

10530

7



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE RUTENOCENOS
CON LIGANTES OXOPENTADIENILO FRENTE A
DIVERSOS ALQUINOS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL
P R E S E N T A
ARMANDO RAMIREZ MONROY

**ASESORES: DRA. OLIVIA GARCIA MELLADO
DRA. MARIA DE LOS ANGELES PAZ SANDOVAL**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



U N A M
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio de reactividad de rutenocenos con ligantes
oxopentadienilo frente a diversos alquinos

que presenta el pasante: Armando Ramirez Monroy
con número de cuenta: 9656749-8 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx a 6 de noviembre de 2001

PRESIDENTE	<u>Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez</u>	
VOCAL	<u>Dr. Guillermo Penieres Carrillo</u>	
SECRETARIO	<u>Dra. Olivia García Mellado</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Ofelia Vega Vázquez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. J. Guadalupe García Estrada</u>	

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El presente trabajo se realizó en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección de la Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis padres J. Armando y Z. Guadalupe por su cariño y apoyo incondicional. A mis hermanos por la compañía y amistad que siempre me brindaron.

Así mismo agradezco a la Dra. Ángeles Paz Sandoval por el apoyo y facilidades prestados durante el desarrollo del presente trabajo

A la Dra. Olivia García Mellado por su apoyo y consejos.

Agradezco a todas las personas del departamento de química del CINVESTAV que contribuyeron a la realización de este trabajo en especial a mis compañeros y amigos del laboratorio 37.

Al Ing. Marco Antonio Leyva Ramírez por su ayuda en la resolución de estructuras de rayos X y a la QFB. María Luisa Rodríguez Pérez por su ayuda en la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear.

Gracias a los sinodales por la aportación de ideas y comentarios para mejorar y culminar el trabajo

Gracias a todos mis amigos y amigas por los recuerdos y vivencias dentro de la FES-Cuautitlan

A la FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN y especialmente a la gran casa de estudios la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO por brindarme espacio en sus aulas y formar un profesionalista de calidad con sangre azul y piel dorada.

ÍNDICE

Objetivos	i
Resumen	ii
Capítulo I. Generalidades	
1.1 Introducción	1
1.2 Perspectiva histórica	1
1.3 Definición	2
1.4 Clasificación de los compuestos organometálicos	2
1.5 Estabilidad de los compuestos organometálicos	4
1.6 Elucidación de compuestos organometálicos	5
1.7 Técnicas de manipulación de compuestos organometálicos	6
1.8 Medidas de seguridad	6
Capítulo II. Antecedentes	
2.1 Introducción	7
2.2 Rutencenos con ligantes pentadienilo y oxopentadienilo	8
2.2.1 Síntesis de compuestos organometálicos de rutenio con el ligante oxopentadienilo	8
2.2.2 Síntesis de compuestos organometálicos de rutenio con el ligante pentadienilo	11
2.3 Compuestos de rutenio como producto de la inserción o del acoplamiento de alquinos	12
Capítulo III. Resultados y discusión	
3.1 Síntesis de los compuestos Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) y Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2)	20
3.1.1 Síntesis del compuesto Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1)	20
3.1.2 Síntesis del compuesto Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2)	21
3.2 Reactividad de los compuestos Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) y Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2) frente a diversos alquinos	22
3.2.1 Reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) con difenilacetileno	22
3.2.2 Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2) con difenilacetileno	29
3.2.3 Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) frente al <i>cis</i> -estilbeno	31

3 2 4	Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) frente al fenilacetileno	33
3 2 5	Reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) con el acetilendicarboxilato de dimetilo (DADC)	34
3 2 6	Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) frente al bis(trimetilsilil)acetileno (BTMSA)	36
3 3	Mecanismo de la reacción de acoplamiento alquino-heteropentadienilo por la activación del enlace carbono-carbono	38
3 4	Caracterización de los compuestos organometálicos sintetizados	40
3 4 1	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	40
3 4 1 1	Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1)	40
3 4 1 2	Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2)	41
3 4 1 3	Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C y experimentos en dos dimensiones para los isómeros Cp*Ru[η^5 -CH(C ₆ H ₆)C(C ₆ H ₆)-CHC(CH ₃)CH(COCH ₃)] (3, 4) y el compuesto Cp*Ru[η^5 -CH-(C ₆ H ₅)C(C ₆ H ₅)CHC(CH ₂ (C(C ₆ H ₅)CH(C ₆ H ₅))CH(COCH ₃))] (5)	42
3 4 1 4	Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C y experimentos en dos dimensiones para los compuestos Cp*Ru[η^5 -CH(R)C(R)CHC-(CH ₃)CH(COCH ₃)] (6) y Cp*Ru[η^5 -CH(R)C(R)CHC(R')CH-(COCH ₃)] (7) [R = COOCH ₃ y R' = CH ₂ C(R)CH(R)]	56
3 4 2	Espectrometría de masas y análisis elemental	62
3 4 2 1	Espectrometría de masas de los compuestos 3, 4 y 5	62
3 4 2 2	Espectrometría de masas de los compuestos 6 y 7	65
3 4 2 3	Análisis elemental de los compuestos 3, 4 y 6	67
3 4 3	Espectroscopía en el Infrarrojo	67
3 4 3 1	Espectroscopía en el IR de los compuestos 3 y 4	67
3 4 3 2	Espectroscopía en el IR de los compuestos 6 y 7	68
3 4 4	Estudio de la estructura cristalina	69
3 4 4 1	Difracción de rayos X de los compuestos 3 y 4	70
3 4 4 2	Difracción de rayos X del compuesto 6	72

Capítulo IV. Desarrollo experimental

4.1	Introducción	75
4.2	Métodos de síntesis	76
4 2 1	Síntesis del oligomero de rutenio [Cp*RuCl ₂] _n	76
4 2 2	Síntesis del tetrámero de rutenio [Cp*RuCl] ₄	76
4 2 3	Síntesis del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1)	76
4 2 4	Síntesis del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2)	77
4 2 5	Síntesis de los isómeros Cp*Ru[η^5 -CH(C ₆ H ₆)C(C ₆ H ₆)CHC(CH ₃)CH-(COCH ₃)] (3, 4) y el compuesto Cp*Ru(η^5 -CH(C ₆ H ₅)C(C ₆ H ₅)CHC(CH ₂ -C(C ₆ H ₅)CH(C ₆ H ₅))CH(COCH ₃)) (5)	77

4 2 5 1	Relación estequiométrica 1:1	77
4 2 5 2	Relación estequiométrica 1:3	78
4 2.5 3	Experimentos para determinar la interconversión de 3 → 4	78
4 2.6	Síntesis de los compuestos Cp*Ru[η ⁵ -CH(R)C(R)CHC(CH ₃)CH(COCH ₃)] (6) y Cp*Ru[η ⁵ -CH(R)C(R)CHC(R')CH(COCH ₃)] (7) [R = COOCH ₃ y R' = CH ₂ C(R)CH(R)]	79
4.3	Intentos fallidos de reacción	80
4 3 1	Intento de reacción del Cp*Ru(η ⁵ -2,4-dimetilpentadienilo) (2) con difenilacetileno	80
4 3 2	Intento de reacción del Cp*Ru(η ⁵ -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) con <i>cis</i> -estilbeno	80
4 3.3	Intento de reacción del Cp*Ru(η ⁵ -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) con bis(trimetilsililacetileno) (BTMSA)	81
4 3 3 1	Relación estequiométrica 1:1	81
4 3 3 2	Relación estequiométrica 1:3, 1:10	81
4 3 3 3	Uso de BTMSA como disolvente	81
4 3 4	Intento de reacción del Cp*Ru(η ⁵ -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) con fenilacetileno	82
4 3 4 1	Relación estequiométrica 1:10	82
4 3 4 2	Relación estequiométrica 1:1 y 1:3	82
CONCLUSIONES		83
ANEXO 1 Compuestos obtenidos en trazas y de difícil elucidación		85
ANEXO 2 Seguimientos de reacción por RMN de ¹ H		94
ANEXO 3 Estructuras publicadas análogas a los compuestos organometálicos sintetizados Espectros de masas de los compuestos 3 , 4 , 5 , 6 y 7		100
BIBLIOGRAFÍA		106

OBJETIVOS

- Establecer métodos de síntesis adecuados para la obtención de nuevos compuestos organometálicos de rutenio.
- Establecer un estudio comparativo de la reactividad de las especies organometálicas sintetizadas frente a alquinos simétricos y terminales.
- Sintetizar los compuestos $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ y $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetilpentadienilo})$ para explorar su química.
- Conocer la reactividad de los compuestos $\text{Cp}^*\text{-Ru-pentadienilo}$ y $\text{Cp}^*\text{-Ru-oxopentadienilo}$ frente a alquinos simétricos y terminales.
- Sintetizar, aislar y caracterizar nuevos compuestos organometálicos producto del acoplamiento alquino-heteropentadienilo

RESUMEN

En las últimas décadas, se han estudiado reacciones de inserción o acoplamiento carbono-carbono en moléculas organometálicas. La coordinación de alquinos, ha mostrado un amplio rango de reactividad con compuestos de organorutenio y otras especies isoelectrónicas. Alquinos terminales e internos que involucran sustituyentes alquilo, arilo o alcóxicarbonilo, entre otros, inducen variadas reacciones de inserción en compuestos alílicos; se han identificado dos diferentes rutas de reacción, de las cuales la más común es vía un metalaciclopenteno, o bien, vía intermediarios vinilideno y rutenociclobuteno, este último se ha observado solo para alquinos terminales.

Por otra parte, la síntesis y la química de compuestos metal-heteropentadienilo (especies en las que un metileno terminal ha sido reemplazado por un heteroátomo O, S o un fragmento como NR), se empiezan a estudiar y se ha demostrado que estos ligantes pueden enlazarse a un centro metálico, en varias formas y hapticidades ($\eta^5 \leftrightarrow \eta^3 \leftrightarrow \eta^1$) como en el caso de la especie análoga, pentadienilo. Sin embargo, poco se sabe de la reactividad del ligante heteropentadienilo frente a especies con alta densidad electrónica, como los alquinos.

Para el presente estudio, se sintetizaron rutenocenos "medio abiertos" utilizando el ligante cíclico Cp* (pentametilciclopentadienilo), partiendo de materias primas como el oligómero $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ y el tetrámero $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ de rutenio. Este último reacciona con el anión del óxido de mesitilo, o con el 2,4-dimetil-2,4-pentadieniltrimetilestano, para dar en buen rendimiento los compuestos $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetiloxopentadienilo})$ y $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetilpentadienilo})$ respectivamente.

Se estudió la reactividad del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetiloxopentadienilo})$ frente a alquinos simétricos como el difenilacetileno, el bis(trimetilsilil)acetileno y el acetilendicarboxilato de dimetilo. También, se estudió el alquino terminal, fenilacetileno y un alqueno simétrico análogo al difenilacetileno como el *cis*-estilbeno. Finalmente se estableció un estudio comparativo de reactividad entre el $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetiloxopentadienilo})$ y el $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetilpentadienilo})$, intentando hacer reaccionar este último con el difenilacetileno.

La química del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetiloxopentadienilo})$ frente al difenilacetileno y el acetilendicarboxilato de dimetilo, revelaron ser métodos sintéticamente valiosos y potencialmente explotables para la síntesis de compuestos, producto del acoplamiento o inserción alquino-heteropentadienilo, mediadas por rutenio.

Cinco productos de acoplamiento, se aislaron por cromatografía en columna, usando como soporte alúmina neutra. La caracterización correspondiente de las nuevas especies, se llevó a cabo con métodos espectroscópicos como la RMN ^1H y ^{13}C , Rayos X, IR, EM y el correspondiente análisis elemental.

Las reacciones con los otros alquinos y el alqueno no condujeron al aislamiento de nuevas especies organometálicas.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 Introducción

La química organometálica se considera como un puente de unión entre la química orgánica y la química inorgánica, ya que estudia la interacción entre los metales y las moléculas orgánicas.

El crecimiento de esta área de la química se debe al esfuerzo continuo de un buen número de químicos interesados en comprender las nuevas estructuras, producto de los enlaces metal-carbono y su variada reactividad. Otro factor de influencia en la intensificación del estudio de estos productos metal-orgánicos es la aplicación que pueden tener en síntesis orgánica y en catálisis. Los ligantes organometálicos pueden polarizarse al enlazarse al metal y por lo tanto modificar su reactividad y con ello ampliar su potencial como precursores sintéticos importantes.

1.2 Perspectiva histórica^[1]

Aunque hace más de un siglo se conocen algunos compuestos organometálicos (los alquilos de zinc, mercurio y arsénico), el desarrollo sistemático del tema, especialmente de la química organometálica de los compuestos de transición es mucho más reciente. A menudo, el estudio de los compuestos organometálicos ha contribuido de manera significativa al desarrollo tanto de la química teórica como de la química aplicada. Por ejemplo, la preparación y la investigación de las propiedades del yoduro de etilzinc y dietilzinc condujeron a Frankland (1853) a hacer el primer bosquejo claro de una teoría de valencia, en la que sugiere que cada elemento tiene una capacidad de combinación límite definida y desde un punto de vista práctico, el descubrimiento de los haluros de alquilmagnesio (reactivos de Grignard) en 1900 proporcionó la posibilidad de contar con compuestos intermediarios fácilmente manejables y versátiles, para llevar a cabo la síntesis de variados compuestos orgánicos y organometálicos. También, en 1940 se publicó un método de aplicación industrial para la preparación de haluros de organosilicio, a partir de silicio y haluros orgánicos; estos compuestos son intermediarios útiles en la manufactura de polímeros de silicona. Otro ejemplo, es el estudio de los alquilos de aluminio, mismos que se usan como catalizadores para la polimerización y oligomerización de olefinas en gran escala obteniendo plásticos y detergentes biodegradables.

La síntesis fortuita del ferroceno ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Fe (1951) y la determinación de su estructura, en el año siguiente, abrió un campo de investigación de variedad insospechada hasta entonces y ha contribuido en buena medida a la comprensión del enlace químico

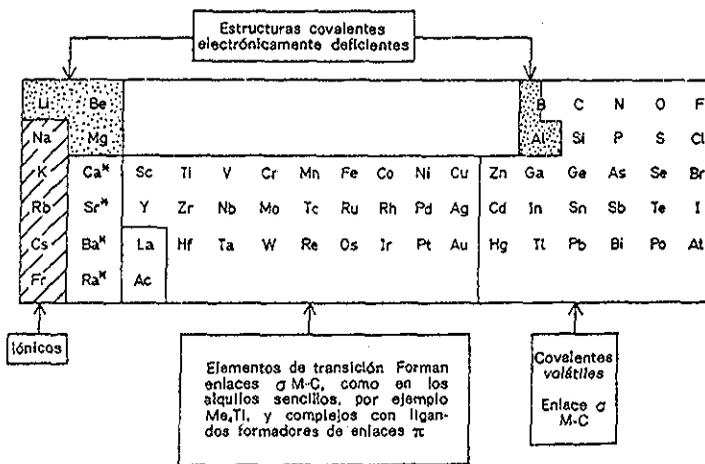
1.3 Definición

La química organometálica estudia las propiedades de los compuestos que poseen enlaces entre uno o más átomos de carbono con átomos metálicos. En estos compuestos, la polaridad del enlace es del tipo $M^{\delta+}-C^{\delta-}$; consecuentemente, el metal o metaloide será susceptible de sufrir un ataque nucleofílico y el átomo de carbono un ataque electrofílico.

1.4 Clasificación de los compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos se pueden clasificar según el tipo de enlaces metal-carbono que contienen.

El carbono es un elemento de electronegatividad media y en consecuencia puede esperarse que forme enlaces iónicos solamente con los elementos más electropositivos y enlaces covalentes por par electrónico con otros elementos. La tabla periódica^[1] (Fig 1.1), puede dividirse de forma ilustrativa en regiones en las que se encuentran predominantemente los diversos tipos compuestos organometálicos y, como es usual en la química inorgánica, las regiones no son rígidas y pueden traslaparse considerablemente. Esta clasificación agrupa a los compuestos organometálicos en forma general de acuerdo al tipo de enlace en: iónicos, covalentes volátiles, covalentes electrónicamente deficientes y covalentes metálicos.



* La naturaleza del enlace M-C no ha sido establecida de forma clara.

Fig 1.1. Tipos de compuestos organometálicos y su distribución en la tabla periódica^[1].

Los elementos de transición a menudo se enlazan a una molécula orgánica insaturada no solamente a través de un enlace σ , sino también son capaces de formar enlaces π o δ ,

estos últimos no se encuentran normalmente en los compuestos de los elementos de los grupos principales, por lo que es preferible separar la química de los compuestos organometálicos de los elementos de transición, de los elementos de los grupos principales

La química de los compuestos organometálicos de los metales de transición puede estar dominada más por el ligante (especialmente cuando ocupa varias posiciones de coordinación) que por el grupo al que pertenece el metal, por lo que su clasificación se basa en su hapticidad (del griego "*haptien*", que significa fijar; denota contacto o combinación), la cual se define como el número de átomos de un ligante que están unidos, a través de un enlace, a un átomo metálico. Además, los ligantes pueden adoptar una gran variedad de modos de enlazarse a un centro metálico, ya sean estos elementos del grupo principal o de transición^[2], como ejemplo representativo se ilustran los ligantes alilo, pentadienilo y ciclopentadienilo en la Fig. 1.2.

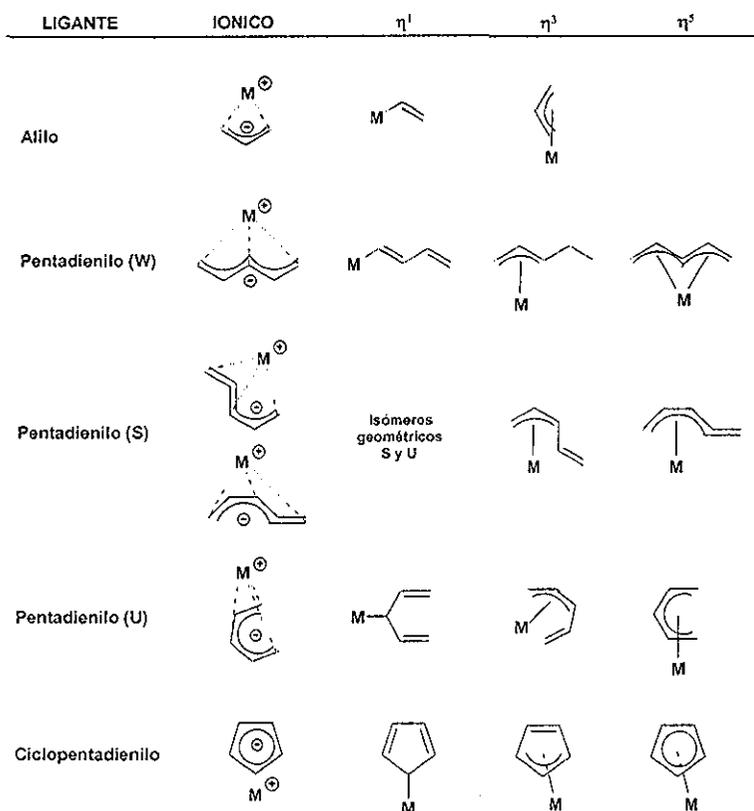
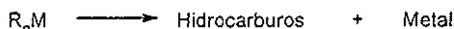


Fig. 1.2. Comparación de los modos de enlace de ligantes alilo, pentadienilo y ciclopentadienilo ^[2]

Los compuestos organometálicos que tienen un ligante monohapto (η^1), son derivados en su mayoría de elementos del grupo principal; compuestos estables con metales de transición y ligantes monohapto han sido también aislados, aunque en estos últimos predominan los compuestos que contienen ligantes polihapto (η^{2-8} , el superíndice indica el número de átomos de carbono que están unidos directamente al metal) que han sido estudiados ampliamente desde el descubrimiento del ferroceno en 1951.^[3]

1.5 Estabilidad de los compuestos organometálicos

La descripción de un compuesto como estable, puede hacer referencia a la estabilidad térmica o a su resistencia al ataque químico, especialmente hacia la oxidación o la hidrólisis. Todos los aspectos de estabilidad dependen de factores termodinámicos y cinéticos. El calor de formación de un compuesto (o estrictamente la energía libre) da una medida de la estabilidad termodinámica. Así, mientras algunos compuestos organometálicos son estables a la temperatura ambiente, respecto a la descomposición de sus elementos, otros, son inestables, es decir son compuestos endotérmicos. Todos los compuestos endotérmicos, son termodinámicamente inestables respecto a reacciones como:



Sin embargo, la razón de que muchos compuestos se aislan y muestran una resistencia considerable hacia la descomposición térmica, es que, esta descomposición puede ser cinéticamente controlada. Esto se ilustra en la Fig 1.3^[1]

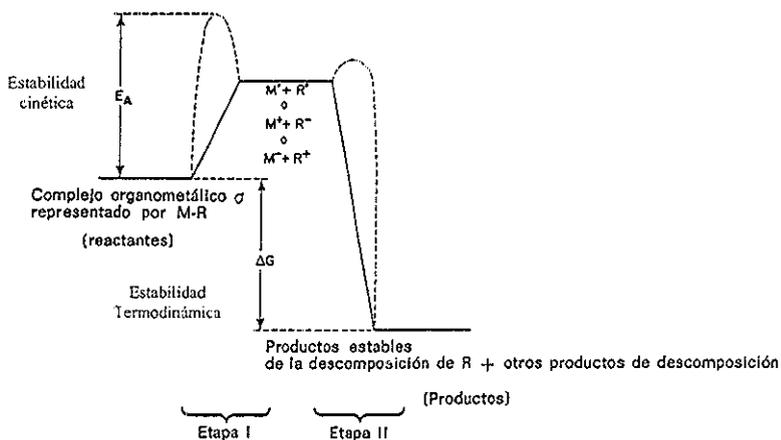


Fig.1.3. Representación esquemática de la descomposición térmica de un complejo organometálico σ , M-C^[1]

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Si los productos de descomposición tienen una energía menor que los reactantes, el compuesto organometálico es termodinámicamente inestable.

Para que se produzca la descomposición, la energía o energías de activación E_A para un proceso que transcurra en varias etapas, (estrictamente la energía libre de activación) debe ser suficientemente baja. Bajas energías de activación implican un camino de baja energía para la etapa responsable de la velocidad de descomposición.

En muchos casos, una etapa puede implicar la ruptura del enlace M-C para formar radicales $M\cdot$ y $R\cdot$ (disociación homolítica) o iones, M^+ y R^- o M^- y R^+ (disociación heterolítica), la cual puede ser facilitada cuando el átomo metálico posea orbitales vacíos de baja energía; también, en algunos compuestos, la energía de activación dependerá de la energía de enlace metal-carbono.

Normalmente, tanto en procesos homolíticos como heterolíticos, los fragmentos orgánicos son muy reactivos y formarán fácilmente productos estables. Esta formación de productos estables es lo que proporciona la energía para llevar a cabo la descomposición, y puesto que generalmente los productos serán cinéticamente no reactivos, la descomposición será irreversible en condiciones normales. Por el contrario, la disociación de M-X para dar ligandos estables neutros o iones estables es reversible y en consecuencia no se producirá la descomposición del ligando disociado. Por lo tanto, para que los compuestos organometálicos sean térmicamente estables no deben disociarse en fragmentos reactivos, es decir, debe existir una barrera de alta energía de activación para la disociación.

Todos los compuestos organometálicos son termodinámicamente inestables frente a la oxidación, ya que las energías libres negativas de formación del óxido metálico, dióxido de carbono y agua, son muy favorecidas. También, muchos son inestables cinéticamente frente a la oxidación a temperatura ambiente, lo cual se ha asociado con la presencia de orbitales vacíos de baja energía.

La hidrólisis de un compuesto organometálico implica el ataque nucleofílico por el agua, y en consecuencia estará facilitada por la presencia en el átomo metálico de orbitales vacíos de baja energía. La velocidad de hidrólisis depende de la polaridad del enlace M-C; cuando ésta es alta, el ataque por el agua es rápido. La mayoría de los derivados orgánicos neutros de los metales de transición son inertes frente a la hidrólisis.

1.6 Elucidación de compuestos organometálicos^[4]

Algunos métodos instrumentales apoyan el estudio de los compuestos organometálicos de metales de transición, entre ellos la espectroscopía en el infrarrojo, la resonancia magnética nuclear y la espectrometría de masas. Otro tipo de mediciones que arrojan parámetros de utilidad en el conocimiento de la estructura es el punto de fusión, análisis elemental, determinación del peso molecular, etc. Finalmente, podemos decir que el estudio de la difracción de rayos X en monocristales o en polvos, es una herramienta muy útil en la determinación estructural de un compuesto organometálico.

El curso de la reacción de formación o conversión de un compuesto organometálico puede seguirse tomando muestras que son analizadas según sea el caso por técnicas espectroscópicas (IR, RMN, etc.), técnicas colorimétricas o técnicas cromatográficas.

1.7 Técnicas de manipulación de compuestos organometálicos^[5]

Dentro del estudio de la química organometálica, el aspecto práctico-experimental es fundamental, ya que en función de las propiedades de los compuestos a preparar, se deberá contar con una diversidad de técnicas para manejar adecuadamente las reacciones de síntesis. Para esto, es necesario establecer una serie de condiciones ambientales, de equipo y material de trabajo con los que se debe estar familiarizado. Las técnicas que se han desarrollado para la manipulación de compuestos sensibles al aire y que básicamente tienen la finalidad de expulsar o extraer el aire del ambiente son: la línea de vacío, el uso de las técnicas Schlenk y la caja de guantes. Dependiendo de la sensibilidad del compuesto al aire y a la humedad se usará la técnica adecuada o la combinación de éstas.

1.8 Medidas de seguridad

El criterio químico de lo que pueda pasar durante la reacción es en principio fundamental, por lo que es necesario el apoyo bibliográfico previo a una adecuada manipulación de los compuestos. En particular, mayor cuidado se tendrá en el manejo de muestras que presenten auto-ignición, sean tóxicas o corrosivas. El uso de equipo adecuado como bata, mascarilla, lentes de seguridad, guantes y tener precaución de mantener alejados disolventes volátiles o algún material que obstaculice el área de trabajo son factores que deben ser considerados.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 Introducción

El ligante pentadienilo se empezó a estudiar sistemáticamente en la década de los ochenta, su interés radica en la versatilidad que presenta al enlazarse a metales de transición, además de la estabilidad térmica que confiere a los complejos que lo contienen^[6]

Los ligantes ciclopentadienilo (Cp , $\eta^5-C_5H_5$), y en particular el sustituido con grupos metilo, el pentametilciclopentadienilo (Cp^* , $\eta^5-C_5Me_5$) representan una clase de ligantes estabilizadores en la química organometálica; con estos ligantes, se tienen ejemplos de prácticamente todos los metales de transición y un buen número de elementos del grupo principal. Las propiedades más interesantes de estos ligantes son su habilidad de estabilizar especies con valencias altas; sus derivados son ácidos de Lewis muy fuertes y son ricos en electrones en compuestos de valencia baja.^[7]

Los estudios de reactividad de compuestos organometálicos con ligantes ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo, han mostrado que dichos ligantes permanecen por lo general sin modificación en las reacciones, lo que ha permitido sintetizar un sinnúmero de compuestos en los que estos ligantes actúan como una "ancla"

En las décadas de los ochenta y noventa, aparecen en la literatura algunos ejemplos de complejos en los que un metileno terminal del ligante pentadienilo enlazado al metal, se sustituye por un heteroátomo, como el oxígeno, o bien con grupos $NR^{[8]}$, $SR^{[9]}$, $PR_2^{[10]}$. Estos compuestos se obtuvieron por diferentes rutas de síntesis y en general de manera fortuita. Dado el interés por estos compuestos, se empezaron a estudiar de manera sistemática a partir de la década de los noventa. En estos estudios, se ha demostrado que el ligante heteropentadienilo ofrece un amplio potencial en la química organometálica, ya que tiene la capacidad de enlazarse al metal en una gran variedad de formas, además presenta una reactividad característica al tener átomos más electronegativos que el carbono.

Se han preparado compuestos de rutenio con los ligantes acíclicos oxopentadienilo, generalmente denominados "metallocenos abiertos", así como sus análogos, los llamados rutenocenos "medio-abiertos", donde tenemos por un lado un ligante acíclico heterodienilo y por el otro un ligante cíclico como el Cp^* . Este último, como ya se comentó, confiere a las moléculas una buena estabilidad y permanece, en general, inerte en las reacciones llevadas a cabo sobre el ligante acíclico heteropentadienilo.

Un material de partida útil empleado en la preparación de nuevos derivados pentametilciclopentadienilo es el oligómero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$ reportado simultáneamente por Bercaw^[11] y Moro-Oka^[12]; este compuesto se reduce con LiBHEt_3 ^[13] o con Zn/THF o acetona^[14] para dar el tetrámero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$

Chaudret,^[7] describe un estudio de reactividad del fragmento Cp^*Ru^+ , el cual muestra una fuerte afinidad por hidrocarburos aromáticos, además reporta que este fragmento tiene la habilidad de aromatizar hidrocarburos cíclicos, así como moléculas poliinsaturadas acíclicas activando los enlaces C-C, C-H, C-O, C-Cl y C-S

Por otra parte, Ernst^[15] reporta la síntesis y caracterización de compuestos donde los ligantes pentadienilo contienen grupos fenilo como sustituyentes. Al hacer reaccionar el $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ con los pentadienilos correspondientes, se obtienen los compuestos del tipo $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{L})$, donde $\text{L} = 1,5\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_5$, $2,4\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_5$, $3\text{-PhC}_5\text{H}_5$, $2\text{-Me-4-PhC}_5\text{H}_5$. Los compuestos metalpentadienilo así como sus análogos heteropentadienilo, son interesantes en términos de su estructura y enlace, así como sus reactividades y aplicaciones potenciales. En ocasiones la habilidad de incorporar diferentes sustituyentes puede ser claramente ventajoso, al modificar las propiedades físicas del nuevo compuesto dependiendo de las características del ligante

En las últimas décadas, han sido estudiadas las reacciones de inserción o acoplamiento carbono-carbono. La coordinación de alquinos, ha demostrado un amplio rango de reactividad en compuestos de organorutenio; al utilizar alquinos terminales e internos que involucran sustituyentes alquilo, arilo o alcóxicarbonilo, entre otros, se inducen variadas reacciones de inserción, para las cuales se han identificado dos diferentes rutas de reacción, de estas, la más común es vía un metalacíclopenteno, o bien vía intermediarios vinilideno y rutenociclobuteno, éste último se ha observado solo con alquinos terminales^[16]

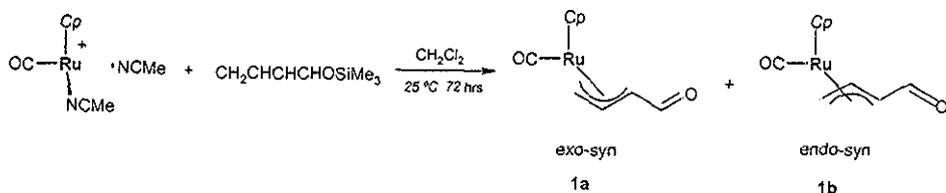
Reacciones de acoplamiento alilo-alquino con metales de transición como el rodio, iridio y rutenio han revelado ser métodos sintéticamente valiosos y potencialmente explotables, de aquí que se decidió estudiar la reactividad del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetiloxopentadienilo})$ frente a varios alquinos, encontrando resultados muy interesantes

2.2 Rutenocenos con ligantes pentadienilo y oxopentadienilo.

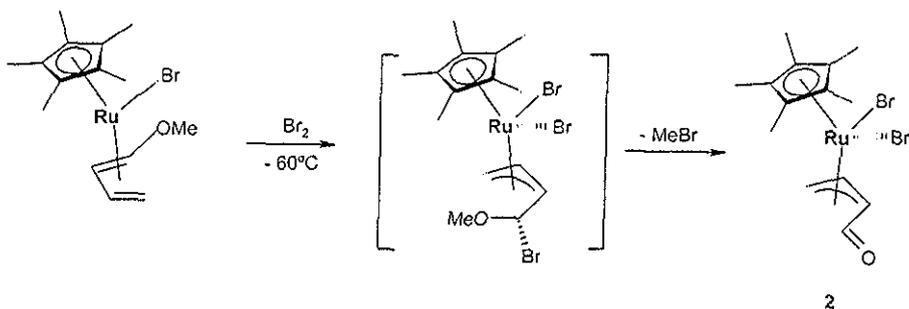
2.2.1 Síntesis de compuestos organometálicos de rutenio con el ligante oxopentadienilo.

Existen pocos ejemplos de compuestos con ligantes heteropentadienilo, el mayor número de ellos publicados en la literatura corresponden a oxopentadienilos. Los compuestos con el ligante oxopentadienilo presentan semejanza con los pentadienilos en la variedad de formas al enlazarse al metal y predominan las especies con una hapticidad 3 y 5

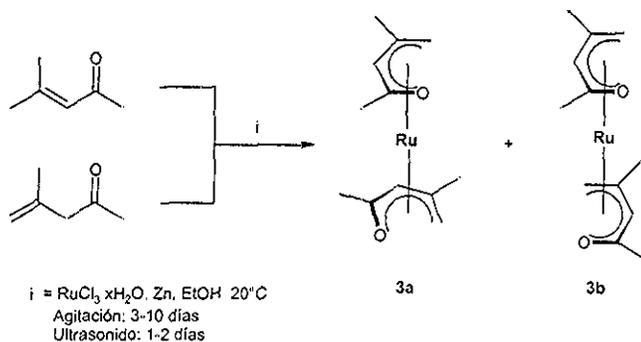
Los primeros compuestos con el ligante oxopentadienilo se obtuvieron como productos secundarios o subproductos por diferentes rutas y fue hasta 1990 cuando se publicó una síntesis por Benyunes y colaboradores,^[17] donde se obtienen los compuestos $\text{CpRu}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})(\text{CO})$ (**1a,1b**) a partir de una mezcla de $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_2(\text{CO})][\text{BF}_4]$ y $\text{CH}_2\text{CHCHCHOSiMe}_3$, en solución de CH_2Cl_2 con agitación a 25 °C durante 3 días, dando como producto la mezcla de isómeros *exo-syn* y *endo-syn* en una relación 4:1 respectivamente



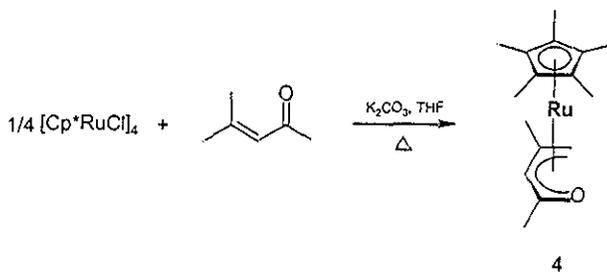
Otro compuesto η^3 reportado en la literatura por Kirchner y colaboradores^[18] es el $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHO})(\text{Br})_2$ (**2**) el cual fue obtenido por la desbromación del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCHOMe})(\text{Br})$. En el curso del proceso se libera MeBr , involucrando aparentemente un intermediario bromosustituido de Ru(IV) η^3 -alilo, posteriormente el bromo ataca al carbono del grupo metoxilo para dar **2**



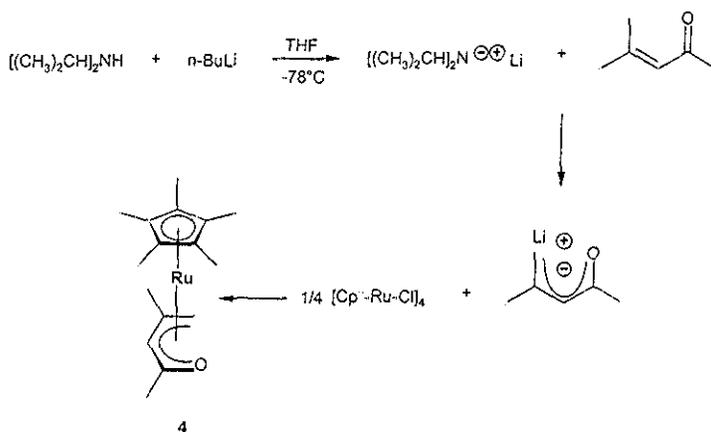
Schmidt y Goddard^[19] en 1991, reportaron el primer compuesto homoléptico (ligantes iguales), rutenio(η^5 -oxopentadienilo)₂; encontraron que la reducción del tricloruro de rutenio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en presencia de una cetona α,β -insaturada como el óxido de mesitilo, conduce a una mezcla isomérica de complejos de rutenio con ligantes acíclicos oxopentadienilo, generalmente denominados como “metalocenos abiertos” (**3a, 3b**)



En 1992, Ernst^[20] reporta la síntesis de oxopentadienilos preparados a partir del tetrámero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ y la cetona correspondiente (óxido de mesitilo) en presencia de una base y THF a reflujo por 6 horas. El compuesto 4 se obtiene con un rendimiento del 65%.



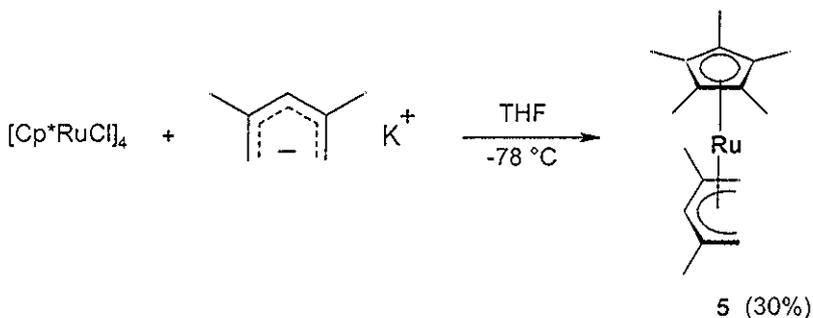
Navarro^[21] hizo reaccionar el tetrámero de rutenio con el anión de litio del óxido de mesitilo obteniendo el compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ (4) como se muestra en el siguiente esquema, en un 80%.



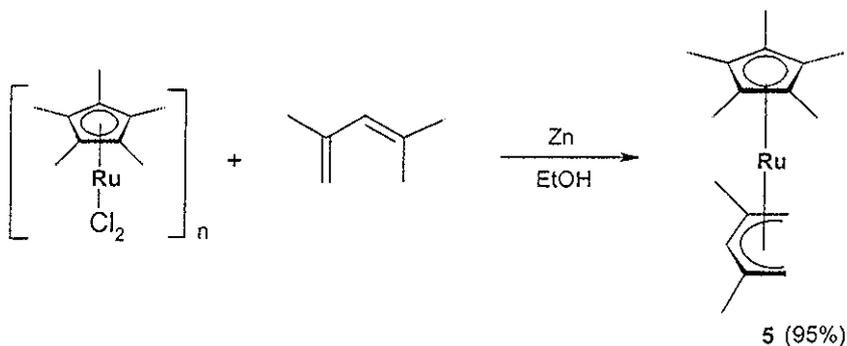
2.2.2 Síntesis de compuestos organometálicos de rutenio con el ligante pentadienilo.

Los rutenocenos medio-abiertos, en donde se tiene un ligante acíclico como el pentadienilo y un ligante cíclico como el Cp*, fueron estudiados previamente a los análogos oxopentadienilo

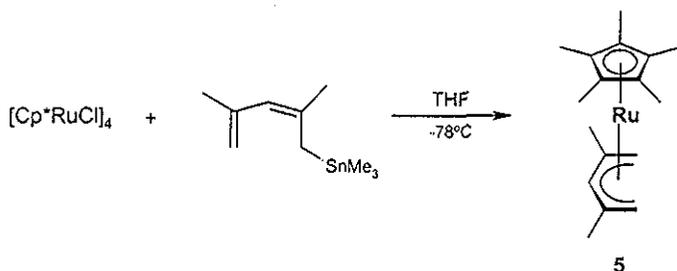
En 1992, Ernst y colaboradores^[20] reportan la síntesis para preparar rutenocenos medio abiertos de composición general $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{L})]$, donde $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_7$, 1, 2 ó 3- C_6H_9 , 2,3- C_7H_{11} , 2,4- C_7H_{11} y 1,5- $\text{Ph}_2\text{C}_5\text{H}_5$, haciendo reaccionar el $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ con la sal de potasio de los ligantes pentadienilo sustituidos con los grupos alquilo o arilo correspondientes.



También, Salzer y colaboradores^[22] reportan en 1992 la obtención de metallocenos medio abiertos, al tratar el oligomero con varios dienos acíclicos en presencia de polvo de Zn en etanol, obteniendo compuestos de fórmula general $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{pentadienilo})$ en buenos rendimientos



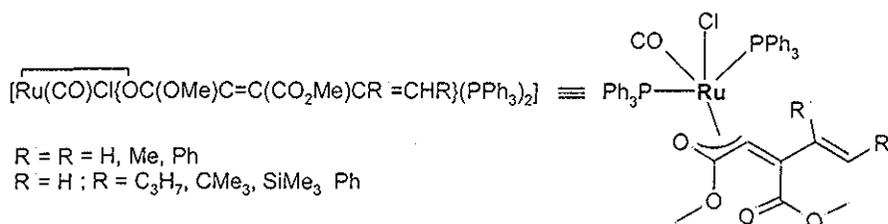
Se ha podido sintetizar, también, el rutenoceno medio-abierto 5, a partir del tetrámero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ y el 2,4-dimetil-1,3-pentadieno-5-trimetilestaño en THF a -78°C ,^[23] con un rendimiento del 79%.



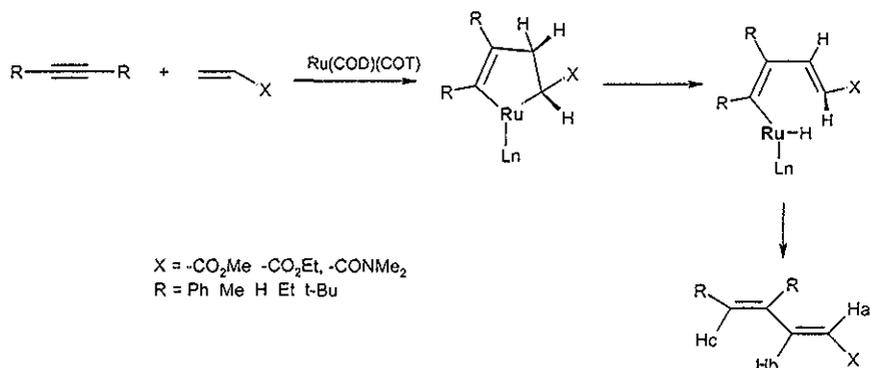
2.3 Compuestos de rutenio producto de la inserción o del acoplamiento de alquinos.

En 1986, Werner y colaboradores^[24] observaron que compuestos de rutenio y osmio con ligantes carbonilclorohidruobis(triisopropilfosfina) $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{P-}i\text{Pr}_3)_2$ reaccionan con alquinos $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}$), para dar compuestos vinilmetálicos pentacoordinados del tipo $\text{M}(\eta^1\text{-CH=CHR})\text{Cl}(\text{CO})(\text{P-}i\text{Pr}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) en cantidades cuantitativas.

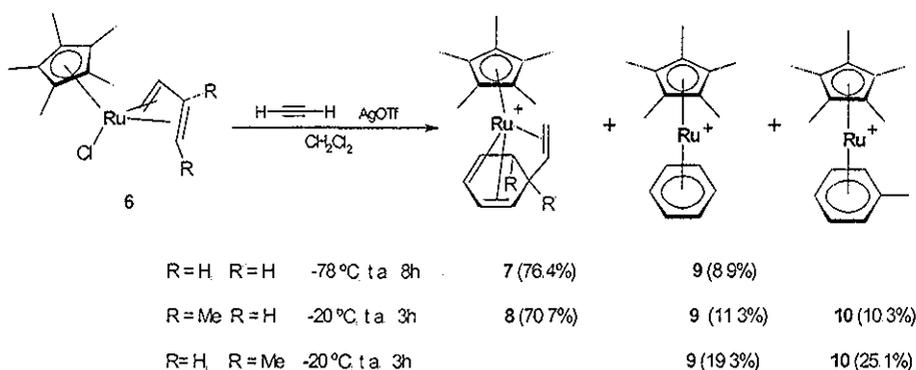
Torres y colaboradores^[25] en 1987, llevan a cabo la reacción entre el alquenilrutenio $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}(\text{R}'\text{C=CHR})(\text{PPh}_3)_2]$ y el acetilendicarboxilato de dimetilo, obteniendo como resultado una mezcla de complejos de inserción de fórmula general:



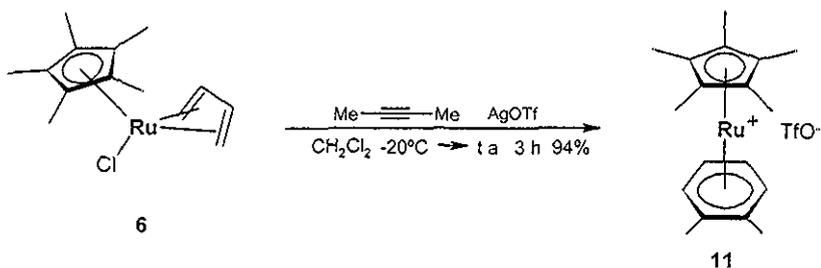
En 1991, Watanabe y colaboradores^[26] reportan la codimerización selectiva de acetilenos y alquenos con grupos electroattractores en presencia de un catalizador de rutenio, se observa que los compuestos de rutenio reaccionan formando enlaces carbono-carbono y que el catalizador es afectado por el disolvente, los ligantes y los sustituyentes de los acetilenos y alquenos; se propuso un mecanismo de cicloadición $[2+2]$ en donde la coordinación del alquino y alqueno al rutenio neutro dan un rutenociclopenteno, que seguido de una β -eliminación, da lugar al dieno de interés.



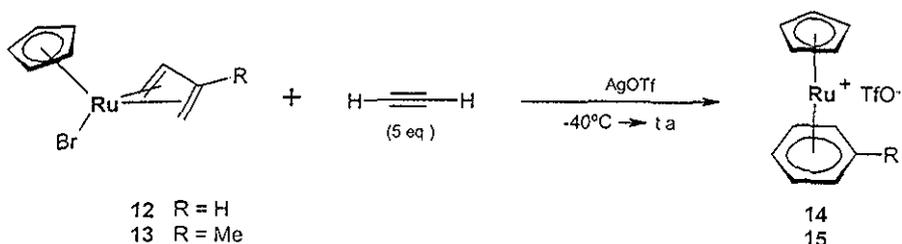
En 1993, Itoh y colaboradores^[27] describen en su publicación un nuevo tipo de cotrimerización mediada por el fragmento Cp^*Ru^+ , entre un dieno coordinado y dos moléculas de acetileno, a través de una ciclodimerización [4+2]. Ellos proponen un mecanismo y establecen las rutas por las cuales se obtienen los compuestos correspondientes. Cuando el compuesto $Cp^*RuCl(\eta^4\text{-dieno})$ se trata con triflato de plata a $-78^\circ C$ en CH_2Cl_2 y en exceso de acetileno (1 atm) se forman, en el caso del butadieno, las especies **7** ($R, R' = H$) y **9**, de las cuales el producto predominante es el compuesto **7**. Cuando **6** es tratado con el 1,3-pentadieno, se obtienen los compuestos **8** ($R = Me, R' = H$), **9** y **10**, siendo el producto predominante el compuesto **8**. Por último, cuando el dieno es el isopreno, se obtienen solo los compuestos catiónicos **9** y **10**.



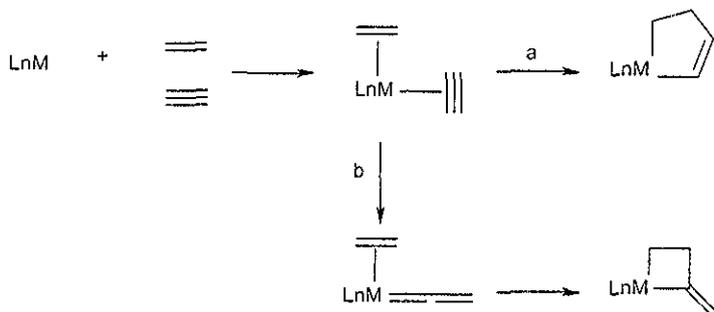
Alternativamente, cuando el $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\eta^4\text{-butadieno})$ (6) se hace reaccionar con el 2-butino, se obtiene selectivamente el $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6\text{-o-xileno})]\text{OTf}$ (11).



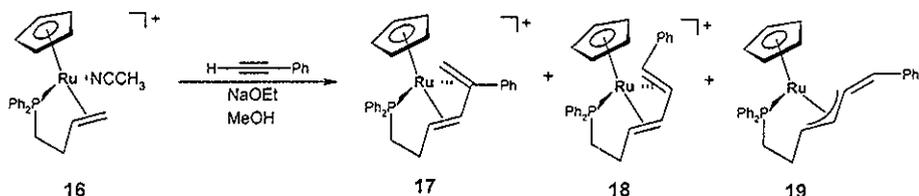
La formación del compuesto $[\text{CpRu}(\eta^5\text{-vinil-1,3-ciclohexadieno})]^+$ análogo a 7 también se inhibe cambiando el ligante Cp^* por Cp , obteniendo exclusivamente los productos con los ligantes aromáticos 14 y 15



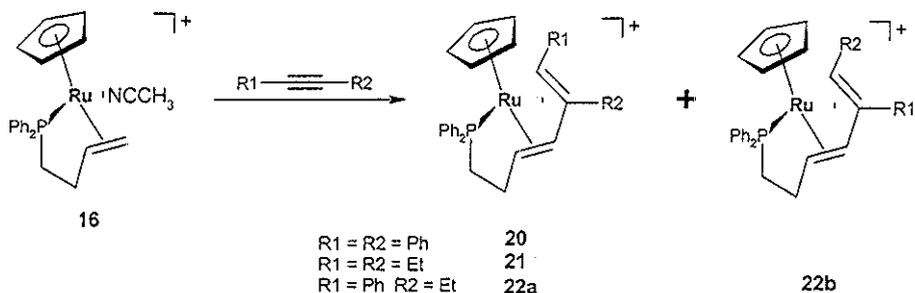
En 1999, Kirchner y colaboradores^[28] reportan la formación del enlace carbono-carbono entre olefinas y alquinos; mencionan dos mecanismos de acoplamiento: el acoplamiento oxidativo vía un metalaciclopenteno como intermediario (a) y cuando alquinos terminales están involucrados, el mecanismo puede operar vía un intermediario sucesivo de complejos vinilideno y metalaciclobuteno (b)



En la reacción de $[\text{CpRu}(\kappa^1\text{P})\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ (**16**) con alquinos terminales y alquinos simétricos, se demuestra que los modos de reacción (rutas a y b) ocurren simultáneamente en competencia. El tratamiento de **16** con $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ en MeOH y en presencia de NaOEt (1 eq.) a 65 °C durante 3h, da lugar a tres compuestos, dos isómeros η^4 -butadieno **17**, **18** y un η^3 -butadienilo **19**. Cuando la reacción se lleva a cabo en 1 hr con 3 eq de $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ y en ausencia de la base, se obtienen exclusivamente los compuestos **17** y **18**.

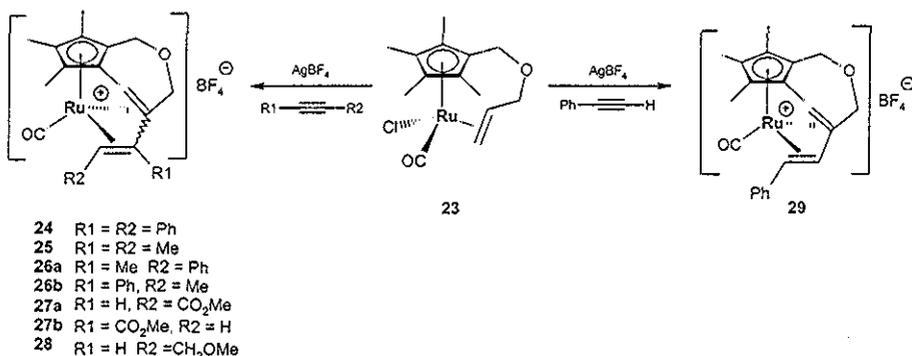


Al hacer reaccionar 1.5 equivalentes de los alquinos simétricos $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, Et) y no simétricos ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$) con **16**, se obtienen los compuestos η^4 -butadieno **20**, **21** y la formación de dos regioisómeros **22a** y **22b**, cuando la molécula de alquino no es simétrica. Se observa que las reacciones con alquinos simétricos son drásticamente más lentas que aquellas con alquinos no simétricos. El tiempo de reacción, bajo las mismas condiciones para el $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ es de 8 hrs, mientras que cuando se hace reaccionar **16** con el $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ es de 1 hr.

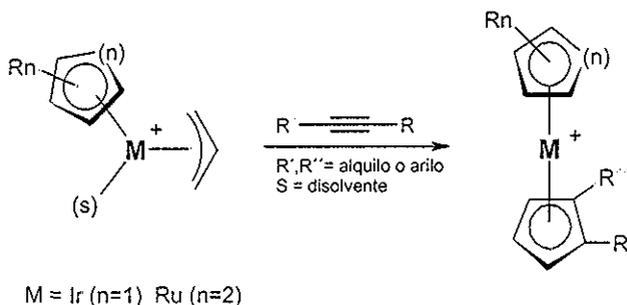


La adición de varios acetileno a la olefina coordinada en el compuesto quelato de rutenio $[\text{Ru}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})\text{Cl}]$ (**23**) con AgBF_4 en CH_2Cl_2 a -30°C, da

lugar a la formación de los quelatos catiónicos η^5 -tetrametilciclopentadienil- η^4 -dieno (24-29) como se muestra en el siguiente esquema:^[29]

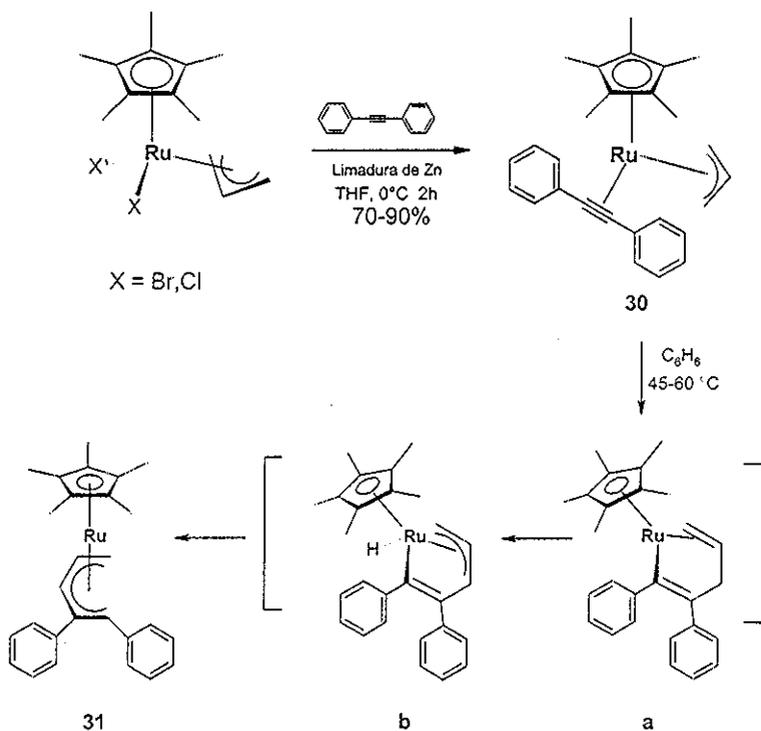


Stryker y colaboradores,^[30] reportan la síntesis de compuestos η^5 -ciclopentadienilo a partir de reacciones de acoplamiento alilo-alquino en compuestos catiónicos de fórmula general $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-alilo})(\eta^2\text{-alquino})]^+$ (también han sido reportados para cobalto y rodio). Posteriormente, Stryker^[31] aísla compuestos isoelectrónicos de rutenio, producto del acoplamiento alilo-alquino, al hacer reaccionar el $[(\eta^6\text{-hexametilbenceno})\text{Ru}(\eta^3\text{-alilo})(\text{OTf})]^+$ frente a alquinos disustituidos; como productos de reacción se observaron metano (por la desalquilación ocurrida en el η^6 -hexametilbenceno) y los respectivos compuestos catiónicos de cicloadición, como se muestra en el siguiente esquema:



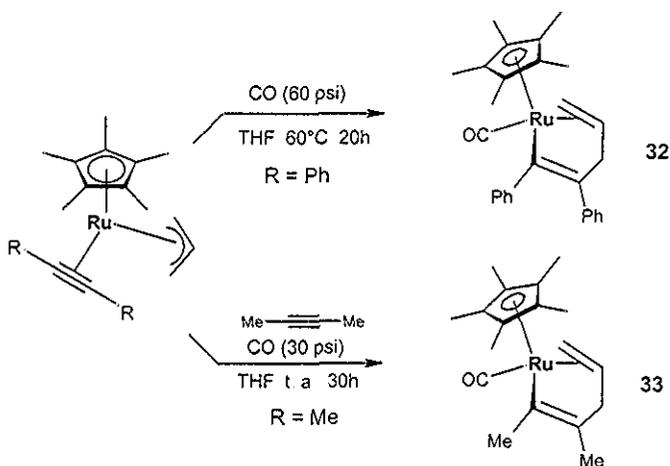
Recientemente, Stryker y Older^[32] han podido aislar compuestos neutros del tipo $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-alilo})(\eta^2\text{-alquino})$ que también presentan acoplamientos alilo-alquino; sin embargo, a diferencia de las especies isoelectrónicas, como el iridio, rodio y cobalto, los compuestos obtenidos son η^5 -pentadienilos acíclicos. En particular, cuando el ligante es

difenilacetileno, puede aislarse el compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-alilo})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ (**30**) al tratar una solución de $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) en THF, en presencia del alquino y limadura de zinc. Posteriormente, el acoplamiento alilo-alquino es inducido por calentamiento, resultando casi cuantitativa la formación del η^5 -pentadienilo **31**. Stryker y colaboradores proponen que dicha reacción procede vía migración-acoplamiento, para dar una σ , π -vinil-olefina como intermediario (**a**) (se ha demostrado en sistemas análogos) [27 28 33]. Stryker propone que el rutenio insaturado activa un átomo de hidrógeno, generando un hidruro de Ru (IV) como segundo intermediario (**b**); posteriormente, por eliminación reductiva, se tiene el η^5 -pentadienilo. Cabe señalar que Stryker establece que el acoplamiento alilo-alquino es dependiente del tipo de alquino, así como de los tiempos y de las temperaturas de reacción.

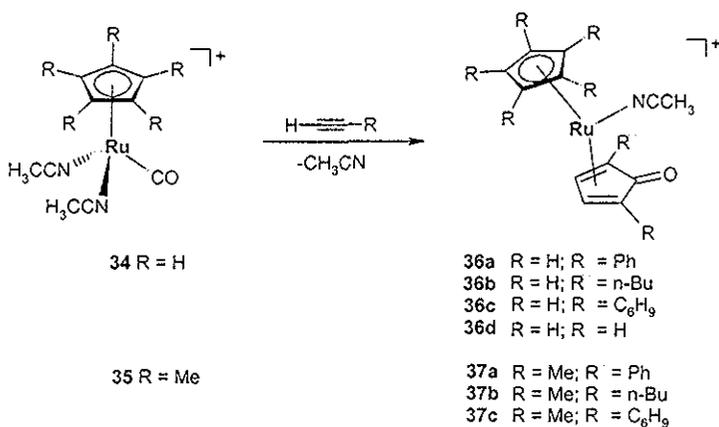


En estudios posteriores,^[33] al calentar el compuesto con difenilacetileno $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-alilo})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ (**30**) bajo atmósfera de monóxido de carbono, se suprime la formación de compuestos η^5 -pentadienilo, apoyando la primer etapa del acoplamiento (intermediario **a**), y promoviendo así el compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}[(1:4,5-\eta)\text{-}1,4\text{-pentadien-1-il}]\text{carbonilo}$ (**32**) en buenos rendimientos. La reacción análoga correspondiente para el 2-

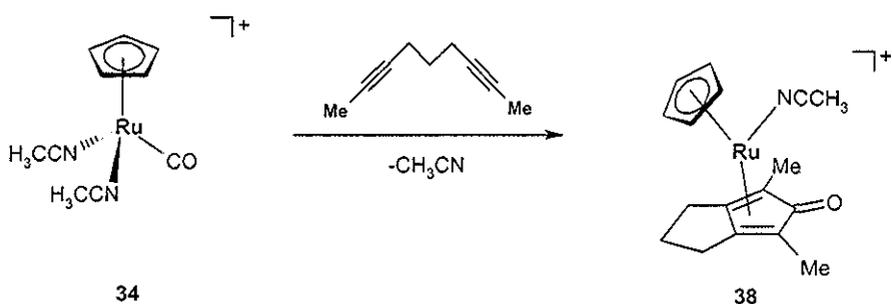
butino del $Cp^*Ru(\eta^3\text{-alilo})(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})$ procede bajo condiciones similares, pero requiere la presencia de 2-butino libre para inhibir el desplazamiento del alquino lábil, por el monóxido de carbono



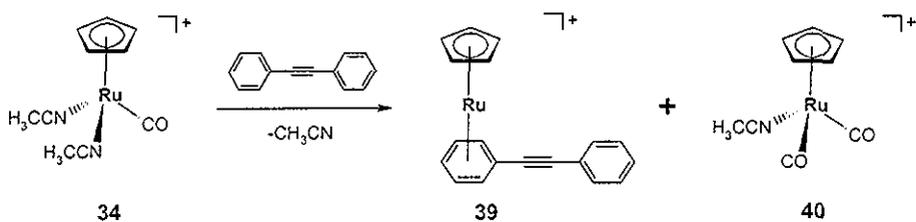
Kirchner^[34] reporta la síntesis de ciclopentadienonas 2,5-di- y 2,3,4,5-tetrasustituidas, conteniendo el fragmento $Ru(II)Cp$ y $Ru(II)Cp^*$, a partir de la reacción de $[CpRu(CO)(CH_3CN)_2]^+$ (34) y $[Cp^*Ru(CO)(CH_3CN)_2]^+$ (35) con varios alquinos. El tratamiento de 34 con alquinos $HC\equiv CR$ ($R = Ph, n-Bu, C_6H_9, H$) en acetona a $60^\circ C$ por 24 hrs, da los compuestos catiónicos 36a-36d. En condiciones similares, 35 reacciona con alquinos $HC\equiv CR$ ($R = Ph, n-Bu, C_6H_9$) para dar los correspondientes ciclopentadienonas 37a-37c



Cuando se hace reaccionar a **34** con el 2,7-nonadino en acetona a 60 °C por 24 hrs, se obtiene el compuesto catiónico **38**, en un buen rendimiento (80%)



Sin embargo, al intentar preparar la tetraciclona por el tratamiento de **34** con difenilacetileno en reflujo de acetona, se obtienen dos compuestos catiónicos en una relación 1:1; el primero es un compuesto tipo sandwich $[\text{RuCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{-C}\equiv\text{CPh})]^+$ (**39**) donde el difenilacetileno es coordinado al metal a través de un anillo aromático y el segundo compuesto es el $[\text{RuCp}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{CN}]^+$ (**40**) donde se ha sustituido una molécula de acetonitrilo por CO.



CAPITULO III

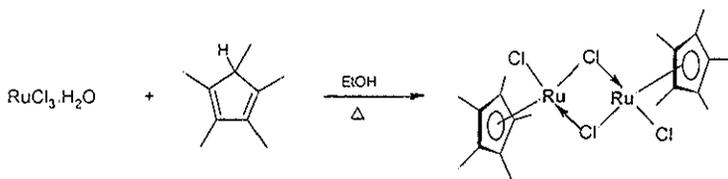
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

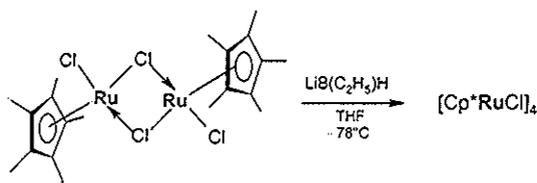
El presente trabajo consistió básicamente en explorar la reactividad de compuestos organometálicos de rutenio frente a varios alquinos terminales y simétricos. Para llevar a cabo el estudio, se sintetizaron los compuestos organometálicos Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) y Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2). Los ligantes simétricos utilizados para este estudio fueron el difenilacetileno, el bis(trimetilsilil)acetileno y el acetilendicarboxilato de dimetilo; se utilizó como alquino terminal al fenilacetileno. Los alquinos fueron utilizados directamente de su presentación comercial, previa verificación de su pureza por RMN de ^1H , excepto en el caso del acetilendicarboxilato de dimetilo, el que fue necesario purificar por destilación a presión reducida (27 °C y 0.1 mmHg). Se estudió la reactividad de 1 frente a alquenos simétricos análogos al difenilacetileno, tal como el *cis*-estilbeno y, finalmente, se estableció un estudio comparativo de reactividad entre 1 y 2, al intentar hacer reaccionar a 2 con el difenilacetileno.

3.1 Síntesis de los compuestos Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) y Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2).

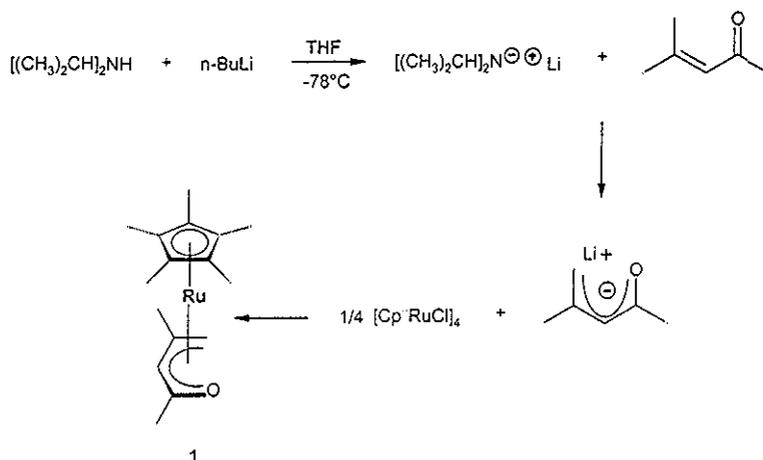
3.1.1 Síntesis del compuesto Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1).

Para la síntesis del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) es necesario preparar el oligómero [Cp*RuCl₂]_n y el tetrámero {Cp*RuCl}₄. El oligómero de rutenio [Cp*RuCl₂]_n se obtiene a partir del RuCl₃·xH₂O como un sólido de color café oscuro, no funde y es muy inestable frente al oxígeno y la humedad, por lo que su manejo es estrictamente en la caja de guantes. Presenta una señal ancha en RMN de ^1H aproximadamente en $\delta = 4.3$ ppm (C₆D₆).^[35] Después de que el oligómero se sintetizó, éste se hace reaccionar con el superhidruro (LiB(C₂H₅)₃H) en condiciones estequiométricas; posteriormente, por filtración y lavados de THF, es obtenido el tetrámero [Cp*RuCl]₄ como un sólido café rojizo, el cual es más estable que su precursor y en RMN de ^1H tiene un desplazamiento químico del Cp* en $\delta = 1.6$ ppm (CDCl₃).^[13]



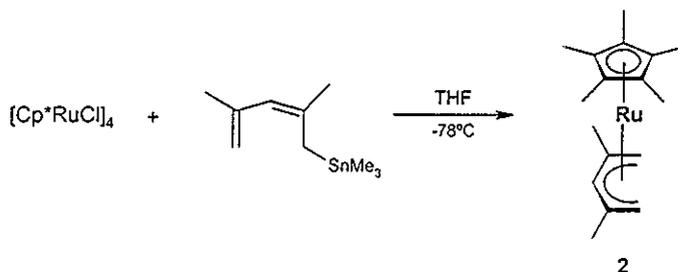


El compuesto 1 se obtiene por la técnica reportada en la tesis doctoral de Navarro,^[21] a partir del tetrámero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ y el anión del óxido de mesitilo, en un 80%. El compuesto es purificado por cromatografía en columna, usando como soporte alumina neutra. El compuesto 1 es de color amarillo, es soluble en disolventes poco polares y tiene un punto de fusión de 92-93 °C. La caracterización por RMN de ^1H , es consistente con lo reportado previamente por Navarro^[21] y se discutirá en la sección 3.4.1.1.



3.1.2 Síntesis del compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetilpentadienilo})$ (2).

El compuesto 2 es sintetizado a partir del tetrámero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ y el 2,4-dimetil-2,4-pentadieniltrimetilestano. Esta reacción se lleva a cabo en condiciones suaves (-78 °C) en THF. La purificación de 2 a partir del crudo de reacción se hace en columna de cromatografía, usando sílica-gel como soporte, eluyendo con éter etílico y hexano. El compuesto obtenido es de color amarillo limón, sublima a 85 °C en baño de aceite y tiene un punto de fusión de 122-123 °C. Su rendimiento es del 79%. La RMN de ^1H concuerda con la asignación previa^[23] y se discutirá en la sección 3.4.1.2. Cabe mencionar que intentos para sintetizar 2 a partir del tetrámero $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ con el pentadienuro de litio condujeron a muy bajos rendimientos (28%).

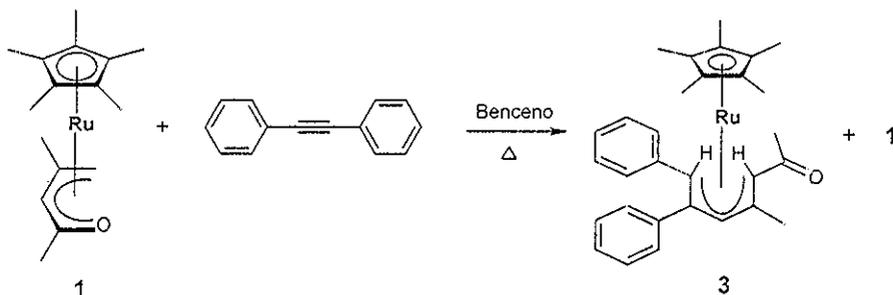


3.2 Reactividad de los compuestos Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) y Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2) frente a diversos alquinos.

3.2.1 Reacción de Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) con difenilacetileno.

Estequiometría 1:1

La reacción de 1 con el difenilacetileno, se llevó a cabo a temperatura ambiente con una estequiometría 1:1, usando benceno seco como disolvente y con agitación, la mezcla de reactivos en solución adquiere un color ámbar. Después de 1 hr 30 min de calentamiento suave con agitación, no se observan cambios en la reacción, por lo que se incrementó la temperatura poco a poco hasta alcanzar el reflujo de benceno. Después de 6 hrs de reflujo, se observa la formación del compuesto 3 y a las 15 5 hrs de reflujo se tiene una relación equivalente entre reactivos y producto. Finalmente, después de 33 5 hrs predomina el producto 3 y al no observar cambios significativos en la reacción o la aparición de nuevas especies, ésta se detiene y el disolvente es evaporado bajo vacío. Durante la reacción no se observan cambios en el color de la solución. La reacción fue monitoreada por RMN de ^1H (Anexo 2, pág 95).



El crudo de reacción tiene un color amarillo intenso y muestra una consistencia aceitosa. La purificación de la mezcla de reactivos y producto se hizo utilizando una columna

cromatográfica empacada con hexano y usando como soporte alúmina neutra; la mezcla de reacción se eluye con una relación de disolventes hexano/éter etílico (80/20), con la cual se obtiene una primera fracción; posteriormente, con una relación 50/50 de los mismos disolventes se obtiene una segunda fracción y finalmente eluyendo sólo con éter etílico se obtiene una tercera fracción

En el análisis espectroscópico de cada fracción, se encuentra que en la fracción 1 se tiene el compuesto 3, el cual al evaporar el disolvente se aísla como agujas de color amarillo brillante con un punto de fusión de 176-178 °C, el rendimiento es del 40%. La caracterización espectroscópica del compuesto 3 se expondrá en detalle en la sección 3.4.1.3 de este capítulo

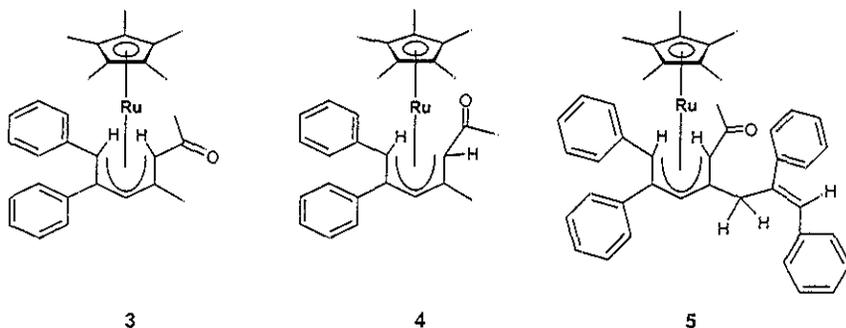
La fracción 2 corresponde a la materia prima 1 que no reaccionó y la fracción 3 es una mezcla de productos, donde se observan al menos dos compuestos: los desplazamientos del Cp* en RMN de ^1H de estos compuestos son $\delta = 1.26$ y 1.46 ppm, respectivamente, así como un juego de señales en la zona de aromáticos y dos juegos de señales correspondientes a ligantes oxopentadienilo

La purificación de los compuestos de la fracción 3 se llevó a cabo a través de cromatografía en capa fina de alúmina y se eluyó con una relación 60/40 de hexano/éter etílico, obteniendo 3 nuevas fracciones (a,b,c). En las fracciones 3a y 3b se tiene un compuesto con un desplazamiento del Cp* en $\delta = 1.46$ ppm. No hay evidencia de ligante aromático coordinado, pero sí de oxopentadienilo. Al estar en trazas, su elucidación no fue posible; sin embargo, se analizará su espectro en el anexo 1 (compuesto A, pág. 86)

En la fracción 3c se tiene al compuesto correspondiente a un desplazamiento del Cp* en $\delta = 1.26$ ppm, que corresponde al compuesto 4, el cual presenta en la RMN de ^1H señales en la zona de aromáticos, sugiriendo el acoplamiento del alquino. Cabe mencionar que este compuesto se encuentra en trazas. Además, existe el inconveniente de que entre más se trate de purificar este compuesto usando columna y/o capa fina de alúmina, se observa la aparición de más especies que son de difícil caracterización, dada la pequeña cantidad en la que estos se forman. Sin embargo, el compuesto 4 fue completamente caracterizado a partir de otras condiciones de reacción, como se describirá a continuación

Estequiometría 1:3

Al encontrar resultados interesantes en esta reacción, en donde el tiempo de reacción es muy largo, se decidió hacer la misma reacción pero ahora usando una estequiometría 1:3 y observar si la reacción se ve favorecida por el exceso del ligante. La reacción de 1 con difenilacetileno 1:3 (R-1) en 25 mL de benceno, se observa que muestra, después de 3 h de reflujo, mayoritariamente al compuesto 3; también, se observa la aparición de 4 y otro producto 5, en cantidades minoritarias. Durante el seguimiento de la reacción, parte del disolvente se evaporó, por lo que se agregó aproximadamente la cantidad de benceno faltante para mantener un volumen aproximado de 25 mL y se dejó un total de 4 hrs. Después de este tiempo, la reacción se detuvo y el disolvente se evaporó bajo vacío



La purificación se hizo mediante cromatografía en columna, usando alúmina neutra como soporte, el crudo de reacción se eluye primeramente con hexano para eliminar el difenilacetileno en exceso y, posteriormente, se hace pasar por la columna una mezcla de disolventes hexano/éter etílico (80/20), obteniendo tres fracciones. En la fracción 1 se tiene al compuesto 3, en la fracción 2 se tienen al compuesto 5 y otra especie en trazas (compuesto B) que será discutida en el anexo 1, pág. 88, y, finalmente, en la fracción 3 se tiene a 4 junto con 5. Las fracciones 2 y 3 son purificadas por cromatografía en capa fina eluyendo con hexano/éter etílico en una relación (60/40), logrando la completa caracterización de los productos puros 4 y 5. La elucidación estructural de estos compuestos se mostrará con detalle en la sección 3.4.1.3 del presente capítulo

Esta reacción es reproducible con un exceso de ligante (estequiometría 1:3), 10 mL de benceno, en un tiempo de 21 hrs aproximadamente; el crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna, usando alúmina neutra desactivada ^[36]

Para determinar las condiciones óptimas de la reacción anterior, se llevaron a cabo 4 reacciones (R2-R5) con una estequiometría 1:3 y variando algunas condiciones del sistema como son: el uso de difenilacetileno de dos compañías comerciales distintas, el volumen de disolvente y el tiempo de reacción (Ver tabla 3 1).

Al analizar el espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de R1 y R2, se observa al compuesto 3 y la materia prima 1 que no reaccionó. Al llevar a cabo la purificación de estas mezclas por cromatografía en columna, usando alúmina neutra como soporte, aparte de la separación de 3 y 1, se observan trazas de 4 y del compuesto A, que se había mencionado anteriormente y que se discute en el anexo 1. En el espectro de RMN de ¹H del crudo de la reacción R-3, se observa a 3, 1 y trazas de 5; cuando se lleva a cabo la purificación de cada una de estas especies por cromatografía en columna, también se logra tener evidencia de 4 (En la tabla 3 1 no se muestran los rendimientos de los compuestos 4 y 5 debido a la cantidad mínima en que se obtuvieron. No obstante, al hacer varias purificaciones de las síntesis antes descritas, se logra tener cantidad suficiente para el análisis elemental del compuesto 4, pág. 67)

Tabla 3.1. Determinación de la reproducibilidad de la reacción en condiciones estequiométricas 1:3.

No. de reacción	Disolvente	Ligante (marca)	Tiempo de reacción	Rend de 3 en el crudo ¹	Soporte	Rend de 3 puro
R-1	25 mL ²	Fluka	3 hrs	73.97 %	Alúmina	~40 %
R-2	25 mL	Aldrich	8 hrs	32.97 %	Alúmina	23.30 %
R-3	25 mL	Fluka	21 hrs	72.69 %	Alúmina	47.60 %
R-4	10 mL	Aldrich	12 hrs	71.59 %	Alúmina desactivada	72.45 %
R-5	10 mL	Fluka	12 hrs	66.50 %	Alúmina desactivada	85.40 % ³

¹ Rendimiento estimado del espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción (Cp*).

² Pérdida de benceno, se agregó la cantidad de benceno faltante para mantener un volumen aprox. de 25 mL.

³ Se dejó hasta 21 hrs de reflujo para aumentar el rendimiento de 3. Leer texto

La presencia del compuesto 4, después de la purificación por cromatografía en columna del compuesto 3, en las reacciones R-1, R-2 y R-3, hace pensar que hay una posible transformación del compuesto 3 al compuesto 4.

Revisando en la literatura se encuentra un trabajo realizado por Angelici y colaboradores,^[36] donde inhibe la formación de isómeros que se originan como subproductos al purificar crudos de reacción por cromatografía en columna, utilizando como soporte alúmina neutra desactivada. Retomando esta metodología, la cual consiste en desoxigenar la alúmina neutra a temperatura ambiente en alto vacío por 16 h y desactivando en presencia de agua saturada con N₂ (5%, peso/peso), se realizó la purificación correspondiente al crudo de las reacciones R-4 y R-5 observando la obtención exclusiva de 3, lo que sugiere que efectivamente se inhibe la formación de 4 y no disminuye el rendimiento de 3 (ver tabla 3.1).

Por otra parte, cabe mencionar que en el crudo de reacción de R-4, se observan los compuestos 3, 1 y nuevamente trazas de 5, que al purificar por cromatografía se obtiene en mezcla con 3. El reflujo inicial del crudo de la reacción R-5 fue de 12 hrs, después de este tiempo se dejó por 9 hrs más a reflujo con la finalidad de aumentar el rendimiento de 3, encontrando efectivamente un aumento significativo (85%).

Comparando el tiempo de la reacción de 1 con difenilacetileno, estequiometría 1:1 (33.5 hrs), con la misma reacción pero con una estequiometría 1:3 (12-21 hrs), se observa que la concentración del ligante influye de manera importante en el tiempo de reacción.

En la fig. 3.1 se muestran los espectros correspondientes del crudo de reacción de cada una de las reacciones llevadas a cabo.

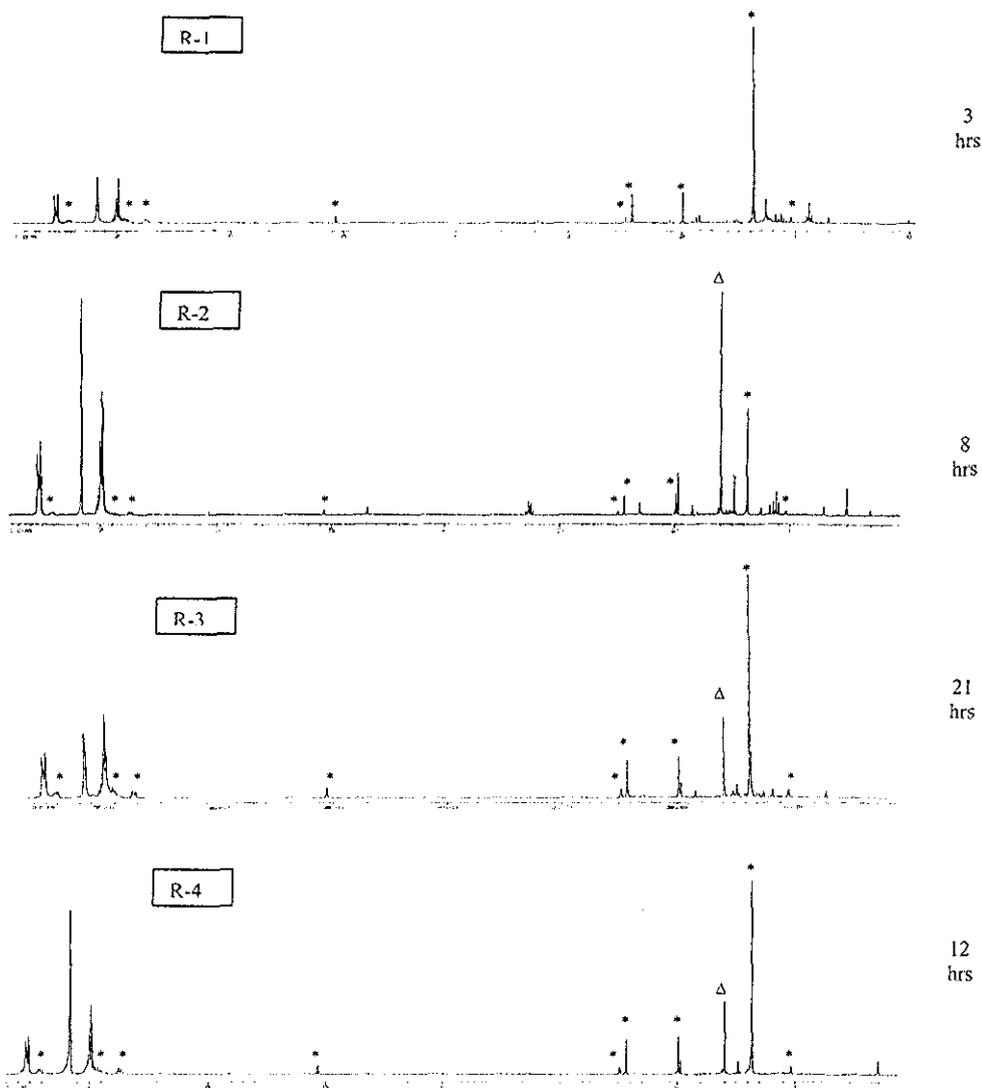


Fig. 3.1. RMN de ^1H (C_6D_6)- Comparación de los crudos de reacción obtenidos en las reacciones R-1 a la R-4 (continúa).

* = Compuesto 3 Δ = Cp* del compuesto 1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

continuación..

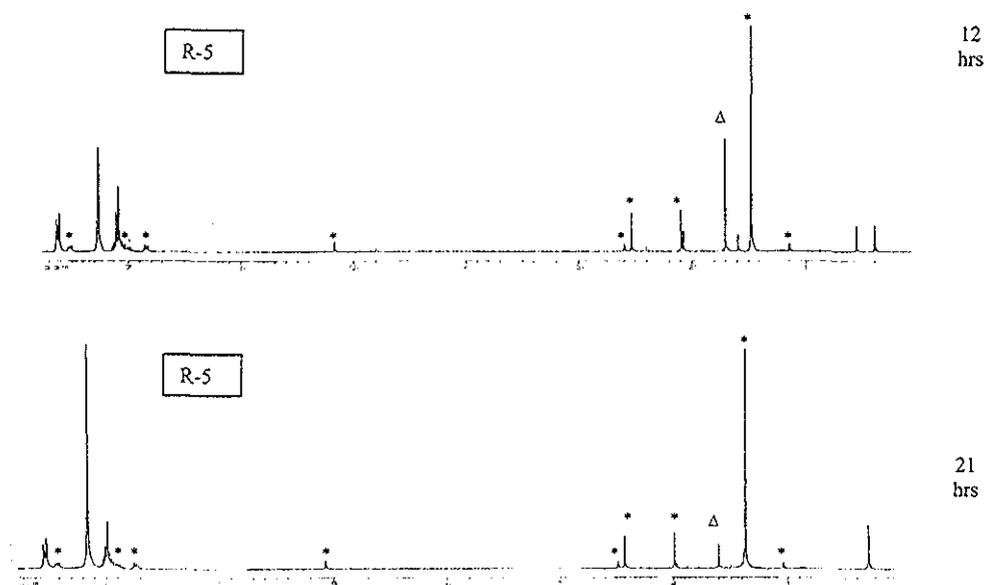


Fig. 3.1. RMN de ^1H (C_6D_6)- Comparación de los crudos de reacción obtenidos en la reacción R-5

* = Compuesto 3 Δ = Cp* del compuesto 1

Isomerización del compuesto 3 al compuesto 4.

Con la finalidad de confirmar sin ambigüedades la formación del compuesto 4, mismo que no se observa al usar alúmina neutra desactivada y poder determinar las condiciones en las cuales se favorece la isomerización del compuesto 3 al 4, se hicieron una serie de experimentos que consistieron en poner en contacto al compuesto 3 puro, con la alúmina neutra o con alúmina neutra desactivada bajo diversas condiciones, variando el tipo de eluyente, variando el tiempo de retención del compuesto en la columna, variando la altura de la columna y variando las condiciones inertes o la falta de ellas. Incluso, como caso extremo, se puso a 3 en contacto con la alúmina neutra en agitación y en tolueno a reflujo ($110\text{ }^\circ\text{C}$)

A continuación, en la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos en los diferentes experimentos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

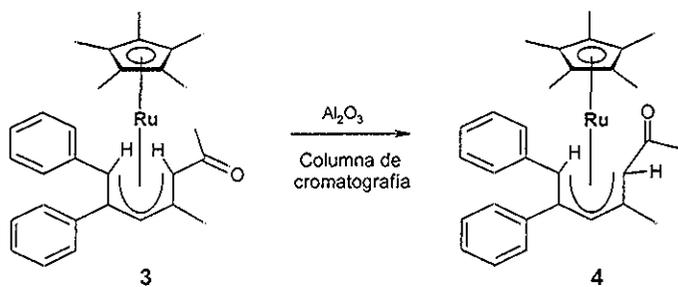
Tabla 3.2. Resultados de los experimentos llevados a cabo para establecer las condiciones adecuadas de isomerización y/o inhibición del compuesto 4^a

No	Condiciones experimentales	Soporte	Eluyente	Tamaño de columna	Resultados
Exp. 1	Atmósfera inerte, 20 min en columna	Alúmina	Pentano	26 cm	3 y otro compuesto C en trazas ^b
Exp 2	Atmósfera inerte, 5 min en columna	Alúmina	Éter etílico	26 cm	3 y otro compuesto C en trazas ^b
Exp. 3	Sin atmósfera inerte	Alúmina	Éter etílico	26 cm	Se obtiene 3 y 4
Exp 4	Atmósfera inerte	Alúmina	Pentano/éter etílico (80-20)	25 cm	Se obtiene 3 y 4 en trazas
Exp 5	Sin atmósfera inerte	Alúmina	Pentano/éter etílico (80-20)	25 cm	Se obtiene 3 y 4 en trazas
Exp 6	Atmósfera inerte	Alúmina desactivada	Pentano/éter etílico (80-20)	20 cm	Solo 3
Exp 7	Reflujo de tolueno, 24 hrs	----	----	----	Solo 3
Exp 8	Agitación, t. a , 24 hrs, éter etílico	Alúmina (5 g)	----	----	Solo 3
Exp 9	Reflujo de tolueno (6 5 hr)	Alúmina (1 5 g)	----	----	3, 4 y otro compuesto D mayoritario ^b

^a El desarrollo experimental se expone en detalle en la pág 78 Cap IV

^b Este se discutirá en el anexo I pags 89 y 90

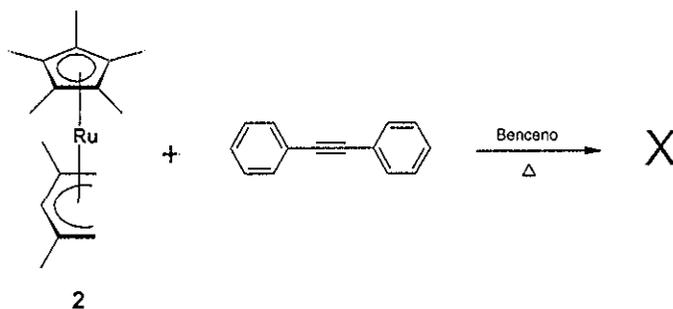
Los resultados mostrados en la tabla 3.2, comprueban que el soporte, en particular la alúmina, juega un papel importante en la purificación y más aún en la isomerización de 3 a 4 (Exp 3, 4, 5 y 9), no importando las condiciones de atmósfera inerte o el eluyente utilizado. Además, como ya se había mencionado, el tratamiento del crudo de reacción o en este caso el compuesto 3 puro con alúmina, origina nuevas especies (Exp 1, 2 y 9), mismas que son asignadas tentativamente a posibles isómeros del compuesto 3



Por otra parte, cuando la muestra se aplica en una columna cromatográfica empacada con alúmina neutra desactivada (Exp 6), se inhibe la formación de 4 y de nuevas especies. Tampoco se observan nuevos compuestos al poner en contacto a 3 con alúmina en éter etílico y agitación (Exp 8), así como tampoco se observan cambios al poner a refluir en tolueno al compuesto 3 (Exp. 7)

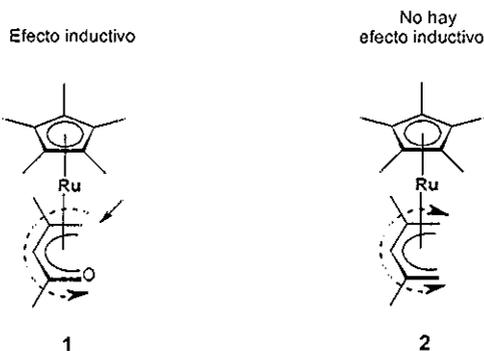
3.2.2 Intento de reacción de $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetilpentadienilo})$ (2) con difenilacetileno.

La reacción de 2 con difenilacetileno en benceno, se lleva a cabo con una estequiometría 1:3, empezando a temperatura ambiente y agitación; el avance de la reacción se sigue por RMN de ^1H (anexo 2, pág. 96) Después de 1 hr no se observan cambios y se decide refluir por 6 hrs, pasado este tiempo no hay cambio, por lo que se agregan 3 equivalentes más de difenilacetileno al seno de la solución (1:6) y se deja a reflujo por 25 hrs Después de este tiempo y aún con el exceso del alquino (1:6), se confirma que la reacción no procede, por lo que se procede a evaporar el disolvente utilizando la línea de vacío.

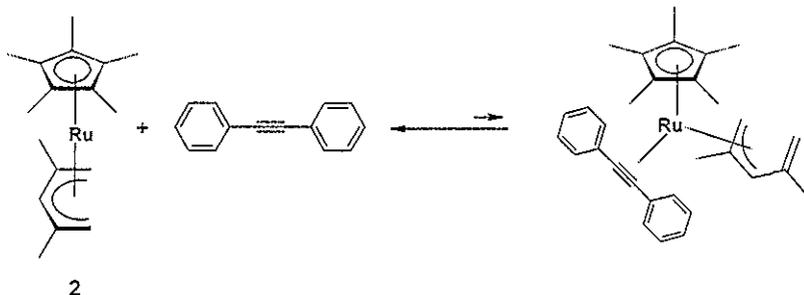


Para recuperar la materia prima 2, se hace una cromatografía en columna usando como soporte sílica gel y se eluye con pentano el exceso de difenilacetileno. Sin embargo, no hay separación, por lo que se intentó también purificar por placa preparativa y por sublimación, sin poder separar de la mezcla de reacción al compuesto 2 completamente puro.

Analizando los resultados obtenidos al hacer reaccionar 1 y 2 con el difenilacetileno, puede observarse, por una parte, que la influencia de un heteroátomo en el pentadienilo es determinante en la reactividad de este tipo de compuestos, siendo evidente la estabilidad del compuesto 2 frente a ligantes con alta densidad electrónica, en las condiciones antes descritas. El efecto del heteroátomo en el compuesto 1 es puramente electrónico, dado que el oxígeno es un elemento muy electronegativo y tiende a atraer densidad electrónica para sí; como consecuencia de la afinidad electrónica del oxígeno, el carbono del metileno terminal en el oxopentadienilo es el más viable para un ataque nucleofílico por parte del alquino, dando como producto de acoplamiento al compuesto 3.



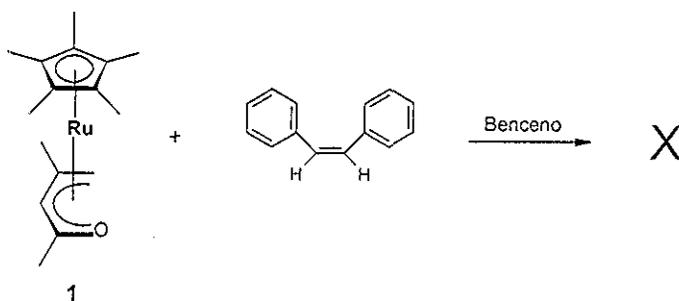
Por otra parte, si se piensa en un posible intermediario (η^2 -alquino)(η^3 -pentadienilo) análogo al reportado por Stryker para especies alílicas,^[30 31 32] como se muestra en el esquema siguiente, la capacidad de interconversión de la especie η^3 es mucho más favorable en los derivados oxopentadienilo que en los ligantes pentadienilo^[21] La interconversión $\eta^3 \leftrightarrow \eta^5$ en el caso del pentadienilo parece no favorecer el equilibrio hacia el η^3 -pentadienilo y, por ende, la coordinación del alquino, esto posiblemente se deba a que la conformación U del pentadienilo facilita que el equilibrio se desplace hacia la especie η^5 dado que la coordinación de la doble ligadura en el posible intermediario es preferida sobre el alquino. El caso contrario ocurre cuando se tiene un heteroátomo, ya que este favorece la estabilidad del η^3 -oxopentadienilo y no compite en la reacción de acoplamiento carbono-carbono que se discutirá en la sección 3.3 del presente capítulo



3.2.3 Intento de reacción del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ (1) frente al *cis*-estilbeno.

Habiendo hecho el estudio comparativo de reactividad de los compuestos 1 y 2 frente al difenilacetileno, y demostrando ser mucho más reactivo el compuesto 1, se procedió al estudio de reactividad de 1 frente a un alqueno análogo al difenilacetileno, para observar el comportamiento del oxopentadienilo dependiendo del tipo de enlace múltiple del ligante. Con este fin se eligió trabajar con el *cis*-estilbeno al considerar que este ligante es más reactivo que el isómero *trans*-estilbeno

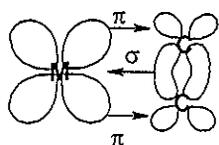
La reacción de 1 con el *cis*-estilbeno se llevó a cabo primeramente con una estequiometría 1:1 en agitación, usando como disolvente benceno y siguiendo el avance de la reacción por RMN de ^1H (Anexo 2, pág. 97), la solución adquiere un color amarillo brillante. Después de 24 hrs en estas condiciones no se observan cambios, se pone a reflujo por 2 hrs sin ningún resultado, por lo que se agregan al seno de la solución 2 equivalentes más del alqueno (1:3) dejando la mezcla de reactivos por 24 hrs a reflujo, nuevamente no hay evidencia espectroscópica del avance de reacción. Se adicionan 7 equivalentes más (1:10) y se continuó con el reflujo, después de 10 hrs no hay cambios y la reacción se detiene evaporando el disolvente en la línea de vacío



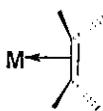
El compuesto 1 se recupera por cromatografía en columna, usando como soporte alúmina neutra y eluyendo con pentano el exceso de ligante estilbeno; finalmente, se utiliza éter etílico para eluir el compuesto 1. Se observa una descomposición del compuesto 1 al intentar evaporar el disolvente utilizado como eluyente (posiblemente no se trabajó en condiciones inertes lo suficientemente adecuadas), se filtró y se eliminó el disolvente, obteniendo hojuelas de color amarillo opaco, el sólido se pesa recuperando el 73% de la muestra original (146 mg)

Para explicar la falta de reactividad de 1 frente al *cis*-estilbeno, es necesario primeramente entender la naturaleza del enlace metal-olefina y el enlace metal-acetileno; para esto una herramienta importante es el modelo propuesto por Dewar-Chatt-Duncanson^[37 38]. De acuerdo a este modelo, el enlace metal-olefina surge de la interacción entre orbitales *p* de los átomos de carbono de la olefina y orbitales del metal de simetría adecuada, por lo que el enlace metal-olefina está constituido por dos

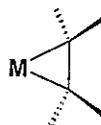
componentes: σ del ligante al metal y simultáneamente donación π del metal al alqueno^[39](Fig a). Por lo tanto, la coordinación de una olefina puede describirse en un caso extremo, como un metalacilopropano (Fig c)



(a)

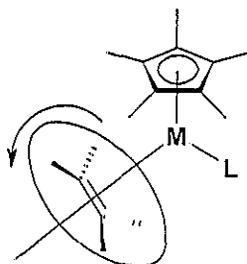


(b)



(c)

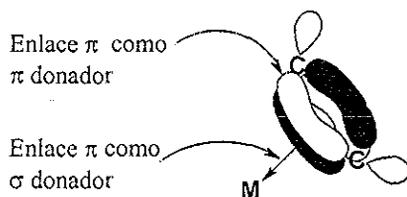
También, se ha demostrado que grupos olefinicos pueden girar alrededor del eje metal-olefina, con una cierta barrera de energía; sin embargo, la orientación de una olefina es el resultado de factores estéricos y no electrónicos



Al igual que las olefinas, los acetilenos también presentan una combinación similar, σ -donador y π -aceptor. Un compuesto que tenga un alquino, el cual es un buen grupo aceptor puede ser descrito como un metalacilopropano (Fig. d)



(d)



(e)

En situaciones donde el efecto estérico del ligante es pequeño, los acetilenos muestran altas barreras de rotación respecto al enlace metal-acetileno, lo que sugiere que estos son excelentes aceptores π y el segundo enlace π del acetileno puede también servir como un π donador (Fig e)

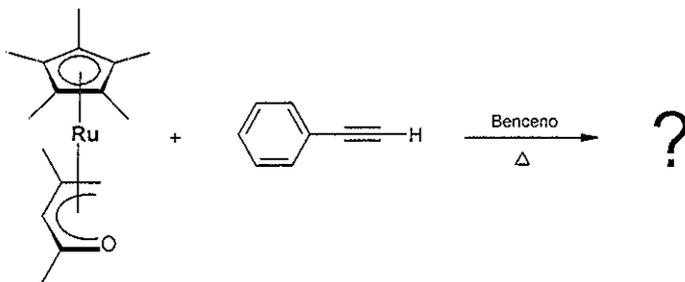
Para que pueda llevarse a cabo una reacción de acoplamiento (migración-inserción), es necesario que el ligante esté coordinado al metal, por lo que intermediarios $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-alqueno})(\eta^3\text{-pentadienilo})$ o bien $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-alquino})(\eta^3\text{-oxopentadienilo})$ análogos a los $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-alquino})(\eta^3\text{-alilo})$ reportados por Styker^[30, 31, 32] son factibles. Sin embargo, en este trabajo nunca pudieron detectarse.

Dado que la barrera de rotación de un alqueno, respecto a un alquino es menor, un alqueno coordinado tendría un movimiento más libre respecto del eje del enlace metal-alqueno que un acetileno. Debido a esto, la probabilidad de existir un acoplamiento carbono-carbono es menor para una olefina que para un acetileno.

Por otra parte, cuando el alqueno se coordina al metal, el doble enlace tiende a debilitarse, ocasionando que la densidad electrónica existente sobre el doble enlace del alqueno se disipe y disminuya su reactividad. Cuando el alquino se coordina al metal, el triple enlace se debilita pero hay aún una alta densidad electrónica en el ligante por la presencia del enlace π libre; debido a esto, el enlace no compartido puede servir como un enlace π donador y puede llevarse a cabo un acoplamiento carbono-carbono, lo que no se favorece en el caso de la olefina.

3.2.4 Intento de reacción del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ (1) frente al fenilacetileno.

Habiendo realizado el estudio de reactividad de 1 frente a alquinos simétricos con buenos resultados, se decidió llevar a cabo la reacción de 1 con el fenilacetileno, esperando obtener compuestos análogos y en un tiempo corto, ya que se espera una mayor reactividad del alquino debido a la presencia de un protón ácido. Sin embargo, la presencia del protón ácido, además de conferir cierta reactividad a alquinos terminales, también les confiere poca selectividad, por lo que en las condiciones en las cuales se llevó a cabo la reacción no es posible aislar algún compuesto en particular.



La reacción se llevó a cabo con diferentes estequiometrías: 1:1, 1:3 y 1:10, primeramente en agitación, usando como disolvente benceno, la reacción fue monitoreada por RMN de

^1H (Anexo 2, pág. 98) y el color inicial de la solución en todos los casos fue amarillo ámbar. Después de cierto tiempo en agitación, no se observan cambios y se empieza a calentar gradualmente hasta alcanzar la temperatura de reflujo del benceno; se observa que a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de reflujo, la solución adquiere un color púrpura intenso. La reacción con estequiometría 1:1 estuvo por 11 hrs a reflujo sin observar cambios significativos en la reacción por lo que se agregaron 2 equivalentes más del ligante, se continuó con el reflujo y después de 11 hrs se observa un espectro de RMN de ^1H muy complejo. El tiempo de reflujo se prolongó hasta 21 hrs intentando favorecer la especie más estable, pero no se observaron cambios significativos en la reacción. Se procedió infructuosamente a intentar separar y purificar la mezcla de reacción.

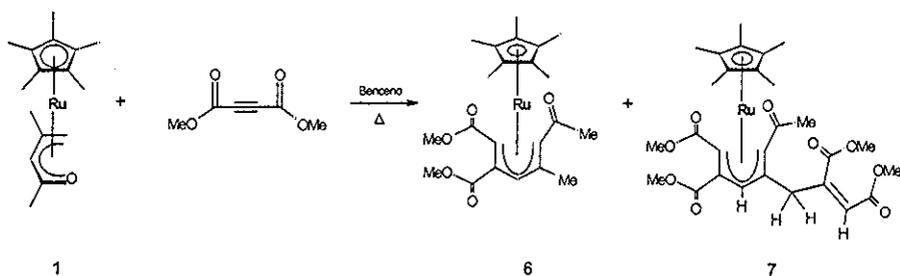
Para la reacción con estequiometría 1:10 se observa que después de 16.5 hrs no hay avance en la reacción, obteniendo de igual manera un crudo de reacción muy complejo. Analizando los crudos de reacción se observan al menos tres especies mayoritarias. La purificación del crudo de reacción se hace por cromatografía en columna usando alúmina neutra como soporte y se obtienen 6 fracciones. Las primeras dos fracciones incoloras se eluyen con hexano, la fracción 3 de color amarillo se eluye con una mezcla de disolventes hexano/éter etílico (90/10), las fracciones 4 y 5 con éter etílico y por último una fracción 6, de color café, con cloroformo. Analizando las fracciones por RMN de ^1H y por placa fina de alúmina, se observa que en cada fracción se tiene al menos la mezcla de tres productos, por lo que únicamente se intenta la purificación de la fracción 3, ya que en ésta se encuentran las tres especies mayoritarias de la reacción. El intento de purificación de la fracción 3 se lleva a cabo por cromatografía en columna usando alúmina como soporte, no se observa separación alguna pero si se tiene evidencia de al menos una especie formada (**E**) en la columna, que será discutida en el anexo 1, pág. 91 del presente trabajo.

3.2.5 Reacción de $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxpentadienilo})$ (1) con el acetilendicarboxilato de dimetilo

Estequiometría 1:1

La reacción de **1** con el acetilendicarboxilato de dimetilo se hizo en benceno, primeramente con una estequiometría 1:1 a temperatura ambiente y agitación, siguiendo el avance de la reacción por RMN de ^1H . Después de 2 hrs de agitación no hubo cambio y se inició el reflujo, pasada una hora se toma una alícuota y no muestra ningún avance. Se decide poner un exceso de 2 equivalentes (1:3) y se deja por 10 hrs más a reflujo, observando la aparición de al menos 4 especies nuevas, pero aun hay materia prima **1** presente en cantidad mayoritaria, por lo que se deja a reflujo hasta 39 hrs con la finalidad de consumir **1** en su totalidad y favorecer sólo 3 especies de acuerdo con los desplazamientos del Cp^* en RMN de ^1H , $\delta = 1.62, 1.56$ y 1.48 ppm. Se elimina el disolvente con vacío y se purifica el crudo de reacción a través de una columna de cromatografía, usando como soporte alúmina neutra, de la que se obtienen 4 fracciones. La primera se eluye con hexano/éter etílico (20/80), la segunda solo con éter, la tercera con acetona y por último la cuarta con acetonitrilo. Al obtener los espectros

correspondientes, se observa que en la fracción 1 se tiene el compuesto 6 ($Cp^* \delta = 1.62$ ppm), el cual al evaporar el disolvente se aísla como un sólido amarillo que se recrystaliza en éter etílico, recuperando cristales de color ámbar con un punto de fusión de 178-180 °C. En la fracción 2, se obtiene el compuesto 7 ($Cp^* \delta = 1.56$ ppm) que al recrystalizar en hexano/éter etílico a -78 °C da agujas de color amarillo con un punto de fusión de 128 a 130 °C. En las fracciones 3 y 4 se obtiene una mezcla de compuestos como un aceite amarillo-naranja. Las especies en esta mezcla sugiere su transformación en la columna de cromatografía ya que no aparecen en el crudo de reacción. El compuesto con $\delta = 1.48$ ppm se observa en trazas en la fracción 3, posiblemente se retiene en la columna. La caracterización espectroscópica de los compuestos 6 y 7 se muestra en la sección 3.4.1.4 de este capítulo.



Estequiometría 1:3

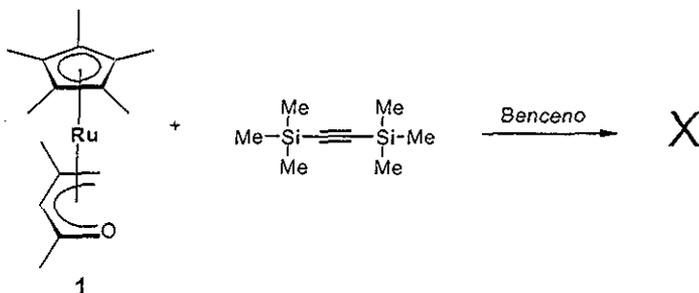
La reacción de 1 con el acetilendicarboxilato de dimetilo se lleva a cabo por segunda ocasión, iniciando con una estequiometría 1:1 en reflujo de benceno. Después de 30 hrs se observan 3 especies nuevas (6, 7 y un compuesto con un Cp^* en $\delta = 1.48$ ppm) y dado que el tiempo es muy prolongado, se agregan 2 equivalentes más (1:3) y se deja a reflujo por otras 30 hrs, después de este tiempo la materia prima se consume y se favorece la formación de los compuestos 6 y 7. A la mezcla de reacción se le evapora el disolvente y los compuestos 6 y 7 son aislados por cromatografía en columna, usando como soporte alúmina neutra desactivada, tratando de inhibir la posible formación de más compuestos. Se obtiene el compuesto 6 eluyendo con hexano/éter etílico (20/80), el compuesto 7 se aísla con éter y también se obtiene una pequeña fracción 3 con acetona, siendo esta última una mezcla de compuestos donde no es posible distinguir la presencia del ligante oxopentadienilo, y se observa la señal de un posible Cp^* en $\delta = 1.48$ ppm.

Con la finalidad de establecer las condiciones idóneas a las cuales se lleva a cabo la reacción anterior, se llevó a cabo por tercera ocasión, estableciendo que los compuestos 6 y 7 se obtienen con un rendimiento del 13% y 30%, respectivamente, después de 22 hrs a reflujo de benceno y con una estequiometría compuesto 1: ligante (1:3)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3.2.6 Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) frente al bis(trimetilsilil)acetileno (BTMSA).

La reactividad de 1 frente al bis(trimetilsilil)acetileno muestra ser muy diferente de lo encontrado para el difenilacetileno



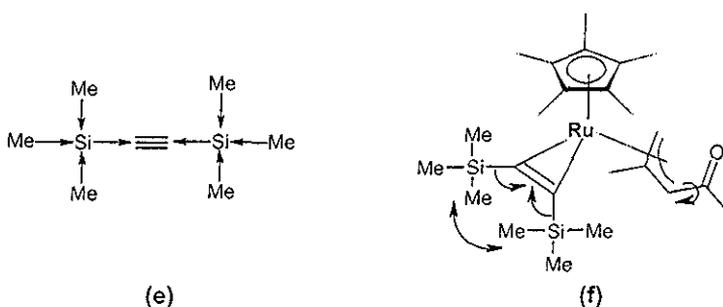
Esta reacción se lleva a cabo empezando con agitación a temperatura ambiente, usando benceno como disolvente y fue monitoreada por RMN de ^1H (Anexo 2, pág 99), la solución adquiere un color amarillo ámbar. Después de 30 min de agitación no hay cambio en la solución, por lo que se induce el reflujo de benceno. Pasadas 5 hrs a reflujo no se observan cambios en la reacción por lo que se agrega un exceso de ligante (2 eq.) Después de 7 hrs de reflujo la solución adquiere una coloración amarillo-naranja pero aún no se observa la generación de nuevas especies, se agregan 7 equivalentes más del alquino (1:10) y se deja a reflujo otras 6 hrs, intensificándose el color de la solución pero sin encontrar cambios en la mezcla de reacción, por lo que se decide eliminar el disolvente y utilizar el ligante como disolvente. Se deja a reflujo por 3 hrs y se observa la aparición de una señal pequeña en $\delta = 1.85$ ppm, posiblemente de una nueva especie con un Cp*. Al no avanzar la reacción significativamente decidimos encapsular la mezcla de reacción en una ampollita de vidrio bajo vacío y se calentó en baño de aceite por 10 hrs a 120-130°C; después de este tiempo, se observa que el color de la solución es café-amarillento y la señal de $\delta = 1.85$ ppm aumenta de intensidad, aunque el compuesto 1 sigue siendo mayoritario. También se observa que en $\delta = 1.47$ ppm aparece una señal muy pequeña, posiblemente otro Cp* de otra especie.

El contenido de la cápsula se pasó a un matraz Schlenk y se eliminó el ligante bajo vacío. La purificación se intentó por cromatografía en columna, usando alúmina neutra como soporte y se obtienen 5 fracciones. Se eluye con pentano obteniendo las fracciones 1 de color morado y 2 de color verdoso; con una mezcla de disolventes éter etílico/pentano en una relación (20/80) se obtienen las fracciones 3, 4 y 5 de color amarillo. Al analizar los espectros de RMN de ^1H de cada fracción, se observa que en las fracciones 1 y 2 se tienen una serie de señales muy complejas entre $\delta = 0.0$ y 0.5 ppm y entre $\delta = 1.5$ y 2.0 ppm, no logrando distinguir alguna especie en particular. En la fracción 3 se observa la presencia de al menos 3 compuestos, siendo mayoritario un compuesto con un $\delta = 1.85$

ppm; en la fracción 4 se tiene al compuesto **1** que no reaccionó y en la fracción 5 se tiene un espectro muy complejo pero en donde puede distinguirse una especie con un desplazamiento en $\delta = 1.48$ ppm junto con **1**. Posteriormente, se intenta una purificación por cromatografía en columna de las fracciones 3 y 5, para tratar de aislar los compuestos con desplazamientos en $\delta = 1.85$ y 1.48 ppm. Sin embargo, esto no es posible, ya que para la fracción 3, el sistema se complica bastante al separar 4 nuevas fracciones y solo puede identificarse un par de especies organometálicas (compuesto **F** y **G**) que contienen un Cp^* y al menos una molécula con un alquino coordinado (éstas se discutirán en el anexo 1, pág 92). De la fracción 5 no pudo aislarse al compuesto deseado ni por cromatografía en columna, ni por cristalización y solo se obtiene la mezcla de compuestos inicial, la cual se degradó al intentar la purificación.

Como puede observarse, al igual que en la reacción del difenilacetileno, la purificación del crudo de reacción en cromatografía en columna se complica bastante por la aparición de nuevas especies y en este caso también productos de descomposición. Sin embargo, se establece que bajo condiciones muy drásticas de presión y temperatura, se favorecen al menos 2 especies organometálicas en el crudo de reacción, demostrando con ello la poca reactividad del bis(trimetilsilil)acetileno frente al ligante oxopentadienilo; esto comparado con las condiciones de reacción establecidas para el difenilacetileno.

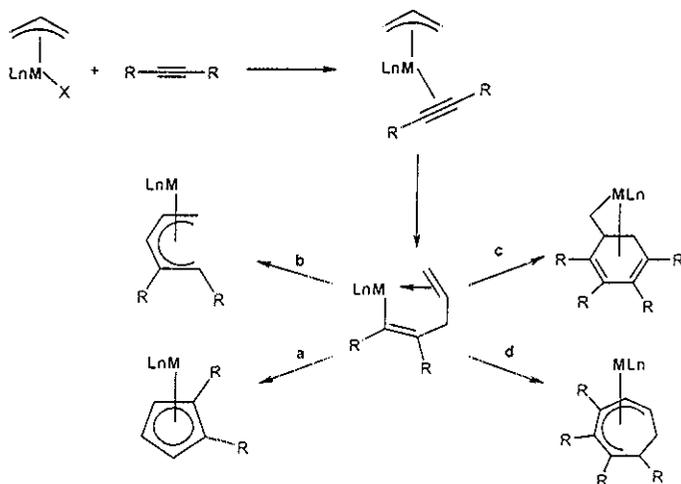
La falta de reactividad del bis(trimetilsilil)acetileno frente a **1**, se debe a factores estéricos y no electrónicos, ya que la presencia de sustituyentes voluminosos en el alquino hacen imposible un acoplamiento alquino-heteropentadienilo, a pesar de la alta densidad electrónica existente sobre los carbonos del acetileno (Fig e).



La poca flexibilidad de la molécula es también un factor importante para que la reacción no se lleve a cabo, ya que se necesitaría una energía de activación muy grande para vencer la tensión intramolecular que se presentaría en un posible intermediario $Cp^*Ru(\eta^2\text{-alquino})(\eta^3\text{-oxopentadienilo})$ (Fig f) debido a la presencia de grupos metilo. Esto contrasta con la coordinación del alquino al metal en el $Cp^*Ru[(\eta^2\text{-BTMSA})(\eta^3\text{-alilo})]$ reportado por Stryker^[32], donde el alilo al ser una especie únicamente de tres carbonos favorece dicha coordinación. Sin embargo, una vez formado, el acoplamiento alilo-alquino no ocurre debido al impedimento estérico del alquino.

3.3 Mecanismo de reacción del acoplamiento alquino-heteropentadienilo por la activación del enlace carbono-carbono.

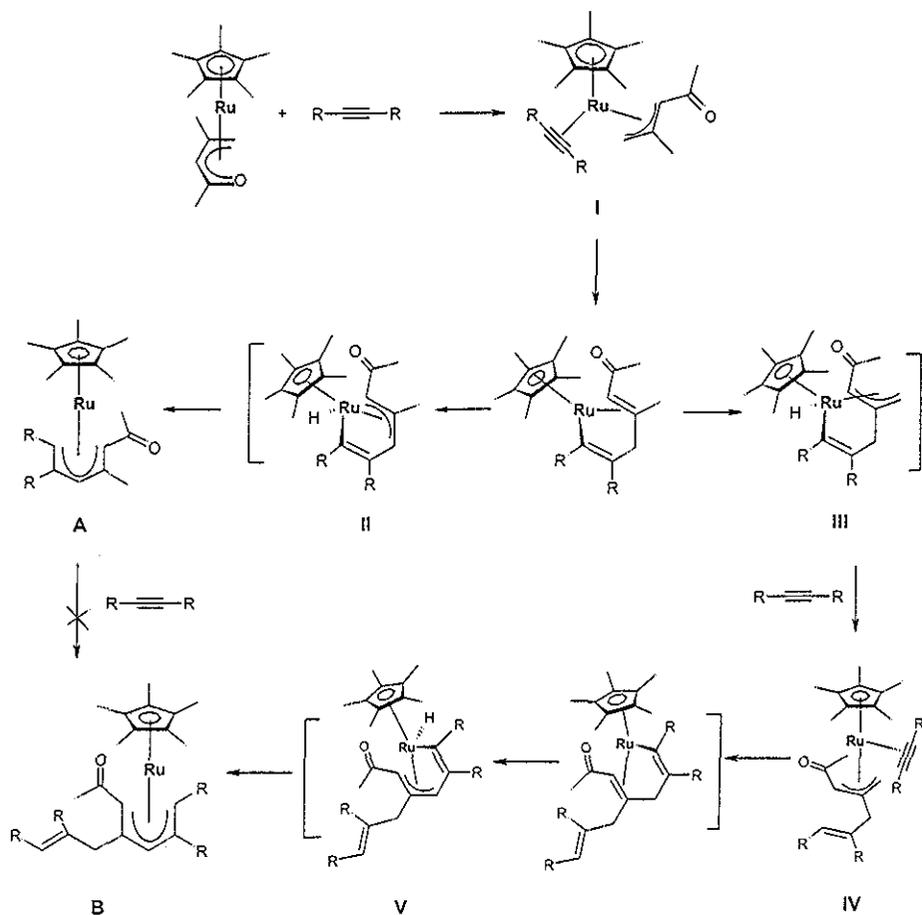
Los mecanismos de reacción del acoplamiento alquino-heteropentadienilo han sido poco investigados. En la literatura se encuentran algunos estudios mecanísticos que involucran el acoplamiento alquino-olefina^[27 28] o bien alquino-alilo^[30 31 32] Estudios de reactividad de alquinos frente a compuestos organometálicos que involucran diversos metales como hierro, cromo, cobalto, iridio y rutenio, y en donde hay reacciones de acoplamiento η^3 -alil-alquino, se ha visto que proceden vía un intermediario vinil-olefina que promueve la formación de compuestos η^5 -ciclopentadienilo (a)^[40] ó η^5 -pentadienilo (b)^[41] de cadena abierta, cuando se incorpora sólo una molécula de alquino. La incorporación de dos moléculas de alquino también ha sido reportada, observando la formación de compuestos η^1 - η^4 -metalociclohexadieno (c)^[42] o bien compuestos del tipo η^5 -cicloheptadienilo (d)^[43] como se muestra a continuación



Con base en esto, puede proponerse el mecanismo de reacción descrito a continuación, dejando claro que en ninguno de los estudios realizados pudimos tener evidencia de un posible intermediario del tipo $(\eta^2\text{-alquino})(\eta^3\text{-heteropentadienilo})$ (I). Sin embargo es bien conocida la capacidad de interconversión $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ del ligante oxopentadienilo en el compuesto 1^[21]. Además, se considera el efecto electroattractor por parte del oxígeno y el carácter donador de un enlace π del alquino (sección 3.2.3).

Al igual que Stryker,^[32] también se propone la activación de un hidrógeno alílico, generando un intermediario de rutenio(IV)-hidruro (II) y posteriormente, por eliminación reductiva, se obtiene el producto η^5 -pentadienilo, A.

El mecanismo por el cual se da la incorporación de una segunda molécula de ligante, se basa en la activación C-H de uno de los metilos del compuesto precursor, generando al intermediario de rutenio(IV)-hidruro (III), pero en donde el ligante oxopentadienilo presenta una conformación *endo* al centro metálico. Al estar en exceso el ligante, este intermediario puede coordinar una segunda molécula del ligante (IV) y generar un segundo intermediario de rutenio(IV)-hidruro (V) que posteriormente, por eliminación reductiva, lleva al producto η^5 -pentadienilo, **B**.



Esto es consistente con el hecho de que al poner el compuesto **A** en exceso de ligante (estequiometría 1:3), a 65-70 °C y por 135 hrs, no se observa la activación del metilo para formar el compuesto **B**

3.4 Caracterización de los compuestos organometálicos sintetizados.

En la caracterización de compuestos organometálicos, las técnicas utilizadas varían en grado de complejidad dependiendo de las características y propiedades de los compuestos a manejar. La transferencia y manipulación dependerá de la estabilidad del compuesto. También es importante determinar el punto de fusión, peso molecular y el análisis elemental. La caracterización involucra una serie de técnicas entre las cuales las más comunes son la espectroscopía en el IR, la resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , la espectrometría de masas y la difracción de rayos X.

3.4.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

3.4.1.1 Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ (1).

La caracterización de 1 por RMN de ^1H en solución de C_6D_6 (300MHz), muestra seis señales simples a frecuencias bajas, se observan señales que corresponden a los protones $\text{H}_{5_{\text{syn}}}$ y $\text{H}_{5_{\text{anti}}}$ del metileno terminal del oxopentadienilo en $\delta = 3.25$ y 2.28 ppm, el protón central H_3 aparece en $\delta = 4.68$, los metilos Me_2 y Me_4 en $\delta = 1.96$ y 1.48 ppm, respectivamente, y el Cp^* en $\delta = 1.59$ ppm. Los datos de RMN de ^1H se muestran en la tabla 3.3

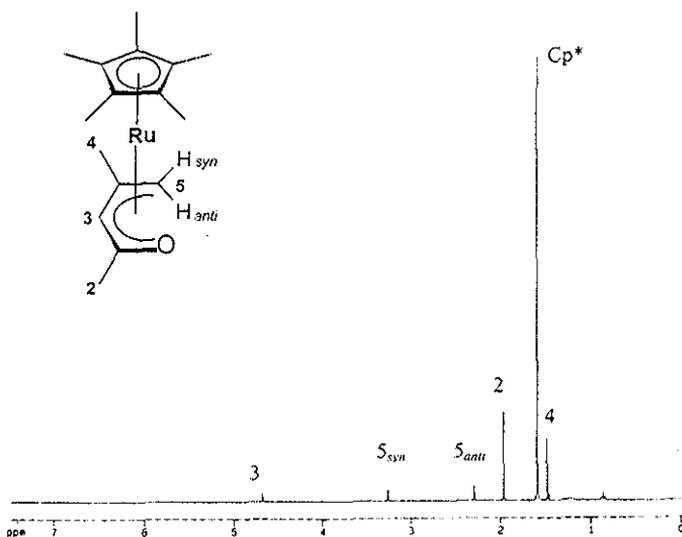


Fig. 3.2. RMN de ^1H en C_6D_6 (300 MHz) del compuesto 1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el IR del compuesto **1** como era de esperarse, se observa la ausencia de la banda característica del grupo carbonilo entre $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, debido a la deslocalización de la carga en la molécula correspondiente

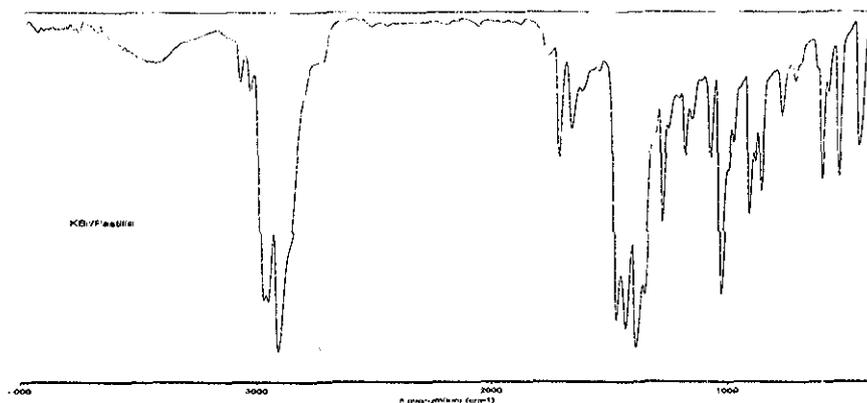


Fig. 3.3. Espectroscopía en el IR del compuesto **1** en KBr.

3.4.1.2 Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetilpentadienilo})$ (**2**).

La caracterización de **2** por RMN de ^1H fue realizado en C_6D_6 (400MHz) El espectro muestra tres señales simples, una para el Cp^* en $\delta = 1.69$ ppm, una más para los dos metilos en $\delta = 1.74$ ppm y otra correspondiente al protón central H3 en $\delta = 4.78$ ppm, se observan otras dos señales dobles, una para los hidrógenos H1,5_{syn} y la otra para los hidrógenos H1,5_{anti} en $\delta = 2.2$ y 0.4 ppm, respectivamente. Los datos de RMN de ^1H se muestran en la tabla 3.3.

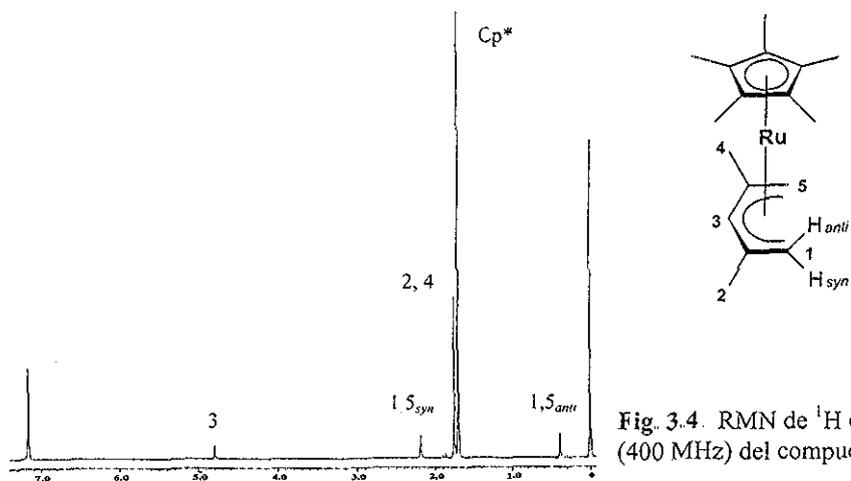
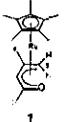
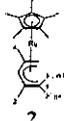


Fig. 3.4. RMN de ^1H en C_6D_6 (400 MHz) del compuesto **2**

Tabla 3.3. Datos de RMN de ^1H en C_6D_6 de los compuestos 1 y 2 (δ , ppm).

Compuesto	Me_2	H_3	Me_4	$\text{H}_{3, \text{anti}}$	$\text{H}_{3, \text{syn}}$	Cp^*
	1.96	4.68	1.48	2.28	3.25	1.59

Compuesto	H_3	$\text{Me}_{2,4}$	$\text{H}_{1,5, \text{anti}}$	$\text{H}_{1,5, \text{syn}}$	Cp^*
	4.78	1.74	0.4	2.2	1.69

3.4.1.3 Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C y experimentos en dos dimensiones para los compuestos 3, 4 y 5.

La asignación de los compuestos 3 y 4 se basa en la figura 3.5, la cual se hizo por comparación de especies análogas^[22, 32] (Anexo 3, pág. 101) y con experimentos de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C (HETCOR, Heteronuclear Shift Correlation) y homonuclear ^1H - ^1H (NOESY, Two-Dimensional Nuclear Overhauser Spectroscopy)^[44].

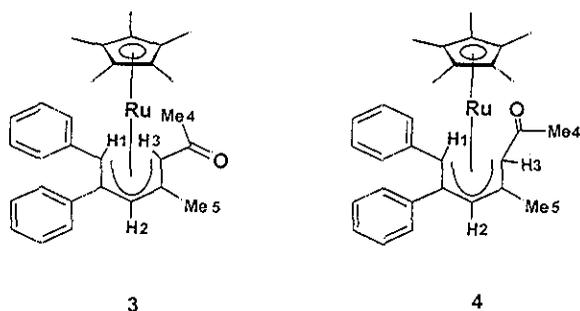


Fig.3.5. Compuestos 3 y 4.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto 3 (Fig. 3.6), muestra una señal simple para el Cp^* $\delta = 1.36$ ppm y 5 señales también simples, una para cada protón del ligante pentadienilo, mientras que las señales de los protones aromáticos se observan como multipletes en $\delta = 6.7$ y 7.4 ppm. El hidrógeno H2 se encuentra a frecuencias altas en un desplazamiento de $\delta = 5.06$ y los dos hidrógenos *anti* H1 y H3 en $\delta = 2.49$ y 1.03 ppm respectivamente ($\Delta\delta = 1.46$ ppm); para los metilos Me4 y Me5 se observan dos señales simples, una para cada uno, en $\delta = 2.02$ y 2.43 ppm. Los desplazamientos químicos de RMN de ^1H se encuentran resumidos en la tabla 3.4 al final de esta sección.

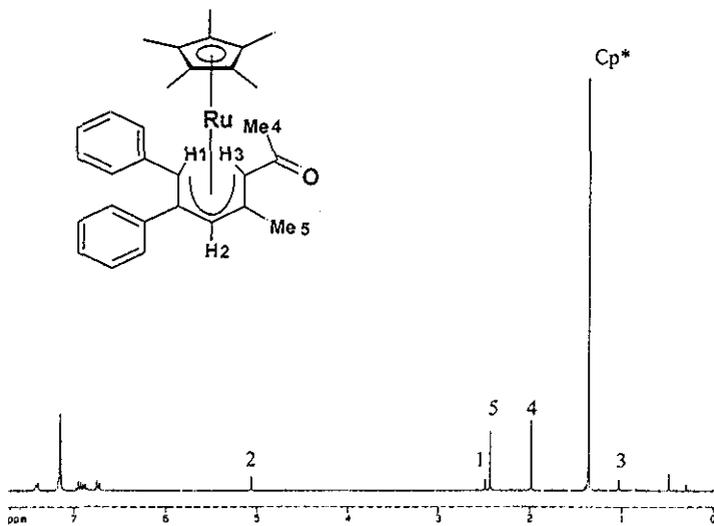


Fig. 3.6. RMN de ^1H del compuesto 3 en C_6D_6 (300 MHz)

Por otra parte, el espectro de RMN de ^1H del compuesto 4 (Fig 3.7), muestra el mismo número de señales y un patrón muy parecido al compuesto 3; sin embargo, los desplazamientos químicos son diferentes a los encontrados para 3, indicando la presencia de un isómero. Las señales de los protones aromáticos se observan como señales múltiples en $\delta = 6.9\text{-}7.3$ ppm, los metilos Me4 y Me5 en $\delta = 2.09$ y 1.54 ppm respectivamente, el protón central H2 en $\delta = 5.29$ ppm y los hidrógenos H1 $_{anti}$ y H3 $_{syn}$ en $\delta = 3.73$ y 1.94 ppm, con una $\Delta\delta = 1.79$ ppm Ver la tabla 3.4 al final de esta sección.

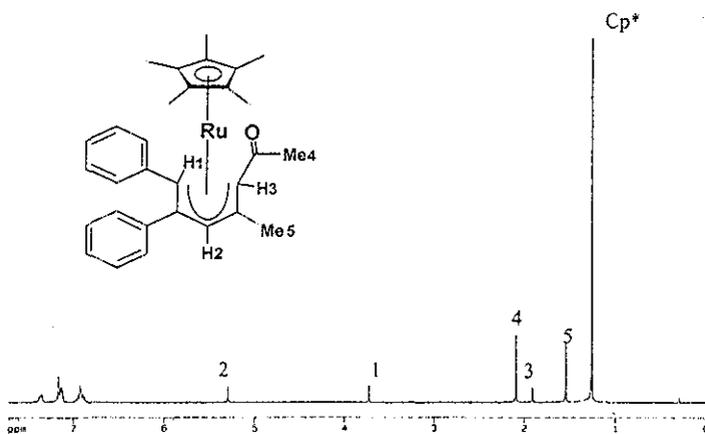


Fig. 3.7. RMN de ^1H del compuesto 4 en C_6D_6 (300 MHz)

Los espectros de RMN de ^{13}C y el experimento de identificación de protones unidos a los átomos de carbono (APT, Attached Proton Test) de los compuestos 3 y 4, muestran señales bien definidas para cada átomo de carbono en la molécula, además de que es posible diferenciar claramente los carbonos cuaternarios, los metinos y los metilos. Por otra parte, cabe señalar la presencia en ambos compuestos, de carbonos cuaternarios en la región característica para el grupo carbonilo de un compuesto típicamente orgánico, lo que indica que el carbonilo que en un principio tenía su carga deslocalizada formando el oxopentadienilo, ahora está como una cetona, con la carga localizada sobre el átomo de oxígeno.

Las señales para los átomos de carbono de estas moléculas fueron asignadas por comparación con el compuesto precursor y con otras especies análogas.^[32] Los desplazamientos químicos correspondientes se encuentran resumidos en la tabla 3 5

A continuación se muestran las figuras correspondientes de los espectros de ^{13}C y APT de los compuestos 3 y 4 (Fig 3 8-3 11)

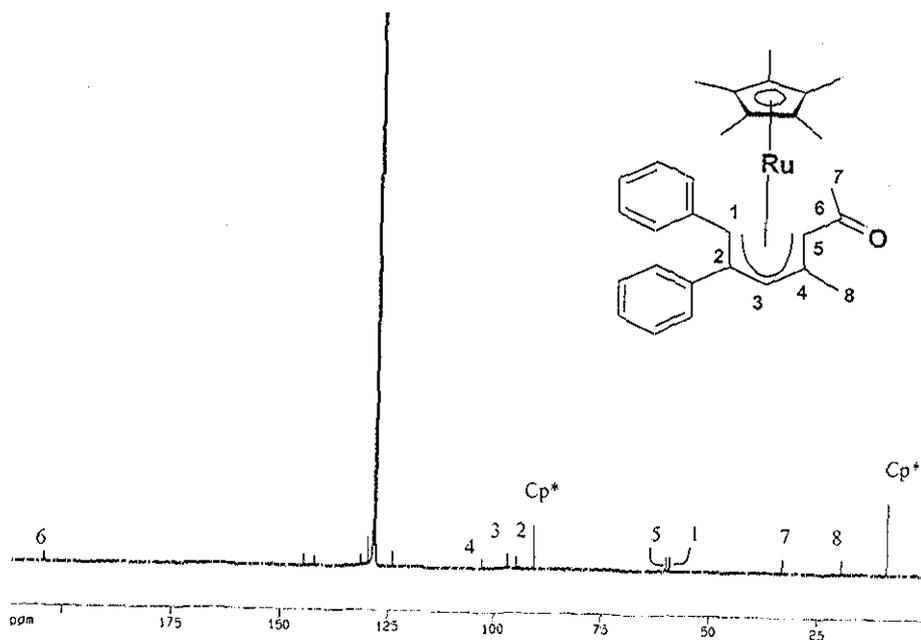


Fig. 3.8. RMN de ^{13}C del compuesto 3 en C_6D_6 (75.5 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

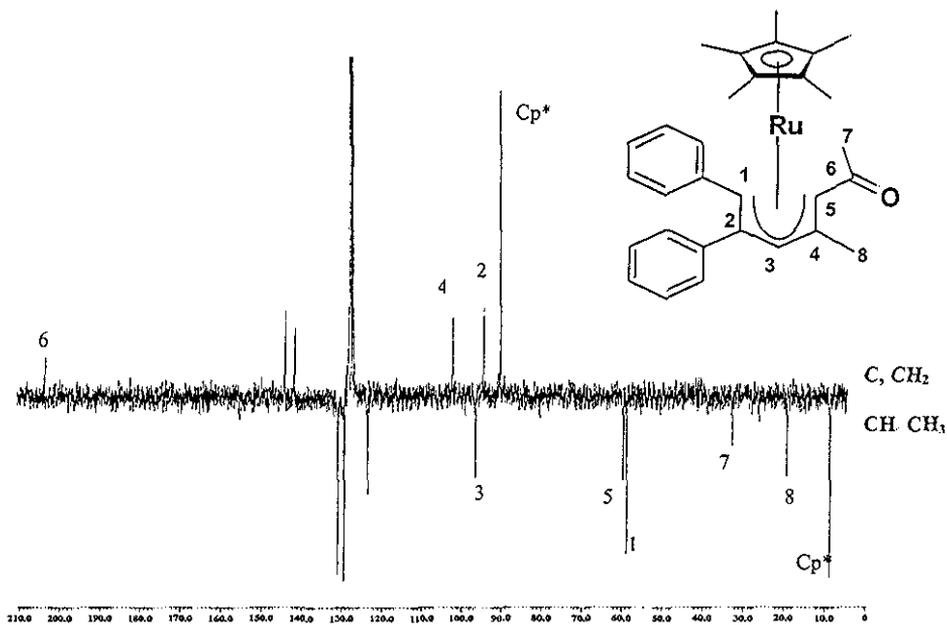


Fig. 3.9. APT del compuesto 3 en C_6D_6 (67.94 MHz)

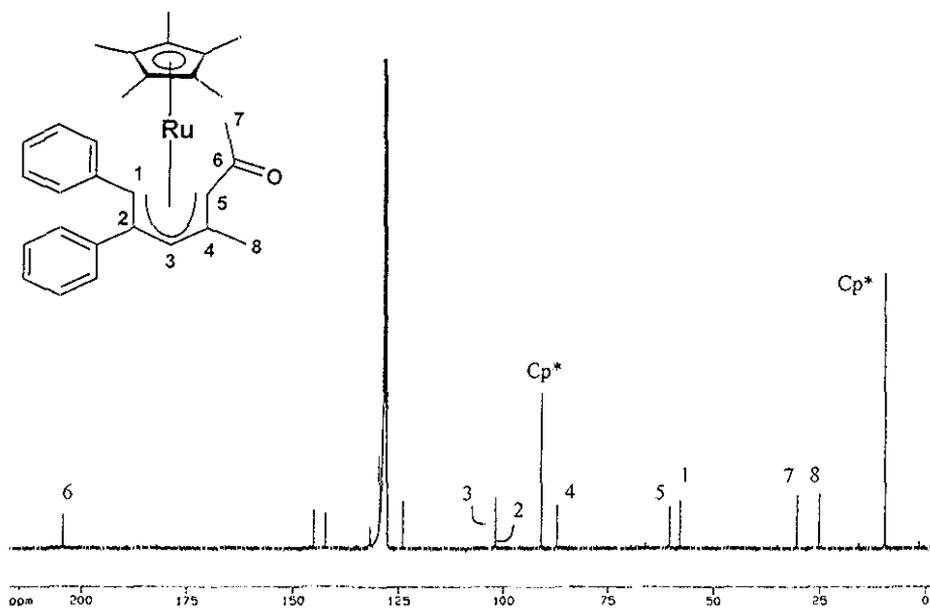


Fig. 3.10. RMN de ^{13}C de 4 en C_6D_6 (75.5 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

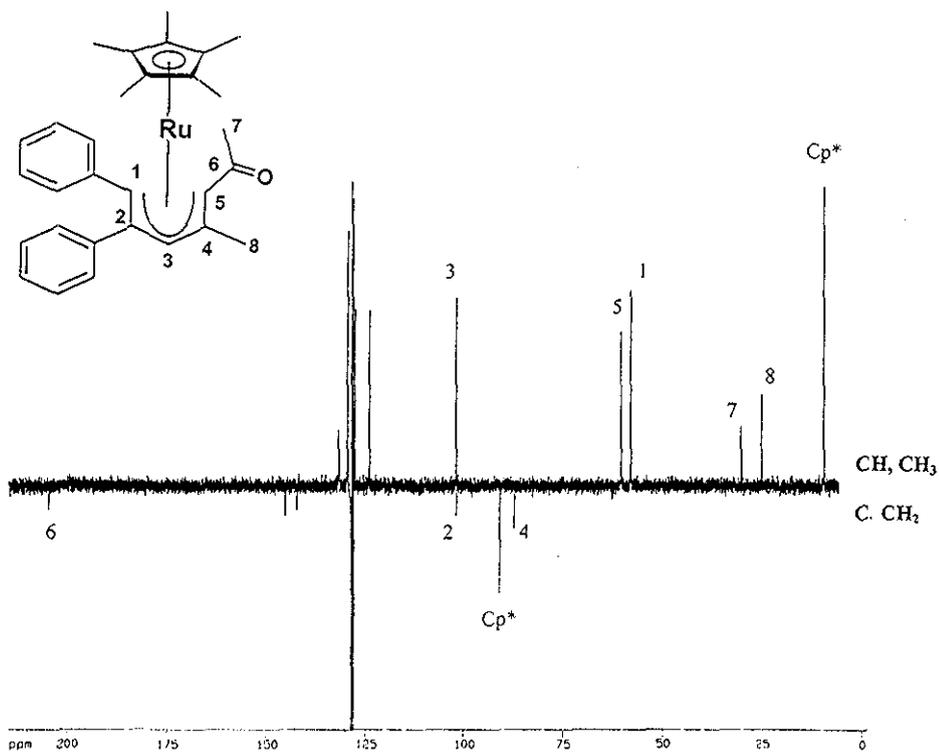


Fig. 3.11. APT del compuesto 4 en C₆D₆ (75.5 MHz)

El espectro en dos dimensiones HETCOR complementa la asignación correcta de los carbonos e hidrógenos en ambas moléculas 3 y 4 (Fig. 3.12 y 3.13).

La clave para establecer con precisión la estructura molecular de los dos compuestos 3 y 4, dado que son muy semejantes, se obtuvo a partir de un experimento NOESY, donde observamos las interacciones a través del espacio de los protones más cercanos, pudiendo establecer la orientación de cada uno de éstos en la molécula.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

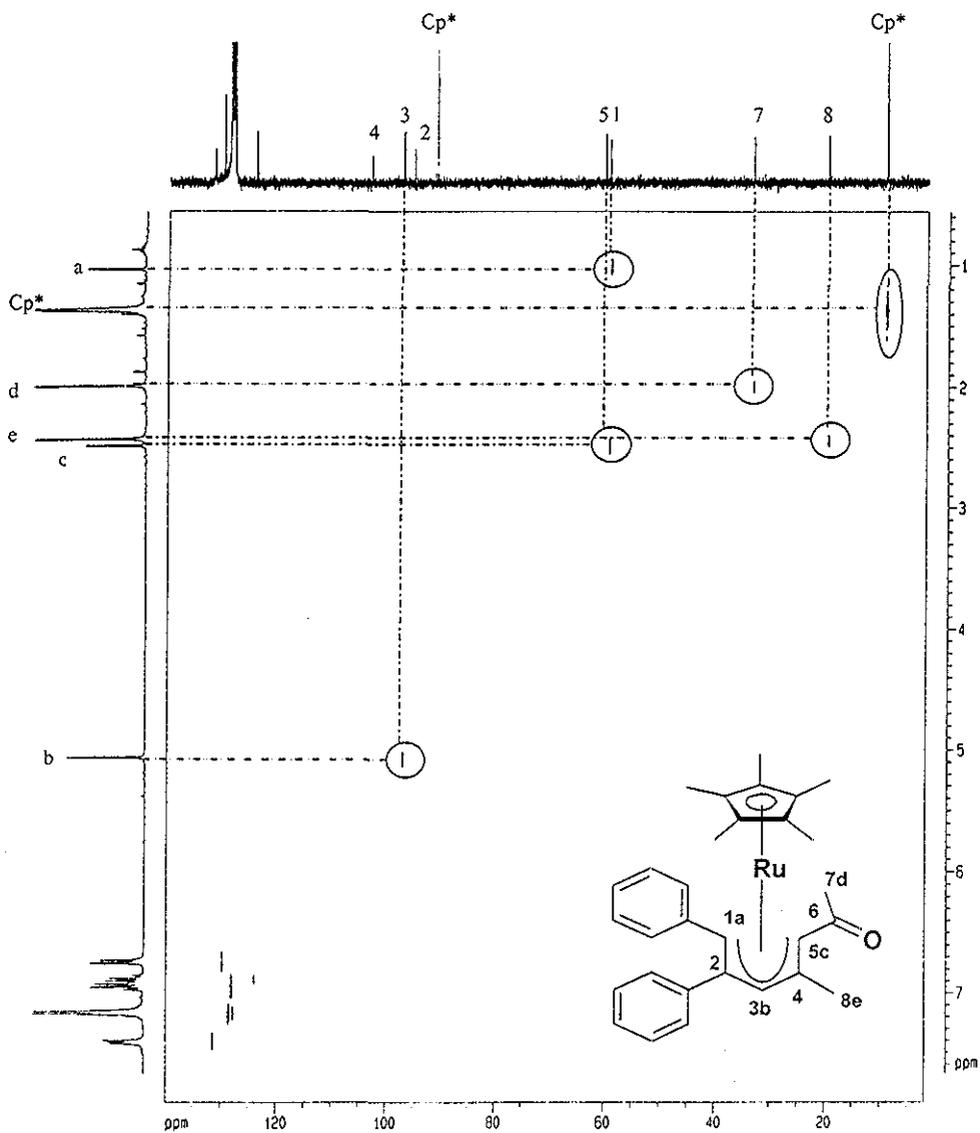


Fig. 3.12. HETCOR del compuesto 3 en C_6D_6 (75 y 300 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

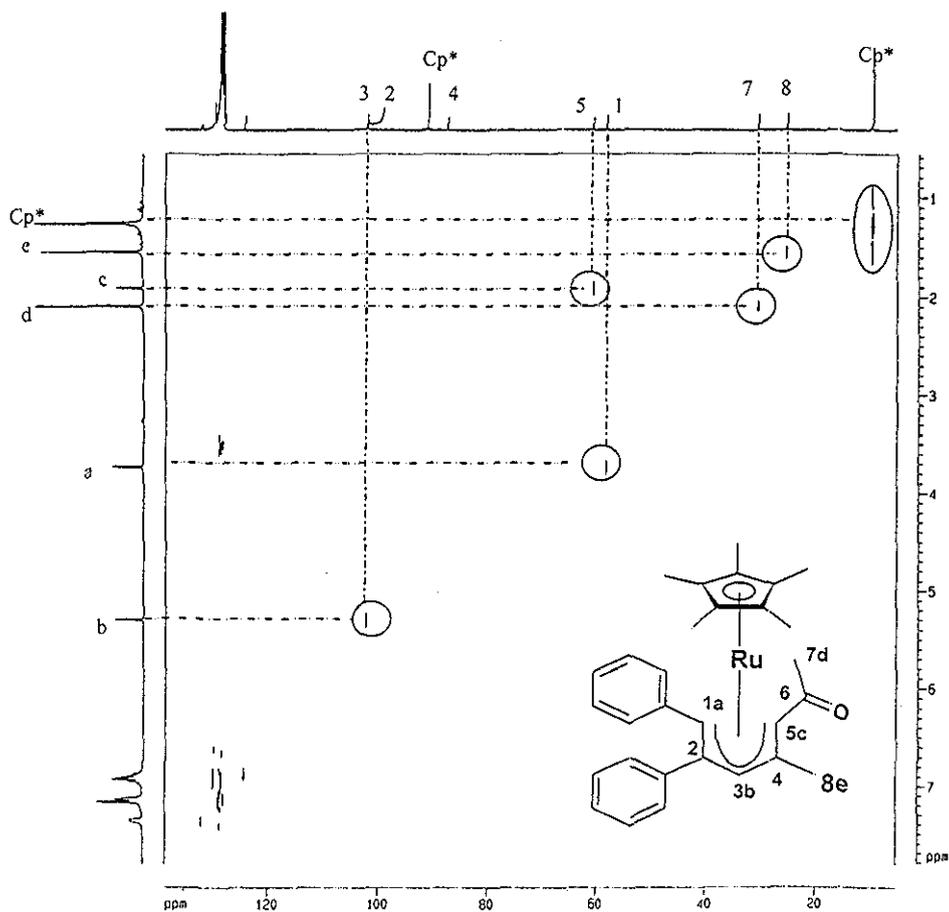


Fig. 3.13. HETCOR del compuesto 4 en C_6D_6 (75 y 300 MHz)

Para el compuesto 3 (Fig 3 14) se observó una interacción entre el protón H1 con los protones aromáticos y a su vez el H1 con el H3, lo que indica que ambos son hidrógenos *anti*. Por otra parte, se observa una interacción débil del protón H2 con los protones aromáticos y con el metilo 5. La interacción entre el protón H3 y el Me4 o bien la interacción entre el Me5 y el Me4 no son muy claras, posiblemente debido al giro del grupo carbonilo en la molécula.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

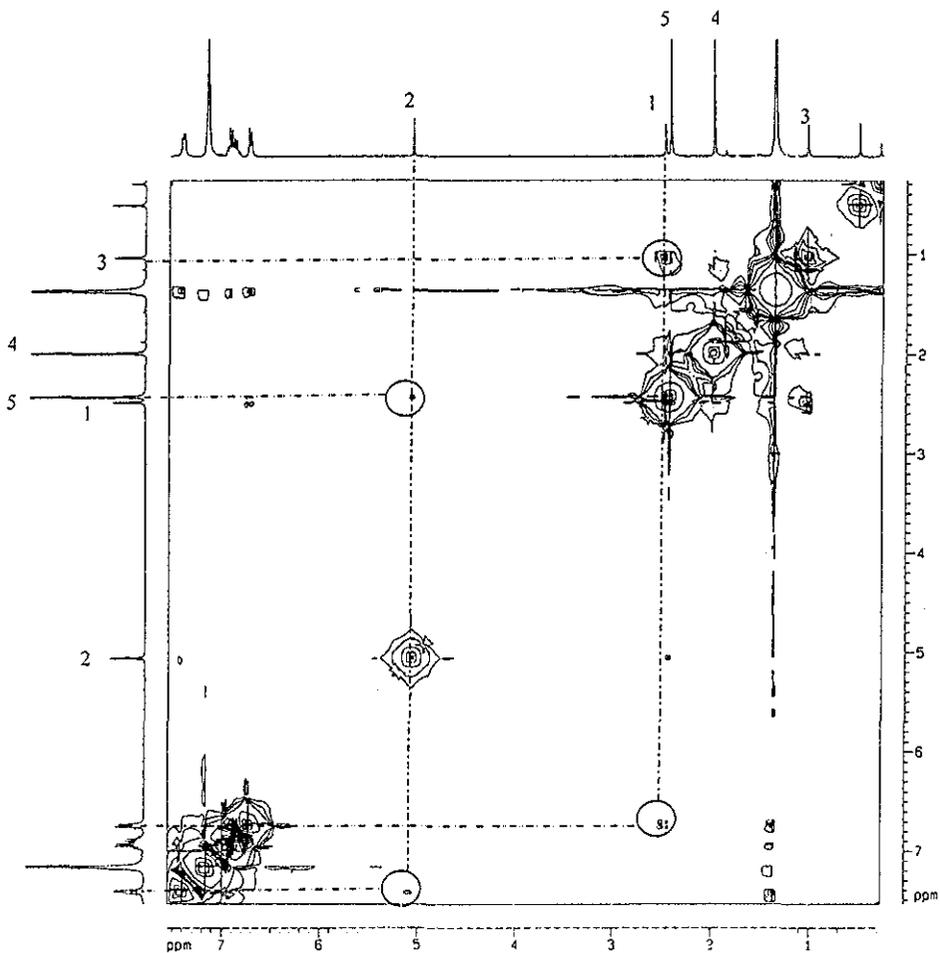
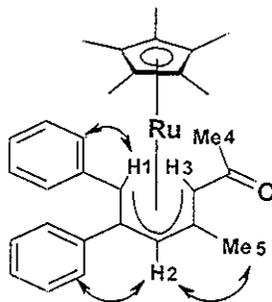


Fig 3.14. NOESY del compuesto 3 en C_6D_6 (300 MHz)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para el caso del compuesto 4 (Fig. 3.15) se observa claramente que no hay interacción entre los protones H1 y H3, lo que conduce a pensar que alguno de los dos protones es *anti* y el otro *syn*. Cabe señalar que el experimento no es del todo claro ya que las interacciones esperadas son muy débiles. Sin embargo, de acuerdo a los datos espectroscópicos anteriormente discutidos, se puede inferir que hay ciertas interacciones entre los protones aromáticos con el protón H2 y éste a su vez con el Me5. En este experimento no se observa interacción del protón H1 y los protones aromáticos por lo que se hace un experimento NOE (Nuclear Overhauser Effect) el cual corrobora la existencia de esta interacción, además de confirmar la interacción entre el Me5 y H3.

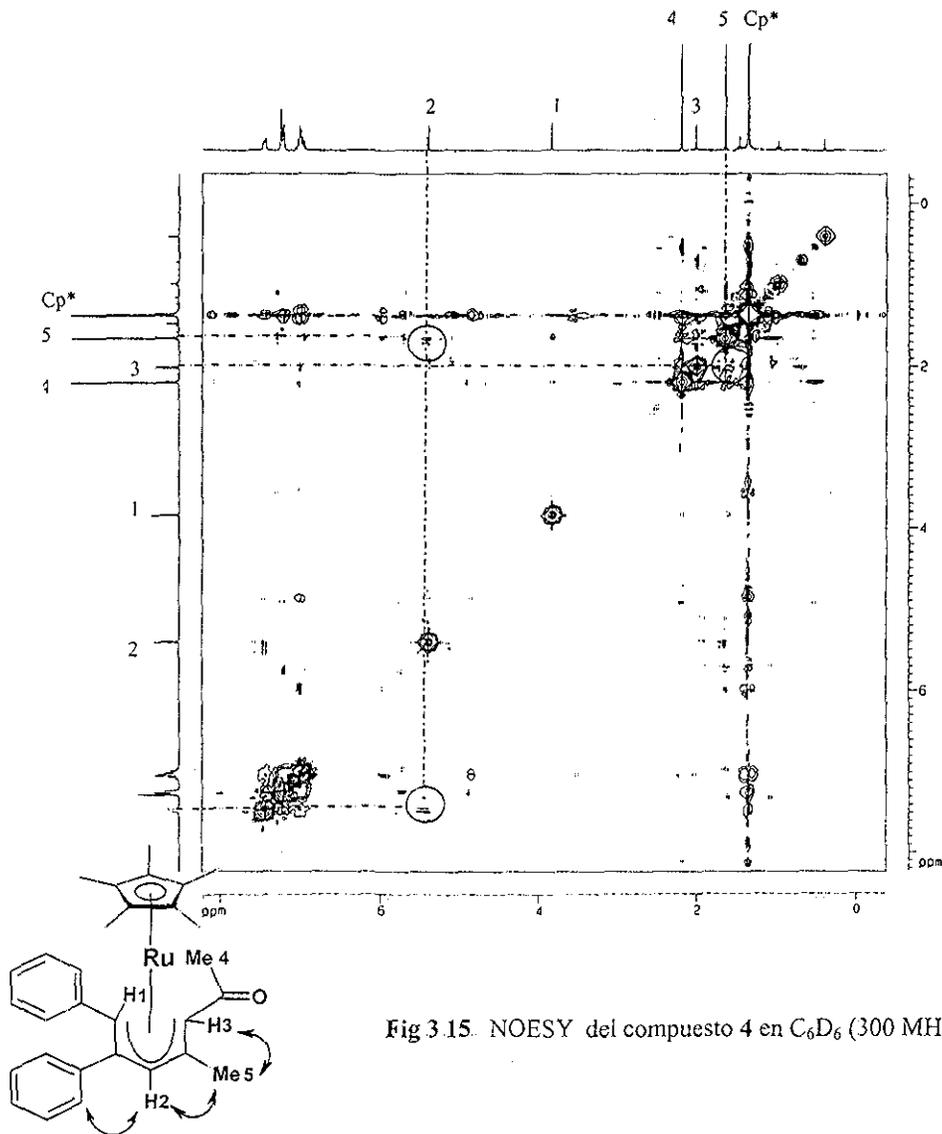


Fig 3.15. NOESY del compuesto 4 en C_6D_6 (300 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** (Fig. 3.16) muestra señales simples para los protones *anti* H1 y H3 en $\delta = 2.58$ y 1.07 ppm, respectivamente, al igual que para el protón H2 en $\delta = 5.38$ ppm. Se observan también señales simples para un metilo en $\delta = 1.87$ ppm y otra para el Cp* en $\delta = 1.38$ ppm. Se tienen dos señales dobles de dobles con una constante de acoplamiento $J = 15.3$ Hz que corresponden a los protones H5 y H6. La señal correspondiente al H7 no se observa, ya que se encuentra traslapada con las señales múltiples que corresponden a los protones aromáticos de los fenilos. Cabe señalar que la zona asignada para protones aromáticos es más compleja comparada con lo encontrado para los compuestos **3** y **4**, lo que indica la presencia de al menos dos moléculas de alquino presentes y al sólo haber una señal de metilo, así como la presencia del grupo metileno, lleva a pensar en la activación de un enlace C-H de un metilo, generando otro enlace carbono-carbono con una segunda molécula de alquino. Los desplazamientos químicos se encuentran resumidos en la tabla 3.4

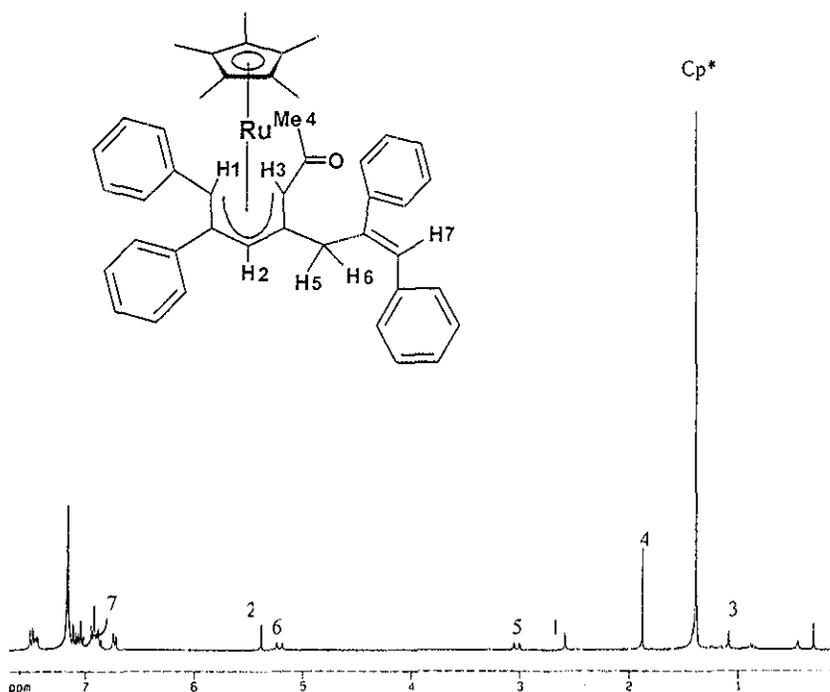


Fig. 3.16. RMN de ^1H del compuesto **5** en C_6D_6 (300 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las señales de RMN de ^{13}C del compuesto 5 se asignaron a partir de datos espectroscópicos de los compuestos análogos 3, 4 y 7. Las señales correspondientes a los C9 y C10 se asignan tentativamente basándose en el desplazamiento de los dobles enlaces, estos se encuentran dentro de la zona de los carbonos de los grupos aromáticos y como puede observarse se confirma que se tienen señales para más de una molécula de alquino. La señal correspondiente al carbono cuaternario del carbonilo se observa en $\delta = 204.6$ ppm, característico para un carbonilo de una molécula orgánica. Los datos espectroscópicos restantes se especifican en la tabla 3.5. El espectro APT muestra claramente la presencia de un metileno, así como una sola señal para un metilo que comprueba la activación de uno de los metilos del compuesto precursor.

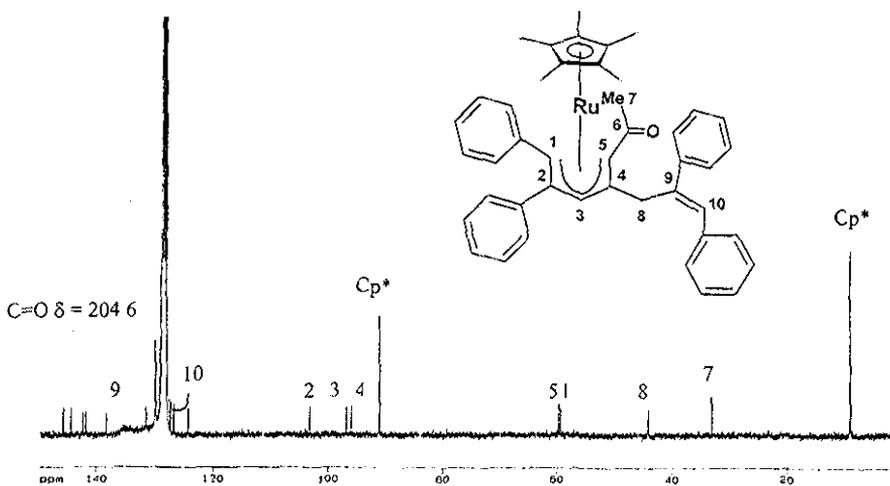


Fig. 3.17. RMN de ^{13}C del compuesto 5 en C_6D_6 (75.5 MHz)

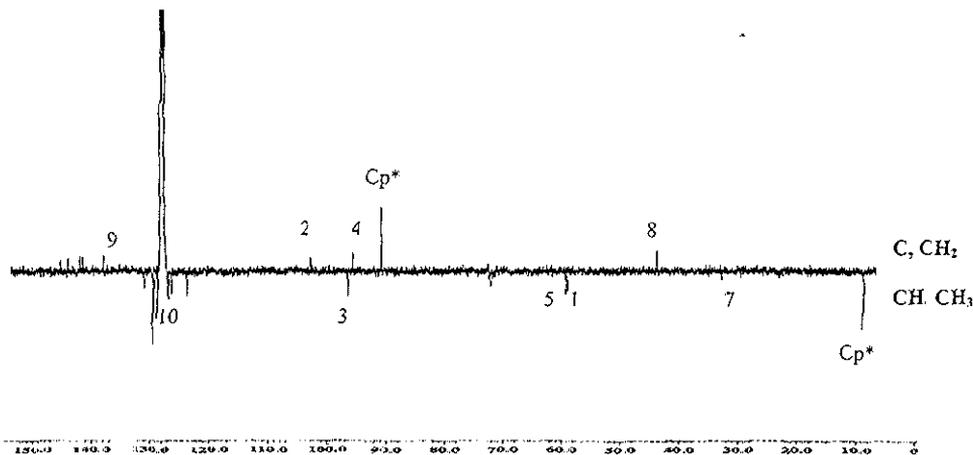


Fig. 3.18. APT del compuesto 5 en C_6D_6 (100.5 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro en dos dimensiones HETCOR (Fig. 3.19) muestra la correlación ^1H - ^{13}C para cada uno de los metinos de la molécula, sin embargo no es posible observar la correlación de los protones diastereotópicos del carbono C8 (haciendo un corte más interno puede observarse la correlación de por lo menos uno de ellos), debido a las condiciones empleadas al realizar el experimento.

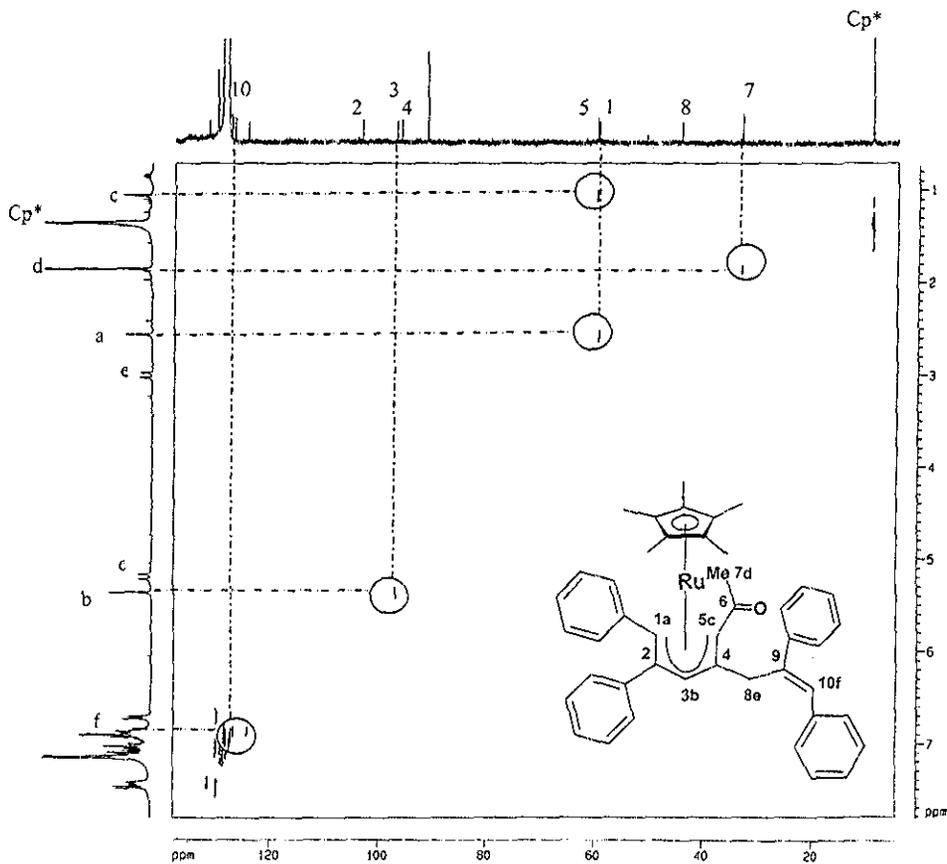


Fig. 3.19. HETCOR del compuesto 5 en C_6D_6 (75 y 300 MHz)

Obteniendo el espectro en dos dimensiones NOESY (Fig. 3.20), se confirma la estructura propuesta donde los protones H1 y H3 son *anti*, ya que se observa una interacción entre los protones aromáticos y el H1 y a su vez éste con el protón H3. Se observa una interacción del protón H2 con protones aromáticos y con uno de los protones diastereotópicos H5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se propone que la segunda molécula del alquino tiene una isomería *trans*, debido a la interacción del protón H6 con los protones aromáticos de uno de los fenilos, y a su vez como se esperaba, se observa la interacción intensa entre los protones diastereotópicos H5 y H6

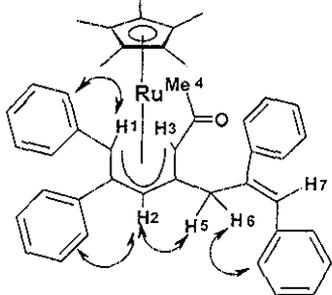
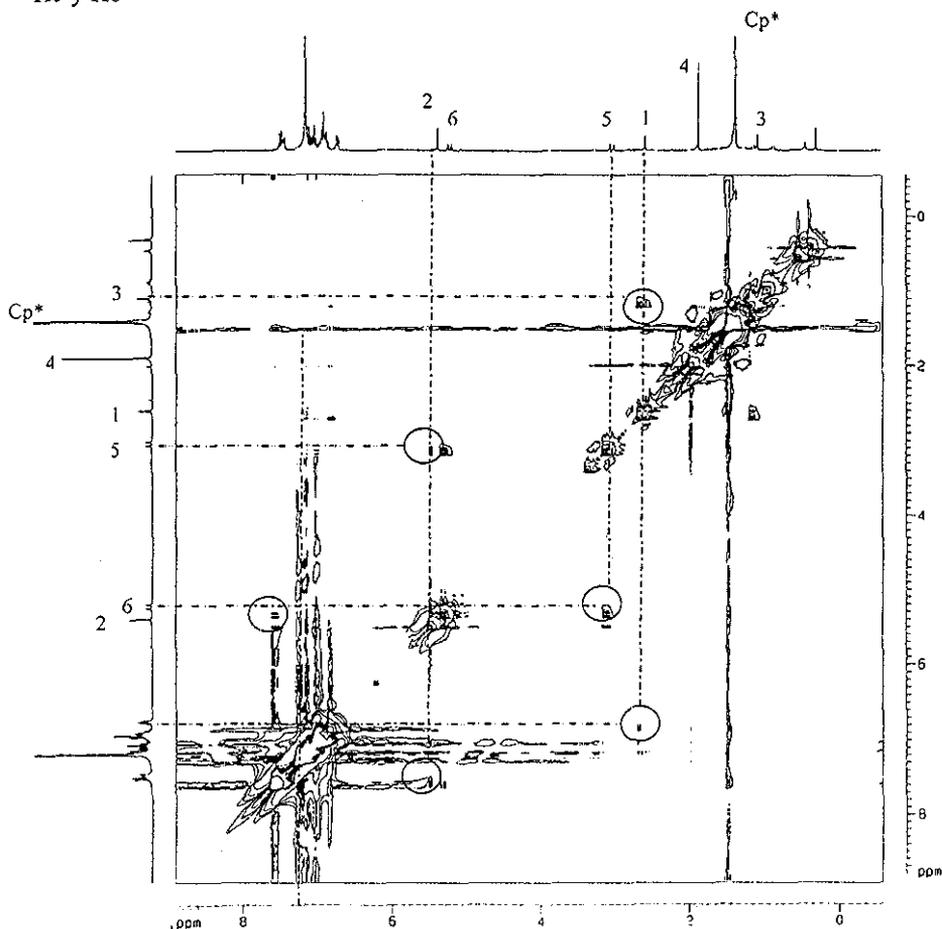


Fig. 3.20. NOESY del compuesto 5 en C_6D_6 (300 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.4. Datos de RMN de ^1H en C_6D_6 de los compuestos 3, 4 y 5 (δ , ppm)

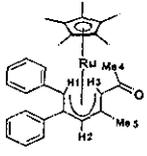
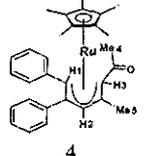
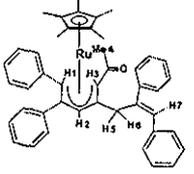
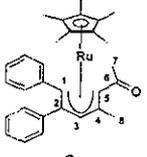
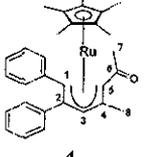
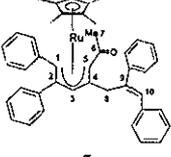
Compuesto	H1	H2	H3	Me4	Me5	H5	H6	H7	Cp*	Fenilos
 <p>3</p>	2.49	5.06	1.03	2.02	2.43	----	----	----	1.36	6.7-7.4
 <p>4</p>	3.73	5.29	1.94	2.09	1.54	----	----	----	1.26	6.9-7.3
 <p>5</p>	2.58	5.38	1.07	1.87	----	3.02	5.21	6.85	1.38	6.7-7.5

Tabla 3.5. Datos de RMN de ^{13}C en C_6D_6 de los compuestos 3, 4 y 5 (δ , ppm)

Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	Cp*	Cp*	Fenilos
 <p>3</p>	59.3	102.8	97.0	95.1	60.1	204.4	33.2	19.7	---	---	90.9	9.2	124.1-144.7
 <p>4</p>	58.1	102.0	102.2	87.2	60.8	204.5	30.5	25.3	---	---	91.0	9.8	124.1-145.3
 <p>5</p>	59.6	103.4	97.0	96.1	59.9	204.5	33.2	44.3	138.4	127.3	91.3	9.2	124.3-145.7

3.4.1.4 Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C y experimentos en dos dimensiones para los compuestos 6 y 7.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto 6 muestra señales simples correspondientes a cada uno de los protones asignados, excepto el protón H2_{anti} que queda oculto bajo la señal del Cp^* en $\delta = 1.62$ ppm y el H5_{anti} se encuentra en $\delta = 0.87$ ppm. Los protones correspondientes a los metoxilos se encuentran en $\delta = 3.50$ y 3.62 ppm. Los metilos de las posiciones 6 y 7 se observan en $\delta = 1.78$ y 2.29 ppm respectivamente; el protón central H4 se observa en $\delta = 5.24$ ppm. Los datos de RMN de ^1H , se resumen en la tabla 3.6 al final de esta sección.

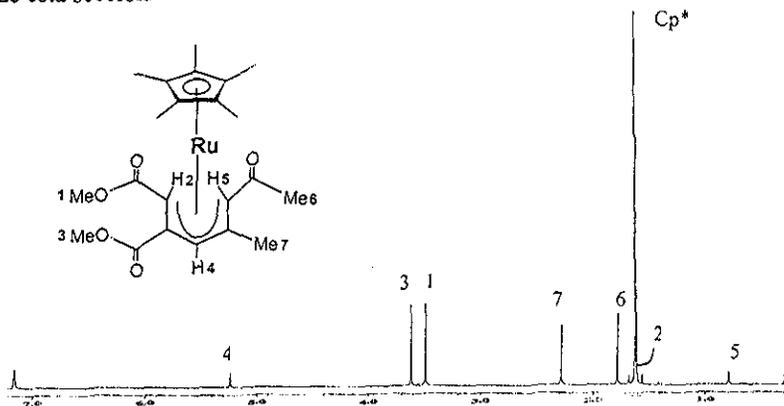


Fig. 3.21. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 6 en C_6D_6 (270 MHz)

La asignación de las señales del espectro de RMN de ^{13}C se hizo basándose en los compuestos 2, 3 y especies orgánicas análogas, los datos espectroscópicos correspondientes se muestran en la tabla 3.7

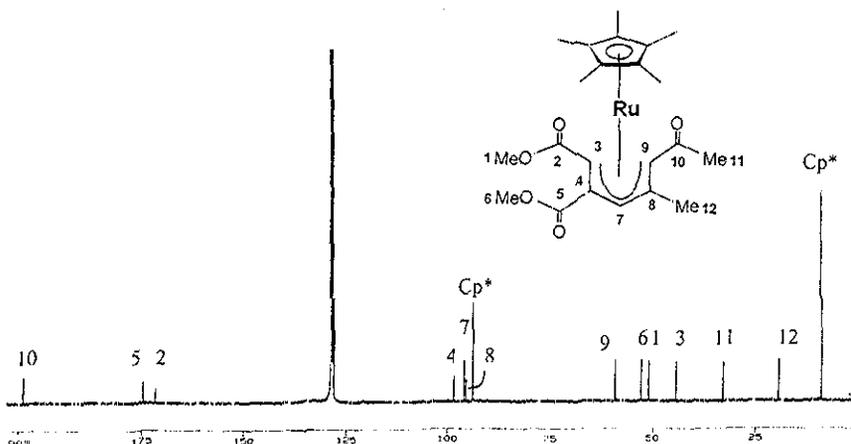


Fig. 3.22. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 6 en C_6D_6 (75.5 MHz)

A partir del experimento en dos dimensiones HETCOR puede confirmarse la correlación existente para cada uno de los metinos y metilos correspondientes, además puede observarse la correlación del carbono C3 con el protón Hb que se encuentra debajo del Cp*.

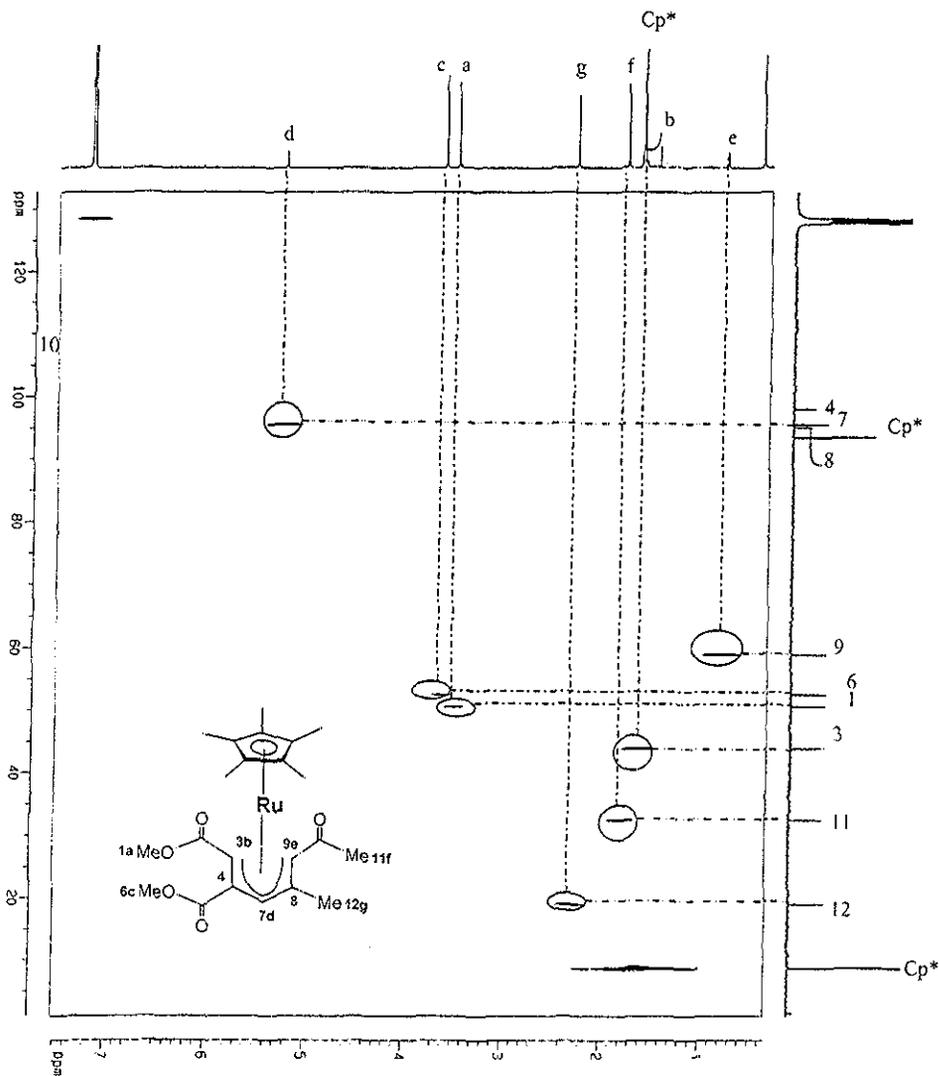


Fig 3.23 HETCOR del compuesto 6 en C_6D_6 (75 5 y 300 MHz)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto 7 muestra 4 señales simples entre $\delta = 3.2$ y 3.5 ppm que corresponden a los metoxilos y una señal para el metilo Me_6 . Se observan 2 señales dobles de protones diastereotópicos en $\delta = 2.84$ y 4.9 ppm con una constante de acoplamiento de $J = 14.7$ Hz. Se tiene al protón central H_4 en $\delta = 5.43$ ppm y los protones *anti* H_2 y H_5 en $\delta = 1.67$ y 0.81 ppm, respectivamente. Finalmente, se observa evidencia del protón olefínico H_9 en $\delta = 6.12$ ppm. Los desplazamientos químicos del compuesto se resumen en la tabla 3.6.

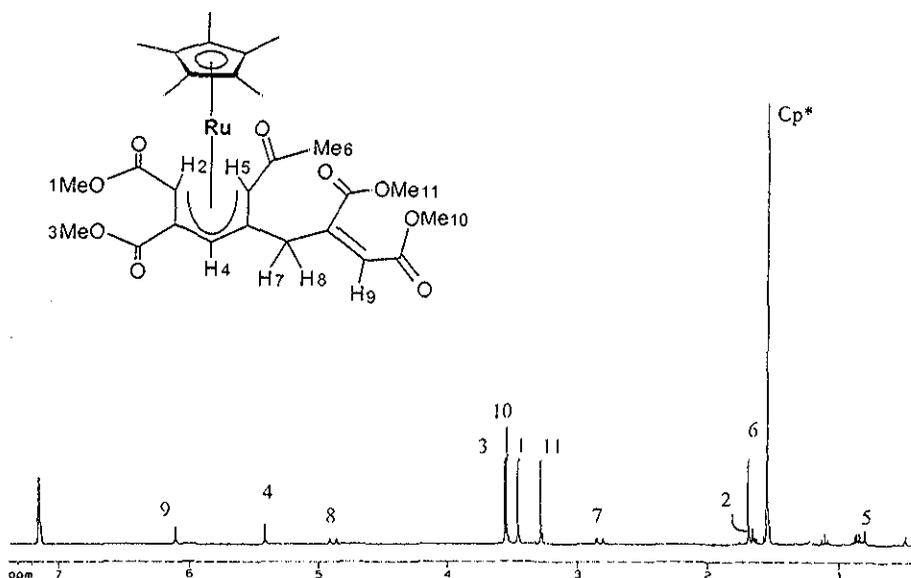


Fig. 3.24. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 7 en C_6D_6 (300 MHz)

El espectro de RMN de ^{13}C -APT del compuesto 7 (Fig. 3.25) muestra los cuatro carbonilos de los grupos éster en $\delta = 165.7$, 168.9 , 170.9 y 174 ppm y los metoxilos en $\delta = 50.9$, 51.6 , 52.4 y 52.8 ppm. No es posible asignar sin ambigüedad cada uno de estos carbonos dado que son muy semejantes, por lo que la asignación mostrada se basa en el compuesto 6 y estructuras orgánicas análogas (Anexo 3, pág. 102). Se observa un grupo carbonilo en $\delta = 203.6$ ppm que confirma nuevamente la presencia de una cetona y un desplazamiento de $\delta = 37.67$ ppm del metileno, además de una señal que corresponde a un metilo unido a un carbonilo en $\delta = 32.54$ ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

También, se observan los carbonos cuaternarios y el metino característicos de una doble ligadura en $\delta = 150.5$ y 121.6 ppm respectivamente, además de los metinos correspondientes a los carbonos C3, C7 y C9. Los datos espectroscópicos de ^{13}C del compuesto 7 se resumen en la tabla 3.7 al final de esta sección

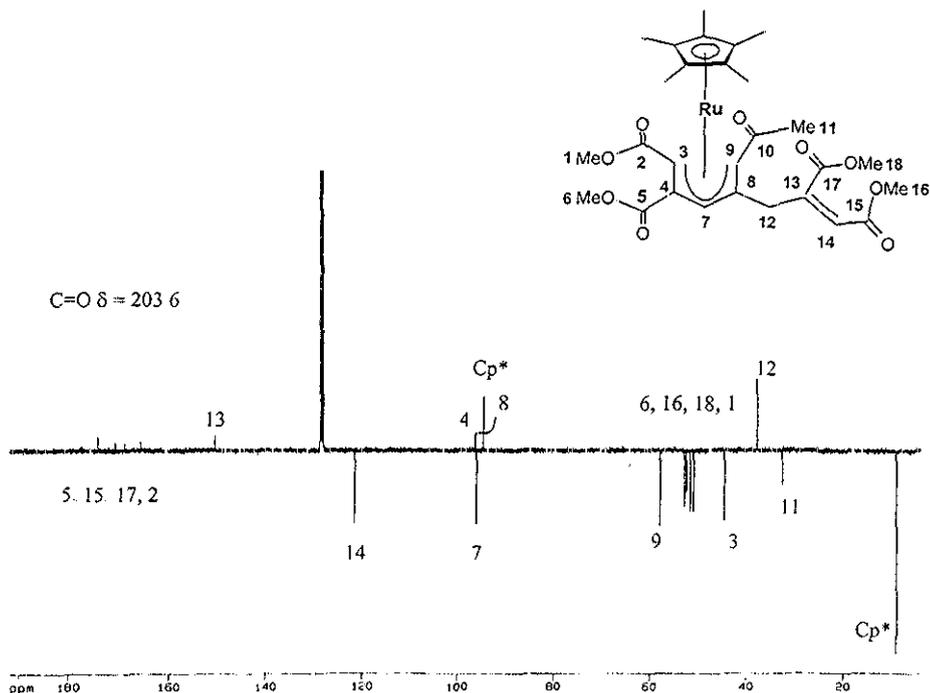


Fig 3.25. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 7 en C_6D_6 (75.5 MHz).

El experimento de correlación $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ (HETCOR) del compuesto 7 (Fig 3.26) muestra claramente la correlación de los carbonos C3, C7, C9 con sus respectivos protones, así como la correlación del protón olefínico (h) con el carbono C14. Se observa también la correlación de los protones diastereotópicos (g) con el C12 y la correlación del carbono C11 correspondiente al metilo (f).

No es posible precisar la asignación inequívoca para cada uno de los carbonos e hidrógenos de los metoxilos (dado que sus desplazamientos son muy semejantes) a pesar de poder establecer una clara correlación entre ellos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

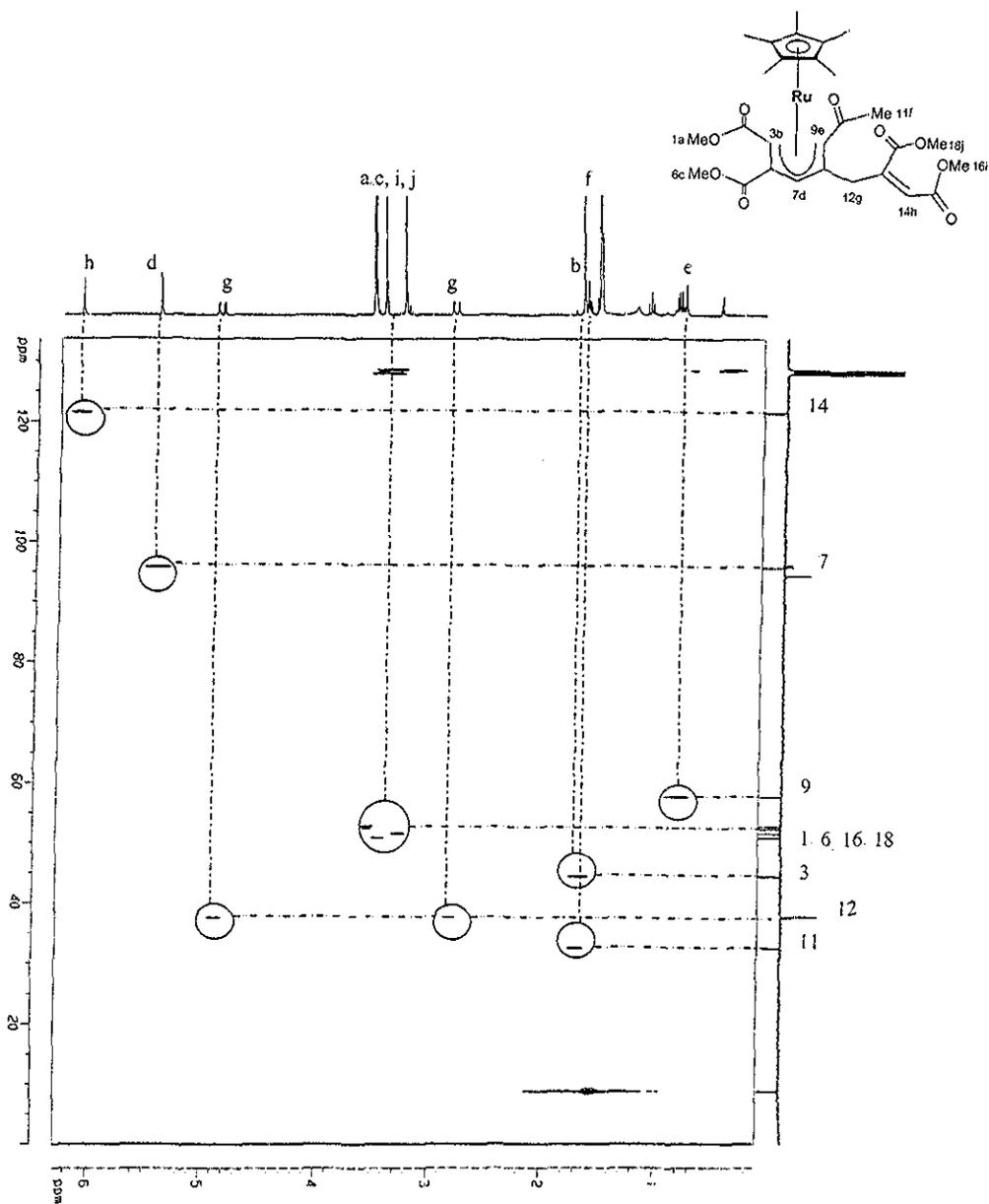


Fig. 3.26. HEICOR del compuesto 7 en C_6D_6 (75.5 y 300 MHz).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.6. Datos de RMN de ^1H en C_6D_6 de los compuestos 6 y 7 (δ , ppm).

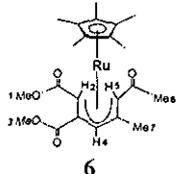
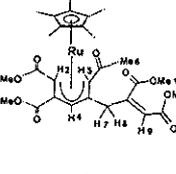
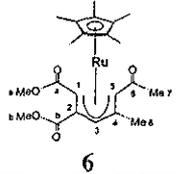
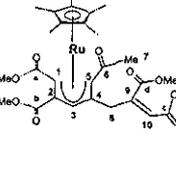
Compuesto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Cp^*
 <p>6</p>	3.50	1.62	3.62	5.24	0.87	1.78	2.29	----	----	----	----	1.62
 <p>7</p>	3.46	1.67	3.56	5.43	0.81	1.70	2.84	4.90	6.12	3.55	3.29	1.56

Tabla 3.7. Datos de RMN de ^{13}C en C_6D_6 de los compuestos 6 y 7 (δ , ppm)

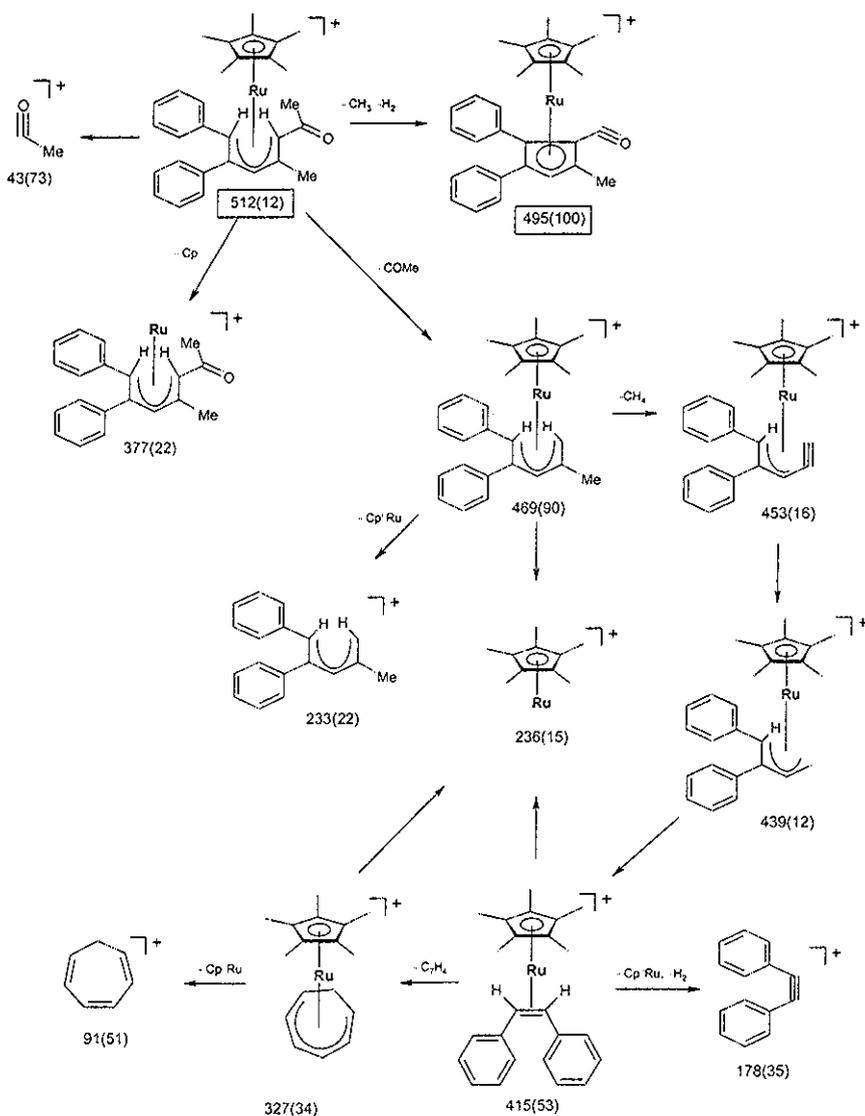
Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C=O Ester	MeO	Cp^*	Cp^* Me
 <p>6</p>	43.9	98.1	95.6	95.1	58.9	203.4	32.5	19.0	----	----	171.3 ^a 174.3 ^b	50.6 ^a 52.5 ^t	93.5	8.7
 <p>7</p>	44.5	96.3	95.9	96.0	57.8	203.6	32.5	37.7	150.5	121.6	165.7 ^c 168.9 ^d 170.9 ^c 174.2 ^b	50.9 ^c 51.6 ^d 52.4 ^c 52.8 ^b	94.4	8.9

^{a,b,c,d} Estos desplazamientos tentativos se asignaron por comparación con el compuesto 6 y especies orgánicas análogas (ver anexo 3, pág. 102)

3.4.2 Espectrometría de masas

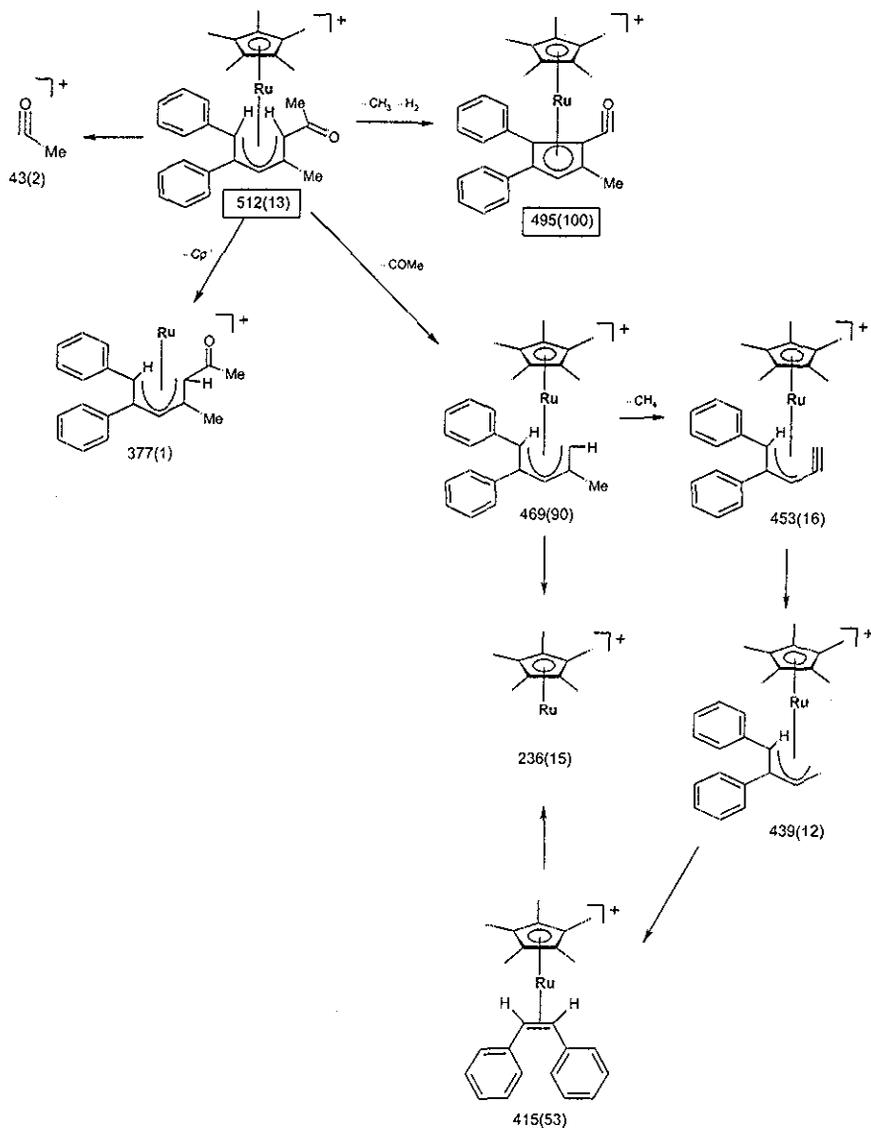
3.4.2.1 Espectrometría de masas para los compuestos 3, 4 y 5.

El espectro de masas del compuesto 3 (anexo 3, pág.103) se obtiene a 70 eV y puede observarse al ion molecular con una m/z de 512, el pico base es de m/z 495 e indica la pérdida de un metilo y una molécula de H_2 . Los posibles fragmentos más estables se muestran en el siguiente esquema:

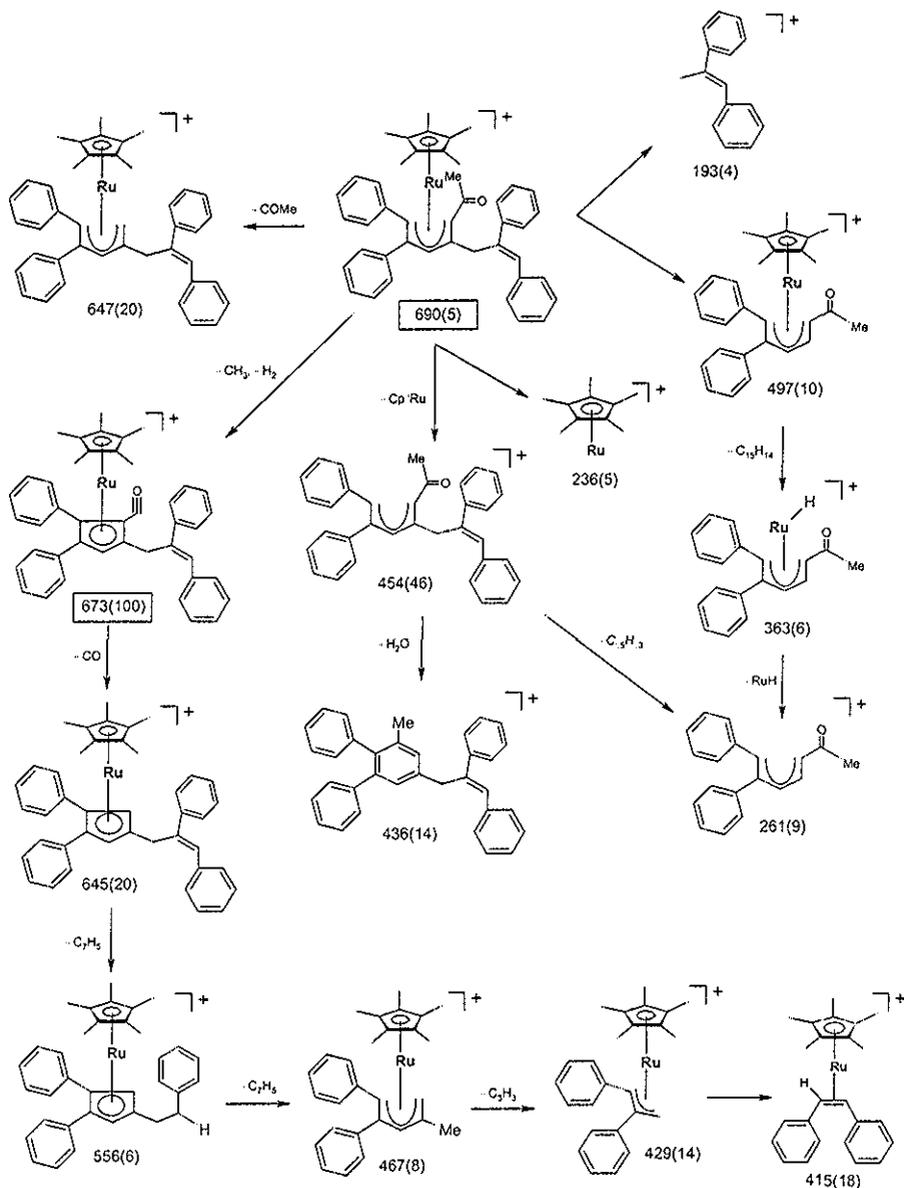


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

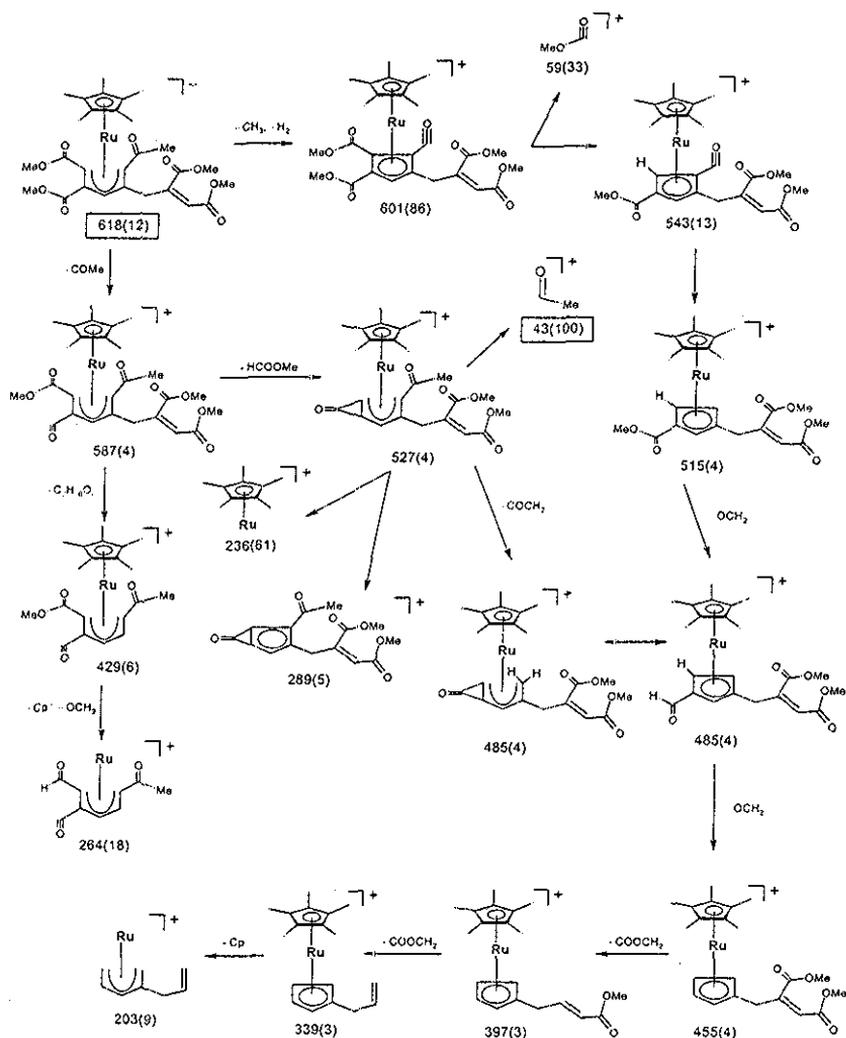
El espectro de masas del compuesto 4 (anexo 3, pág 103) se obtiene a 20 eV, también muestra al ion molecular con una relación m/z de 512, se observa nuevamente el pico base en m/z 495 y se observan algunos de los fragmentos estables encontrados en el patrón de fragmentación del compuesto 3, con una abundancia diferente. A continuación se presenta una propuesta del patrón de fragmentación de este compuesto:



El espectro de masas del compuesto 5 (anexo 3, pág.104) se obtiene a 20 eV, muestra al ion molecular en m/z de 690, el pico base es de m/z 673 e indica la pérdida de un metilo y una molécula de H_2 . Se observan algunos de los fragmentos estables encontrados en el patrón de fragmentación de los compuestos 3 y 4, con una abundancia diferente. A continuación se presenta una propuesta del patrón de fragmentación de este compuesto:



El espectro de masas del compuesto 7 (anexo 3, pág 105) se obtiene a 70 eV, también muestra al ion molecular con una relación m/z de 618, pero ahora el pico base se observa en m/z 43. A continuación se muestran los posibles patrones de fragmentación de este compuesto:



Con excepción del compuesto 7 es interesante observar que independientemente del producto de acoplamiento, el pico base corresponde a la pérdida de un metilo y una molécula de H_2 . Para corroborar cada uno de los posibles fragmentos aquí planteados, es necesario efectuar experimentos de espectrometría de masas de disociación inducida por colisión (CID) y espectroscopia de masas de alta resolución (EMAR)

3.4.2.3 Análisis elemental

El análisis elemental de los compuestos 3, 4 y 6 concuerda con los porcentajes de carbono e hidrógeno calculados. El análisis elemental del compuesto 7 no concuerda con lo estimado, sin embargo, el espectro de masas muestra al ion molecular en una relación m/z de 618 que corresponde al peso molecular de éste compuesto. En la tabla siguiente, se muestran los porcentajes de carbono e hidrógeno obtenidos.

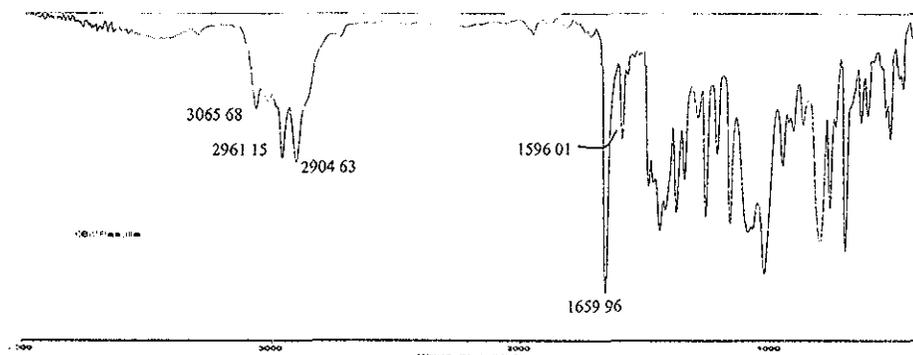
Compuesto	Formula química	%C	% C	%H	%H
		Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
3	$C_{30}H_{34}ORu$	70.42	70.31	6.70	6.90
4	$C_{30}H_{34}ORu$	70.42	70.15	6.70	6.80
6	$C_{22}H_{30}O_5Ru$	55.57	54.76	6.36	6.62

3.4.3 Espectroscopía en el IR

La región espectral normal entre 4000 y 650 cm^{-1} es la más generalizada en el estudio de los ligandos orgánicos en complejos organometálicos. La utilidad del infrarrojo es particularmente importante en este estudio para detectar los grupos carbonilo presentes en las moléculas orgánicas coordinadas al metal.

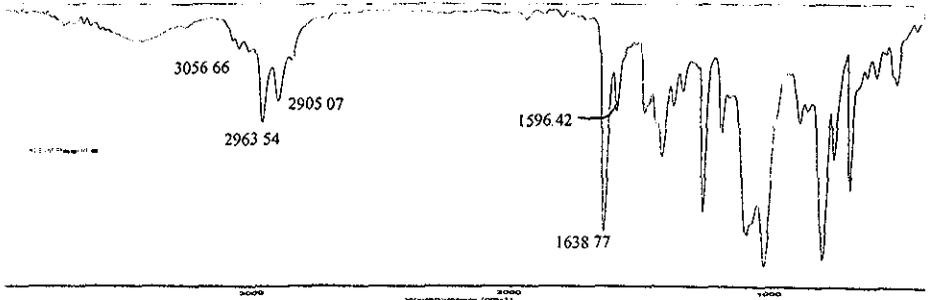
3.4.3.1 Espectroscopía en el IR de los compuestos 3 y 4

El espectro en el IR del compuesto 3, muestra una banda característica para el grupo carbonilo en 1660 cm^{-1} , las bandas de estiramiento doble enlace $C=C$ en 1596 cm^{-1} y las bandas de estiramiento correspondientes a los enlaces $C-H$ en 2905 , 2961 y 3066 cm^{-1} .



Espectroscopía en el IR del compuesto 3 en KBr

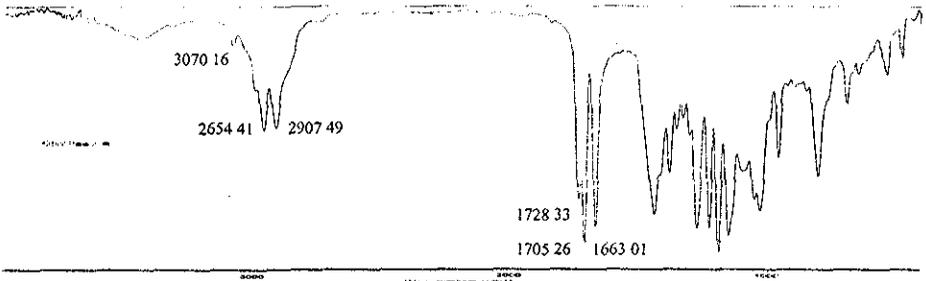
El espectro en el IR del compuesto 4, muestra un patrón parecido al de 3. Para este compuesto la banda del grupo carbonilo se encuentra en 1639 cm^{-1} , las bandas de $C=C$ doble enlace en 1596 y las bandas correspondientes a los enlaces $C-H$ en 2905 , 2964 y 3057 cm^{-1} .



Espectroscopía en el IR del compuesto 4 en KBr

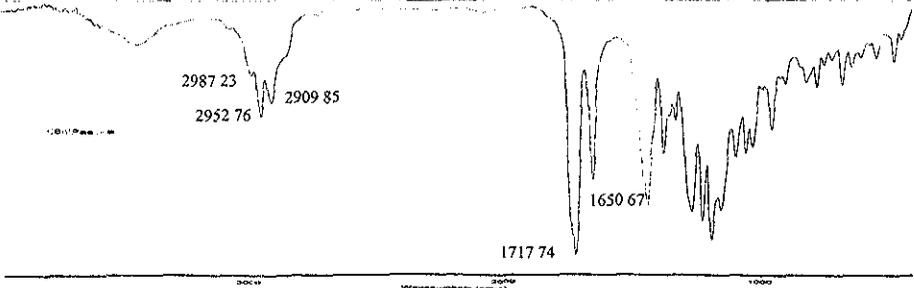
3.4.3.2 Espectroscopía en el IR de los compuestos 6 y 7

El espectro en el IR del compuesto 6, muestra una banda característica para el grupo carbonilo en 1663 cm^{-1} , y dos bandas de estiramiento C=O que corresponden a los grupos éster de la molécula en 1705 y 1728 cm^{-1} . Las bandas de estiramiento correspondientes a los enlaces C-H se observan en 2908 , 2954 y 3070 cm^{-1} .



Espectroscopía en el IR del compuesto 6 en KBr

El espectro en el IR del compuesto 7, muestra una banda característica para el grupo carbonilo en 1651 cm^{-1} , y una banda que corresponde a los grupos éster de la molécula en 1718 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a los enlaces C-H se observan en 2910 , 2953 y 2987 cm^{-1} .



Espectroscopía en el IR del compuesto 7 en KBr

3.4.4 Estudio de la estructura cristalina

Los cristales de los compuestos 3, 4 y 6 se obtuvieron de una solución de éter etílico a temperatura ambiente. La colección de los datos de difracción de rayos X se hizo en un equipo detector de área Kappa CCD y el refinamiento de los datos usando el programa SHELX. Los datos cristalográficos de estos compuestos se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Datos del cristal y refinamiento de los compuestos 3, 4 y 6.

Compuesto	3	4	6
Fórmula química	C ₃₀ H ₃₄ ORu	C ₃₀ H ₃₄ ORu	C ₂₂ H ₃₀ O ₃ Ru
Peso fórmula	511.64	511.64	475.53
Tamaño del cristal, mm]	0.15 x 0.08 x 0.05	0.09 x 0.10 x 0.12	0.15 x 0.10 x 0.09
Color del cristal	Amarillo	Amarillo	Rojo
Forma	Hojuela	Hojuela	Hojuela
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico	Triclínico
Grupo espacial	P 21/n	P 21 21 21	P -1
a, [Å]	16.7107 (4)	17.0870 (3)	14.762 (2)
b, [Å]	7.5123 (2)	17.1480 (7)	17.355 (3)
c, [Å]	20.7493 (6)	8.5900 (8)	18.507 (3)
α, [°]	90.00	90.00	86.101 (7)
β, [°]	101.9560 (1)	90.00	67.493 (8)
γ, [°]	90.00	90.00	81.562 (9)
Volumen, [Å ³]	2548.27 (12)	2516.9 (3)	4332.3 (12)
Z	4	4	8
Densidad (calculado), ρ, [Mg/m ³]	1.334	1.350	1.458
Coef. Abs., μ, [mm ⁻¹]	0.634	0.642	0.752
F(000)	1064	1064	1968
Difractómetro	Kappa CCD	Kappa CCD	Kappa CCD
Radiación y longitud de onda	MoKα λ = 0.71073 Å	MoKα λ = 0.71073 Å	MoKα λ = 0.71073 Å
Tipo de scan	theta	ω	ω
Temperatura, [K]	253 (2)	253 (2)	253 (2)
Rango de colección de datos, 2θ, [°]	6.90 a 54.96	7.12 a 54.96	6.80 a 55.00
Rango de Índice	-21 ≤ h ≤ 21 -9 ≤ k ≤ 9 -26 ≤ l ≤ 26	-17 ≤ h ≤ 22 -22 ≤ k ≤ 21 -11 ≤ l ≤ 8	-19 ≤ h ≤ 19 -22 ≤ k ≤ 22 -24 ≤ l ≤ 24
Refl. colectadas	10048	11118	34776
Refl. independientes	5819 (R _{int} = 0.0598)	5543 (R _{int} = 0.0449)	19289 (R _{int} = 0.0449)
Reflexiones observadas	3940 (F > 4σ (F))	3253 (F > 4σ (F))	11710 (F > 4σ (F))
Índice R (F > 4σ (F))	0.0467 (wR = 0.0927)	0.0910 (wR = 0.2262)	0.1057 (wR = 0.2736)
Índice R (todos los datos)	0.0878 (wR = 0.1067)	0.2247 (wR = 0.4926)	0.1534 (wR = 0.3096)

3.4.4.1 Difracción de rayos X de los compuestos 3 y 4

Las estructuras cristalinas de los compuestos 3 y 4 (Fig 3.27 y 3.28) muestran en ambos casos una estructura de tipo sandwich, donde el ligante está unido al metal a través de 5 átomos de carbono (C2, C3, C4, C5, C6). El grupo carbonilo en el compuesto 3 se encuentra orientado *syn* respecto al metal por lo que los protones de los carbonos C2 y C6 se encuentran *anti* como lo muestra el espectro de correlación 1H-1H (NOESY) (pág. 49). Para este compuesto se observa que las distancias de enlace C2-C3 (1.426 Å), C3-C4 (1.416 Å), C4-C5 (1.445 Å), C5-C6 (1.416 Å), indican que existe deslocalización de la carga a través de estos átomos. Las distancias de enlace del resto de la molécula son típicas de estas moléculas.

El análisis de las distancias y ángulos de enlace del compuesto 4 hay que tomarlos con reserva ya que la calidad del cristal no fue muy buena, el grupo carbonilo en este compuesto se encuentra en una posición perpendicular al pentadienilo por lo que los protones de los carbonos C2 y C6 se encuentran en posición *syn* y *anti*, respectivamente. Se observaron distancias de enlace de C2-C3 (1.43 Å), C3-C4 (1.45 Å), C4-C5 (1.57 Å), C5-C6 (1.43 Å) que indican deslocalización de la carga a través de estos átomos a excepción de la distancia C4-C5 que es particularmente larga.

Las distancias de enlace de los compuestos 3 y 4 son semejantes a las reportadas para estructuras tipo sandwich con hapticidad η^5 [15, 22, 45]

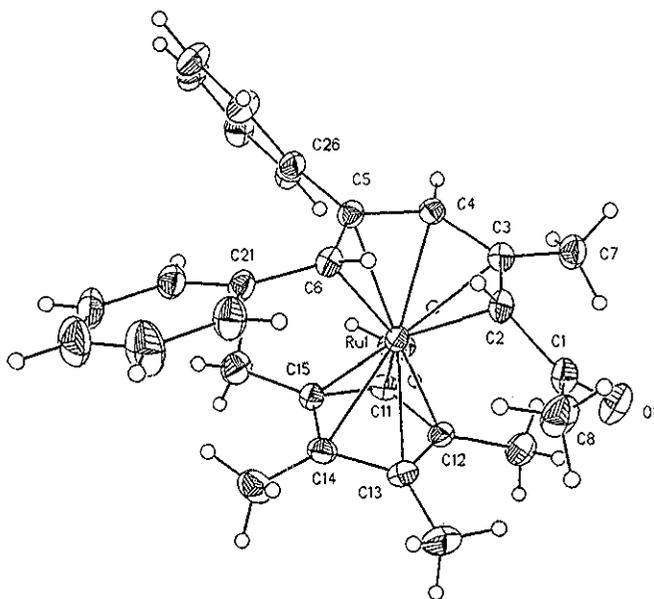


Fig.3.27. Estructura cristalina del compuesto 3

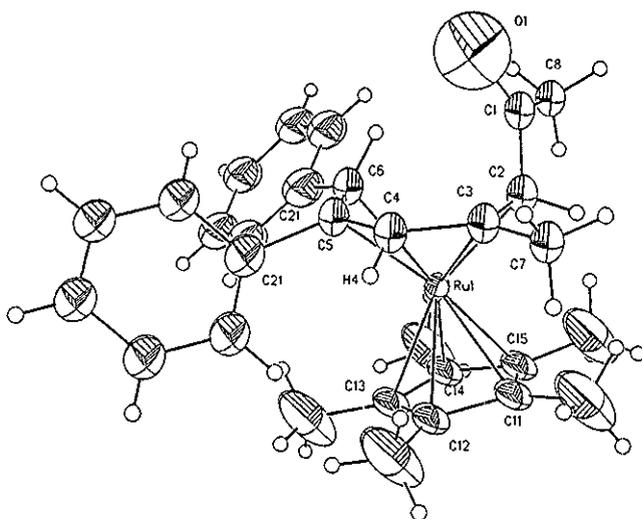


Fig.3.28. Estructura cristalina del compuesto 4

En la tabla 3.9 se muestran algunos datos de la longitud de enlace de los compuestos 3 y 4. Los ángulos de enlace (tabla 3.10), particularmente para el compuesto 4 muestran una flexión del pentadienilo coordinado debido a la influencia del grupo carbonilo, haciendo que los ángulos formados entre el C3-Ru1-C11 (93.7 °) y C4-Ru1-C12 (97.1 °) sean significativamente más cortos comparados con sus análogos del compuesto 3 C3-Ru-C12 (103.92 °) y C4-Ru1-C11 (110.42 °)

Tabla 3.9. Longitudes de enlace seleccionadas de los compuestos 3 y 4 [Å].

Compuesto	3	4	Compuesto	3	4
C(1)-O(1)	1.218 (4)	1.41 (4)	C(11)-C(12)	1.430 (5)	1.399 (5)
C(1)-C(2)	1.480 (5)	1.49 (2)	C(12)-C(33)	1.427 (5)	1.399 (5)
C(2)-C(3)	1.426 (5)	1.43 (2)	C(13)-C(14)	1.408 (5)	1.399 (5)
C(3)-C(4)	1.416 (5)	1.45 (2)	C(14)-C(15)	1.430 (5)	1.399 (5)
C(4)-C(5)	1.445 (5)	1.57 (2)	C(15)-C(11)	1.437 (5)	1.399 (5)
C(5)-C(6)	1.416 (5)	1.43 (2)	Ru(1)-C(11)	2.192 (4)	2.148 (10)
C(1)-C(8)	1.504 (6)	1.46 (2)	Ru(1)-C(12)	2.209 (3)	2.171 (10)
C(3)-C(7)	1.517 (5)	1.49 (2)	Ru(1)-C(13)	2.220 (4)	2.231 (8)
C(5)-C(26')	1.505 (5)	-----	Ru(1)-C(14)	2.231 (4)	2.246 (10)
C(5)-C(21')	-----	1.60 (2)	Ru(1)-C(15)	2.214 (5)	2.196 (10)
C(6)-C(21)	1.496 (5)	1.38 (2)	Ru(1)-Centroide (Cp*)	1.8511 (3)	1.8434 (3)
Ru(1)-C(2)	2.219 (4)	2.137 (15)			
Ru(1)-C(3)	2.165 (4)	2.292 (17)			
Ru(1)-C(4)	2.175 (4)	2.486 (18)			
Ru(1)-C(5)	2.202 (3)	2.217 (16)			
Ru(1)-C(6)	2.238 (4)	2.226 (17)			

Tabla 3.10. Ángulos de enlace seleccionados de los compuestos 3 y 4 [°].

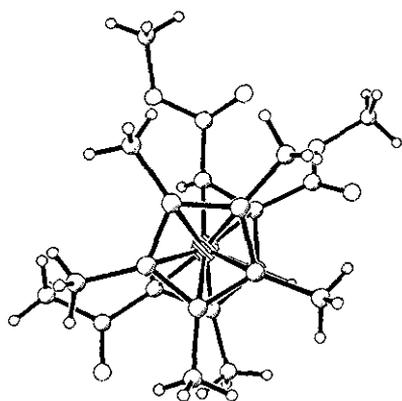
Compuesto	3	Compuesto	4
O(1)-C(1)-C(8)	120.1 (3)	O(1)-C(1)-C(8)	126 (2)
O(1)-C(1)-C(2)	125.5 (4)	O(1)-C(1)-C(2)	109 (2)
C(2)-C(1)-C(8)	114.4 (3)	C(2)-C(1)-C(8)	124.7 (15)
C(3)-C(2)-C(1)	126.1 (3)	C(3)-C(2)-C(1)	130.7 (14)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9 (3)	C(4)-C(3)-C(2)	129.5 (16)
C(3)-C(4)-C(5)	128.8 (3)	C(3)-C(4)-C(5)	114.1 (15)
C(6)-C(5)-C(4)	121.7 (3)	C(6)-C(5)-C(4)	135.8 (17)
C(1)-C(2)-Ru(1)	117.8 (3)	C(1)-C(2)-Ru(1)	117.6 (11)
C(7)-C(3)-Ru(1)	128.7 (3)	C(7)-C(3)-Ru(1)	138.9 (12)
C(4)-C(3)-C(7)	117.8 (3)	C(4)-C(3)-C(7)	114.8 (15)
C(2)-C(3)-C(7)	123.4 (3)	C(2)-C(3)-C(7)	115.5 (14)
C(26')-C(5)-Ru(1)	131.3 (3)	C(21')-C(5)-Ru(1)	126.6 (11)
C(4)-C(5)-C(26')	114.4 (3)	C(4)-C(5)-C(21')	102.5 (12)
C(21)-C(6)-Ru(1)	121.6 (3)	C(21)-C(6)-Ru(1)	122.0 (13)
C(5)-C(6)-C(21)	127.5 (3)	(3)C(5)-C(6)-C(21)	131.7 (18)
C(2)-Ru(1)-C(13)	104.33 (14)	C(2)-Ru(1)-C(15)	101.1 (5)
C(3)-Ru(1)-C(12)	103.92 (13)	C(3)-Ru(1)-C(11)	93.7 (5)
C(4)-Ru(1)-C(11)	110.42 (14)	C(4)-Ru(1)-C(12)	97.1 (5)
C(5)-Ru(1)-C(15)	106.35 (13)	C(5)-Ru(1)-C(13)	109.1 (5)
C(6)-Ru(1)-C(14)	103.42 (14)	C(6)-Ru(1)-C(14)	114.4 (5)

3.4.4.2 Difracción de rayos X del compuesto 6

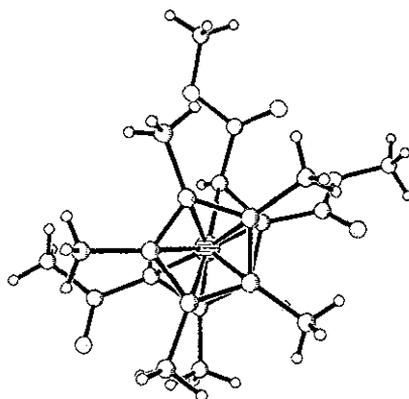
El compuesto 6 cristaliza de una forma poco común, ya que en la unidad asimétrica se encuentran cuatro moléculas, todas ellas confórmers (Fig 3 29). Dos de ellas son muy parecidas: A y B, mientras que C y D difieren claramente en la orientación del grupo carbonilo. Para cada una se tienen los ángulos y distancias de enlace correspondientes, pero a continuación sólo se analizarán los datos de la molécula A como representativa de las otras tres que presentan valores parecidos. Los datos del cristal y refinamiento se muestran en la tabla 3 8 (pág 69)

La estructura cristalina del compuesto 6-A (Fig 3 30) mostró al igual que los compuestos 3 y 4 ser de tipo sandwich, donde el ligante pentadienilo está unido al metal a través de 5 átomos de carbono (C2, C3, C4, C5, C6). El grupo carbonilo se encuentra en una posición *syn* mientras que los protones de los carbonos C2 y C6 se encuentran *anti*. Para este compuesto se observa que las distancias de enlace C2-C3 (1 422 Å), C3-C4 (1 426 Å), C4-C5 (1 431 Å), C5-C6 (1 421 Å), indican que existe deslocalización de la carga a través de estos átomos. Las distancias de enlace seleccionadas se muestran en la tabla 3 11

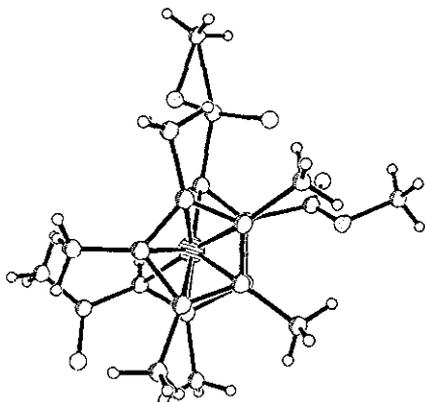
Los ángulos de enlace entre los átomos de carbono del ligante acíclico, rutenio y el Cp* no muestran una flexión o inclinación de la molécula, como lo observado para la especie 4. Por otra parte, los ángulos del resto de la molécula son similares a los encontrados para las moléculas análogas 3 y 4. Ángulos de enlace seleccionados se muestran en la tabla 3.12.



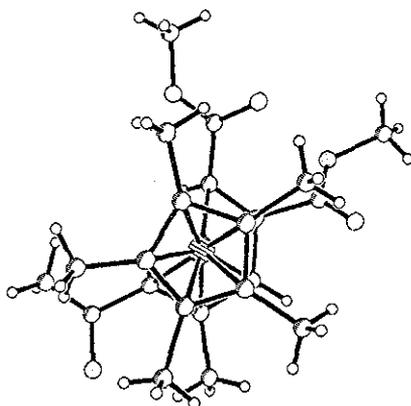
A



B



C



D

Fig. 3.29. Conformeros del compuesto 6 en la unidad asimétrica

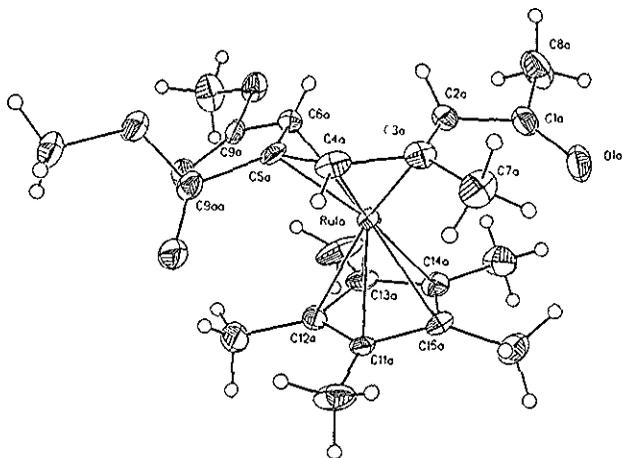


Fig. 3.30. Estructura cristalina del compuesto 6-A

Tabla 3.11. Longitudes de enlace seleccionadas del compuesto 6 [Å].

Compuesto	6
C(1)-O(1)	1.228 (12)
C(1)-C(2)	1.469 (13)
C(2)-C(3)	1.422 (13)
C(3)-C(4)	1.426 (13)
C(4)-C(5)	1.431 (13)
C(5)-C(6)	1.421 (13)
C(1)-C(8)	1.512 (15)
C(3)-C(7)	1.518 (13)
C(5a)-C(9a)	1.494 (12)
C(6a)-C(9aa)	1.478 (12)
Ru(1)-C(2)	2.214 (8)
Ru(1)-C(3)	2.195 (8)
Ru(1)-C(4)	2.180 (8)
Ru(1)-C(5)	2.150 (8)
Ru(1)-C(6)	2.198 (8)
C(11)-C(12)	1.441 (13)
C(12)-C(33)	1.441 (14)
C(13)-C(14)	1.441 (14)
C(14)-C(15)	1.421 (13)
C(15)-C(11)	1.413 (12)
Ru(1)-C(11)	2.186 (8)
Ru(1)-C(12)	2.211 (8)
Ru(1)-C(13)	2.205 (8)
Ru(1)-C(14)	2.233 (9)

Ru(1)-C(15)	2.205 (8)
Ru(1)- Centroide (Cp*)	1.8421 (7)

Tabla 3.12. Ángulos de enlace seleccionados del compuesto 6 [°]

Compuesto	6
O(1)-C(1)-C(8)	120.3 (10)
O(1)-C(1)-C(2)	124.9 (9)
C(2)-C(1)-C(8)	114.8 (9)
C(3)-C(2)-C(1)	124.4 (9)
C(4)-C(3)-C(2)	118.2 (8)
C(3)-C(4)-C(5)	127.6 (8)
C(6)-C(5)-C(4)	123.2 (8)
C(1)-C(2)-Ru(1)	117.1 (6)
C(7)-C(3)-Ru(1)	128.7 (7)
C(4)-C(3)-C(7)	116.0 (9)
C(2)-C(3)-C(7)	125.8 (9)
C(9aa)-C(5)-Ru(1)	127.6 (6)
C(4)-C(5)-C(9aa)	113.7 (8)
C(9a)-C(6)-Ru(1)	118.3 (6)
C(5)-C(6)-C(9a)	118.3 (8)
C(2)-Ru(1)-C(14)	109.8 (3)
C(3)-Ru(1)-C(15)	103.1 (3)
C(4)-Ru(1)-C(11)	108.5 (3)
C(5)-Ru(1)-C(12)	105.5 (3)
C(6)-Ru(1)-C(13)	104.2 (3)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Introducción

Todas las manipulaciones se realizaron en línea de vacío con acceso a una corriente de gas inerte. La atmósfera inerte en la mayoría de las reacciones fue nitrógeno seco y de alta pureza. Sin embargo, se utilizó argón para los compuestos más reactivos. Todas las síntesis fueron realizadas en condiciones anhidras usando material limpio y seco, para lo cual el material de vidrio permaneció a 110 °C durante 8 hrs en la estufa y se enfrió bajo atmósfera de nitrógeno. Se utilizaron disolventes secos y desgasificados; para remover el oxígeno y la humedad, así como trazas de impurezas en los disolventes, estos se destilaron bajo atmósfera inerte y en contacto con un agente desecante o deshidratante. El hexano y el pentano fueron secados con hidruro de calcio; el tolueno y el benceno fueron secados con sodio metálico y el tetrahidrofurano y el éter etílico con sodio metálico y benzofenona.

Las reacciones requieren de un buen mezclado, por lo que se recurrió al uso de agitadores magnéticos. La adición también es importante, por lo general se adicionó el ligante al reactivo organometálico. Los compuestos fueron almacenados y manipulados usando los matraces Schlenk, los cuales fueron sellados con tapones de hule (suba-seal) bajo atmósfera inerte. Para compuestos altamente sensibles se utilizó la caja de guantes; en las operaciones de filtración se utilizaron filtros de vidrio sinterizado o bien filtros de cánula; el traspaso de líquidos como disolventes o compuestos solubilizados se requirió el uso de cánulas de doble punta. Las técnicas utilizadas en la purificación de los compuestos dependieron de las características del producto a obtener y fueron en general: cromatografía (capa fina, columna), recristalización y destilación. El soporte usado en la cromatografía en columna o capa fina, fue alúmina neutra o en su caso alúmina neutra desactivada (ver pág. 25).

El $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ (1)^[21] y su análogo el $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetilpentadienilo})$ (2)^[23] usados como materia prima fueron preparados de acuerdo a las técnicas reportadas en la literatura. Los disolventes deuterados fueron de Aldrich, Isotec y Cambridge Isotope Laboratories. Principalmente se utilizó C_6D_6 y se uso directamente sin purificación previa, desgasificando en cada utilización.

El avance de las reacciones fue analizado por RMN de ^1H . La caracterización de los compuestos fue por RMN de ^1H y ^{13}C ; a través de diversos experimentos como APT y de una y dos dimensiones (NOESY y HETCOR). Los espectros fueron obtenidos en los equipos Bruker 300, ^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz; JEOL GSX-270, ^1H : 270 MHz, ^{13}C : 67.94 MHz y JEOL Eclipse-400, ^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100.5 MHz, referidos al tetrametilsilano.

Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica de impacto electrónico a 70 eV y 20 eV según el caso, siendo el equipo utilizado un Hewlett Packard HP-5990a.

Los puntos de fusión fueron tomados en capilares perfectamente sellados bajo atmósfera inerte en los fusiómetros Mel-temp y Gallenkamp (digital).

Los espectros en el IR fueron obtenidos en pastilla de KBr, en el Instituto de Química de la UNAM.

4.2 Métodos de síntesis.

4.2.1 Síntesis del oligómero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}_2]_n$.

Se pesaron 5 gr (24 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y se ponen en un matraz de bola, se agregan 30-35 mL de EtOH seco, desgasificado y 5.76 mL (48 mmol) de $\text{Cp}^*\text{-H}$. La mezcla de reacción se refluyó por 3 hrs. Se dejó enfriar y se filtró en atmósfera inerte y/o vacío; posteriormente se lavó con aproximadamente 80 mL de pentano y se dejó secar al vacío por un tiempo largo. El oligómero es pesado en la caja de guantes, para esto se utiliza un matraz Schlenk con una barra magnética y al vacío, espátula, pañuelos desechables y el Schlenk que contiene al oligómero al vacío, este compuesto no funde. El rendimiento fue del 76.4% (5.64 g, 8.4 mmol).

4.2.2 Síntesis del tetrámero de rutenio $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$.

Al Schlenk que contiene el oligómero (5.64 g, 8.4 mmol) y una barra magnética, se le agregaron 5 mL de THF, se pone en un baño frío de hielo seco/acetona (-78°C). Se agregaron 1.95 g (18.4 mmol) del super hidruro $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$, basándose en la cantidad de oligómero (reacción 1:1), después de adicionarse, se quitó el baño frío y se dejó de 30 a 45 minutos a temperatura ambiente. Se transvasó por medio de una cánula un filtro de vidrio sinterizado en el cual previamente se colocó un papel filtro (Whatman, número 1) y se lavó con aproximadamente 10 mL de THF en pequeñas cantidades, posteriormente se secó bajo vacío y se conservó bajo atmósfera de nitrógeno. El rendimiento fue del 70.56%.

4.2.3 Síntesis del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})(1)$

En un Schlenk con una barra magnética, se colocaron 1.4 mL de THF y 0.154 mL (1.102 mmol) de diisopropilamina (DPA), se sumergió en un baño frío¹ y se puso en agitación, posteriormente se agregaron 0.7 mL (1.102 mmol) de $n\text{-BuLi}$ al seno de la solución y se dejó en el baño por 5 minutos. Se quitó el baño y se dejó que alcanzara la temperatura ambiente, después de esto, se dejó otros 15-20 minutos a esta temperatura. Se colocó nuevamente el Schlenk en el baño a -78°C y se agregaron 0.126 mL (1.102 mmol) de óxido de mesitilo. La formación del anión fue evidente al observarse un color amarillo-limón en la solución. Se retiró el baño frío y se dejó que la solución alcance la temperatura ambiente, aproximadamente en 20 minutos. Se pesaron 300 mg (1.102 mmol) del tetrámero y se colocaron en un Schlenk previamente enfriado a temperatura

¹ El baño frío se preparó con hielo seco/acetona (-78°C) vertiendo acetona sobre el hielo seco contenido en un recipiente o bien con acetato de etilo/nitrógeno líquido (-84°C) vertiendo este último sobre la cantidad necesaria de acetato de etilo.

ambiente con vacío y puesto en atmósfera inerte de argón o nitrógeno; el tetrámero se disuelve en THF (20-40 mL aprox.) y es puesto en el baño frío Usando una cánula se pasó gota a gota la solución del oxopentadienuro de litio al Schlenk del tetrámero de rutenio, se dejó en el baño por 10 minutos después de la adición, se retira el baño frío y se dejó hasta alcanzar la temperatura ambiente (aprox. 20 min), observando un color púrpura. La solución se filtró con una cánula a otro Schlenk, y se evaporó el disolvente hasta sequedad usando vacío La purificación del crudo de reacción se hizo en una columna cromatográfica de 20 cm de largo por 1 cm de ancho en atmósfera inerte, se usó alúmina neutra (Brockmann I, Aldrich) como soporte y empacando con hexano. Se cambió el hexano de la columna por hexano seco y se eluyó con hexano/éter etílico (80/20) La fracción mayoritaria se llevó a sequedad con vacío obteniendo cristales amarillos un poco aceitosos que pueden ser recristalizados en pentano a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ El punto de fusión es de $92\text{-}93\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la espectroscopía de RMN de ^1H concuerda con la asignación previa^[21]. El rendimiento fue del 80% (293.4 mg).

4.2.4 Síntesis del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-}2,4\text{-dimetilpentadienilo})\text{(}2\text{)}$

En un Schlenk, se pesaron 136.6 mg (0.53 mmol) de 2,4-dimetil-1,3-pentadieno-5-trimetilestaño^[46] y se disolvieron en 7 ml de THF. En otro Schlenk se pesaron 146 mg (0.53 mmol) del tetrámero $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ y se disolvieron en aproximadamente 13 ml de THF, se colocó el sistema en un baño de hielo seco/acetona ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) con agitación, posteriormente se le agregó poco a poco el 2,4-dimetil-1,3-pentadieno-5-trimetilestaño previamente disuelto en THF, usando una cánula La solución del tetrámero es de un color café oscuro, al ir agregando el compuesto de estaño adquiere un color café amarillento Después de un tiempo, el color cambia a un color café rojizo ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), se deja que la reacción alcance aproximadamente $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y ésta se filtró, el filtrado es de un color café amarillento. La purificación del crudo de reacción se hizo por cromatografía en columna usando sílica gel (kieselgel 60, Merck) como soporte y eluyendo con éter etílico, posteriormente se llevó a cabo una segunda cromatografía en columna usando el mismo soporte, pero ahora se eluyó con hexano, se evaporó el disolvente con la línea de vacío, obteniendo agujas de color amarillo-limón con punto de fusión de $122\text{-}123\text{ }^{\circ}\text{C}$ El producto sublimó cuando el baño de aceite alcanzó los $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la espectroscopía concuerda con la asignación previa^[23] El rendimiento fue del 79% (138.2 mg).

4.2.5 Síntesis de los isómeros $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^5\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CO}-\text{CH}_3)]$ (3, 4) y el compuesto $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHC}(\text{CH}_2(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5))\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)$ (5)

4.2.5.1 Relación estequiométrica 1:1

En un matraz redondo de 50 mL con salida lateral y con una barra magnética, enfriado con nitrógeno o al vacío, se colocaron 0.2480 gr (0.7437 mmol) de 1 y se solubilizaron en 25 mL de benceno seco y desgasificado; posteriormente, se agregaron 0.133 g (0.7437 mmol) de difenilacetileno (marca Fluka); se colocó el refrigerante en el matraz y una trampa de aceite en el refrigerante, todo en atmósfera de nitrógeno, la solución tiene un color amarillo ámbar Se dejó a reflujo por 33 horas con 30 min y el disolvente se

evaporó obteniendo un sólido aceitoso de color amarillo brillante. La purificación del compuesto 3 se hace por cromatografía en columna, usando alúmina neutra (Brockmann I, Aldrich) como soporte, empackando con hexano (27 cm de largo por 1 cm de ancho). La muestra se disolvió en la mínima cantidad de hexano y se aplicó a la columna usando una cánula. El compuesto 3 se obtiene en la primera fracción al eluir con una relación de hexano/éter etílico (80/20), se evaporó el disolvente y se aisló como agujas de color amarillo con un punto de fusión de 176-178 °C, el rendimiento del compuesto fue de 40% (152.2 mg). El compuesto 1 que no reaccionó se obtuvo en una segunda fracción con una mezcla de disolventes hexano/éter etílico (50/50); finalmente el compuesto 4 producto de la isomerización, se obtuvo en una tercera fracción utilizando solo éter como eluyente. El compuesto 4 puede ser aislado como cristales de color amarillo ámbar, se recristalizaron en hexano/éter etílico y tienen un punto de fusión de 203-205 °C (el rendimiento de este compuesto no se calculó ya que se obtiene en poca cantidad). La isomerización del compuesto 3 al compuesto 4 puede inhibirse usando como soporte alúmina neutra desactivada (ver texto, pág. 25).

4.2.5.2 Relación estequiométrica 1:3.

De manera análoga a la reacción 1:1, descrita en 4.2.5.1, se monta el equipo de reflujo, se pesaron 200 mg (0.6 mmol) de 1 y se disolvieron en 25 mL de benceno seco y desgasificado; se agregaron 321 mg (1.8 mmol) de difenilacetileno (Fluka) y la mezcla se puso a refluir por 21 hrs. Después de este tiempo el disolvente se evaporó en la línea de vacío. La purificación se hizo por cromatografía en columna, usando alúmina neutra desactivada como soporte y haciendo lavados de hexano para eliminar el difenilacetileno; se obtuvo 3 eluyendo con una relación de disolventes hexano/éter etílico (80/20) con un rendimiento del 84 % (262 mg). El compuesto $Cp^*Ru(\eta^5-CH(C_6H_5)C(C_6H_5)CHC(CH_2-(C(C_6H_5)CH(C_6H_5))CHC(O)CH_3)$ (5) se obtuvo en trazas como un polvo de color amarillo, el cual funde con descomposición en 235-238 °C.

4.2.5.3 Experimentos para determinar la interconversión de 3 → 4.

EXPERIMENTO 1. Se solubilizaron 20 mg (0.039 mmol) del compuesto 3 en la mínima cantidad de pentano; posteriormente, se efectuó una cromatografía en columna (26 cm de largo por 1 cm de ancho) empacada con alúmina neutra y se eluyó con pentano. El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de 1H correspondiente.

EXPERIMENTO 2. Se solubilizaron 20 mg (0.039 mmol) del compuesto 3 en la mínima cantidad de éter etílico; posteriormente, se efectuó cromatografía en columna (26 cm de largo por 1 cm) usando como soporte alúmina neutra y se eluyó con éter etílico. El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de 1H correspondiente.

EXPERIMENTO 3. Se solubilizaron 20 mg (0.039 mmol) del compuesto 3 en la mínima cantidad de éter; posteriormente, se efectuó en ausencia de atmósfera inerte una cromatografía en columna (26 cm de largo por 1 cm) usando como soporte alúmina

neutra y se eluyó con éter etílico. El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H correspondiente.

EXPERIMENTO 4. En atmósfera inerte de nitrógeno se empacó una columna cromatográfica (25 cm de largo) con alúmina neutra, usando hexano recién destilado, se adicionó pentano para eliminar el hexano de la columna y se eluyeron 20 mg (0.039 mmol) del compuesto 3 con pentano/éter etílico (80/20). El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H correspondiente.

EXPERIMENTO 5. Se empacó una columna cromatográfica (25 cm de largo) con alúmina neutra en ausencia de atmósfera inerte, usando hexano recién destilado; se adicionó pentano para eliminar el hexano de la columna y se eluyeron 20 mg (0.039 mmol) del compuesto 3 con éter etílico/pentano (80/20). El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H correspondiente.

EXPERIMENTO 6. Usando alúmina desactivada^[36] se empacó una columna cromatográfica (20 cm) en hexano, se adicionó pentano y se aplicaron 30 mg (0.059 mmol) del compuesto 3 y se eluyó con pentano/éter etílico (80/20). El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H correspondiente.

EXPERIMENTO 7. En un matraz de 50 mL con salida lateral se colocaron 20 mg (0.039 mmol) del compuesto 3, se disolvieron en 25 mL de tolueno y se puso a refluir por 24 hrs. Después de este tiempo, la solución se pasó a un Schlenk y se evaporó el disolvente en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H correspondiente.

EXPERIMENTO 8. En un matraz de 50 mL con salida lateral, se colocaron 50 mg (0.098 mmol) del compuesto 3 en presencia de 5 g de alúmina neutra; posteriormente se agregaron 30 mL de éter etílico y se puso en agitación durante 24 hrs, después de este tiempo el compuesto fue recuperado haciendo lavados con éter etílico. El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H correspondiente.

EXPERIMENTO 9: En un matraz de 50 mL con salida lateral se colocaron 50 mg (0.098 mmol) del compuesto 3 en presencia de 1.5 g de alúmina neutra, se colocó un refrigerante en el matraz y en el refrigerante una trampa de aceite; posteriormente se inyectaron por la salida lateral, 25 mL de tolueno. El sistema fue puesto a reflujo durante 6.5 hrs. Después de este tiempo, se extrajo la solución con un filtro de cánula, usando éter etílico, benceno y acetona, se purificó por cromatografía en columna, usando alúmina neutra como soporte y eluyendo con pentano/éter etílico (50/50). El disolvente se evaporó en la línea de vacío y se obtuvo el espectro de RMN de ^1H correspondiente.

Los resultados obtenidos del análisis de en cada uno de los espectros de RMN de ^1H los experimentos 1-9, se presentan en la tabla 3.2, pág. 28.

4.2.6 Síntesis de los compuestos $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^5\text{-CH(R)C(R)CHC(CH}_3\text{)CH(COCH}_3\text{)}]$ (6) y $\text{Cp}^*\text{Ru}[\eta^5\text{-CH(R)C(R)CHC(R')CH(COCH}_3\text{)}]$ (7), $[\text{R} = \text{COOCH}_3$ y $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C(R)CH(R)}]$.

En un matraz redondo de 50 mL con salida lateral y con una barra magnética, enfriado con nitrógeno o al vacío, se colocaron 200 mg (0.6 mmol) de **1**. Se puso el refrigerante en el matraz y una trampa de aceite en el refrigerante, todo en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se inyectaron por la salida lateral, 25 mL de benceno seco y desgasificado. La solución tiene un color amarillo ámbar. Se adicionaron por la salida lateral del matraz 0.22 mL (1.8 mmol) de acetilendicarboxilato de dimetilo. El sistema se puso en agitación y se comenzó el reflujo. Después de 22 hrs la reacción se detuvo y se evaporó el disolvente usando la línea de vacío. La purificación de los compuestos **6** y **7** se hizo por cromatografía en columna, usando alúmina neutra (Brockmann I, Aldrich) como soporte. La columna fue empacada con hexano, la muestra se disolvió en la mínima cantidad de hexano/éter y se aplicó a la columna usando una cánula. El compuesto **6** se obtuvo en la primera fracción, con una mezcla de disolventes éter etílico/hexano (80/20) y al evaporar el disolvente se aisló como un sólido amarillo, que se recrystaliza en éter etílico recuperando cristales de color ámbar, con un punto de fusión 178-180 °C y un rendimiento del 13%. El compuesto **7** se eluyó en una segunda fracción con éter etílico y se recrystalizó en hexano/éter a -78 °C obteniendo agujas de color amarillo con un punto de fusión de 128-130 °C y un rendimiento del 30%.

4.3 Intentos fallidos de reacción.

4.3.1 Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (**2**) con difenilacetileno.

En un matraz redondo con salida lateral, con una barra magnética y en atmósfera inerte de nitrógeno, se agregaron 200 mg (0.6 mmol) de **2**, se solubiliza con 25 mL de benceno seco y previamente desgasificado y se agregaron 0.3226 gr (1.8 mmol) de difenilacetileno. Se conectó el refrigerante al matraz redondo y una trampa de aceite al refrigerante, pasando siempre una atmósfera de nitrógeno, finalmente el sistema es puesto en agitación, la solución es de color amarillo-limón. Después de 6 hrs de reflujo se agregaron 3 equivalentes más de difenilacetileno (1:6) y se continuó con el reflujo por 25 hrs, no se observaron cambios y la reacción se dio por concluida. La materia prima se intentó recuperar por cromatografía en columna, cromatografía en placa preparativa y por sublimación, sin resultados exitosos.

4.3.2 Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (**1**) con *cis*-estilbeno.

En un matraz redondo con salida lateral, con una barra magnética y en atmósfera inerte de nitrógeno, se agregaron 200 mg (0.6 mmol) de **1**, enseguida se adicionaron 25 mL de benceno seco y previamente desgasificado; se conectó el refrigerante al matraz redondo y una trampa de aceite al refrigerante, pasando siempre una atmósfera de nitrógeno a través del sistema. Se puso en agitación y posteriormente se inyectaron 0.11 mL (0.6 mmol) de *cis*-estilbeno por la salida lateral del matraz. Se dejó en agitación por 24 hrs y se comenzó el reflujo agregando 2 equivalentes más del ligante. Después de 24 hrs a reflujo, se agregaron 7 equivalentes más y se continuó con el reflujo por 10 hrs sin observar cambios en la reacción. Se evapora el disolvente bajo vacío, obteniendo un sólido en

forma de laminitas muy finas y de color amarillo muy pálido. El compuesto 1 se purificó por cromatografía en columna, usando alúmina neutra como soporte y haciendo pasar suficiente hexano para eliminar el exceso de ligante; por último 1 se eluyó con éter etílico. Se eliminó el disolvente y el compuesto se pesó obteniendo 73% (146 mg) del compuesto 1.

4.3.3 Intento de reacción del $Cp^*Ru(\eta^5-2,4\text{-dimetiloxopentadienilo})$ (1) con bis-trimetilsililacetileno (BTMSA).

4.3.3.1 Relación estequiométrica 1:1

En un matraz bola de 50 mL y con salida lateral se colocaron 200 mg (0.6 mmol) de 1, todo en atmósfera inerte; enseguida 1 se solubilizó en 25 mL de benceno seco y desgasificado, se colocó un refrigerante sobre el matraz y sobre éste una trampa de aceite, estando siempre en atmósfera inerte; la solución se agitó y posteriormente se inyectó gota a gota por la salida lateral del matraz 0.14 mL (0.6 mmol) del bis-trimetilsililacetileno. El avance de la reacción se siguió por RMN de 1H , después de 5 hrs de reflujo no se observó cambio en la reacción por lo que se inyectó por la salida lateral un exceso del ligante.

4.3.3.2 Relación estequiométrica 1:3, 1:10

Después de 5 hrs de reflujo no se observó cambio en la reacción por lo que se inyectaron por la salida lateral 0.28 mL (1.2 mmol) de bis-trimetilsililacetileno (2 eq). Después de 7 hrs a reflujo en estas condiciones no se observó cambio en la reacción, por lo que se añadieron 0.98 mL (4.2 mmol) (7 eq.) del ligante. Dado que esta reacción no procede con una estequiometría 1:10, después de 6 hrs a reflujo, se evaporó el disolvente del crudo y se agregaron 8 mL del ligante. Después de 3 hrs de reflujo no hubo reacción, por lo que como última alternativa, se encapsuló la mezcla de reacción en una ampolleta sellada al alto vacío como se describe a continuación:

4.3.3.3 Uso del BTMSA como disolvente (ampolleta)

La mezcla de reacción se pasó usando una cánula a una ampolleta de vidrio (5 cm de altura por 2 cm de diámetro), teniendo cuidado de no contaminar el cuello de la ampolleta; posteriormente se conectó a la línea de vacío en atmósfera inerte y se enfrió con nitrógeno líquido hasta congelar la mezcla de reactivos; se hizo vacío (0.025 mmHg) y la ampolleta se selló usando un soplete (oxígeno/gas). Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, se colocó dentro de un cilindro de acero inoxidable y se calentó en un baño de aceite por 10 hrs entre 120-130 °C. Después de este tiempo la mezcla de reacción tomó un color café amarillento. La ampolleta se abrió en atmósfera inerte y el contenido se pasó a un Schlenk usando una cánula, posteriormente se evaporó el disolvente. La purificación del crudo de reacción se llevó a cabo en una columna de cromatografía en alúmina neutra, usando pentano y éter etílico como eluyentes.

4.3.4 Intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) con el fenilacetileno

4.3.4.1 Relación estequiométrica 1:10.

En un matraz redondo de 50 mL con salida lateral y con una barra magnética, enfriado con nitrógeno o al vacío, se colocaron 0.200 gr (0.6 mmol) de 1 y se solubilizaron en 25 mL de benceno, se colocó un refrigerante en el matraz y una trampa de aceite en el refrigerante, todo en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se inyectaron por la salida lateral 0.65 mL (6.0 mmol) de fenilacetileno. La solución tiene un color amarillo ámbar, sin embargo al aumentar la temperatura toma gradualmente un color púrpura. Después de 16.5 hrs de reflujo la reacción se detuvo y el disolvente se evaporó. El intento de purificación se hizo por columna de cromatografía usando alúmina neutra como soporte y se obtuvieron 6 fracciones, siendo cada una al menos una mezcla de 3 compuestos los cuales fueron imposibles de purificar.

4.3.4.2 Relación estequiométrica 1:1 y 1:3

Dada la reactividad de este sistema se hizo una reacción 1:1, siguiendo el procedimiento ya descrito en el apartado 4.3.4.1, la mezcla de reacción se dejó por 80.5 hrs en agitación, observando un cambio de color del amarillo ámbar inicial a un color púrpura. Se inició el reflujo y después de 11 hrs se decidió poner 2 equivalentes más. Al no observar cambios significativos en la reacción se continuó el reflujo durante 21 hrs para tratar de favorecer algunas de las especies formadas en la reacción. Después de éste tiempo, el crudo de reacción se pasó a un Schlenk y se evaporó el disolvente. La purificación del crudo de reacción presentó la misma complejidad del sistema anterior, haciendo imposible el aislamiento de las especies presentes.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron los compuestos Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) y Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2), para estudiar su reactividad frente a alquinos simétricos.
- El compuesto Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) mostró ser un buen precursor de compuestos organometálicos producto del acoplamiento alquinoxopentadienilo. Se pudieron sintetizar, aislar y caracterizar por primera vez los compuestos 3, 4, 5, 6 y 7.
- Se determinó que la concentración de ligantes de tipo alquino simétrico en reacciones de acoplamiento, favorece la velocidad de la reacción
- Se encontró que el soporte de la cromatografía en columna produce la isomerización de compuesto 3 al compuesto 4.
- Se estableció un método de purificación con alumina desactivada para aislar al compuesto 3 e inhibir la formación de 4, favoreciendo con ello el rendimiento de 3 en la reacción
- La presencia de un heteroátomo altamente electronegativo como el oxígeno, en el ligante acíclico pentadienilo, favorece reacciones de acoplamiento alquino-heteropentadienilo
- La falta de reactividad del compuesto Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2) frente al difenilacetileno, se debe a la estabilidad inherente como especie deslocalizada η^5 . Comparando con el compuesto 1, el acoplamiento alquino-heteropentadienilo es favorecido por la fácil interconversión $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ del oxopentadienilo.
- La poca reactividad del *cis*-estilbeno frente al Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) se debe a la escasa densidad electrónica presente en el *cis*-estilbeno.
- La falta de reactividad del bis(trimetilsilil)acetileno frente al Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetiloxopentadienilo) (1) se atribuye a factores estéricos, ya que la presencia de sustituyentes voluminosos Me₃Si- en el acetileno, hace imposible su acoplamiento.

- La presencia de protones ácidos en alquinos terminales, como el fenilacetileno, le confieren una alta reactividad y en el caso de su reactividad con el compuesto **1** mostró poca selectividad.
- Se estableció un posible mecanismo de reacción, del acoplamiento alquino-heteropentadienilo, por la activación del enlace carbono-carbono
- La reacción del acetilendicarboxilato de dimetilo con el compuesto **1** no es selectiva hacia la formación de un producto, como en caso del difenilacetileno. Se obtuvieron dos productos **6** y **7**. El compuesto **7**, con dos moléculas de alquino acopladas se obtuvo en cantidad considerable, comparado con su análogo **5** obtenido con el difenilacetileno.
- A diferencia de los compuestos **3**, **4** y **5** obtenidos con el difenilacetileno, la presencia de grupos éster en los compuestos **6** y **7** los hace más vulnerables a la hidrólisis

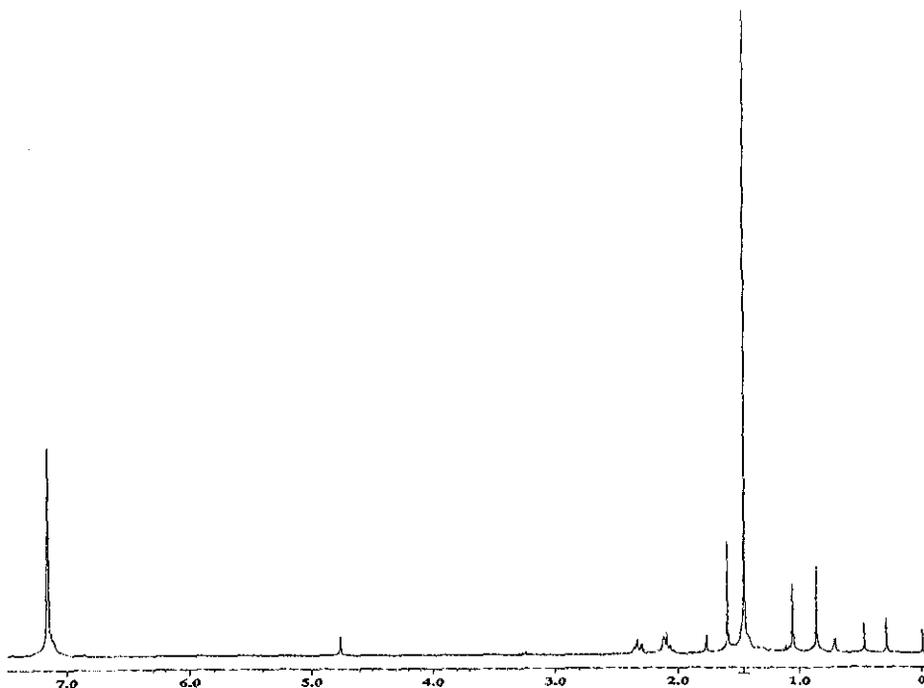
ANEXO 1

**Compuestos obtenidos en trazas y de
difícil elucidación**

Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C y experimentos en dos dimensiones para los compuestos A y B

Cabe recordar que estos compuestos fueron aislados como productos secundarios en las diversas purificaciones de los compuestos 3 y 4. Sin embargo, la cantidad que se tiene de ellos es muy poca, por lo que no es posible obtener la información suficiente para una adecuada caracterización completa e inequívoca. De los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{13}C de cada compuesto se asignan las señales correspondientes.

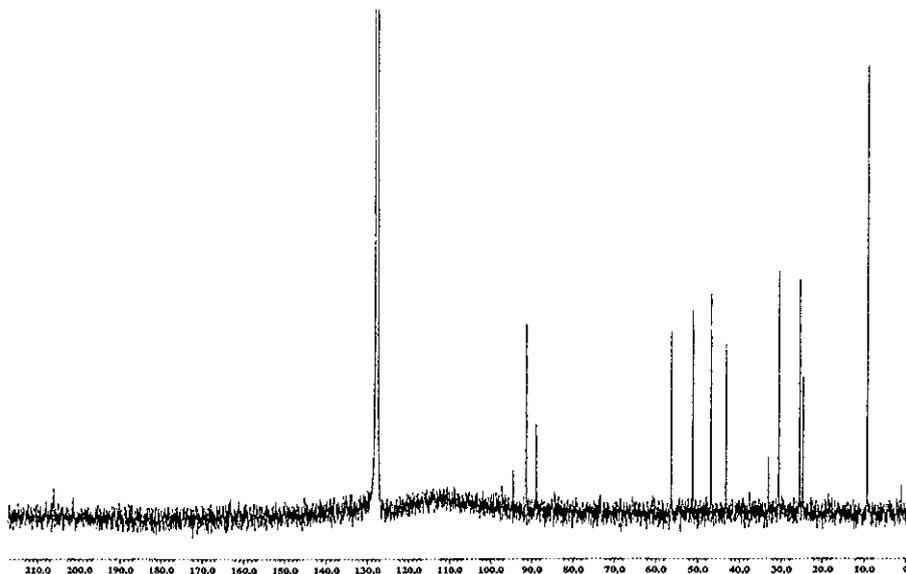
El espectro de RMN de ^1H del compuesto A (pág. 23) muestra una señal muy intensa que corresponde a un Cp^* en $\delta = 1.46$ ppm, por otra parte se observan tres señales también simples en $\delta = 0.86$, 1.06 y 1.60 ppm, que pueden corresponder a metilos, se observa un protón en $\delta = 4.77$ ppm y varias señales múltiples en $\delta = 2.33$, 2.11 y 0.71 ppm, que pueden corresponder a protones metilénicos. Sin embargo, como puede observarse no se tienen señales para protones aromáticos por lo que esta molécula no es producto de acoplamiento alquino-heteropentadienilo.



RMN del compuesto A en C_6D_6 (270 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El espectro de RMN de ^{13}C del compuesto A muestra señales para catorce carbonos los cuales concuerdan con dos moléculas del ligante oxopentadienilo y un Cp^* . Dos señales a frecuencias muy altas que corresponden a dos grupos carbonilo en $\delta = 206.12$ y 201 ppm, y carbonos cuaternarios en $\delta = 97.26, 94.55, 88.97(\text{Cp}^*), 43.29$ y 33.18 ppm. Otros desplazamientos químicos de ^{13}C observados son: (C_6D_6 , δ , ppm) 91.37 (CH), 56.30 (CH), 51.26 (CH), 46.83 (CH_2), 30.66 (CH_3), 25.70 (CH_3), 24.89 (CH_3), 9.43 (CH_3 , Cp^*)



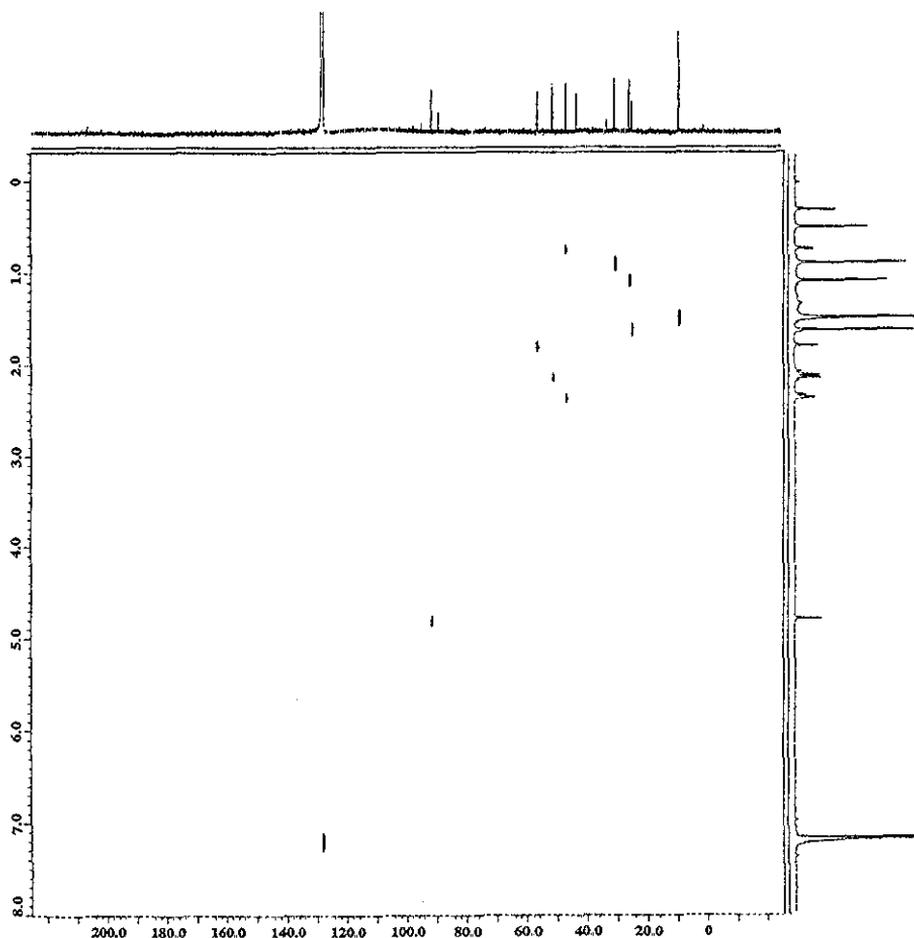
Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto A en C_6D_6 (270 MHz)

Se obtuvo un espectro de correlación $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ en donde se observa la correlación de las señales asignadas como metilos, se tiene la correlación de un metileno, además de otras señales que pudieran corresponder a los protones del tipo *anti* y *syn*. Puede verse también la correlación de las señales más complejas en el espectro de protón con un carbono metilénico

A continuación se muestra el espectro de correlación de este compuesto A: (C_6D_6) δ $91.37 \leftrightarrow \delta$ 4.77 , δ $56.30 \leftrightarrow \delta$ 1.77 , δ $51.26 \leftrightarrow \delta$ 2.11 , δ $46.83 \leftrightarrow \delta$ 2.33 y δ 0.71 , δ $30.66 \leftrightarrow \delta$ 0.86 , δ $25.70 \leftrightarrow \delta$ 1.06 , δ $24.89 \leftrightarrow \delta$ 1.60 y δ $9.43 \leftrightarrow \delta$ 1.46 ppm

De acuerdo a estos datos se propone la formación de un producto con fragmento Cp^*Ru - y dos moléculas de oxopentadienilo coordinadas posiblemente con una hapticidad de 3 dado que el espectro de ^{13}C muestra dos señales del carbonilo típico de un compuesto orgánico, sin embargo, no es posible establecer la estructura correspondiente a partir de estos datos

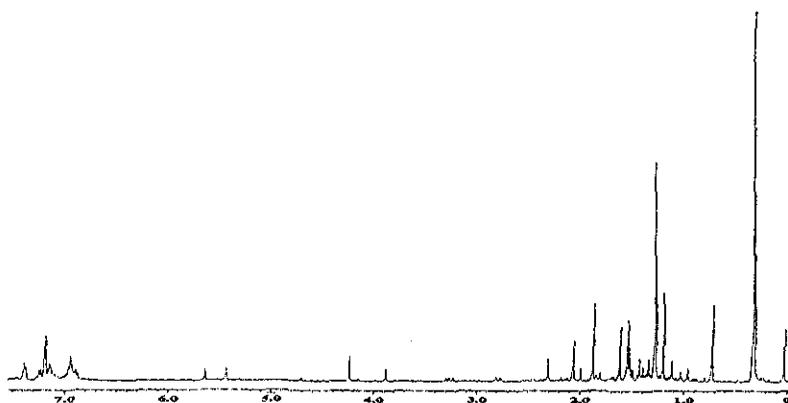
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



HETCOR del compuesto A en C_6D_6 (270 MHz)

El compuesto asignado como **B** (pág. 24), es también un subproducto obtenido de las múltiples purificaciones de los compuestos **3** y **4**, sin embargo, el espectro de RMN de 1H muestra que la muestra no está pura; puede distinguirse una señal que corresponde a un Cp^* en $\delta = 1.27$ ppm y una zona muy compleja que corresponde a protones aromáticos entre $\delta = 6.9-7.4$ ppm, además hay singuletes en $\delta = 0.71, 1.19, 1.54, 1.86, 2.06, 2.30, 3.86, 4.22, 5.43$ y 5.63 ppm y dobletes en $\delta = 2.79$ y 3.22 ppm. Por lo anterior, se puede proponer que el compuesto aislado puede ser un isómero de los compuestos **3** y **4**, ya que podemos presumir que su estructura tiene al menos una molécula del ligante oxopentadienilo coordinada. Sin embargo, al no estar puro es imposible una asignación inequívoca.

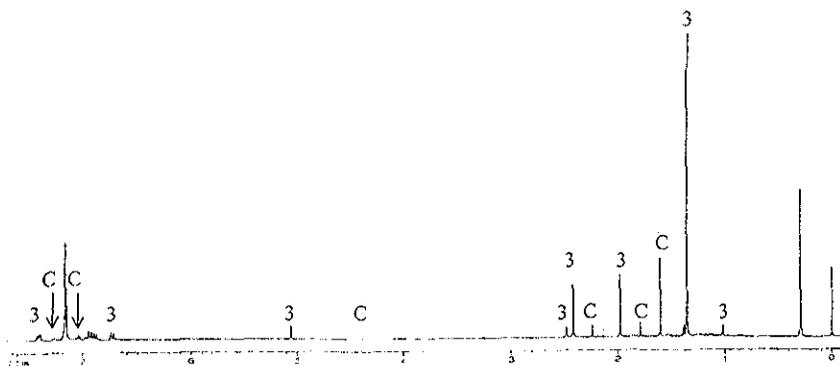
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **B** en C_6D_6 (400 MHz)

Espectroscopia de RMN de ^1H del compuesto **C**

Este compuesto se obtiene al realizar los experimentos 1 y 2 (pág 28), presenta las mismas propiedades de solubilidad del compuesto **3** haciendo imposible su purificación, por lo que el espectro que se presenta es una mezcla de los compuestos **3** y **C**. El espectro muestra claramente un juego de señales simples que corresponde a un compuesto, posiblemente isómero de **3**. Se observa un protón central en $\delta = 4.41$ ppm, los protones *syn* y *anti* en $\delta = 2.51$ y 1.51 ppm respectivamente, una señal para un Cp^* en $\delta = 1.60$ ppm y las señales correspondientes a los metilos en $\delta = 1.79$ y 2.24 ppm. Se propone que el compuesto **C** es producto del acoplamiento alquino-oxopentadienilo ya que también presenta señales múltiples en $\delta = 7.0-7.3$ ppm, sin embargo no es posible su elucidación dada la mínima cantidad en que está presente.

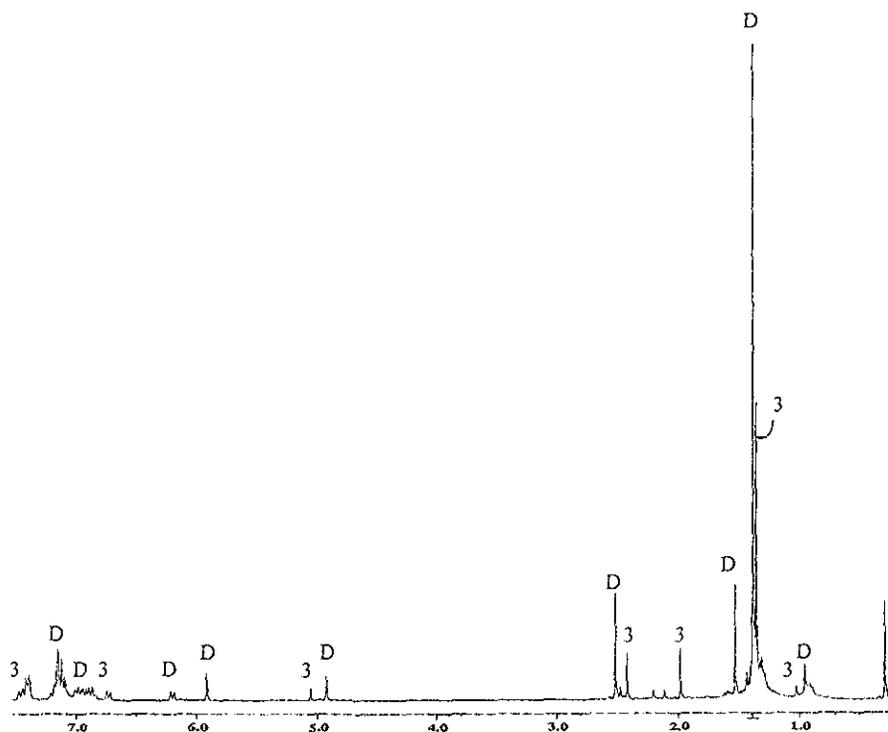


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **C** en C_6D_6 (300 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto **D**

El compuesto **D** se obtiene al realizar el experimento 9 (pág 28). Este compuesto presenta las mismas propiedades de solubilidad del compuesto precursor **3**, por lo que no fue posible separarlos, se presentan en el espectro correspondiente como una mezcla de compuestos. Se observan señales múltiples que corresponden a protones aromáticos en $\delta = 6.37-7.42$ ppm, señales simples para el Cp^* en $\delta = 1.37$ ppm, para un hidrógeno central en $\delta = 5.91$ ppm, hidrógenos *syn* y *anti* en $\delta = 4.93$ y 0.95 ppm, dos señales para metilos en $\delta = 1.53$ y 2.51 ppm y una señal doble en $\delta = 6.20$ ppm. Sin embargo, no es posible determinar su estructura, pero puede afirmarse que es una especie análoga a las ya caracterizadas y que contiene en su estructura al menos dos moléculas del alquino dada la complejidad que muestra el espectro en la zona de aromáticos. Esto lleva a pensar en una estructura con el fragmento Cp^*Ru en la que el metileno terminal del oxopentadienilo se insertaron dos moléculas de alquino una tras otra.

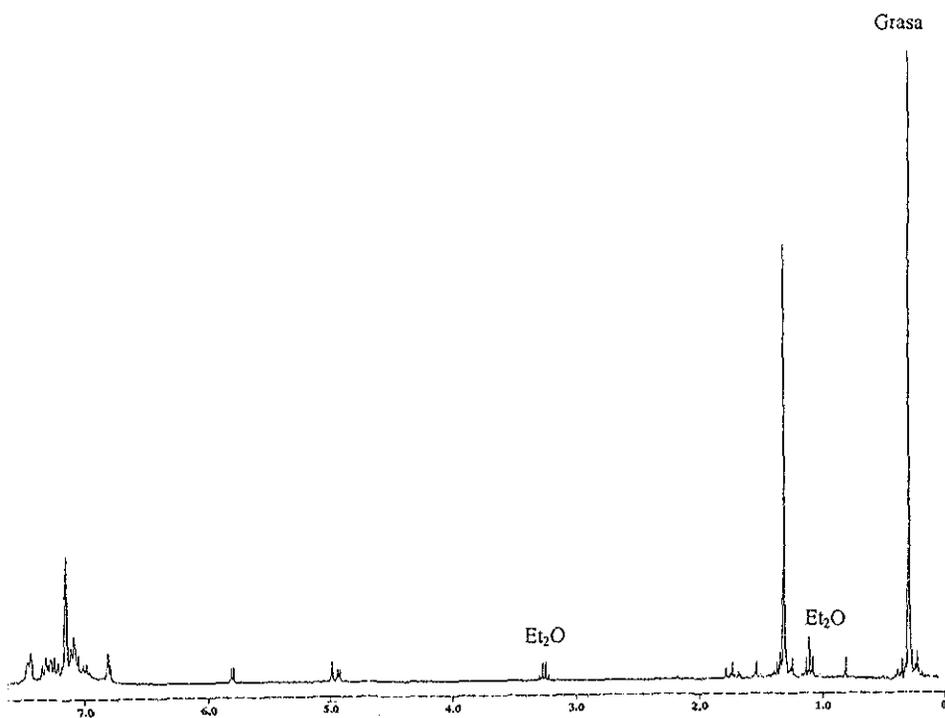


Espectro de RMN de ^1H del compuesto **D** en C_6D_6 (270 MHz)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectroscopía de RMN de ^1H del compuesto E

El compuesto E (pág 34) se obtuvo durante el segundo intento de purificación de la fracción 3, obtenida del crudo de la reacción de 1 con el fenilacetileno. El espectro de RMN de ^1H de este compuesto muestra claramente una señal que corresponde a un Cp^* en $\delta = 1.32$ ppm, también se observan señales simples en $\delta = 0.82$ y 4.99 ppm y señales dobles en $\delta = 4.93$ y 5.80 ppm con una $J = 5.2$ Hz, además de señales múltiples en $\delta = 6.8-7.4$ ppm. Sin embargo, las señales esperadas para el ligante oxopentadienilo no se observan, lo que hace pensar que el compuesto mostrado en el espectro siguiente es producto del acoplamiento carbono-carbono pero del fenilacetileno con el mismo ya que es bien sabido que este ligante polimeriza fácilmente.

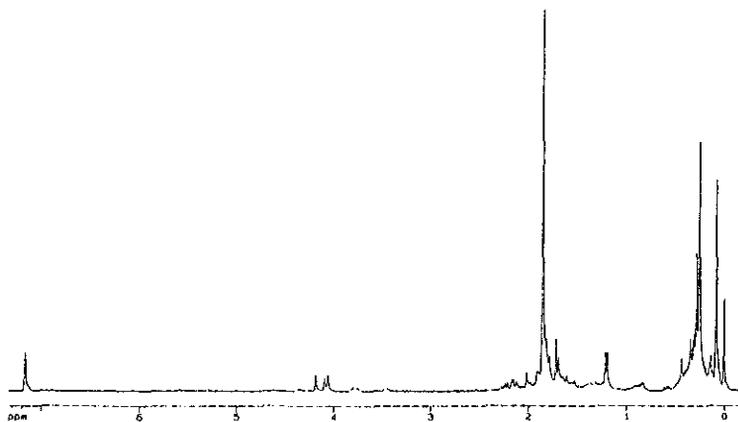


Espectro de RMN de ^1H del compuesto E en C_6D_6 (270 MHz)

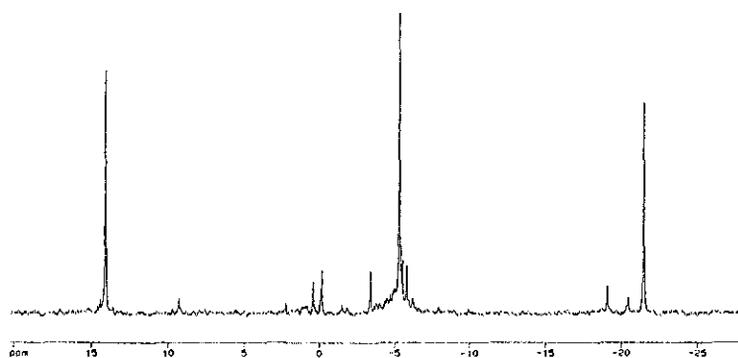
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos F y G

Los compuestos F y G (pág. 37) fueron observados durante la purificación de la fracción 3 obtenida de la reacción de 1 con el BTMSA. El espectro de RMN de ^1H del compuesto F muestra claramente una señal que corresponde a un Cp^* en $\delta = 1.85$ ppm, también se observan señales simples en $\delta = 4.18, 4.09,$ y 4.05 ppm y señales dobles en $\delta = 1.19$ y 2.11 ppm, además de un multiplete en $\delta = 3.75$ ppm. Por otra parte, se observan tres señales intensas a frecuencias bajas en $\delta = 0.09, 0.26$ y 0.29 ppm, que corresponden a compuestos con silicio y posiblemente alguna de ellas corresponda a un compuesto coordinado al centro metálico. Por su parte, el espectro de RMN de ^{29}Si muestra tres señales intensas en $\delta = 14.4, -5.49$ y -1.41 ppm, que corresponden a cada una de las especies observadas en el espectro de protón

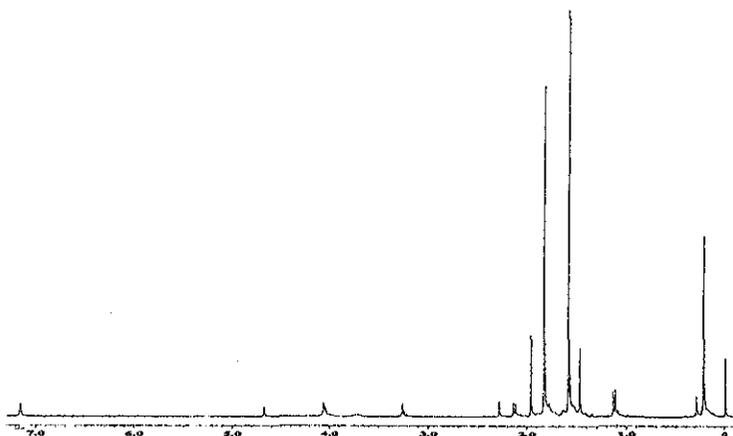


Espectro de RMN de ^1H del compuesto F en C_6D_6 (300 MHz)

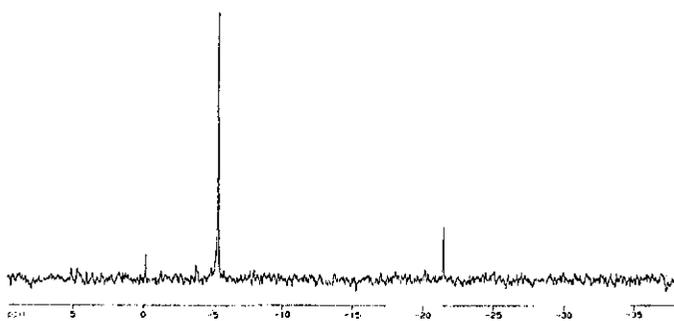


Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto F en C_6D_6 (300 MHz)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto G se muestra en mezcla con materia prima 1. Se distingue una señal simple en $\delta = 1.83$ ppm de un Cp^* , que pareciera en principio, ser el compuesto F, sin embargo, la multiplicidad y el desplazamiento de los protones en aproximadamente $\delta = 4.06$ y 4.05 ppm, muestran que se trata de un compuesto diferente. Otras señales corresponden a dobletes en $\delta = 1.11$ y 2.13 ppm y singuletes en $\delta = 2.3, 0.3$ y 0.2 ppm, estos dos últimos corresponden a compuestos con silicio. El espectro de RMN de ^{29}Si muestra una señal en $\delta = -21.41$ ppm y otra intensa en $\delta = -5$ ppm que corresponde a la observada en protón alrededor de $\delta = 0.2$ ppm y que tampoco corresponde al compuesto anterior, ya que en el espectro de RMN de ^1H del compuesto F, no se observa ninguna señal en este desplazamiento.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto G en C_6D_6 (300 MHz)



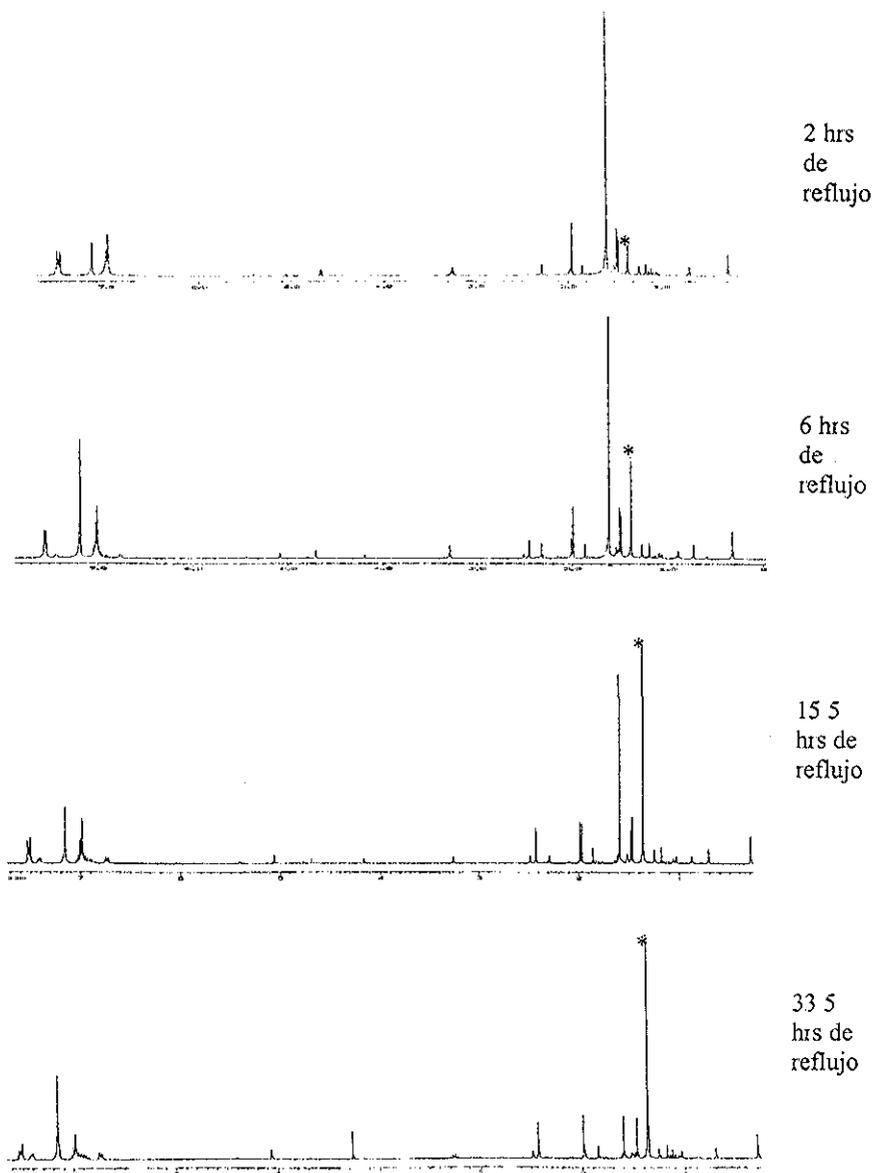
Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto G en C_6D_6 (300 MHz)

Se espera que la información espectroscópica descrita en este anexo sirva para poder, en un futuro, caracterizar los compuestos A-G.

ANEXO 2

Seguimientos de reacción por RMN de ^1H

Seguimiento de la reacción de $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ (1)^a con difenilacetileno^b (Estequiometría 1:1) por RMN de ^1H (C_6D_6)

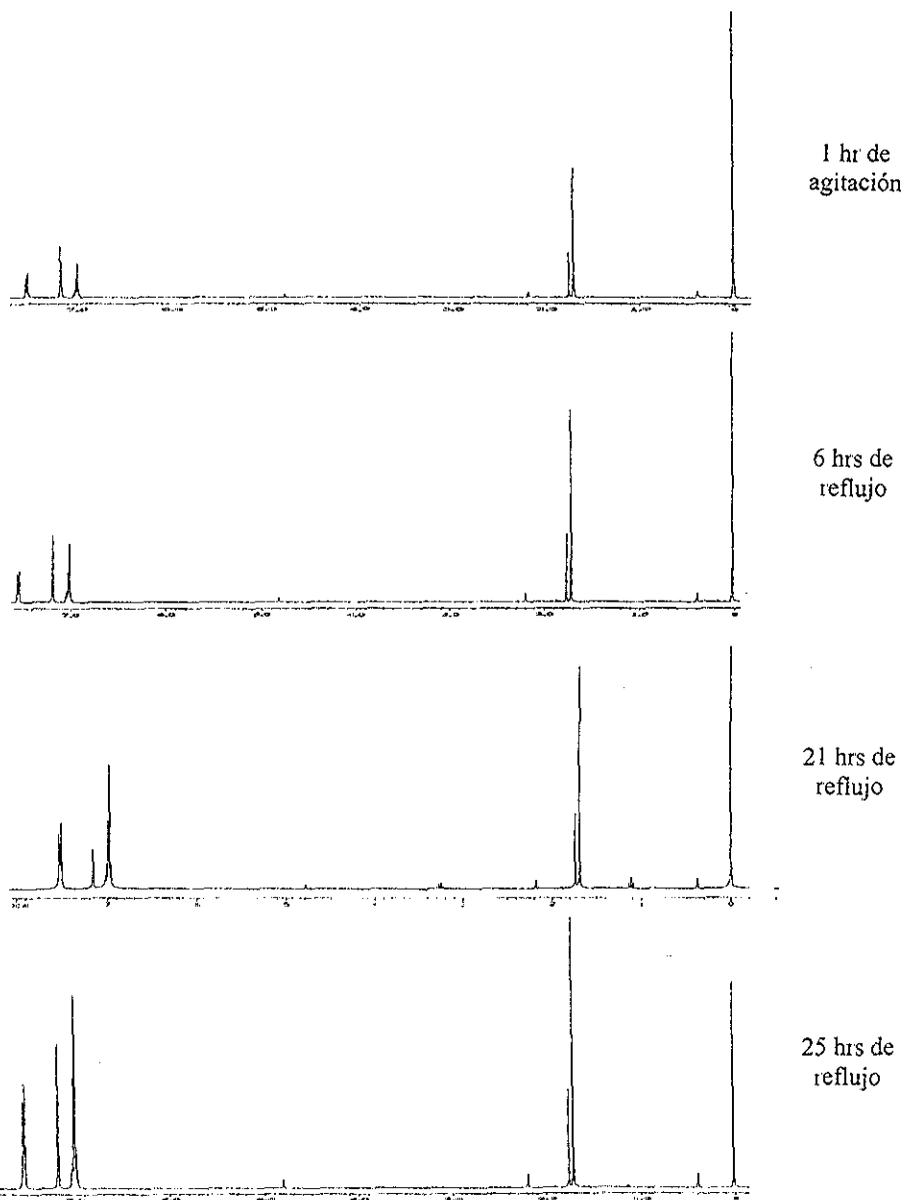


* Compuesto 3, Cp^* , $\delta = 1.36$ ppm

^a Para desplazamientos químicos de 1 ver fig 3 2 en la pág. 40

^b Difenilacetileno, $\delta = 6.9\text{-}7.5$ ppm.

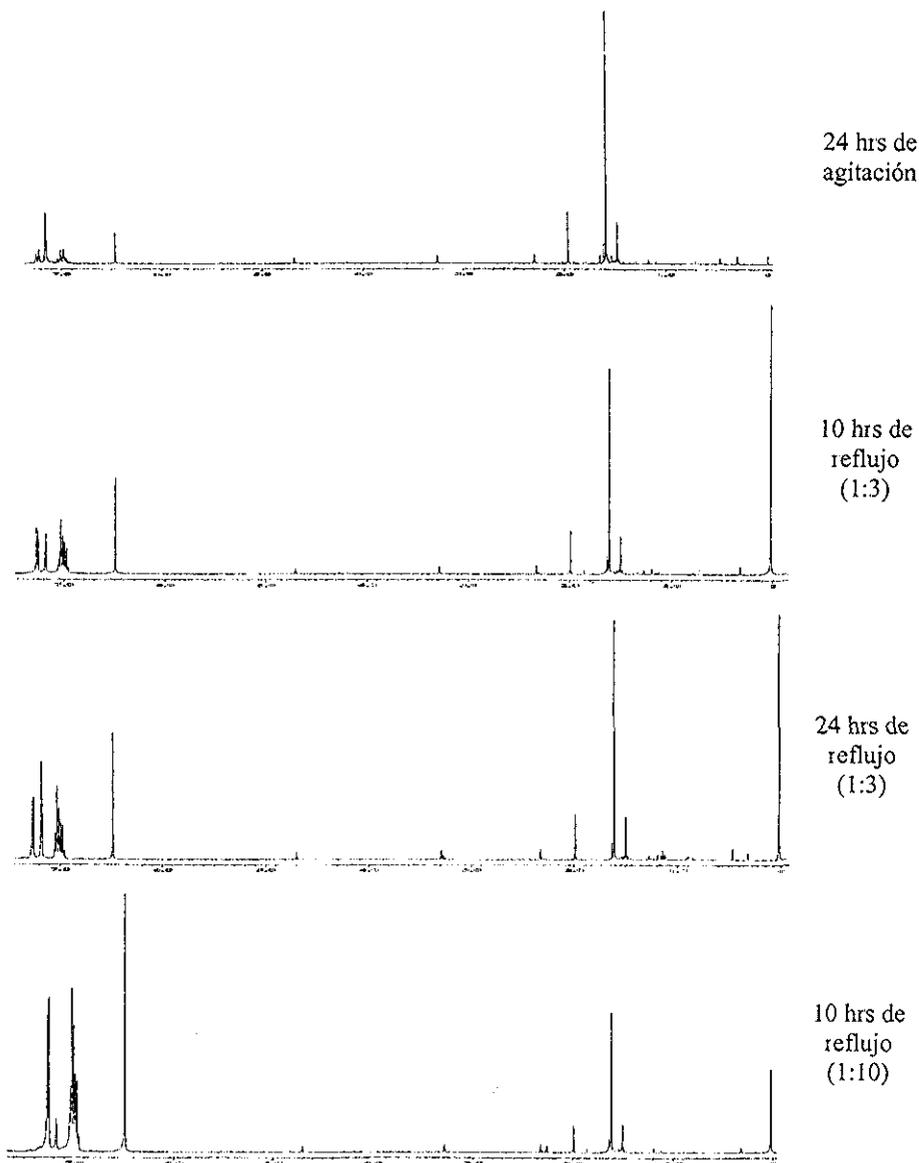
Seguimiento del intento de reacción del Cp*Ru(η^5 -2,4-dimetilpentadienilo) (2)^a
con difenilacetileno^b por RMN de ¹H (C₆D₆)



^a Para los desplazamientos químicos de 2 ver la figura 3 4 en la pág 41

^b Difenilacetileno, $\delta = 6.9-7.5$ ppm

Seguimiento del intento de reacción del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo}) (1)^a$
frente al *cis*-estilbena^b por RMN de ^1H (C_6D_6)

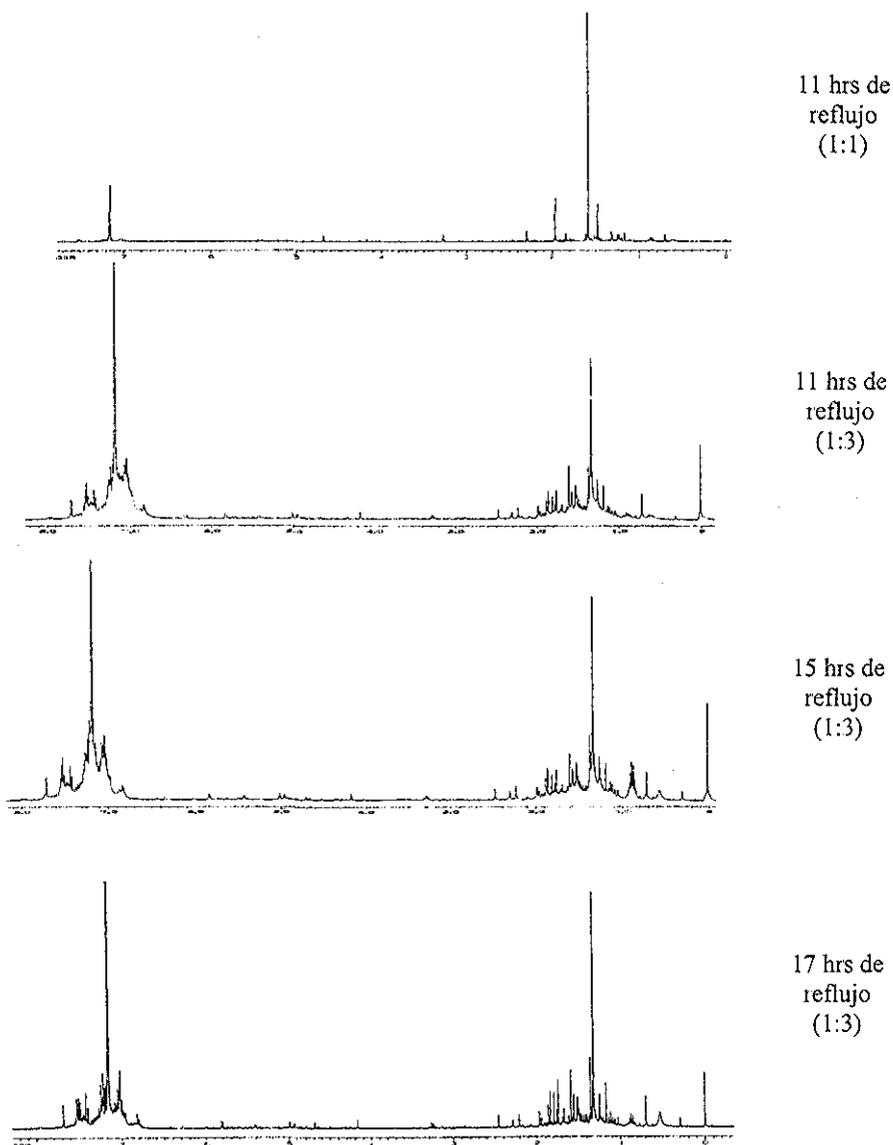


^a Para desplazamientos químicos de 1 ver fig. 3.2 en la pág. 40.

^b *cis*-estilbena, $\delta = 6.9-7.3$ y 6.5 ppm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Seguimiento del intento de reacción del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo})$ (1)^a frente al fenilacetileno^b por RMN de ^1H (C_6D_6)

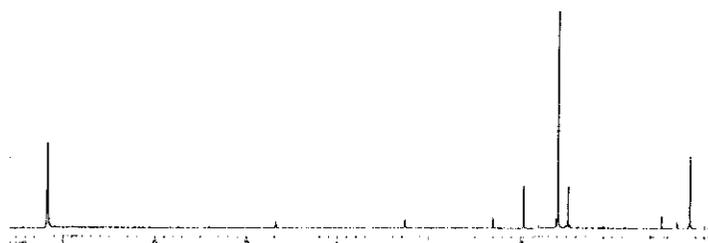


^a Para desplazamientos químicos de 1 ver fig 3.2 en la pág 40

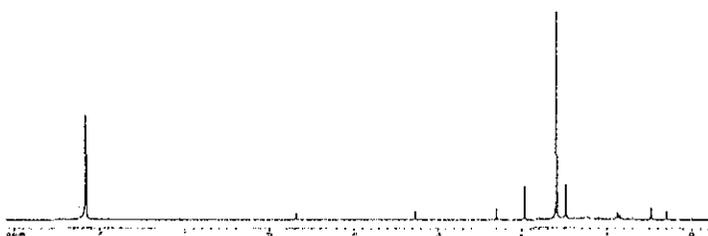
^b Fenilacetileno, $\delta = 6.8\text{-}7.5$ ppm y 2.8 ppm

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

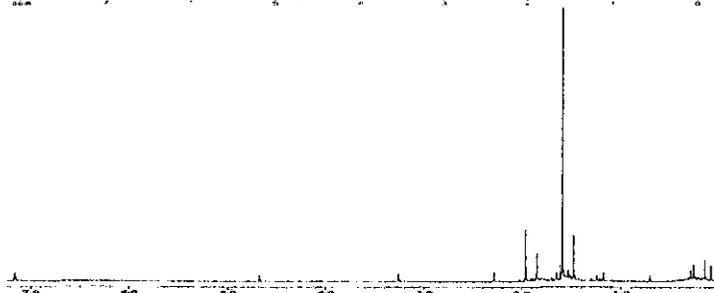
Seguimiento del intento de reacción del $\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-2,4-dimetiloxopentadienilo}) (1)^a$ frente al bis(trimetilsilil)acetileno^b (BTMSA) por RMN de ^1H (C_6D_6)



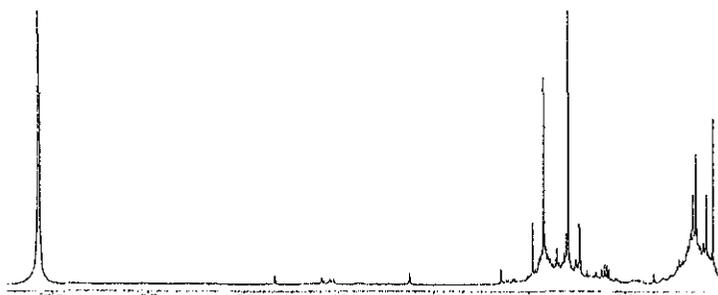
7 hrs de
reflujo
(1:3)



6 hrs de
reflujo
(1:10)



3 hrs de
reflujo
(ligante
como
disolvente)



10 hrs en
ampolleta
(120-130
°C y 0.025
mmHg)

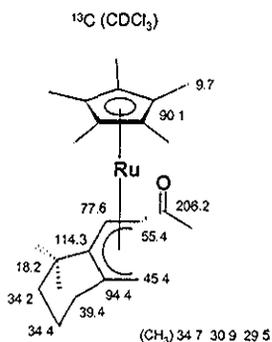
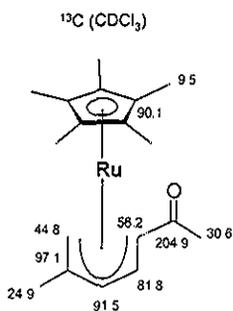
^a Para desplazamientos químicos de 1 ver fig. 3 2 en la pág 40

^b Bis(trimetilsilil)acetileno, $\delta = 0.17$ ppm; RMN ^{29}Si $\delta = -19.13$ ppm

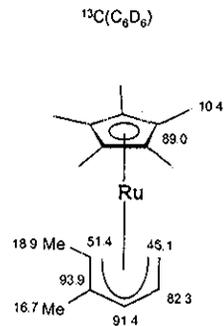
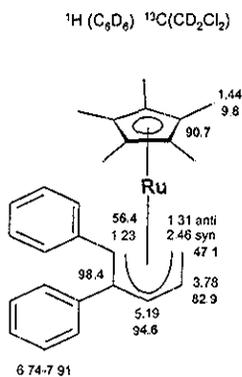
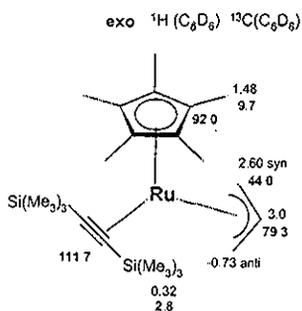
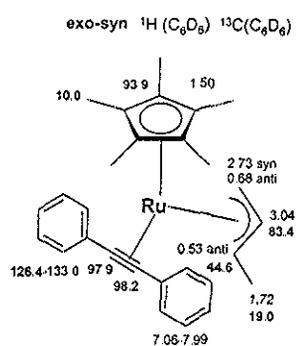
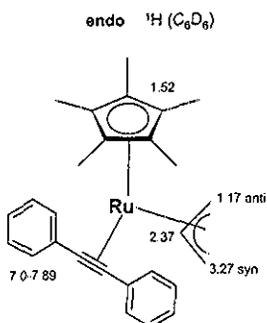
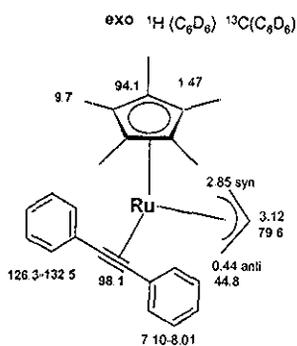
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO 3

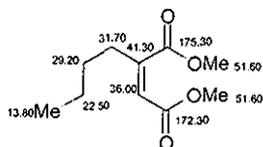
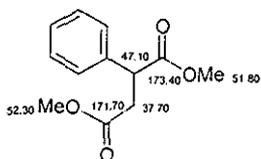
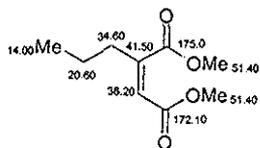
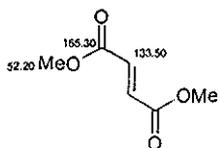
- . Estructuras análogas a los compuestos organometálicos sintetizados**
- . Espectros de masas de los compuestos 3, 4, 5, 6 y 7**



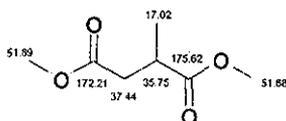
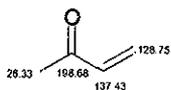
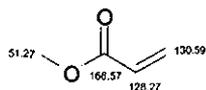
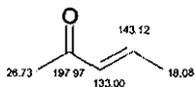
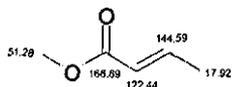
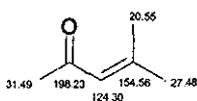
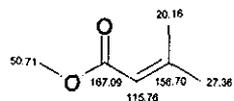
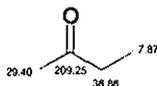
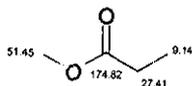
W Bosch, H-U Hund, D Nietlispach y A Salzer, *Organometallics*, 1992, 11, 2087- 2098.



C M Older y J M Stryker, *Organometallics*, 2000, 19, 2661-2663.

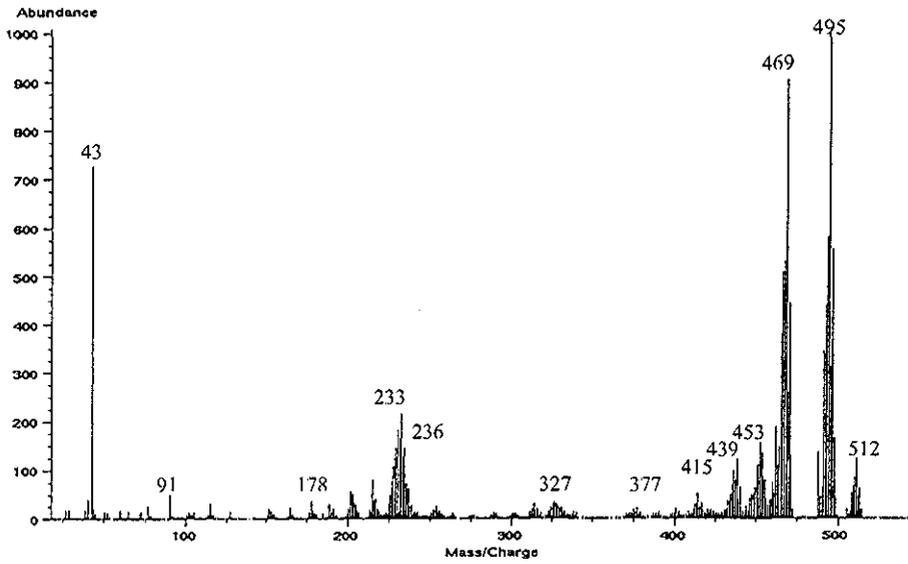


W. Bremser, I. Ernst, B. Franke, R. Gerhards and A. Hardt. *Carbon-13 NMR Spectral Data*, Verlag Chemie GmbH, New York, 1979

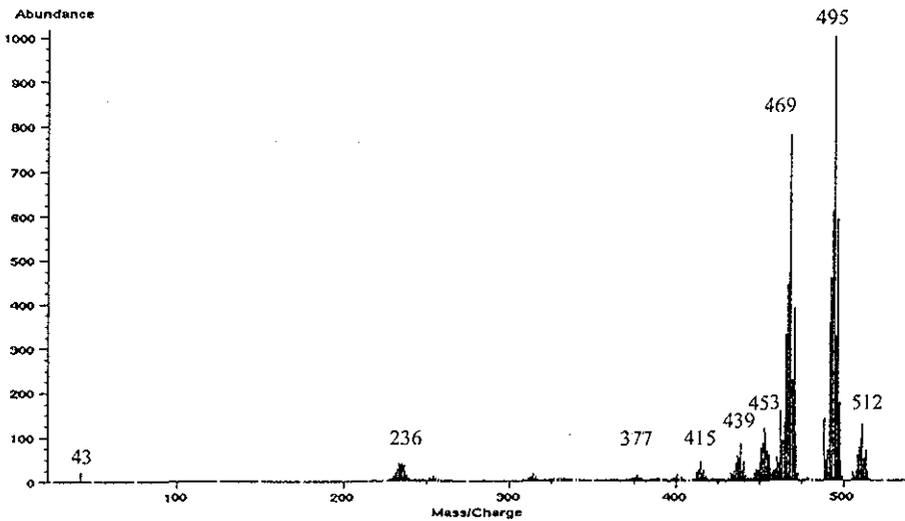


C. J. Pouchert, J. Behnke. *The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra*. Edition I, Vol. 1, USA, 1993

Espectrometría de masas del compuesto 3

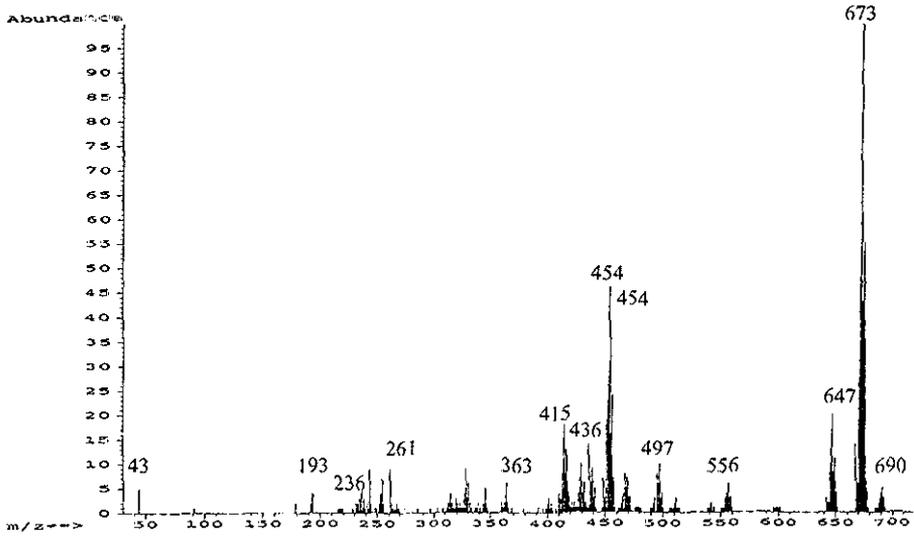


Espectrometría de masas del compuesto 4

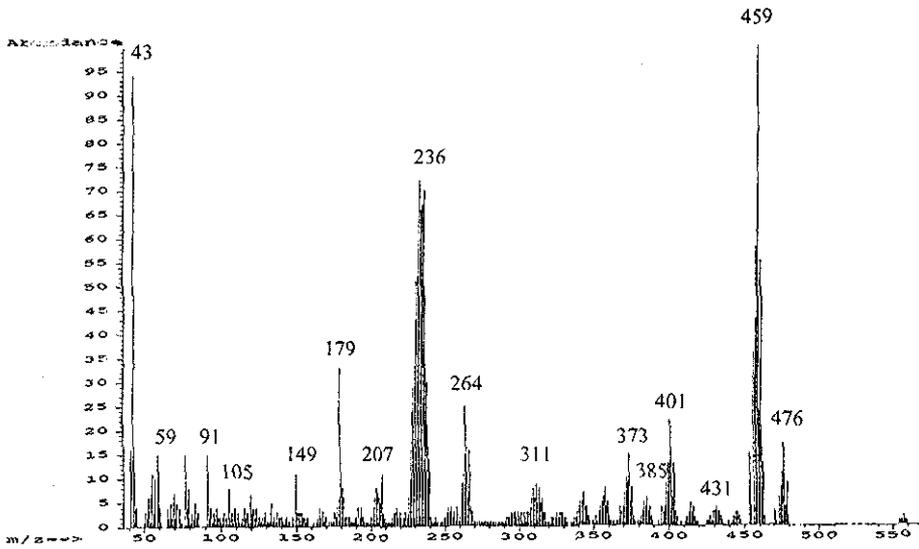


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectrometría de masas del compuesto 5

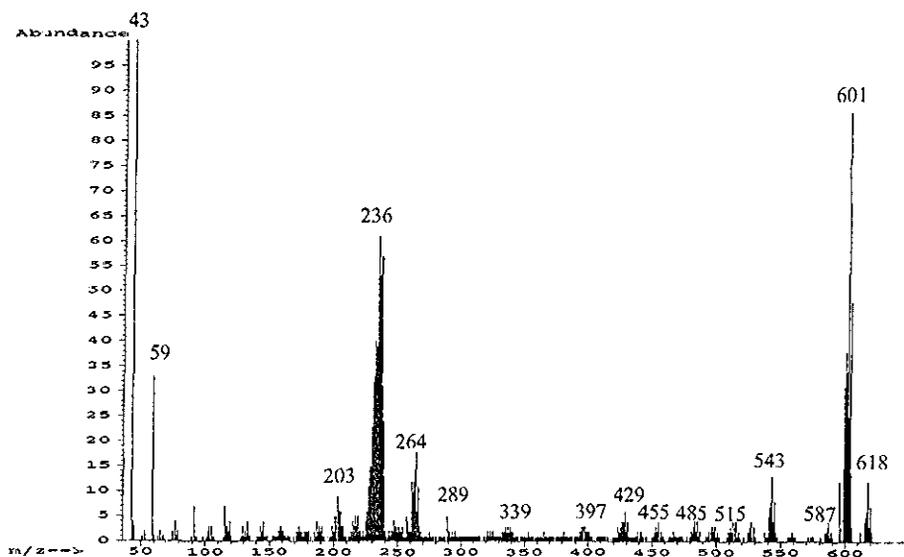


Espectrometría de masas del compuesto 6



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectrometría de masas del compuesto 7



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G E. Coates, M. L. H. Green, P Powell, K Wade, *Principios de química organometálica*, 1975, Editorial Reverté, S A , Barcelona, Cap.1, pags 1-14
- [2] P Powell, *Adv Organometal. Chem* 1986, 26, 125
- [3] C F López , Tesis: "Síntesis y caracterización del compuesto (η^5 -2,4-Di-*tert*-butil-1-oxopentadienil)(η^5 -pentametilciclopentadienil)rutenio(II)", 1995, IPN-ESIQIE, México D F.
- [4] R. H. Crabtree y E. F. Peris, *Química organometálica de los metales de transición*, 1997, Editorial Publicaciones de la Universitat Jaume I , Cap 10, pags. 308 – 346
- [5] J. A. Chamizo y J Morgado, Compilación: *Química Organometálica*, 1996, UNAM Ciudad Universitaria, Facultad de Química, México D.F., pags. 83-92
- [6] (a) R D Ernst, *Comm Inorg Chem* 1999, 21 285-325; (b) R D. Ernst, *Chem Rev* 1988, 88, 1255-1291
- [7] B. Chaudret, *Bull Soc Chim Fr* , 1995, 132, 268
- [8] M. H Cheng, C.Y. Cheng, S L Wang, S M Peng y R S Liu, *Organometallics*, 1990, 9, 1853-1861
- [9] G H. Spies y R. J Angelici, *Organometallics*, 1987, 6, 1897-1903
- [10] J R Bleeke, A. M Rohde y K D Robinson, *Organometallics*, 1994, 13 ,401-403
- [11] I D Tilley, R H Grubbs, J E. Becaw, *Organometallics*, 1984, 3, 274.
- [12] N Oshima, H Susuki, Y. Moro-Oka, *Chem Lett*, 1984, 1161.
- [13] P J Fagan, M.D Ward, J C. Calabrese, *J. Am. Chem Soc.* , 1989, 111, 1698-1719
- [14] B. Chaudret y F A. Jalon, *J Chem Soc Chem Commun* , 1988, 711-713
- [15] V Kulsomphob, G C Turpin, K-C Lam, C Youngkin, W. Irakarnpruk, P Carroll, A L Rheignold y R D. Ernst , *J Chem Soc Dalton Trans* , 2000, 3086-3093
- [16] C Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid y K Kirchner, *Organometallics*, 1999, 18, 1011-1017.
- [17] S.A, Benyunes, J.P. Day, M. Green, A.W Al-Saadoon y I L Waring, *Angew Chem Int Ed Engl* , 1990, 29 (12), 1416-1417

- [18] C Gemel, K. Mereiter, R. Schmid y K. Kirchner, *Organometallics*, **1996**, 15, 532-542
- [19] T. Schmidt, R. J. Goddard, *Chem. Soc. Commun.*, **1991**, 1427
- [20] W. Trakarnpruk, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics*, **1992**, 11, 1686-1692
- [21] M. E. Navarro, Tesis " *Síntesis y reactividad de compuestos de rutenio con ligantes oxo- y azapentadienilo*", **2000**, CINVESTAV, México, D. F.
- [22] H. W. Bosch, H-U. Hund, D. Nietlispach y A. Salzer, *Organometallics*, **1992**, 11, 2087-2098
- [23] M. E. Navarro, P. Juárez Saavedra, M. Cervantes Vásquez, M. A. Paz-Sandoval, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics*, en prensa
- [24] H. Werner, M. A. Esteruelas y H. Otto, *Organometallics*, **1986**, 5, 2295-2299
- [25] M. R. Torres, A. Vegas y A. Santos, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 326, 413-421.
- [26] I-A. Mitsudo, S-W. Zhang, M. Nagao y Y. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 598-599
- [27] K. Masuda, H. Ohkita, S. Kurumatani y K. Itoh, *Organometallics*, **1993**, 12, 2221-2226
- [28] C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid y K. Kirchner, *Organometallics*, **1999**, 18, 1011-1017.
- [29] O. V. Gusev, A. M. Kal'sin, L. N. Morozova, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, O. L. Tok, A. F. Noels, S. R. O'Leary y P. M. Maitlis, *Organometallics*, **1999**, 18, 5276-5284.
- [30] K. E. Schwiebert y J. M. Stryker, *Organometallics*, **1993**, 12, 600-602.
- [31] C. M. Older y J. M. Stryker, *Organometallics*, **1998**, 17, 5596-5598
- [32] C. M. Older y J. M. Stryker, *Organometallics*, **2000**, 19, 2661-2663
- [33] C. M. Older y J. M. Stryker, *Organometallics*, **2000**, 19, 3266-3268.
- [34] E. Rüba, K. Mereiter, K. M. Soldouzi, C. Gemel, R. Schmid y K. Kirchner, *Organometallics*, **2000**, 19, 5384-5391.
- [35] U. Koelle y J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 362, 383-398

- [36] J. Chen, L. M. Daniels, y R J Angelici, *J Am. Chem Soc* , 1990, 112, 1, 199-204
- [37] M J S Dewar, *Bull Soc Chim Fr.*, 1951, 18, C71
- [38] J Chatt, L. A. Ducanson, *J Chem Soc* , 1953, 2939
- [39] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J R Norton, R. G. Finke, *Principles and applications of organotransition metal chemistry*, 1987, University Science Books, Mill Valley, Cap 2, pags 37-48; Cap 3, pags 149-158
- [40] Z. L. Lutsenko, G. G. Aleksandrov, P. V. Petrovskii, E. S. Shubina, V. G. Andrianov Yu T Struchkov, A Z Rubezhov, *J. Organomet Chem* , 1985, 281, 349
- [41] P. Betz, P. W. Jolly, C. Kruger, U. Zakrzewski, *Organometallics*, 1991, 10, 3520
- [42] Z. L. Lutsenko, P. V. Petrovskii, A. A. Bezrukova, A. Z. Rubezhov, *Bull Acad. Sci USSR Div Chem. Sci* , 1988, 37, 735
- [43] (a) K. E. Schwiebert, J. M. Styker, *J Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 8275; (b) J. Tang, H. Shinokubo, K. Oshima, *Organometallics*, 1998, 17, 290
- [44] H. Günther, *NMR Spectroscopy Basic Principles, Concepts, and Application in Chemistry*, 1994, J. Wiley, 2nd Ed., pags. 477, 405.
- [45] W. Trakarnpruk, I. Hyla-Kyspin, A. M. Arif, R. Gleiter, R. D. Ernst, *Inorg Chim Acta*, 1997, 259, 197-202
- [46] O. Pérez, Tesis " Síntesis y reactividad de compuestos de rutenio con ligantes η^5 -pentadienilo y fosfinas ", 1993, CINVESTAV, México, D F., pág. 35.
-