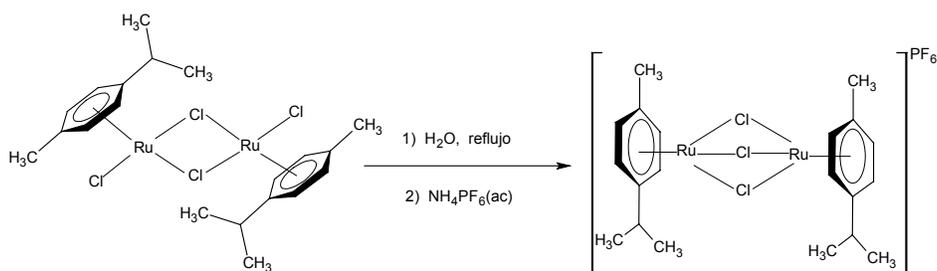
**Esquema 1.** Obtención de complejos de rutenio(II) por deshidrogenación del derivado del ciclohexadieno

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

El enlace  $\mu\text{-Cl}$ , en particular es muy débil y puede ser roto fácilmente cuando el dímero reacciona con bases de Lewis para dar el correspondiente complejo monomérico, los cuales

han causado interés ya que estos complejos son precursores de diversas especies con potencial aplicación en catálisis homogénea,<sup>14</sup> además de que los complejos areno – rutenio forman especies importantes como vinilidenos, alenilidenos<sup>15</sup> y cumulenos.<sup>16</sup>

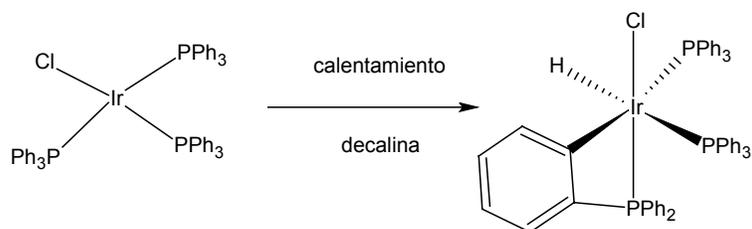
Dentro de la *mutabilis* de estos complejos está la posibilidad de activar el enlace  $\mu\text{-Cl}$ , para formar la forma catiónica  $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimero})_2\text{Cl}_3]^+$  como una fuente de rutenio con una esfera de coordinación insaturada. Bennet y colaboradores desarrollaron una ruta sintética que consiste en activar el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  por calentamiento a temperatura de reflujo en agua por 2 horas, se filtra la disolución y se trata con una disolución acuosa concentrada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , obteniéndose un precipitado de color amarillo.<sup>13</sup>



**Esquema 2.** Formación del complejo  $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]\text{PF}_6$

### 3.3 Reacciones de ciclometalación.

La síntesis de complejos ciclometalados ha sido ampliamente estudiada debido a que los metalociclos resultantes son estructuras rígidas muy socorridas en catálisis y más recientemente como mediadores en reacciones de transferencia asistida de electrones.<sup>7,8,17</sup> Se han informado muchas rutas sintéticas para la preparación de los metalociclos. Entre algunas de éstas está la transferencia de hidrógenos  $\gamma$ - ó  $\delta$ -; estas reacciones son promovidas por un incremento del número de coordinación del metal, así como por un aumento en el estado de oxidación del metal.<sup>18, 19</sup>



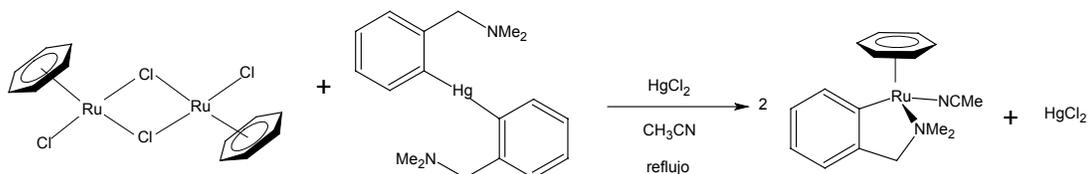
**Esquema 3.** Metalación oxidativa por calentamiento.

La ruta sintética más utilizada consiste en una transmetalación. El compuesto organometálico que es intercambiado para formar el nuevo enlace metal-carbono es generalmente un derivado organomercurado. La formación del nuevo enlace organometálico se ve favorecida por la precipitación del metal.



**Esquema 4.** Ecuación general de una transmetalación.

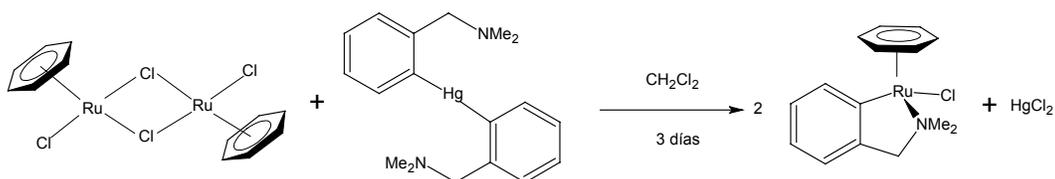
Las reacciones de ciclometalación en compuestos de rutenio han sido ampliamente estudiadas a través del desarrollo de distintas técnicas de síntesis. Pfeffer y colaboradores estudiaron este proceso a través de reacciones de transmetalación.<sup>20</sup> A partir del complejo de rutenio  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  y de un complejo organomercurado se obtienen los correspondientes rutenaciclos. Una gran desventaja de esta ruta sintética es el bajo rendimiento (aproximadamente del 20%).



**Esquema 5.** Reacción de transmetalación en la obtención del rutenaciclo.

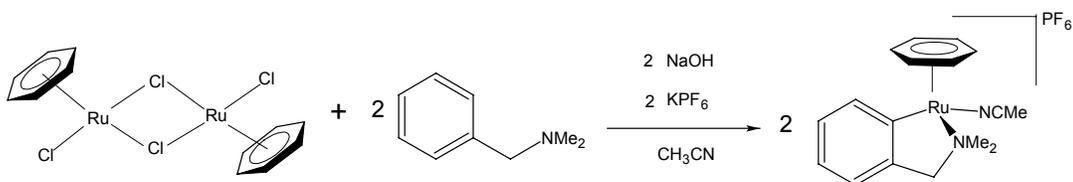
Se observa que en el rutenaciclo obtenido el rutenio tiene un estado de oxidación I, además de que es un complejo que tiene 19 electrones, esto le confiere cierta inestabilidad que se ve reflejada en el bajo rendimiento de la reacción.

Una variante de esta ruta sintética consiste en cambiar el disolvente por  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>21</sup> En este caso se obtiene un complejo de rutenio con estado de oxidación II. Esta ruta sintética tiene como desventajas que se lleva a cabo en un tiempo muy prolongado (3 días), y que el rendimiento sigue siendo muy bajo (38-45%).



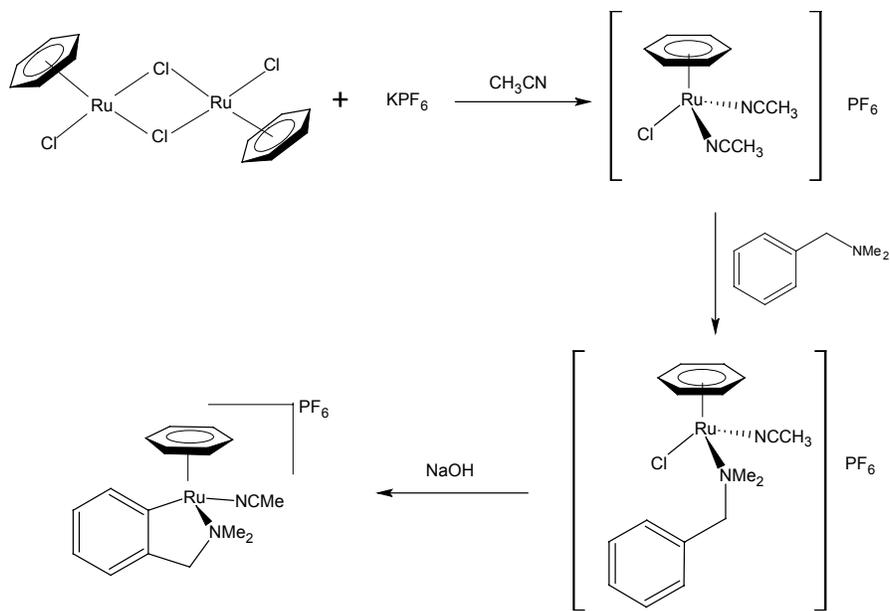
**Esquema 6.** Reacción alternativa de transmetalación en la obtención del rutenaciclo.

Después de muchas modificaciones a la técnica original para la obtención de el rutenaciclo, Pfeffer y colaboradores lograron desarrollar una técnica sintética muy eficiente para la síntesis del rutenaciclo,<sup>22</sup> en la cual no se emplea un compuesto organomercurado, ya que se emplea la amina directamente. Las condiciones de reacción son relativamente suaves y el tiempo de reacción es de 19 horas, todo ello se lleva a cabo en un medio básico. El complejo resultante presenta un estado de oxidación del rutenio de II y es de 18 electrones, esto se ve reflejado en un aumento del rendimiento de la reacción (alrededor del 60%).



**Esquema 7.** Reacción desarrollada por Pfeffer en la obtención del rutenaciclo.

Como se observa en esta reacción, la ciclometalación ya no se lleva a cabo por una transmetalación, una propuesta mecanística podría ser que se activa el enlace C-H después de una sustitución electrofílica, en donde el rutenio actúa como centro electrofílico y la amina actúa como nucleófilo, la base favorece la extracción del hidrógeno y la formación del enlace intramolecular C-Ru.



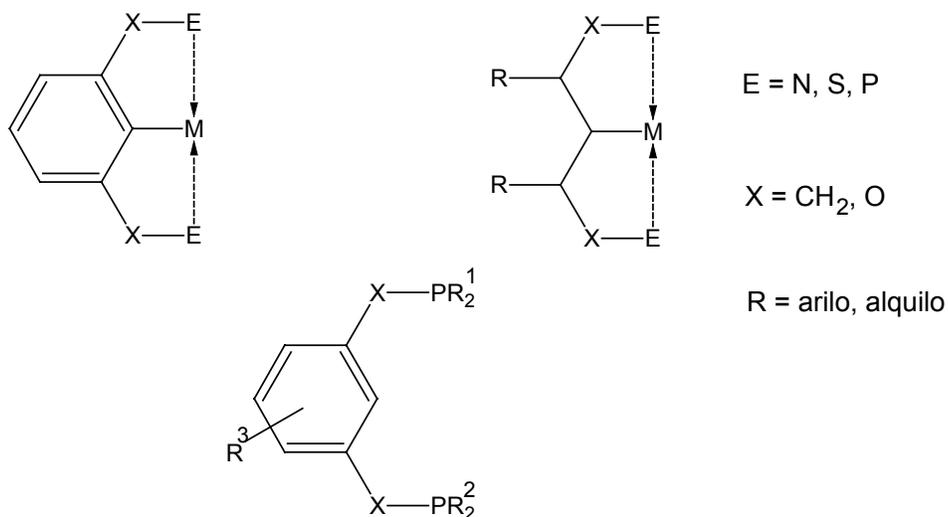
**Esquema 8.** Justificación mecánica de la ciclometalación del rutenio por una sustitución electrofílica aromática.

### 3.4 Influencia de los ligantes en las propiedades de los complejos.

#### 3.4.1 Ligantes tipo pinza PCP.

La investigación y desarrollo de metalociclos con fosfinas tipo *pinza* ha llevado a desarrollar nuevas líneas de investigación en este aspecto. Dichos complejos con fosfinas tipo *pinza* tienen gran aplicación en catálisis homogénea (v. g. deshidrogenación de olefinas<sup>23</sup>).

Los complejos tipo *pinza* con metales de transición usando fósforo como átomo donador fueron primeramente reportados en los años 70.<sup>24</sup> En 1976 Moulton y Shaw sintetizaron el primer ligante tipo *pinza*. El término PCP se refiere a que tres átomos están directamente coordinados al metal (M) en forma tridentada, en este caso: fósforo, carbono y fósforo. Otros complejos *pinza* comunes se denominan NCN, SCS, y CNC<sup>25</sup> donde el átomo donador es azufre, nitrógeno y carbono.

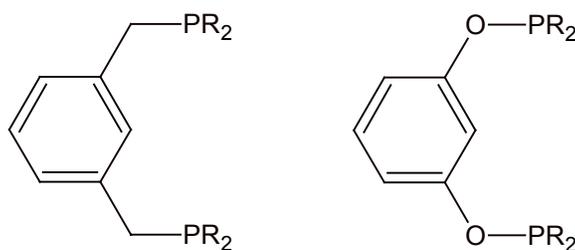


**Esquema 9.** Estructura típica de un ligante y de un compuesto tipo *pinza*

En estos complejos se presenta al menos un enlace  $\sigma$  carbono-metal y dos enlaces fósforo-metal. Estos compuestos tienen la característica de poseer el enlace C-M fuerte lo que es responsable de la gran estabilidad de dichos complejos.<sup>26</sup>

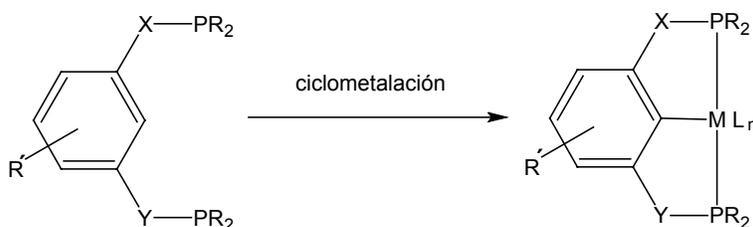
No fue sino hasta los años 80, cuando una revisión cuidadosa de las propiedades de dichos compuestos, reveló que estas especies, debido a sus puntos de fusión relativamente altos (sublimaban sin descomponer), presentaban una alta estabilidad térmica, propiedad que podía ser utilizada a favor de la catálisis homogénea.<sup>27</sup>

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



**Esquema 10.** Ligantes pinza, las fosfinas clásicas, y los ligantes fosfinito.

La ciclometalación ocurre cuando un ligante tipo *pinza* se coordina de tal forma que forma dos ciclos de cinco miembros para tener una estructura  $[MX_n(PCP)L_m]$ .

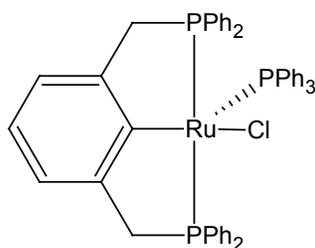


**Esquema 11.** Obtención de un compuesto pinza por ciclometalación.

Existen diversos usos de los complejos pinza<sup>28</sup> con metales de transición, las principales aplicaciones se están dando en síntesis orgánica<sup>26</sup> como catalizadores homogéneos: reacción de Heck,<sup>29</sup> acoplamientos de Suzuki,<sup>30</sup> deshidrogenación de alcanos,<sup>31,32</sup> condensaciones aldólicas,<sup>33</sup> y alquilación alílica asimétrica.<sup>34</sup>

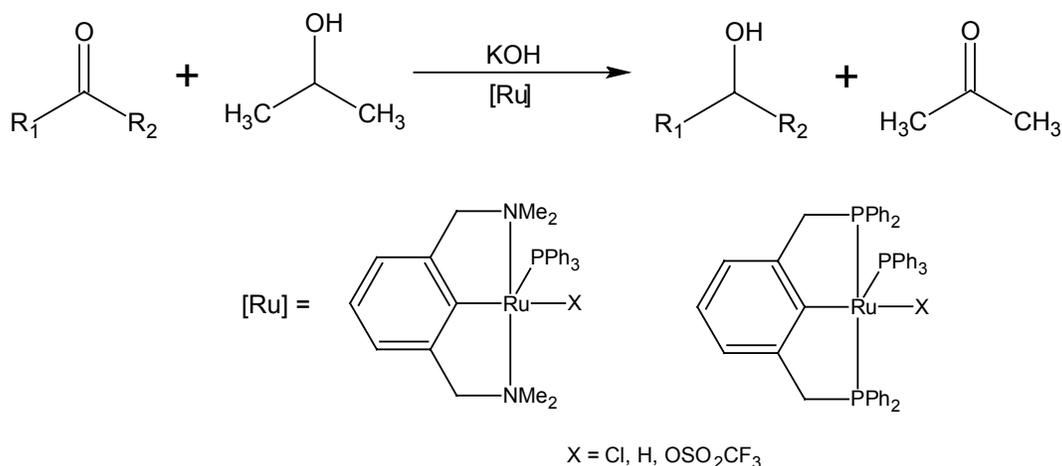
### 3.4.2 Complejos $[Ru(PCP)]$ .

Los complejos *pinza* PCP de rutenio se han preparado por ciclometalación directa dando complejos como  $[Ru(Cl)(PCP)(PPh_3)]$  que son altamente sensibles al aire.<sup>9,10</sup>



**Esquema 12.** Estructura de un complejo pinza de rutenio(II)

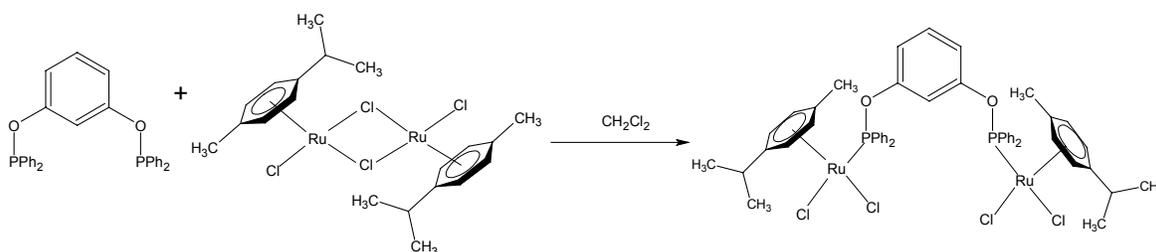
Van Koten y colaboradores han utilizado de manera exitosa compuestos tipo *pinza* NCN y PCP de rutenio para llevar a cabo reacciones de transferencia de hidrógeno y reducir cetonas a sus respectivos alcoholes en presencia de *i*PrOH como fuente de hidrógeno y KOH como promotor de la reacción.<sup>35</sup>



**Esquema 13.** Reacción de transferencia de hidrógeno catalizada por un compuesto pinza.

A pesar de que ambos compuestos son activos en este proceso, los mejores rendimientos fueron obtenidos con los compuestos PCP, hasta un máximo de 98% de conversión bajo condiciones de reflujo para el caso de la ciclohexanona.

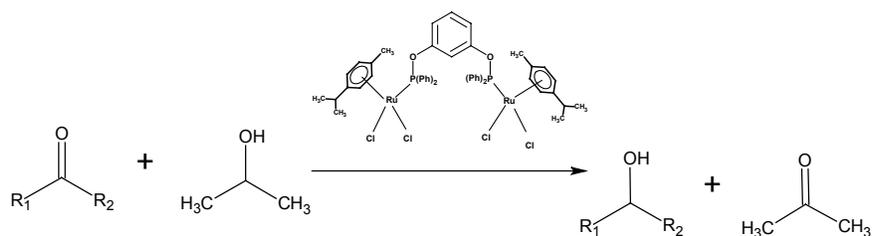
Nuestro grupo de investigación ha encontrado una reactividad diferente a la típica de los ligantes *pinza*, donde el modo de coordinación forma una estructura de puente en la que el ligante en vez de funcionar como una pinza, cada fósforo ha venido a coordinarse a un centro metálico<sup>6</sup>.



**Esquema 14.** Reacción donde se ilustra una nueva forma de coordinarse del ligante fosfinito tipo pinza

Se ha propuesto que la modulación de las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes fosfinitos no tienen un efecto directo sobre la formación de la estructura puente, en cambio el impedimento estérico del areno si es determinante para la formación de esta

estructura. El producto de la reacción del esquema 14 ha sido probado en catálisis homogénea en reacciones de hidrogenación de cetonas<sup>6</sup> en presencia de <sup>i</sup>PrOH/NaOH. Algo particularmente interesante es que los resultados arrojados por este experimento son muy similares a los informados por van Koten para el complejo pinza del esquema 13.<sup>6, 35</sup>



Sustrato	Producto	Rendimiento (%)
		91
		84
		34
		17
		34

**Tabla 1.** Reducción de cetonas by  $[C_6H_4-1,3-(OPPh_2\{Ru(\eta^6-p\text{-cimen})Cl_2\})_2]$  con <sup>i</sup>PrOH/NaOH.

Esto es muy útil, ya que la síntesis del complejo en donde el ligante fosfinito funge como un “puente” entre los dos centros metálicos del esquema 14 es mucho más sencilla

que la preparación de los complejos tipo pinza informados por van Koten, y aún más, estos complejos tipo “puente” no son sensibles al aire y la reacción tiene buen rendimiento (85%).

### **3.5 Biosensores.**

Un biosensor es un instrumento diseñado para la medición de un analito (v. g. glucosa, colesterol, ácido úrico) por medio de un reconocedor biológico (v. g. enzimas, microorganismos, tejidos vivos). Se compone de tres partes principales:<sup>36</sup>

- 1) El reconocedor biológico, el cual puede ser una enzima, un microorganismo, un anticuerpo.
- 2) El transductor, el cual convierte la respuesta biológica resultante de la interacción con el analito en una señal cuantificable. Puede ser de tipo electroquímico, óptico, térmico, piezoeléctrico.
- 3) Un mediador que permite el “transporte” de la información entre el reconocedor y el transductor, ya que la comunicación directa es muy difícil.

Existen muchos ejemplos de biosensores que han sido utilizados de manera milenaria, *verbi gratia*, generalmente los mineros utilizaban un canario para detectar la presencia de gases letales, al ser este pequeño animalito muy sensible a las bajas concentraciones de los gases, moría y de esta manera los hombres se percataban de la presencia de los gases.

Un biosensor se puede clasificar<sup>36</sup> dependiendo de:

- a) El tipo de interacción que se establece entre el elemento de reconocimiento y el analito.
- b) El método utilizado para detectar dicha interacción.
- c) La naturaleza del elemento de reconocimiento.
- d) El sistema de transducción.

Si el elemento de reconocimiento en el biosensor es una enzima, entonces estamos hablando de un biosensor enzimático. El uso de enzimas como reconocedor biológico presenta las siguientes ventajas: elevada selectividad, respuesta rápida, elevada variedad de enzimas disponibles, autorregenerables, algunas son económicas y la construcción de los dispositivos es simple.

Dependiendo del parámetro de medición, el transductor puede ser de tipo electroquímico, óptico o calorimétrico.

<b>Transductor</b>	<b>Parámetro medido</b>
Amperométrico	Corriente
Potenciométrico	Voltaje
Conductimétrico	Impedancia
Colorimétrico	Color
Luminiscente	Intensidad de luz
Fluorescente	Intensidad de luz

**Tabla 2.** Tipos de transductores de uso común.

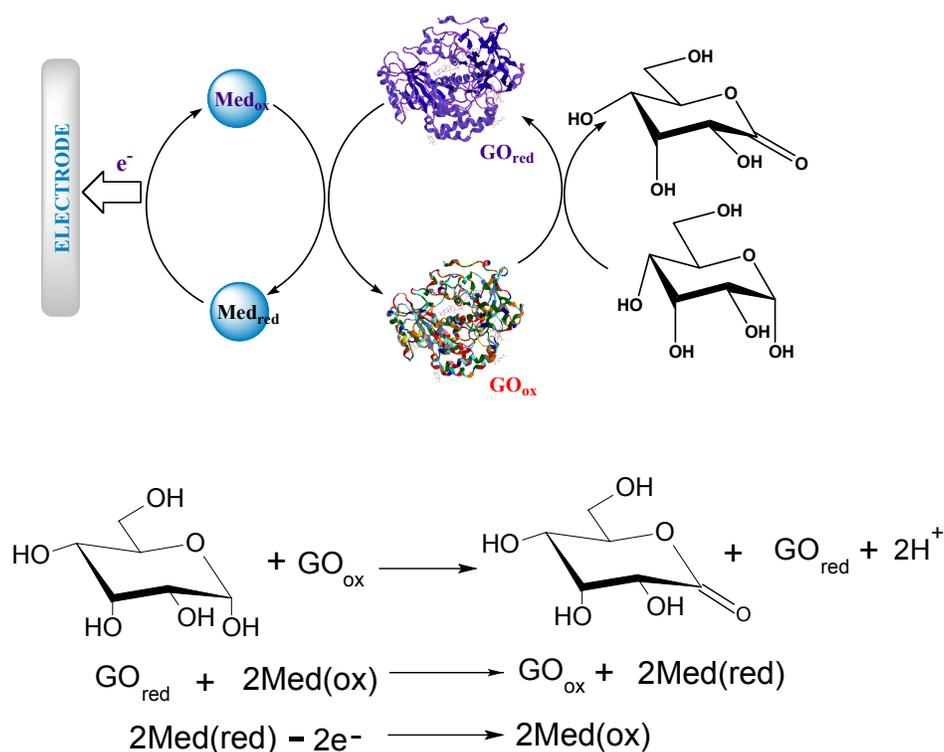
### **3.5.1 Biosensores amperométricos enzimáticos.**

Un biosensor amperométrico enzimático es aquel que consta de un transductor amperométrico, en el cual el parámetro medido es la corriente, así como el reconocedor biológico es una enzima.<sup>36</sup> Estos biosensores son los más utilizados, una parte muy importante en la construcción de estos biosensores es la inmovilización de la enzima. De acuerdo con el diseño del biosensor, los biosensores enzimáticos pueden clasificarse en primera, segunda y tercera generación.

Los biosensores enzimáticos de primera generación son básicamente un electrodo modificado de Clark para detectar oxígeno.<sup>37</sup> En estos electrodos se determina el co-sustrato natural para la enzima que es el oxígeno, el cual es transformado a peróxido de

hidrógeno durante la reacción con el sustrato (glucosa). A un potencial fijo el oxígeno detectado por el electrodo genera una corriente, cuando la enzima (glucosa oxidasa, GO) oxida la glucosa a gluconolactona, se consume oxígeno, la disminución de oxígeno genera un cambio en la corriente, este cambio de corriente es proporcional a la cantidad de glucosa en la disolución. Uno de los mayores problemas de estos electrodos es mantener una concentración conocida de oxígeno.

Los biosensores enzimáticos de segunda generación consisten en la sustitución del co-sustrato natural de la enzima por un mediador (agente químico el cual se oxida o reduce para así regenerar la enzima). Recientemente nuestro grupo de investigación ha demostrado que algunos metalociclos exhiben una elevada actividad en la transferencia asistida de electrones con oxidoreductasas, lo que permite el desarrollo de biosensores amperométricos altamente sensibles.<sup>7,8</sup>



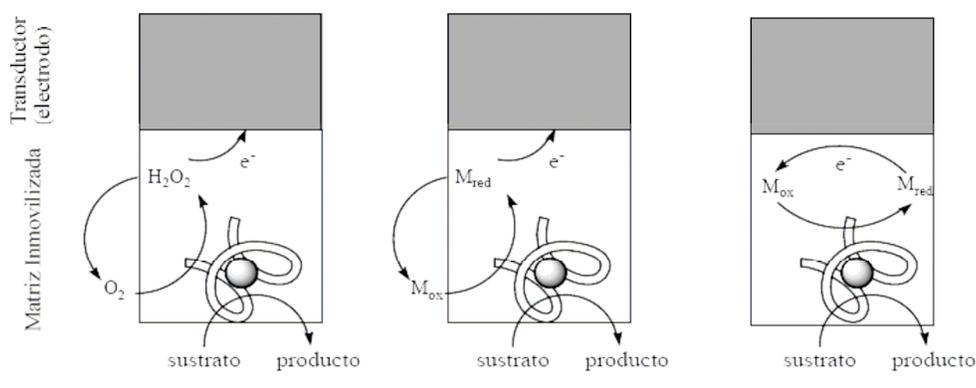
**Esquema 15.** Proceso oxidativo de la glucosa con glucosa oxidasa (GO) en presencia de un mediador.

De manera natural la GO oxida la glucosa en presencia de oxígeno. Las ventajas que presentan los mediadores frente al oxígeno son que el proceso redox llega a ser reversible, es posible manipular el potencial de oxidación y se puede controlar la concentración de agente redox. Los complejos que van a utilizarse como mediadores deben cumplir características importantes como estabilidad en su forma oxidada y reducida.

Para que un compuesto sea considerado mediador debe cumplir las siguientes características.<sup>36</sup>

- Debe reaccionar rápidamente con la enzima, eso quiere decir que la velocidad de intercambio del electrón con la enzima redox debe ser alta.
- Debe mostrar reversibilidad en la cinética de transferencia de electrones.
- La regeneración del mediador tiene que ser rápida y éste debe de presentar una alta estabilidad en sus formas reducida y oxidada.
- No debe reaccionar con el oxígeno ni desnaturalizar a la enzima u oxidar al sustrato de manera independiente al sistema enzimático.

En los biosensores enzimáticos de tercera generación la enzima, así como el mediador están acoplados a un electrodo, este tipo de electrodos son los que más se venden comercialmente, sobretodo para determinar glucosa en sangre para las personas que sufren *diabetes mellitus*.



**Esquema 16.** Principio de trabajo de las diferentes generaciones de biosensores amperométricos enzimáticos.

### 3.5.2 Complejos de rutenio como mediadores.

Los primeros complejos ciclometalados de metales de transición que fueron utilizados como mediadores artificiales fueron los complejos de hierro(III),<sup>38</sup> el problema de estos compuestos radica en la formación de hidróxido de hierro (III), el cual es insoluble en agua. Este problema condujo a la búsqueda de nuevos complejos de hierro que fueran estables, como los ferrocenos. Posteriormente se encontró que el osmio y el rutenio tenían también comportamiento como mediadores.<sup>39, 40</sup>

Experimentalmente se ha observado que los complejos que poseen ligantes bidentados nitrogenados aromáticos favorecen la transferencia electrónica a la enzima. Por otro lado, recientemente nuestro grupo de trabajo ha demostrado experimentalmente, que el fragmento ciclometalado organometálico, también favorece la velocidad en el intercambio de electrón con oxidoreductasas.<sup>6,7</sup> Esto se puede deber a la rigidez que brinda el enlace C-Ru al complejo, lo cual tiene como una consecuencia la alta estabilidad entre la forma oxidada y reducida del mediador, permitiendo el intercambio rápido del electrón entre la especie activa del mediador (forma oxidada) y la enzima.

## **4. Objetivos**

## Objetivo general

Proponer y llevar a cabo rutas sintéticas para la obtención de nuevos complejos de rutenio(II) con ligantes tipo pinza para su posible aplicación en catálisis homogénea (hidrogenación de cetonas) y como mediadores en la transferencia de electrones.

## Objetivos particulares.

- Sintetizar el ligante fosfinito  $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$  y el ligante bidentado nitrogenado 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno.
- Sintetizar el complejo  $[(\eta^6-p\text{-cimeno})RuCl_2]_2$  y los complejos ciclometalados  $[(Phpy)(NCMe)_4Ru]PF_6$  y  $[(\eta^6-C_6H_6)(dmba)(NCMe)Ru]PF_6$ .
- Llevar a cabo un estudio sobre la reactividad del complejo  $[(\eta^6-p\text{-cimeno})RuCl_2]_2$  y de los complejos ciclometalados  $[(Phpy)(NCMe)_4Ru]PF_6$  y  $[(\eta^6-C_6H_6)(dmba)(NCMe)Ru]PF_6$  con el ligante fosfinito  $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$  y el ligante bidentado nitrogenado 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno.
- Caracterizar los complejos sintetizados mediante las técnicas de EM, RMN ( $^1H$  y  $^{31}P$ ) y difracción de rayos X.
- Realizar un estudio electroquímico de los complejos sintetizados para evaluar su posible aplicación en bioelectrocatalisis.

## **5. Parte experimental**

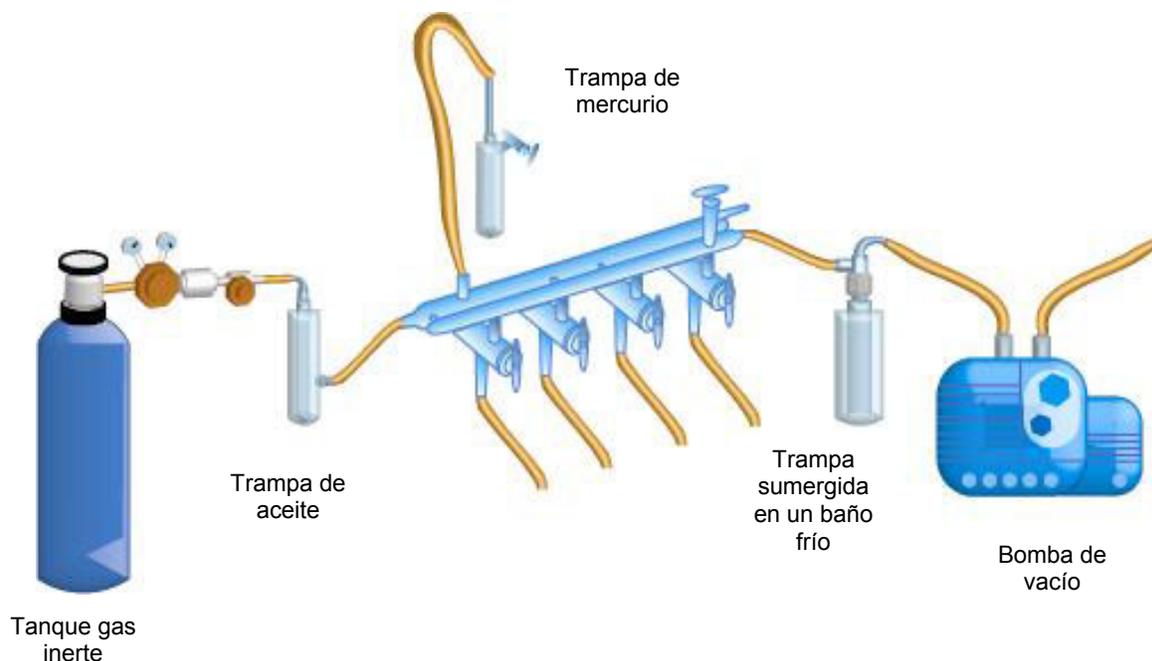
## **Parte experimental.**

La parte experimental de este trabajo se realizó en el laboratorio Química Inorgánica 2 del Instituto de Química, UNAM, bajo la supervisión y mirada inquisitiva de mi mentor, el ilustrísimo Dr. Ronan Le Lagadec. Los diversos equipos e instrumentos utilizados para la realización de las reacciones, así como la caracterización y estudios electroquímicos de los complejos sintetizados se tomaron prestados de la infraestructura del Instituto de Química de la UNAM, con ayuda de los técnicos encargados del manejo de los mismos en los casos en que fue necesario.

### **5.1 Instrumentación.**

En general los compuestos organometálicos son sensibles a la acción del aire y la humedad. Debido a esto se emplean técnicas más elaboradas que las técnicas típicas en síntesis orgánicas pero a su vez más cómodas y seguras, como la línea mixta vacío/gas inerte. La línea mixta vacío/gas inerte (se usó N<sub>2</sub>) consta de dos tubos de vidrio separados entre sí, estos están conectados a una llave. Uno de los tubos de vidrio está conectado a una bomba mecánica, que se usa para crear un vacío ( $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Torr), que libera el sistema de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O; el otro tubo está conectado a un tanque que contiene el gas inerte. Cuando se ha generado un vacío dentro del sistema, se restablece una atmósfera inerte, y para corroborar que esto ha sucedido el flujo del gas inerte está conectado a una trampa de mercurio, cuando hay un vacío el mercurio es succionado, cuando se ha generado la atmósfera del gas inerte dentro del sistema comienza a burbujear el gas inerte a través del mercurio. La línea de vacío está conectada a una trampa que esta sumergida en un baño frío (puede ser hielo seco con acetona o nitrógeno líquido) cuya función es atrapar los disolventes que se evaporen del sistema y así proteger a la bomba mecánica.

Para llevar a cabo las reacciones en condiciones de atmósfera inerte se utilizaron los tubos y matraces redondos de Schlenk, que están compuestos por una junta esmerilada y una llave para maniobrar con la línea mixta vacío/gas inerte.



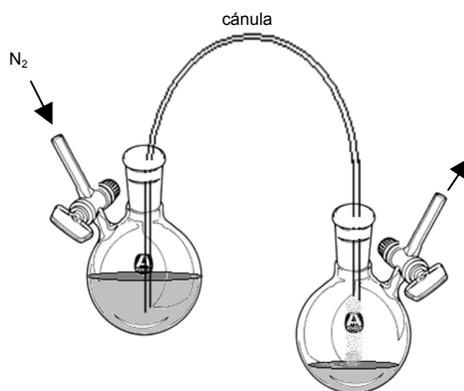
**Esquema 17.** Línea mixta vacío/gas inerte



**Esquema 18.** Matraz redondo y tubos de Schlenk. Los tubos de Schlenk de 50 y 100 mL son útiles para reacciones de volúmenes entre 20 y 40 mL de disolvente. Los matraces redondos de 100 y 200 mL son útiles para reacciones de volúmenes mayores y para evaporar disolventes que tienden a proyectarse con facilidad cuando se evaporan como tolueno.

La transferencia de líquidos bajo una atmósfera inerte es directa usando ya sea una aguja de acero inoxidable de doble terminal (cánula) o una jeringa. Para el uso de las cánulas, se debe tener una diferencia de presiones. La presión la proporciona la línea de gas inerte, el receptor debe permanecer con la llave cerrada, pero conectada a la línea mixta en sentido del vacío, para disminuir la presión en el receptor se puede rotar la llave del tubo Schlenk y

de esta manera se genera una pequeña disminución de presión, suficiente para que el líquido se transfiera al otro tubo de Schlenk.



**Esquema 19.** Transferencia de líquidos bajo atmósfera inerte.

## 5.2 Equipo.

Los complejos sintetizados se caracterizaron con ayuda de diversas técnicas espectroscópicas. Se utilizó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía de masas mediante el método FAB<sup>+</sup> y difracción de rayos X (DRX). La técnica RMN fue llevada a cabo en un equipo JEOL GX 300 (300.5311 MHz para <sup>1</sup>H y 121.6565 para <sup>31</sup>P), se emplearon los disolventes deuterados CD<sub>3</sub>CN, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, usando como referencia el mismo disolvente deuterado. Las unidades del desplazamiento son ppm. La espectroscopía de masas se llevó a cabo en un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB<sup>+</sup> (Bombardeo rápido de átomo en forma de ión positivo). La difracción de rayos X se llevó a cabo en un aparato Brüker Smart Apex CCD.

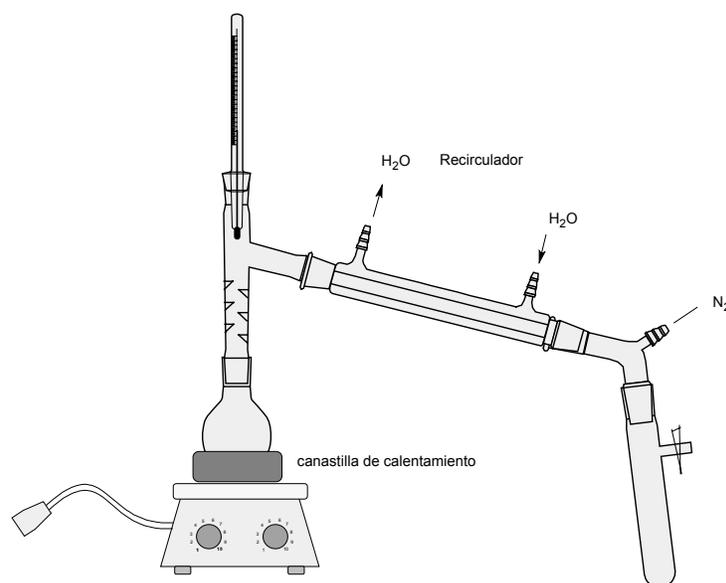
Los estudios electroquímicos se realizaron en un galvanostato potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT12. El electrodo auxiliar empleado fue de platino, el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl saturado y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo.

### 5.3 Reactivos y disolventes.

#### 5.3.1 Disolventes.

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

- Tolueno: Se armó un sistema como el del **esquema 19**, se purgó el sistema por triplicado mediante la línea mixta vacío/N<sub>2</sub>, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se agregó el tolueno al matraz bola, así como sodio metálico trozado en pequeñas fracciones y benzofenona como indicador, finalmente el sistema se puso en calentamiento bajo agitación intensa hasta el reflujo y se recibió el destilado bajo atmósfera de N<sub>2</sub> en el tubo de Schlenk. Durante la destilación se dejó abierto el sistema hacia la línea mixta en el sentido del N<sub>2</sub> para liberar la presión que se genere por la ebullición del tolueno. Se observa que ya no hay humedad en el tolueno porque la disolución se torna de un color azul oscuro intenso, después de que se observa esta coloración se comienza a destilar el tolueno.



Esquema 20

- Diclorometano: Se armó un sistema para destilación como el **esquema 20**, se purgó el sistema por triplicado mediante la línea mixta vacío/N<sub>2</sub>, bajo flujo de N<sub>2</sub> se agregó al matraz bola una cantidad abundante de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y se agregó el diclorometano. El sistema se puso a calentar hasta reflujo, el diclorometano se acumula en el recipiente conectado al condensador y se almacenó en un tubo de Schlenk.



**Esquema 21**

- Metanol: Se armó un sistema para destilación como el **esquema 20**, se purgó por triplicado mediante la línea mixta vacío/N<sub>2</sub>, bajo flujo de N<sub>2</sub> se agregó al matraz bola una cantidad abundante de magnesio y un cristal de yodo y el metanol, el sistema se puso a calentar hasta reflujo el metanol se acumula en el recipiente conectado al condensador, el metanol destilado no se almacena debido a que es muy higroscópico, se utiliza inmediatamente que se destila

Otros disolventes como diétiléter anhidro, THF anhidro, acetonitrilo anhidro se compraron a Aldrich Chemical Company en frascos bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y se utilizaron directamente de los frascos.

### 5.3.2 Reactivos.

La benzofenona, el magnesio, el cloruro cianúrico, la 2,2'-dipiridilamina, el resorcinol, la 4-(dimetilamino)piridina, la 2-fenil-piridina, el 1,3-ciclohexadieno, el hexafluorofosfato de sodio, el  $\alpha$ -terpineno, la N,N-dimetilbencilamina, la 1,10-fenantrolina, fueron obtenidos

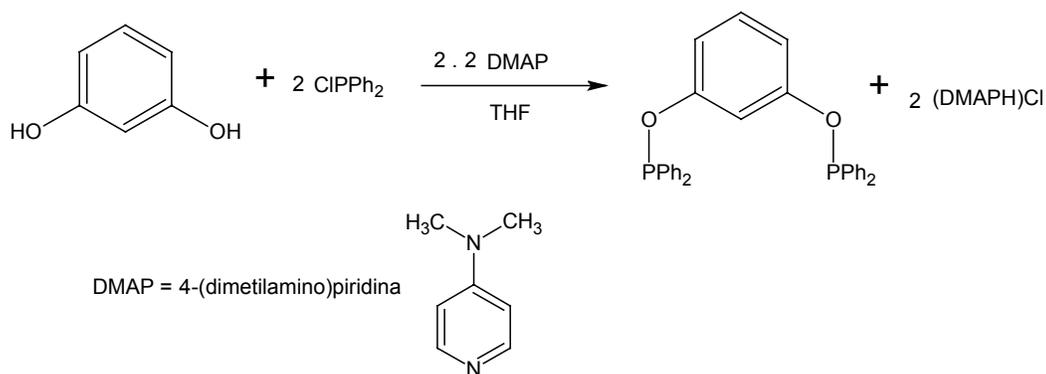
comercialmente en Aldrich Chemical Co. y se emplearon tal y como se recibieron. El cloruro de rutenio(III) trihidratado fue adquirido de Strem Chemical Co.

La difenilclorofosfina ( $\text{Ph}_2\text{PCl}$ ) se purificó utilizando un sistema para destilación como **el esquema 19**, se purgó el sistema con una barra magnética para agitación por triplicado mediante la línea mixta  $\text{N}_2/\text{vacío}$ , bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se agregó con ayuda de un embudo la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  al matraz. La  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  impura es de color amarillo claro. Con agitación intensa y sin iniciar el enfriamiento con el condensador se abrió el vacío y se inicio un calentamiento muy ligero con la canastilla, observándose una ebullición en la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . De esta manera se eliminan las impurezas volátiles con los que pudiera estar contaminada la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  que son atrapados por la trampa de la línea mixta  $\text{N}_2/\text{vacío}$ , no hay peligro de que la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  se evapore porque tiene un punto de ebullición de  $320^\circ\text{C}$  a una atmósfera de presión. Se deja por 30 minutos en estas condiciones, que es el tiempo en que ya no se observa ebullición en la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . Posteriormente se inició el enfriamiento del condensador y se aumentó gradualmente la temperatura de calentamiento de la canastilla hasta que se observó que la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  comienza a ebullicir, la fracción de la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  destilada se recupera en el tubo de Schlenk que está conectado al brazo para destilación al vacío. A  $10^{-3}$  Torr de presión la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  destila entre  $100$  y  $120^\circ\text{C}$ . Se observa que la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  está pura porque es transparente. Terminada la destilación el sistema se llenó de nitrógeno y la  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  se almacenó en el tubo Schlenk bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ .

#### **5.4 Síntesis de las materias primas.**

La síntesis de las materias primas se llevó a cabo conforme a las rutas sintéticas informadas en las referencias a las que se hace alusión. Se describe el desarrollo de la síntesis y su caracterización para hacer énfasis en las variaciones realizadas a la técnica original.

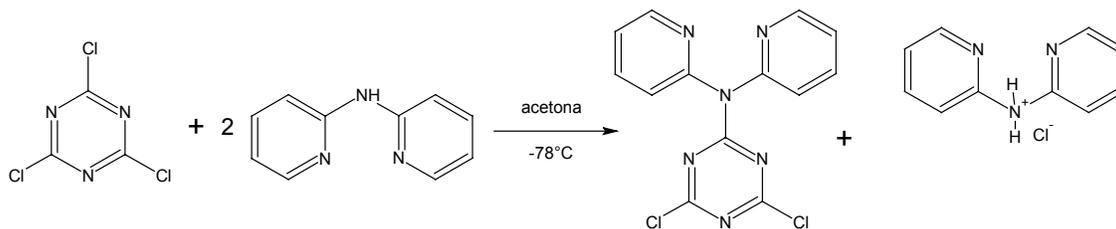
#### 5.4.1 Síntesis del ligante 1,3-bis(difenilfosfinito)benceno.<sup>41</sup>



Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregaron 0.5 g de resorcinol (4.54 mmol) y 1.22 g de DMAP (10 mmol) bajo N<sub>2</sub>, se volvió a purgar por 15 minutos al vacío. Se restableció una atmósfera de N<sub>2</sub> dentro del tubo de Schlenk y con agitación se le agregaron 25 mL de THF anhidro inyectándose por el tapón del matraz Schlenk. En otro tubo Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se le inyectaron 15 mL de THF y posteriormente 1.7 mL de Ph<sub>2</sub>PCl (9.2 mmol). Esta mezcla se introdujo dentro de un baño de hielo y se dejó que alcanzara el equilibrio térmico.

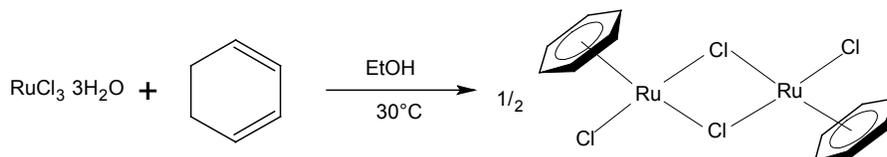
Cuando se observó que todos los sólidos del primer tubo Schlenk estaban completamente disueltos se pasó la disolución al tubo de Schlenk con la Ph<sub>2</sub>PCl por medio de una cánula, observándose la formación de un precipitado blanco, terminada la adición de la disolución se retiró el baño de hielo y se dejó reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción se evaporó el disolvente, el sólido obtenido se disolvió en 25 mL de tolueno anhidro. Se armó un sistema para filtración bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, La columna se prepara con celita, se purga el sistema por triplicado con ayuda de la línea mixta N<sub>2</sub>/vacío, la disolución se filtró a través de la columna de celita bajo N<sub>2</sub>, pasando la disolución a la columna con una cánula, terminada la adición de la disolución la columna se lavó inyectando 20 mL de tolueno a la columna. Finalmente la fracción recuperada se evapora a sequedad con ayuda del vacío. Se obtuvieron 1.85g (rendimiento 85%) de un sólido blanco. RMN <sup>1</sup>H [CDCl<sub>3</sub>, δ ppm] 7.58 (m), 7.38 (m), 7.13 (m), 6.84 (m). RMN <sup>31</sup>P [CDCl<sub>3</sub>, δ ppm] 111.46.

#### 5.4.2 Síntesis del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno.<sup>41</sup>



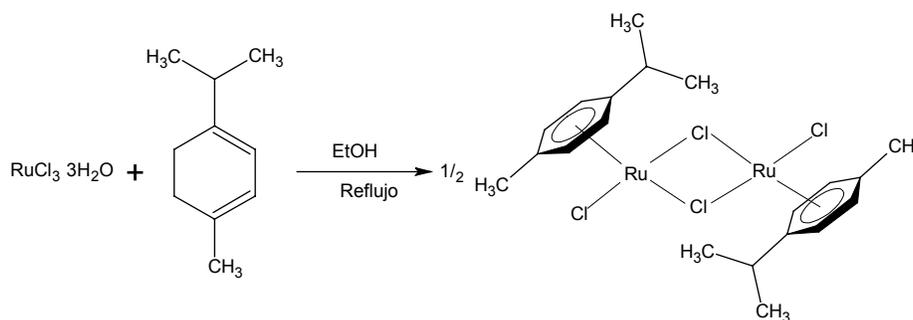
En un tubo de Schlenk con una barra magnética para agitación se agregaron 1.00 g de cloruro cianúrico (5.42 mmol), y se purgó por medio de la línea mixta N<sub>2</sub>/vacío, posteriormente se agregaron bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 15 mL de acetona anhidra, y se puso a agitar formándose una disolución de color café-amarilla. En otro tubo de Schlenk se agregaron 1.84 g de 2,2'-dipiridilamina (10.70 mmol) con una barra magnética para agitación, se purgó por medio de la línea mixta N<sub>2</sub>/vacío. Posteriormente se agregaron bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 20 mL de acetona anhidra, y se puso a agitar, en este caso se forma una suspensión, este tubo de Schlenk se puso dentro de un baño de hielo seco/acetona, se dejó por 10 minutos a que se establezca la temperatura dejando un flujo muy ligero de N<sub>2</sub>. Posteriormente se agregó lentamente la disolución del cloruro cianúrico por medio de una cánula a la acetona con la 2,2'-dipiridilamina. Se observó que la reacción es muy exotérmica. Se dejó en agitación por 2 horas dentro del baño frío, pasado el tiempo se saca la barra magnética y se dejó reposando dentro del baño, se dejó así por 48 horas. Pasado el tiempo de reacción se observó un precipitado blanco, dentro de una disolución amarilla, la disolución se filtró, el precipitado blanco se lavó con dos fracciones de 10 mL de acetona. Finalmente se evaporó el disolvente. Se obtuvieron 1.66g (rendimiento 96%) de un polvo de color amarillo. El punto de fusión fue de 162-166°C. RMN <sup>1</sup>H [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 8.48 (dd, 2H), 7.86 (td, 2H), 7.56 (dd, 2H), 7.30 (td, 2H). EM: 312 [M<sup>+</sup>], 207 [M<sup>+</sup> - (piridina + Cl)], 129 [M<sup>+</sup> - (2 piridina + Cl)], 117 [M<sup>+</sup> - (2,2'-dipiridilamina + Cl)].

#### 5.4.3 Síntesis del complejo [Ru(η<sup>6</sup>-benceno)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].<sup>13</sup>



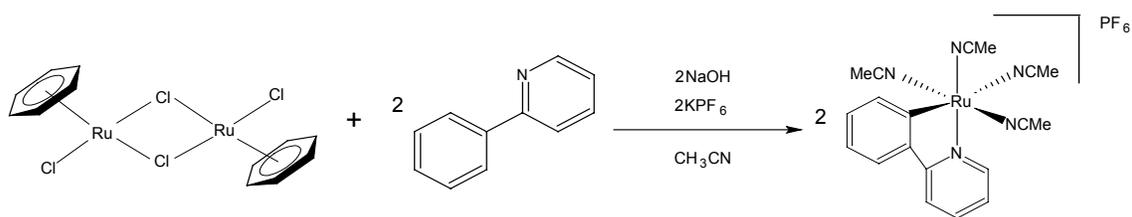
En un matraz bola de un litro limpio y seco con una barra magnética se agregaron 9.93 g de la sal de rutenio (0.038 mol), con agitación se agregó etanol (400mL), se puso en agitación y cuando se observó que se disolvió totalmente la sal de rutenio se agregaron 34 mL del 1,3-ciclohexadieno (0.356 mol) y se armó un sistema de reflujo. Se puso el matraz Schlenk dentro de un baño de aceite y se dejó reaccionar por 24 horas a 45°C. Pasado el tiempo de reacción se dejó enfriar la mezcla de reacción, observándose la precipitación del producto, se dejó hasta que éste terminó de sedimentar, se desechó el disolvente y se recuperó un sólido café-rojizo amorfo, éste se lavó con 40 mL éter por triplicado y se seca al vacío. Se obtuvieron 7.80 g de producto (rendimiento 82%).

#### 5.4.4 Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ .<sup>13</sup>



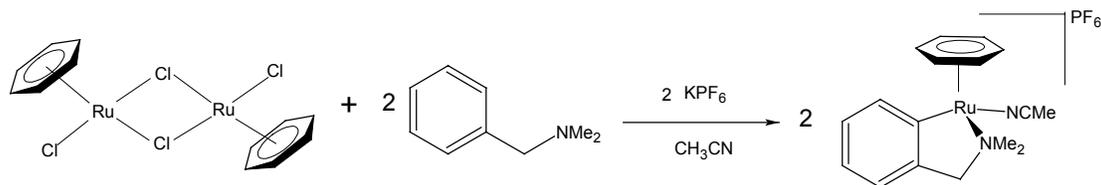
En un matraz bola de 250 mL con una barra de agitación, se colocaron en el siguiente orden, 2.0 g (7.6 mmol) de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , los cuales se disolvieron en 50 mL de etanol, enseguida se agregaron 10 mL de  $\alpha$ -terpineno (0.062 mol), y se comenzó a agitar suavemente, después se agregaron a la mezcla de reacción 50 mL más de etanol. La solución se puso a reflujo por 4 horas. Luego de este tiempo se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, entonces se observó que precipitaba el producto, el cual se decantó, se lavó con 3 fracciones de dietiléter de 15mL y se secó al vacío, obteniéndose 5.8 g (rendimiento 72%) de cristales rojo oscuro.

### 5.5.5 Síntesis del complejo [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>.<sup>22</sup>



Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de N<sub>2</sub> el complejo de rutenio 2.00 g (4.00 mmol), 0.32g de NaOH (8.00 mmol) y 1.45g de KPF<sub>6</sub> (8.00 mmol), los sólidos se purgaron por 15 minutos, posteriormente se restableció la atmósfera de N<sub>2</sub> y se le agregaron 1.42 mL de 2-fenilpiridina (10 mmol), se le agregaron 50 mL de CH<sub>3</sub>CN anhidro y se cerró el tubo de Schlenk, se puso el tubo dentro de un baño de aceite a 45°C y se dejó reaccionar por 20 horas. Posterior al tiempo de reacción se evaporó la mezcla de reacción con ayuda del vacío, el sólido obtenido se disolvió en 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro y se pasó la disolución por una columna de alúmina (la columna debe de ser ancha para evitar que se tape por las sales formadas), la disolución se eluyó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> recuperándose una fracción amarilla, la fracción se recupera en un tubo de Schlenk seco y limpio bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, cuando se terminó de recuperar toda la primera fracción amarilla, la disolución se evaporó con ayuda del vacío hasta sequedad. Posteriormente se purificó cristalizando por difusión, cuidando de trabajar todo el tiempo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y con disolventes anhidros. El sólido amarillo se disolvió en 10 mL de una mezcla 1:1 de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, sobre esta disolución se agregaron lentamente, inyectando sobre las paredes del tubo de Schlenk, 15 mL de una mezcla de dietiléter y la mezcla 1:1 de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN de manera de que se formó una segunda fase, finalmente se agregaron 60 mL de dietiléter para obtener una tercera fase, Se tapó el tubo de Schlenk y se dejó que cristalizara por difusión durante 20 horas, obteniéndose unos cristales amarillo mango, se desechó la mezcla de disolventes, los cristales se lavaron con dietiléter y se secaron con ayuda del vacío. Se obtuvieron 3.38g (rendimiento 75%) de producto. RMN <sup>1</sup>H [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 8.90 (ddd 1H), 7.96 (dt 1H), 7.86 (d 1H), 7.73 (m 2H), 7.15 (td 1H), 7.07 (td 1H), 6.94 (td 1H), 2.50 (s 3H), 1.99 (s 6H), 1.95 (s, 3H). RMN <sup>31</sup>P [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: -144.02 (sept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704 Hz). EM [FAB<sup>+</sup>]: 420 [(M<sup>+</sup>+H)], 379 [(M<sup>+</sup>+H)-CH<sub>3</sub>CN], 338 [(M<sup>+</sup>+H) - 2 CH<sub>3</sub>CN], 297 [(M<sup>+</sup>+H) - 3 CH<sub>3</sub>CN], 256 [(M<sup>+</sup>+H) - 4 CH<sub>3</sub>CN].

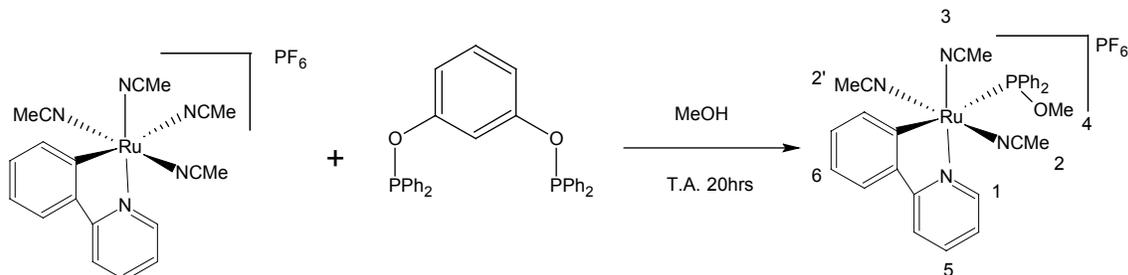
### 5.5.6 Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ .<sup>22</sup>



Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  1.00 g del complejo de rutenio (2.00 mmol) y la sal de  $\text{KPF}_6$  0.73g (4 mmol), los sólidos se purgaron por 15 minutos, posteriormente se restableció la atmósfera de  $\text{N}_2$  y se le agregó 2.00 mL de  $\text{N,N}$ -dimetilbencilamina (10.00 mmol), se le agregó 50 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro y se puso el tubo dentro de un baño de aceite a  $45^\circ\text{C}$  y se dejó en agitación reaccionar por 20 horas. Posterior al tiempo de reacción, la mezcla se pasó por una columna de alúmina, se eluyó con  $\text{CH}_3\text{CN}$  recuperándose una fracción amarilla, la fracción se recupera en un matraz de Schlenk seco y limpio bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Cuando se terminó de recuperar toda la fracción amarilla la disolución se evaporó con ayuda del vacío hasta sequedad. El sólido amarillo se disolvió en 15 mL de una mezcla 1:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  y se purificó por cristalización con dietiléter por difusión según el método de difusión explicado anteriormente. Se obtuvieron 1.61g de unos cristales amarillo oscuro (rendimiento 60%). RMN  $^1\text{H}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: 8.05 (d 1H  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz), 6.97 (m 3H), 5.63 (s 6H), 3.69 (d 1H  $^2J_{\text{HH}} = 13.80$  Hz), 3.28 (d 1H  $^2J_{\text{HH}} = 11.01$  Hz), 2.96 (s 3H), 2.72 (s 3H), 2.13 (s 3H). RMN  $^{31}\text{P}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: -144.02 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 704$  Hz). EM [FAB $^+$ ]: 355 [ $(\text{M}^+\text{+H})$ ], 314 [ $(\text{M}^+\text{+H}) - \text{CH}_3\text{CN}$ ], 236 [ $(\text{M}^+\text{+H}) - (\text{CH}_3\text{CN} + \text{C}_6\text{H}_6)$ ].

## 5.6 Síntesis de los complejos rutenio – Ph<sub>2</sub>POMe

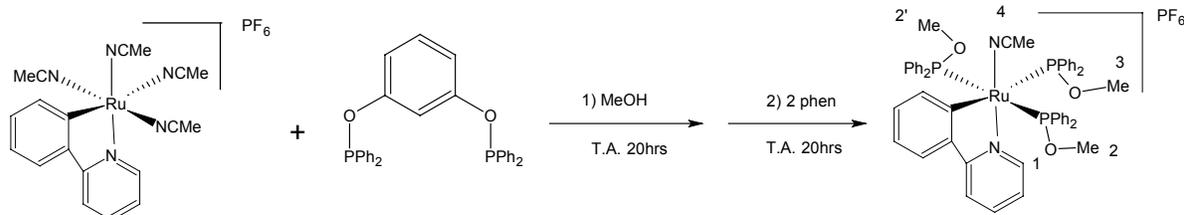
### 5.6.1 Síntesis del complejo [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>POMe)]PF<sub>6</sub>.



Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 0.112 g del complejo de rutenio (0.20 mmol) y 0.096 g del ligante fosfinito (0.20 mmol), se cerró el tubo de Schlenk y se purgó tres veces más por 10 minutos, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se le agregaron 25 mL de MeOH, se cerró el tubo de Schlenk y se dejó en agitación reaccionar por 20 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción la disolución se evaporó a sequedad, se formó un aceite amarillo, este aceite se trituro bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 3 veces con éter con ayuda de una espátula, obteniéndose un precipitado amarillo. El precipitado se secó al vacío y se puso a cristalizar por difusión en una mezcla 1:1 de CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y dietiléter. Se obtuvieron 119.8 mg de unos cristales transparentes amarillo canario (rendimiento 81%). El producto es altamente sensible al aire. RMN <sup>1</sup>H [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 9.03 (d 1H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, H<sup>1</sup>), 7.93 (td 1H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, H<sup>5</sup>), 7.55 (m 13H), 7.19 (m 1H), 7.05 (td 1H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, H<sup>6</sup>), 6.93 (m 1H), 3.46 (d 3H <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 9 Hz, H<sup>4</sup>), 2.10 (d 3H <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2 Hz, H<sup>3</sup>), 1.77 (d 6H <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.4 Hz, H<sup>2</sup> y H<sup>2'</sup>). RMN <sup>31</sup>P [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 130.85 (s), -143.76 (sept <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704 Hz). EM [FAB<sup>+</sup>]: 595 [(M<sup>+</sup>+H)], 554 [(M<sup>+</sup>+H) - CH<sub>3</sub>CN], 513 [(M<sup>+</sup>+H) - 2 CH<sub>3</sub>CN], 472 [(M<sup>+</sup>+H) - 3 CH<sub>3</sub>CN], 379 [(M<sup>+</sup>+H) - PPh<sub>2</sub>MeO], 338 [(M<sup>+</sup>+H) - (CH<sub>3</sub>CN + PPh<sub>2</sub>MeO)], 296 [(M<sup>+</sup>+H) - (2 CH<sub>3</sub>CN + Ph<sub>2</sub>PMeO)], 255 [(M<sup>+</sup>+H) - (3 CH<sub>3</sub>CN + PPh<sub>2</sub>MeO)].

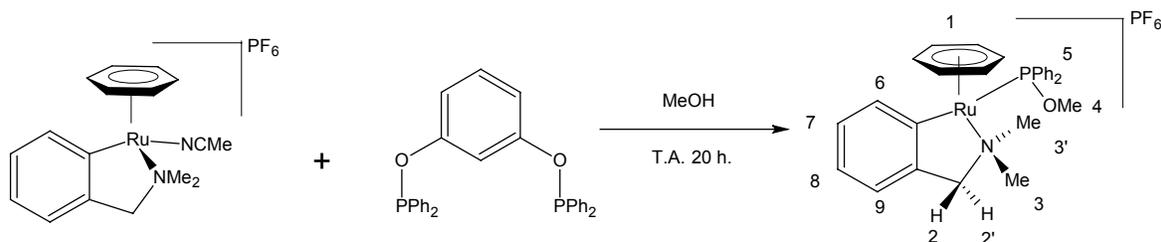
## 5.6.2 Síntesis del complejo [Ru(Phpy)(Ph<sub>2</sub>POMe)<sub>3</sub>(NCMe)]PF<sub>6</sub>.

phen = 1, 10-fenantrolina



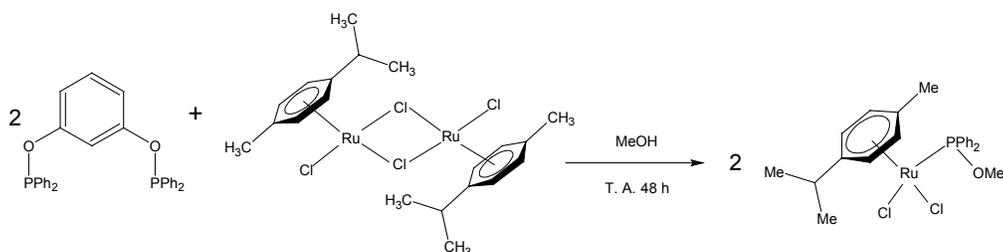
Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 0.112 g del complejo de rutenio (0.20 mmol) y 0.096 g del ligante fosfinito (0.20 mmol), se cerró el tubo de Schlenk y se purgó tres veces más por 10 minutos, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se le agregaron 25 mL de MeOH, se cerró el tubo de Schlenk y se dejó en agitación reaccionar por 20 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción, se agregaron bajo flujo de N<sub>2</sub> se agregaron a la disolución 0.072g de 1-10 fenantrolina (0.40 mmol), se cerró el tubo de Schlenk y se dejó en agitación reaccionar por 20 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción se observó un cambio de coloración en la disolución, pasando de amarillo a pardo-rojo. La disolución se evaporó a sequedad, y se purificó a través de una columna de alúmina, se obtuvo una primera fracción que eluyó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de color naranja, esta fracción se concentró hasta 3 mL de disolución y se precipitó agregando 40 mL de dietiléter bajo agitación intensa, la mezcla de disolventes se decantó y se obtuvo un precipitado naranja. Se obtuvieron 60 mg de un polvo naranja-pardo (rendimiento 31%). El precipitado se cristalizó por difusión en una mezcla 1:1 de CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y dietiléter. Se obtuvieron unos cristales de color naranja-pardo. El producto no es sensible al aire. RMN <sup>1</sup>H [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 8.49 (d 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5 Hz, H<sup>1</sup>), 7.78 (m 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz), 7.60-7.1 (m 18H), 6.95-6.52 (m 15H), 3.41 (d 3H <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10 Hz, H<sup>3</sup>), 2.81 (dos d 6H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 6 Hz, H<sup>2</sup> y H<sup>2'</sup>), 2.15 (s 3H, H<sup>4</sup>). RMN <sup>31</sup>P [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 133.82 (d <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 26 Hz), 132.95 (d <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 26 Hz), -143.76 (sept <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704 Hz). EM [FAB<sup>+</sup>]: 945 [(M<sup>+</sup>+H)], 904 [(M<sup>+</sup>+H) - CH<sub>3</sub>CN], 729 [(M<sup>+</sup>+H) - PPh<sub>2</sub>MeO], 688 [(M<sup>+</sup>+H) - (CH<sub>3</sub>CN + PPh<sub>2</sub>MeO)], 513 [(M<sup>+</sup>+H) - 2 PPh<sub>2</sub>MeO], 472 [(M<sup>+</sup>+H) - (CH<sub>3</sub>CN + 2 PPh<sub>2</sub>MeO)], 297 [(M<sup>+</sup>+H) - 3 PPh<sub>2</sub>MeO], 256 [(M<sup>+</sup>+H) - (CH<sub>3</sub>CN + 3 PPh<sub>2</sub>MeO)].

### 5.6.3 Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .



Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  0.10 g del complejo de rutenio (0.20 mmol) y 0.096 g del ligante fosfinito (0.20 mmol), se cerró el tubo de Schlenk y se purgó tres veces más por 10 minutos, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se le agregaron 20 mL de MeOH, se cerró el tubo de Schlenk y se dejó en agitación reaccionar por 20 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción la disolución se evaporó a sequedad, se formó un aceite amarillo, este aceite se trituro bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  3 veces con éter con ayuda de una espátula, obteniéndose un precipitado amarillo. El precipitado se secó al vacío y se puso a cristalizar por difusión en una mezcla 1:1 de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y dietiléter. Se obtuvieron 120 mg de unos cristales amarillo (rendimiento 89%). El producto no es sensible al aire. RMN  $^1\text{H}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: 7.90 (m 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ), 7.64 (m 3H,  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^9$ ), 7.32 y 7.64 (m 3H,  $\text{H}^5$ ), 6.91 (m 5H,  $\text{H}^5$ ), 6.65 (m 1H,  $\text{H}^5$ ), 5.65 (s 6H,  $\text{H}^1$ ), 4.15 (d 1H  $^2J_{\text{HH}} = 14$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 3.15 (d 1H  $^2J_{\text{HH}} = 14$  Hz,  $\text{H}^2$ ), 3.10 (s 3H,  $\text{H}^3$ ), 3.06 (s 3H,  $\text{H}^4$ ), 2.78 (s 3H,  $\text{H}^3$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: 136.06 (s), -143.97 (sept  $^1J_{\text{PF}} = 704$  Hz). EM [ $\text{FAB}^+$ ]: 530 [ $(\text{M}^++\text{H})$ ], 452 [ $(\text{M}^++\text{H}) - \text{C}_6\text{H}_6$ ], 314 [ $(\text{M}^++\text{H}) - \text{PPh}_2\text{MeO}$ ], 236 [ $(\text{M}^++\text{H}) - (\text{C}_6\text{H}_6 + \text{PPh}_2\text{MeO})$ ].

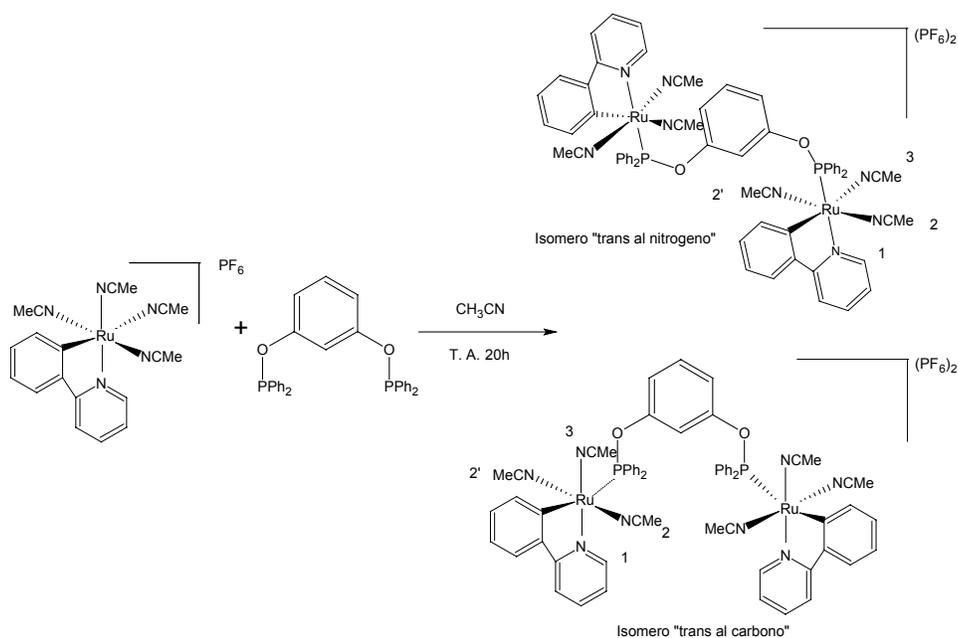
### 5.6.4 Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$ .



Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 0.12 g del complejo de rutenio (0.20 mmol) y 0.115 g del ligante fosfinito (0.24 mmol), se cerró el tubo de Schlenk y se purgó tres veces más por 10 minutos, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se le agregaron 25 mL de MeOH, se cerró el tubo de Schlenk y se dejó en agitación reaccionar por 40 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción la disolución se evaporó a sequedad, se formó un aceite rojo, este aceite se redisolvió con 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y se precipitó con 30 mL de éter. Se deja que sedimente el precipitado y se decanta el éter, la disolución etérea se deja reposar en un matraz Erlenmeyer de 50 mL tapado con parafilm® con unos pequeños orificios para que se evapore. Se forman unas agujas cristalinas de un color rojo intenso. Se obtienen 0.070 g de producto. (rendimiento 41%). El producto no es sensible al aire.

RMN <sup>1</sup>H [CDCl<sub>3</sub>, δ ppm]: 7.90 (m 4H, H<sup>6</sup>), 7.37 (m 6H, H<sup>6</sup>), 5.22 (d 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, H<sup>3</sup>), 5.17 (d 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, H<sup>4</sup>), 3.57 (d 3H <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 12 Hz, H<sup>7</sup>), 2.72 (sept. 1H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, H<sup>2</sup>), 1.88 (s 3H, H<sup>5</sup>), 1.08 (d 6H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, H<sup>1</sup>). RMN <sup>31</sup>P [CDCl<sub>3</sub>, δ ppm]: 113.59 (s). EM [FAB<sup>+</sup>]: 522 [(M<sup>+</sup>+H)], 487 [(M<sup>+</sup>+H) - Cl], 452 [(M<sup>+</sup>+H) - 2 Cl], 317 [(M<sup>+</sup>+H) - (2 Cl + *p*-cimeno)], 306 [(M<sup>+</sup>+H) - PPh<sub>2</sub>MeO], 270 [(M<sup>+</sup>+H) - (PPh<sub>2</sub>MeO + Cl)], 235 [(M<sup>+</sup>+H) - (2 Cl + PPh<sub>2</sub>MeO)]

### 5.6.5 Síntesis de los isómeros del complejo [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>{Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>})<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.



Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 0.10 g (0.177mmol) del complejo de rutenio y 0.85 g (0.177 mmol) del ligante fosfinito, se cerró el sistema y se volvió a purgar por triplicado por 5 minutos, posteriormente se agregó bajo flujo de N<sub>2</sub> 25 mL de CH<sub>3</sub>CN y se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 20 horas. Después del tiempo de reacción se evaporó la disolución con ayuda del vacío obteniéndose un sólido amarillo con una fase aceitosa, se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se pasó por una columna de alúmina, se eluyó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, observándose tres diferentes fracciones de color amarillo, la primera fracción eluyó con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN(1%), la segunda fracción eluyó con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN(5%), y la tercera fracción eluyó con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN(30%), las tres fracciones se concentraron y se precipitaron agregando bajo flujo de N<sub>2</sub> y con agitación intensa dietiléter anhidro, se dejó que sedimentara el sólido y se desechó la mezcla de disolventes, el precipitado se secó al vacío, obteniéndose un polvo amarillo canario.

Fracción 1. Isómero “*trans* al carbono”, 0.014 g de precipitado amarillo blanquecino. (Rendimiento 10% con respecto al rutenio). RMN <sup>1</sup>H [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 9.10 (dd 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, H<sup>1</sup>), 8.07 (td 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz), 7.95 (d 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz), 7.73 y 7.55 (m 28H), 7.23 (m 2H), 7.09 (m 4H), 2.14 (d 6H <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.38 Hz, H<sup>3</sup>), 1.79 (d 12H <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.65 Hz, H<sup>2</sup> y H<sup>2'</sup>). RMN <sup>31</sup>P [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 130.87 (s), -143.99 (sept <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 704 Hz). EM [FAB<sup>+</sup>]: 1112 [(M<sup>+</sup>+H) – 3 CH<sub>3</sub>CN], 1074 [(M<sup>+</sup>+H) – 4 CH<sub>3</sub>CN], 988 [(M<sup>+</sup>+H) – 6 CH<sub>3</sub>CN], 734 [(M<sup>+</sup>+H) – (6 CH<sub>3</sub>CN + Ru(Phpy))], 379 [(M<sup>+</sup>+H) – (3 CH<sub>3</sub>CN + Ru(Phpy) + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)], 256 [(M<sup>+</sup>+H) – (6 CH<sub>3</sub>CN + Ru(Phpy) + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)].

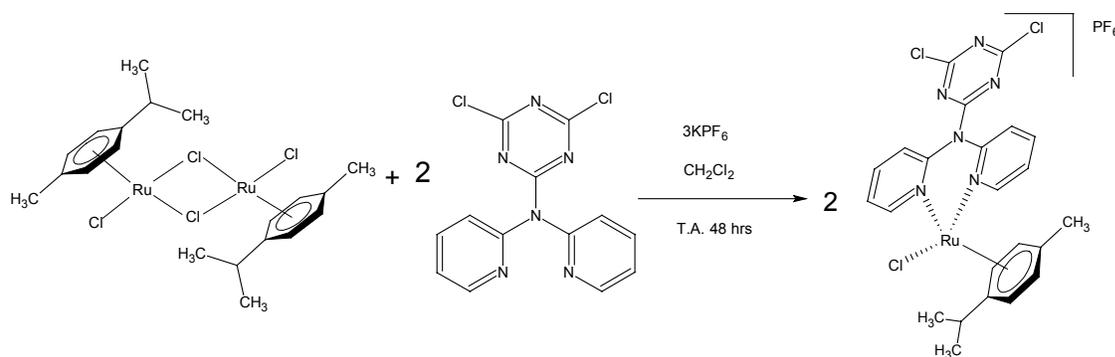
Fracción 2. Materia prima (0.004g) .RMN <sup>1</sup>H [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 8.90 (ddd 1H), 7.96 (dt 1H), 7.86 (d 1H), 7.73 (m 2H), 7.15 (td 1H), 7.07 (td 1H), 6.94 (td 1H), 2.50 (s 3H), 1.99 (s 6H), 1.95 (s, 3H). RMN <sup>31</sup>P [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: -144.02 (spt). EM [FAB<sup>+</sup>]: 420 [(M<sup>+</sup>+H)], 379 [(M<sup>+</sup>+H)-CH<sub>3</sub>CN], 338 [(M<sup>+</sup>+H) – 2 CH<sub>3</sub>CN], 297 [(M<sup>+</sup>+H) – 3 CH<sub>3</sub>CN], 256 [(M<sup>+</sup>+H) – 4 CH<sub>3</sub>CN].

Fracción 3. Isómero “*trans* al nitrógeno” 0.061 g de precipitado amarillo canario. (Rendimiento 48% con respecto al rutenio). RMN <sup>1</sup>H [CD<sub>3</sub>CN, δ ppm]: 8.85 (d 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, H<sup>1</sup>), 8.08 (t 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz), 7.94 (d 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8 Hz), 7.85 (d 2H <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz), 7.68 (m), 7.51 y 6.79 (m 24H), 7.26 (t 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 7.10 (m 2H), 6.81 (m, 4H), 2.13

(s 6H), 1.69 (s 12H). RMN  $^{31}\text{P}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: 134.34 (s), -143.99 (sept  $^1J_{\text{PF}} = 704$  Hz). EM [FAB $^+$ ]: 1235 [(M $^+$ +H)], 1153 [(M $^+$ +H) - 2 CH $_3$ CN], 1112 [(M $^+$ +H) - 3 CH $_3$ CN], 1071 [(M $^+$ +H) - 4 CH $_3$ CN], 988 [(M $^+$ +H) - 6 CH $_3$ CN], 734 [(M $^+$ +H) - (6 CH $_3$ CN + Ru(Phpy))], 379 [(M $^+$ +H) - (3 CH $_3$ CN + Ru(Phpy) + C $_6$ H $_4$ -1,3-(OPPh $_2$ ) $_2$ )], 256 [(M $^+$ +H) - (6 CH $_3$ CN + Ru(Phpy) + C $_6$ H $_4$ -1,3-(OPPh $_2$ ) $_2$ )].

### 5.6.6 Síntesis del complejo

#### [2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina{RuCl( $\eta^6$ -*p*-cimeno))}-1,2,5-triazeno]PF $_6$ .



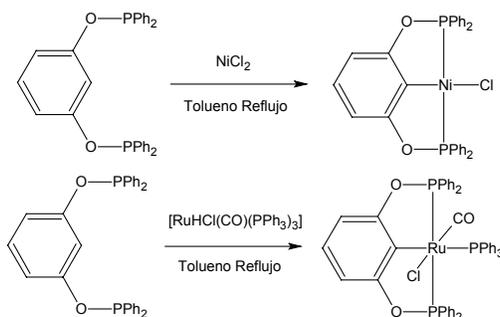
Se purgó un tubo de Schlenk, previamente lavado y secado en estufa, con una barra magnética, se agregó bajo atmósfera de N $_2$  0.1 g (0.16 mmol) del complejo de rutenio, 0.105g (0.32 mmol) del ligante y 0.045 g (0.48 mmol) de KPF $_6$  se cerró el tubo de Schlenk y se purgó tres veces más por 10 minutos, se le agregaron 30 mL de CH $_2$ Cl $_2$  y se dejó en agitación reaccionar por 48 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción la disolución se filtró, la disolución se evaporó a sequedad, se formó un aceite rojo, este aceite se trituró con una espátula 3 veces con 10 mL de dietiléter, obteniéndose un polvo de color naranja-rojo. El precipitado se secó al vacío y se puso a cristalizar por difusión en CH $_3$ CN/dietiléter. Se obtuvieron 0.156g (66% rendimiento) de cristales de color naranja. RMN  $^1\text{H}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: 8.86 (dd 2H  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H $^6$ ), 8.16 (td 2H  $^3J_{\text{HH}} = 8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, H $^9$ ), 7.90 (dd 2H  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, H $^8$ ), 7.61 (m 2H, H $^7$ ), 5.77 (d 2H  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, H $^3$ ), 5.44 (d 2H  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, H $^4$ ), 2.72 (stp 1H  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, H $^2$ ), 1.83 (s 3H, H $^5$ ), 1.19 (d 6H  $^3J_{\text{HH}} = 9$  Hz, H $^1$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  [ $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$  ppm]: -144.00 (sept  $^1J_{\text{PF}} = 704$  Hz). EM [FAB $^+$ ]: 591 [(M $^+$ +H)], 554 [(M $^+$ +H) - Cl], 455 [(M $^+$ +H) - *p*-cimeno], 270 [(M $^+$ +H) - 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno].

## **6. Resultados y disquisición *in extenso* de los mismos**

## Reacciones con el ligante 1,3-bis(difenilfosfinito)benzeno.

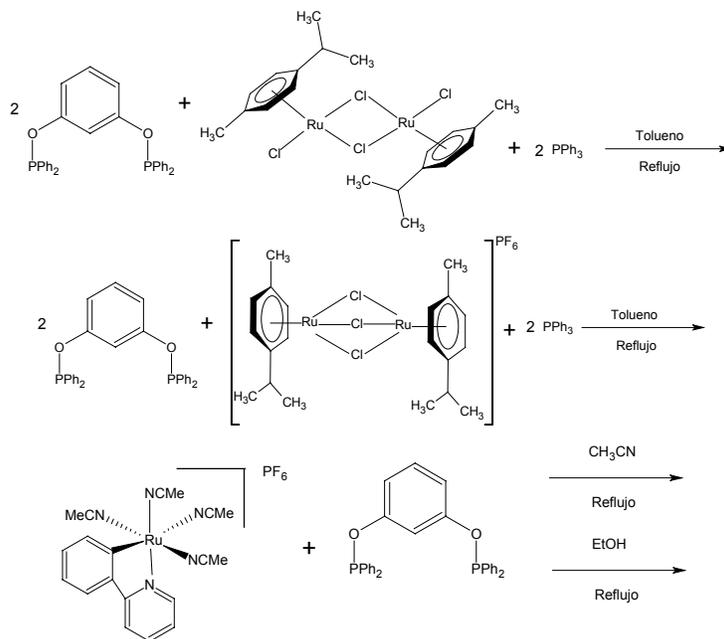
### *Ad argumentandum tantum.*

Está informado que la reactividad del ligante fosfinito 1,3-bis(difenil- fosfinito)benzeno, presenta un comportamiento semejante a las fosfinas, en donde se coordinan de forma tridentada al metal, en este caso fósforo, carbono y fósforo. Para la activación del enlace C-H las reacciones se llevan a cabo en reflujo de tolueno.<sup>42, 43</sup>



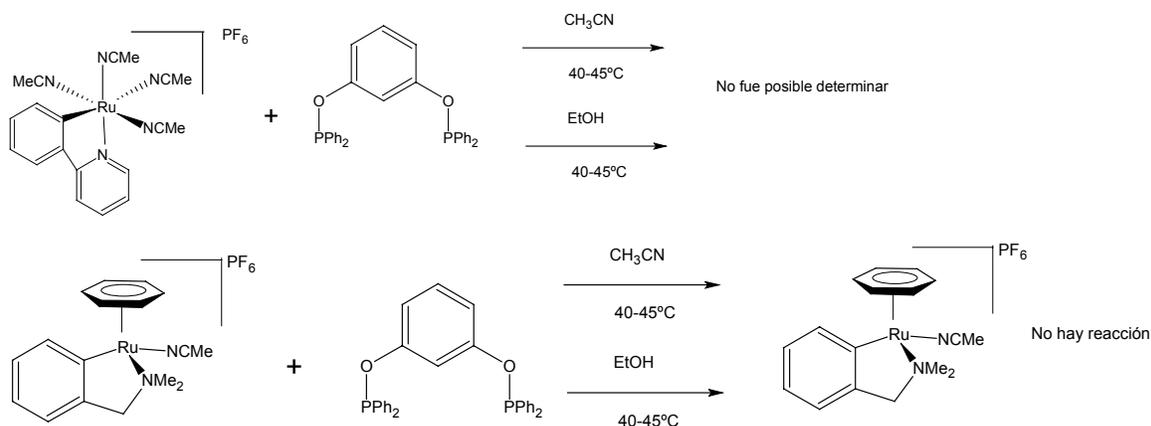
**Esquema 22.** Reacciones donde se ilustra la reactividad del ligante 1,3-bis(difenil- fosfinito)benzeno.

Partiendo de estas observaciones, se llevaron a cabo reacciones a temperatura de reflujo en diferentes disolventes y con diferentes precursores de rutenio, con el fin de formar un complejo con coordinación tipo PCP. En el siguiente esquema se resumen las diferentes reacciones que se realizaron.



**Esquema 23.** Reacciones realizadas a reflujo.

Las reacciones realizadas a reflujo en general dieron mezclas de productos muy complejas, que no fue posible separar. Posteriormente se intentó hacer las reacciones en condiciones más suaves, como calentamiento en acetonitrilo y etanol, en este caso tampoco se logró separar la mezcla de reacción o no hubo reacción ya que se recuperó la materia prima, como se ilustra en el siguiente esquema.



**Esquema 24.** Algunas reacciones realizadas a 45°C.

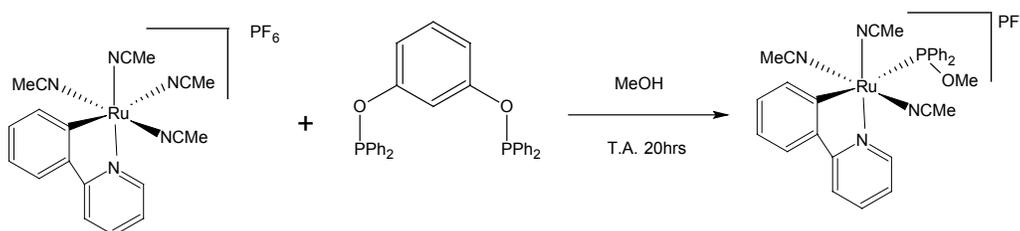
En el presente trabajo se analizan las reacciones que se realizaron a temperatura ambiente, ya que en este caso se logró caracterizar los productos de la reacción. En la primera parte se analizan las reacciones que se realizaron en metanol, ya que se observó que las reacciones en metanol produjeron un ligante producto del intercambio del metoxi del metanol con la difenilfosfina, en la segunda parte se analizan las reacciones que se llevaron a cabo en los disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN y EtOH. Finalmente una tercera parte donde se analiza la reactividad de otro ligante pinza del tipo NNN.

## Primera parte.

En las reacciones que se llevaron a cabo en metanol se observó que el ligante fosfinito se partía y se intercambiaba el resorcinol con el metóxido del metanol, dando como resultado el ligante Ph<sub>2</sub>POMe. Se observó que este ligante es más coordinante que el fosfinito inicial, así como los complejos coordinados con este ligante son más estables que cuando están coordinados con el ligante fosfinito.

### 6.1 Síntesis y caracterización del complejo [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>POMe)]PF<sub>6</sub>.

Se llevó a cabo la reacción entre el complejo de rutenio [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> y el ligante fosfinito 1,3-*bis*(difenílfosfinito)benceno en metanol como disolvente en cantidades estequiométricas equimolares, a temperatura ambiente por 20 horas. Después de este tiempo la mezcla de la reacción se evaporó a sequedad, el residuo se trituró con una espátula y se lavó por triplicado con dietiléter. El precipitado se puso a cristalizar por difusión en una mezcla 1:1 CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y dietiléter. Se formaron unos cristales transparentes de color amarillo. Mediante esta técnica se obtuvo un rendimiento del 81% con respecto al rutenio. El producto es muy sensible al aire.



La coordinación del ligante Ph<sub>2</sub>POMe en posición *trans* al enlace organometálico, está determinada por el mayor *efecto trans* que genera el enlace organometálico, lo que labiliza al acetonitrilo que se encuentra *trans* a él, en las condiciones suaves de reacción se genera mayoritariamente este isómero, que vendría a ser el producto cinético, ya que está determinado por la reactividad en la esfera de coordinación del metal.

### 6.1.1 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.

La relación  $m/z$  que se observa está de acuerdo con el peso molecular de la fragmentación del rutenaciclo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

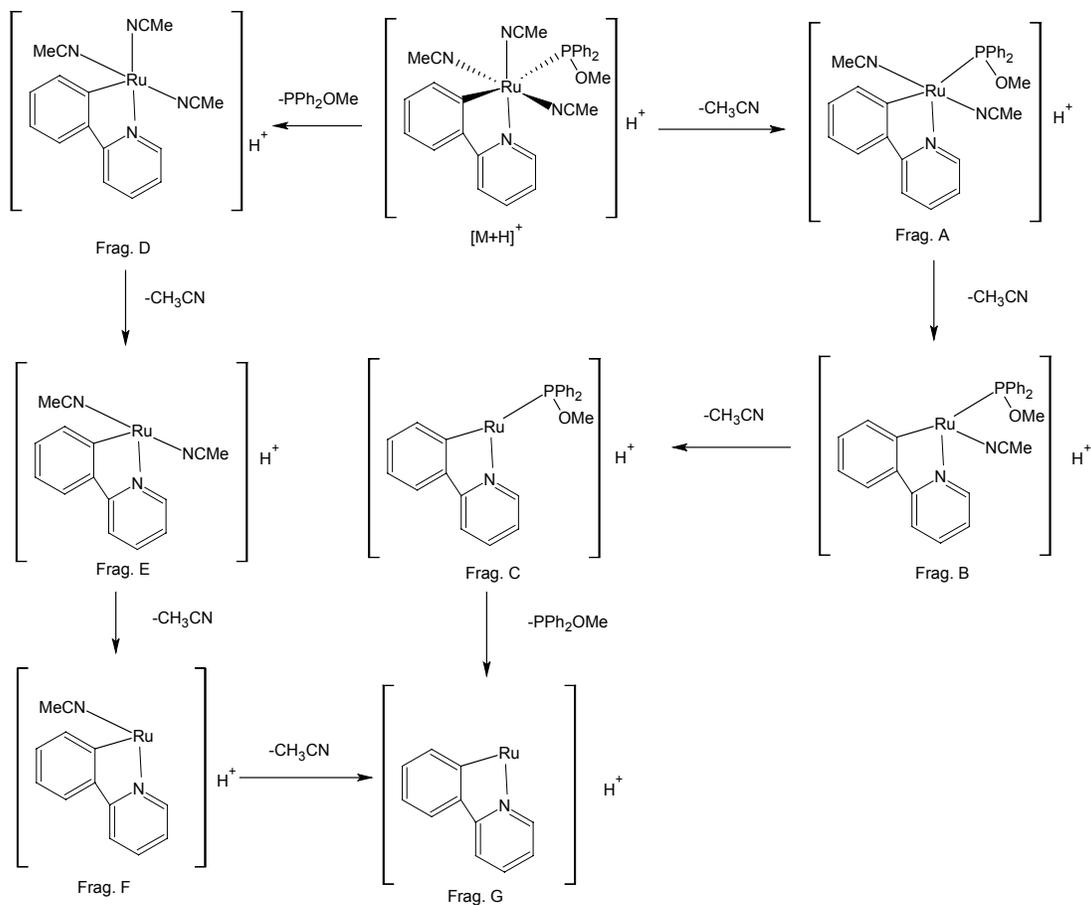
[(M <sup>+</sup> +H)]		A		B		C	
$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.
595	15	554	3	513	32	472	42

D		E		F		G	
$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.
379	100	338	65	297	70	256	46

**Tabla 3.** Ión molecular y fragmentos observados para el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

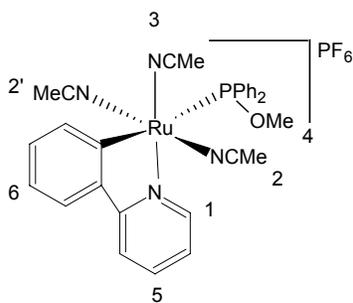
Se observó el ión molecular, los fragmentos A, B, C corresponden a las pérdidas consecutivas de los ligantes acetonitrilo. El fragmento D es el pico base y corresponde a la pérdida del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ . Este fragmento *sui generis* nos ilustra claramente el efecto que produce la vecindad de los ligantes en la reactividad de la molécula. Se observa que este fragmento es el de mayor abundancia, esto es debido a que el ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  está en posición *trans* al carbono que está formando el enlace organometálico, lo que lo labiliza, esto quiere decir que el enlace organometálico tiene mayor *efecto trans* que todos los ligantes de la esfera de coordinación. Los fragmentos E, F, G corresponden a las pérdidas sucesivas de los ligantes acetonitrilo, la abundancia relativa de estos fragmentos corrobora lo expuesto anteriormente, ya que estos fragmentos presentaron una abundancia mucho mayor con respecto a los fragmentos A, B y C.



**Esquema 25.** Fragmentación observada en la espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>.

### 6.1.2 Resonancia magnética nuclear.

Para una descripción más sencilla de las señales observadas en esta técnica, se enumeran los carbonos que soportan protones y se hace una tabla de las señales más características del complejo de rutenio (II).



**Esquema 26.** Estructura para el complejo  $[Ru(Phpy)(NCMe)_3(Ph_2POMe)]PF_6$ , donde se enumeran los carbonos que soportan los hidrógenos dentro de la molécula.

H-1	H-2/H-2'	H-3	H-4	H-5	H-6
9.03 (d)	1.77 (d)	2.10 (d)	3.46 (d)	7.93 (td)	7.05 (td)
${}^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$	${}^4J_{\text{HP}} = 2.4 \text{ Hz}$	${}^4J_{\text{HP}} = 2 \text{ Hz}$	${}^3J_{\text{HP}} = 9 \text{ Hz}$	${}^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$	${}^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$
				${}^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$	${}^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$

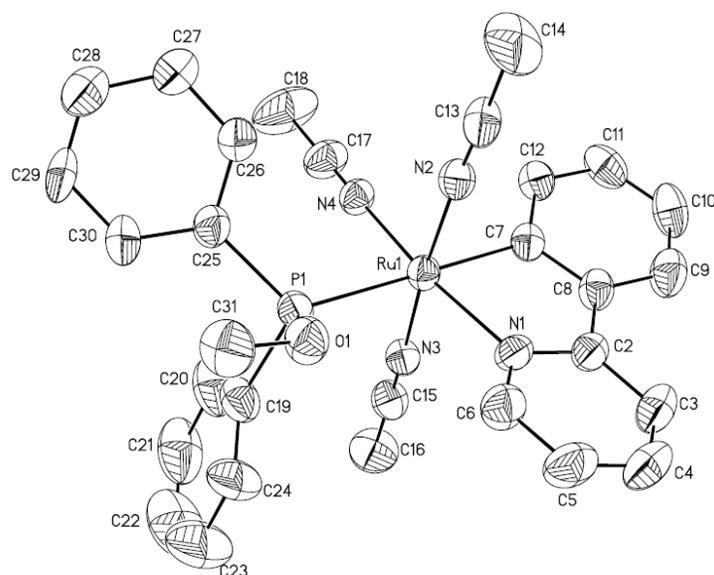
**Tabla 4.** Desplazamientos químicos en ppm en RMN- ${}^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

La señal correspondiente al hidrógeno *orto* al nitrógeno de la 1-fenilpiridina es la que se encuentra más desplazada a campo bajo debido a la desprotección del anillo aromático, así como por el efecto de la electronegatividad del nitrógeno. Los acetonitrilos que se encuentran en posición *trans* entre sí son simétricos, por lo que dan una sola señal. Los hidrógenos de los tres acetonitrilos coordinados al rutenio están acoplados al fósforo del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ , por lo que se observa un doblete con una constante de acoplamiento que está entre 2 y 2.4 Hz.

En RMN de  ${}^{31}\text{P}$  se observó un singulete en 130.85 ppm correspondiente al fósforo del ligante coordinado al metal y se corrobora la presencia del anión hexafluorofosfato dentro de la molécula que da un septuplete en -143.76 ppm, con una constante de acoplamiento  ${}^1J_{\text{PF}} = 704 \text{ Hz}$ . Se observa un septuplete debido a que tanto el fósforo como el flúor tienen números atómicos impares, por lo que se acopla el fósforo con los seis átomos de flúor.

### 6.1.3 Difracción de rayos X.

La estructura del compuesto fue confirmada por la técnica de difracción de rayos X, Se observó que dentro de la estructura molecular esta el ión hexafluorofosfato. La geometría que presenta el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_2\text{MeO})]\text{PF}_6$  es octaédrica. Los ángulos formados por los ligantes coordinados al centro metálico oscilan entre 93.50 y 88.22°, el ángulo formado por el C7 y N7 de la fenilpiridina tiene un ángulo más cerrado que los demás, siendo de 78.3°, esto se debe a que la geometría del ligante limita la apertura del ángulo de los átomos enlazados al rutenio. Las longitudes de enlace de los átomos enlazados al rutenio oscilan entre 2.007 y 2.383 Å, siendo los más cortos los acetonitrilos que se encuentran *trans* entre sí y el más largo el enlace entre el rutenio y el ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ .



**Esquema 27.** Estructura cristalina del compuesto obtenida a partir de la difracción de rayos X del monocristal. Se han omitido el ión  $\text{PF}_6$  y los hidrógenos para mayor claridad.

Parámetros		
Temperatura	291 K	
Formula empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{OP}_2\text{Ru F}_6$	
Masa fórmula	739.59 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$\text{P2}_1$	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 8.5575 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.2431 \text{ \AA}$	$\beta = 98.823^\circ$
	$c = 10.7058 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Z	2	
Densidad	$1.487 \text{ Mg/m}^3$	
Coefficiente de absorción	$0.635 \text{ mm}^{-1}$	
Intervalo $\Theta$	1.92 a $25.00^\circ$	
Reflexiones colectadas	13545	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
$R_{\text{final}}$	$R_1 = 0.0381$ , $wR_2 = 0.0951$	

**Tabla 5.** Datos cristalográficos para el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

Enlace	Distancia en Å
Ru(1)-N(2)	2.007
Ru(1)-N(3)	2.010
Ru(1)-N(4)	2.023
Ru(1)-C(7)	2.066
Ru(1)-N(1)	2.082
Ru(1)-P(1)	2.383

**Tabla 6.** Longitudes de enlace de los átomos enlazados al rutenio.

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
N(2)-Ru(1)-N(3)	175.10	N(3)-Ru(1)-N(1)	89.72
N(2)-Ru(1)-N(4)	93.50	N(4)-Ru(1)-N(1)	169.86
N(3)-Ru(1)-N(4)	87.76	C(7)-Ru(1)-N(1)	78.3
N(2)-Ru(1)-C(7)	86.46	N(2)-Ru(1)-P(1)	92.97
N(3)-Ru(1)-C(7)	88.77	N(3)-Ru(1)-P(1)	91.80
N(4)-Ru(1)-C(7)	91.82	N(4)-Ru(1)-P(1)	88.43
N(2)-Ru(1)-N(1)	88.22	C(7)-Ru(1)-P(1)	179.38

**Tabla 7.** Ángulos de de enlace más representativos del complejo [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>POMe)]PF<sub>6</sub>

#### 6.1.4 Caracterización electroquímica.

La caracterización electroquímica consiste en determinar el potencial formal de oxidación del complejo, debido a la importancia que pueden llegar a presentar las especies Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> en el papel de mediador en la transferencia asistida del electrón con enzimas redox. Para determinar el potencial formal redox se realiza un experimento de voltamperometría cíclica a una baja velocidad de barrido dentro de una ventana de potencial en la que el disolvente no lleve a cabo reacciones redox (en este caso se usó CH<sub>3</sub>CN). Se espera que dentro de esta ventana se observe una señal voltamperométrica que consiste en un aumento y disminución simétrico de la intensidad en el voltamperograma. El pico en el que aumenta la intensidad se conoce como pico catódico y el pico donde

disminuye como pico anódico. Este punto se considera el potencial de oxidación en el cual se presentan las especies  $Ru^{II}/Ru^{III}$ . Una vez observado este comportamiento, se ajusta el intervalo de potencial al que se va obtener el voltamperograma dentro del cual se observó el potencial formal redox.. Se considera que el proceso de oxidación – reducción es reversible si:

- Las intensidades de pico anódico y de pico catódico,  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  respectivamente, son iguales para un sistema

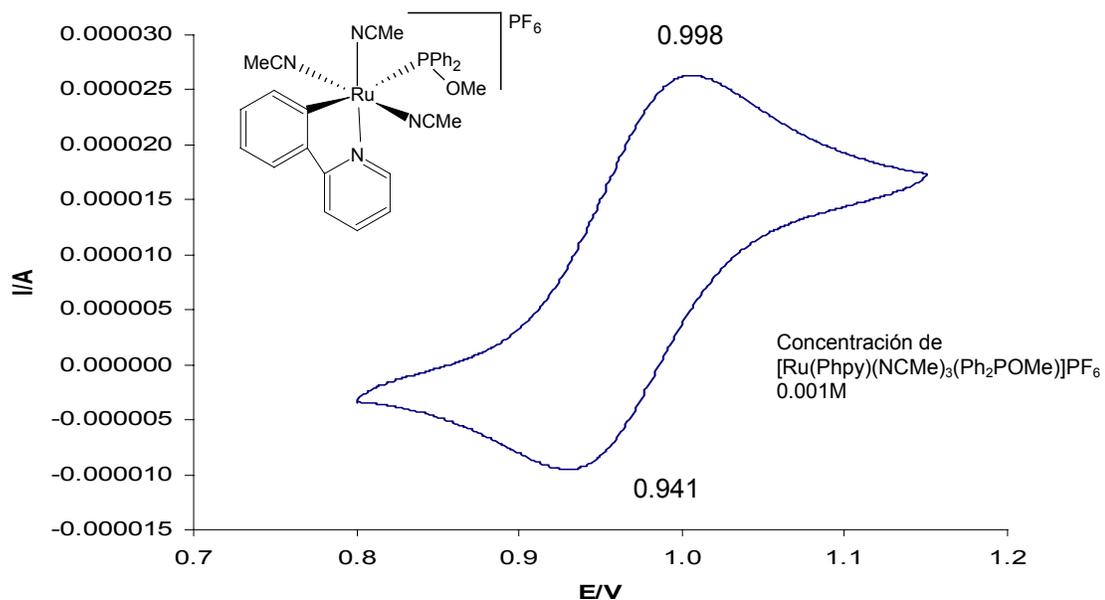
$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$$

La relación es independiente de la velocidad de barrido de potencial.

- La diferencia entre el potencial de pico anódico y el potencial de pico catódico ( $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ ) es igual a  $0.059V/n$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059V}{n}$$

Donde  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso, también es independiente de la velocidad de barrido de potencial.

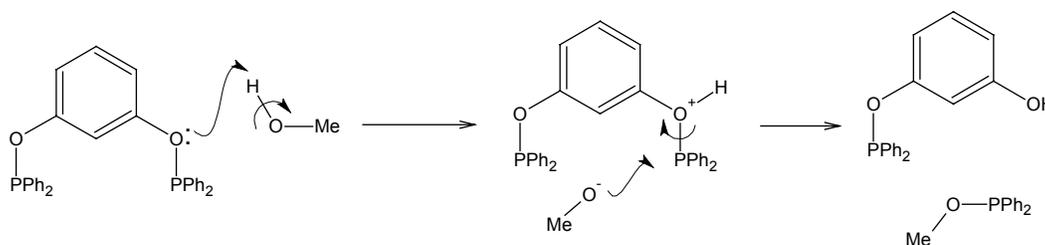


**Gráfica 1.** Voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s con  $[(nBu)_4NPF_6] = 0.1$  M en  $CH_3CN$ .

El complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$  tiene un potencial redox de 0.967 V, la relación de intensidades de pico anódico y de pico catódico es de 0.84, la separación entre picos es de 0.057V, cualitativamente por lo que se propone que se observa una reacción redox cuasirreversible entre la forma oxidada y reducida.

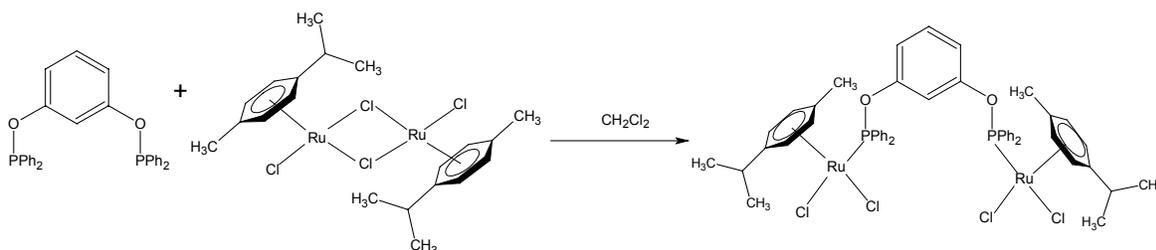
## 6.2 Formación del ligante $\text{Ph}_2\text{POMe}$

La formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  a partir del ligante fosfinito podría deberse a una catálisis ácida, producida por la acidez del disolvente  $\text{MeOH}$ , ó por catálisis del metal una vez que el ligante fosfinito se encuentra coordinado al metal. Como hipótesis se propuso que la formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  era debida a la acidez del disolvente  $\text{MeOH}$ .



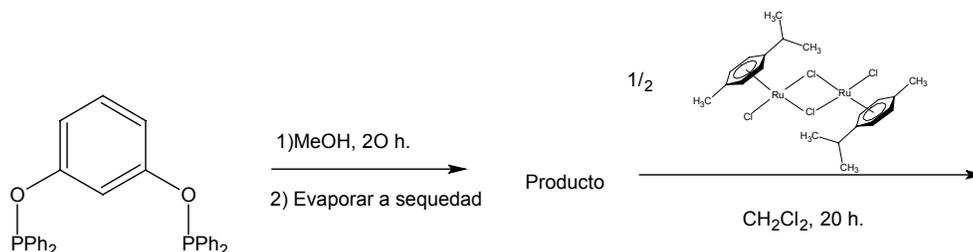
**Esquema 28.** Propuesta mecanística de la formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ .

Para corroborar esta hipótesis se llevó a cabo un experimento en el que se plantearon una serie de reacciones acopladas. Se partió de una reacción conocida, se ha informado que la reacción del ligante fosfinito y el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})_2\text{Cl}_2]$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  da lo siguiente:<sup>6, 44</sup>



Por lo que se planteó lo siguiente; poner a reaccionar el ligante en el disolvente  $\text{MeOH}$  por 20 horas, después del tiempo de reacción evaporar la mezcla de reacción a sequedad, al

producto seco agregarle medio equivalente del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})_2\text{Cl}_2]$  con respecto al ligante fosfinito inicial y poner a reaccionar en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 20 horas, finalmente la mezcla de reacción evaporarla y caracterizarla.



**Esquema 29.** Reacciones propuestas para la elucidación de la formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ .

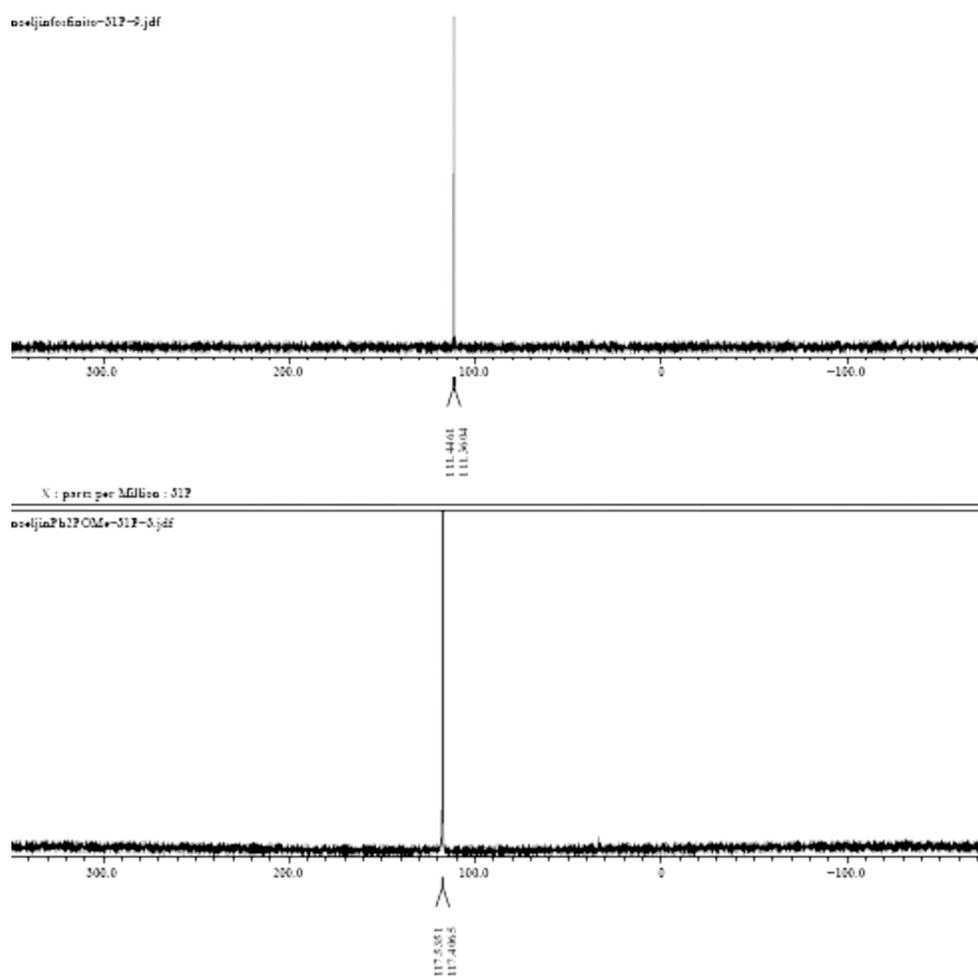
En caso de que la formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  se deba a otro factor, como por una catálisis debida al centro metálico, se formará el producto informado para la reacción en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en el que el ligante fosfinito funge como un puente entre los dos centros metálicos. En caso de que el ligante se forme por catálisis ácida por el disolvente se formarán los complejos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$  que, como se verá más adelante, se forman al hacer reaccionar el ligante fosfinito con el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})_2\text{Cl}_2]$  en  $\text{MeOH}$ .

La  $\text{RMN-}^{31}\text{P}$  de la mezcla de reacción nos dió una señal de gran intensidad en 113.48 ppm. Esta señal corresponde al complejo  $[(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{RuCl}_2]$ , también se observa un doblete de pequeña intensidad en 33.12 ppm, que corresponde al complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$ , se corrobora esto en  $\text{RMN-}^1\text{H}$  ya que se observa un doblete en 3.57, correspondiente al complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$ . No se observa ninguna señal debida al complejo en el que el ligante fosfinito funge como un puente entre los dos centros metálicos, que está informado que es de 114.78 ppm.

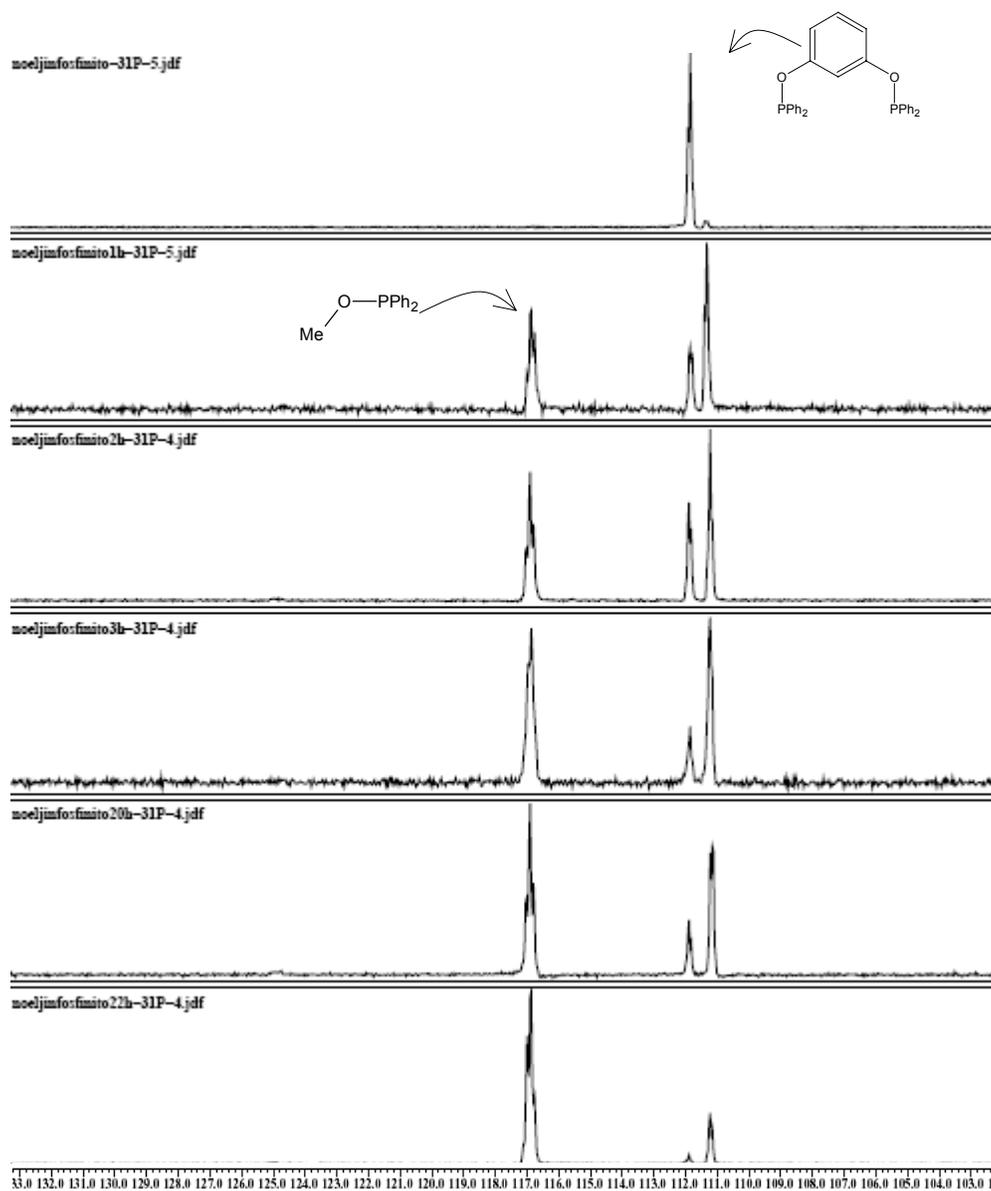
Con esta información se propone que la formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  a partir del fosfinito es debida a la acidez del disolvente.

Un estudio adicional que confirma lo anterior se llevó a cabo de la siguiente manera. El ligante fosfinito se puso a reaccionar en  $\text{MeOH}$ , se tomaron muestras a 1 hora, 2 horas y 3

horas y se evaporaron a sequedad, el residuo se analizó en RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{31}\text{P}$ . Los espectros de RMN obtenidos se compararon con los de la materia prima (el fosfinito en cuestión) y el producto esperado ( $\text{Ph}_2\text{POMe}$ , se consigue de manera comercial). En los siguientes esquemas se ilustra lo obtenido.



**Esquema 30.** Espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  de la materia prima 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno (arriba) y del producto esperado  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  (abajo). El ligante fosfinito da un singlete en 111.44 ppm y el ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  da un singlete en 117.53 ppm.

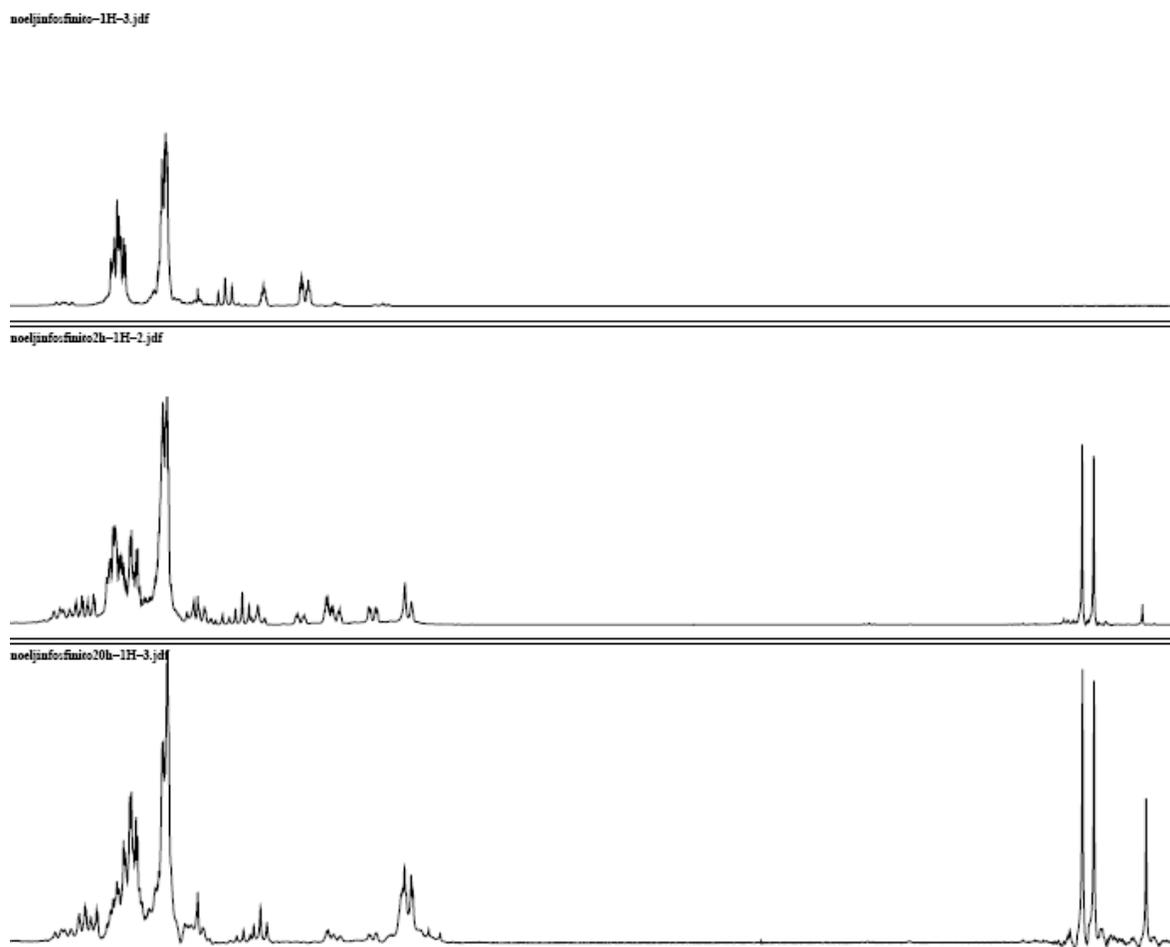


**Esquema 31.** Ampliación de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  donde se observa la descomposición del 1,3-*bis*-(difenilfosfito)benzeno debida a la acidez del disolvente MeOH. El primer espectro es el del ligante fosfito antes de ponerlo a reaccionar con el MeOH, los espectros siguientes son a 1 hora, 2 horas, 3 horas, 20 horas y 22 horas de la reacción con el MeOH.

El análisis comparativo de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  obtenidos de las muestras tomadas a los diferentes tiempos nos muestran la formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  por descomposición del ligante fosfito en MeOH. Conforme aumenta el tiempo de la reacción se observa más descomposición del ligante fosfito, a las 22 horas de la reacción hay una visible predominancia del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ . Algo interesante que se observa en los espectros es la aparición de una señal en 111.33 ppm, esto podría deberse a un

intermediario necesario para la formación del ligante Ph<sub>2</sub>POMe. Este intermediario no se ha caracterizado.

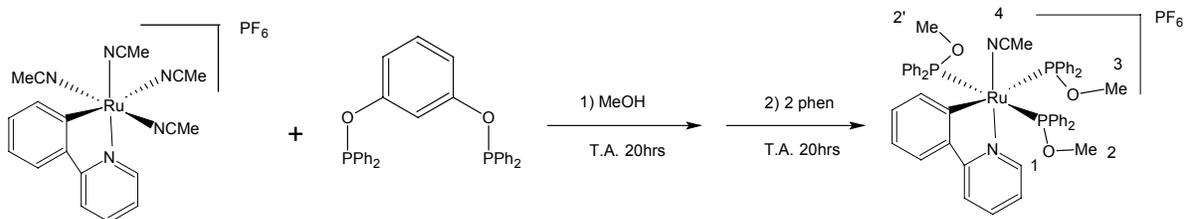
En RMN-<sup>1</sup>H, la formación del ligante Ph<sub>2</sub>POMe se sigue por la aparición y el aumento de la intensidad de un doblete en 3.76 ppm debido al acoplamiento del metilo del grupo metoxi que se acopla con el fósforo. También se observa la aparición de un singulete en 3.46 ppm que podría estar relacionado con el intermediario propuesto para la formación del ligante Ph<sub>2</sub>POMe.



**Esquema 32.** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H donde se observa la aparición y aumento de intensidad del doblete producido por acoplamiento de los hidrógenos del metilo con el fósforo del ligante Ph<sub>2</sub>POMe. El primer espectro es el del ligante fosfinito antes de ponerlo a reaccionar con el MeOH, los espectros siguientes son a 2 y 20 horas de que se llevó a cabo la reacción con el MeOH.

### 6.3 Síntesis y caracterización del complejo [Ru(Phpy)(NCMe)(Ph<sub>2</sub>POMe)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>.

Se llevó a cabo la reacción entre el complejo de rutenio [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> y el ligante fosfinito 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno en metanol como disolvente en cantidades estequiométricas equimolares, a temperatura ambiente por 20 horas. Después de este tiempo a la mezcla de a la reacción se le agregaron dos equivalentes del ligante 1-10 fenantrolina y se dejó reaccionar por 20 horas más. Finalmente la mezcla se evaporó a sequedad. El complejo se obtiene purificando el residuo de la mezcla de reacción a través de una columna de alúmina. El producto se eluye con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Una vez seco se obtiene un polvo de color terracota (rendimiento del 51% con respecto al rutenio), después de la cristalización se obtienen unos cristales de color café-naranja transparentes. Los cristales no son sensibles al aire.



La formación del complejo trisustituido está determinada por el mayor *efecto trans* que genera el enlace organometálico, así como por el *efecto trans* que generan los acetoneitrilos que se encuentran *trans* entre sí. La reacción da una mezcla con el complejo [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>POMe)]PF<sub>6</sub> “*trans* al carbono”, siendo el producto mayoritario el complejo trisustituido. Aunque el ligante 1-10 fenantrolina no se coordina con alguno de los dos productos aislados, interviene en la reacción, ya que sin él no se obtiene el producto.

#### 6.3.1 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

Por medio de esta técnica se corroboró que la masa del complejo sintetizado concuerda con la estructura propuesta. La fragmentación nos da información importante sobre la posición de los ligantes en la esfera de coordinación. La relación *m/z* que se observa está

de acuerdo con el peso molecular de la fragmentación del rutenaciclo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})(\text{Ph}_2\text{POMe})_3]\text{PF}_6$ .

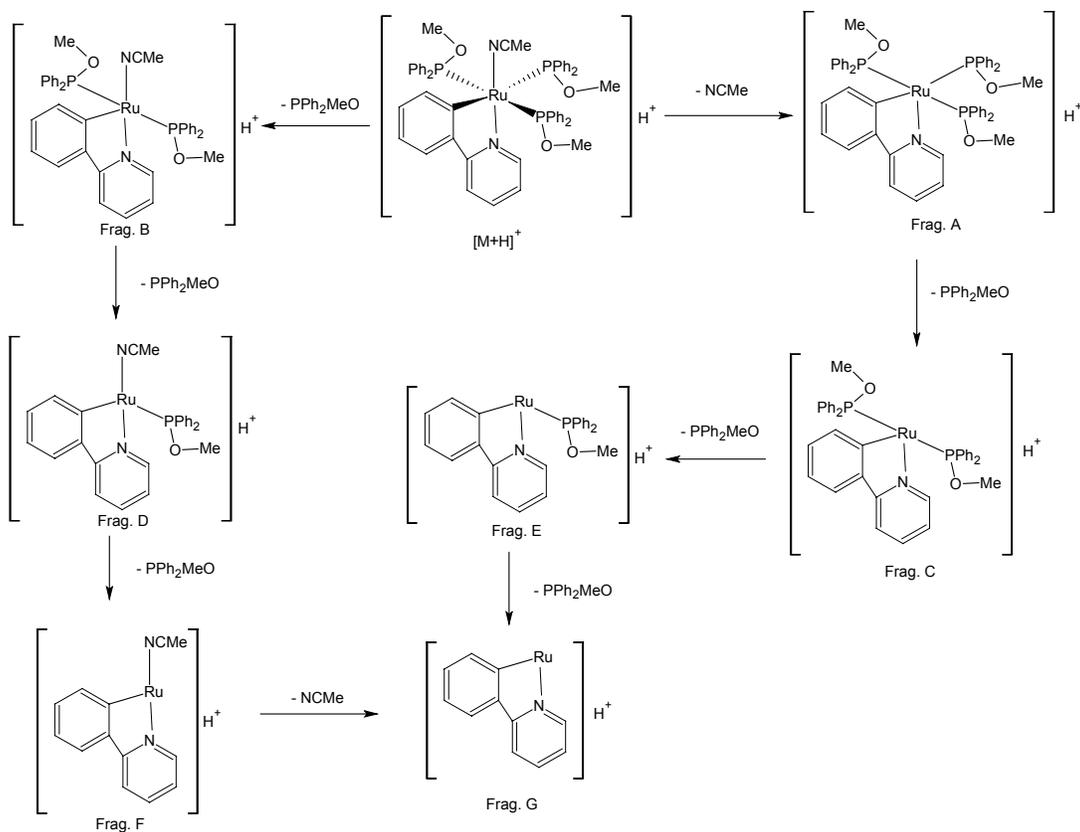
[(M <sup>+</sup> +H)]		A		B		C	
<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.
945	5	904	5	729	20	688	100

D		E		F		H	
<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.
513	4	472	10	297	5	256	7

**Tabla 8.** Ión molecular y fragmentos observados para el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})(\text{Ph}_2\text{POMe})_3]\text{PF}_6$ .

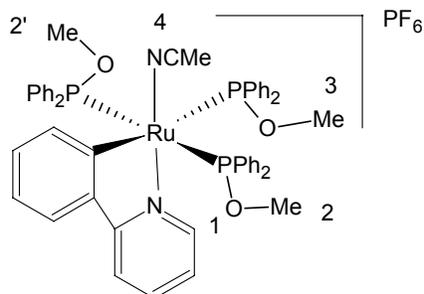
Se observó el ión molecular, el fragmento A corresponde a la pérdida de la molécula de acetonitrilo, el fragmento B corresponde a la pérdida de un ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ , el fragmento C es el pico base y corresponde a la pérdida de un ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  y una molécula de acetonitrilo, este fragmento corresponde a la pérdida de el ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  que se encuentra en posición *trans* al enlace organometálico, ya que como se ha discutido anteriormente es el enlace que tiene mayor *efecto trans*, lo que produce la labilización del enlace que se encuentra *trans* a este. El fragmento D corresponde a la pérdida de dos ligantes  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ , el fragmento E corresponde a la pérdida de dos ligantes  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  y una molécula de acetonitrilo, el fragmento F a la pérdida de los tres ligantes  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  y el fragmento E a la pérdida de los tres ligantes  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  y la molécula de acetonitrilo.



**Esquema 33.** Fragmentación observada en la espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>.

### 6.3.2 Resonancia magnética nuclear

Para una descripción más sencilla de las señales observadas en esta técnica, se enumeran los carbonos que soportan protones y se hace una tabla de las señales más características del complejo de rutenio (II).



**Esquema 34.** Estructura para el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})(\text{Ph}_2\text{POMe})_3]\text{PF}_6$ , donde se enumeran los carbonos que soportan los hidrógenos dentro de la molécula.

H-1	H-2/H-2'	H-3	H-4
8.49 (d)	2.81 (dd)	3.41 (d)	2.15 (s)
${}^3J_{\text{HH}} = 5 \text{ Hz}$	${}^3J_{\text{HP}} = 10 \text{ Hz}$	${}^3J_{\text{HP}} = 10 \text{ Hz}$	

**Tabla 9.** Desplazamientos químicos en ppm en RMN- ${}^1\text{H}$  del complejo  
 $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

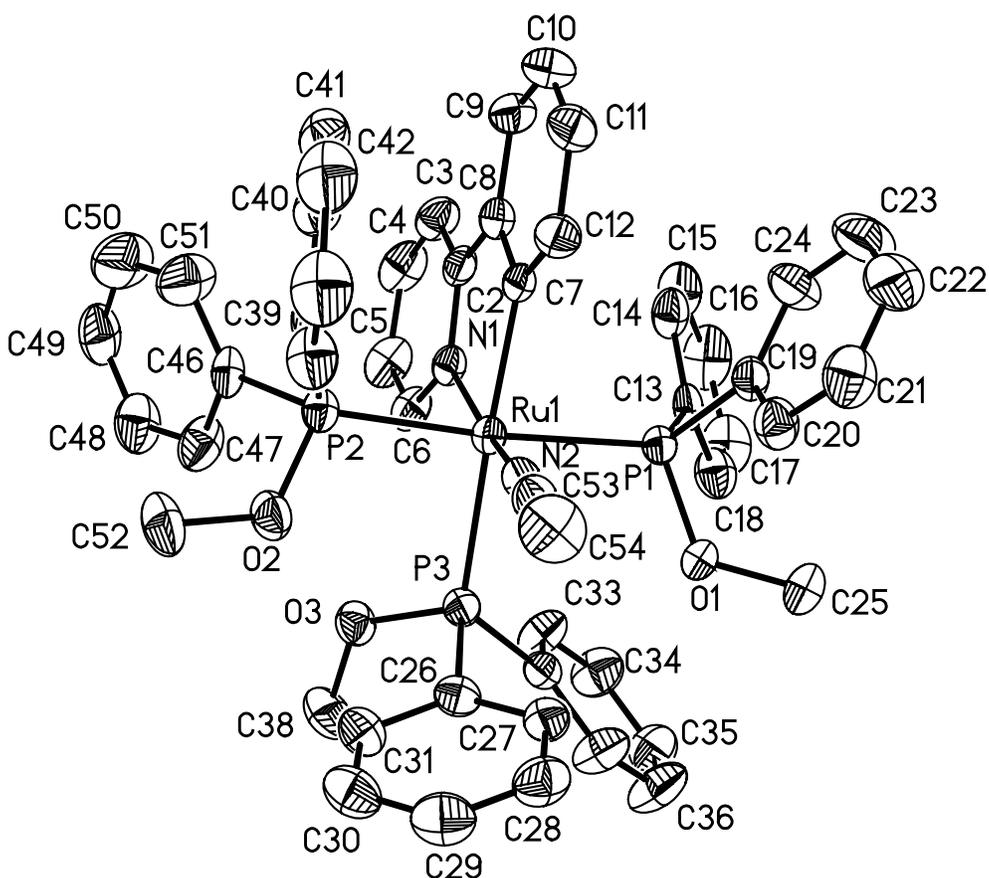
La señal correspondiente al hidrogeno *orto* al nitrógeno de la 1-fenilpiridina es la que se encuentra más desplazada a campo bajo debido a la desprotección del anillo aromático, así como por el efecto de la electronegatividad del nitrógeno. Los metilos de los ligantes  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  que se encuentran en posición *trans* entre sí son simétricos, por lo que generan una sola señal. El metilo del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  que se encuentra en posición *trans* al enlace organometálico genera un doblete más desplazada a campo bajo y con una constante de acoplamiento al fósforo del ligante mayor que la producida por los hidrógenos de los ligantes  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  que se encuentran *trans* entre sí.

En RMN de  ${}^{31}\text{P}$  se observaron tres señales, un doblete en 133.82 ppm con una  ${}^2J_{\text{PP}} = 26$  Hz correspondiente al fósforo del ligante coordinado al metal en posición *trans* al enlace organometálico que se acopla con los dos ligantes  $\text{PPh}_3\text{OMe}$  que se encuentran *trans* entre sí, un doblete en 132.95 ppm con una  ${}^2J_{\text{PP}} = 26$  Hz, en este caso los fósforos que se encuentran *trans* son simétricos, por lo que se acoplan con el fósforo del ligante coordinado al metal en posición *trans* al enlace organometálico. Se corroboró la presencia del anión hexafluorofosfato dentro de la molécula que da un septuplete en -143.76 ppm, con una constante de acoplamiento  ${}^1J_{\text{PF}} = 704$  Hz .

### 6.3.3 Difracción de rayos X

La estructura del compuesto fue confirmada por la técnica de difracción de rayos X. Se observó que dentro de la estructura molecular esta el ión hexafluorofosfato. La geometría que presenta el complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})(\text{Ph}_2\text{POMe})_3]\text{PF}_6$  es octaédrica distorsionada, los ángulos que forman los ligantes coordinados al centro metálico están entre 85.21 y

91.18°, con excepción del ángulo C(7)-Ru(1)-N(1) que es el producido por la 1-fenilpiridina, en este caso se observa que el enlace organometálico cierra el ángulo. En la estructura se corroboró el mayor *efecto trans* que produce el enlace organometálico ya que la longitud de enlace del ligante Ph<sub>2</sub>POMe que se encuentra en posición *trans* al carbonorutenio es mayor que la longitud de enlace de los ligantes Ph<sub>2</sub>POMe que se encuentran *trans* entre sí. Se observa nuevamente que el enlace de coordinación entre la molécula de acetonitrilo y el rutenio es el más corto.



**Esquema 35.** Estructura molecular del compuesto obtenida a partir de la difracción de rayos X del monocrista. Se ha omitido el ión PF<sub>6</sub> y los hidrógenos para mayor claridad.

Parámetros		
Temperatura	298 K	
Formula empírica	C <sub>52</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>4</sub> RuF <sub>6</sub>	
Masa fórmula	1089.89 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub>	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 11.6362 Å	α = 90°
	b = 20.4408 Å	β = 119.4610°
	c = 11.7708 Å	γ = 90°
Z	2	
Densidad	1.485 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.521 mm <sup>-1</sup>	
Intervalo Θ	1.92 a 25.00°	
Reflexiones colectadas	1116	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R <sub>final</sub>	R <sub>1</sub> = 0.0335, wR <sub>2</sub> = 0.0590	

**Tabla 10.** Datos cristalográficos para el complejo [Ru(Phpy)(NCMe)(Ph<sub>2</sub>POMe)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>.

Enlace	Distancia en Å
Ru(1)-N(2)	2.020
Ru(1)-C(7)	2.086
Ru(1)-N(1)	2.103
Ru(1)-P(1)	2.3414
Ru(1)-P(2)	2.3515
Ru(1)-P(3)	2.4017

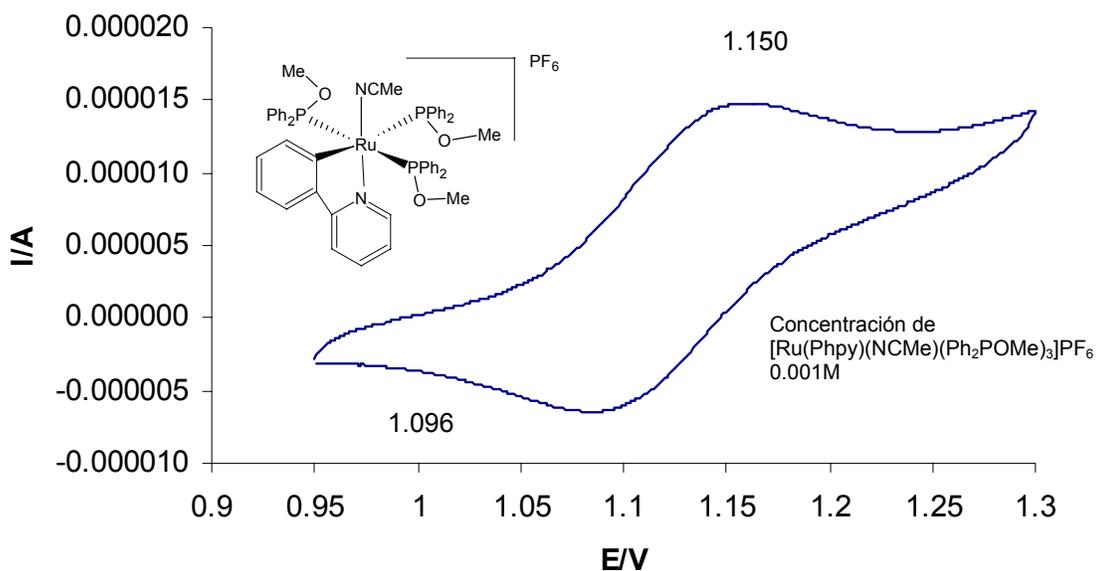
**Tabla 11.** Longitudes de enlace de los átomos enlazados al rutenio.

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
N(2)-Ru(1)-C(7)	91.18	N(1)-Ru(1)-P(2)	85.55
C(7)-Ru(1)-N(1)	78.47	N(2)-Ru(1)-P(3)	90.15
N(2)-Ru(1)-P(1)	89.12	P(1)-Ru(1)-P(3)	92.27
C(7)-Ru(1)-P(1)	85.21	P(1)-Ru(1)-P(2)	171.70
N(1)-Ru(1)-P(1)	95.52	C(7)-Ru(1)-P(3)	177.70
N(2)-Ru(1)-P(2)	85.55	O(1)-P(1)-Ru(1)	110.74
C(7)-Ru(1)-P(2)	88.54	O(3)-P(3)-Ru(1)	112.89

**Tabla 12.** Ángulos de de enlace más representativos del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})(\text{Ph}_2\text{POMe})_3]\text{PF}_6$

### 6.3.4 Caracterización electroquímica.

Como se explicó en el caso anterior, la caracterización electroquímica consistió en determinar el potencial formal redox del complejo, cuando se llevó a cabo el experimento de voltamperometría cíclica se observó el potencial formal redox en el intervalo de 0.95-1.3 V.



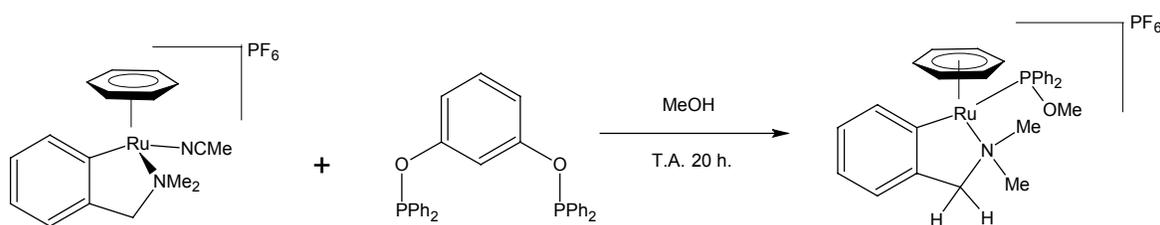
**Gráfica 2.** Voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s con  $[(\text{nBu})_4\text{NPF}_6] = 0.1 \text{ M}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

El complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})(\text{Ph}_2\text{POMe})_3]\text{PF}_6$  tiene un potencial redox de 1.123 V, la relación de intensidades de pico anódico y de pico catódico es de 0.89, la separación entre picos es de 0.054V, cualitativamente se propone una reacción redox cuasireversible entre la forma oxidada y reducida.

#### 6.4 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

En las reacciones realizadas con el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  y el ligante fosfito en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{EtOH}$  a temperatura ambiente no se observó reacción, ya que se recuperó el complejo inicial. En  $\text{MeOH}$ , se observó la sustitución del ligante  $\text{CH}_3\text{CN}$  por el ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ .

Se llevó a cabo la reacción entre el complejo de rutenio  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$  y el ligante fosfito 1,3-bis(difenilfosfinito) benceno en metanol como disolvente en cantidades estequiométricas equimolares, a temperatura ambiente por 20 horas. Después del tiempo de reacción la mezcla de la reacción se evaporó a sequedad, el residuo se trituró con una espátula y se lavó por triplicado con dietiléter. El precipitado se puso a cristalizar por difusión en una mezcla 1:1  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y dietiléter. Se formaron unos cristales de color amarillo. Mediante esta técnica se obtuvo un rendimiento del 89% con respecto al rutenio. Los cristales no son sensibles al aire.



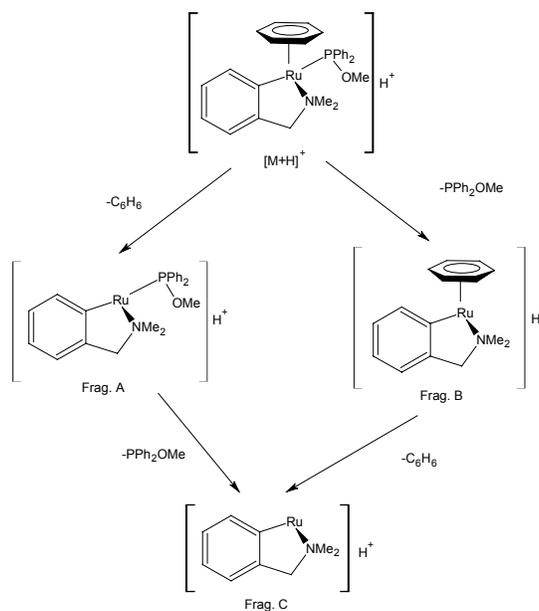
### 6.4.1 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.

En esta técnica se observa la parte catiónica del complejo metálico. La relación  $m/z$  que se observa está de acuerdo con el peso molecular de la fragmentación del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

[(M <sup>+</sup> +H)]		A		B		C	
$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.
530	30	452	10	314	3	236	3

**Tabla 13.** Ión molecular y fragmentos observados para el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ .

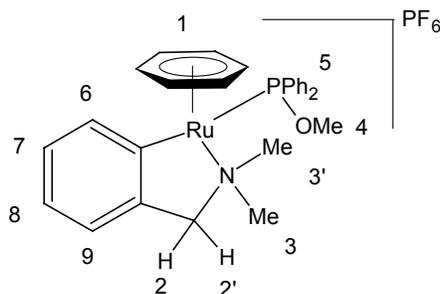
Se observó el ión molecular (M<sup>+</sup>+H) correspondiente al compuesto propuesto, el fragmento A corresponde al ión molecular menos el benceno, el fragmento B corresponde a la pérdida del ligante Ph<sub>2</sub>PMeO y el fragmento C corresponde a la pérdida de los dos ligantes anteriores.



**Esquema 36.** Fragmentación observada en la espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>.

## 6.4.2 Resonancia magnética nuclear.

Para una descripción más sencilla de las señales observadas en esta técnica, se enumeran los carbonos que soportan protones y se hace una tabla de las señales más características del complejo de rutenio (II).



**Esquema 37.** Estructura para el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$ , donde se enumeran los carbonos que soportan los hidrógenos dentro de la molécula.

H-1	H-2/H-2'	H-3/H-3'	H-4
5.65 (s)	3.12 y 4.15 (d)	2.78 y 3.10 (s)	3.06 (s)
$^2J_{\text{HH}} = 14 \text{ Hz}$			
H-5		H-6	H-7/H-8/H-9
7.9 (m), 7.43 (m), 7.33 (m)		7.90 (m)	7.64 (m)
6.91 (m), 6.65 (m)			

**Tabla 14.** Desplazamientos químicos en ppm en RMN- $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$

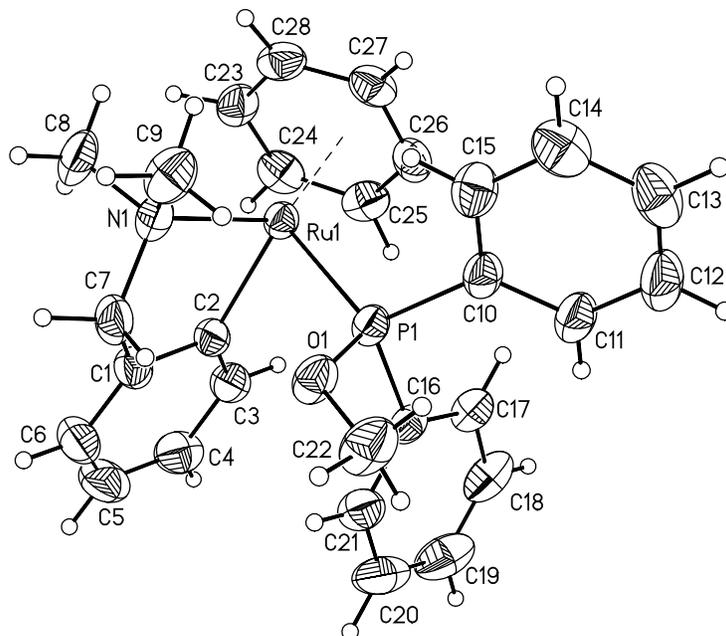
Los hidrógenos que se encuentran en el anillo aromático coordinado al metal son equivalentes por lo que se observa una sola señal, se encuentra desplazada a 5.65 ppm debido a que el metal extrae densidad electrónica del anillo desprotegiendo los protones del benceno. También se observa que tanto la señal de los hidrógenos de los metilos unidos al nitrógeno (H-3/H-3'), así como los hidrógenos H-2/H-2' dan señales separadas, esto se debe a que aunque el metal tiene un número de coordinación 6, la geometría es

pseudotetraédrica, lo que les confiere propiedades estereoisotópicas, es decir, que los hidrógenos ya no son equivalentes por su disposición geométrica en la molécula.

En RMN de  $^{31}\text{P}$  se observa un singlete en 136.06 ppm correspondiente al fósforo del ligante coordinado al metal y se corrobora la presencia del anión hexafluorofosfato dentro de la molécula que da un septuplete en -143.99 ppm, con una constante de acoplamiento  $^1J_{\text{PF}} = 704 \text{ Hz}$ .

### 6.4.3 Difracción de rayos X.

La estructura del compuesto fue confirmada por la técnica de difracción de rayos X. La geometría que presenta el complejo  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{PMeO})\text{Ru}]\text{PF}_6$  es pseudotetraédrica. En la estructura del complejo se observa que el carbono C8 y C9 tienen diferentes orientaciones lo que hace que los hidrógenos unidos a estos carbonos sean distintos, por lo que en RMN- $^1\text{H}$  se observan dos señales. También se observa el mismo efecto sobre los hidrógenos del carbono C7. Otro dato importante obtenido de la difracción de rayos X del complejo es que la distancia entre los enlaces Ru(1)-C(23), Ru(1)-C(24), Ru(1)-C(25), Ru(1)-C(26), Ru(1)-C(27), Ru(1)-C(28) correspondientes al benceno coordinado al rutenio no son iguales, oscilando entre 2.206 Å a 2.307 Å.



**Esquema 38.** Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$  obtenida a partir de la difracción de rayos X del monocristal. Se ha omitido el ión  $\text{PF}_6$  para mayor claridad.

Parámetros		
Temperatura	298 K	
Formula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> NOP <sub>2</sub> Ru	
Masa fórmula	674.55 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.9089	α = 90°
	b = 14.1482	β = 96.8270°
	c = 18.4816	γ = 90°
Z	4	
Densidad	1.582 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.729 mm <sup>-1</sup>	
Intervalo Θ	1.82 a 25.39°	
Reflexiones colectadas	23062	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R <sub>final</sub>	R <sub>1</sub> = 0.0356, W <sub>R2</sub> = 0.0727	

**Tabla 15.** Datos cristalográficos para el complejo [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(dmba)(Ph<sub>2</sub>POMe)]PF<sub>6</sub>.

Enlace	Distancia en Å
Ru(1)-C(2)	2.064
Ru(1)-N(1)	2.193
Ru(1)-P(1)	2.278
Ru(1)-C(26)	2.206
Ru(1)-C(25)	2.208
Ru(1)-C(24)	2.265
Ru(1)-C(28)	2.290
Ru(1)-C(23)	2.293
Ru(1)-C(27)	2.307

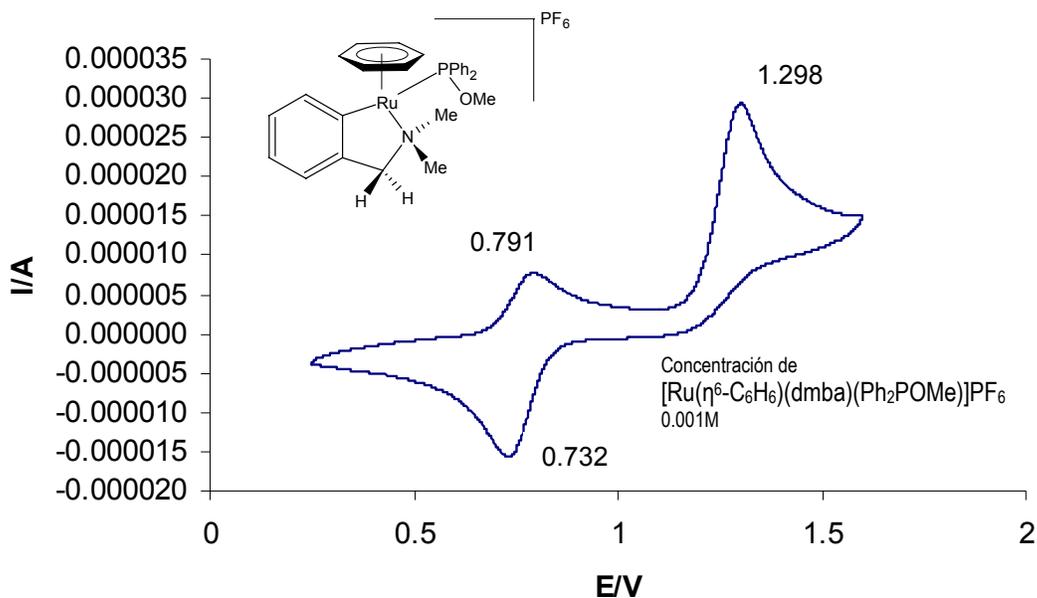
**Tabla 16.** Longitudes de enlace de los átomos enlazados al rutenio.

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
C(2)-Ru(1)-N(1)	78.8	N(1)-Ru(1)-C(24)	125.1
C(2)-Ru(1)-C(26)	131.2	C(2)-Ru(1)-P(1)	84.59
N(1)-Ru(1)-C(26)	149.9	N(1)-Ru(1)-P(1)	95.25
C(2)-Ru(1)-C(25)	98.9	O(1)-P(1)-Ru(1)	115.24
N(1)-Ru(1)-C(25)	161.5	O(1)-P(1)-C(10)	102.1
C(26)-Ru(1)-C(25)	37.0	C(16)-P(1)-Ru(1)	112.42
C(2)-Ru(1)-C(24)	89.4	C(10)-P(1)-Ru(1)	115.96

**Tabla 17.** Ángulos de de enlace más representativos del complejo  
 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{Ph}_2\text{POMe})]\text{PF}_6$

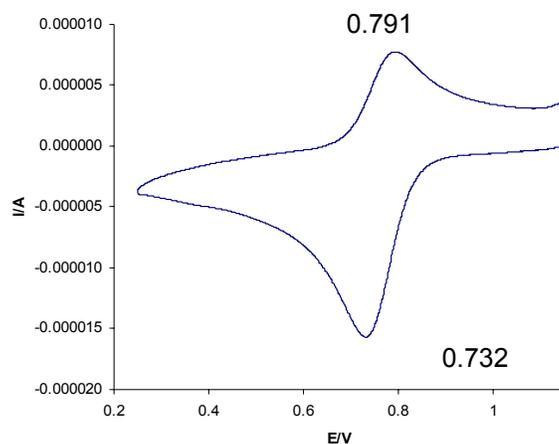
#### 6.4.4 Caracterización electroquímica.

Se realizó la caracterización electroquímica para determinar el potencial redox del complejo. En el intervalo de potencial entre 0.25-1.6 V se observaron dos picos anódicos y un pico catódico, el pico anódico observado en 1.298 V es probablemente producido por la oxidación irreversible de la amina que se encuentra coordinada al metal.



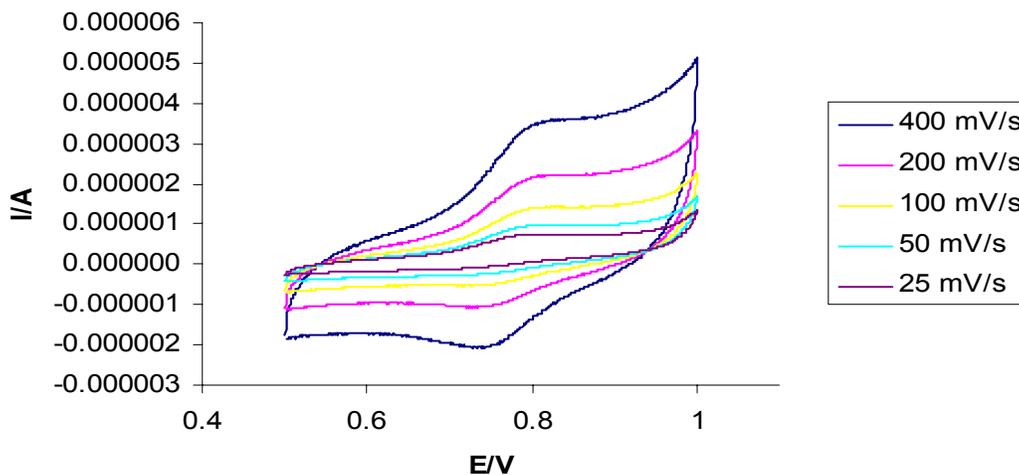
**Gráfica 3.** Voltamperometría cíclica entre 0.25 y 1.6 Va una velocidad de barrido de 100 mV/s con  $[(\text{nBu})_4\text{N}]\text{PF}_6 = 0.1 \text{ M}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

El potencial formal redox del par que se encuentra entre un intervalo entre 0.35 y 1.1 V es de 0.761 V, la relación de intensidades de los picos anódicos y catódicos es de 1.78, y la separación entre los picos es de 0.059 V. Por la separación de los picos se podría considerar que es reversible, pero la relación de intensidades es muy alta, por lo que no puede considerarse un proceso reversible.



**Gráfica 4.** Ampliación de la voltamperometría cíclica de la **gráfica 3**, donde sólo se observa el par redox considerado.

Caundo el experimento se realizó en un intervalo de potencial de 0.5 a 1.0 V (donde se observa el primer par redox), a diferentes velocidades de barrido se observó que a velocidades pequeñas los picos desaparecen y al ir aumentando la velocidad de barrido, los picos van apareciendo con intensidades muy pequeñas.



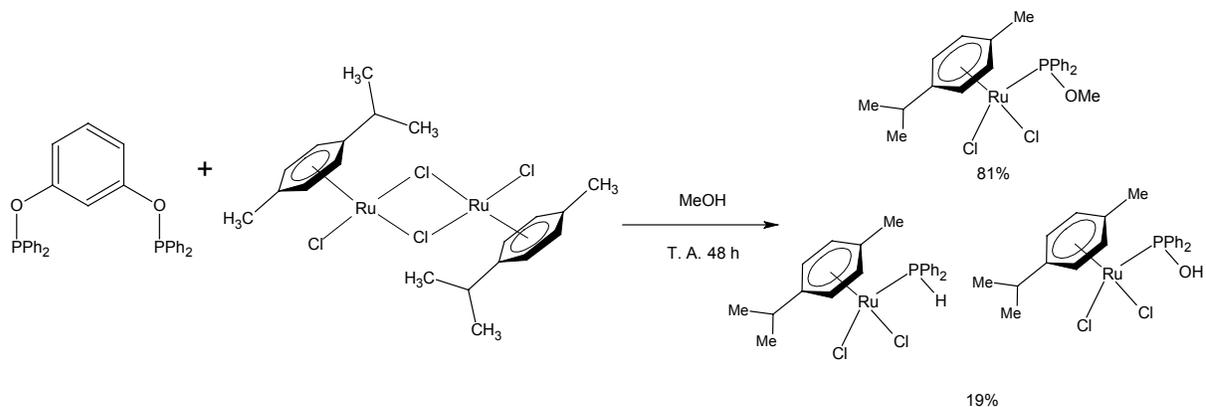
**Gráfica 5.** Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (25 – 400 mV) con  $[(nBu)_4NPF_6] = 0.1$  M en  $CH_3CN$ , dentro del rango de 0.5 a 1.0 V.

Esto puede deberse a que se estén llevando a cabo dos reacciones de oxidación dentro del mismo intervalo de potencial, una de ellas irreversible. A velocidades pequeñas hay una competencia entre las dos reacciones de oxidación, por lo que no se observa el pico catódico, ya que el complejo se está consumiendo. A velocidades mayores se comienzan a observar el pico catódico, lo que podría explicarse como que la reacción redox reversible es más rápida que la reacción de oxidación en competencia, por lo que aumentan las intensidades de los picos correspondiente al potencial formal redox.

### 6.5 Análisis de la reacción del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$ con el ligante fosfinito 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno.

La reacción entre el ligante 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno y el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente ya ha sido estudiada con anterioridad.<sup>6, 44</sup> Se ha observado que se coordina un centro metálico a cada átomo de fósforo del ligante fosfinito. Se observó experimentalmente que la reacción da el mismo producto en otros disolventes como  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{EtOH}$ .

Cuando se utilizó  $\text{MeOH}$  como disolvente se obtuvo una mezcla de productos, se lograron aislar 3 productos como se muestra en la siguiente ecuación química:

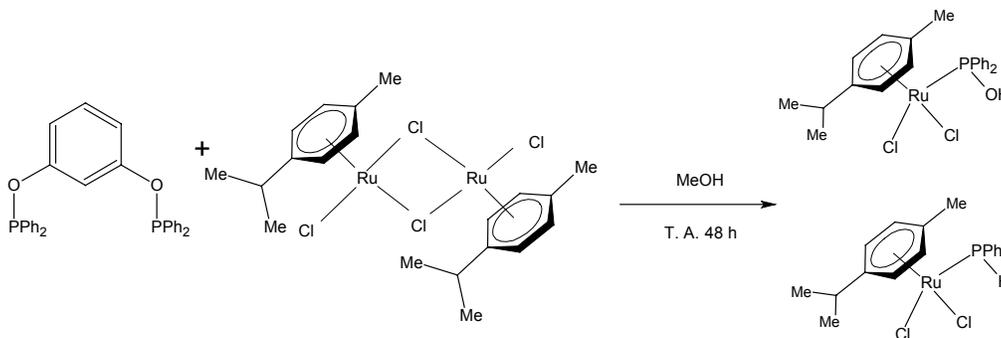


No fué posible separar los productos obtenidos por cromatografía en columna de alúmina, ya que los productos tienen una polaridad muy similar. La separación se llevó a cabo por solubilidad en disolventes, después del tiempo de reacción la mezcla de reacción se evaporó a sequedad, obteniéndose un aceite de color rojo, el aceite se redisolvió en la

mínima cantidad de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se precipitó agregando dietiléter. Se formó una disolución de color rojo y un precipitado de color rojo, La disolución colorida se dejó cristalizar por evaporación lenta y el precipitado se puso a cristalizar por difusión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /dietiléter. El complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  es más soluble en el dietiléter que los complejos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$ , por lo que en el seno de la disolución colorida se forman cristales de color rojo oscuro que son el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  puro. En la cristalización por difusión se forman también unos cristales rojos oscuros, éstos en realidad son unos cocrystalos en los que dentro de la red cristalina hay una mezcla de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$  (75:25). Mediante esta técnica se obtiene un rendimiento del 41% del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  (con respecto al rutenio) y del 10% de los cocrystalos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]/[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$  (con respecto al rutenio y considerando la fórmula molecular  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{O}_{0.20}\text{PRu}$  obtenida de la difracción de rayos X del monocristal).

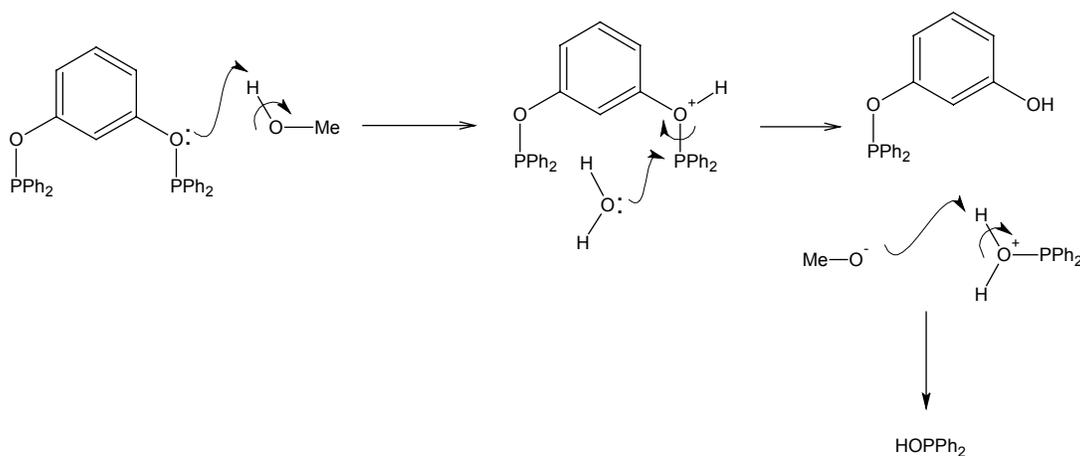
### 6.5.1 Caracterización de los productos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$ .

Durante los experimentos realizados se observó que las reacciones del ligante fosfinito 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno en MeOH con los complejos de rutenio trabajados dan como producto principal la sustitución del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$ , aunque se ha detectado por RMN- $^{31}\text{P}$  el ligante  $\text{Ph}_2\text{PH}$ , sólo en este experimento se ha logrado aislar un complejo formado con ese ligante sustituido en la esfera de coordinación del metal.



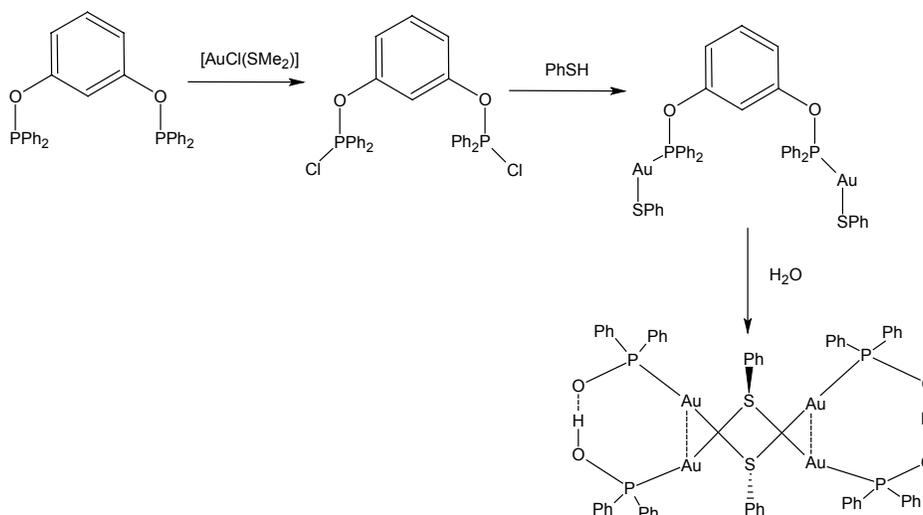
La formación de los complejos sustituidos con los ligantes  $\text{Ph}_2\text{PH}$  y  $\text{Ph}_2\text{POH}$  tiene un rendimiento muy bajo, por lo que no puede ser considerado para su aplicación en bioelectrocatalisis ni en catálisis homogénea, pero su estudio es importante para la comprensión de los mecanismos de la hidrólisis de los ligantes fosfinito.

La formación de complejos con el ligante  $\text{Ph}_2\text{POH}$  a partir del 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno es un caso conocido. El complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$  ya había sido informado como producto de la hidrólisis previa del ligante 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno para la misma reacción analizada pero en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente<sup>44</sup>. En el experimento analizado se propone que la formación del  $\text{PPh}_2\text{OH}$  a partir del ligante fosfinito es debido a una hidrólisis del ligante, catalizada por la acidez del disolvente, aunque se trabaja en condiciones anhidras, el disolvente, así como el ligante son muy higroscópicos, razón por la cual llegan a adquirir algunas moléculas de agua.



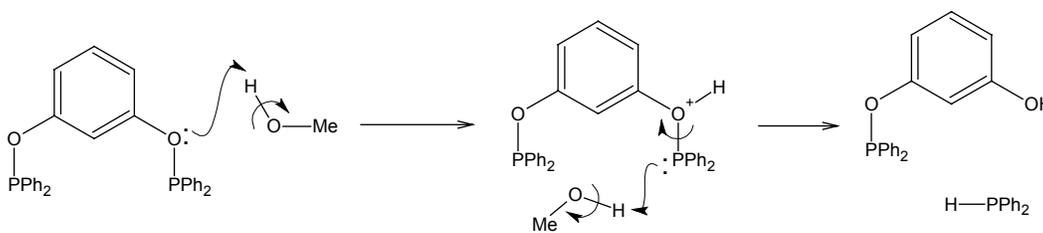
**Esquema 39.** Propuesta mecanística de la hidrólisis del ligante fosfinito fomentada por una catálisis ácida.

Hay experimentos informados en los que se agregan cantidades estequiométricas de moléculas de agua y se produce la hidrólisis del ligante 1,3-*bis*(difenilfosfinito) benceno coordinado a un centro metálico.



**Esquema 40.** Ejemplo donde se ilustra la hidrólisis del ligante fosfito por adición de agua.<sup>45</sup>

La formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{PH}$  a partir del ligante fosfito es previsible por una reacción ácido-base, favorecida por la acidez del disolvente. Esto se corrobora porque en otras reacciones en  $\text{MeOH}$  con el ligante fosfito generalmente también se observa la formación del ligante  $\text{Ph}_2\text{PH}$ . En un caso similar a la formación del ligante  $\text{PPh}_2\text{OH}$ , de manera concertada se puede llevar a cabo la formación del ligante  $\text{PPh}_2\text{H}$ .

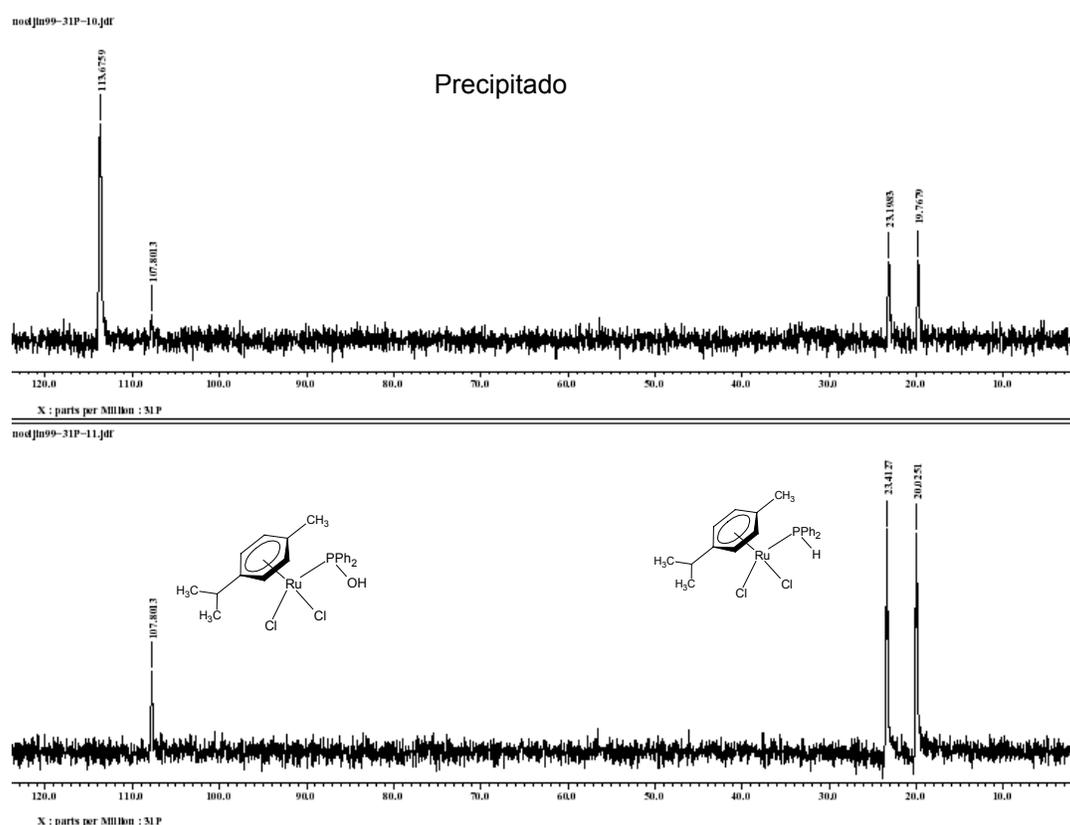


**Esquema 41.** Propuesta mecanística de la formación del ligante  $\text{PPh}_2\text{H}$  por una reacción ácido-base.

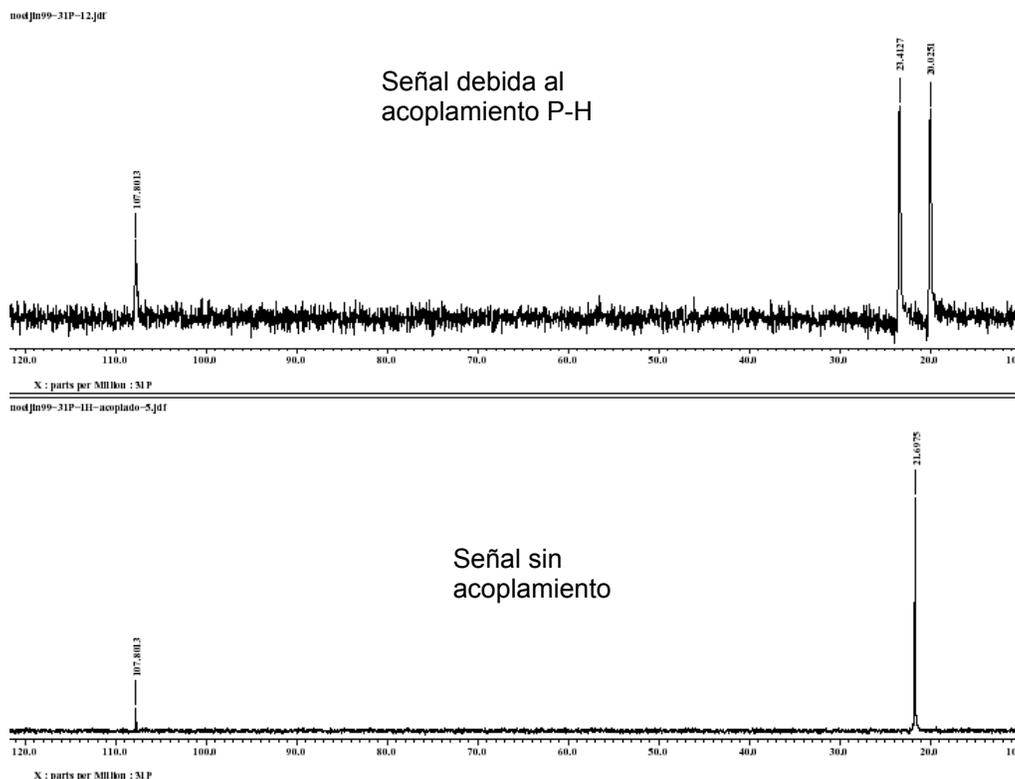
## 6.5.2 Resonancia magnética nuclear.

El análisis por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  del precipitado obtenido de la reacción hace evidente que es una mezcla de los tres productos analizados en la reacción. La separación del

complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  se lleva a cabo en la cristalización por difusión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{dietiléter}$ . La presencia y separación de estos productos es muy evidente en RMN- $^{31}\text{P}$ , en la resonancia del precipitado se observan tres señales: un doblete en 21.3 ppm que se debe al acoplamiento del átomo de fósforo con el hidrógeno al que está enlazado en el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$ , un singulete en 107.8 ppm corresponde al átomo de fósforo del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$  y un singulete en 113.6 ppm que corresponde al complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$ . En la resonancia de los cristales la señal debida al complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  desaparece y sólo se observan las señales debidas a los complejos que forman el cocrystal.

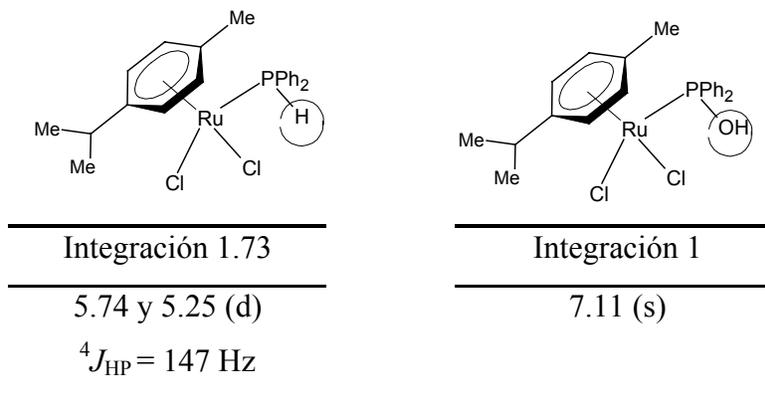


**Esquema 42.** Comparación de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  donde se observa la separación de los productos de reacción. Se observa también el acoplamiento P-H del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$ .



**Esquema 43.** Espectros del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$  RMN- $^{31}\text{P}$  y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

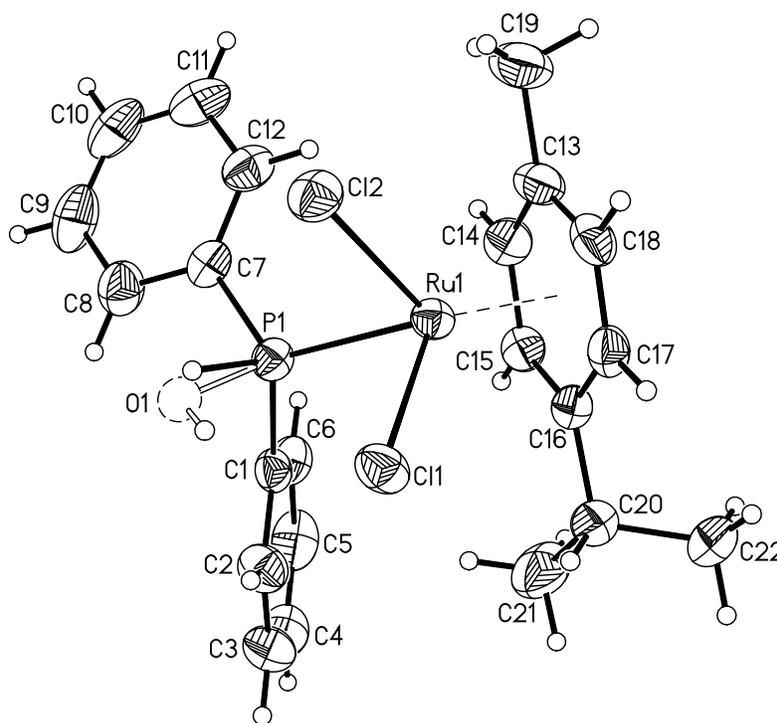
Por RMN- $^1\text{H}$  se pudo determinar que la mezcla estaba formada por un 74% del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$  y un 26% del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$ , esta proporción está dada por la integración de las señales del hidrógeno unido al fósforo del ligante  $\text{Ph}_2\text{PH}$  y por hidrógeno unido al oxígeno del ligante  $\text{Ph}_2\text{POH}$ .



**Tabla 44.** Tabla comparativa de los desplazamientos químicos en ppm en RMN- $^1\text{H}$  de los isómeros del complejo  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  previamente informados.<sup>42</sup>

### 6.5.3 Difracción de rayos X.

La estructura molecular obtenida por la difracción de rayos X de los cristales corroboró lo observado en RMN, observándose que la red cristalina estaba conformada por una mezcla del 75% del complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$  y del 25% del complejo  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{PPh}_2\text{H})\text{RuCl}_2]$ .



**Esquema 45.** Estructura molecular obtenida a partir de la difracción de rayos X del monocristal, en donde se observa que en la red cristalina hay una mezcla en donde el átomo de fósforo está unido a un átomo de hidrógeno y a un átomo de oxígeno.

Parámetros		
Temperatura	298 K	
Formula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>0.20</sub> PRu	
Masa fórmula	495.56 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.4108	α = 90°
	b = 11.8076	β = 97.3650°
	c = 17.4995	γ = 90°
Z	4	
Densidad	1.543 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.065 mm <sup>-1</sup>	
Intervalo Θ	1.97 a 25.00°	
Reflexiones colectadas	16948	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R <sub>final</sub>	R <sub>1</sub> = 0.0293, W R <sub>2</sub> = 0.0597	

**Tabla 19.** Datos cristalográficos para el cocristal de la mezcla de los complejos [Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(Ph<sub>2</sub>PH)Cl<sub>2</sub>] y [Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(Ph<sub>2</sub>POH)Cl<sub>2</sub>].

Enlace	Distancia en Å
Ru(1)-C(15)	2.171
Ru(1)-C(14)	2.184
Ru(1)-C(16)	2.218
Ru(1)-C(17)	2.221
Ru(1)-C(13)	2.226
Ru(1)-C(18)	2.238
Ru(1)-P(1)	2.3151
Ru(1)-Cl(1)	2.4083
Ru(1)-Cl(2)	2.4152

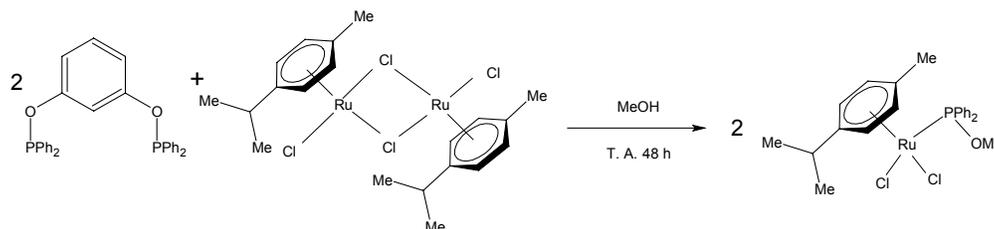
**Tabla 20.** Longitudes de enlace de los átomos enlazados al rutenio.

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	81.72	O(1)-P(1)-C(1)	95.7
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	83.03	O(1)-P(1)-C(7)	102.6
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.53	C(1)-P(1)-C(7)	103.85
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	81.72	O(1)-P(1)-Ru(1)	114.1
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	83.03	Ru(1)-P(1)-H(1)	107.5
C(1)-P(1)-Ru(1)	116.59	O(1)-P(1)-H(1)	13.6
C(7)-P(1)-Ru(1)	120.34	C(7)-P(1)-H(1)	97.4

**Tabla 21.** Ángulos de de enlace más representativos para el cocrystal de la mezcla de los complejos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Cl}_2]$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POH})\text{Cl}_2]$ .

#### 6.5.4 Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$ .

La formación del complejo es probable que se lleve a cabo por un ataque nucleofílico del ligante  $\text{Ph}_2\text{POMe}$  al centro metálico, la ruptura de la estructura dimérica del complejo de rutenio genera el producto de la reacción.



Como se explicó anteriormente la separación del producto se lleva a cabo por diferencias en la solubilidad de los productos formados. La separación del producto por solubilidad es poco eficiente, ya que se observó que en el precipitado aún hay complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  que no se pudo recuperar, esto se ve reflejado en el rendimiento de la reacción (41%).

### 6.5.5 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

Con esta técnica se corroboró el peso molecular a la estructura propuesta, la relación  $m/z$  que se observa está de acuerdo con el peso molecular de la fragmentación del complejo  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{PPh}_2\text{MeO})\text{RuCl}_2]$ .

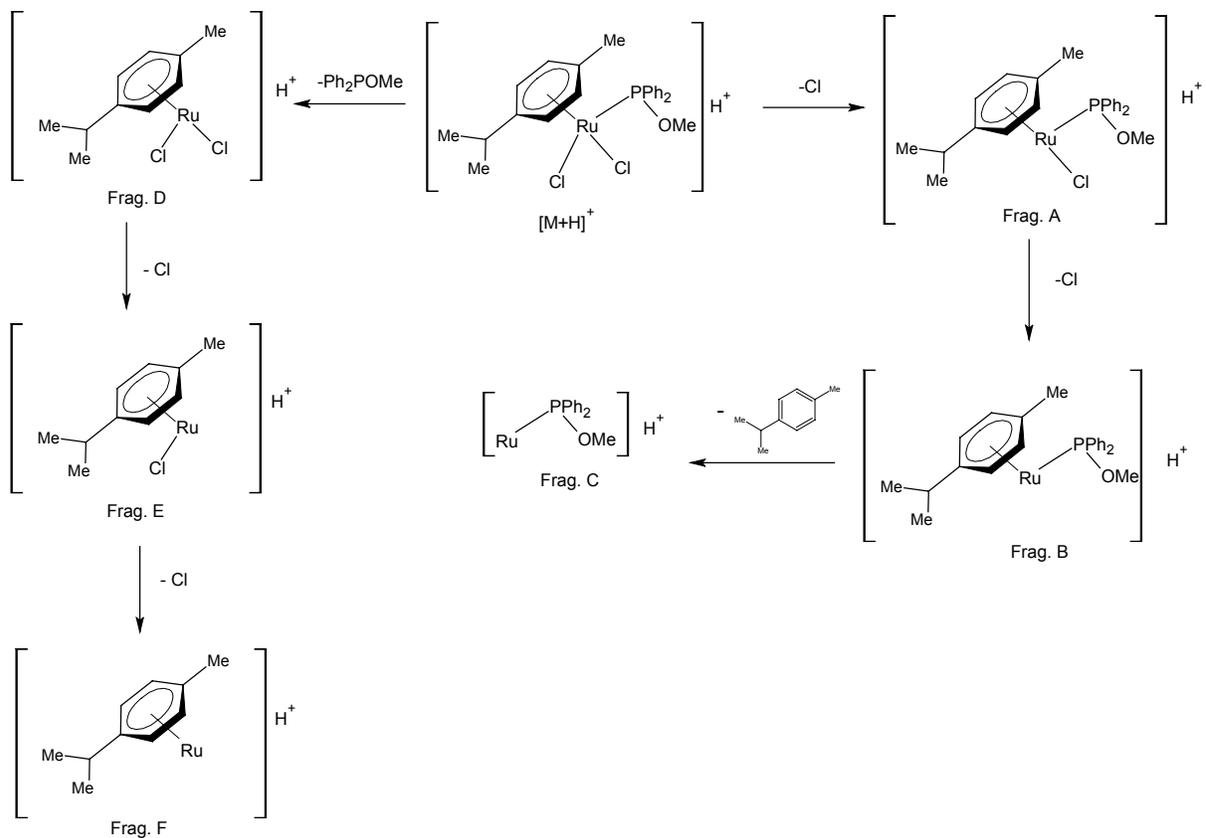
[(M <sup>+</sup> +H)]		A		B		C	
$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.
522	55	487	100	452	23	317	8

D		E		F	
$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.
306	5	270	15	235	5

**Tabla 22.** Ión molecular y fragmentos observados para el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$ .

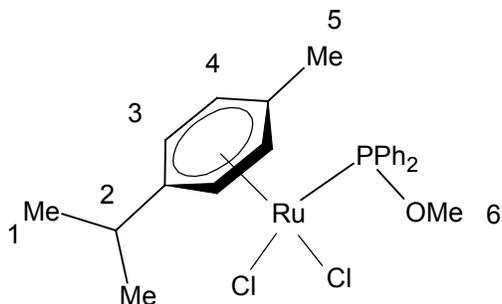
Se observó el ión molecular (M<sup>+</sup>+H) correspondiente al compuesto propuesto, el fragmento A es el pico base del espectro de masas y corresponde al ión molecular menos un átomo de cloro, el fragmento B corresponde a la pérdida de los dos átomos de cloro unidos al rutenio, el fragmento C corresponde a la pérdida de los dos átomos de cloro y del ligante *p*-cimeno, el fragmento D corresponde a la pérdida del ligante Ph<sub>2</sub>POMe, el fragmento E corresponde a la pérdida del ligante Ph<sub>2</sub>POMe y de un átomo de cloro, el fragmento F corresponde a la pérdida del ligante Ph<sub>2</sub>POMe y de los dos átomos de cloro.



**Esquema 46.** Fragmentación observada en la espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>.

### 6.5.6 Resonancia magnética nuclear

Para una descripción más sencilla de las señales observadas en esta técnica, se enumeran los carbonos que soportan protones y se hace una tabla de las señales más características del complejo de rutenio (II).



**Esquema 47.** Estructura para el complejo [(η<sup>6</sup>-p-cimeno)(PPh<sub>2</sub>MeO)RuCl<sub>2</sub>], donde se enumeran los carbonos que soportan los hidrógenos dentro de la molécula.

H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
1.08 (d)	2.72 (sept)	5.22 (d)	5.17 (d)	1.08 (s)	3.57 (d)
$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$		$^3J_{\text{HP}} = 12 \text{ Hz}$

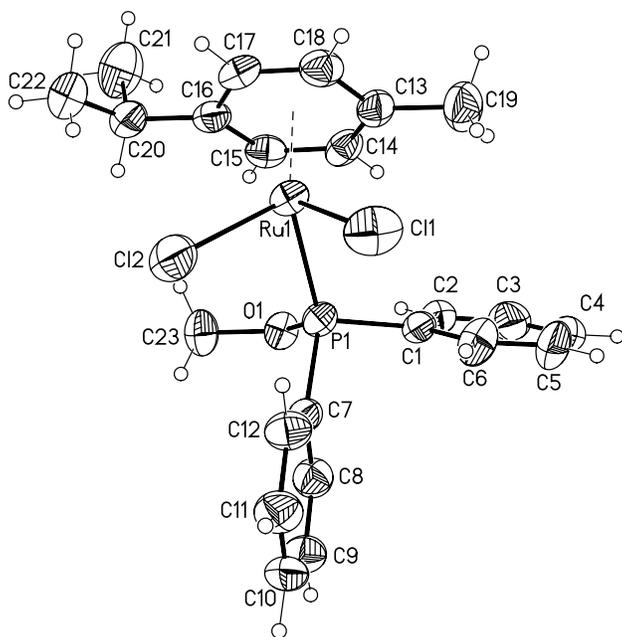
**Tabla 23.** Desplazamientos químicos en ppm en RMN- $^1\text{H}$  del complejo  
 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$

La señal de los hidrógenos que se encuentran en el anillo aromático coordinado al metal se encuentra desplazada a campo alto debido a que el metal extrae densidad electrónica del anillo desprotegiendo los protones del anillo aromático. También se observó que los hidrógenos del metilo del ligante  $\text{PPh}_2\text{OMe}$  se acoplan con el átomo de fósforo, por lo que en el espectro se observa un doblete con una constante de acoplamiento de 12 Hz.

En RMN de  $^{31}\text{P}$  se observa un singulete en 113.59 ppm correspondiente al fósforo del ligante coordinado al metal.

### 6.5.7 Difracción de rayos X

La estructura del compuesto fue confirmada por la técnica de difracción de rayos X. La geometría que presentó el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  es pseudo-tetraédrica, el ángulo  $\text{Cl}(2)\text{-Ru}(1)\text{-Cl}(1)$  es de  $88.73^\circ$ , el  $\text{P}(1)\text{-Ru}(1)\text{-Cl}(1)$  es de  $88.03^\circ$ , se observa que están debajo de  $109^\circ$  que sería el ángulo de una estructura tetraédrica, esto es debido a que el areno tiene un gran impedimento estérico que produce que los ligantes se contraigan reduciendo sus ángulos de enlace. Se observó que los cloros unidos al rutenio tienen la mayor longitud de enlace.



**Esquema 48.** Estructura molecular del compuesto  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$  obtenida a partir de la difracción de rayos X del monocristal.

Parámetros		
Temperatura	298 K	
Formula empírica	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{OPRu}$	
Masa fórmula	522.39 g/mol	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 7.0402$	$\alpha = 104.758^\circ$
	$b = 10.7751$	$\beta = 97.585^\circ$
	$c = 15.8650$	$\gamma = 100.91^\circ$
Z	2	
Densidad	1.546 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	1.020 mm <sup>-1</sup>	
Intervalo $\Theta$	2.07 a 25.34°	
Reflexiones colectadas	12338	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
$R_{\text{final}}$	$R_1 = 0.0402, W R_2 = 0.0703$	

**Tabla 24.** Datos cristalográficos para el complejo  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{Ph}_2\text{POMe})\text{Cl}_2]$

Enlace	Distancia en Å
Ru(1)-C(14)	2.166
Ru(1)-C(15)	2.200
Ru(1)-C(13)	2.206
Ru(1)-C(18)	2.235
Ru(1)-C(16)	2.239
Ru(1)-C(17)	2.256
Ru(1)-P(1)	2.3107
Ru(1)-Cl(2)	2.4070
Ru(1)-Cl(1)	2.4083

**Tabla 25.** Longitudes de enlace de los átomos enlazados al rutenio.

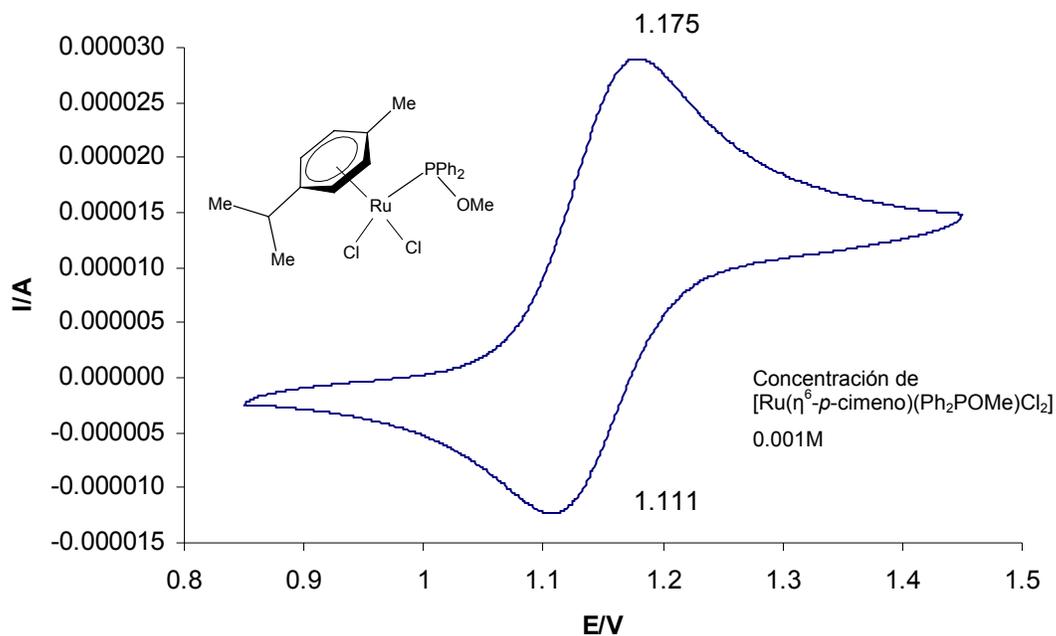
Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	88.72	O(1)-P(1)-C(1)	99.20
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.03	O(1)-P(1)-C(7)	102.77
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.73	C(1)-P(1)-C(7)	100.55
C(1)-Ru(1)-P(1)	99.2	C(18)-C(17)-C(16)	120.8
C(1)-P(1)-Ru(1)	113.07	C(17)-C(18)-C(13)	122.0
C(7)-P(1)-Ru(1)	124.94	C(16)-C(20)-C(21)	108.9
O(1)-P(1)-Ru(1)	112.71	C(16)-C(20)-C(21)	114.1

**Tabla 26.** Ángulos de de enlace más representativos del complejo



### 6.6.8 Caracterización electroquímica.

Se realizó la caracterización electroquímica para determinar el potencial redox del complejo, debido a la importancia que presenta las especies  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  en el desarrollo de biosensores.



**Gráfica 6.** Voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s con [(nBu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>] = 0.1 M en CH<sub>3</sub>CN.

El complejo [Ru(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(Ph<sub>2</sub>POMe)Cl<sub>2</sub>] tiene un potencial redox de 1.143 V, la relación de intensidades de pico anódico y de pico catódico es de 0.78, la separación entre picos es de 0.064V. Por la relación de picos y la separación de los picos sólo puede considerarse que el proceso sea cuasireversible.

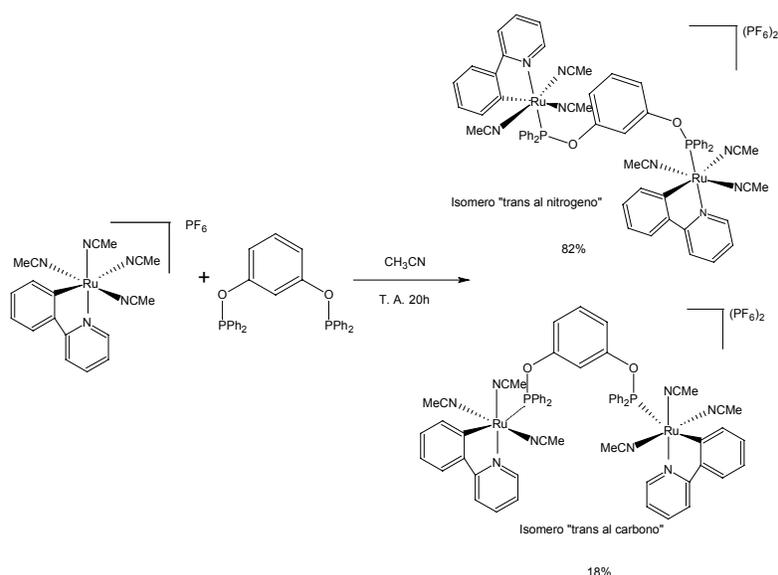
## Segunda parte

### 6.7 Síntesis y caracterización de los isómeros del complejo



Cuando la reacción entre el ligante fosfinito 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno y el complejo de rutenio  $[\text{Ru(Phpy)(NCMe)}_4]\text{PF}_6$  se realizó en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{EtOH}$  se observó la coordinación de un centro metálico a cada átomo de fósforo del ligante, sustituyendo un ligante acetonitrilo de la esfera de coordinación del complejo de rutenio. Los productos de la reacción aislados son dos isómeros en los que en uno el átomo de fósforo se coordina en posición *trans* al enlace organometálico del complejo de rutenio y en el otro se coordina en posición *trans* al átomo de nitrógeno de la 1-fenilpiridina que se encuentra en la esfera de coordinación del metal.

Aunque la proporción de los productos no varía mucho en los diferentes disolventes, hay diferencias importantes en los rendimientos de la reacción. En  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hay una disminución importante del rendimiento (54% de la mezcla de los dos isómeros con respecto al rutenio), debido a que en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  el complejo  $[\text{Ru(Phpy)(NCMe)}_4]\text{PF}_6$  presenta inestabilidad, el rendimiento en  $\text{EtOH}$  es mayor (65% de la mezcla de isómeros con respecto al rutenio), en este caso el producto precipita en el seno de la disolución de la reacción. La reacción en  $\text{CH}_3\text{CN}$  tiene un mayor rendimiento (89% de la mezcla de isómeros con respecto al rutenio).



La separación de los isómeros se hace eluyendo los isómeros por una columna de alúmina, el isómero “*trans* al carbono” eluye con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y el isómero “*trans* al nitrógeno” eluye con una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (70:30). La separación de los isómeros disminuye sensiblemente el rendimiento de la reacción, debido a que la separación es algo complicada. El isómero “*trans* al carbono” eluye casi con la misma velocidad que la materia prima que no reaccionó, por lo que la columna debe ser larga para lograr la separación, al estar más tiempo en la columna los productos se van descomponiendo. Con esta técnica se obtiene un rendimiento del 10% del isómero “*trans* al carbono” y un 48% del isómero “*trans* al nitrógeno”.

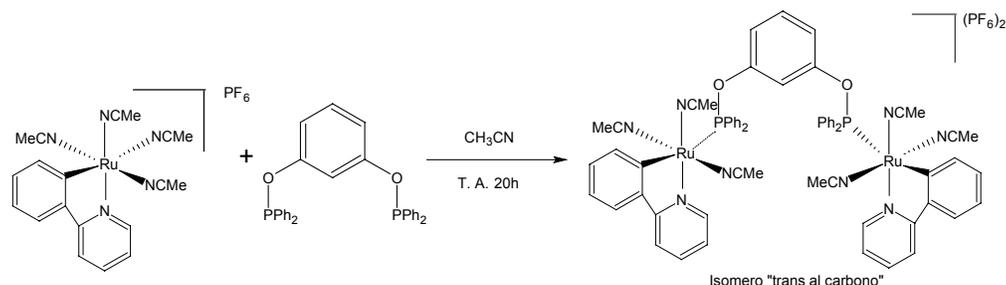
Para la diferenciación de los isómeros del complejo hay que considerar algunos datos *lato sensu*. En RMN-<sup>31</sup>P se observa un singulete para el ligante coordinado al metal, por lo que se puede inferir que el ligante está coordinado de manera simétrica. Por RMN-<sup>1</sup>H observamos que ambos isómeros tienen dos diferentes tipos de acetonitrilos coordinados al metal, en proporción 1:2, de esta observación podemos decir que dos acetonitrilos están unidos al metal de manera simétrica, por lo que dan una sola señal y que otro acetonitrilo unido al metal en posición asimétrica. De estas observaciones se propusieron dos estructuras moleculares, en las cuales el ligante está coordinado a dos centros metálicos, fungiendo como un “puente”, en dicha estructura cada centro metálico está coordinado a un átomo de fósforo, pudiendo éste estar coordinado en posición *trans* al enlace organometálico o también en posición *trans* al enlace de coordinación C-N.

#### 6.7.1 Síntesis y caracterización del complejo

**[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3(OPPh<sub>2</sub>{Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>})<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> “*trans* al carbono”.**

Se llevó a cabo la reacción entre el complejo de rutenio [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> y el ligante fosfinito 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno en CH<sub>3</sub>CN como disolvente en cantidades estequiométricas equimolares, a temperatura ambiente por 20 horas. Después de este tiempo la mezcla se evaporó a sequedad. El complejo se obtiene purificando el residuo de la mezcla de reacción a través de una columna de alúmina, el producto eluye con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se evaporó el disolvente de la fracción recolectada, el residuo se trituroó con una espátula y

se lavó una vez con dietiléter. El producto es un polvo de color amarillo, es muy sensible al aire. Mediante esta técnica se obtuvo un rendimiento del 10% con respecto al rutenio.



## 6.7.2 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

Esta técnica espectroscópica fue de gran utilidad para diferenciar entre ambos isómeros, en espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> se observa la fragmentación del complejo, la abundancia relativa nos da una idea de que iones son más estables.

Dentro de la esfera de coordinación del metal el enlace organometálico tiene un mayor *efecto trans* que los demás ligantes, lo que labiliza el enlace que se encuentra en posición *trans* a este enlace, es de esperar que en el caso del isómero que tiene al ligante fosfinito coordinado en posición “*trans* al C” la abundancia relativa correspondiente a la pérdida del ligante sea mucho mayor que en el caso en el que el ligante fosfinito que se encuentra coordinado en posición “*trans* al N”.

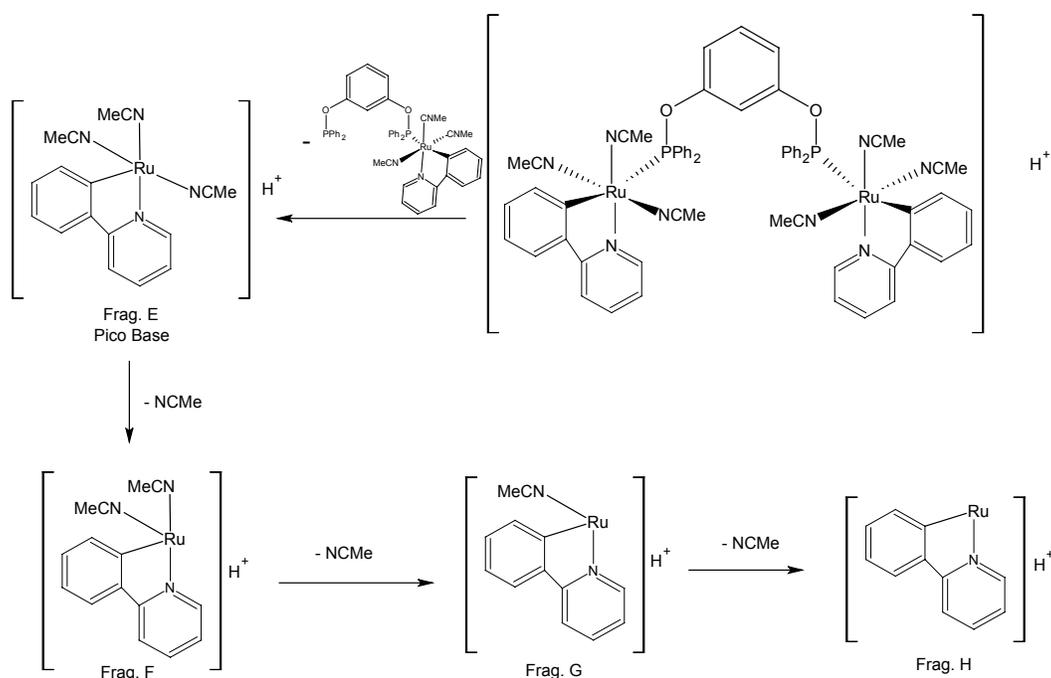
A		B		C		D	
<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.
1112	1	1074	1	988	1	734	1

E		F		G		H	
<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.
379	100	337	50	297	51	256	32

**Tabla 27.** Fragmentos observados para el isómero del complejo [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-1,3-(OPPh<sub>2</sub>{Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> “*trans* al C”.

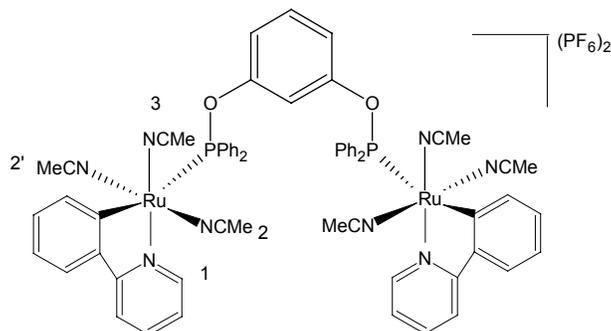
No se observó el ión molecular, el fragmento A corresponde a la pérdida de tres moléculas de acetonitrilo, el fragmento B corresponde a la pérdida de cuatro moléculas de acetonitrilo, el fragmento C a la pérdida de las seis moléculas de acetonitrilo que se encuentran en el complejo, el fragmento D corresponde a la pérdida de las seis moléculas de acetonitrilo y la pérdida de un centro metálico, el fragmento E es el pico base y corresponde a la pérdida de el ligante fosfinito junto con un centro metálico, los fragmentos F, G y H corresponden a la pérdida sucesiva de un ligante acetonitrilo del fragmento E. Como se observa en las abundancias relativas el pico base corresponde a la pérdida del ligante junto con un centro metálico. Esto corrobora que el ligante fosfinito se encuentra coordinado en posición *trans* al carbono, además de que las señales correspondientes a pesos moleculares debajo de esta señal tienen una abundancia relativa muy baja (abajo del 1%), lo que nos dice que los iones con el ligante fosfinito coordinado son muy inestables.



**Esquema 49.** Fragmentación observada en la espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>, para los iones más abundantes.

### 6.7.3 Resonancia magnética nuclear

Para una descripción más sencilla de las señales observadas en esta técnica, se enumeran los carbonos que soportan protones y se hace una tabla de las señales más características del complejo de rutenio (II).



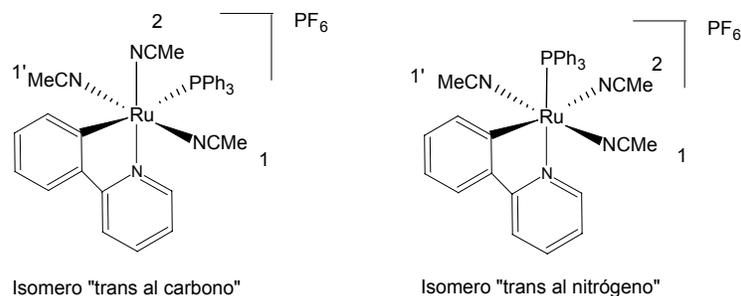
**Esquema 50.** Estructura para el complejo  $[C_6H_4-1,3-(OPPh_2\{Ru(Phpy)(NCMe)_3\})_2](PF_6)_2$  “*trans* al C”, donde se enumeran los carbonos que soportan los hidrógenos dentro de la molécula.

H-1	H-2/H-2'	H-3
9.10 (dd)	1.79 (d)	2.14 (d)
$^3J_{HH} = 6$ Hz	$^3J_{HP} = 1.65$ Hz	$^3J_{HP} = 1.38$ Hz
$^4J_{HH} = 0.8$ Hz		

**Tabla 28.** Desplazamientos químicos en ppm en RMN- $^1H$  del complejo  $[C_6H_4-1,3-(OPPh_2\{Ru(Phpy)(NCMe)_3\})_2](PF_6)_2$  “*trans* al C”.

La señal más desplazada es producida por el hidrógeno que se encuentra en posición *orto* al nitrógeno de la 1-fenilpiridina, la señal producida por los acetonitrilos que se encuentran en posición *trans* entre sí dan una señal dobleteada por acoplamiento con el átomo de fósforo, al igual que la señal que corresponde al acetonitrilo en posición asimétrica. Este comportamiento corrobora que el complejo es el isómero en posición “*trans* al carbono”, ya que se ha informado un caso de isomería similar para el mismo centro metálico, pero con el ligante  $PPh_3$ .<sup>46</sup> En el caso informado se observó por RMN- $H^1$  que cuando el ligante  $PPh_3$  se encuentra coordinado en posición “*trans* al carbono”, el átomo de fósforo se acopla con los átomos de hidrógeno de los acetonitrilos, produciendo

un doblete, cuando el ligante PPh<sub>3</sub> se encuentra coordinado en posición “*trans* al nitrógeno” ya no hay acoplamiento, por lo que se observan singuletes para las señales producidas por los hidrógenos de los acetonitrilos coordinados al metal.



H-1/H-1'	H-2	H-1/H-1'	H-2
1.81 (d)	2.00 (d)	1.80 (s)	1.96 (s)
$^4J_{HP} = 1.81 \text{ Hz}$	$^4J_{HP} = 1.4 \text{ Hz}$		

**Tabla 29.** Tabla comparativa de los desplazamientos químicos en ppm en RMN-<sup>1</sup>H de los isómeros del complejo [Ru(Phpy)(NCMe)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> previamente informados.<sup>46</sup>

En RMN de <sup>31</sup>P se observa un singulete en 130.87 ppm correspondiente al fósforo del ligante coordinado al metal y se corrobora la presencia del anión hexafluorofosfato dentro de la molécula que da un septuplete en -143.99 ppm, con una constante de acoplamiento  $^1J_{PF} = 704 \text{ Hz}$ .

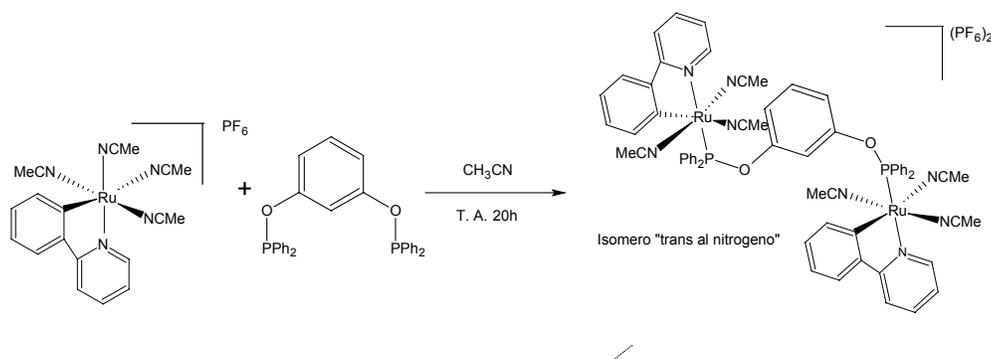
#### 6.7.4 Caracterización electroquímica

Este complejo no se consideró para su estudio en electroquímica debido a que es un producto minoritario de la reacción (10%), además de que es extremadamente sensible al aire.

### 6.7.5 Síntesis y caracterización del complejo

#### $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2\{\text{Ru(Phpy)(NCMe)}_3\})_2](\text{PF}_6)_2$ “*trans* al nitrógeno”.

Se llevó a cabo la reacción entre el complejo de rutenio  $[\text{Ru(Phpy)(NCMe)}_4]\text{PF}_6$  y el ligante fosfinito 1,3-*bis*(difenilfosfinito)benceno en  $\text{CH}_3\text{CN}$  como disolvente en cantidades estequiométricas equimolares, a temperatura ambiente por 20 horas. Después de este tiempo la mezcla se evaporó a sequedad. El complejo se obtiene purificando el residuo de la mezcla de reacción a través de una columna de alúmina, el producto eluye con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (30%), después de que se han separado el isómero “*trans* al carbono” y el complejo inicial que no haya reaccionado. Se evaporó el disolvente de la fracción recolectada, el residuo se trituró con una espátula y se lavó una vez con dietiléter. El producto es un polvo de color amarillo, es muy sensible al aire. Mediante esta técnica se obtuvo un rendimiento del 48% con respecto al rutenio.



### 6.7.6 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

Esta técnica espectroscópica fue de gran utilidad para diferenciar entre ambos isómeros, en espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> se observa la fragmentación del complejo, la abundancia relativa nos da una idea de que iones son más estables.

En el caso del isómero con el ligante fosfinito en posición “*trans* al nitrógeno” se esperaba un espectro de masas diferente que el isómero con el ligante fosfinito “*trans* al carbono”, ya que el nitrógeno de la 1-fenilpiridina coordinado al metal tiene un menor *efecto trans* que el enlace organometálico, en el caso del isomero “*trans* al nitrógeno” se esperaba observar el ion correspondiente a la masa molecular del complejo ionizado, así

como una mayor abundancia de iones con una masa correspondiente al fosfinito coordinado con ambos centros metálicos.

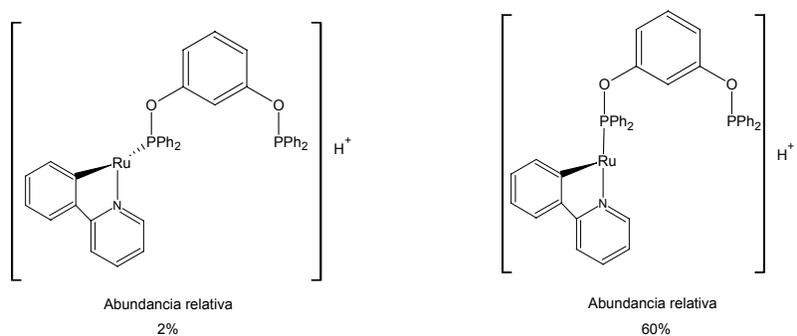
[(M <sup>+</sup> +H)]		A		B		C	
<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.
1235	1	1153	1	1112	1	989	6

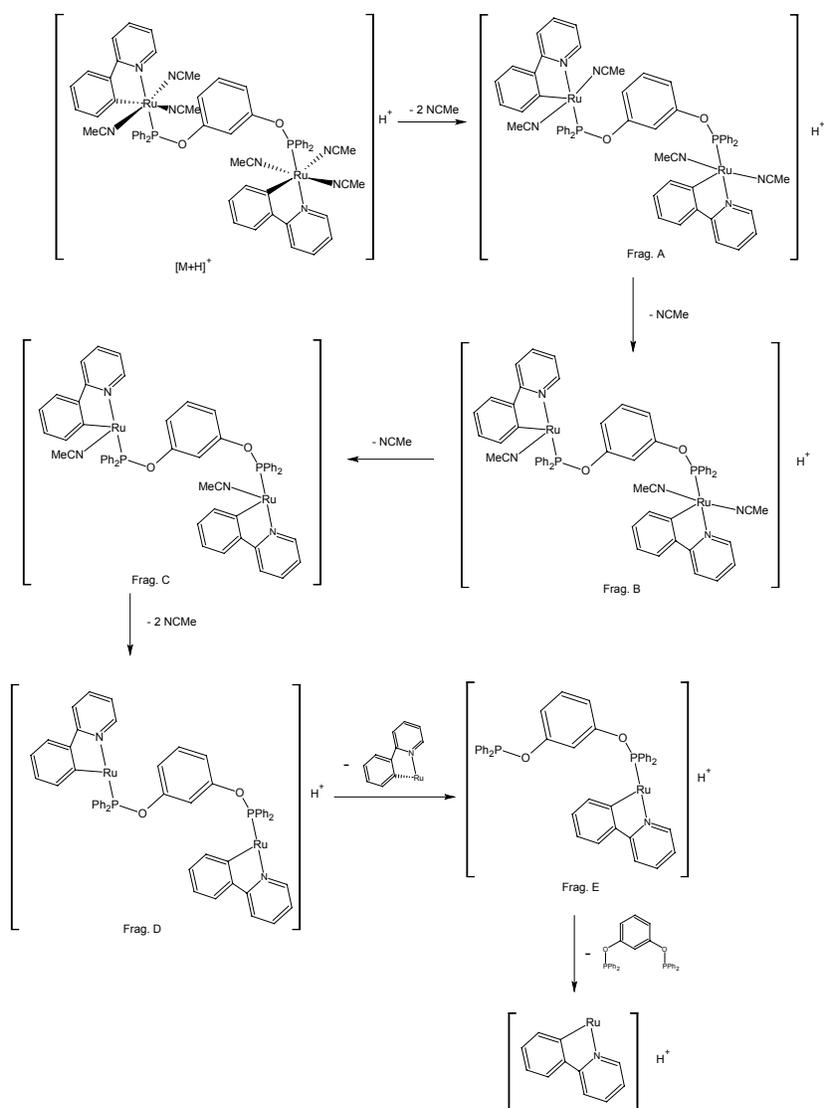
D		E		F		G	
<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.	<i>m/z</i>	%a.r.
734	60	379	70	337	65	297	90

**Tabla 30.** Fragmentos observados para el isómero del complejo  
 $[C_6H_4-1,3-(OPPh_2\{Ru(Phpy)(NCMe)_3\})_2](PF_6)_2$  “*trans* al N”.

En este caso sí se observó el ión molecular, el fragmento A corresponde a la pérdida de dos moléculas de acetonitrilo, el fragmento B corresponde a la pérdida de tres moléculas de acetonitrilo, el fragmento C corresponde a la pérdida de cuatro moléculas de acetonitrilo, el fragmento D corresponde a la pérdida de las seis moléculas de acetonitrilo, el fragmento E corresponde a la pérdida de las seis moléculas de acetonitrilo y la pérdida de un centro metálico. Este ión es muy importante ya que corrobora la estructura propuesta, la abundancia de este ión (60%), nos dice que es de una alta estabilidad, al corresponder este ión a la masa correspondiente al centro metálico [Ru(Phpy)] coordinado con el ligante fosfinito, nos dice que el ligante fosfinito no puede estar coordinado “*trans* al carbono”, porque el *efecto trans* del enlace organometálico labiliza este enlace, si comparamos con el espectro de masas del complejo “*trans* al carbono” vemos que hay una gran diferencia en la abundancia de este ión. Los fragmentos F y G corresponden al centro metálico sin el ligante fosfinito y a las sucesivas pérdidas de las moléculas de acetonitrilo.



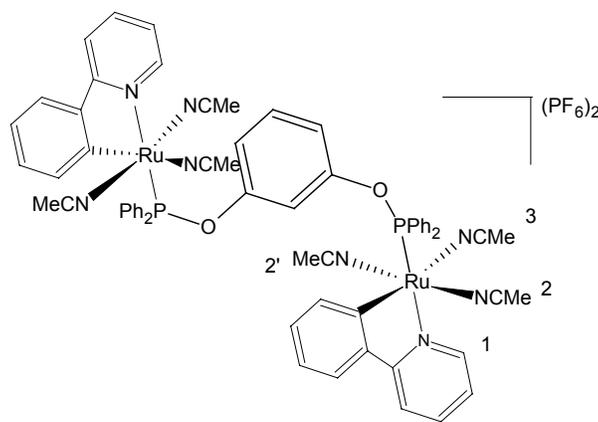
**Esquema 51.** Abundancia relativa para el mismo fragmento de los dos isómeros, donde se observa el mayor *efecto trans* que tiene el enlace organometálico.



**Esquema 52.** Fragmentación observada en la espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>, para los iones más abundantes.

## 6.7.8 Resonancia magnética nuclear

Para una descripción más sencilla de las señales observadas en esta técnica, se enumeran los carbonos que soportan protones y se hace una tabla de las señales más características del complejo de rutenio (II).



**Esquema 53.** Estructura para el complejo  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2\{\text{Ru(Phpy)(NCMe)}_3\})_2](\text{PF}_6)_2$  “*trans* al N” donde se enumeran los carbonos que soportan los hidrógenos dentro de la molécula.

H-1	H-2/H-2'	H-3
8.85 (d)	2.13 (s)	1.69 (s)
$^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$		

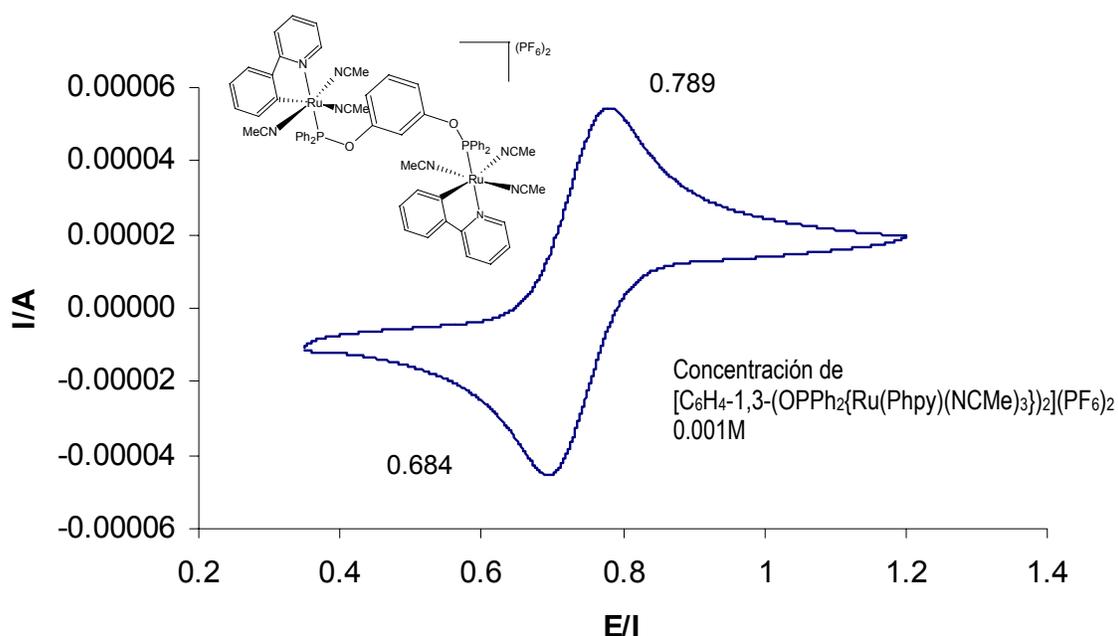
**Tabla 31.** Desplazamientos químicos en ppm en RMN- $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2\{\text{Ru(Phpy)(NCMe)}_3\})_2](\text{PF}_6)_2$  “*trans* al N”.

La señal más desplazada es producida por el hidrógeno que se encuentra en posición *orto* al nitrógeno del la 1-fenilpiridina, la señal producida por los acetonitrilos que se encuentran en posición *trans* entre sí dan un singulete, al igual que la señal que corresponde al acetonitrilo en posición asimétrica. A diferencia del complejo “*trans* al carbono”, en este caso ya no hay acoplamiento con el átomo de fósforo.

En RMN de  $^{31}\text{P}$  se observa un singlete en 134.34 ppm correspondiente al fósforo del ligante coordinado al metal y se corrobora la presencia del anión hexafluorofosfato dentro de la molécula que da un septuplete en -143.99 ppm, con una constante de acoplamiento  $^1J_{\text{PF}} = 704 \text{ Hz}$ .

### 6.7.8 Caracterización electroquímica

En este caso sí se realizó la caracterización electroquímica para determinar el potencial redox del complejo, ya que el rendimiento de este isómero es moderado (48%), además de que es más estable que el isómero “*trans* al carbono”.



**Gráfica 7.** Voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s con  $[(\text{nBu})_4\text{NPF}_6] = 0.1 \text{ M}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

El complejo  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,3-(OPPh}_2\{\text{Ru(Phpy)(NCMe)}_3\})_2](\text{PF}_6)_2$  “*trans* al N” tiene un potencial redox de 0.736 V, la relación de intensidades de pico anódico y de pico catódico es de 0.97, como en este caso hay dos centros metálicos se intercambian 2 electrones, por lo tanto la separación entre picos es de 0.052V, cualitativamente se observa una reacción redox reversible entre la forma oxidada y reducida.

## Tercera parte

### Reacciones con el ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno.

Dentro de los ligantes tipo pinza tridentados, están los del tipo NNN, en donde los átomos que coordinan son tres átomos de nitrógeno. Nuestro grupo de investigación ha observado que la adición de ligantes nitrogenados a la esfera de coordinación de los complejos metálicos disminuye su potencial redox, lo que favorece la fabricación de biosensores más eficientes. En el caso del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno es un ligante que tiene una alta densidad electrónica, por lo que se esperaba poder coordinarlo a los complejos metálicos de rutenio que se han descrito como materias primas a lo largo de este trabajo.

Se llevaron a cabo reacciones en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y  $\text{EtOH}$  a diferentes temperaturas y en diferentes estequiometrías entre este ligante y los complejos  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dmba})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{Phpy})(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$  y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ . Aunque se observó que el ligante reaccionó con los complejos no se obtuvieron productos de pureza aceptable, ni se tuvo una caracterización confiable de los mismos.

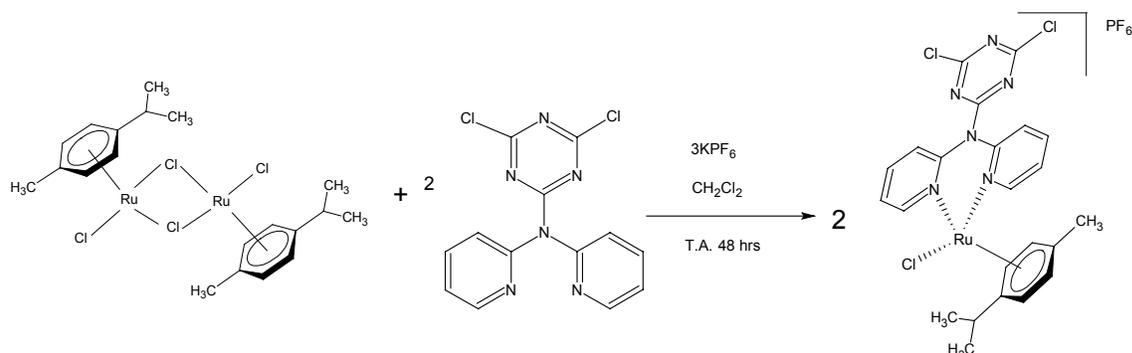
En el caso de la reacción entre el ligante y  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se logró caracterizar el producto de la reacción, que es el que se expone en la siguiente parte del trabajo.

#### 6.8 Síntesis y caracterización del complejo

##### **$[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^2\text{-}2,4\text{-dicloro-}6\text{-}(2,2'\text{-dipiridilamina)-}1,2,5\text{-triazeno})]\text{PF}_6$ .**

Se llevó a cabo la reacción entre un equivalente del complejo de rutenio  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$  y dos equivalentes del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente en presencia de dos equivalentes de  $\text{KPF}_6$ , a temperatura ambiente por 48 horas. Después del tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtra, la disolución filtrada se evaporó a sequedad, se formó un aceite que se trituró con ayuda de

una espátula y se lavó por triplicado con dietiléter. El precipitado se puso a cristalizar por difusión en CH<sub>3</sub>CN/dietiléter, obteniéndose unos cristales naranjas transparentes. Con esta técnica se obtuvo un rendimiento del 66%.



Es probable que la formación del complejo se lleve a cabo por un ataque nucleofílico del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno al centro metálico. La ruptura de la estructura dimérica del complejo de rutenio genera el producto de la reacción. La coordinación del ligante ocupa dos sitios en la esfera de coordinación por lo que se libera un Cl<sup>-</sup>, esto genera un complejo con carga positiva, el Cl<sup>-</sup> no favorece la estabilidad del ión formado, por lo que se agrega la sal de KPF<sub>6</sub> que estabiliza mejor el ión formado.

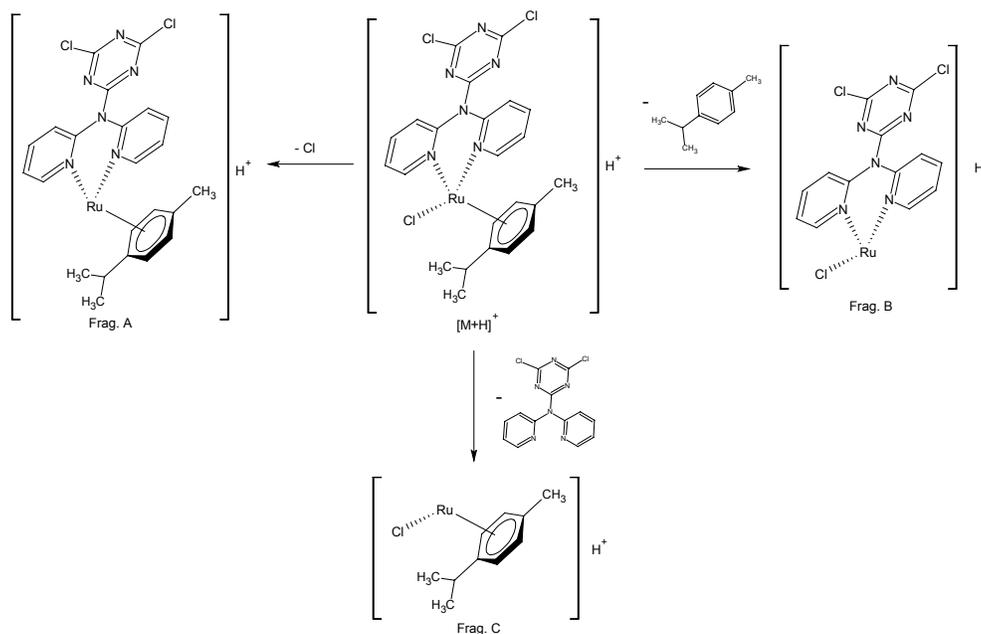
### 6.8.1 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

Con esta técnica elemental se corroboró el peso molecular a la estructura propuesta, la relación  $m/z$  que se observa está de acuerdo con el peso molecular de la fragmentación del complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^2\text{-}2,4\text{-dicloro-}6\text{-(}2,2'\text{-dipiridilamina)-}1,2,5\text{-triazeno)]\text{PF}_6$ .

[(M <sup>+</sup> +H)]		A		B		C	
$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.	$m/z$	%a.r.
591	11	554	3	455	1	270	8

**Tabla 32.** Ión molecular y fragmentos observados para el complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^2\text{-}2,4\text{-dicloro-}6\text{-(}2,2'\text{-dipiridilamina)-}1,2,5\text{-triazeno)]\text{PF}_6$ .

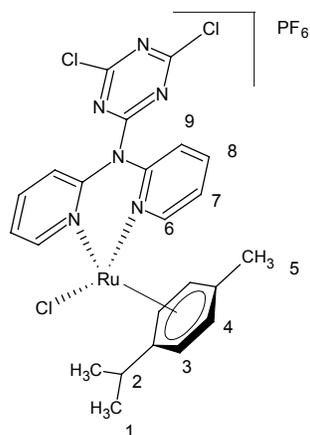
Se observó el ión molecular ( $M^+H$ ) correspondiente al compuesto propuesto, el fragmento A corresponde al ión molecular menos un átomo de cloro, el fragmento B corresponde a la pérdida del *p*-cimeno, el fragmento C corresponde a la pérdida del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno.



**Esquema 54.** Fragmentación observada en la espectrometría de masas por la técnica FAB<sup>+</sup>.

## 6.8.2 Resonancia magnética nuclear

Para una descripción más sencilla de las señales observadas en esta técnica, se enumeran los carbonos que soportan protones y se hace una tabla de las señales más características del complejo de rutenio (II).



**Esquema 55.** Estructura molecular para el complejo [2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina {RuCl( $\eta^6$ -*p*-cimeno)})-1,2,5-triazeno] donde se enumeran los carbonos que soportan los hidrógenos dentro de la molécula.

H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
1.19 (d)	2.72 (sept)	5.77 (d)	5.44 (d)	1.83 (s)
$^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz}$	

H-6	H-7	H-8	H-9
8.86 (dd)	7.61 (m)	7.90 (dd)	8.16 (td)
$^3J_{\text{HH}} = 6 \text{ Hz},$ $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$		$^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz},$ $^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz}$	$^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz},$ $^4J_{\text{HH}} = 1 \text{ Hz}$

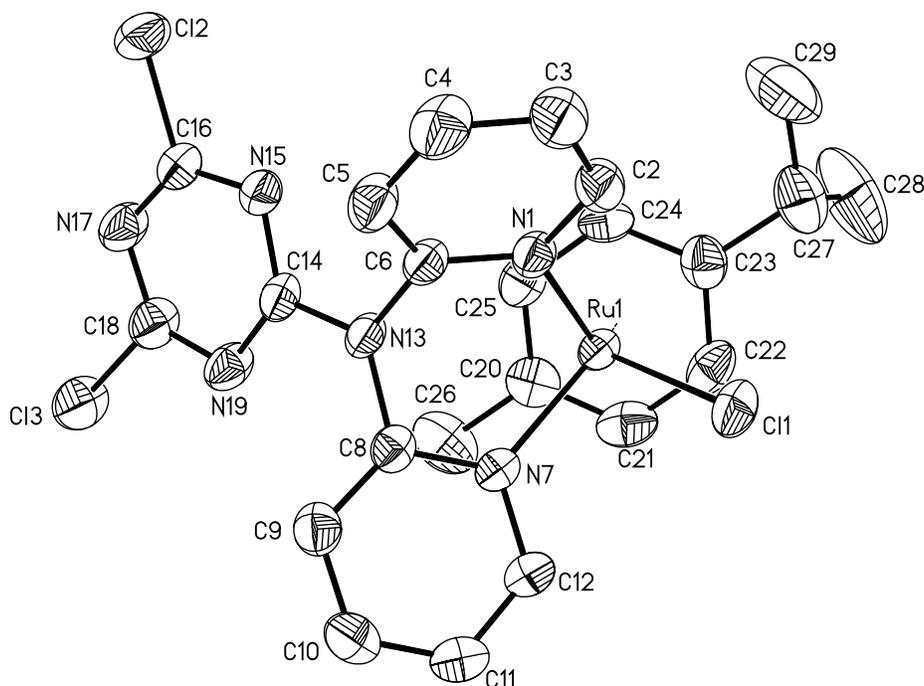
**Tabla 33.** Desplazamientos químicos en ppm en RMN- $^1\text{H}$  del complejo [RuCl( $\eta^6$ -*p*-cimeno)( $\eta^2$ -2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno)]PF $_6$ .

La señal de los hidrógenos que se encuentran en el anillo aromático coordinado al metal se encuentran desplazada a campo alto debido a que el metal extrae densidad electrónica del anillo desprotegiendo los protones del anillo aromático. El ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno es simétrico, por lo que da sólo cuatro señales, la señal más desplazada a campo bajo corresponde a los hidrógenos que se encuentran *orto* al nitrógeno que se encuentra coordinado al metal.

En RMN de  $^{31}\text{P}$  se corroboró la presencia del anión hexafluorofosfato dentro de la molécula que da un septuplete en -143.99 ppm, con una constante de acoplamiento  $^1J_{\text{PF}} = 704 \text{ Hz}$ .

### 6.8.3 Difracción de rayos X

La estructura del compuesto fue confirmada por la técnica de difracción de rayos X, dentro de la estructura se observó el ión hexafluorofosfato, además de que se observó que tiende a cristalizar con una molécula de CH<sub>3</sub>CN, que es el disolvente de cristalización. La geometría que presentó el complejo es pseudotetraédrica, los ángulos que forman los nitrógenos coordinados al metal con el átomo de cloro son; para el ángulo N(7)-Ru(1)-Cl(1) es de 86.86°, y para el N(1)-Ru(1)-Cl(1) es de 84.70°, se observa que están debajo de 109° que sería el ángulo de una estructura tetraédrica, esto es debido a que el areno tiene un gran impedimento estérico que produce que los ligantes se contraigan reduciendo sus ángulos de enlace. Se observó que el enlace de mayor longitud es el del cloro con el rutenio. Los enlaces organometálicos Ru(1)-C(20), Ru(1)-C(21), Ru(1)-C(22), Ru(1)-C(23), Ru(1)-C(24), Ru(1)-C(25) tienen una longitud que oscila entre 2.160 y 2.212 Å, esto es debido a el efecto inductivo de los sustituyentes del anillo aromático, siendo el de mayor longitud el que se encuentra sustituido con el *iso*-propil. Los enlaces de longitud más corta son los que forman los nitrógenos coordinados con el rutenio.



**Esquema 56.** Estructura molecular del compuesto [RuCl( $\eta^6$ -*p*-cimeno)( $\eta^2$ -2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno)]PF<sub>6</sub> obtenida a partir de la difracción de rayos X del monocristal. Se ha omitido el ión PF<sub>6</sub> y los hidrógenos para mayor claridad.

Parámetros		
Temperatura	298 K	
Formula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> PF <sub>6</sub> Ru con CH <sub>3</sub> CN	
Masa fórmula	775.91 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P <sub>2</sub> 1/n	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.9782	α = 90°
	b = 14.6364	β = 99.429°
	c = 23.5607	γ = 90°
Z	4	
Densidad	1.687 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.895 mm <sup>-1</sup>	
Intervalo Θ	1.75 a 25.00°	
Reflexiones colectadas	1552	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa	
R <sub>final</sub>	R <sub>1</sub> = 0.0336, W R <sub>2</sub> = 0.0778	

**Tabla 34.** Datos cristalográficos para el complejo [RuCl(η<sup>6</sup>-*p*-cimeno)(η<sup>2</sup>-2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,2,5-triazeno)]PF<sub>6</sub>.

Enlace	Distancia en Å
Ru(1)-N(7)	2.105
Ru(1)-N(1)	2.114
Ru(1)-C(22)	2.160
Ru(1)-C(24)	2.173
Ru(1)-C(21)	2.181
Ru(1)-C(25)	2.185
Ru(1)-C(20)	2.210
Ru(1)-Cl(23)	2.212
Ru(1)-Cl(1)	2.3891

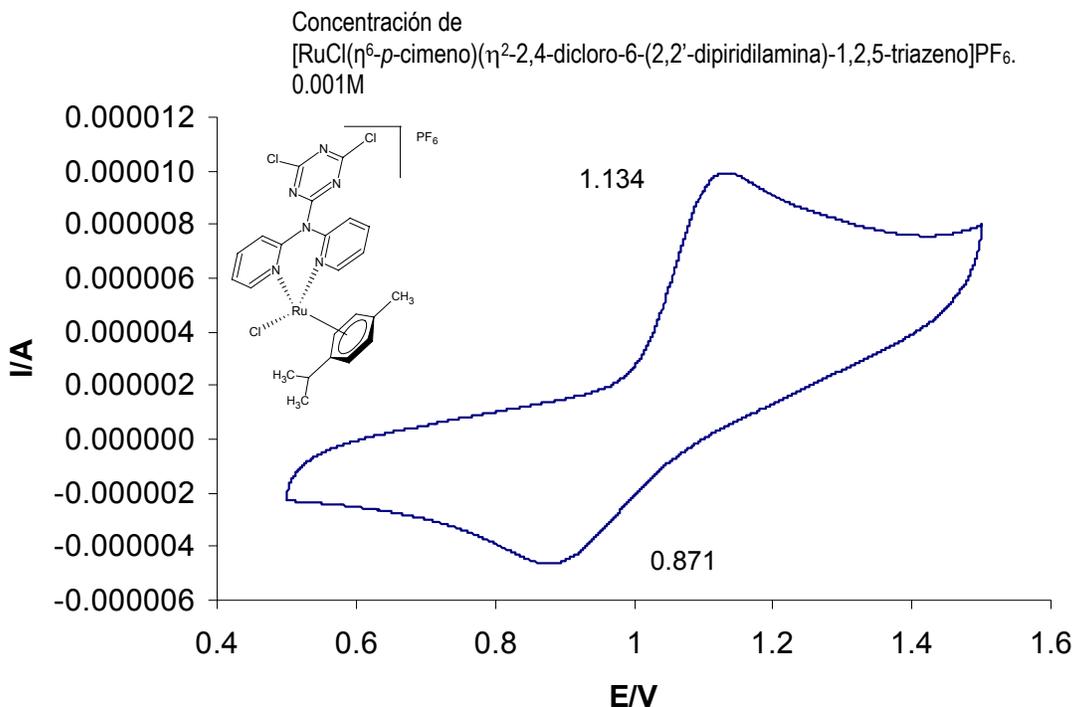
**Tabla 35.** Longitudes de enlace de los átomos enlazados al rutenio.

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
N(7)-Ru(1)-N(1)	82.81	N(7)-C(12)-C(11)	122.0
N(7)-Ru(1)-Cl(1)	86.86	N(1)-C(6)-C(5)	122.9
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	84.70	N(1)-C(2)-C(3)	122.8
C(2)-N(1)-Ru(1)	121.6	C(23)-C(27)-C(29)	114.1
C(8)-N(7)-Ru(1)	121.5	C(23)-C(27)-C(28)	108.1
C(12)-N(7)-Ru(1)	120.6	C(29)-C(27)-C(28)	112.2

**Tabla 36.** Ángulos de de enlace más representativos del complejo  
 $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^2\text{-}2,4\text{-dicloro-}6\text{-(}2,2'\text{-dipiridilamina)-}1,2,5\text{-triazeno)]\text{PF}_6$ .

#### 6.8.4 Caracterización electroquímica.

Se realizó la caracterización electroquímica para determinar el potencial redox del complejo, debido a la importancia que presenta las especies  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  en el desarrollo de biosensores.



**Gráfica 8.** Voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s con  $[(\text{nBu})_4\text{NPF}_6] = 0.1 \text{ M}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

El complejo  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^2\text{-}2,4\text{-dicloro-}6\text{-(}2,2'\text{-dipiridilamina)-}1,2,5\text{-triazeno)] \text{PF}_6$  tiene un potencial redox de 1.05 V, la relación de intensidades de pico anódico y de pico catódico es de 0.70, la separación entre picos es de 0.231V, ya que no cumple con la relación de intensidades ni con la separación de picos esperada para un proceso reversible, no se puede considerar que el proceso sea reversible.

## **7. Conclusiones.**

1. Se desarrollaron rutas sintéticas para obtener nuevos complejos de rutenio que contienen ligantes fosfinitos y ligantes nitrogenados bidentados en la esfera de coordinación del metal.
2. Se encontró una reactividad diferente a la típica de los ligantes tipo pinza, donde el modo de coordinación forma un a estructura puente.
3. Aunque hay experimentos informados en los que el ligante fosfinito se puede coordinar a un centro metálico de manera tridentada (PCP) con otros complejos de rutenio a la temperatura de reflujo del tolueno,<sup>43</sup> en los experimentos realizados no se logró obtener aislar un compuesto de estas características con los precursores de rutenio utilizados. Un factor importante es que se produce descomposición de los metalociclos de rutenio a altas temperaturas.

Otro factor limitante fué el impedimento estérico, ya que la coordinación tipo pinza (PCP) obliga a tomar una conformación plana, y los complejos de rutenio con los fragmentos complejos Ru(Phpy) y Ru(dmba) son octahédricos, lo que dificulta un acomodo de la pinza en la esfera de coordinación. En el caso de los complejos Ru( $\eta^6$ -areno) el sustituyente areno es muy voluminoso y obliga a tomar una conformación pseudotetrahédrica.

4. El ligante fosfinito reacciona con el metanol y sufre una ruptura en la que se intercambia con el grupo metoxi para dar el ligante PPh<sub>2</sub>OMe, que es más coordinante que el fosfinito original y da productos más estables.
5. Se observó en general que el enlace organometálico genera mayor efecto *trans* que un enlace de coordinación, razón por la que los ligantes se coordinan primero en posición *trans* al carbono (producto cinético), pero que estos productos no son los más estables.

Por las pruebas electroquímicas se observó que:

6. La adición de ligantes con fósforo en la esfera de coordinación aumenta el potencial redox.
7. El fragmento Ru(Phpy) además de que disminuye el potencial redox de los complejos, le confiere rigidez a la molécula que se ve reflejado en un comportamiento reversible redox.

## **8. Perspectivas.**

1. Queda la posibilidad de formar el complejo tipo pinza con los diferentes precursores de rutenio utilizados, durante las sesiones experimentales se observó que sí era posible obtenerlo pero la separación de los productos es muy difícil. Quizás variando las condiciones de reacción, estequiometría, *et alii*.
2. Experimentalmente se ha visto que los complejos que tienen el fragmento  $\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})$  tienen utilidad en catálisis homogénea, restaría hacer las pruebas dentro de este campo, además de que los compuestos sintetizados en este trabajo con esta característica son estables al aire, lo que ayuda en estos procesos.
3. Determinar la actividad en transferencia de electrones con enzimas redox de los complejos que presentaron un comportamiento redox reversible.

## **9. Referencias**

1. Ungváty, F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 867.
2. a) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 40. b) Kitamura, M.; Tokunaga, M.; Ohkuma, T.; Noyori, R. *Organic Syntheses; Wiley & Sons: New York*, **1998**, *Vol. 9*, 589.
3. Colacino, E.; Martinez, J.; Lamaty, F.; *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726.
4. Castillo, J.; Gáspár, S.; Leth, S.; Niculescu, M.; Mortari, A.; Bontidean, I.; Soukharev, V.; Dorneanu, S. A.; Ryabov, A. D.; Csöregi, E. *Sensors and Actuators B*, **2004**, *102*, 179.
5. Diaz, C. F.; Lopez, M. S.; Le Lagadec, R.; Alexandrova, L. *Micromol. Symp.*, **2006**, *242*, 25.
6. Camacho, R. C.; Bénitez, V. G.; Le Lagadec, R.; Morales, D. M.; Toscano, R. A. *J. Mol. Cat. A.*, **2005**, *247*, 124.
7. Ryabov, A.D.; Sukharev, V.S; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6529.
8. Ryabov, A.D.; Le Lagadec, R.; Estevez, H.; Toscano, R. A.; Hernandez, S.; Alexandrova, L.; Kuróva V.S.; Fisher, A.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1626.
9. van der Boom, M. E.; Kraatz, H. B.; Hassner, L.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Organometallics*, **1999**, *18*, 3873.
10. Karlen, T.; Dani, P.; Grove, D. M.; Steenwinkel, P.; van Koten, G. *Organometallics*, **1996**, *15*, 5687.
11. van Koten, G.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750.
12. Le Bozec, H.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Adv. Organomet. Chem.*, **1989**, *29*, 163.
13. Bennett, M. A; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
14. Zelonka, R. A.; Baird, M. C. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063.
15. a) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197. b) Antonova, A. B.; Ioganson, A.; Russ A. *Chem. Rev.* **1989**, *58*, 693.
16. Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797.
17. Ryabov, A. D.; Soukharev, V. S.; Alexandrova, L.; Le Lagadec, R.; Pfeffer, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6598.
18. Halpern, J. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 332.
19. Halpern, J. *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *100*, 41.

20. Abbenhuis, H. C. L.; Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; de Cian, A.; Fischer, J.; Li Ji, H.; Nelson, J. H. *Organometallics*. **1993**, *12*, 4464.
21. Pfeffer, M.; Sutter, J. P.; Urriolabeitia, E. P. *Inorg. Chim. Acta*. **1996**, *249*, 63.
22. Fernández, S.; Pfeffer, M.; Ritleng, V.; Sirlin, C. *Organometallics*. **1999**, *18*, 2390.
23. Morales-Morales, D.; Redón, R.; Young, C.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 2953.
24. Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
25. Rietveld, M. H. P.; Grove, D. M.; van Koten, G. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751.
26. Singleton, J. T. *Tetrahedron*. **2003**, *59*, 1837.
27. Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, *48*, 278.
28. Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687.
29. a) Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518. b) Heck, R. F. *Org. React.* **1982**, *27*, 345. c) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
30. a) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147. b) Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
31. Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
32. Gupta, M.; Hagen, C.; Flesher, R. J.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2083.
33. a) Gorla, F.; Togni, A.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F. *Organometallics*, **1994**, *13*, 1607. b) Gorla, F.; Venanzi, L. M.; Albinati, A. *Organometallics*, **1994**, *13*, 43.
34. Longmire, J. M.; Zhang, X. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1725.
35. Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759.
36. Turner, A. P. F.; Karube, I.; Wilson, G. S. *Biosensors: fundamentals and applications*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
37. Clark, L. C.; Lyons, C. *Ann. NY Acad. Sci.* **1962**, *102*, 29.
38. Cass, A. E. G.; Davis, G.; Francis, G. D.; Hill, H. A. O.; Aston, W. J.; Hinggin, I. J.; Plotkin, E. O.; Scott, L. D. L.; Turner, A. P. F. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 667.
39. Allen, L. R.; Craft, P. P.; Durham, B.; Walsh, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 53.
40. Zakeeruddin, S. M.; Fraser, D. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 253.

41. Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *300*, 958.
42. Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, A. R.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5059.
43. Bedford, B.; Betham M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Draper, S. M.; Hursthouse, M. B.; Scully, P. N. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 1870.
44. Ceron, C. R. Tesis Licenciatura, “Síntesis de nuevos complejos de rutenio (II) con ligantes fosfinitos tipo pinza”, *Facultad de Química, UNAM*, **2005**.
45. Hunks, J. W.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2699.
46. Franco, R. C. Tesis Maestría, “Síntesis y caracterización de complejos ciclometalados de rutenio con ligantes fosfínicos para su aplicación en bioelectrocatalisis”, *Facultad de Química, UNAM*, **2006**.