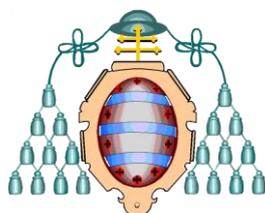


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: “Química Organometálica”



**Complejos de Rutenio(II) con el ligando
escorpionato Tris(pirazolil)metanosulfonato.**

Estudio de su reactividad.

Sara Miguel Fernández

Memoria para optar al grado de Doctor en Química

2012

Resumen

En la presente *Memoria* se describe la síntesis de complejos semi-sandwich de rutenio(II) con el ligando escorpionato tris(pirazolil)metanosulfonato (Tpms) y el estudio de su reactividad.

En el *Capítulo 1*, se estudia el modo de coordinación del ligando Tpms en función de los ligandos auxiliares presentes. Así, se han preparado complejos con el ligando Tpms coordinado a través de los tres átomos de nitrógeno $\kappa^3(N,N,N)$ o a través de dos átomos de nitrógeno y un oxígeno del grupo sulfonato $\kappa^3(N,N,O)$. Para el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**) se observa, en disolución, la isomerización al complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) por ser el termodinámicamente más estable. Cuando se introducen ligandos nitrógeno-dadores como acetonitrilo o piridina en la esfera de coordinación del metal, el ligando se coordina $\kappa^3(N,N,O)$ y no se observa reacción de isomerización hacia el modo de coordinación $\kappa^3(N,N,N)$.

En el *Capítulo 2*, se aborda la síntesis de complejos de rutenio(II) con el ligando Tpms y la fosfina 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (PTA). De este modo se preparan los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**) y se estudian las reacciones con electrófilos, que conducen a

nuevos productos en que se ha producido la cuaternización de uno de los átomos de nitrógeno de la fosfina PTA.

En el *Capítulo 3*, se sintetizan complejos hidruro de rutenio(II) con el ligando Tpms. Se describe la estructura del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**) que constituye el primer ejemplo de un complejo de rutenio donde el ligando escorpionato adopta una coordinación $\kappa^2(N,N)$. También se presenta la síntesis del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**), que experimenta reacciones de inserción de alquinos, en el enlace Ru-H, para dar los complejos alquenilo correspondientes.

Finalmente, en el *Capítulo 4* se describe la síntesis del complejo aniónico $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**) que experimenta reacciones de cicloadición 1,3-dipolares con diferentes reactivos. Así, la reacción con alquinos activados da lugar a la formación de complejos triazolato, y con disulfuro de carbono conduce a un complejo isotiocianato. En particular, con fumaronitrilo se obtiene un producto resultante de dos cicloadiciones consecutivas que conduce a un compuesto con un ligando bicíclico sin precedentes en la bibliografía.

Summary

This dissertation describes the synthesis of ruthenium(II) semisandwich complexes bearing the scorpionate ligand tris(pyrazolyl)methanesulfonate and their reactivity studies.

In *Chapter 1*, it is studied the coordination modes of Tpms ligand depending on the other ligands present in the ruthenium coordination sphere. Thus, complexes containing Tpms ligand coordinated both through the three nitrogen atoms $\kappa^3(N,N,N)$ and through two nitrogen atoms and an oxygen from the sulfonate moiety $\kappa^3(N,N,O)$ have been synthesized. When complex $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**) is in solution, it is observed its isomerization to complex $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) as this is the most thermodynamically stable. When nitrogen-donor ligands, such as acetonitrile or pyridine, are introduced in the metal coordination sphere, the ligand acts as $\kappa^3(N,N,O)$ and no isomerization reaction towards $\kappa^3(N,N,N)$ coordination mode is observed.

Chapter 2 tackles the synthesis of ruthenium(II) complexes bearing Tpms ligand and the 1,3,5-triaza-7-phosphadamantane (PTA) phosphane. This way complexes $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) and $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**) have been prepared and their reactions towards electrophilic agents have been studied.

In *Chapter 3*, hydride ruthenium(II) complexes containing Tpms ligand have been synthesized. The structure of complex $[\text{RuH}\{\kappa^2(N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**) is described, being the first known example of a ruthenium complex where this scorpionate ligand acts as a $\kappa^2(N,N)$. It is also presented the synthesis of complex $[\text{RuH}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**), which experiments insertion reactions of alkynes in the Ru-H bond, to give rise to the corresponding alkenyl complexes.

Finally, in *Chapter 4* it is described the synthesis of anionic complex $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**), which experiments 1,3-dipolar cycloaddition reactions. Thus, reaction with activated alkynes leads to the formation of triazolato complexes, and reaction with carbon disulfide generates a isothiocyanate complex. Particularly, reaction with fumaronitrile results in a product through two consecutive cycloaddition reactions. This product presents a bicyclic ligand without any precedent in the literature.

Abreviaturas

Aprox.	Aproximadamente
^t Bu	Tert-butilo
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Ciclopentadienilo
DAPTA	3,7-diazaetil-1,3,7-triaza-5-fosfabciclo[3.3.1]nonano
DFPTA	3,7-diformil-1,3,7-triaza-5-fosfabciclo[3.3.1]nonano
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dmsO	Dimetilsulfóxido
dppm	1,1-Bis(difenilfosfina)metano
dppe	1,1-Bis(difenilfosfina)etano
Et	Etilo
eq.	Equivalentes
EM	Espectrometría de masas
ESI	Electrospray Ionization
h	Horas
HMT	Hexametilentetramina
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
Hz	Hertzios
Ind	Indenilo
IR	Infrared Spectroscopy
Me	Metilo
min	Minutos
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
ORTEP	Oak Ridge Termal Ellipsoide Plot
OTf	Triflato, CF ₃ SO ₃
Ph	Fenilo
ⁱ Pr	Iso-propilo
Py	Piridina

ppm	Partes por millón
PTA	1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano
pz	pirazol
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
t.a.	Temperatura ambiente
Tp	Hidurotris(pirazolil)borato
THF	Tetrahidrofurano
Tpm	Tris(pirazolil)metano
Tpms	Tris(pirazolil)metanosulfonato

Índice

Introducción General	2
Capítulo 1: Complejos de Rutenio(II) con el ligando escorpionato Tris(pirazolil)metanosulfonato.	6
1. I Introducción	8
1. II Discusión de los resultados	16
1. II. 1 Síntesis y caracterización de complejos precursores con el ligando Tpms.	21
1. II. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a).	21
1. II. 1. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1b).	23
❖ Determinación estructural de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1a · CH_2Cl_2) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]\cdot\text{THF}$ (1b · THF).	26
1. II. 2 Reacciones de metátesis sobre el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a).	29
1. II. 2. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (2a).	29
1. II. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (3).	32
❖ Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (3).	34
1. II. 3 Reacciones de metátesis sobre el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1b).	36
1. II. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (2b).	37
1. II. 3. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (4).	39
1. III Parte Experimental	44
1. III. 1 Síntesis y caracterización de complejos precursores con el ligando Tpms.	48
1. III. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a).	48
1. III. 1. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1b).	49
1. III. 2 Reacciones de metátesis sobre el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a).	50
1. III. 2. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (2a).	50

1. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (3).	52
1. III. 3	Reacciones de metátesis sobre el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1b).	53
1. III. 3. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (2b).	53
1. III. 3. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (4).	55
Capítulo 2: Complejos de Rutenio(II) con el ligando escorpionato Tris(pirazolil)metanosulfonato y la fosfina PTA.		58
2. I	Introducción	60
2. II	Discusión de los resultados	68
2. II. 1	Síntesis de complejos con el ligando Tpms y la fosfina PTA.	72
2. II. 1. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5)	72
2. II. 1. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (6)	75
❖	Determinación estructural de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (5 · $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6 · $4\text{H}_2\text{O}$).	77
2. II. 2	Estudio de la reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a especies electrófilas.	80
2. II. 2. A	Reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a triflato de metilo.	80
2. II. 2. B	Reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a haluros de alquilo.	82
2. II. 2. C	Reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a ácidos próticos (HBF_4 y HCl).	85
❖	Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (11 · $2\text{CH}_3\text{CN}$).	88
2. II. 2. D	Reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a borano.	90
2. III	Parte Experimental	94
2. III. 1	Síntesis de complejos con el ligando Tpms y la fosfina PTA.	96
2. III. 1. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5)	96
2. III. 1. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (6)	98
2. III. 2	Estudio de la reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a especies electrófilas.	99

2. III. 2. A	Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)(1-Me-PTA)][OTf] (7).	99
2. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)(1- <i>alil</i> -PTA)][I] (8).	101
2. III. 2. C	Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)(1-bencil-PTA)][Cl] (9).	102
2. III. 2. D	Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)(1-H-PTA)][Cl] (10).	104
2. III. 2. E	Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)(1-H-PTA)][BF ₄] (11).	105
2. III. 2. F	Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)(1-BH ₃ -PTA)] (12).	107
Capítulo 3: Hidruro complejos de Rutenio(II) con el ligando escorpionato Tpms y la fosfina PTA. Reacciones de inserción.		110
3. I	Introducción	112
3. II	Discusión de los resultados	118
3. II. 1	Síntesis y caracterización de complejos hidruro de rutenio(II).	122
3. II. 1. A	Síntesis y caracterización del complejo [RuH{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃) ₂] (13)	122
❖	Determinación estructural del complejo [RuH{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃) ₂].2C ₃ H ₆ O (13 .2C ₃ H ₆ O).	124
3. II. 1. B	Síntesis y caracterización del complejo [RuH{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PTA) ₂] (14)	127
❖	Determinación estructural del complejo [RuH{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PTA) ₂].2C ₃ H ₆ O (14 .2C ₃ H ₆ O).	129
3. II. 1. C	Síntesis y caracterización del complejo [RuH{κ ² (N,N)-Tpms}(PTA) ₃] (15)	131
❖	Determinación estructural del complejo [RuH{κ ² (N,N)-Tpms}(PTA) ₃].3CH ₃ OH (15 .3CH ₃ OH)	133
3. II. 2	Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos atractores de electrones.	136
3. II. 2. A	Reactividad del complejo [RuH{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PTA) ₂] (14) frente a propiolato de metilo.	136
3. II. 2. B	Reactividad del complejo [RuH{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PTA) ₂] (14) frente a acetilendicarboxilato de dimetilo.	137
3. II. 3	Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos no activados.	139

3. II. 3. A	Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) frente a fenilacetileno.	139
3. II. 4	Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos hidroxilo.	141
3. II. 4. A	Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) frente a 1-propin-3-ol.	142
3. II. 4. B	Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) frente a 1-butin-3-ol.	143
3. II. 4. C	Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) frente a alquinoles cíclicos.	144
3. III	Parte Experimental	148
3. III. 1	Síntesis y caracterización de complejos hidruro de rutenio(II).	150
3. III. 1. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (13)	150
3. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14)	151
3. III. 2. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(\text{N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (15)	153
3. III. 2	Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos atradores de electrones.	155
3. III. 2. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (16)	155
3. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{(E)\text{-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (17)	156
3. III. 3	Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos no activados.	158
3. III. 3. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{CH}=\text{CHPh}\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (18)	158
3. III. 4	Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos hidroxilo.	159
3. III. 4. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH}=\text{CHCH}_2(\text{OH})\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (19)	159
3. III. 4. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (20)	161
3. III. 4. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH}=\text{CHC}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ ($n=1$, (21a); $n=2$ (21b)):	162
	Capítulo 4: Reacciones de cicloadición [3+2] en azido complejos de rutenio(II) con el ligando Tpms.	166
4. I	Introducción	168
4. II	Discusión de los resultados	176

4. II. 1	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22)	180
4. II. 2	Reacciones de cicloadición [3+2] con alquinos activados.	182
4. II. 2. A	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) frente a DMAD y DEAD.	182
❖	Determinación estructural de los complejos $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (23b)	185
4. II. 2. B	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) frente a propiolato de metilo.	190
4. II. 3	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) frente a disulfuro de carbono.	193
4. II. 4	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) frente a nitrilos.	195
4. II. 4. A	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) frente a acetonitrilo y benzonitrilo.	195
❖	Determinación estructural de los complejos $[\text{Ru}\{\text{N}_4\text{C-CCHN}_3\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (27a)	197
4. II. 4. B	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) frente a fumaronitrilo.	200
❖	Determinación estructural de los complejos $[\text{Ru}\{\text{N}_4\text{C-CCHN}_3\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (28)	202
❖	Mecanismo de la reacción.	207
4. III	Parte Experimental	212
4. III. 1	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22)	214
4. III. 2	Reacciones de cicloadición [3+2] frente a alquinos activados.	216
4. III. 2. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (23a)	216
4. III. 2. B	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (23b)	217
4. III. 2. C	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (24)	219
4. III. 2. D	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2\text{Me})\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (25)	220
4. III. 3	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCS})\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (26)	222
4. III. 4	Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) frente a nitrilos.	223
4. III. 4. A	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCMe})\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)]$ (27a)	223

4. III. 4. B	Síntesis y caracterización del complejo [Ru(N ₃)(NCPPh){κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)] (27b)	225
4. III. 4. C	Síntesis y caracterización del complejo [Ru{N ₄ C- CCHN ₃ }{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)] [Na] (28)	226
4. III. 4. D	Síntesis y caracterización del complejo [Ru(N ₃){N ₄ C(CH=CH(CN))}{κ ³ (N,N,N)-Tpms}(PPh ₃)] [Na] (29)	228
	Conclusiones	230
	Apéndice I: Espectros Seleccionados	236
	Apéndice II: Datos Espectroscópicos	270

Introducción General

Introducción General

Los ligandos escorpionato, constituyen una familia de ligandos ampliamente utilizados en química de coordinación.¹ Los complejos formados por estos ligandos con distintos metales de transición han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años por su intervención en interesantes procesos tanto estequiométricos como catalíticos.²

En concreto, los complejos de metales del grupo 8 con el anión hidruro tris(pirazolil)borato (Tp) se han utilizado como catalizadores en diferentes procesos como por ejemplo, en reacciones de hidrogenación, de hidratación de nitrilos, de isomerización, de ciclación y de acoplamiento.³

Uno de los retos de la Química actual, es el desarrollo de procesos sintéticos y metodologías compatibles con la preservación del medio ambiente, principalmente mediante la sustitución de disolventes orgánicos por otros menos dañinos, especialmente, medios acuosos. De esta manera, los complejos hidrosolubles han despertado interés por su potencial aplicación catalítica en

¹ Trofimenko, S. "Scorpionates. The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands", Imperial College Press, London, **1999**, p. 3.

² Pettinari, C.; Santini, C. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2004**, 1, 159.

³ Becker, E.; Pavlik, S.; Kirchner, K. "Advances in Organometallic Chemistry" volume 56, **2008**, 155.

medios acuosos y en sistemas bifásicos.⁴ Además, la síntesis de estos complejos hidrosolubles y el estudio de su actividad biológica permiten la investigación de sus potenciales aplicaciones terapéuticas.⁵

Aunando ambos intereses, en los últimos años, nuestro grupo de investigación, ha desarrollado la síntesis de complejos semi-sandwich de rutenio(II) con el ligando Tp y la fosfina hidrosoluble PTA (1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano). Estos derivados presentan una interesante reactividad⁶ y son capaces de interactuar con el ADN mostrando una alta capacidad citotóxica, constituyendo, así, potenciales agentes antitumorales y antimicrobianos.⁷

Nuestro interés en esta química, nos ha conducido a explorar, en la presente *Memoria*, la síntesis de nuevos complejos de rutenio(II) con un ligando análogo al Tp, como es el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato (Tpms) que presenta un grupo sulfonato, capaz inducir solubilidad acuosa en los complejos. También se explora, el estudio de su reactividad y su comportamiento en procesos de inserción y reacciones de cicloadición.

⁴ Pinault, N.; Bruce, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241.

⁵ Le Bideau, F.; Salmain, M.; Top, S.; Jaouen, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2289.

⁶ Garcia-Fernández, A.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 362, 4651.

⁷ Garcia-Fernández, A.; Díez, J.; Manteca, A.; Sánchez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Polyhedron* **2008**, 27, 1214.

Capítulo 1:

**Complejos de rutenio(II) con el ligando
escorpionato
tris(pirazolil)metanosulfonato.**

1. I Introducción

Los ligandos escorpionato de fórmula general $[RR'B(pz)_2]^-$, constituyen una familia muy versátil de ligandos tridentados y pueden coordinarse a una amplia variedad de elementos.¹ En general, los anillos de pirazol se coordinan al metal formando un anillo de seis miembros que suele adoptar una conformación tipo bote² (Figura 1.1), de manera que, el sustituyente R adopta una posición que permite la interacción con el centro metálico.

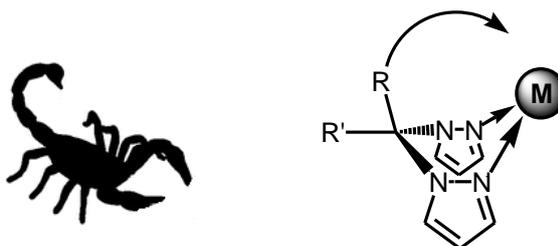


Figura 1.1

¹ Trofimenko, S. "Scorpionates. The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands", Imperial College Press, London, **1999**, p. 3.

² Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842.

Se denominan ligandos heteroescorpionatos, todos aquellos en los que el resto R es un sustituyente diferente a los anillos de pirazol. Este resto, puede ser un grupo H, alquil, aril, alcóxido o amido, mientras que cuando el grupo R es un anillo de pirazol idéntico a los dos ya existentes, la fórmula general es $[RB(pz)_3]^-$ y se denominan ligandos homoescorpionatos.

Un ejemplo relevante de este último tipo de ligandos, es el hidrurotris(pirazolil)borato (Tp), descrito por Trofimenko en 1966,² el cual ha sido ampliamente estudiado en complejos con distintos metales de transición.³

Sustituyendo el átomo de boro por un átomo de carbono central, se consigue un ligando neutro, isoelectrónico con el ligando Tp, el ligando homoescorpionato tris(pirazolil)metano (Tpm)⁴ (Figura 1.2) que ha sido mucho menos estudiado.

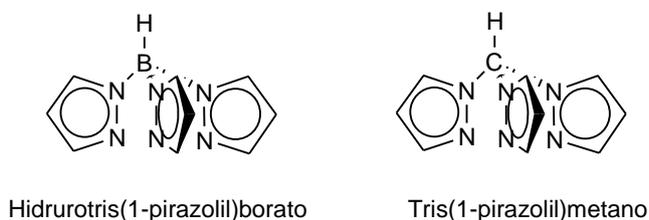


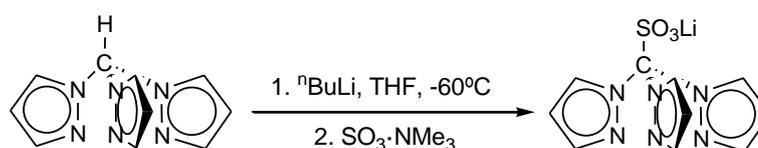
Figura 1.2

El protón metilénico de este ligando Tpm, es lo suficientemente ácido como para ser extraído con $nBuLi$, permitiendo su funcionalización. De este modo,

³ a) Pettinari, C.; Pettinari, R. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 663. b) Pettinari, C.; Santini, C. *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, 1, 159.

⁴ Reger, D. L.; Grattan, T. C.; Brown, K. J.; Little, C. A.; Lamba, J. J. S.; Rheingold, A. L.; Sommer, R. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 120.

Kläui y colaboradores, sintetizan un nuevo ligando aniónico por adición del complejo $\text{SO}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (Esquema 1.1).⁵



Esquema 1.1

El ligando así obtenido, tris(pirazolil)metanosulfonato (Tpms) contiene un grupo sulfonato que aumenta la solubilidad en disolventes polares. Este ligando es soluble en agua y parcialmente soluble en metanol y es estable frente a la hidrólisis en disolución acuosa en un rango de pH muy amplio.

También, se han sintetizado derivados de este ligando sustituidos en la posición 5 de los anillos de pirazol con grupos voluminosos tert-butilo (Tpms^{tBu}),⁵ isopropilo (Tpms^{iPr})⁶ o fenilo (Tpms^{Ph}),⁷ (Figura 1.3), que como se verá a continuación pueden modular el modo de coordinación que adopta el ligando mediante efectos estéricos.

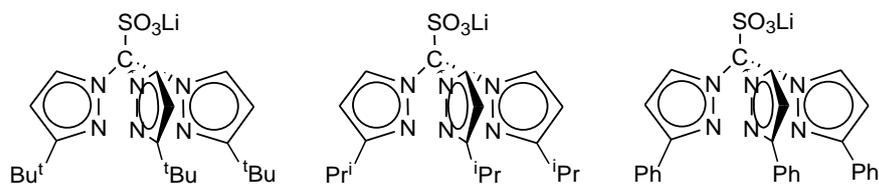


Figura 1.3

⁵ Kläui, W.; Bregahn, M.; Rheinwald, G.; Lang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2464.

⁶ Papish, E. T.; Taylor, M. T.; Jernigan, F. E.; Rodig, M. J.; Shawhan, R. R.; Yap, G. P. A.; Jové, F. A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2242.

⁷ Wanke, R.; Smolenski, P.; Guedes da Silva, M.F. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10158.

Esta familia de ligandos presenta una gran versatilidad en cuanto a su coordinación al centro metálico pudiendo actuar como ligandos bidentados, ($\kappa^2(N,M)$ o $\kappa^2(N,O)$) o como ligandos tridentados ($\kappa^3(N,N,N)$ o $\kappa^3(N,N,O)$)⁸ (Figura 1.4).

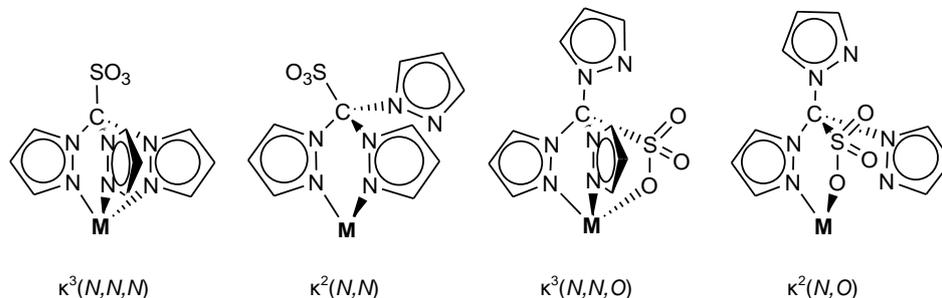


Figura 1.4

Muchos de los ejemplos descritos con modos de coordinación $\kappa^3(N,N,O)$ y $\kappa^2(N,O)$ presentan ligandos estéricamente impedidos que favorecen esta coordinación frente a $\kappa^3(N,N,N)$ y $\kappa^2(N,N)$. Así, un ejemplo significativo de la influencia de los factores estéricos en la coordinación del ligando escorpionato, lo constituyen los complejos carbonilo de cobre, $[(\text{Tpms}^{\text{tBu}})\text{Cu}(\text{CO})]$ y $[(\text{Tpms})\text{Cu}(\text{CO})]$, ya que en el primero la coordinación es $\kappa^3(N,N,O)$, mientras que en el segundo es $\kappa^3(N,N,N)$.⁹ Del mismo modo, en los complejos de fórmula general $[\text{M}(\text{Tpms}^{\text{iPr}})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) predomina la coordinación $\kappa^3(N,N,O)$.⁶

En otros complejos, se observan mezclas en disolución de ambos isómeros de coordinación, $\kappa^3(N,N,N)$ y $\kappa^3(N,N,O)$. Así, en los complejos de zinc ($[(\text{Tpms}^{\text{tBu}})\text{ZnX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)), los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de protón, indican que a 20°C existe una proporción $\kappa^3(N,N,N)/\kappa^3(N,N,O)$ de 20:80. Cuando $\text{X} = \text{I}, \text{OAc}$ o Et , se observa la formación de un único isómero donde el

⁸ Kläui, W.; Schramm, D.; Peters, W.; Rheinwald, G.; Lang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1415.

⁹ Kläui, W.; Berghahn, M.; Frank, W.; Rei, G. J.; Schönherr, T.; Rheinwald, G.; Lang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2059.

ligando actúa como $\kappa^3(N,N,O)$. A partir de éstos, se sintetiza el complejo dinuclear $[(\text{Tpms}^{\text{tBu}})\text{Zn}(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-OH})\text{Zn}(\text{Tpms}^{\text{tBu}})]$, en el cual, uno de los ligandos se coordina $\kappa^3(N,N,O)$, mientras que el otro ligando lo hace $\kappa^2(N,O)$.⁹

El centro metálico también es importante, de manera que, con el ligando Tpms sustituido, Tpms^{tBu} , todos los complejos de níquel⁹ descritos presentan una coordinación $\kappa^3(N,N,N)$, mientras que para los complejos de cobalto⁹ la coordinación es $\kappa^3(N,N,O)$.

La importancia de los factores electrónicos se pone de manifiesto en los complejos de cobre $[\text{Cu}(\text{Tpms}^{\text{Ph}})\text{L}]$. Así, en los complejos con ligandos π -aceptores ($\text{L} = \text{PTA}, 1\text{-Me-PTA}$) el ligando escorpionato adopta una coordinación $\kappa^3(N,N,N)$ que proporciona una cesión electrónica más eficiente al metal. En cambio, en los complejos con ligandos σ -dadores ($\text{L} = \text{MeCN}, \text{HMT}$), el metal es más rico en electrones y el ligando se coordina $\kappa^3(N,N,O)$ realizando una donación electrónica más débil a través del grupo sulfonato.¹⁰

Los primeros compuestos de coordinación descritos con el ligando Tpms, fueron los complejos de rodio,⁸ $[(\text{Tpms})\text{Rh}(\text{CO})_2]$ y $[(\text{Tpms})\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$, en los cuales, en estado sólido el ligando actúa como $\kappa^2(N,N)$ y en disolución se observa un equilibrio fluxional.

No existen criterios claros acerca del modo de coordinación preferente de este ligando. Así, en el complejo $[(\text{Tpms})\text{Rh}(\text{cod})]$, el ligando escorpionato se comporta como bidentado $\kappa^2(N,N)$, mientras que en el complejo $[(\text{Tpms})\text{Rh}(\text{nbd})]$ actúa como tridentado $\kappa^3(N,N,N)$, a pesar de que los ligandos ciclooctadieno (cod) y norbornadieno (nbd) presentan una naturaleza similar.⁸

¹⁰ Wanke, R.; Smolénski, P.; Guedes da Silva, M. F. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10158.

Los complejos de renio,¹¹ hierro¹² e iridio,¹³ descritos con este ligando presentan una coordinación $\kappa^3(N,N,N)$ del ligando escorpionato, mientras que en los complejos de vanadio,¹⁴ cobre¹⁵ y molibdeno¹⁶ el ligando adopta una coordinación $\kappa^3(N,N,O)$.

Al inicio del presente trabajo de investigación, no se encontraba descrito en la bibliografía, ningún complejo de rutenio con el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato. En 2011, Pombeiro y col. Sintetizaron los complejos catiónicos de fórmula general $[Ru(L)(L')]^+$ donde L = p-cimeno, benceno, hexametilbenceno y ciclooctadieno y L' = Tpms y Tpms^{Ph}. En todos los complejos descritos el ligando Tpms presenta una coordinación $\kappa^3(N,N,N)$.¹⁷

¹¹ a) Alegria, E. C. B.; Martins, L. M. D. R. S.; Haukka, M.; Pombeiro A. J. L. *Dalton Trans.* **2006**, 4954.

b) Herrick, R. S.; Brunker, T. J.; Maus, C.; Crandall, K.; Cetin, A.; Ziegler, C. J. *Chem. Commun.* **2006**, 4330.

¹² Gu, Z. G.; Zuo, J. L.; Song, Y.; Li, C. H.; Li, Y. Z.; You, X. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4057.

¹³ Nagaraja, C. M.; Nethaji, M.; Jagirdar, B. R. *Organometallics* **2007**, 26, 6307.

¹⁴ McLauchlan, C. C.; Weberski Jr., M. P.; Greiner, B. A. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 2662.

¹⁵ Santini, C.; Pellei, M.; Lobbia, G. G.; Cingolani A.; Spagna, R.; Camalli, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 430.

¹⁶ Dinoi, C.; Guedes da Silva, M. F. C.; Alegria, E. C. B. A.; Smolenski, P.; Martins, L. M. D. R. S.; Poli, R.; Pombeiro, A. J. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2415.

¹⁷ Marchetti, F.; Pettinari, C.; Pettinari, R.; Cerquetella, A.; Martins, L. M. D. R. S.; Guedes da Silva, M. F. C.; Silva, T. F. S.; Pombeiro, A. J. L. *Organometallics* **2011**, 30 (22), 6180.

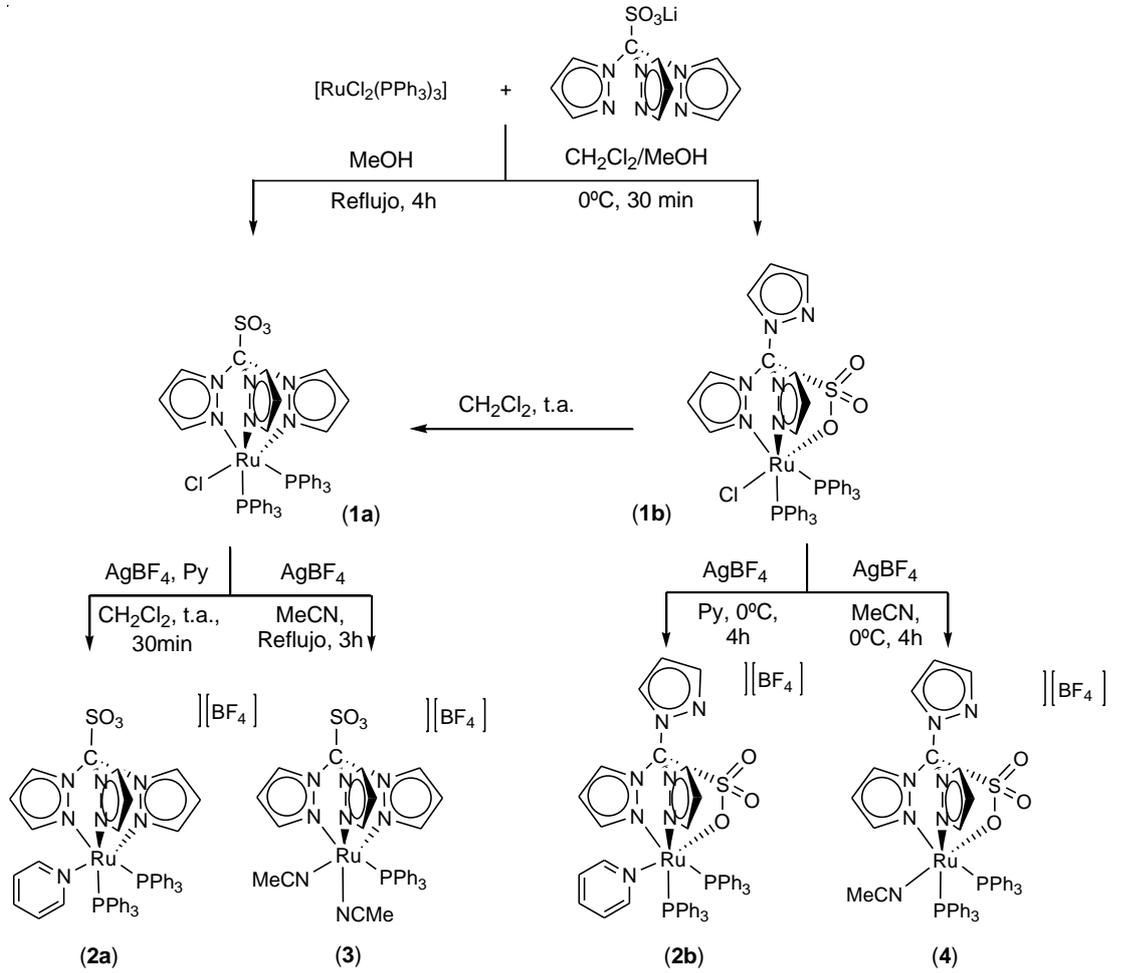
Objetivos

Teniendo en cuenta, la versatilidad en la coordinación del ligando tris(pirazolil)metanosulfonato frente a distintos metales de transición así como su estabilidad y la solubilidad que este ligando confiere a los mismos, nos planteamos como objetivos:

- Síntesis de complejos de rutenio(II) con el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato.
- Estudio de la distinta coordinación del ligando Tpms en complejos de rutenio(II), en función de las condiciones de reacción.

1. II Discusión de los resultados

ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES



1. II Discusión de los resultados

Todos los complejos descritos a continuación han sido caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y resonancia magnética nuclear. A lo largo de toda la *Memoria*, en los espectros de RMN de protón y carbono-13, se utilizará para el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato (Tpms), la numeración de átomos recogida en la Figura 1.5. Para la asignación de las señales de la posición 4 de los anillos de pirazol, se han realizado experimentos bidimensionales de COSY y HSQC. Las constantes de acoplamiento, entre los protones de los anillos de pirazol, tienen un valor entre 2 y 2.5 Hz para todos los complejos caracterizados, por lo que este dato se omitirá en la discusión de los resultados. Algunos espectros de RMN (^1H , ^{31}P , ^{13}C , DEPT, COSY y HSQC) para los complejos **1a-b**, **2a-b**, **3** y **4** se recogen en el *Apéndice I*. En la *Parte Experimental*, se encuentran recogidos los datos espectroscópicos de cada complejo, los datos de análisis elemental, espectrometría de masas y los valores de conductividad molar en el caso de complejos catiónicos.

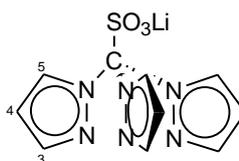
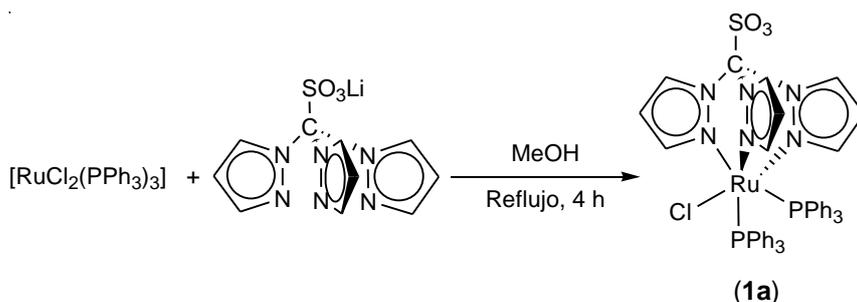


Figura 1.5

1. II. 1 Síntesis y caracterización de los complejos precursores con el ligando Tpms.

1. II. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**).

La reacción del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con un equivalente del ligando LiTpms en metanol a temperatura de reflujo, conduce a la formación del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) con un rendimiento del 95% (Esquema 1.2).



Esquema 1.2

El complejo **1a**, es un sólido amarillo, estable al aire en estado sólido. Es soluble en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo; parcialmente soluble en tolueno e insoluble en agua, alcoholes (metanol y etanol), hexano y éter dietílico.

La estequiometría del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) ha sido confirmada por el análisis elemental de C, N, H y S y ha sido caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas habituales.

Así, en el espectro de IR en estado sólido del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**), se observan señales de intensidad media a 1286 y 1054 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces S-O, y una banda de intensidad débil a 832 cm^{-1} , correspondiente a la banda de tensión del enlace C-N de los anillos de pirazol. También aparece la banda característica del enlace C-S a 621 cm^{-1} .

Estas bandas, nos permiten determinar el modo de coordinación $\kappa^3(N,N,N)$ del complejo **1a** ya que los estudios realizados¹⁸ predicen, para un modo de coordinación $\kappa^3(N,N,N)$, dos bandas para la vibración de tensión de los enlaces S-O del grupo sulfonato alrededor de 1230 y 1065 cm^{-1} y una única banda sobre 850 cm^{-1} para la vibración de tensión del enlace C-N del anillo de pirazol. Sin embargo, cuando el ligando se coordina $\kappa^3(N,N,O)$, se observan tres bandas correspondientes a la tensión S-O (1300, 1190, 1030 cm^{-1} aprox.) y dos bandas para la tensión C-N, uno correspondiente al pirazol no coordinado alrededor de 1070 cm^{-1} y otra banda correspondiente a los pirazoles coordinados próxima a los 860 cm^{-1} .

Los datos obtenidos por RMN son acordes con la estructura propuesta. Así, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta una única señal singulete a 38.9 ppm, de acuerdo con equivalencia de los dos átomos de fósforo presentes en la molécula.

En el espectro de RMN de protón, las señales para la trifenilfosfina aparecen en un intervalo de 7.29 a 7.09 ppm. Las señales correspondientes al ligando tris(pirazolil)metanosulfonato, se obtienen en el intervalo de 9.10 a 5.21 ppm, y se pueden diferenciar dos grupos de señales: i) los protones de los anillos de pirazol que se encuentran en posición *trans* a las fosfinas, que aparecen como dos dobletes a 8.91 y 6.99 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y un doble doblete a 5.85 ppm (H^4) que integran para dos átomos de hidrógeno cada uno y ii) los protones del anillo de pirazol que se encuentra en posición *trans* al átomo de cloro, que aparecen como dos dobletes a 9.10 y 5.21 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y un doble doblete a 5.42 ppm (H^4) cada uno de ellos para un átomo de hidrógeno.

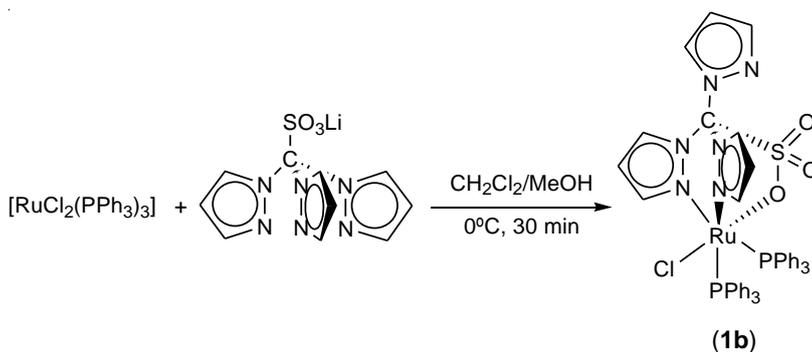
En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**), para el ligando Tpms, se obtienen de nuevo dos grupos de

¹⁸ Chenskaya, T. B.; Berghahn, M.; Kunz, P. C.; Frank, W.; Kläui, W. *J. Mol. Struct.* **2007**, 829, 135.

señales, a 147.1, 136.9 (C-3,5) y 106.5 ppm (C-4) para los dos anillos de pirazol equivalentes y a 149.8, 137.5 (C-3,5) y 104.7 ppm (C-4) para el anillo de pirazol *trans* al átomo de cloro. La señal del átomo de carbono unido al grupo sulfonato aparece a 90.8 ppm.

1. II. 1. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**).

Cuando la reacción del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con un equivalente del ligando LiTpms se lleva a cabo en una mezcla diclorometano/metanol (10:1) a 0°C , se aísla el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**) con un rendimiento de 57% (Esquema 1.3).



Esquema 1.3

El complejo **1b**, es un sólido de color naranja, estable al aire en estado sólido. Es soluble en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo; parcialmente soluble en tolueno e insoluble en agua, alcoholes (metanol y etanol), hexano y éter dietílico.

El espectro de IR en sólido del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**), muestra en la región comprendida entre 1400 y 1000 cm^{-1} , un mayor número de bandas que la obtenidas en el espectro del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**), lo que dificulta la asignación de las bandas de absorción para el grupo sulfonato, en cambio, si se puede observar con claridad, dos bandas correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C-N a 1088 y 860 cm^{-1} , junto con la banda de absorción del enlace C-S a 621 cm^{-1} que indican una coordinación $\kappa^3(\text{N,N,O})$ del ligando.¹⁸

En disolución, el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**) isomeriza al complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**), produciéndose la descoordinación del grupo sulfonato y la rápida coordinación del anillo de pirazol. Sin embargo, ésta isomerización, es lo suficientemente lenta a temperatura ambiente como para permitir la caracterización en disolución del complejo **1b** por los métodos espectroscópicos habituales (Figura 1.6), mostrando, en el espectro de RMN de $^3\text{1P}\{^1\text{H}\}$ una única señal singulete a 35.8 ppm , acorde con la equivalencia de las fosfinas debido a la existencia de un plano de simetría, lo que implica la coordinación del átomo de oxígeno del grupo sulfonato trans al ligando cloruro.

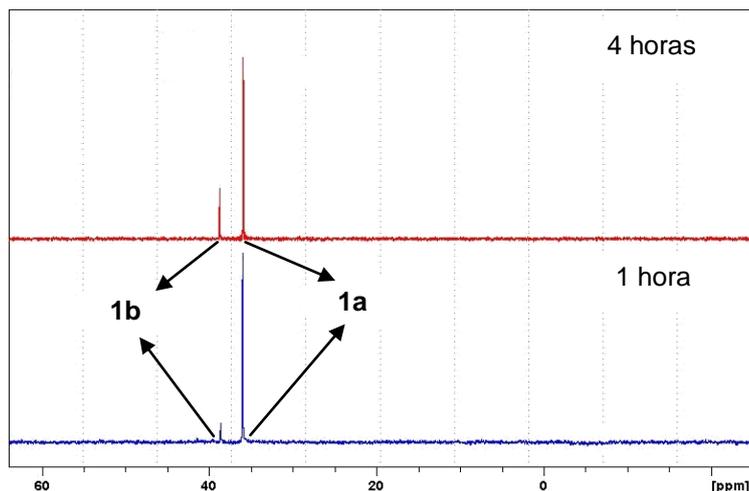


Figura 1.6: El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la parte inferior de la figura corresponde a una disolución del complejo **1b** tras una hora de agitación a temperatura ambiente en diclorometano. En la parte superior se representa el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ realizado a la misma disolución tras 4 horas de agitación.

Asimismo, en el espectro de RMN de protón para el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**), observamos las señales debidas a los protones aromáticos de las fosfinas en el intervalo de 7.40-7.00 ppm. Las señales de los protones de los anillos de pirazol coordinado aparecen como dos dobletes a 6.99 y 6.97 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y un doble doblete a 5.79 ppm (H^4). Los protones del anillo de pirazol no coordinado aparecen a valores de desplazamiento mayores como dos dobletes a 9.00 y 7.90 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y un doble doblete a 6.60 ppm (H^4).

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ha sido realizado a -20°C para evitar la isomerización del complejo **1b** al complejo **1a** durante la medida. En este espectro, se observan las señales correspondientes a los carbonos de las trifenilfosfinas en el intervalo de 135.1 a 127.4 ppm. Las señales de los carbonos de los pirazoles coordinados al rutenio se encuentran a 148.6, 135.4 y 106.4 ppm siendo la señal mas apantallada la perteneciente al C-4, mientras que las señales para el pirazol

no coordinado se encuentran a 142.9, 136.6 y 108.3 ppm. A 94.7 ppm se encuentra el carbono coordinado al grupo sulfonato.

❖ *Determinación estructural de los complejos [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)₂].CH₂Cl₂ (**1a**·CH₂Cl₂) y [RuCl{κ³(N,N,O)-Tpms}(PPh₃)₂].THF (**1b**·THF).*

Con el fin de confirmar el diferente modo de coordinación del ligando Tpms en los complejos **1a** y **1b**, nos pareció interesante realizar un estudio de las estructuras de ambos complejos mediante la técnica de difracción de rayos X.

Los cristales adecuados para realizar este estudio se obtuvieron por difusión lenta de hexano a través de una disolución concentrada del complejo **1a** en diclorometano y del complejo **1b** en tetrahidrofurano.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace de los complejos [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)₂] (**1a**) y [RuCl{κ³(N,N,O)-Tpms}(PPh₃)₂] (**1b**) se encuentran recogidos en las Tablas 1.1 y 1.2. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales se recogen en las Tablas A.1 y A.2 del *Apéndice II*.

Un diagrama tipo ORTEP de las estructuras obtenidas para los complejos **1a**·CH₂Cl₂ y **1b**·THF se representa en la Figura 1.7.

En ambos complejos, el átomo de rutenio presenta, un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, enlazado a un átomo de cloro y a los dos átomos de fósforo de las trifenilfosfinas. En el complejo **1a**, el entorno de coordinación lo completan los tres átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol del ligando Tpms, mientras que en el complejo **1b**, son dos átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol y un oxígeno del grupo sulfonato los que se coordinan al rutenio.

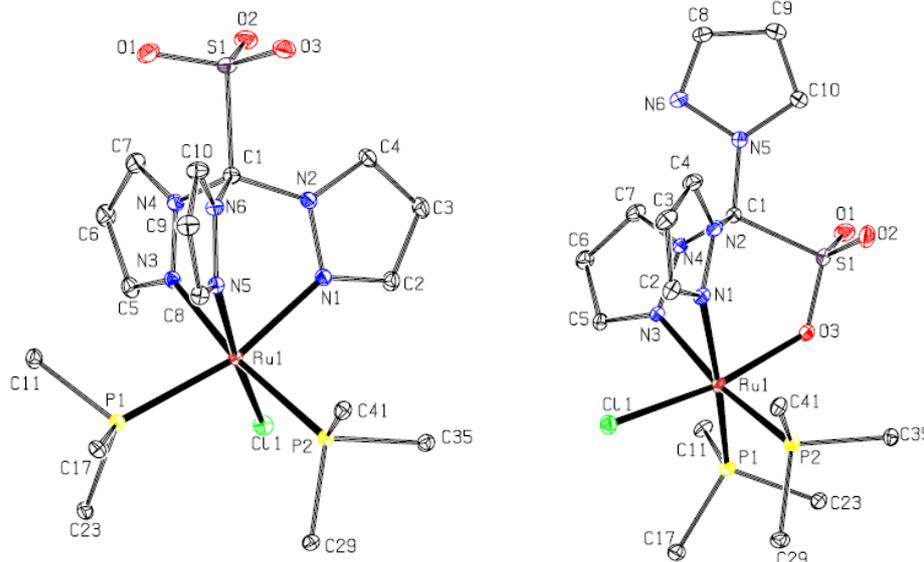


Figura 1.7. Diagramas tipo ORTEP de los complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**). Las moléculas de disolvente, los átomos de hidrógeno y los anillos aromáticos de las fosfinas se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

En la estructura del complejo **1b**, se puede observar que el átomo de cloro se encuentra situado en disposición *trans* al átomo de oxígeno del ligando Tpms, mientras que el anillo de pirazol descoordinado se encuentra en una posición alejada del centro metálico. En la bibliografía, se encuentran descritos numerosos ejemplos de este modo de coordinación del ligando, $\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})$, con distintos centros metálicos,^{15,16} pero hasta nuestro conocimiento este es el primer ejemplo de una coordinación $\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{O})$ del ligando Tpms en un complejo de rutenio.

Tabla 1.1: Distancias de enlace de los complejos **1a**·CH₂Cl₂ y **1b**·THF

Distancias de enlace (Å)			
1a ·CH₂Cl₂		1b ·THF	
Ru(1)-N(1)	2.128(2)	Ru(1)-N(1)	2.138(4)
Ru(1)-N(3)	2.104(2)	Ru(1)-N(3)	2.130(3)
Ru(1)-N(5)	2.068(2)	Ru(1)-O(3)	2.127(3)
Ru(1)-P(1)	2.4002(7)	Ru(1)-P(1)	2.3678(14)
Ru(1)-P(2)	2.3607(7)	Ru(1)-P(2)	2.3545(11)
Ru(1)-Cl(1)	2.4060(7)	Ru(1)-Cl(1)	2.3932(12)

Las distancias Ru-N en el complejo **1b** (2.138(4) y 2.130(3) Å) son ligeramente superiores a las observadas en el complejo **1a** (2.128(2), 2.104(2) y 2.068(2) Å).

Para el complejo **1a**, la distancia de enlace Ru-N más corta, de 2.068(2) Å, corresponde al enlace Ru(1)-N(5), el cual se encuentra en posición *trans* al ligando cloruro. Este dato, concuerda con la mayor influencia *trans* que presentan los ligandos fosfina en comparación con el ligando cloruro.¹⁹

Las distancias Ru-Cl(1), Ru-P(1) y Ru-P(2) en los complejos **1a** y **1b** son similares a las distancias encontradas en los complejos [RuCl{κ³(N,N,M)-Tp}(PPh₃)₂] y [CpRuCl(PPh₃)₂].²⁰

¹⁹ a) Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5497. b) Jiménez-Tenorio, M.; Palacios, M. D.; Puerta, M.C.; Valerga, P. *Organometallics* **2005**, 24, 3088. c) Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E. *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335.

²⁰ Alcock, N. W.; Burns, I. D.; Claire, K. S.; Hill, A. F. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2906.

Tabla 1.2: Ángulos de enlace de los complejos **1a**·CH₂Cl₂ y **1b**·THF

Ángulos de enlace (°)			
1a·CH ₂ Cl ₂		1b·THF	
N(1)-Ru(1)-N(3)	79.07(9)	N(1)-Ru(1)-N(3)	77.16(14)
N(1)-Ru(1)-N(5)	84.10(9)	N(1)-Ru(1)-O(3)	90.29(14)
N(3)-Ru(1)-N(5)	87.06(10)	N(3)-Ru(1)-O(3)	83.65(12)
N(1)-Ru(1)-P(1)	166.29(7)	N(1)-Ru(1)-P(1)	169.16(10)
N(1)-Ru(1)-P(2)	91.66(6)	N(1)-Ru(1)-P(2)	93.51(10)
N(3)-Ru(1)-P(1)	88.92(7)	O(3)-Ru(1)-P(1)	86.66(10)
N(3)-Ru(1)-P(2)	169.68(7)	O(3)-Ru(1)-P(2)	92.44(8)
N(5)-Ru(1)-P(1)	88.73(7)	N(3)-Ru(1)-P(1)	92.16(11)
N(5)-Ru(1)-P(2)	96.56(6)	N(3)-Ru(1)-P(2)	169.82(11)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.81(7)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	83.29(11)
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	86.92(7)	N(3)-Ru(1)-Cl(1)	87.93(10)
N(5)-Ru(1)-Cl(1)	171.46(7)	O(3)-Ru(1)-Cl(1)	170.38(9)
P(1)-Ru(1)-P(2)	100.78(2)	P(1)-Ru(1)-P(2)	97.01(4)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	97.22(3)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	98.33(5)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	88.37(3)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	95.09(4)

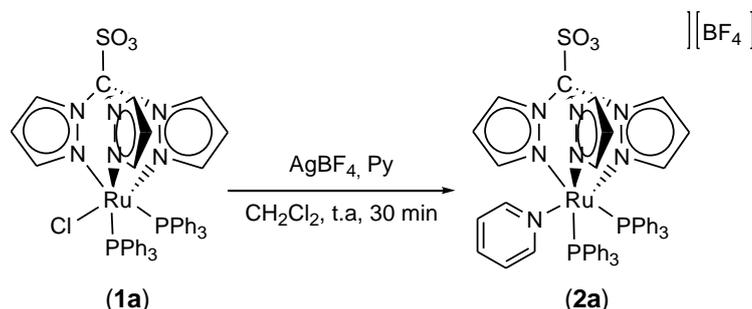
Los valores de ángulos de enlace N-Ru-N y distancias de enlace Ru-N para ambos complejos, se encuentran en el rango encontrado para complejos Tp-Ru(II).²⁰ Los ángulos de enlace N-Ru-N del complejo **1a**·CH₂Cl₂ (79.07-87.06°) son mayores que los encontrados en **1b** (77.16°) y cercanos a los ángulos N-Ru-O (83.65-90.29°).

1. II. 2 Reacciones de metátesis sobre el complejo [RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)₂] (**1a**).

1. II. 2. A Síntesis y caracterización del complejo [Ru{κ³(N,N,M)-Tpms}(py)(PPh₃)₂][BF₄] (**2a**).

El tratamiento a temperatura ambiente del complejo neutro [RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)₂] (**1a**) con un extractor de halógeno como AgBF₄ en presencia de piridina, conduce a la formación del complejo catiónico de fórmula

$[\text{Ru}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2a**) con un rendimiento del 84% (Esquema 1.4).



Esquema 1.4

El complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2a**), es un sólido de color amarillo, estable al aire tanto en estado sólido como en disolución. Es soluble en cloroformo, diclorometano, acetona, tetrahidrofurano y metanol e insoluble en hexano y éter dietílico.

La conductividad molar en disolución de acetona es de $127 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, de acuerdo con la naturaleza catiónica del complejo que se comporta como un electrolito 1:1.²¹

En el espectro de IR en estado sólido, podemos observar una de las bandas correspondiente a la vibración de tensión del enlace S-O del grupo sulfonato a 1285 cm^{-1} mientras que la otra se encuentra solapada por la banda del anión BF_4 de fuerte intensidad ($1105\text{-}1055 \text{ cm}^{-1}$). A 833 y 622 cm^{-1} , aparecen las bandas C-N y C-S, respectivamente, análogas a las que presenta el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) confirmándose, así, la coordinación $\kappa^3(N,N,M)$ del ligando escorpionato.

²¹ Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa la presencia de una única señal a 45.0 ppm, perteneciente a los dos átomos de fósforo equivalentes, presentes en la molécula.

La asignación completa de las señales de protón y carbono en los espectros que se detallan a continuación han sido posibles debido a experimentos bidimensionales de COSY y HSQC. Así, en el espectro de RMN de ^1H , se observan las señales de los protones $\text{H}^{3,5}$ de los anillos de pirazol equivalentes del ligando Tpms a 9.31 y 6.99 ppm, mientras que los H^4 dan lugar a un doble doblete a 6.27 ppm. Una de las señales de los protones $\text{H}^{3,5}$ correspondientes al anillo de pirazol inequivalente aparece a 9.26 ppm y la otra solapada con parte de las señales aromáticas de las fosfinas (6.80-6.75 ppm). El protón H^4 aparece como un doble doblete a 6.51 ppm. Los protones en posición orto y para del anillo de piridina aparecen en el rango de 7.93 a 7.88 ppm, mientras que los que se encuentran en posición meta aparecen solapados con las señales aromáticas de los protones de las fosfinas en el intervalo de 7.38 a 7.26 ppm.

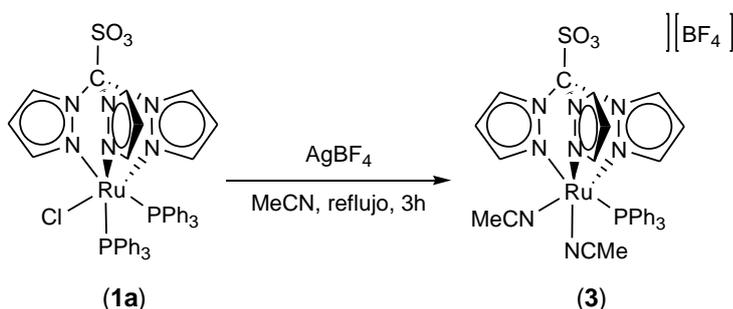
En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2a**), se observan las señales los carbonos del ligando Tpms, a 149.2, 138.8, y 108.4 ppm para los dos anillos de pirazol equivalentes y a 145.1, 137.9 y 108.9 ppm para el tercer anillo de pirazol, siendo en ambos casos las señales mas apantalladas las correspondientes a los carbonos C-4. El átomo de carbono unido al grupo sulfonato da lugar a una señal a 90.1 ppm. Para el ligando piridina se observan tres señales singulete, a 155.7, 138.4 y 125.7 ppm. Las señales de los carbonos de las fosfinas aparecen en el intervalo de 133.4 a 129.1 ppm.

En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo **2a**, se observa un pico correspondiente al ion molecular a 998 correspondiente al fragmento $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]^+$. También se observa un pico a 919 que corresponde al

fragmento que se obtiene como consecuencia de la pérdida del ligando piridina, $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)_2]^+$.

1. II. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**).

Cuando una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) en acetonitrilo se mantiene a reflujo durante 3 horas en presencia de AgBF_4 , se obtiene como único producto de la reacción, el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**), con un rendimiento del 88% (Esquema 1.5). La obtención de este compuesto supone la metátesis del ligando cloruro y la sustitución de un ligando trifenilfosfina por un ligando lábil como el acetonitrilo.



Esquema 1.5

El complejo **3**, se aísla como un sólido amarillo, soluble en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo e insoluble en hexano, éter dietílico.

La conductividad molar en disolución de acetona del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**) es de $133 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, valor esperado para electrolitos 1:1.

En el espectro de IR en sólido del complejo **3**, se puede distinguir a 2220 cm^{-1} la banda de absorción débil correspondiente al enlace CN de los ligandos acetonitrilo. También podemos observar, una banda de gran intensidad en el

intervalo de 1101 a 1057 cm^{-1} debida al anión BF_4 que oculta las bandas C-N de los anillos de pirazol coordinados.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**), muestra una señal singlete para el átomo de fósforo de la trifenilfosfina a 46.7 ppm.

En el espectro de RMN de ^1H , se observan las señales de los protones del anillo de pirazol *trans* a la fosfina a 8.98 y 8.49 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y a 6.60 ppm (H^4). Los protones $\text{H}^{3,5}$ de los dos anillos de pirazol *trans* a los dos ligandos acetonitrilo dan señales a 9.11 y 6.87 ppm mientras que los protones H^4 dan lugar a un doble doblete a 6.18 ppm. A 2.43 ppm se observa la señal correspondiente los grupos CH_3 de los ligandos acetonitrilo. El ligando trifenilfosfina da lugar a un multiplete en el intervalo de 7.59 a 7.15 ppm.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenido para el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**), presenta señales, a 147.1, 137.8 y 107.4 ppm para los átomos de carbono de los anillos de pirazol en posición *trans* al ligando fosfina y a 145.1, 136.3 y 108.0 ppm para los carbonos de los anillos de pirazol equivalentes del ligando Tpms. También se observan dos señales singlete del ligando acetonitrilo, a 127.0 ppm (CN) y a 4.0 ppm (CH_3). A 90.7 ppm aparece la señal del carbono directamente unido al grupo sulfonato. El ligando trifenilfosfina presenta señales a 133.6, 131.4 y 128.8 ppm.

En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo **3**, se observa un pico a 739 que corresponde al catión $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)]^+$. También aparece el fragmento $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)]^+$ a 698, consecuencia de la pérdida de un ligando acetonitrilo.

Todos los intentos por obtener el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$, producto de la reacción de metátesis del ligando

cloruro por acetonitrilo han resultado infructuosos. Así, el empleo de temperatura suave de reacción o de cantidades estequiométricas de acetonitrilo, conduce a la recuperación del compuesto de partida inalterado.

En la bibliografía, se encuentra descrito un complejo con Cp análogo a **3**, $[\text{CpRu}(\text{PTA})(\text{MeCN})_2][\text{PF}_6]$, si bien en este caso, uno de los ligandos acetonitrilo es desplazado por la fosfina PTA para obtener el compuesto $[\text{CpRu}(\text{PTA})_2(\text{MeCN})][\text{PF}_6]$,²² en nuestro caso, la reacción del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**) con fosfinas (PPh_3 o PTA) no tiene lugar.

❖ *Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**).*

La difusión lenta de hexano a través de una disolución concentrada del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**) en acetonitrilo permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Un diagrama ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **3** se representa en la Figura 1.8.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**) se encuentran recogidos en la Tabla 1.3. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales se recogen en la Tabla A.3 del *Apéndice II*.

²² Bolaño, S.; Gonsalvi, L.; Zanobini, F.; Vizza, F.; Bertolasi, V.; Romerosa, A.; Peruzzini, M. *J. Mol. Catal. A*. **2004**, 224, 61.

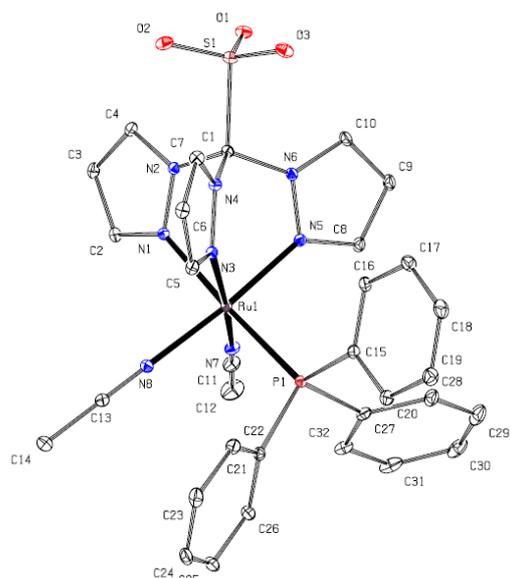


Figura 1.8. Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (**3**). Las moléculas de disolvente, los átomos de hidrógeno y los anillos aromáticos de la fosfina se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

El átomo de rutenio presenta, en el complejo **3**, un entorno de coordinación octaédrico distorsionado. El centro metálico se encuentra enlazado por los tres átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol del ligando escorpionato Tpms, dos átomos de nitrógeno de los dos ligandos acetonitrilo y un átomo de fósforo de la trifenilfosfina.

Las distancias de enlace Ru-N del ligando Tpms en el complejo **3** (2.032-2.097 Å), son ligeramente más cortas que las encontradas en el complejo **1a** (2.068-2.128 Å). Los ángulos de enlace se encuentran en el mismo rango que los observados en el complejo **1a**.

Tabla 1.3: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **(3)**

Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.097(2)	Ru(1)-N(7)	2.039(3)
Ru(1)-N(3)	2.045(2)	Ru(1)-N(8)	2.033(3)
Ru(1)-N(5)	2.032(2)	Ru(1)-P(1)	2.3302(7)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	83.82(9)	N(3)-Ru(1)-N(7)	170.92(10)
N(1)-Ru(1)-N(5)	83.51(9)	N(3)-Ru(1)-N(8)	92.24(10)
N(3)-Ru(1)-N(5)	87.38(9)	N(5)-Ru(1)-N(7)	91.01(10)
N(1)-Ru(1)-P(1)	176.69(6)	N(5)-Ru(1)-N(8)	174.69(10)
N(3)-Ru(1)-P(1)	94.91(7)	N(7)-Ru(1)-N(8)	88.54(11)
N(5)-Ru(1)-P(1)	93.39(7)	N(7)-Ru(1)-P(1)	94.10(7)
N(1)-Ru(1)-N(7)	87.12(10)	N(8)-Ru(1)-P(1)	91.92(7)
N(1)-Ru(1)-N(8)	91.18(9)		

La distancia Ru-N perteneciente a los ligandos acetonitrilo (2.039(3) y 2.033(3) Å) son del orden a las encontradas en otros complejos semi-sandwich de rutenio análogos, como el complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)][\text{OTf}]$.²³

El ángulo que forman los dos ligandos acetonitrilo (88.54(11)°) con el metal es ligeramente mayor que el encontrado en el complejo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)][\text{OTf}]$ (87.4(1)°). Sin embargo, el ángulo formado por cada ligando acetonitrilo, el metal y la fosfina, en el complejo **3**, es significativamente mayor (94.10(7)° y 91.92(7)°) que para su análogo (88.9(1)° y 85.9(1)°).

1. II. 3 Reacciones de metátesis sobre el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**).

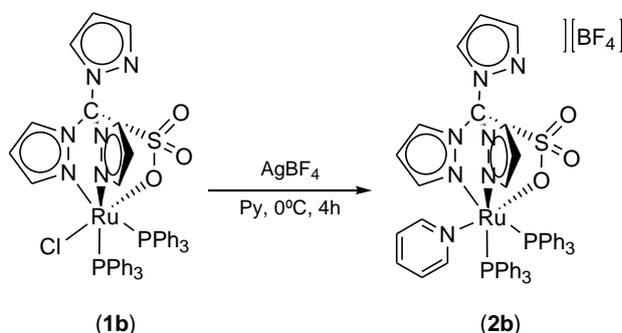
Como se ha comentado, el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**) isomeriza fácilmente al complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) a

²³ Lackner, W.; Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. Inorg. Chim. Acta **2004**, 357, 2721.

temperatura ambiente, por este motivo, las reacciones de metátesis en el complejo **1b** se han realizado a baja temperatura, obteniendo así, los complejos $\text{Ru}\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2[\text{BF}_4]$ (**2b**) y $[\text{Ru}(\text{MeCN})\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**).

1. II. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**).

Cuando el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**) se disuelve en piridina a 0°C , en presencia de AgBF_4 durante 4 horas, se observa la formación del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**) que es aislado y purificado mediante cromatografía sobre columna de gel de sílice, con rendimiento del 48% (Esquema 1.6).



Esquema 1.6

El complejo **2b**, se aísla como un sólido amarillo, soluble en disolventes orgánicos polares tales como cloroformo, diclorometano, acetona, tetrahidrofurano, metanol y etanol e insoluble en tolueno, hexano y éter dietílico.

La conductividad molar en disolución de acetona del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**) es de $160 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, este valor es acorde con lo esperado para electrolitos 1:1 en este disolvente.

La estequiometría propuesta para el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**) se confirma mediante el análisis elemental de C, H, N y S.

El espectro de IR en estado sólido del complejo **2b**, muestra en la región comprendida entre 1400 y 1000 cm^{-1} , un mayor número de bandas que la obtenidas para el espectro del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2a**), lo que dificulta la asignación de las bandas de absorción para el grupo sulfonato. En el espectro se observa una banda de intensidad fuerte a 1054 cm^{-1} debido al anión BF_4 y la banda de absorción del enlace C-S a 621 cm^{-1} .

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**), se observa un singulete para los átomos de fósforo de los dos ligandos trifenilfosfina a 34.3 ppm . La equivalencia de ambas, indica la coordinación del ligando piridina en posición *trans* al oxígeno del grupo sulfonato, acorde con lo observado en el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**).

En el espectro de RMN de ^1H se observan las señales de los protones de los dos anillos de pirazol coordinados a 8.08 y 7.62 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y 6.46 ppm (H^4). Las señales de los tres protones del anillo de pirazol no coordinado, los cinco protones de la piridina y los treinta protones de las dos fosfinas, se encuentran solapadas formando un multiplete en el intervalo de 7.54 a 7.09 ppm .

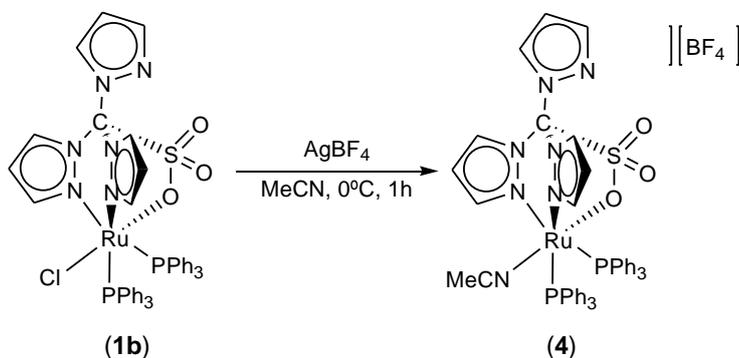
El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **2b** presenta el mismo patrón de señales que el espectro de protón. Así, se obtienen las señales correspondientes a los carbonos de los anillos de pirazol coordinados a 142.4 , 134.4 y 106.9 ppm , mientras que en el intervalo de 133.6 a 127.9 se observa las señales debidas a los carbonos del anillo de pirazol no coordinado, los carbonos del ligando piridina y los carbonos aromáticos de las fosfinas.

En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**), se observa el pico del ion molecular a 998 correspondiente al catión $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{py})(\text{PPh}_3)_2]^+$. También se observa un pico a 919 que corresponde al fragmento $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)_2]^+$.

El complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**) es estable en disolución después de varias horas e incluso en condiciones de reflujo y no se observa isomerización al complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2a**). Este hecho, indica la estabilidad de la coordinación $\kappa^3(\text{N,N,O})$ del ligando Tpms en presencia de ligandos N-dadores de acuerdo con lo descrito para los complejos de cobre $[\text{Cu}(\text{Tpms}^{\text{Ph}})\text{L}]$ (L = PTA, 1-Me-PTA, MeCN, HMT).¹⁰

1. II. 3. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**).

Cuando una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1b**) en acetonitrilo a 0°C se agita durante una hora, en presencia de un extractor de halógeno como es la sal AgBF_4 , se aísla el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**) producto resultante de la metátesis del ligando cloruro por una molécula de disolvente, con un rendimiento del 70% (Esquema 1.7).



Esquema 1.7

El complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**), se aísla como un sólido amarillo, soluble en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo e insoluble en hexano, éter dietílico y alcoholes (metanol y etanol).

La conductividad molar en disolución de acetona del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**) es de $130 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, de acuerdo con el rango esperado para electrolitos 1:1 en este disolvente.

El análisis elemental de C, H, N y S obtenido para el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**) confirma la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR en KBr del complejo **4**, se puede distinguir a 2215 cm^{-1} la banda de absorción correspondiente al enlace CN del ligando acetonitrilo. También podemos observar, una banda de gran intensidad en el intervalo de 1095 a 1054 cm^{-1} en la que se encuentran solapadas las bandas del enlace C-N del anillo de pirazol no coordinado al metal y la banda del anión BF_4 . Por otro lado, la banda de absorción de los enlaces C-N de los dos anillos de pirazol coordinados se encuentra a 861 cm^{-1} , y el enlace C-S presenta una banda a 697 cm^{-1} .

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**), muestra una señal singulete para los átomos de fósforo de los dos ligandos trifenilfosfina a 34.5 ppm, acorde con la coordinación del oxígeno del grupo sulfonato en posición trans al ligando acetonitrilo.

En el espectro de RMN de ^1H , observamos las señales de los protones del anillo de pirazol no coordinado a 9.14 y 8.08 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y a 6.80 ppm (H^4). Los protones de los dos anillos de pirazol coordinados se encuentran enmascarados por las señales de las fosfinas que dan lugar a un multiplete en el intervalo de 7.50 a 7.16 ppm. A 1.99 ppm, aparece la señal de los protones del grupo metilo del ligando acetonitrilo.

Discusión de resultados

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**), caben destacar: i) las señales del ligando acetonitrilo, a 129.0 ppm (CN) y a 4.6 ppm (CH_3), ii) las señales del ligando Tpms a 144.1, 136.4 y 108.9 ppm para los átomos de carbono del anillo no coordinado y a 148.3, 136.6 y 107.9 ppm para los carbonos de los anillos de pirazol coordinados a rutenio, iii) las señales correspondientes a las dos trifenilfosfinas que aparecen en el intervalo de 134.1 a 128.1 ppm.

En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**), se observa un pico a 960 correspondiente al fragmento $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2]^+$. A 919, se observa el pico correspondiente al fragmento $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)_2]^+$ formado como consecuencia de la pérdida del ligando acetonitrilo.

El complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**4**), al igual que el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (**2b**), presenta una gran estabilidad térmica, manteniéndose la coordinación $\kappa^3(\text{N,N,O})$ incluso cuando una disolución de este complejo se somete a condiciones de reflujo durante varias horas. En estos compuestos, el metal es más rico en electrones y el complejo es estable con la densidad electrónica cedida por el grupo sulfonato que es un débil dador de electrones. De este modo, podemos concluir que los efectos electrónicos de los ligandos nitrógeno-dadores (piridina y acetonitrilo) estabilizan los complejos donde el ligando Tpms presenta un modo de coordinación $\kappa^3(\text{N,N,O})$.

1. III Parte Experimental

1. III Parte Experimental

CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

Los disolventes utilizados en éste capítulo de la *Memoria* se han destilado previamente bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando hidruro de calcio (acetonitrilo), sulfato de calcio (acetona), o el alcóxido de magnesio correspondiente (etanol y metanol) como agentes deshidratantes, según métodos descritos en la bibliografía,²⁴ o bien, se han utilizado directamente (diclorometano, hexano, tolueno, éter dietílico, tetrahidrofurano) desde un sistema de purificación de disolventes Pure-Solv 400 Solvent Purification System de Scharlab.

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin purificación previa. El compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ²⁵ y el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato de litio,⁵ fueron preparados siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.

²⁴ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2002, 5nd Ed. Pergamon Press.

²⁵ Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 1966, 28, 945.

TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Espectroscopía de infrarrojo (IR): Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 1720-XFT. Los espectros en estado sólido se han realizado en pastilla de bromuro potásico registrando números de onda desde 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} .

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Los espectros de RMN se han realizado en los espectrómetros Bruker AV-400 (a $400.1\text{ }(^1\text{H})$ y $100.6\text{ }(^{13}\text{C})\text{ Hz}$), Bruker NAV-400 (a $400.1\text{ }(^1\text{H})$, $100.6\text{ }(^{13}\text{C})$ y $162.1\text{ }(^{31}\text{P})$ $128.4\text{ }(^{11}\text{B})\text{ Hz}$), Bruker DPX-300 (a $300.1\text{ }(^1\text{H})$ y $75.5\text{ }(^{13}\text{C})\text{ Hz}$), AV-300 (a $300.1\text{ }(^1\text{H})$ y $75.5\text{ }(^{13}\text{C})\text{ Hz}$) y NAV-300 conectado permanentemente a un robot con cargador de muestras (a $300.1\text{ }(^1\text{H})$ y $75.5\text{ }(^{13}\text{C})\text{ Hz}$), empleando tubos de 5 mm de diámetro y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), siendo valores positivos los que indican desplazamientos a frecuencias más altas o campos más bajos. En los espectros de protón y carbono-13 se ha tomado como referencia interna la señal del tetrametilsilano (TMS), mientras que para el caso de fósforo-31, se ha tomado como referencia externa una disolución acuosa de H_3PO_4 al 85 %. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz.

Los espectros de carbono-13 y de fósforo-31 se han efectuado con desacoplamiento total del protón, lo que se expresa como $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Para asignar las señales de estos espectros se han llevado a cabo experimentos DEPT y se han tenido en cuenta las intensidades relativas de las señales. La determinación y caracterización de algunos compuestos ha hecho necesaria la realización de experimentos de correlación $^1\text{H}/^1\text{H}$ (COSY) y $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) que se han llevado a cabo en los aparatos Bruker AV-400 y Bruker NAV-400.

La multiplicidad de las señales aparece entre paréntesis de acuerdo con la secuencia detallada a continuación: s = singulete, sa = singulete ancho, d = doblete, m = multiplete, c = cuatriplete, quint = quintuplete, sept = septuplete, sext = sextuplete, t = triplete. En las señales de resonancia correspondientes al ligando Tpms se dan los valores de desplazamiento químico y multiplicidad. Todas las constantes de acoplamiento en los espectros de RMN de protón $^3J_{\text{HH}}$ debidas a los anillos de pirazol del ligando Tpms tienen un valor entre 2 y 2.5 Hz.

Análisis Elemental: Los análisis elementales de C, H, N y S se han realizado en microanalizadores Perkin Elmer 240B, Perkin Elmer 2400 o LECO CHNS-932 y VTF-900.

Difracción de Rayos X: La determinación estructural por difracción de Rayos X se ha realizado en un difractómetro de monocristal ENRAF-Nonius CAD-4 o Nonius Kappa-CCD equipado con un tubo sellado de foco fino de molibdeno, goniómetro de geometría kappa y detector de área CCD y en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova equipado con una fuente de rayos X tipo Nova (microfoco y óptica con radiación de cobre), goniómetro de geometría kappa y detector de área CCD tipo Onyx (165 mm) con criostato Oxford Instruments Cryojet. La resolución de las estructuras la ha realizado la Dra. Josefina Díez (Departamento de Química Orgánica e Inorgánica) en la Universidad de Oviedo.

Medidas de Conductividad: Las medidas de conductividad se han realizado con un conductivímetro EC-Meter BASIC 30+ CRISON en disoluciones de concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M y a 20 °C.

Espectrometría de Masas: Los espectros de masas ESI se han realizado en un espectrómetro Bruker MicroFlex, operando en modo positivo o en modo negativo y empleando ditranol (DIT) como matriz, en un instrumento Bruker Esquire-6000; 6000Da, que opera en el modo positivo, con disoluciones de diclorometano (1/1000) y metanol (1/1000). Los espectros se han realizado en el

Parte Experimental

Instituto de Investigación Química de Sevilla (Director del servicio: Dr. Salvador Conejero).

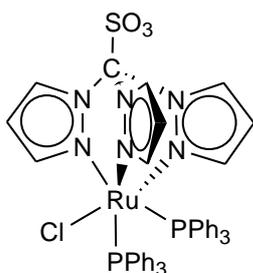
La descripción de las condiciones de reacción, la preparación de los compuestos de partida y las técnicas espectroscópicas aquí expuestas se han utilizado a lo largo de toda la *Memoria*.

1. III. 1 Síntesis y caracterización de los complejos precursores con el ligando Tpms.

1. III. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (120 mg, 0.130 mmol) en 15 mL de metanol, se añade un equivalente del ligando LiTpms (39 mg, 0.130 mmol) y la mezcla de reacción, se agita a la temperatura de reflujo del disolvente durante 4 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante, se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox., consiguiendo la precipitación del producto mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con 3 x 20 mL de hexano y se seca a presión reducida.

$[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a)



Rendimiento: 95%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{ClN}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$

Peso Molecular: 954.1 g/mol

IR (KBr, cm^{-1}): 1286 m, 1054 m (S-O), 832 m (C-N), 621 m (C-S).

^1H RMN (400.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): 9.10 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.91 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.29 - 7.09 (m, 30H, PPh_3), 6.99 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 5.85 (dd, 2H, H^4 (pz)), 5.42 (dd, 1H, H^4 (pz)), 5.21 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C): 149.8 (s, C-3,5 (pz)), 147.1 (s, C-3,5 (pz)), 137.5 (s, C-3,5 (pz)), 136.9 (s, C-3,5 (pz)), 134.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3),

Parte Experimental

132.7 (d, J_{CP} = 38.0 Hz, PPh₃), 129.6 (s, PPh₃), 128.0 (d, $^3J_{CP}$ = 9.0 Hz, PPh₃), 106.5 (s, C-4 (pz)), 104.7 (s, C-4 (pz)), 90.8 (s, C-SO₃) ppm.

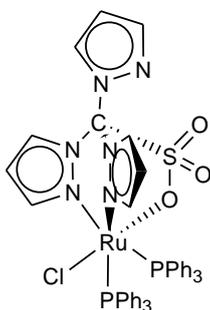
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CDCl₃, 20°C): 38.9 (s, PPh₃) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para C₄₆H₃₉ClN₆O₃P₂RuS·CH₂Cl₂: C (54.32); H (3.98); N (8.09); S (3.09). Encontrado: C (54.18); H (3.73); N (7.65); S (2.61).

1. III. 1. B Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{κ³(N,N,O)-Tpms}(PPh₃)₂] (1b).

Sobre una disolución del complejo [RuCl₂(PPh₃)₃] (500 mg, 0.52 mmol) en diclorometano (50 mL) a 0°C se añade un equivalente del ligando LiTpms (156 mg, 0.52 mmol) disuelto en metanol (5 mL) y la mezcla de reacción, se agita durante 20 minutos. Transcurrido ese tiempo, el disolvente se elimina a presión reducida y el residuo naranja se extrae con diclorometano (50 mL) y se filtra sobre kieselguhr. El filtrado resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox., la adición de 50 mL de hexano da lugar a un sólido. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con 3 x 20 mL de hexano y se seca a presión reducida.

[RuCl{κ³(N,N,O)-Tpms}(PPh₃)₂] (1b)



Rendimiento: 57%

Color: Naranja

Fórmula Molecular: C₄₆H₃₉ClN₆O₃P₂RuS

Peso Molecular: 954.1 g/mol

IR (KBr, cm⁻¹): 1088 m, 860 m (C-N); 621 m (C-S) cm⁻¹.

^1H RMN (400.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): 9.00 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.90 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.40 - 7.00 (m, 30H, PPh_3), 6.99 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.97 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.60 (dd, 1H, H^4 (pz)), 5.79 (dd, 2H, H^4 (pz)) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , -20°C): 148.6 (s, C-3,5 (pz)), 142.9 (s, C-3,5 (pz)), 136.6 (s, C-3,5 (pz)), 135.4 (s, C-3,5 (pz)), 135.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 134.3 (d, $J_{\text{CP}} = 38.0$ Hz, PPh_3), 129.1 (s, PPh_3), 127.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 108.3 (s, C-4 (pz)), 106.4 (s, C-4 (pz)), 94.7 (s, C- SO_3) ppm.

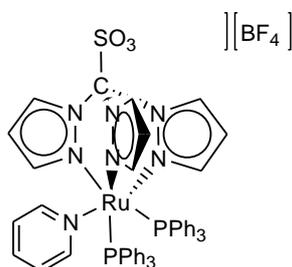
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.1 MHz, CDCl_3 , 20°C): 35.8 (s, PPh_3) ppm.

1. III. 2 Reacciones de metátesis sobre el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a).

1. III. 2. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (2a).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (50 mg, 0.052 mmol) en 10 mL de diclorometano, se añaden 2.0 equivalentes de AgBF_4 (20 mg, 0.105 mmol) y 3.0 equivalentes de piridina (13 μL , 0.156 mmol). La mezcla de reacción, se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos protegido de la luz. Posteriormente, se desprotege de la luz, se agita durante 2 horas más y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aproximadamente consiguiendo la precipitación del producto mediante la adición de 50 mL de éter dietílico. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con 3 x 20 mL de éter dietílico y se seca a vacío.

[Ru{ κ^3 (*N,N,N*-Tpms)(py)(PPh₃)₂][BF₄] (2a)



Rendimiento: 84%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₅₁H₄₄BF₄N₇O₃P₂RuS

Peso Molecular: 1085.2 g/mol

Conductividad Molar: 127 S·cm²·mol⁻¹
(en acetona)

IR (KBr, cm⁻¹): 1285 f, 1105 - 1055 f (S-O y BF₄), 833 m (C-N), 622 m (C-S).

¹H RMN (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 9.31 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 9.26 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.93 - 7.88 (m, 3H, H-2,6 y H-4 Py), 7.54 - 7.48 (m, 6H, PPh₃), 7.38 - 7.26 (m, 17H, PPh₃ y H-3,5 Py), 6.99 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 6.80 - 6.75 (m, 10H, PPh₃ y H^{3,5} (pz)), 6.51 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.27 (dd, 2H, H⁴ (pz)) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C): 155.7 (s, C-2,6 Py), 149.2 (s, C-3,5 (pz)), 145.1 (s, C-3,5 (pz)), 138.8 (s, C-3,5 (pz)), 138.4 (s, C-4 Py), 137.9 (s, C-3,5 (pz)), 133.4 (d, ³J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 131.0 (s, PPh₃), 130.2 (d, J_{CP} = 41.0 Hz, PPh₃), 129.1 (d, ³J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 125.7 (s, C-3,5 Py), 108.9 (s, C-4 (pz)), 108.4 (s, C-4 (pz)), 90.1 (s, C-SO₃) ppm.

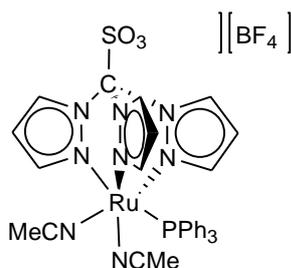
³¹P{¹H} RMN (162.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 45.0 (s, PPh₃) ppm.

EM (ESI): m/z = 998 ([Ru(Tpms)(py)(PPh₃)₂]⁺, 100%), 919 ([Ru(Tpms)(PPh₃)₂]⁺, 54%).

1. III. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (3)

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (100 mg, 0.105 mmol) en 10 mL de acetonitrilo, se añaden 1.3 equivalentes de AgBF_4 (27 mg, 0.136 mmol). La mezcla de reacción, protegida de la luz, se agita a temperatura de reflujo durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, la disolución se desprotege de la luz, se agita a temperatura ambiente una hora y se evapora el disolvente. El residuo amarillo se extrae con diclorometano (50 mL) y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox. y el producto final se obtiene por precipitación mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con 3 x 20 mL de hexano y se seca a presión reducida.

$[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ (3)



Rendimiento: 88%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{N}_8\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$

Peso Molecular: 826.1 g/mol

Conductividad Molar: $133 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
(en acetona)

IR (KBr, cm^{-1}): 2220 d (MeCN), 1101 - 1057 f (C-N y BF_4), 831 d (C-N), 629 f (C-S).

^1H RMN (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 9.11 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.98 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.49 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.59 - 7.15 (m, 15H, PPh_3), 6.87 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.60 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.18 (dd, 2H, H^4 (pz)), 2.43 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 147.1 (s, C-3,5 (pz)), 145.1 (s, C-3,5 (pz)), 137.8 (s, C-3,5 (pz)), 136.3 (s, C-3,5 (pz)), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 131.4 (s, PPh_3), 128.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 127.0 (s, NCMe), 108.0 (s, C-4 (pz)), 107.4 (s, C-4 (pz)), 90.7 (s, C-SO₃), 4.0 (s, CH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.9 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 46.7 (s, PPh_3) ppm.

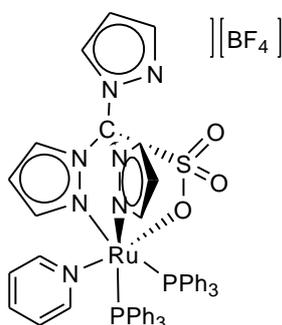
EM (ESI): m/z = 739 ($[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)]^+$, 100%), 698 ($[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)]^+$, 84%).

1. III. 3 Reacciones de metátesis sobre el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1b).

1. III. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{py})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ (2b).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,O})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (50 mg, 0.052 mmol) en piridina (5 mL) a 0°C, se añaden 2.0 equivalentes de AgBF_4 (20 mg, 0.105 mmol). La mezcla de reacción se agita, protegida de la luz, durante 4h. Posteriormente, se desprotege y se agita a 0°C durante una hora. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido se purifica por cromatografía sobre columna de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla diclorometano/metanol (10:0.5). Se recoge una fracción amarilla que se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox. El producto se obtiene por precipitación mediante la adición de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con (3 x 30 mL) de hexano y se seca a vacío.

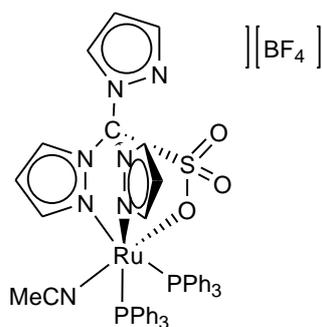
[Ru{κ³(N,N,O)-Tpms}(py)(PPh₃)₂][BF₄] (2b)

**Rendimiento:** 48%**Color:** Amarillo**Fórmula Molecular:** C₅₁H₄₄BF₄N₇O₃P₂RuS**Peso Molecular:** 1085.2 g/mol**Conductividad Molar:** 160 S·cm²·mol⁻¹
(en acetona)**IR (KBr, cm⁻¹):** 1054 f (BF₄), 862 d (C-N), 621 m (C-S).**¹H RMN (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C):** 8.08 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.62 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.54 - 7.09 (m, 38H, PPh₃, pz y Py), 6.46 (d, 2H, H^{3,5} (pz)) ppm.**¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C):** 142.4 (s, C-3,5 (pz)), 134.4 (s, C-3,5 (pz)), 133.6 - 127.9 (m, PPh₃, pz y Py), 106.9 (s, C-4 (pz)), 95.1 (s, C-SO₃) ppm.**³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl₃, 20°C):** 34.3 (s, PPh₃) ppm.**EM (ESI):** m/z = 998 ([Ru(Tpms)(py)(PPh₃)₂]⁺, 100%), 919 ([Ru(Tpms)(PPh₃)₂]⁺, 23%)**Análisis Elemental (%):** Calculado para C₅₁H₄₄BF₄N₇O₃P₂RuS·1.5CH₂Cl₂: C (52.08), H (3.91), N (8.09), S (2.64). Encontrado: C (51.78); H (4.07); N (8.72); S (2.23).

1. III. 3. B Síntesis y caracterización del complejo [Ru{κ³(N,N,O)-Tpms}(NCMe)(PPh₃)₂][BF₄] (4).

Sobre una disolución del complejo [RuCl{κ³(N,N,O)-Tpms}(PPh₃)₂] (**1b**) (100 mg, 0.105 mmol) en 10 mL de acetonitrilo a 0°C, se añaden 1.2 equivalentes de AgBF₄ (20 mg, 0.105 mmol). La mezcla de reacción, protegida de la luz, se agita a 0°C durante 1 hora. Transcurrido ese tiempo, se desprotege de la luz y se agita 1 hora. Se evapora el disolvente y el residuo azulado se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla-verdosa resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox., consiguiendo la precipitación del sólido mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con 3 x 20 mL de hexano y se seca a presión reducida.

[Ru{κ³(N,N,O)-Tpms}(NCMe)(PPh₃)₂][BF₄] (4)



Rendimiento: 70%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₄₈H₄₂BF₄N₇O₃P₂RuS

Peso Molecular: 1047.2 g/mol

Conductividad Molar: 130 S·cm²·mol⁻¹
(en acetona)

IR (KBr, cm⁻¹): 2215 d (MeCN), 1095 - 1054 f (C-N y BF₄), 861 d (C-N), 697 f (C-S).

¹H RMN (400.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 9.14 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.08 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.50 - 7.16 (m, 34H, PPh₃ y H^{3,5} (pz)), 6.80 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.17 (dd, 2H, H⁴ (pz)), 1.99 (s, 3H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 148.3 (s, C-3,5 (pz)), 144.1 (s, C-3,5 (pz)), 136.6 (s, C-3,5 (pz)), 136.4 (s, C-3,5 (pz)), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 130.8 (d, $J_{\text{CP}} = 27.0$ Hz, PPh_3), 130.0 (s, PPh_3), 129.0 (s, NCCH_3), 128.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 108.9 (s, C-4 (pz)), 107.9 (s, C-4 (pz)), 94.8 (s, C- SO_3), 4.6 (s, NCCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 34.5 (s, PPh_3) ppm.

EM (ESI): m/z = 960 ($[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2]^+$, 100%), 919 ($[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)_2]^+$, 17%)

Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{N}_7\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$: C (55.07); H (4.04); N (9.37); S (3.06). Encontrado: C (54.94); H (4.46); N (9.36); S (3.00).

Capítulo 2:

**Complejos de rutenio(II) con el ligando
escorpionato
tris(pirazolil)metanosulfonato y la fosfina
PTA.**

2. I Introducción

Como se comentó en la *Introducción General*, los complejos de coordinación solubles en agua, se han convertido en objeto de numerosos estudios durante los últimos años, debido a sus potenciales aplicaciones catalíticas en medios acuosos y sistemas bifásicos, al estudio de su actividad biológica y a la investigación de sus potenciales aplicaciones terapéuticas.¹

Una de las rutas sintéticas más utilizadas para la obtención de complejos solubles en agua, es mediante la coordinación al centro metálico de ligandos hidrófilos.

Así, la fosfina 1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano (Figura 2.1), conocida comúnmente como la fosfina 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano o fosfina PTA,^{2,3} se ha convertido en uno de los ligandos hidrosolubles más ampliamente utilizado para el diseño de complejos de coordinación solubles en agua.

¹ Le Bideau, F.; Salmain, M.; Top, S.; Jaouen, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2289.

² Daigle, D.J.; Pepperman Jr., A.B.; Vail, S. L. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 407.

³ Daigle, D. J. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 40.

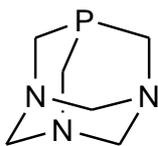


Figura 2.1

La capacidad de sus átomos de nitrógeno de formar enlaces de hidrógeno N...H con las moléculas de agua, le proporciona una elevada solubilidad acuosa (235 g/L). Además, esta fosfina es térmicamente estable ya que descompone a temperaturas superiores a los 260°C y a diferencia de otras alquifosfinas, presenta una elevada resistencia a la oxidación.^{4,5,6}

En cuanto a sus propiedades estructurales, la fosfina PTA presenta un ángulo cónico pequeño (103°),⁷ en comparación con otras fosfinas alquílicas o arílicas como la PMe_3 (118°) o PPh_3 (145°).⁸

En general, la fosfina PTA, se coordina al centro metálico a través de su átomo de fósforo, aunque se han descrito algunos ejemplos en la bibliografía, en los que también se coordina a través del átomo de nitrógeno, actuando como puente y coordinándose $\kappa(P)$ a un átomo de rutenio y $\kappa(N)$ a un átomo de plata⁹ o

⁴ McLauchlan, C. C.; Weberski Jr., M. P.; Greiner, B. A. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 2662.

⁵ Siele, V. I. *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, 14, 337.

⁶ Daigle, D. J.; Jr. Pepperman, A. G. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 12, 579.

⁷ Delerno, J. R.; Tefronas, L. M.; Darensbourg, M. Y.; Majeste, R. J. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 816.

⁸ a) McAuliffe, C. A. *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2. Pergamon Press. New York, **1987**.

b) Tolman, C. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.

⁹ Lidrissi, C.; Romerosa, A.; Saoud, M.; Serrano-Ruiz, M.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2568.

de oro.¹⁰ En la bibliografía, se ha descrito un único ejemplo con manganeso¹¹ en el que la fosfina se coordina únicamente por uno de sus átomos de nitrógeno.

La química de la fosfina PTA ha sido ampliamente estudiada y se han descrito complejos con metales de todos los grupos de transición desde el 6 hasta el 11.¹² Para rutenio, se han preparado gran variedad de complejos octaédricos y semi-sandwich con ligandos del tipo η^6 -areno,¹³ η^5 -ciclopentadienilo,¹⁴ η^5 -pentametilciclopentadienilo,¹⁵ η^5 -indenilo¹⁶ y con el ligado hidrurotris(pirazolil)borato.¹⁷

En los últimos años, se ha prestado especial interés en la búsqueda de nuevos ligandos hidrosolubles derivados de la PTA, ya que modificando la estructura de esta fosfina se pueden variar sus propiedades químicas y su solubilidad en medios acuosos.

¹⁰ Serrano-Ruiz, M.; Romerosa, A.; Sierra-Martín, B.; Fernández-Barbero, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8665.

¹¹ Frost, B. J.; Bautista, C. M.; Huang, R.; Shearer, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3481.

¹² a) Phillips, A. D.; Gonsalvi, L.; Romerosa, A.; Vizza, F.; Peruzzini, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 955. b) Bravo, J.; Bolaño, S.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 555.

¹³ a) Scolaro, C.; Geldbach, T. J.; Rochat, S.; Docier, A.; Gossens, C.; Bergamo, A.; Cocchietto, M.; Tavernelli, I.; Sava, G.; Rothlisberger, U.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 756. b) Scolaro, C.; Bergamo, A.; Brescacin, L.; Delfino, R.; Cocchietto, M.; Laurency, G.; Geldbach, T. J.; Sava, G.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 4161. c) Horváth, H.; Laurency, G.; Kathó, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1036. d) Allardyce, C. S.; Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Heath, S. L. *Chem. Commun.* **2001**, 1396.

¹⁴ Romerosa, A.; Campos-Malpartida, T.; Lidrissi, C.; Saoud, M.; Serrano-Ruiz, M.; Peruzzini, M.; Garrido-Cárdenas, J. A.; García-Maroto, F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1289.

¹⁵ Akbayeva, D. N.; Gonsalvi, L.; Oberhauser, W.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Bruggeller, P.; Romerosa, A.; Sava, G.; Bergamo, A. *Chem. Commun.* **2003**, 264.

¹⁶ Mebi, C. A.; Nair, R. P.; Frost, B. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 429.

¹⁷ Garcia-Fernández, A.; Díez, J.; Manteca, A.; Sánchez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1214.

Así, la fosfina PTA experimenta ataques electrófilos en el átomo de nitrógeno dando lugar a múltiples derivados. Utilizando éste método, se han obtenido nuevas fosfinas del tipo 1-R-PTA (siendo R un grupo H, Me, Et, CH₂Ph...) ^{12,18} (Figura 2.2).

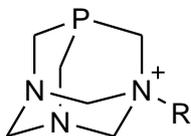


Figura 2.2

Otros derivados de esta fosfina se obtienen por la modificación de la estructura de adamantano mediante la apertura del anillo inferior de la fosfina. Por ejemplo, la reacción de la fosfina PTA con anhídrido acético y anhídrido fórmico permite la obtención de DAPTA y DFPTA obtenidas, respectivamente, por di-N-acilación y di-N-formilación de la fosfina PTA (Figura 2.3). ¹²

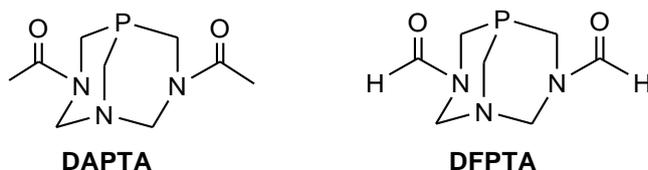


Figura 2.3

Sin embargo, no siempre es posible coordinar fácilmente estas nuevas fosfinas a los centros metálicos, por lo que la modificación de la fosfina PTA una vez coordinada supone una interesante alternativa. ¹⁹

En los últimos años, nuestro grupo de investigación se ha interesado en la síntesis de complejos semi-sandwich de Tp y rutenio(II) con la fosfina PTA, [RuCl{κ³(N,N,M)-Tp}(PPh₃)(PTA)] estudiando su reactividad frente a ataques

¹⁸ Darensbourg, D. J.; Robertson, J. B.; Larkins, D. L.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2473.

¹⁹ García-Fernández, A.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2471.

electrófilos.¹⁹ También su comportamiento en procesos de activación de alquinos²⁰ y reacciones de inserción y cicloadición. Asimismo, se ha explorado su actividad antitumoral.^{17,18,21}

Continuando con estos trabajos, nos planteamos la síntesis de complejos de rutenio(II) con el ligando Tpms y la fosfina PTA, así como el estudio de la reactividad de los mismos.

Hasta la fecha, solamente se han descrito en la bibliografía cinco complejos que contengan el ligando Tpms y la fosfina PTA.

Con rodio, como centro metálico, se ha descrito el complejo $[\text{Rh}\{\kappa^2(N,N)\text{-Tpms}\}(\text{CO})(\text{PTA})]$, que se obtiene, con buen rendimiento, en un solo paso por reacción de $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ con PTA y LiTpms. La presencia de estos ligandos confieren al complejo una buena solubilidad en agua ($S_{25^\circ\text{C}} = 12 \text{ mg/mL}$) y por ello se están investigando sus posibles aplicaciones catalíticas en medio acuoso.²²

Con cobre, se conocen los complejos $[\text{Cu}(\text{Tpms}^{\text{Ph}})(\text{PTA})]$ y $[\text{Cu}(\text{Tpms}^{\text{Ph}})(1\text{-Me-PTA})][\text{PF}_6]$. En ellos, la coordinación del ligando Tpms^{Ph} es $\kappa^3(N,N,N)$ y ambos, son en medio acuoso ($S_{25^\circ\text{C}} = 6 \text{ mg/mL}$ y $S_{25^\circ\text{C}} = 7.5 \text{ mg/mL}$, respectivamente).²³

Por último, se han descrito complejos de plata con el ligando escorpionato Tpms y la fosfina PTA, y se ha estudiado su actividad antimicrobiana frente a distintas bacterias y hongos. Todos los complejos han resultado ser muy efectivos,

²⁰ García-Fernández, A.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 162.

²¹ García-Fernández, A.; Díez, J.; Manteca, A.; Sanchez, J.; Garcia-Nava, R.; Sierra, B. G.; Mollinedo, F.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10186.

²² Smolenski, P.; Dinoi, C.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2338.

²³ Wanke, R.; Smolenski, P.; Guedes da Silva, M.F. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10158.

Introducción

destacando la mayor actividad que presenta el complejo $[Ag\{\kappa^3(N,N,O)\text{-Tpms}\}(PTA)]$.²⁴

²⁴ Pettinari, C.; Marchetti, F.; Lupidi, G.; Quassinti, L.; Bramucci, M.; Petrelli, D.; Vitali, L. A.; Guedes da Silva, M. F. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Smolenski, P.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11173.

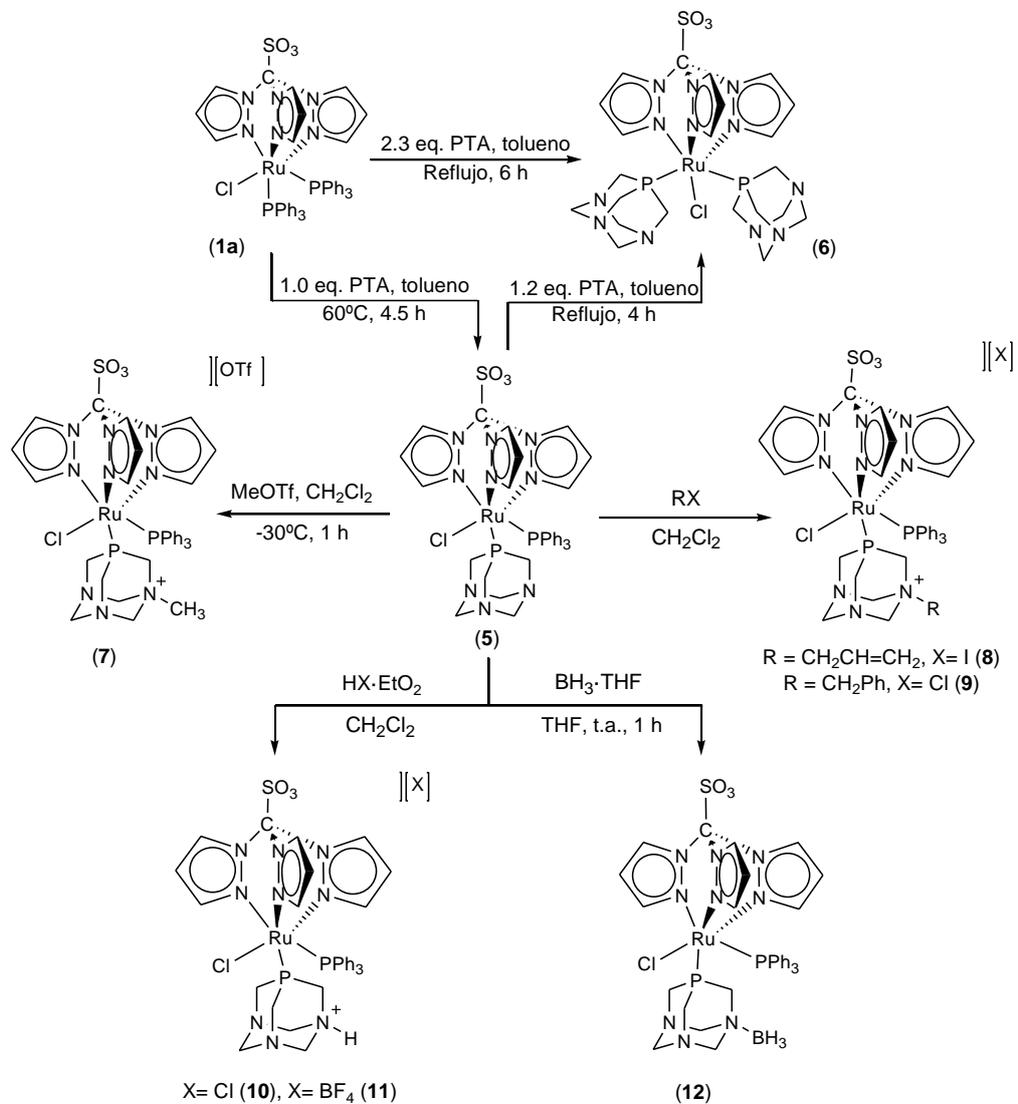
Objetivos

Como hemos visto, tanto la fosfina PTA como sus derivados consiguen proporcionar solubilidad acuosa a los complejos, y con estos antecedentes, en este segundo capítulo nos proponemos como objetivos:

- Síntesis de nuevos complejos de rutenio(II) con la fosfina PTA y el ligando Tpms.
- Modificación de la fosfina PTA en los complejos sintetizados mediante reacción con electrófilos de distinta naturaleza.
- Estudio de la solubilidad en agua de los complejos anteriormente sintetizados.

2. II Discusión de los resultados

ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES



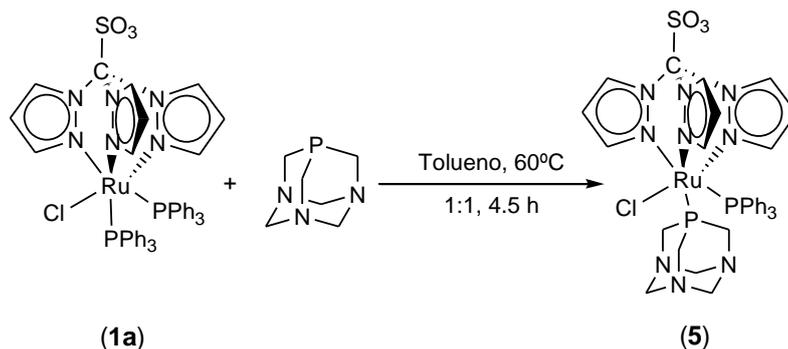
2. II Discusión de los resultados

Algunos de los espectros de RMN (^1H , ^{31}P , ^{13}C , DEPT, COSY, HSQC) de los complejos **5-12** se recogen en el *Apéndice I*. En la *Parte Experimental*, se encuentran recogidos los datos espectroscópicos de cada complejo, los datos de análisis elemental, espectrometría de masas y los valores de conductividad molar en el caso de complejos catiónicos.

2. II. 1 Síntesis de complejos con el ligando Tpms y la fosfina PTA.

2. II. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**)

El complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**), puede utilizarse como precursor de derivados de rutenio que contengan Tpms, mediante la sustitución de los ligandos PPh_3 . Así, la reacción de este complejo con un equivalente de la fosfina PTA, en una disolución diluida de tolueno, a $60\text{ }^\circ\text{C}$ conduce a la formación del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) con rendimiento del 79% (Esquema 2.1).



Esquema 2.1

El complejo **5**, es un sólido amarillo estable al aire tanto en estado sólido como en disolución. Es soluble en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetona, acetonitrilo e insoluble en metanol, etanol, hexano y éter dietílico. A pesar de la presencia del ligando Tpms y de la fosfina PTA, el compuesto es insoluble en agua.

El análisis elemental realizado para el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) avala la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR en estado sólido del complejo **5**, se observan las dos bandas características de la vibración de tensión de los enlaces S-O para el grupo sulfonato (1285 y 1054 cm^{-1}), la banda de absorción para el enlace C-N de los anillos de pirazol coordinados (834 cm^{-1}) y la absorción del enlace C-S (621 cm^{-1}) confirmando la coordinación $\kappa^3(\text{N,N,N})$ del ligando.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**), presenta dos señales doblete, debido al acoplamiento entre los dos átomos de fósforo presentes en la molécula. En la región a campos altos, (-37.9 ppm), aparece la señal para el átomo de la fosfina PTA, mientras que la señal para el átomo de fósforo de la trifenilfosfina aparece mucho mas

desapantallada (43.5 ppm). La constante de acoplamiento tiene un valor de 34.0 Hz.

En el espectro de RMN de protón del complejo **5**, las señales de los protones aromáticos del ligando trifenilfosfina aparecen en el intervalo de 7.61 a 7.34 ppm. Los hidrógenos del ligando Tpms en este complejo, son todos inequivalentes y el espectro presenta nueve señales comprendidas entre 9.10 y 5.88 ppm. Los protones H⁴ aparecen como dobles dobletes a 6.47, 5.98 y 5.88 ppm y las señales para los átomos de hidrógeno H^{3,5} del ligando presentan multiplicidad de dobletes a 9.10, 9.04, 9.0, 8.33 y 6.77 ppm. Las señales correspondientes a los protones NCH₂N de la fosfina PTA, se presentan como un sistema AB de segundo orden a 4.45 y 4.26 ppm con una constante de acoplamiento de 13.0 Hz, mientras que los átomos de hidrógeno NCH₂P aparecen como una señal singulete a 3.91 ppm.

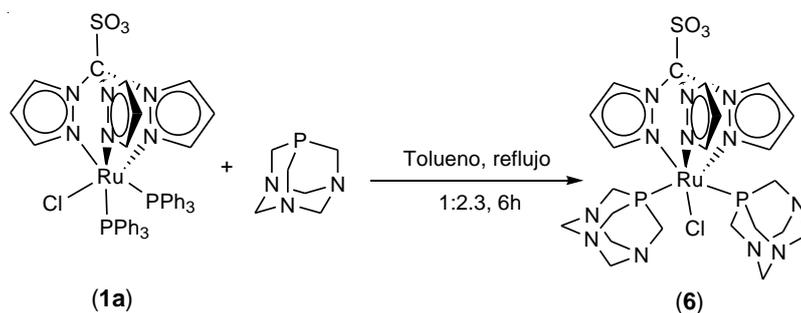
En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} del complejo RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)(PTA) (**5**) se observan las señales de los carbonos aromáticos de la trifenilfosfina en el rango de 133.8 a 128.5 ppm. Las señales del ligando Tpms aparecen, para los carbonos C-4 a 107.2, 106.8 y 106.6 ppm y para los carbonos C-3,5 en el rango de 147.8 a 136.9 ppm. El carbono unido al grupo sulfonato aparece a 90.6 ppm. Los carbonos de la fosfina PTA, aparecen como un doblete a 73.2 ppm (³J_{CP} = 6.0 Hz) y a 51.6 ppm (J_{CP} = 14.0 Hz) para los átomos de carbono NCH₂N y NCH₂P, respectivamente.

Para la síntesis del complejo [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)(PTA)] (**5**) son necesarias condiciones de reacción diluidas ya que si se emplean disoluciones concentradas se obtienen mezclas en las que el producto mayoritario es resultado de la sustitución de ambos ligandos trifenilfosfina, [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (**6**), aunque la estequiometría de la reacción sea 1:1.

2. II. 1. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**)

La reacción del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) en presencia de un ligero exceso de la fosfina PTA en disoluciones concentradas de tolueno a temperatura de reflujo, conduce a la precipitación del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**), con buen rendimiento (Esquema 2.2).

El complejo **6**, también se obtiene si el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) se trata con un equivalente de PTA, en tolueno, a temperatura de reflujo.



Esquema 2.2

El complejo **6**, es un sólido amarillo, estable al aire tanto en estado sólido como en disolución. Es soluble en cloroformo, diclorometano y tetrahidrofurano, parcialmente soluble en metanol, etanol y acetona e insoluble en tolueno, éter dietílico y hexano.

La sustitución de un segundo ligando trifenilfosfina por PTA genera en el complejo **6** una solubilidad en agua de 1.8 mg/mL.

La estequiometría del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**) ha sido confirmada por el análisis elemental de C, H, N y S.

En el espectro de IR del complejo **6**, se observan con intensidad media las dos bandas de vibración correspondientes de los enlaces S-O del grupo sulfonato a 1278, 1053 cm^{-1} y las bandas de los enlaces C-N y C-S a 813 y 622 cm^{-1} , respectivamente. Todos estos datos concuerdan con la esperada coordinación $\kappa^3(N,N,N)$ del ligando Tpms.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**), se observa un singulete en la región de campos altos, -33.1 ppm, para los dos fósforos equivalentes de las fosfinas PTA.

En el espectro de RMN de protón del complejo **6**, se observan dos grupos de señales similares a las encontradas en el complejo **1a**. El primer grupo consta de dos dobletes a 9.05 y 8.07 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y una señal triplete a 6.45 ppm (H^4), correspondientes a los protones de los anillos de pirazol *trans* a las fosfinas PTA. En el segundo grupo de señales, encontramos dos dobletes a 9.24 y 7.19 ppm ($\text{H}^{3,5}$) y un triplete 6.43 ppm (H^4) para el anillo de pirazol en posición *trans* al ligando cloruro. Las señales de los átomos de hidrógeno de las fosfinas PTA se presentan como un sistema AB de segundo orden formado por dos dobletes a 4.60 y 4.48 ppm para doce hidrógenos NCH_2N , con una constante de acoplamiento de 13.0 Hz, y una señal singulete a 4.18 ppm para los doce átomos de hidrógeno NCH_2P .

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**), podemos observar las señales de los carbonos de pirazol a 148.2, 145.3, 138.5 y 137.1 ppm para los C-3,5, mientras que los átomos de carbono C-4 aparecen a 107.5 y 107.1 ppm. El carbono apical del ligando Tpms se observa como un singulete a 90.8 ppm. Los carbonos de la fosfina PTA presentan señales doblete a 73.3 ppm con $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz (NCH_2N) y a 53.3 ppm con $J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz (NCH_2P).

❖ *Determinación estructural de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**5**· $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**6**· $4\text{H}_2\text{O}$).*

Las estructuras de los complejos **5** y **6** se han determinado mediante difracción de rayos X de monocristal. Así, la difusión lenta de hexano a través de una disolución concentrada del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) en acetona y la evaporación lenta de una disolución diluida del complejo **6** en agua al aire, permitió obtener cristales adecuados para este estudio. Los diagramas tipo ORTEP de las estructuras obtenidas para los complejos **5**· $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ y **6**· H_2O se representan en la Figura 2.4.

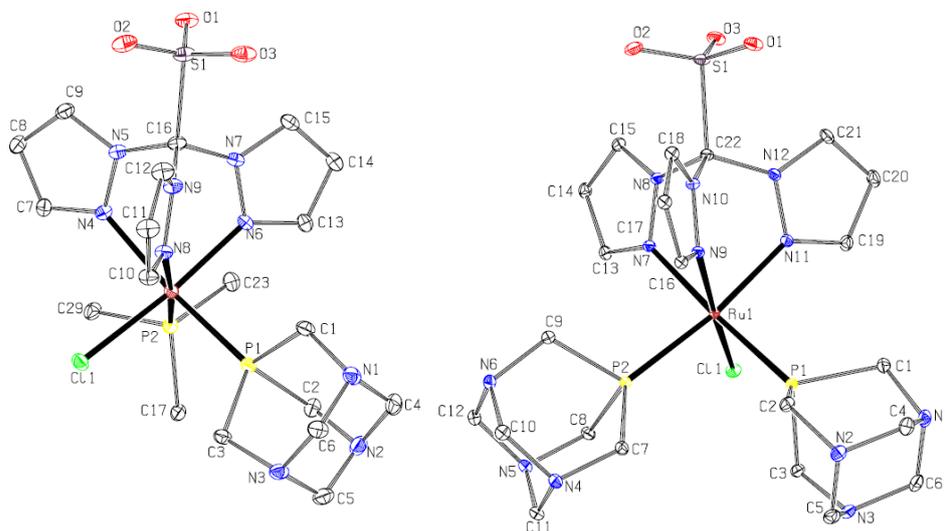


Figura 2.4. Diagramas tipo ORTEP de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**). Las moléculas de disolvente, los átomos de hidrógeno y los anillos aromáticos del ligando trifenilfosfina se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace de ambos complejos, se encuentran recogidos en la Tabla 2.1 y 2.2, respectivamente. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características de los cristales se recogen en la Tabla A.4 y A.5 del *Apéndice II*.

La unidad asimétrica de la estructura molecular del complejo **5**·C₃H₆O presenta una molécula del complejo [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)(PTA)] y una molécula de acetona, mientras que el complejo **6**·4H₂O presenta una molécula del complejo [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] y cuatro moléculas de agua.

En ambas estructuras, el átomo de rutenio, presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado constituido por el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato, coordinado κ³(N,N,N) al metal, por un ligando cloruro y por los átomos de fósforo de las fosfinas.

Tabla 2.1: Distancias de enlace de los complejos **5**·C₃H₆O y **6**·4H₂O

Distancias de enlace (Å)			
5·C ₃ H ₆ O		6·4H ₂ O	
Ru(1)-N(4)	2.145(3)	Ru(1)-N(7)	2.1253(15)
Ru(1)-N(6)	2.071(3)	Ru(1)-N(9)	2.0651(15)
Ru(1)-N(8)	2.129(3)	Ru(1)-N(11)	2.1249(15)
Ru(1)-P(1)	2.2971(8)	Ru(1)-P(1)	2.2938(5)
Ru(1)-P(2)	2.3242(9)	Ru(1)-P(2)	2.2860(4)
Ru(1)-Cl(1)	2.4155(9)	Ru(1)-Cl(1)	2.4106(4)

En ambos complejos, la distancia Ru-N *trans* al ligando cloruro (2.071(3) y 2.0651(15) Å) es significativamente más corta que las otras dos distancias Ru-N (2.1249(15) y 2.125(3) Å) presentes en los complejos, de acuerdo con la elevada influencia *trans* de los ligandos fosfina.

Los ángulos N-Ru-N y las distancias Ru-N en ambos complejos son análogos a los encontrados en los complejos de rutenio(II) análogos con el ligando hidrurotris(pirazolil)borato.^{17,20}

Los valores encontrados para ángulos de enlace N-Ru-N en los complejos **5**·C₃H₆O y **6**·4H₂O, son pequeños (80.01-86.04 Å) reflejando la disposición *fac* del ligando Tpms alrededor del centro metálico. En el complejo **5**·C₃H₆O, se observa un ángulo P-Ru-P (97.18(3)^o) considerablemente mayor al observado en el complejo **6**·4H₂O (93.337(16)^o) como consecuencia del mayor ángulo cónico del ligando trifenilfosfina.

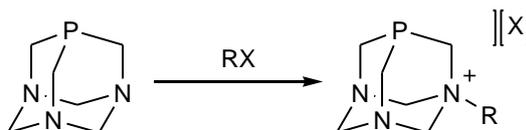
Tabla 2.2: Ángulos de enlace de los complejos **5**·C₃H₆O y **6**·4H₂O.

Ángulos de enlace (°)			
5·C ₃ H ₆ O		6·4H ₂ O	
N(4)-Ru(1)-N(6)	86.04(12)	N(7)-Ru(1)-N(9)	84.25(6)
N(6)-Ru(1)-N(8)	84.63(11)	N(9)-Ru(1)-N(11)	84.92(6)
N(8)-Ru(1)-N(4)	80.01(11)	N(11)-Ru(1)-N(7)	81.06(6)
N(4)-Ru(1)-P(1)	168.73(8)	N(7)-Ru(1)-P(1)	175.48(4)
N(4)-Ru(1)-P(2)	93.52(8)	N(7)-Ru(1)-P(2)	90.65(4)
N(6)-Ru(1)-P(1)	89.43(9)	N(9)-Ru(1)-P(1)	97.59(4)
N(6)-Ru(1)-P(2)	95.57(8)	N(9)-Ru(1)-P(2)	93.64(4)
N(8)-Ru(1)-P(1)	89.31(8)	N(11)-Ru(1)-P(1)	94.97(4)
N(8)-Ru(1)-P(2)	173.50(8)	N(11)-Ru(1)-P(2)	171.69(4)
N(4)-Ru(1)-Cl(1)	90.16(8)	N(7)-Ru(1)-Cl(1)	88.70(4)
N(6)-Ru(1)-Cl(1)	170.75(9)	N(9)-Ru(1)-Cl(1)	171.22(4)
N(8)-Ru(1)-Cl(1)	86.41(8)	N(11)-Ru(1)-Cl(1)	88.33(4)
P(1)-Ru(1)-P(2)	97.18(3)	P(1)-Ru(1)-P(2)	93.337(16)

2. II. 2 Estudio de la reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a especies electrófilas.

2. II. 2. A Reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a triflato de metilo.

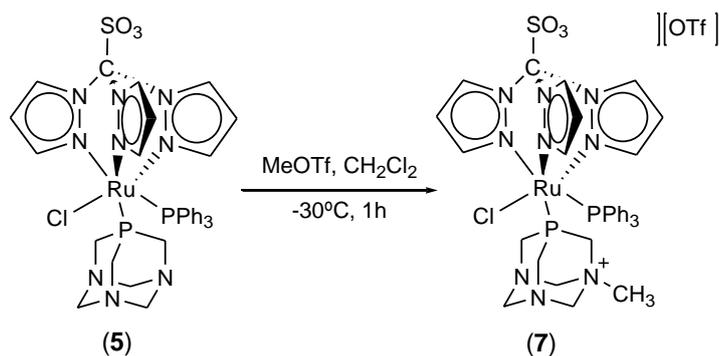
Como ya se comentó en la *Introducción* de este *Capítulo 2*, el tratamiento de la fosfina PTA libre con agentes alquilantes, produce la alquilación selectiva de uno de sus átomos de nitrógeno, formándose la correspondiente especie catiónica (Esquema 2.3).



Esquema 2.3

En concreto, la metilación de la fosfina PTA ha sido muy utilizada para mejorar la solubilidad acuosa así como la actividad biológica de los complejos de los que forma parte.¹⁹

De igual modo, se ha descrito la reacción de complejos con agentes alquilantes como ruta sintética a compuestos con PTA modificada. En nuestro caso, la reacción de $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) con un equivalente de triflato de metilo en diclorometano, a -30°C , da lugar a la formación del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-Me-PTA})][\text{OTf}]$ (7) con rendimiento moderado (Esquema 2.4).



Esquema 2.4

El complejo **7** se obtiene como un sólido amarillo. Es soluble en cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, metanol y etanol e insoluble en hexano y éter dietílico.

La conductividad molar del complejo **7** en acetonitrilo presenta un valor de $147 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, de acuerdo con su naturaleza catiónica ($120\text{-}160 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$).

En el espectro de IR, observamos las bandas de absorción típicas del ligando Tpms en un modo de coordinación $\kappa^3(N,N,N)$ a 1278 y 1030 cm^{-1} para los enlaces S-O, a 835 cm^{-1} para el enlace C-N de los anillos de pirazol coordinado y a 623 cm^{-1} para el enlace C-S.

La estequiometría propuesta para el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-Me-PTA})][\text{OTf}]$ (**7**) ha sido confirmada mediante el análisis elemental de C, H, N y S.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **7**, se observan dos dobletes ($^2J_{\text{HP}} = 33.0 \text{ Hz}$), a 39.1 ppm (PPh_3) y a -15.8 ppm (1-Me-PTA). El desplazamiento de la señal de la 1-Me-PTA, a campos más bajos que el observado para la fosfina PTA en el complejo **5** (-37.9 ppm) es consecuencia de la cuaternización de uno de los átomos de nitrógeno que produce un

desapantallamiento de la señal de fósforo, acorde con lo observado para los complejos con el ligando Tp sintetizados previamente en nuestro grupo de investigación.¹⁷

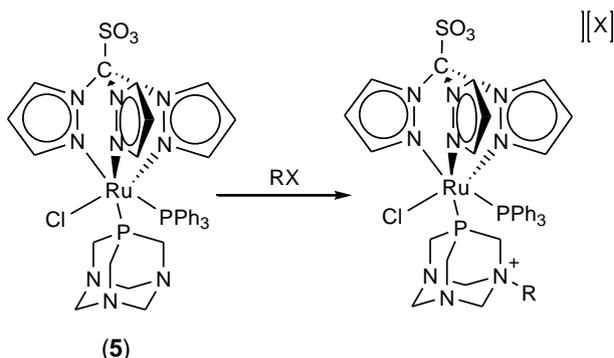
De otro lado, la metilación de la fosfina PTA, rompe la simetría del ligando por lo que en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presentan patrones de señales más complicados como consecuencia de la inequivalencia magnética de los núcleos.

Así, en el espectro de protón del complejo **7**, se observan las señales para los hidrógenos de los grupos NCH_2N y NCH_2P de la fosfina 1-Me-PTA como una sucesión de multipletes en el intervalo comprendido entre 4.74 y 3.30 ppm y el grupo metilo aparece como una señal singulete a 2.62 ppm. También se observan las señales de protones del ligando trifenilfosfina (7.55 a 7.40 ppm) y las nueve señales para los átomos de hidrógeno del ligando Tpms (9.05 a 6.11 ppm).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **7**, la fosfina 1-Me-PTA presenta las señales en el rango de 80.5 a 47.2 ppm y el átomo de carbono del grupo metilo a 49.3 ppm. También se observa la señal del anión triflato como un quintuplete muy intenso a 117.3 ppm con una constante de acoplamiento $J_{\text{CF}} = 314.0$ Hz.

2. II. 2. B Reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) frente a haluros de alquilo.

La fosfina PTA coordinada puede sufrir alquilaciones en uno de sus átomos de nitrógeno por reacción con haluros de alquilo. Así, el tratamiento del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**), con dos equivalentes de yoduro de alilo o con cinco equivalentes de cloruro de bencilo en diclorometano conduce a la formación de los productos de alquilación $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-alil-PTA})][\text{I}]$ (**8**) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-bencil-PTA})][\text{Cl}]$ (**9**) con rendimientos del 83% y el 77%, respectivamente (Esquema 2.5).



Esquema 2.5

(R = CH₂CH=CH₂, X = I (**8**); R = CH₂Ph; X = Cl (**9**))

Los complejos **8** y **9** son sólidos de color amarillo pálido. Son solubles en acetonitrilo, dimetilsulfóxido y metanol, e insoluble en diclorometano, éter dietílico y hexano.

Las conductividades molares en disolución de acetonitrilo para estos complejos, presentan valores de 96 (**8**) y 119 (**9**) S·cm²·mol⁻¹, acordes con su comportamiento como electrolitos 1:1 en este disolvente.

Los análisis elementales obtenidos para los complejos **8** y **9** avalan la estequiometría propuesta para ambos complejos.

Los espectros de IR de estos complejos presentan las bandas características del ligando Tpms correspondientes a una coordinación κ³(N,N,N) del ligando. Además de estas bandas, el complejo [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)(1-alil-PTA)][I] (**8**) presenta la banda de absorción correspondiente al enlace C=C a 1623 cm⁻¹.

En los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de los complejos **8** y **9**, los átomos de fósforo de la trifenilfosfina aparecen a 39.8 ppm (**8**) y a 39.9 ppm (**9**) con multiplicidad de doblete (J_{HP} = 33.0 Hz). Por otro lado, la 1-bencil-PTA y 1-alil-PTA,

presentan desplazamientos para sus átomos de fósforo, a -15.2 (**8**) y -12.2 ppm (**9**), respectivamente, a campos más bajos que el observado para la fosfina PTA (-37.9 ppm) en el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**).

En los espectros de RMN de protón para estos complejos, se observan las nueve señales correspondientes al ligando Tpms entre 8.98 y 6.02 ppm. En el espectro del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-alil-PTA})][\text{I}]$ (**8**), para los protones de 1-alil-PTA aparecen una sucesión de multipletes en la región del espectro entre 5.79 y 3.65 ppm y han sido asignadas mediante los experimentos de COSY y HSQC. Así, los protones del resto alilo dan lugar a tres grupos de señales, un doblete ($^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz) a 3.65 ppm ($\text{NCH}_2\text{-CH=CH}_2$) y dos multipletes a 5.79 ppm ($\text{NCH}_2\text{-CH=CH}_2$) y 5.61 ppm ($\text{NCH}_2\text{-CH=CH}_2$). En el espectro de RMN de protón del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-bencil-PTA})][\text{I}]$ (**9**) se observan, en el intervalo de 7.50 a 7.32 ppm las señales aromáticas de la trifenilfosfina y el sustituyente fenilo, mientras que en el intervalo de 5.36 a 3.70 ppm aparecen las señales de la fosfina PTA y de los dos protones bencílicos.

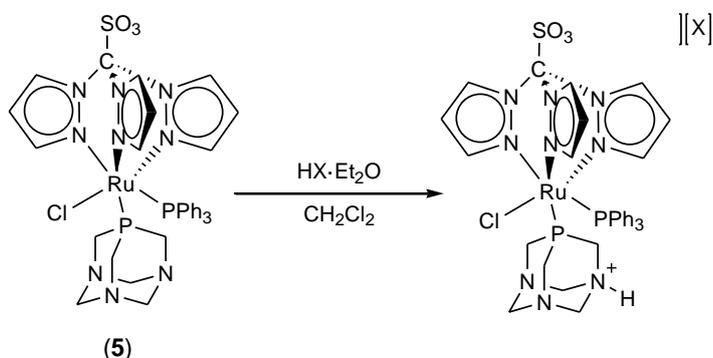
De los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos se pueden destacar las señales a 128.9, 124.1 y 52.8 ppm para los tres átomos de carbono del resto alilo (**8**) y el desplazamiento del carbono bencílico a 64.1 ppm (**9**).

Los datos espectroscópicos de estos complejos concuerdan con los resultados obtenidos para los complejos análogos $[\text{RuI}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tp}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-alil-PTA})][\text{I}]$ y $[\text{RuI}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tp}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-bencil-PTA})][\text{I}]$. Estos complejos con el ligando Tp, experimentan procesos formales de activación C-H y reorganización del esqueleto de adamantano, cuando son calentados en disolución, conduciendo a productos que contienen las fosfinas 1-metil-4-(2-metoxietil)-PTA y 1-metil-4-fenil-PTA, respectivamente. Sin embargo, para los complejos **8** y **9** estos procesos no se observan y han resultado ser estables bajo condiciones de calentamiento.¹⁹

2. II. 2. C Reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a ácidos próticos (HBF_4 y HCl).

Es bien conocido que a pH inferiores a 6.5 la fosfina PTA, tanto libre⁶ como coordinada a un centro metálico,^{18,25} puede ser protonada regioselectivamente en uno de sus átomos de nitrógeno dando lugar a una especie catiónica que presenta un grupo amonio en su esqueleto de adamantano.

En nuestro caso, la adición de un equivalente de una disolución de $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ o de $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) en diclorometano a baja temperatura, conduce a la formación de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (10); BF_4 (11)) con buenos rendimientos (Esquema 2.6).



Esquema 2.6
($\text{X} = \text{Cl}$ (10); BF_4 (11))

Los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (10); BF_4 (11)) son sólidos de color amarillo pálido, estables al aire. Son solubles en metanol, acetona, cloroformo, diclorometano e insoluble en éter dietílico y hexano. Ambos compuestos son insolubles en agua.

²⁵ Mebi, C. A.; Frost, B. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2339.

Las estequiometrías propuestas para ambos complejos han sido confirmadas mediante análisis elemental de C, H, N y S.

En los espectros de IR de ambos complejos, se observan las bandas del ligando Tpms correspondientes a una coordinación $\kappa^3(N,N,M)$. Además para el complejo **11**, se observa una banda de intensidad fuerte a 1031 cm^{-1} correspondiente al anión BF_4 .

En el espectro de RMN de protón de los complejos **10** y **11**, aparecen las señales del ligando Tpms en el intervalo de 9.09 a 6.02 ppm y los protones aromáticos de los ligandos trifenilfosfina entre 7.55 y 7.40 ppm. Los protones de la fosfina PTA aparecen como dos señales anchas a 4.54 y 3.95 ppm para el complejo **10**, mientras que el complejo **11** presenta dos sistemas de segundo orden, el primero a 4.67 y 4.49 ppm ($J_{\text{HAHB}} = 12.0\text{ Hz}$, NCH_2N) y el segundo a 3.91 y 3.45 ppm ($J_{\text{HCHD}} = 13.0\text{ Hz}$, NCH_2P). La señal para el átomo de hidrógeno del grupo amonio de ambos complejos, no se observa en el espectro de RMN de protón, al igual que ocurre en los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tp}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]^{19}$ y $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(1\text{-H-PTA})][\text{X}]^{26}$ ($\text{X} = \text{BPh}_4, \text{PF}_6$) descritos previamente en la bibliografía.

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{Cl}]$ (**10**) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]$ (**11**), cabe destacar: i) las señales del ligando Tpms entre 149.8 y 106.6 ppm, ii) las señales para el ligando PPh_3 entre 133.7 y 128.7 ppm y iii) las señales para las fosfinas PTA a 71.6 y 71.5 ppm (NCH_2N) y a 49.3 y 48.1 ppm (NCH_2P), respectivamente.

²⁶ Bolaño, S.; Ciancaleoni, G.; Bravo, J.; Gonsalvi, L.; Macchioni, A.; Peruzzini, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1649.

Una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]$ (**11**) en nitrometano presenta un valor de conductividad molar de $83 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, de acuerdo con el rango esperado para un electrolito 1:1 en este disolvente ($75\text{-}95 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$). Sin embargo, una disolución de la misma concentración del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{Cl}]$ (**10**) en nitrometano presenta una conductividad de $65 \cdot \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, un valor ligeramente inferior al esperado.

Como consecuencia de la protonación de la fosfina PTA en uno de sus átomos de nitrógeno, la señal del átomo de fósforo en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la fosfina protonada 1-H-PTA aparece a -19.6 ppm para el complejo **10** y a -23.4 ppm para el complejo **11**.

Esta diferencia en los desplazamientos químicos, junto con la diferencia en los valores de conductividad molar, sugieren la existencia par iónico formado entre el grupo NH y el contraanión Cl^- , al igual que ocurre para los complejos análogos a **10** y **11** con el ligando Tpm, $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpm}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{Cl}]_2$ y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpm}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]_2$.²⁷

La estructura obtenida por difracción de rayos X de monocristal del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpm}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{Cl}]_2$ revela la existencia de una interacción entre el grupo NH y el contraanión Cl^- , avalada por las distancias de enlace H-Cl de 2.10 \AA y $\text{N}\cdots\text{Cl}$ de 2.9769 \AA y el ángulo de enlace N-H-Cl (171°) cercano a los 180° . Además, este complejo presenta una conductividad molar en nitrometano de $67 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, similar a la encontrada en el complejo **10**. Esta interacción explica tanto los bajos valores de conductividad molar como los desplazamientos químicos observados en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos con ligandos cloruro como contraaniones.

²⁷ Miguel, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, M. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4745.

❖ *Determinación estructural del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**11**·2CH₃CN).*

La evaporación lenta de una disolución concentrada del complejo **11** en acetonitrilo permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **11**·2CH₃CN se representa en la Figura 2.5. Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 2.3. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la Tabla A.6 del *Apéndice II*.

La unidad asimétrica está constituida por una molécula del catión complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})]^+$, un anión tetrafluoroborato y dos moléculas de acetonitrilo.

En el complejo **11**, el átomo de rutenio presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, constituido por el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato, coordinado $\kappa^3(\text{N,N,N})$ al metal, un ligando cloruro y por los átomos de fósforo de las fosfinas 1-H-PTA y trifenilfosfina, respectivamente.

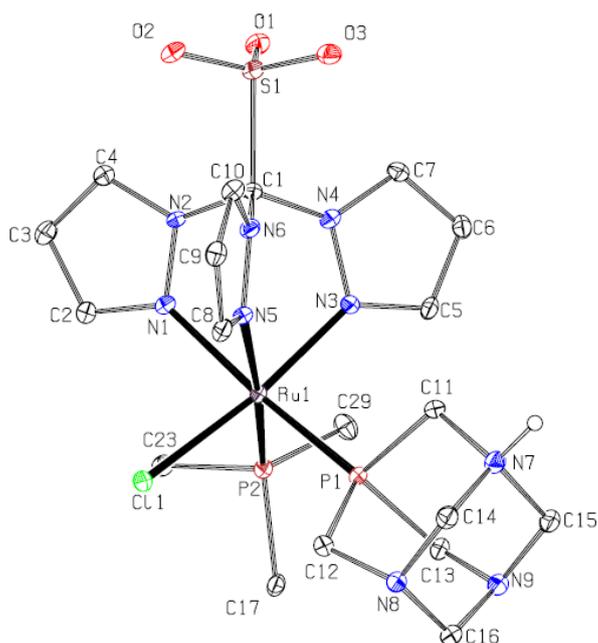


Figura 2.5. Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]$ (**11**). Las moléculas de disolvente, los átomos de hidrógeno, excepto el hidrógeno del grupo amonio, los anillos aromáticos del ligando trifenilfosfina y el anión tetrafluoroborato, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 30% de probabilidad.

Las distancias Ru-N y los ángulos N-Ru-N se encuentran en el rango de los encontrados en otros complejos análogos con el ligando hidrurotris(pirazolil)borato²⁸ y tris(pirazolil)metano²⁷ y rutenio(II).

²⁸ Buriez, B.; Burns, I. D.; Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Organometallics* **1999**, *18*, 1504.

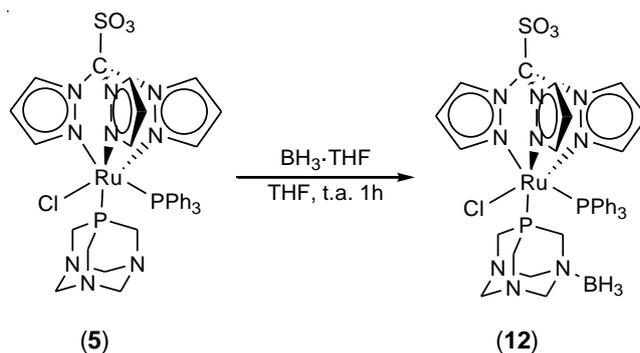
La distancia Ru-N más corta, del complejo **11**, corresponde a la que se encuentra en posición *trans* al ligando cloruro (2.071(2) Å) al igual que para el resto de complejos estudiados en esta *Memoria*. Los ángulos de enlace del complejo **11** son similares a los observados para el complejo [RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)(PTA)] (**5**).

Tabla 2.3: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **11**·2CH₃CN

Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.145(2)	Ru(1)-P(2)	2.3199(6)
Ru(1)-N(3)	2.071(2)	Ru(1)-Cl(1)	2.4146(6)
Ru(1)-N(5)	2.120(2)	N(7)-H(1)	1.06(5)
Ru(1)-P(1)	2.2923(7)		
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	86.25(9)	N(5)-Ru(1)-P(1)	91.02(6)
N(3)-Ru(1)-N(5)	83.80(8)	N(5)-Ru(1)-P(2)	172.85(6)
N(5)-Ru(1)-N(1)	79.70(9)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	89.24(6)
N(1)-Ru(1)-P(1)	170.68(6)	N(3)-Ru(1)-Cl(1)	170.94(6)
N(1)-Ru(1)-P(2)	93.15(6)	N(5)-Ru(1)-Cl(1)	87.66(6)
N(3)-Ru(1)-P(1)	91.96(6)	P(1)-Ru(1)-P(2)	96.13(2)
N(3)-Ru(1)-P(2)	95.65(6)		

2. II. 2. D Reactividad del complejo [RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)(PTA)] (**5**) frente borano.

Cuando una disolución del complejo [RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)(PTA)] (**5**) en tetrahidrofurano se trata con un equivalente del complejo BH₃·THF, se obtiene el complejo [RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)(1-BH₃-PTA)] (**12**) con un rendimiento del 83% (Esquema 2.8).



Esquema 2.8

El complejo **12**, es un sólido amarillo estable al aire, soluble en cloroformo, diclorometano, acetona y tetrahidrofurano e insoluble en hexano y éter dietílico.

El análisis elemental obtenido para el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-BH}_3\text{-PTA})]$ (**12**) avala la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR en sólido del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-BH}_3\text{-PTA})]$ (**12**) podemos observar, por un lado, las bandas correspondientes al ligando Tpms a 1282 y 1055 cm^{-1} (S-O), a 833 cm^{-1} (C-N) y a 622 cm^{-1} (C-S). Por otro lado, a 2370 , 2292 y 2225 cm^{-1} aparecen las bandas de vibración de los tres enlaces B-H del grupo BH_3 , mientras que a 1170 cm^{-1} aparece la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace N-B.²⁹

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **12**, aparecen dos señales doblete debido al acoplamiento de los dos átomos de fósforo presentes en la molécula. Así, a 40.8 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 34.0\text{ Hz}$), observamos la señal de la trifenilfosfina, mientras que a -27.8 ppm aparece la señal correspondiente a la fosfina 1- BH_3 -PTA.

²⁹ Bolaño, S.; Albitani, A.; Bravo, J.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 360.

En el espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ del complejo **12**, se observa una única señal ancha a -10.4 ppm.

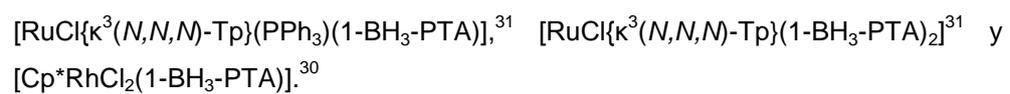
En el espectro de RMN de protón del complejo **12**, observamos de 7.55 a 7.39 ppm un multiplete correspondiente a los protones aromáticos de la trifenilfosfina y en el intervalo de 9.10 a 6.01 ppm las nueve señales correspondientes a los protones del ligando Tpms. Para la fosfina PTA, aparecen dos multipletes, el primero a 4.20 ppm correspondiente a los NCH_2N y el segundo a 3.70 ppm para los NCH_2P . Aproximadamente, a 1.19 ppm se observa una señal ancha correspondiente a los tres protones del grupo BH_3 .

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-BH}_3\text{-PTA})]$ (**12**) es acorde con la estructura propuesta y se pueden observar las señales de los carbonos aromáticos de la trifenilfosfina (133.7 a 128.6 ppm), las señales de los átomos de carbono del ligando Tpms (148.4 a 90.6 ppm) y la fosfina PTA, presenta tres singuletes para los tres átomos de carbono NCH_2N (a 77.6, 70.8 y 67.7 ppm) y tres señales doblete ($J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz) para los átomos NCH_2P (a 54.7, 48.9 y 48.7 ppm).

La fosfina 1- BH_3 -PTA puede obtenerse por reacción de la fosfina libre PTA con $\text{BH}_3\text{-THF}$.^{12b} Como hemos visto, esta fosfina también puede ser obtenida por reacción de complejos metálicos que contienen la fosfina PTA coordinada con borano conduciendo a complejos con la fosfina 1- BH_3 -PTA.³⁰ Así, se ha obtenido el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-BH}_3\text{-PTA})]$ (**12**) cuyos datos espectroscópicos coinciden con los de los ejemplos previamente descritos,

³⁰ Bolaño, S.; Albinati, A.; Bravo, J.; Caporali, M.; Gonsalvi, L.; Male, L.; Rodríguez-Rocha, M. M.; Rossin, A.; Peruzzini, M. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2397.

Discusión de resultados



³¹ Bolaño, S.; Bravo, J.; Castro, J.; Rodríguez-Rocha, M. M.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5523.

2. III Parte Experimental

2. III Parte Experimental

Todos los reactivos empleados en el presente capítulo, fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa. La fosfina PTA, se ha sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía.³²

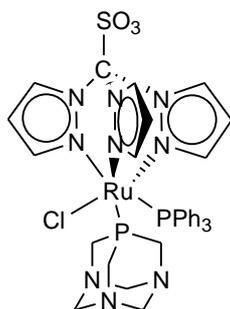
2. III. 1 Síntesis de complejos con el ligando Tpms y la fosfina PTA.

2. III. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5)

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) (145 mg, 0.15 mmol) en tolueno (80 mL), se añade un equivalente de la fosfina PTA (28 mg, 0.15 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a 60°C con agitación, durante 4.5 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se precipita mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes, se lava con hexano (3 x 30 mL) y se seca a vacío.

³² Daigle, D. J.; *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 40.

[RuCl{ κ^3 (*N,N,N*-Tpms)}(PPh₃)(PTA)] (5)



Rendimiento: 79%

Color: Amarillo

Peso Molecular: C₃₄H₃₆ClN₉O₃P₂RuS

Fórmula Molecular: 849.1 g/mol

IR (KBr, cm⁻¹): 1285 m, 1054 m (S-O), 834 m (C-N), 621 m (C-S).

¹H RMN (400.5 MHz, CDCl₃, 20°C): 9.10 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 9.04 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 9.0 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.33 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.61 - 7.34 (m, 15H, PPh₃), 6.77 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.47 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 5.98 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 5.88 (m, 2H, H^{3,5} y H⁴ (pz)), 4.45 (sistema de spin AB, 3H, J_{HAHB} = 13.0 Hz, NCH₂N), 4.26 (sistema de spin AB, 3H, J_{HAHB} = 13.0 Hz, NCH₂N), 3.91 (s, 6H, NCH₂P) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C): 147.8 (s, C-3,5 (pz)), 145.8 (s, C-3,5 (pz)), 145.3 (s, C-3,5 (pz)), 137.7 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 136.9 (s, C-3,5 (pz)), 133.8 (d, ³J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 130.1 (s, PPh₃), 128.5 (d, ³J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 107.2 (s, C-4 (pz)), 106.8 (s, C-4 (pz)), 106.6 (s, C-4 (pz)), 90.6 (s, C-SO₃), 73.2 (d, ³J_{CP} = 6.0 Hz, NCH₂N), 51.6 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, NCH₂P) ppm.

³¹P{¹H} RMN (161.9 MHz, CDCl₃, 20°C): 43.5 (d, ²J_{PP} = 34.0 Hz, PPh₃), -37.9 (d, ²J_{PP} = 34.0 Hz, PTA) ppm.

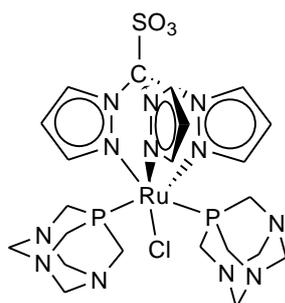
Análisis Elemental (%): Calculado para C₃₄H₃₆ClN₉O₃P₂RuS: C (48.09); H (4.27); N (14.84); S (3.78). Encontrado: C (48.72); H (4.50); N (14.98); S (3.57).

2. III. 1. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (6)

Método A: Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (1a) (100 mg, 0.105 mmol) en tolueno (12 mL), se añaden 2.3 equivalentes de la fosfina PTA (38 mg, 0.241 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a temperatura de reflujo durante 6 horas. Se evapora el disolvente y el residuo amarillo se lava con hexano (3 x 30 mL). El sólido se seca a presión reducida. Rendimiento: 85%

Método B: Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) (100 mg, 0.118 mmol) en tolueno (15 mL), se añaden 1.2 equivalentes de la fosfina PTA (22 mg, 0.142 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a temperatura de reflujo durante 4 horas. Se evapora el disolvente y el residuo amarillo se lava con hexano (3 x 30 mL). El sólido se seca a presión reducida. Rendimiento: 78%.

$[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (6)



Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClN}_{12}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$

Peso Molecular: 744.1 g/mol

Solubilidad en agua: 1.8 mg/mL

IR (KBr, cm^{-1}): 1278 m, 1053 m (S-O), 813 m (C-N), 622 m (C-S).

^1H RMN (400.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): 9.24 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 9.05 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.07 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.19 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.45 (dd, 2H, H^4 (pz)), 6.43 (dd, 1H, H^4 (pz)), 4.60 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz, NCH_2N), 4.48 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz, NCH_2N), 4.18 (s, 12H, NCH_2P) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C): 148.2 (s, C-3,5 (pz)), 145.3 (s, C-3,5 (pz)), 138.5 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 107.5 (s, C-4 (pz)), 107.1 (s, C-4 (pz)), 90.8 (s, C-SO₃), 73.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz NCH₂N), 53.3 (d, $J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz NCH₂P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.1 MHz, CDCl_3 , 20°C): -33.1 (s, PTA) ppm.

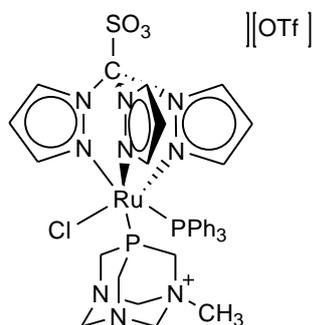
Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClN}_{12}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$: C (38.14); H (5.12); N (21.35); S (4.07). Encontrado: C (37.75); H (4.93); N (20.14); S (3.88).

2. III. 2 Estudio de la reactividad del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) frente a especies electrófilas.

2. III. 2. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-Me-PTA})][\text{OTf}]$ (7).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (100 mg, 0.118 mmol) en diclorometano (2 mL) a -30°C, se añade un equivalente de triflato de metilo (14 μL , 0.118 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 1 hora. La adición de 50 mL de hexano da lugar a la precipitación del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-Me-PTA})][\text{OTf}]$ (7). Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 15mL) y se seca a vacío.

[RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)(1-Me-PTA)][OTf] (7)

**Rendimiento:** 65%**Color:** Amarillo**Fórmula Molecular:** C₃₆H₃₉ClF₃N₉O₆P₂RuS₂**Peso Molecular:** 1013.06 g/mol**Conductividad Molar:** 147 S·cm²·mol⁻¹
(en acetonitrilo)**IR (KBr, cm⁻¹):** 1278 m, 1030 m (S-O); 835 m (C-N); 623 m (C-S) cm⁻¹.

¹H RMN (300.1 MHz, CD₃CN, 20°C): 9.05 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 9.01 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.99 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.33 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.55 - 7.40 (m, 15H, PPh₃), 6.88 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.73 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.57 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.16 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.11 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 4.74 - 4.56 (m, 2H, CH₃NCH₂N), 4.29 - 4.24 (m, 4H, NCH₂N), 4.17 - 3.92 (m, 2H, CH₃NCH₂P), 3.86 - 3.30 (m, 4H, NCH₂P), 2.62 (s, 3H, CH₃N) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C): 150.3 (s, C-3,5 (pz)), 146.7 (s, C-3,5 (pz)), 145.9 (s, C-3,5 (pz)), 137.5 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 137.0 (s, C-3,5 (pz)) 133.8 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 133.2 (s, PPh₃), 130.6 (s, PPh₃), 128.7 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 117.3 (q, J_{CF} = 314.0 Hz, CF₃SO₃), 107.8 (s, C-4 (pz)), 107.5 (s, C-4 (pz)), 107.0 (s, C-4 (pz)), 90.7 (s, C-SO₃), 80.5 (s, CH₃NCH₂N), 68.8 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, NCH₂N), 56.3 (d, J_{CP} = 9.0 Hz, CH₃NCH₂P), 49.3 (s, NCH₃), 47.2 (d, ³J_{CP} = 15.0 Hz, NCH₂P) ppm.

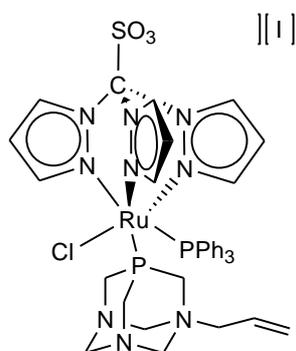
³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CD₃CN, 20°C): 39.1 (d, ²J_{PP} = 33.0 Hz, PPh₃), -15.8 (d, ²J_{PP} = 33.0 Hz, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $C_{36}H_{39}ClF_3N_9O_6P_2RuS_2$: C (42.67); H (3.88); N (12.44); S (6.33). Encontrado: C (41.91); H (4.00); N (12.01); S (5.81).

2. III. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[RuCl\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(PPh_3)(1\text{-alil-PTA})][I]$ (8).

Sobre una disolución del complejo $[RuCl\{\kappa^3(N,N,N)\text{-tpms}\}(PPh_3)(PTA)]$ (100 mg, 0.12 mmol) en diclorometano (8 mL) se añaden 2 equivalentes de ioduro de alilo (22 μ L, 0.24 mmol) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. La adición de hexano (50 mL) da lugar a la precipitación de un sólido. Se decantan los disolventes y el sólido obtenido se lava con hexano (3 x 15 mL) y se seca a vacío.

$[RuCl\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(PPh_3)(1\text{-alil-PTA})][I]$ (8)



Rendimiento: 83%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $C_{37}H_{41}ClIN_9O_3P_2RuS$

Peso Molecular: 1017.0 g/mol

Conductividad Molar: 96 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
(en acetonitrilo)

IR (KBr, cm^{-1}): 1281 m, 1054 m (S-O), 856 m (C-N), 621 m (C-S), 1623 d (C=C).

1H RMN (400.1 MHz, $dms\text{-}d_6$, 20°C): 8.95 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 8.92 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 8.88 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 8.43 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 7.53 - 7.41 (m, 15H, PPh_3), 7.10 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 6.70 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.68 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 6.34 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.24 (d, 1H, H^4 (pz)), 5.79 (m, 1H, $NCH_2CH=CH_2$), 5.61 (m, 2H, $NCH_2CH=CH_2$), 4.94 - 4.88 (m, 2H, $NCH_2NCH_2CH=CH_2$), 4.77 - 4.69 (m, 2H, $NCH_2NCH_2CH=CH_2$), 4.33 - 4.15 (m, 2H, NCH_2N), 4.09 - 4.05 (m, 2H,

$\text{PCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.85 - 3.77 (m, 4H, NCH_2P), 3.65 (d, 2H, ${}^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.7 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$, 20°C): 151.5 (s, C-3,5 (pz)), 147.7 (s, C-3,5 (pz)), 145.8 (s, C-3,5 (pz)), 137.6 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 137.0 (s, C-3,5 (pz)), 133.9 (d, ${}^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 133.4 (s, PPh_3), 131.0 (s, PPh_3), 129.2 (d, ${}^3J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 128.9 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 124.1 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 108.5 (s, C-4 (pz)), 107.8 (s, C-4 (pz)), 107.7 (s, C-4 (pz)), 90.6 (s, C- SO_3), 79.2 (s, $\text{NCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 77.9 (s, $\text{NCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72.3 (s, NCH_2N), 52.8 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 50.8, (d, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, NCH_2P), 46.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz $\text{PCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 46.6 (d, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, NCH_2P) ppm.

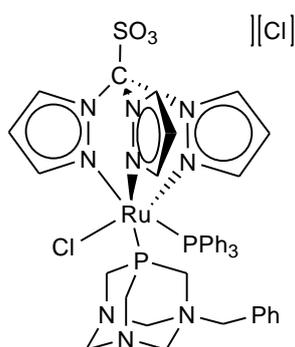
${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.1 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$, 20°C): 39.8 (d, ${}^2J_{\text{PP}} = 33.0$ Hz, PPh_3), -15.2 (d, ${}^2J_{\text{PP}} = 33.0$ Hz, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{ClIN}_9\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (41.41); H (3.93); N (11.44); S (2.91). Encontrado: C (41.48); H (4.62); N (11.20); S (3.13).

2. III. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{1-bencil-PTA})][\text{Cl}]$ (9).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) (100 mg, 0.12 mmol) en diclorometano (5 mL) se añaden 5.0 equivalentes de cloruro de bencilo (70 μL , 0.59 mmol) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 h. La adición de hexano (50 mL) da lugar a la precipitación de un sólido. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 15 mL) y se seca a presión reducida.

[RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)(1-bencil-PTA)][Cl] (9)



Rendimiento: 77%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₄₁H₄₃Cl₂N₉O₃P₂RuS

Peso Molecular: 975.1 g/mol

Conductividad Molar: 119 S·cm²·mol⁻¹
(en acetonitrilo)

IR (KBr, cm⁻¹): 1293 m, 1054 m (S-O), 834 m (C-N), 621 m (C-S).

¹H RMN (300.1 MHz, CD₃CN, 20°C): 8.98 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.94 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.52 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.50 - 7.32 (m, 20H, PPh₃), 6.85 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.61 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.56 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.12 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.02 (d, 1H, H⁴ (pz)), 5.36 - 5.32 (m, 2H, PhCH₂NCH₂N), 4.83 - 4.75 (m, 2H, PhCH₂NCH₂N), 4.54 - 4.41 (m, 4H, PhCH₂NCH₂N), 4.16 - 4.11 (m, 2H, PhCH₂NCH₂P), 3.75 - 3.70 (m, 4H, NCH₂P) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CD₃CN, 20°C): 150.7 (s, C-3,5 (pz)), 147.2 (s, C-3,5 (pz)), 145.9 (s, C-3,5 (pz)), 137.3 (s, C-3,5 (pz)), 136.9 (s, C-3,5 (pz)), 136.8 (s, C-3,5 (pz)), 133.7 - 125.6 (Ph y PPh₃), 107.9 (s, C-4 (pz)), 107.6 (s, C-4 (pz)), 106.9 (s, C-4 (pz)), 90.6 (s, C-SO₃), 79.3 (s, PhCH₂NCH₂N), 78.2 (s, PhCH₂NCH₂N), 68.9 (s, NCH₂N), 64.1 (s, PhCH₂N), 51.9 (d, J_{CP} = 15.0 Hz, PhCH₂NCH₂P), 47.0 (d, J_{CP} = 15.0 Hz, NCH₂P) ppm.

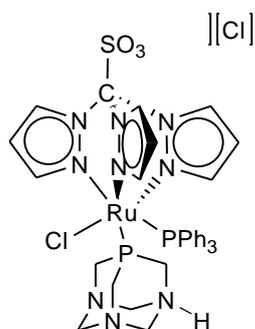
³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CD₃CN, 20°C): 39.9 (d, ²J_{PP} = 33.0 Hz, PPh₃), -12.2 (d, ²J_{PP} = 33.0 Hz, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $C_{41}H_{43}Cl_2N_9O_3P_2RuS \cdot CH_2Cl_2$: C (47.56); H (4.28); N (11.88); S (3.02). Encontrado: C (48.19); H (4.96); N (11.65); S (3.26).

2. III. 2. D Síntesis y caracterización del complejo $[RuCl\{\kappa^3(N,N,M)-Tpms\}(PPh_3)(1-H-PTA)][Cl]$ (10).

Sobre una disolución del complejo $[RuCl\{\kappa^3(N,N,M)-Tpms\}(PPh_3)(PTA)]$ (5) (100 mg, 0.118 mmol) en diclorometano (6 mL) a 0°C, se añaden 1.2 equivalentes de una disolución 2N de HCl en éter (71 μ L, 0.142 mmol) y la mezcla de reacción, se agita durante 2.5 horas. La adición de 50 mL de hexano da lugar a la precipitación de un sólido. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 20 mL) y se seca a vacío.

$[RuCl\{\kappa^3(N,N,M)-Tpms\}(PPh_3)(1-H-PTA)][Cl]$ (10)



Rendimiento: 86%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $C_{34}H_{37}Cl_2N_9O_3P_2RuS$

Peso Molecular: 885.1 g/mol

Conductividad Molar: 65 $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
(en nitrometano)

IR (KBr, cm^{-1}): 1282 m, 1055 m (S-O), 835 m (C-N), 622 m (C-S).

1H RMN (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 9.09 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 9.01 (d, 2H, $H^{3,5}$ (pz)), 8.31 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 7.55 - 7.40 (m, 15H, PPh_3), 6.85 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 6.52 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.23 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 6.07 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.02 (dd, 1H, H^4 (pz)), 4.54 (señal ancha, 6H, NCH_2N), 3.95 (señal ancha, 6H, NCH_2P) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CD_3CN , 20°C): 148.6 (s, C-3,5 (pz)), 146.0 (s, C-3,5 (pz)), 137.6 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz PPh_3), 133.1 (d, $J_{\text{CP}} = 27.0$ Hz, PPh_3), 130.5 (s, PPh_3), 128.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 107.5 (s, C-4 (pz)), 106.6 (s, C-4 (pz)), 90.6 (s, C- SO_3) ppm, 71.6 (s, NCH_2N), 49.3 (s ancho, NCH_2P) ppm.

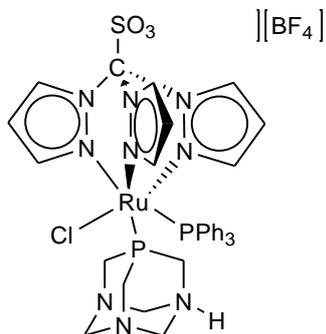
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 39.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 33.0$ Hz, PPh_3), -23.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 33.0$ Hz, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_9\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$: C (49.43); H (5.29); N (12.97); S (3.30). Encontrado: C (49.3); H (5.39); N (13.09); S (3.59).

2. III. 2. E Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-H-PTA})][\text{BF}_4]$ (11).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (5) (100 mg, 0.118 mmol) en diclorometano (8 mL) a -30°C, se añaden 1.2 equivalentes de una disolución de HBF_4 en éter (36 μL , 0.142 mmol) y la mezcla de reacción, se agita durante 1.5 horas a dicha temperatura. Transcurrido ese tiempo, la disolución se filtra con cánula y el filtrado se concentra hasta un volumen final de 1 mL. Se precipita mediante la adición de éter dietílico (50 mL), se decantan los disolventes y se lava con éter dietílico (3 x 30 mL), se decantan los disolventes y se seca a vacío.

[RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)(1-H-PTA)][BF₄] (11)

**Rendimiento:** 79%**Color:** Amarillo**Fórmula Molecular:** C₃₄H₃₇BClF₄N₉O₃P₂RuS**Peso Molecular:** 937.1 g/mol**Conductividad Molar:** 83 S·cm²·mol⁻¹
(en nitrometano)**IR (KBr, cm⁻¹):** 1296 m (S-O), 835 m (C-N), 622 m (C-S), 1031 f (BF₄).

¹H RMN (300.13 MHz, CD₃CN, 20°C): 9.01 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.98 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.32 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.51 - 7.41 (m, 15H, PPh₃), 6.87 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.58 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.46 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.13 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.05 (d, 1H, H⁴ (pz)), 4.67 (sistema de spin AB, 3H, J_{HAHB} = 12.0 Hz, NCH₂N), 4.49 (sistema de spin AB, 3H, J_{HAHB} = 12.0 Hz, NCH₂N), 3.91 (sistema de spin CD, 3H, J_{HCHD} = 13.0 Hz, NCH₂P), 3.45 (sistema de spin CD, 3H, J_{HCHD} = 13.0 Hz, NCH₂P) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CD₃CN, 20°C): 149.8 (s, C-3,5 (pz)), 146.4 (s, C-3,5 (pz)), 145.9 (s, C-3,5 (pz)), 137.4 (s, C-3,5 (pz)), 137.0 (s, C-3,5 (pz)), 136.9 (s, C-3,5 (pz)), 133.7 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 133.2 (d, J_{CP} = 27.0 Hz PPh₃), 130.5 (s, PPh₃), 128.8 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 107.8 (s, C-4 (pz)), 107.6 (s, C-4 (pz)), 106.9 (s, C-4 (pz)), 90.6 (s, C-SO₃), 71.5 (d, ³J_{CP} = 6.0 Hz, NCH₂N), 48.1 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, NCH₂P) ppm.

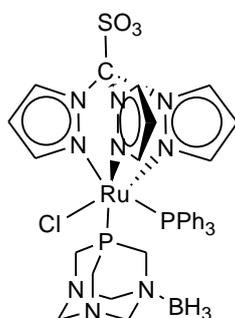
³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CD₃CN, 20°C): 39.9 (d, ²J_{PP} = 34.0 Hz, PPh₃), -19.6 (d, ²J_{PP} = 34.0 Hz, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $C_{34}H_{37}BClF_4N_9O_3P_2RuS \cdot 2CH_2Cl_2$: C(39.06); H (3.73); N (11.39); S (2.90). Encontrado: C (38.28); H (4.49); N (11.46); S (3.19).

2. III. 2. F Síntesis y caracterización del complejo $[RuCl\{\kappa^3(N,N,M)-Tpms\}(PPh_3)(1-BH_3-PTA)] [BF_4]$ (12).

Sobre una disolución del complejo $[RuCl\{\kappa^3(N,N,M)-Tpms\}(PPh_3)(PTA)]$ (5) (50 mg, 0.059 mmol) en 5 mL de THF, se añade un equivalente de $BH_3 \cdot THF$ (60 μ L, 0.059 mmol) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. La adición de hexano (50 mL) conduce a la precipitación de un sólido. Se decantan los disolventes, se lava con 3 x 20 mL de hexano y se seca a presión reducida.

$[RuCl\{\kappa^3(N,N,M)-Tpms\}(PPh_3)(1-BH_3-PTA)]$ (12)



Rendimiento: 83%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $C_{34}H_{39}BClN_9O_3P_2RuS$

Peso Molecular: 863.1 g/mol

IR (KBr, cm^{-1}): 1282, 1055 (S-O), 833 (C-N), 622 (C-S), 2370, 2292, 2225 (B-H), 1170 (N-B) cm^{-1} .

1H RMN (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 9.10 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 9.01 (d, 2H, $H^{3,5}$ (pz)), 8.26 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 7.55 - 7.39 (m, 15H, PPh_3), 6.86 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 6.52 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.18 (d, 1H, $H^{3,5}$ (pz)), 6.06 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.01 (d, 1H, H^4 (pz)), 4.20 (m, 6H, NCH_2N), 3.70 (m, 6H, NCH_2P), 1.19 (señal ancha, 3H, $PTA-BH_3$) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ RMN (128.4 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): -10.40 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 148.4 (s, C-3,5 (pz)), 145.9 (s, C-3,5 (pz)), 145.7 (s, C-3,5 (pz)), 137.8 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 137.0 (s, C-3,5 (pz)), 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 133.3 (s, PPh_3), 130.4 (s, PPh_3), 128.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 107.2 (s, C-4 (pz)), 107.1 (s, C-4 (pz)), 106.6 (s, C-4 (pz)), 90.6 (s, C-SO₃), 77.6 (s, NCH₂N, PTA), 70.8 (d, NCH₂N, PTA), 67.7 (s, NCH₂N, PTA), 54.7 (d, $J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz, NCH₂P, PTA), 48.9 (d, $J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz, NCH₂P, PTA), 48.7 (d, $J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz, NCH₂P, PTA) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 40.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 34.0$ Hz, PPh_3), -27.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 34.0$ Hz, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{BClN}_9\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$: C (47.31); H (4.55); N (14.61); S (3.72). Encontrado: C (46.88); H (4.39); N (14.40); S (3.60).

Capítulo 3:

**Hidruro complejos de rutenio(II) con el
ligando tris(pirazolil)metanosulfonato y la
fosfina PTA.**

Reacciones de inserción.

3. I Introducción

Los complejos hidruro de metales de transición constituyen una de las familias más interesante de precursores inorgánicos, utilizándose en sectores clave de la química industrial como catalizadores altamente eficaces y selectivos de procesos homogéneos y como nuevos materiales para el almacenamiento de energía.¹

En la química organometálica, el enlace M-H juega un papel muy importante, generando especies estables o intermedios de reacción con enlaces M-C.² En particular, los complejos hidruro de rutenio han sido ampliamente utilizados tanto en procesos estequiométricos como catalíticos.³

Dentro de éstos, las reacciones de inserción en el enlace Ru-H de moléculas hidrocarbonadas insaturadas, presentan especial relevancia, ya que la inserción de alquenos y alquinos constituye uno de los pasos fundamentales de

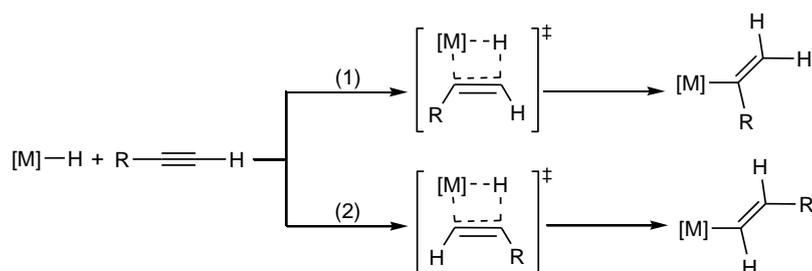
¹ Peruzzini, M.; Poli, R. *Recent Advances in Hydride Chemistry*. Editorial Elsevier, Amsterdam, **2001**.

² Cabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; 5th Ed. Wiley; New York, **2009**.

³ a) Dedieu, A. *Transition Metal Hydrides*. Editorial VCH, New York, **1992**. b) Simoes, J. A. M.; Beauchamp, J. L. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.

muchas transformaciones catalíticas⁴ y en muchos casos es la etapa iniciadora del ciclo.⁵

Así, la inserción de un alquino terminal en un enlace M-H se describe, convencionalmente, como un proceso concertado de cuatro centros (Esquema 3.1).



Esquema 3.1

La regioselectividad de la reacción depende de la orientación del alquino en la inserción, de manera que si el hidruro se sitúa sobre el carbono menos sustituido del alquino (vía **1**) el producto que se obtiene es de tipo Markovnikov, sin embargo, si se sitúa sobre el carbono más sustituido (vía **2**), se obtiene el producto de inserción anti-Markovnikov. Se ha observado que en la regioquímica del proceso influyen tanto la naturaleza del alquino como las características del enlace metal-hidruro. Así, un mismo complejo frente a distintos alquinos,⁶ o un mismo alquino frente a distintos hidruro complejos,⁷ pueden conducir a diferentes productos de inserción.

⁴ Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Bernardo, C.; Martín-Vaca, B. M.; Borge, J.; García-Granda, S. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 181.

⁵ Stolzenberg, A. M.; Muetterties, E. L. *Organometallics* **1985**, *4*, 1739.

⁶ a) Werner, H.; Meyer, U.; Peters, K.; Shnering, H. G. *Chem. Ber.* **1989**, 2097. b) Werner, H.; Esteruelas, M. A.; Otto, H. *Organometallics* **1986**, *5*, 2295.

⁷ Torres, M. R.; Vegas, A.; Santos, A.; Ros, J. J. *Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 169.

En los últimos años, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre los complejos semi-sandwich hidruro de rutenio(II) y su actividad catalítica en diferentes procesos, como por ejemplo, reacciones de transferencia de hidrógeno en olefinas, hidrogenación catalítica de CO₂ e hidratación de nitrilos.⁸

En nuestro grupo de investigación, se han sintetizado hidruro complejos con el ligando η⁵-indenilo del tipo [RuH(η⁵-C₉H₇)LL'] donde L y L' pueden ser fosfinas alquílicas PR₃ (R = Me, Ph) o fosfinas quelato como dppm o dppe. Estos complejos reaccionan con alquinos activados como propiolato de metilo y acentilendicarboxilato de dimetilo y no activados como fenilacetileno, dando lugar a productos de inserción regio- y estéreselectivos. Se ha observado que estas reacciones son fuertemente dependientes de la naturaleza de las fosfinas empleadas, siendo los complejos más reactivos aquellos que presentan fosfinas menos voluminosas. Los estudios cinéticos realizados, indican que la reacción transcurre por un mecanismo asociativo, en el que el paso lento es la formación de la especie intermedia reactiva entre el complejo hidruro y el alquino, mientras que la transferencia del hidruro al triple enlace se produce rápidamente.⁹

Este estudio, se amplió para complejos con el ligando Tp y la fosfina PTA como [RuH{κ³(N,N,N)-Tp}(PPh₃)(PTA)] observándose que reacciona regio- y estereoselectivamente con alquinos activados, en cambio, la reacción con alquinos no activados como fenilacetileno o 1,1-difenil-2-propin-1-ol no tiene lugar incluso en condiciones drásticas de reacción.

⁸ Po Lau, C.; Man Ng, S.; Jia, G.; Lin, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *252*, 2223.

⁹ Bassetti, M.; Casellato, P.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Bernardo, C.; Martín-Vaca, B. *Organometallics* **1997**, *16*, 5470.

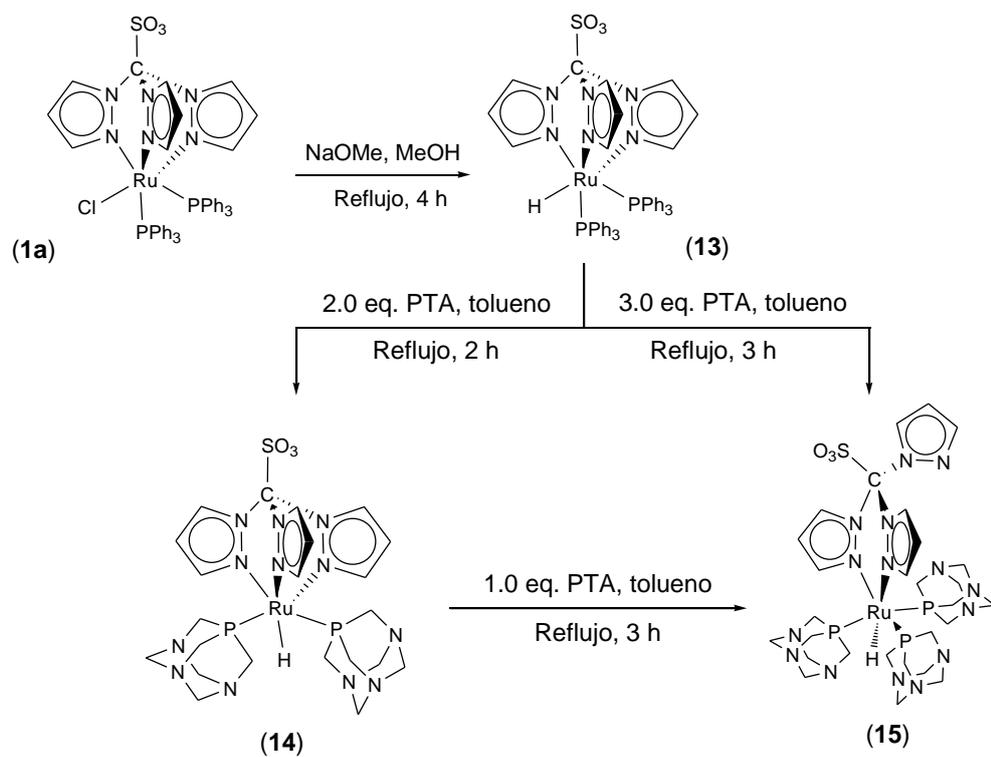
Objetivos

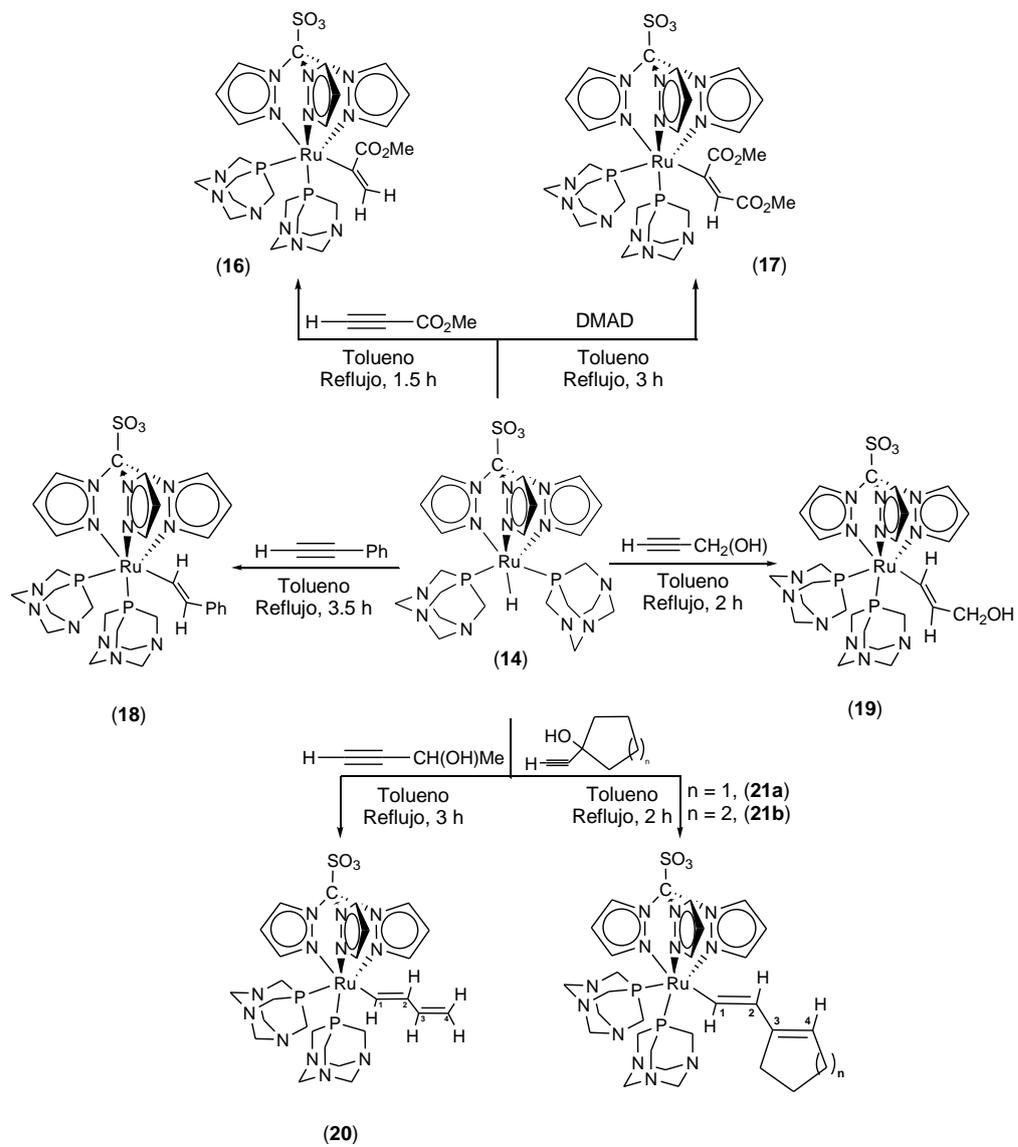
Como continuación a estos estudios, nos propusimos abordar los siguientes objetivos:

- Síntesis de hidruro complejos de rutenio(II) con el ligando Tpms y la fosfina PTA.
- Estudio de la reactividad de estos complejos frente a alquinos de distinta naturaleza en procesos de inserción.

3. II Discusión de los resultados

ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES





3. II Discusión de los resultados

Algunos de los espectros de IR y RMN (^1H , ^{31}P , ^{13}C) para los complejos **13-21a,b** se recogen en el *Apéndice I*. En la *Parte Experimental*, se encuentran recogidos los datos espectroscópicos de cada complejo, los datos de análisis elemental y espectrometría de masas.

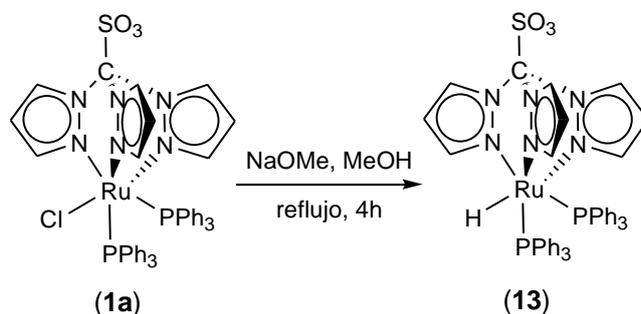
3. II. 1 Síntesis y caracterización de complejos hidruro de rutenio(II).

Dado que uno de nuestros objetivos es la síntesis de hidruro complejos de rutenio(II) con el ligando Tpms y la fosfina PTA, realizamos la reacción del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ (**5**) con MeONa en MeOH o con superhidruro. Sin embargo, la obtención de complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})(\text{PPh}_3)]$ por estos métodos no resultó eficiente, por ello, nos planteamos una ruta de síntesis alternativa, realizando la reacción del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) con MeONa en MeOH para la obtención del hidruro complejo y posterior sustitución de la fosfina.

3. II. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**13**)

La reacción en metanol, a temperatura de reflujo, del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) con un exceso de NaOMe, generado in situ

por reacción de hidruro de sodio con metanol, conduce a la formación del hidruro-complejo **13**, con un rendimiento del 83% (Esquema 3.2).



Esquema 3.2

El complejo **13**, es un sólido amarillo, estable al aire. Es soluble en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo; parcialmente soluble en tolueno e insoluble en alcoholes (metanol y etanol), éter dietílico y hexano.

El espectro de IR en estado sólido del complejo **13**, presenta una banda de intensidad media a 1923 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del enlace Ru-H, junto con las bandas correspondientes a las absorciones típicas del ligando Tpms coordinado $\kappa^3(N,N,N)$ al centro metálico, $1286, 1053\text{ cm}^{-1}$ para los enlaces S-O, 834 cm^{-1} para los enlaces C-N de los anillos de pirazol y a 622 cm^{-1} para el enlace C-S.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se observa una única señal singulete a 65.8 ppm, acorde con la equivalencia de ambos átomos de fósforo.

El espectro de RMN de protón del hidruro-complejo **13**, presenta un patrón de señales para los ligandos Tpms y PPh₃ análogo al encontrado en el complejo **1a**. La señal correspondiente al átomo de hidrógeno del ligando hidruro aparece

como un triplete a campos altos, -13.32 ppm, (${}^2J_{\text{HP}} = 28.0$ Hz). Este valor de desplazamiento concuerda con el encontrado para otros hidruro complejos semi-sandwich de rutenio, como $[\text{RuH}(\eta^5\text{-indenilo})(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (-13.16 ppm),¹⁰ $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tp}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (-14.71 ppm)¹¹ y $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tp}\}(\text{PPh}_3)(1\text{-Me-PTA})][\text{OTf}]$ (-14.46 ppm).¹¹

El espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo hidruro $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**13**), presenta las señales de los átomos de carbono aromáticos entre 136.9 y 127.8 ppm y las señales de los carbonos del ligando Tpms como singuletes en el intervalo de 147.5 a 105.3 ppm.

En el espectro de masas-ESI del complejo **13**, se puede observar el pico del ion molecular a 919 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)_2]^+$ como consecuencia de la pérdida del ligando hidruro.

❖ *Determinación estructural del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**13**· $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).*

La difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del complejo **13** en acetona nos permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **13**· $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ se representa en la Figura 3.1.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 3.1. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la Tabla A.7 del *Apéndice II*.

¹⁰ Mebi, C. A.; Nair, R. P.; Frost, B. J. *Organometallics* **2007**, 26, 429.

¹¹ Garcia-Fernández, A.; Díez, J.; Manteca, A.; Sánchez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Polyhedron* **2008**, 27, 1214

El átomo de rutenio en el complejo **13**, presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, en el cuál, el centro metálico se encuentra enlazado a un átomo de hidrógeno, a los dos átomos de fósforo de las trifenilfosfinas y al ligando tris(pirazolil)metanosulfonato que se coordina $\kappa^3(N,N,N)$ al rutenio.

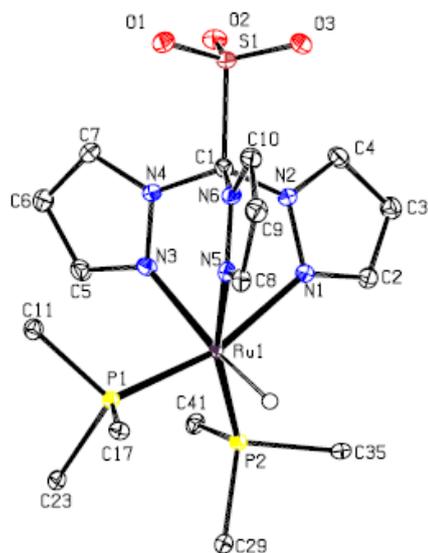


Figura 3.1: Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**13**). Las moléculas de disolvente, los átomos de hidrógeno, excepto el ligando hidruro y los anillos aromáticos de los ligandos trifenilfosfinas, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 30% de probabilidad.

Tabla 3.1: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **13**·2C₃H₆O

Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.2278(17)	Ru(1)-P(1)	2.2805(7)
Ru(1)-N(3)	2.1945(19)	Ru(1)-P(2)	2.2851(8)
Ru(1)-N(5)	2.1075(18)	Ru(1)-H	1.61(3)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	78.03(7)	N(5)-Ru(1)-P(1)	89.46(5)
N(1)-Ru(1)-N(5)	78.78(7)	N(5)-Ru(1)-P(2)	164.97(5)
N(3)-Ru(1)-N(5)	87.10(7)	N(1)-Ru(1)-H	97.5(10)
N(1)-Ru(1)-P(1)	164.34(4)	N(3)-Ru(1)-H	171.8(10)
N(1)-Ru(1)-P(2)	93.57(5)	N(5)-Ru(1)-H	85.3(10)
N(3)-Ru(1)-P(1)	91.21(5)	P(1)-Ru(1)-P(2)	100.13(3)
N(3)-Ru(1)-P(2)	104.10(5)		

La distancia Ru-H (1.61(3) Å) en el complejo **13**, se encuentra en el rango de otros hidruros de rutenio, como por ejemplo [RuH{κ³(N,N,N)-Tp}(MeCN)(PPh₃)] (1.62 Å).¹² Si comparamos los valores de distancias de enlace entre el hidruro-complejo **13** y el halocomplejo [RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)₂] (**1a**), podemos destacar, que en la distancia Ru-N trans al hidruro es considerablemente más larga (2.1954(19) Å) que la distancia Ru-N trans al ligando cloruro (2.068(2) Å). Estos datos confirman la mayor influencia trans que presenta el ligando hidruro en comparación con el cloruro y las fosfinas. De otro lado, los ángulos de enlace del complejo **13** son similares a los observados para el halocomplejo análogo **1a**.

Los intentos de inserción de alquinos en el enlace Ru-H del complejo **13** con alquinos activados (propiolato de metilo y acetilendicarboxilato de metilo) han resultado infructuosos, probablemente, debido a los efectos estéricos de los dos ligandos voluminosos, trifenilfosfina. Esto está de acuerdo, con los estudios realizados anteriormente en nuestro grupo de investigación que indican, la fuerte

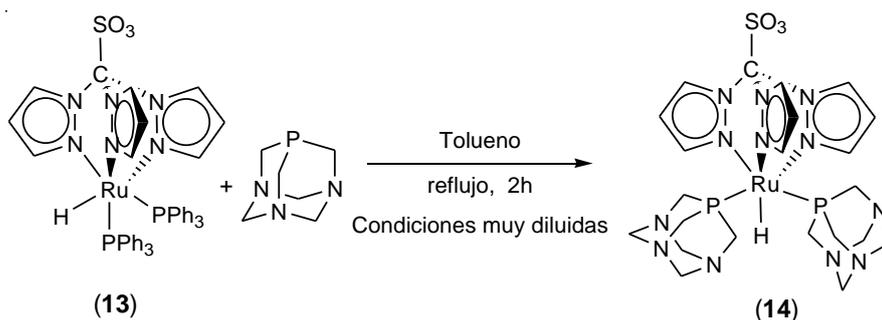
¹² Man Ng, S.; Ham Lam, W.; Chuen Mak, C.; Wai Tsang, C.; Jia, G.; Lin, Z.; Po Lau, C. *Organometallics* **2003**, *22*, 641.

dependencia de la reactividad de los complejos en los procesos de inserción con los efectos estéricos de las fosfinas.⁹

3. II. 1. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14)

Se han realizado distintos intentos para la obtención del hidruro complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ a partir del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (13) y la fosfina PTA, modificando la estequiometría de la reacción, el disolvente empleado y la temperatura. Sin embargo, la sustitución de PPh_3 por PTA ha resultado ser un proceso muy favorable, obteniéndose, en todas las pruebas realizadas, mezclas de complejos en los que los dos ligandos trifenilfosfina han sido sustituidos, por lo que la síntesis se ha dirigido hacia la obtención de los productos de sustitución.

Así, la reacción del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (13) con dos equivalentes de fosfina PTA en tolueno a temperatura de reflujo, en condiciones muy diluidas, conduce a la formación del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) con un rendimiento del 66% (Esquema 3.3).



Esquema 3.3

El hidruro-complejo **14**, es un sólido amarillo, soluble en cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, acetona y tolueno e insoluble en hexano y éter dietílico. Es soluble y estable en disolución acuosa ($S_{20^{\circ}\text{C}} = 2.1 \text{ mg/mL}$).

El análisis elemental de C, H, N y S obtenido para el complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) avala la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR, se pueden observar las bandas de absorción del ligando Tpms coordinado $\kappa^3(\text{N,N,N})$ a 1287, 1053 (S-O), 834 (C-N) y 622 (C-S) cm^{-1} , y la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace Ru-H a 1889 cm^{-1} .

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, los dos átomos de fósforo presentes en la molécula dan lugar a una única señal singulete a -20.7 ppm de acuerdo con la equivalencia de ambas fosfinas.

En el espectro de RMN de protón, se observan, los protones de los anillos de pirazol del ligando Tpms en el intervalo de 9.06 a 6.41 ppm y las señales de las fosfinas PTA, como un singulete a 4.50 ppm para los protones NCH_2N , y como sistema AB de segundo orden a 4.13 y 3.95 ppm ($^2J_{\text{HAHB}} = 15.0 \text{ Hz}$) para los protones NCH_2P . El ligando hidruro, da lugar a una señal triplete ($^2J_{\text{HP}} = 28.0 \text{ Hz}$), a -15.36 ppm, por el acoplamiento con los átomos de fósforo de las fosfinas PTA.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, confirma la estructura propuesta para el complejo **14** y presenta un patrón de señales similar al halocomplejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**).

❖ *Determinación estructural del complejo [RuH{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂]}·2C₃H₆O (14·2C₃H₆O)*

La evaporación lenta de una disolución concentrada del complejo **14** en acetona permitió obtener los cristales adecuados para el estudio por difracción de rayos X de monocristal.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **14**·2C₃H₆O se representa en la Figura 3.2. Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 3.2. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la Tabla A.8 del *Apéndice II*.

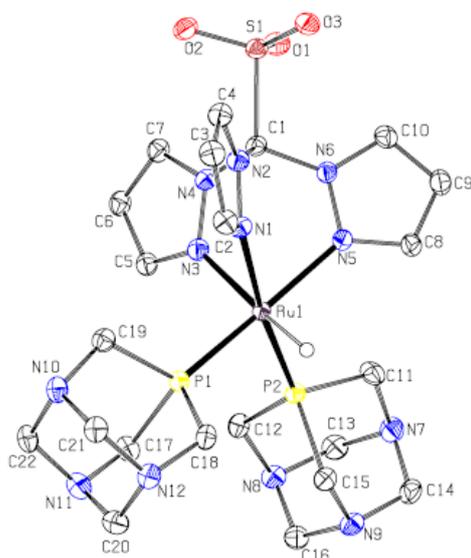


Figura 3.2: Diagrama tipo ORTEP del complejo [RuH{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂]} (**14**). Las moléculas de disolvente y los átomos de hidrógeno, excepto el ligando hidruro se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 40% de probabilidad.

El átomo de rutenio en el complejo **14**, presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, en el cuál, el centro metálico se encuentra enlazado a un átomo de hidrógeno, a los dos átomos de fósforo de las fosfinas y al ligando tris(pirazolil)metanosulfonato que se coordina $\kappa^3(N,N,N)$ al rutenio.

La unidad asimétrica de la estructura molecular presenta una molécula del complejo y dos moléculas de acetona.

Tabla 3.2: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **14**·2C₃H₆O

Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.147(3)	Ru(1)-P(1)	2.2498(9)
Ru(1)-N(3)	2.184(3)	Ru(1)-P(2)	2.2442(9)
Ru(1)-N(5)	2.140(3)	Ru(1)-H	1.58(4)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	82.77(11)	N(5)-Ru(1)-P(1)	171.31(8)
N(1)-Ru(1)-N(5)	78.40(11)	N(5)-Ru(1)-P(2)	95.23(8)
N(3)-Ru(1)-N(5)	84.36(11)	N(1)-Ru(1)-H	92.7(16)
N(1)-Ru(1)-P(1)	94.75(8)	N(3)-Ru(1)-H	175.4(16)
N(1)-Ru(1)-P(2)	173.46(8)	N(5)-Ru(1)-H	94.1(16)
N(3)-Ru(1)-P(1)	100.21(8)	P(1)-Ru(1)-P(2)	91.46(3)
N(3)-Ru(1)-P(2)	98.16(8)	P(1)-Ru(1)-H	80.7(15)
		P(2)-Ru(1)-H	86.3(16)

La distancia Ru-H en el complejo **14** (1.58(4) Å), es ligeramente más corta que la encontrada en el complejo **13** (1.61(3) Å) aunque ambos valores se encuentran en el rango de las encontradas en otros hidruro complejos de rutenio análogos,¹¹ [CpRuH(PTA)₂] (1.68(7) Å).¹³

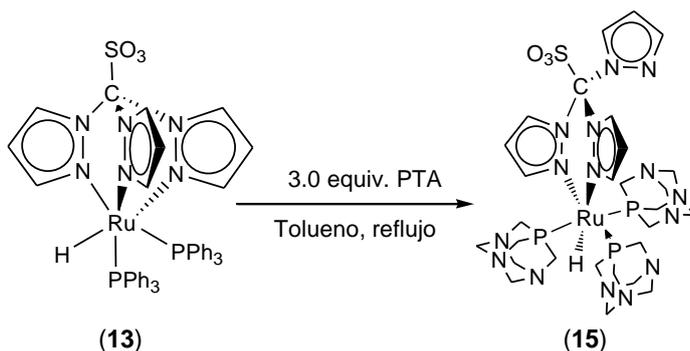
Si comparamos los valores de distancias de enlace entre el hidruro-complejo **14** y el halocomplejo análogo [RuCl{ $\kappa^3(N,N,N)$ -Tpms}(PTA)₂] (**6**), la distancia Ru-N *trans* al hidruro es considerablemente más larga (2.184(3) Å) que la distancia

¹³ Frost, B.; Mebi, C. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5317.

Ru-N *trans* al ligando cloruro (2.0651(15) Å). Los ángulos de enlace del complejo **14** son similares a los observados para el halocomplejo **6**.

3. II. 1. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**)

La reacción del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**13**) con tres equivalentes de la fosfina PTA en tolueno a temperatura de reflujo, en condiciones de reacción concentradas conduce a la formación del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**) con buen rendimiento (Esquema 3.4).



Esquema 3.4

El complejo **15** también se obtiene cuando se trata el complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) con un equivalente de fosfina en tolueno a reflujo. Es un sólido amarillo, soluble en la mayoría de los disolventes polares.

La estequiometría propuesta para el complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**) ha sido confirmada mediante el análisis elemental de C, H, N y S.

En el espectro de IR, además de la banda Ru-H a 1873 cm^{-1} , se pueden observar las bandas de absorción correspondientes a una coordinación $\kappa^2(N,N)$ del ligando Tpms. Así, además de las bandas S-O (a 1264 y 1042 cm^{-1}) y C-S (a 628

cm^{-1}), se observan dos bandas para los enlaces C-N a 853 y 1017 cm^{-1} para los anillos de pirazol coordinado y no coordinado, respectivamente.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**), observamos dos dobles dobletes a -38.1 y -42.4 ppm ($^2J_{\text{P}_\text{A}\text{P}} = ^2J_{\text{P}_\text{B}\text{P}} = 36.0$ Hz, $^2J_{\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}} = 272.0$ Hz) del sistema AB correspondiente a las dos fosfinas PTA en posición *trans*, y, a su vez, acoplado con el átomo de fósforo que se encuentra en posición *cis* a los dos fosfinas anteriores y que presenta una señal triplete ($^2J_{\text{P}_\text{P}} = 36.0$ Hz) a -20.6 ppm.

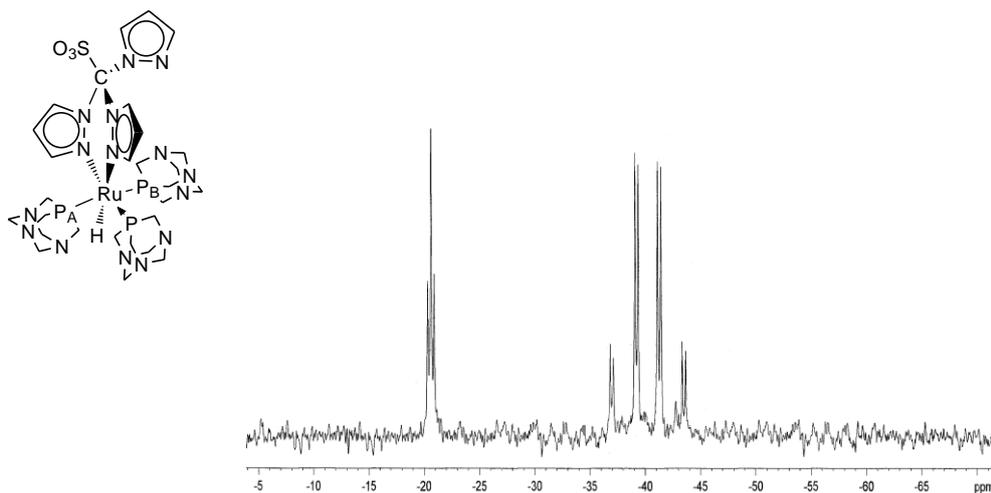


Figura 3.3: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **15**

En el espectro de RMN de protón del complejo **15**, se observan las señales correspondientes a los protones de los anillos de pirazol del ligando Tpms en el intervalo de 9.03 a 6.35 ppm. Las señales de los átomos de hidrógeno de la fosfina PTA aparecen como una sucesión de multipletes en el rango de 4.57 a 4.04 ppm integrando para un total de 36 átomos de hidrógeno. A -18.07 ppm, aparece la señal para el ligando hidruro como un doble triplete por acoplamiento

con los átomos de fósforo (${}^2J_{\text{HPA}} = {}^2J_{\text{HPB}} = 25.0$ Hz, ${}^2J_{\text{HP}} = 28.0$ Hz) de las fosfinas PTA.

El espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(\text{N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**), se observan las nueve señales para el ligando Tpms en el intervalo entre 151.9 y 106.7 ppm, los átomos de carbono de la fosfina PTA, aparecen a 73.1 y 72.8 ppm como dobletes (${}^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz) para los NCH_2N y las señales correspondientes a los NCH_2P aparecen como tres dobletes a 58.7, 55.5 y 53.8 ppm ($J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz).

En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo **15**, se observa el ión molecular a 866 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PTA})_3]^+$ y una señal a 709 para el fragmento formado por la pérdida del ligando hidruro y de un ligando fosfina $[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PTA})_2]^+$.

❖ *Determinación estructural del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(\text{N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (**15**· $3\text{CH}_3\text{OH}$)*

Con objeto de confirmar la coordinación $\kappa^2(\text{N,N})$ del ligando Tpms y determinar la esteoquímica alrededor del átomo de rutenio, se realizó el estudio por difracción de rayos X de monocristal del complejo **15**, obteniendo los cristales adecuados mediante la difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del complejo **15** en metanol.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **15**· $3\text{CH}_3\text{OH}$ se representa en la Figura 3.4. Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 3.3. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la Tabla A.9 del *Apéndice II*.

El átomo de rutenio del complejo **15**, presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, en el cual, el centro metálico se encuentra enlazado a un átomo de hidrógeno, a tres átomos de fósforo de las fosfinas y al ligando Tpms que se coordina por dos átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol al rutenio, el anillo de pirazol no coordinado se encuentra en una posición alejada del centro metálico

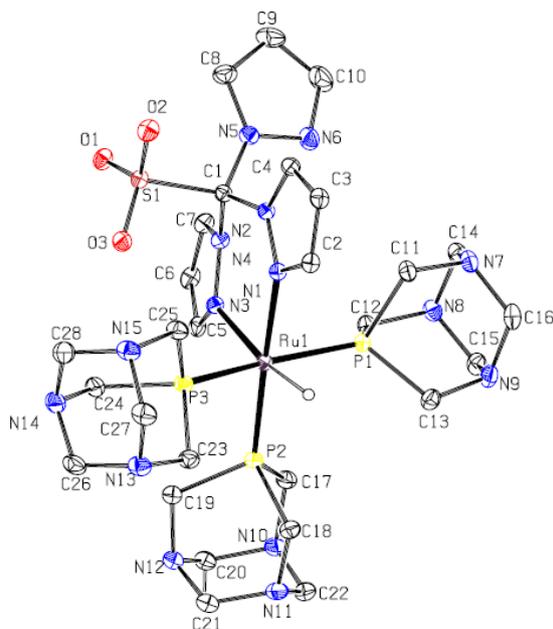


Figura 3.2. Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^2(\text{N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**). Las moléculas de disolvente, los átomos de hidrógeno, excepto el ligando hidruro se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 30% de probabilidad.

En esta estructura, cabe destacar que la coordinación $\kappa^2(\text{N,N})$ del ligando Tpms que se obtiene en presencia de fosfinas es infrecuente, constituyendo, este complejo el primer ejemplo de rutenio con este modo de coordinación del ligando escorpionato.

La distancia Ru-H (1.55(3) Å) en el complejo **15**, se encuentra en el rango de la observada en otros complejos hidruro de rutenio aunque es ligeramente más corta que la que presentan los complejos [RuH{κ²(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)₂] (**13**) (1.61(3) Å) y [RuH{κ²(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (**14**) (1.58(4) Å). Como cabía esperar, la distancia Ru-N *trans* al ligando hidruro es similar a la encontrada en el hidruro complejo **13**. Las distancias Ru-P son mayores (2.3154(11), 2.2597(9) y 2.3175(10) Å) que las observadas para el complejo [RuH{κ²(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (**14**) (2.2498(9) y 2.2442(9) Å).

Tabla 3.3: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **15**·3CH₃OH

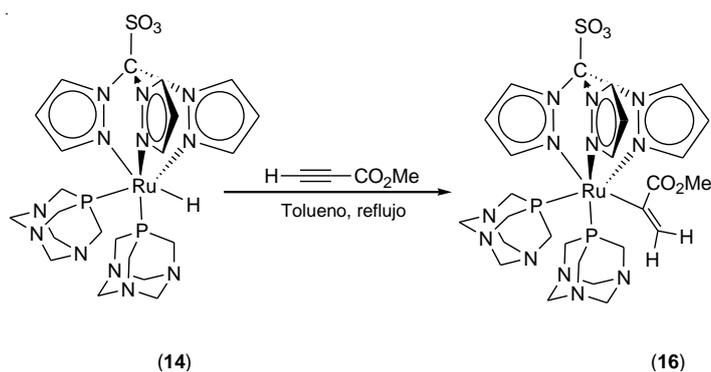
Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.145(2)	Ru(1)-P(1)	2.3154(11)
Ru(1)-N(3)	2.191(2)	Ru(1)-P(2)	2.2597(9)
Ru(1)-H	1.55(3)	Ru(1)-P(3)	2.3175(10)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	83.77(9)	P(1)-Ru(1)-P(2)	93.13(3)
N(3)-Ru(1)-P(3)	103.15(7)	P(2)-Ru(1)-P(3)	91.75(3)
N(3)-Ru(1)-P(2)	99.12(12)	N(1)-Ru(1)-H	90.1(12)
N(1)-Ru(1)-P(1)	86.52(6)	P(1)-Ru(1)-H	82.9(12)
N(1)-Ru(1)-P(3)	87.90(6)	P(2)-Ru(1)-H	87.0(12)
N(3)-Ru(1)-P(1)	89.73(7)	P(3)-Ru(1)-H	83.6(12)

En cuanto a los ángulos de enlace se observa que el ángulo N(3)-Ru(1)-P(3) es considerablemente mayor que el resto de los ángulos que forman los ligandos alrededor del metal, lo que provoca una distorsión en la geometría octaédrica.

3. II. 2 Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos atractores de electrones.

3. II. 2. A Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) frente a propiolato de metilo.

El calentamiento de una disolución del complejo hidruro **14**, en tolueno, con 3.0 equivalentes de propiolato de metilo, conduce a la formación del complejo alquenilo $[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2\}]\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**16**) (Esquema 3.5) con un rendimiento del 42%. La reacción es regioselectiva, obteniéndose el producto de adición Markovnikov.



Esquema 3.5

El complejo **16** es un sólido amarillo, soluble en diclorometano, cloroformo, acetona, tetrahidrofurano y metanol e insoluble en hexano y éter dietílico.

La estequiometría propuesta para el complejo $[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2\}]\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**16**) se ha confirmado mediante análisis elemental.

En el espectro de IR en sólido del complejo **16** podemos observar las bandas de absorción correspondientes al ligando Tpms a 1291, 1054 (S-O), 834 (C-N), 622 (C-S) cm^{-1} correspondientes a un modo de coordinación $\kappa^3(\text{N,N,N})$. A

1734 cm^{-1} aparece la vibración de tensión para el enlace C=O del grupo éster y a 1669 cm^{-1} la banda de absorción para el C=C.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta una única señal singulete para los átomos de fósforo de las dos fosfinas PTA a -29.8 ppm.

La estereoquímica del doble enlace se ha determinado a partir del espectro de RMN de protón, en el cual, se observan los dos protones del ligando alquenilo como dos dobletes a 6.61 y 4.76 ppm, con constante de acoplamiento de 4.0 Hz, correspondiente a dos protones en situación geminal, también se observa, una señal singulete para el metilo del grupo éster a 3.81 ppm. El resto de señales están acordes con la estructura propuesta.

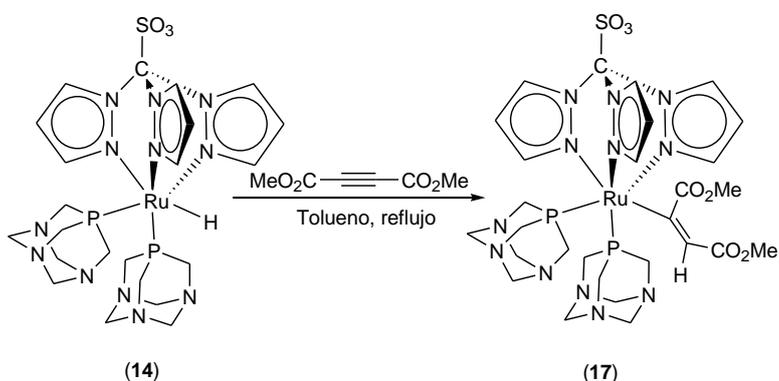
En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales de los átomos de carbono correspondientes a los anillos de pirazol del ligando Tpms aparecen como singuletes en el rango de 146.4 a 106.9 ppm. Las señales de la fosfina PTA aparecen a 73.3 y 54.1 ppm para los carbonos NCH_2N y NCH_2P , respectivamente. También se observan las señales correspondientes al ligando alquenilo. Así, el carbono C_α aparece como una señal triplete a 163.6 ppm, resultado del acoplamiento con los dos átomos de fósforo de las fosfinas PTA ($^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz) y el C_β se observa como una señal singulete a 135.3 ppm. Las señales singulete de los átomos de carbono del grupo éster aparecen a 178.9 (C=O) y 52.3 (CH_3) ppm.

En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo **16**, se observa el ión molecular a 795 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2\}\{\text{Tpms}\}(\text{PTA})_2]+1]^+$.

3. II. 2. B Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) frente a acetilendicarboxilato de dimetilo.

La reacción del complejo hidruro $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) con un equivalente de acetilendicarboxilato de dimetilo, en tolueno a reflujo conduce a

la formación del complejo alquenilo $[\text{Ru}\{\text{(E)-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**17**) (Esquema 3.6) con un rendimiento del 32%.



Esquema 3.6

El complejo **17** es un sólido naranja, soluble en cloroformo, diclorometano, acetona, tetrahidrofurano y metanol e insoluble en hexano y éter dietílico.

El análisis elemental obtenido para el complejo **17**, avala la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR del complejo **17**, se pueden observar las bandas de absorción correspondientes a una coordinación $\kappa^3(\text{N,N,N})$ del ligando Tpms a 1292, 1053 (S-O), a 834 cm^{-1} (C-N) y a 622 cm^{-1} (C-S). También se observa una banda de intensidad fuerte a 1723 cm^{-1} (C=O) y 1665 cm^{-1} (C=C).

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{\text{(E)-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**17**), se observa una única señal singulete a -38.2 ppm para los dos átomos de fósforo de acuerdo con la equivalencia de las fosfinas PTA.

En el espectro de RMN de protón, se observan las señales para los protones de los anillos de pirazol del ligando Tpms en el intervalo de 9.18 a 6.47

ppm. Las señales para las dos fosfinas PTA aparecen como un sistema de spin AB a 4.52 y 4.41 ppm ($J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz) para los protones NCH_2N y un singulete a 4.01 ppm para los doce protones NCH_2P . El protón del ligando alqueno aparece a 5.17 ppm y los grupos metilo de los carboxilatos a 3.72 y 3.60 ppm.

La determinación de la estereoquímica del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del ligando alqueno se ha llevado a cabo mediante la realización de un espectro de RMN bidimensional de NOESY, observándose una correlación entre las señales de los dos grupos metilo, lo que indica una cercanía espacial de ambos grupos que confirma la estereoquímica *E* propuesta para el complejo **17**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los átomos de carbono del ligando Tpms aparecen en el rango entre 148.3 y 106.7 ppm y los carbonos de la fosfina PTA se encuentran a 73.1 y 53.9 ppm para los NCH_2N y NCH_2P , respectivamente. Para el ligando alqueno, se obtiene, a 195.6 ppm una señal triplete ($^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz) correspondiente al átomo de carbono C_α del ligando alqueno y a 126.9 ppm la señal singulete del átomo C_β . Los carbonos carbonílicos de este ligando se encuentran a 182.1 y 162.3 ppm y los carbonos de los grupos metilo dan lugar a dos singuletes a 51.1 y 50.4 ppm.

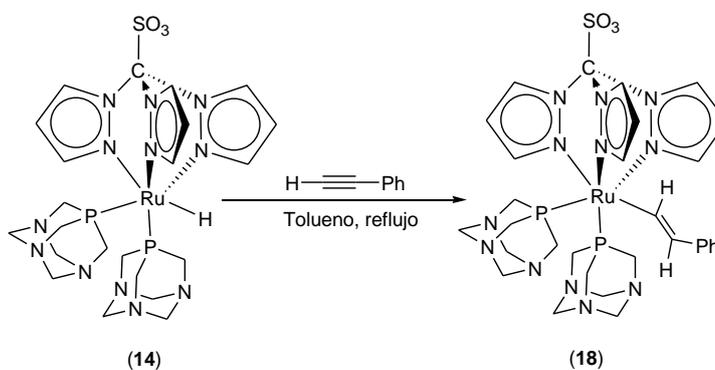
En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo **17**, se observa el ion molecular a 875 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\}(\text{Tpms})(\text{PTA})_2] + \text{Na}^+$.

3. II. 3 Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos no activados.

3. II. 3. A Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14**) frente a fenilacetileno.**

El hidruro complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) también reacciona con alquinos no activados como el fenilacetileno. Así, la reacción del complejo **14**

con cinco equivalentes de fenilacetileno, en tolueno a la temperatura de reflujo del disolvente, conduce de forma regioselectiva a la formación del complejo $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH=CHPh}\}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**18**), como resultado de una inserción de tipo anti-Markonikov, donde el hidruro se sitúa en el carbono mas sustituido del alquino (Esquema 3.7).



Esquema 3.7

El complejo **18**, es un sólido amarillo pálido soluble en cloroformo, diclorometano, acetona, acetonitrilo y metanol e insoluble en hexano y éter dietílico.

El análisis elemental obtenido para el complejo $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH=CHPh}\}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**18**), avala la estequiometría propuesta.

En el espectro de IR en sólido, el ligando Tpms presenta las bandas de absorción correspondientes a una coordinación $\kappa^3(N,N,M)$, a 1282 y 1056 cm^{-1} (S-O), a 833 cm^{-1} (C-N) y a 621 cm^{-1} (C-S). En el intervalo de 1700 a 1538 cm^{-1} aparecen una sucesión de bandas de intensidad débil correspondientes a los enlaces C=C del anillo aromático.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH=CHPh}\}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**18**), se observa una única señal singulete

para los átomos de fósforo de las dos fosfinas PTA presentes en la molécula a -29.4 ppm.

En el espectro de RMN de protón, aparecen las señales del ligando Tpms en el rango de 9.17 a 6.40 ppm y los protones del grupo fenilo de 7.24 a 6.98 ppm. Cabe destacar, la señal doble triplete ($^3J_{HP} = 9.0$ Hz, $^3J_{HH} = 17.0$ Hz) del átomo de hidrógeno en posición α a 8.47 ppm y la señal doblete ($^3J_{HH} = 17.0$ Hz) a 5.86 ppm correspondiente al H_β . El alto valor de la constante de acoplamiento corresponde a una estereoquímica *trans* de los dos hidrógenos y por tanto, una estereoquímica *E* del ligando alqueniolo. Las fosfinas PTA dan lugar a un sistema AB a 4.56 y 4.43 ppm para los NCH_2N y a un sistema CD, a 4.12 y 4.04 ppm para los protones NCH_2P .

En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ del complejo $[Ru\{(E)-CH=CHPh\}\{k^3(N,N,N)-Tpms\}(PTA)_2]$ (**18**), además de las señales del ligando Tpms entre 146.2 y 106.5 ppm y de las señales aromáticas del fenilo del grupo alqueniolo entre 128.5 y 124.1 ppm, destacan, a 154.2 ppm la señal triplete ($^2J_{CP} = 11.0$ Hz) para el carbono C_α y a 138.4 ppm la señal singulete para el C_β . Las fosfinas PTA presentan dos señales a 73.3 y 54.2 ppm correspondientes a los protones NCH_2N y NCH_2P respectivamente.

En el espectro de masas-ESI del complejo **18**, se observa que el pico correspondiente al ion molecular a 835 para el fragmento $[Ru\{CH=CHPh\}(Tpms)(PTA)_2]+Na]^+$.

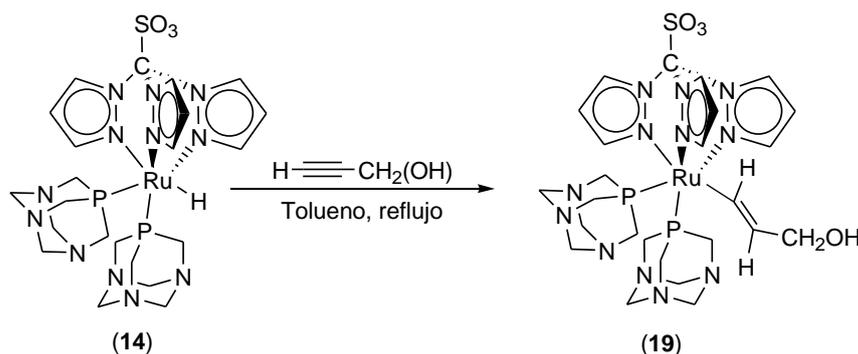
3. II. 4 Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos hidroxilo.

Se han realizado reacciones con el hidruro complejo $[RuH\{k^3(N,N,N)-Tpms\}(PTA)_2]$ (**14**) y dos equivalentes de distintos alcoholes propargílicos, 1-propin-3-ol, 1-butin-3-ol y los alcoholes cíclicos, 1-etinilciclopentanol y 1-

etinilciclohexanol. Todas las reacciones se han llevado a cabo en tolueno a temperatura de reflujo y en todos los casos se ha observado la formación regioselectiva del producto de inserción anti-Markonikov.

3. II. 4. A Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) frente a 1-propin-3-ol.

Cuando se emplea en la reacción de inserción el alquino, 1-propin-3-ol, se aísla el complejo hidroxialquenilo $[\text{Ru}\{\text{(E)-CH=CHCH}_2(\text{OH})\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**19**) con un rendimiento del 53%. (Esquema 3.8).



Esquema 3.8

El complejo alquenilo **19**, es un sólido amarillo, soluble en cloroformo, diclorometano, acetona, acetonitrilo y metanol e insoluble en hexano y éter dietílico.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se encuentra una única señal singulete para los dos átomos de fósforo presentes en la molécula a -28.7 ppm.

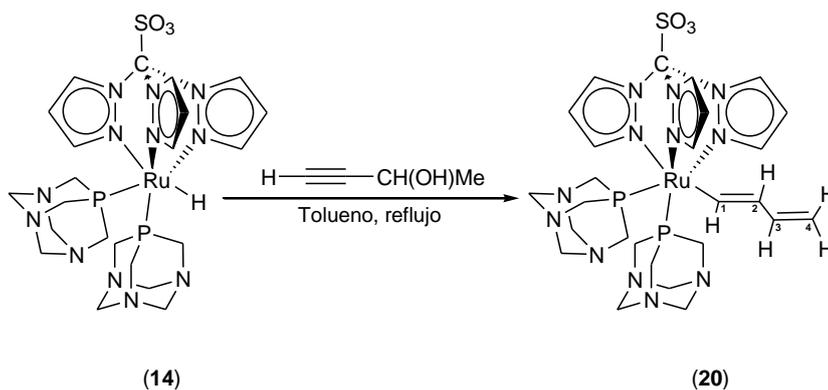
En el espectro de RMN de protón, cabe destacar a 8.37 ppm, la señal del hidrógeno unido al C_α como un doble triplete por acoplamiento con el protón en posición *trans* y con los dos átomos de fósforo de las fosfinas ($^3J_{\text{HP}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz), el protón H_β aparece como doblete ($^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz) a 5.81 ppm. Para el

grupo CH_2OH se obtiene un singulete a 4.18 ppm y no se observa la señal del grupo OH.

El espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del complejo **19**, presenta las señales de los átomos de carbono del ligando alquenilo como singuletes a 154.3 (C_α) y 138.4 ppm (C_β) y a 53.3 ppm aparece la señal para el átomo de carbono CH_2OH .

3. II. 4. B Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) frente a 1-butin-3-ol.

Cuando los productos generados tras la inserción en el enlace Ru-H del alquino poseen átomos de hidrógeno en posición γ , pueden ocurrir procesos espontáneos de deshidratación, generando los alquenos α,β -insaturados. Así, cuando la reacción se lleva a cabo con el alquino 1-butin-3-ol, el producto obtenido es el complejo α,β -insaturado $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH=CHCH=CH}_2\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**20**), resultado de un proceso de inserción regioselectivo de tipo anti-Markovnikov y la posterior deshidratación del mismo (Esquema 3.9).



Esquema 3.9

El complejo **20**, es un sólido amarillo pálido, soluble en cloroformo, diclorometano, metanol y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano.

El análisis elemental C, H, N y S, obtenido para este complejo corrobora la estequiometría propuesta.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se observa una única señal singulete a -29.4 ppm para los átomos de fósforo de las fosfinas presentes en la molécula.

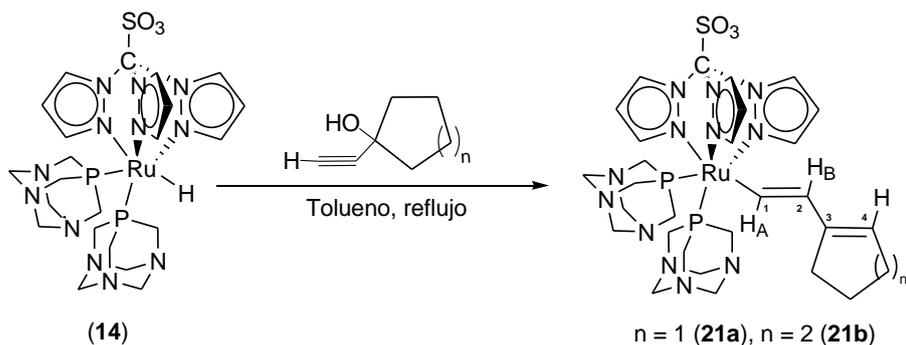
En el espectro de RMN de protón, se observan las señales del ligando alqueno. Así a 7.51 ppm aparece un doble triplete para el H_1 ($^3J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz) y a 6.42 ppm, la señal multiplete correspondiente al H_3 . El hidrógeno H_2 presenta a 5.83 ppm, una señal doblete por acoplamiento H_1 ($^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz) y no se observa acoplamiento entre este protón y el H_3 . Las señales de los dos protones H_4 se encuentran solapadas con las señales de las fosfinas que aparecen como un multiplete de 4.57 a 3.69 ppm.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, las señales del ligando alqueno aparecen como singuletes a 151.6, 148.9, 133.7 y 128.4 ppm para los átomos de carbono C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , respectivamente.

En el espectro de masas-ESI del complejo $[\text{Ru}\{\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2\}(\text{Tpms})(\text{PTA})_2]$ (**20**), se observa a 763 el pico del ion molecular correspondiente al fragmento $[\text{Ru}\{\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2\}(\text{Tpms})(\text{PTA})_2+1]^+$.

3. II. 4. C Reactividad del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) frente a alquinos cíclicos.

La reacción con los alcoholes cíclicos, 1-etinilciclopentanol y 1-etinilciclohexanol, conduce, tras un proceso de inserción anti-Markovnikov y posterior deshidratación, a los complejos alqueno α,β -insaturados, $[\text{Ru}\{(E)\text{-CH}=\text{CH}\overline{\text{C}}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$, ($n=1$ (**21a**), $n=2$ (**21b**)) con rendimientos moderados (Esquema 3.10).



Esquema 3.10

Los complejos **21a** y **21b** son sólidos de color amarillo pálido, estables al aire. Son solubles en cloroformo, diclorometano, metanol y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos, presentan una señal singlete a -29.3 (**21a**) y -28.9 (**21b**) ppm.

En los espectros de RMN de protón de los complejos **21a** y **21b**, destacan las señales del ligando alquenilo como: i) una señal doble triplete ($^3J_{\text{HP}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz) para el H_1 a 7.57 (**21a**) y 7.30 ppm (**21b**), ii) el hidrógeno H_2 aparece como una señal doblete ($^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz) por acoplamiento con H_1 a 5.83 (**21a**) y 4.93 ppm (**21b**) y iii) el hidrógeno H_4 aparece como multiplete a 4.96 (**21a**) y 5.38 ppm (**21b**). En ambos complejos, las señales de los grupos CH_2 de los ciclos aparecen como multipletes entre 2.55 y 1.83 ppm. El resto de las señales son acordes con la presencia de un ligando Tpms y dos fosfinas PTA.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el ligando alquenilo presenta señales singlete a 146.5, 140.3, 136.5 y 117.9 ppm (**21a**) y 146.9, 142.3, 138.5 y 119.2 ppm (**21b**) para los carbonos C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , respectivamente. Los átomos de

carbono de los grupos CH₂, aparecen como singuletes entre 39.1 y 22.8 ppm en ambos complejos.

En el espectro de masas-ESI obtenido para el complejo **21b**, el ion molecular aparece a 817 correspondiente al fragmento $[\text{Ru}\{\text{CH}=\text{CHC}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\}(\text{Tpms})(\text{PTA})_2]+1]^+$.

3. III Parte Experimental

3. III Parte Experimental

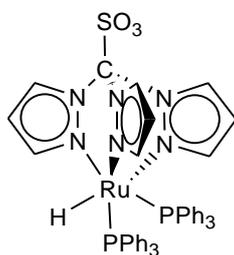
Todos los reactivos empleados en el presente capítulo, fueron adquiridos de fuentes comerciales y empleados sin purificación previa.

3. III. 1 Síntesis y caracterización de complejos hidruro de rutenio(II).

3. III. 1. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (13)

Sobre una disolución de NaOMe (46 mg, 0.84 mmol) en metanol se añade el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) (120 mg, 0.130 mmol) y la mezcla de reacción se agita a temperatura de reflujo durante 4 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aproximadamente, consiguiendo la precipitación del producto mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con 3 x 20 mL de hexano y se seca a vacío.

[RuH{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)₂] (13)



Rendimiento: 83%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₄₆H₄₀N₆O₃P₂RuS

Peso Molecular: 920.1 g/mol

IR (KBr, cm⁻¹): 1286 m, 1053 m (S-O); 834 m (C-N); 622 m (C-S); 1923 m (Ru-H).

¹H RMN (400.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 9.08 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.77 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.28 - 7.08 (m, 30H, PPh₃), 6.95 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 6.51 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.02 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 5.71 (dd, 1H, H⁴ (pz)), -13.32 (t, 1H, ²J_{HP} = 28.0 Hz, Ru-H).

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 147.5 (s, C-3,5 (pz)), 145.7 (s, C-3,5 (pz)), 136.9 (d, J_{CP} = 39.0 Hz, PPh₃), 135.8 (s, C-3,5 (pz)), 135.6 (s, C-3,5 (pz)), 133.5 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 128.9 (s, PPh₃), 127.8 (d, ³J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 105.6 (s, C-4 (pz)), 105.3 (s, C-4 (pz)), 91.0 (s, C-SO₃) ppm.

³¹P{¹H} RMN (162.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 65.8 (s, PPh₃) ppm.

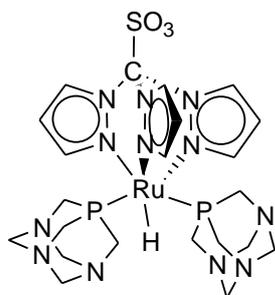
EM (ESI): m/z = 919 ([Ru(Tpms)(PPh₃)₂]⁺, 100%), 943 ([RuH(Tpms)(PPh₃)₂]⁺+Na]⁺, 87%).

3. III. 1. B Síntesis y caracterización del complejo [RuH{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (14)

Sobre una disolución del complejo [RuH{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)₂] (13) (100 mg, 0.109 mmol) en tolueno (200 mL), se añade 2.0 equivalentes de fosfina PTA (34 mg, 0.218 mmol). La mezcla de reacción, se agita a la temperatura de reflujo del disolvente durante 2 horas. Posteriormente, se evapora el disolvente y

el residuo amarillo se recristaliza en una mezcla acetona/éter dietílico. Se decantan los disolventes y el sólido obtenido se lava con 3 x 20 mL de éter dietílico y se seca a presión reducida.

[RuH{ κ^3 (*N,N,N*)-Tpms}(PTA)₂] (14)



Rendimiento: 66%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₂₂H₃₄N₁₂O₃P₂RuS

Peso Molecular: 710.1 g/mol

Solubilidad (en agua, 20°C): 2.1 mg/mL

IR (KBr, cm⁻¹): 1287 m, 1053 m (S-O); 834 m (C-N); 622 m (C-S); 1889 m (Ru-H).

¹H RMN (400.5 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 9.06 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.92 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.14 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.03 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.52 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.41 (dd, 2H, H⁴ (pz)), 4.50 (s, 12H, NCH₂N), 4.13 (sistema de spin AB, 6H, J_{H_AH_B} = 15.0 Hz, NCH₂P), 3.95 (sistema de spin AB, 6H, J_{H_AH_B} = 15.0 Hz, NCH₂P), -15.36 (t, 1H, J_{HP} = 28.0 Hz, Ru-H) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 148.1 (s, C-3,5 (pz)), 147.1 (s, C-3,5 (pz)), 135.7 (s, C-3,5 (pz)), 135.5 (s, C-3,5 (pz)), 106.2 (s, C-4 (pz)), 105.7 (s, C-4 (pz)), 91.0 (s, C-SO₃), 72.7 (d, ³J_{CP} = 6.0 Hz, NCH₂N), 56.5 (d, J_{CP} = 16.0 Hz, NCH₂P) ppm.

³¹P{¹H} RMN (162.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): -20.7 (s, PTA) ppm.

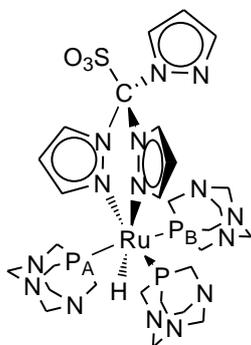
Análisis Elemental (%): Calculado para $C_{22}H_{34}N_{12}O_3P_2RuS \cdot 0.5C_3H_6O$: C (38.21); H (5.05); N (22.75); S (4.34). Encontrado: C (38.06); H (5.61); N (20.63); S (3.85).

3. III. 1. C Síntesis y caracterización del complejo $[RuH\{\kappa^2(N,N)\text{-Tpms}\}(PTA)_3]$ (15)

Método A: Sobre una disolución del complejo $[RuH\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(PPh_3)_2]$ (13) (100 mg, 0.109 mmol) en tolueno (10 mL), se añaden 3.0 equivalentes de la fosfina PTA (51 mg, 0.327 mmol) y la mezcla de reacción, se calienta a temperatura de reflujo durante 3 horas formándose un precipitado amarillo. Se decanta la disolución sobrenadante y el sólido se lava con hexano (3 x 30 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 86%

Método B: Sobre una disolución del complejo $[RuH\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(PTA)_2]$ (14) (100 mg, 0.141 mmol) en tolueno (10 mL), se añade un equivalente de PTA (22 mg, 0.141 mmol) y la mezcla de reacción, se mantiene a reflujo durante 3 horas, formándose un precipitado amarillo. Se decanta la disolución sobrenadante y el sólido se lava con hexano (3 x 30 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 75%.

$[RuH\{\kappa^2(N,N)\text{-Tpms}\}(PTA)_3]$ (15)



Rendimiento: 86%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $C_{28}H_{46}N_{15}O_3P_3RuS$

Peso Molecular: 867.2 g/mol

Solubilidad (en agua, 20°C): 1.8 mg/mL

IR (KBr, cm^{-1}): 1264 m, 1042 m (S-O); 1017 m, 853 m (C-N); 628 d (C-S); 1873 m (Ru-H).

^1H RMN (400.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 9.03 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.80 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.61 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.28 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.06 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.56 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.43 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.35 (dd, 1H, H^4 (pz)), 4.57 (m, 8H, PTA), 4.50 (s, 7H, PTA), 4.43 (s, 5H, PTA), 4.28 (m, 4H, PTA), 4.04 (m, 12H, PTA), -18.07 (dt, 1H, $^2J_{\text{HP}_A} = ^2J_{\text{HP}_B} = 25$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 28$ Hz, Ru-H) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 151.9 (s, C-3,5 (pz)), 149.8 (s, C-3,5 (pz)), 143.3 (s, C-3,5 (pz)), 137.8 (s, C-3,5 (pz)), 136.1 (s, C-3,5 (pz)), 135.4 (s, C-3,5 (pz)), 107.1 (s, C-4 (pz)), 107.0 (s, C-4 (pz)), 106.7 (s, C-4 (pz)), 98.4 (s, C-SO₃), 73.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz NCH₂N), 73.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz NCH₂N), 72.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz NCH₂N), 58.7 (d, $J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, NCH₂P), 55.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, NCH₂P), 53.8 (d, $J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, NCH₂P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, D_2O , 20°C): -20.6 (t, $^2J_{\text{P}_A\text{P}} = ^2J_{\text{P}_B\text{P}} = 36.0$ Hz, PTA), -38.1 (sistema de spin AB, $^2J_{\text{P}_A\text{P}} = ^2J_{\text{P}_B\text{P}} = 36.0$ Hz, $^2J_{\text{P}_A\text{P}_B} = 272.0$ Hz, PTA), -42.4 (sistema de spin AB, $^2J_{\text{P}_A\text{P}} = ^2J_{\text{P}_B\text{P}} = 36.0$ Hz, $^2J_{\text{P}_A\text{P}_B} = 272.0$ Hz, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_{15}\text{O}_3\text{P}_3\text{RuS}$: C (38.80); H (5.35); N (24.24); S (3.70). Encontrado: C (38.88); H (5.12); N (24.13); S (3.41).

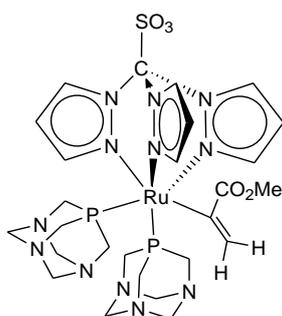
EM (ESI): $m/z = 866$ ($[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PTA})_3]^+$, 100%), 709 ($[\text{Ru}(\text{Tpms})(\text{PTA})_2]^+$, 39%).

3. II. 2 Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos atractores de electrones.

3. II. 2. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (16)

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) (100 mg, 0.141 mmol) en tolueno (15 mL) se añaden 3.0 equivalentes de propiolato de metilo (39 mg, 0.423 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura de reflujo durante 1.5 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo se extrae con diclorometano, se trata con carbón activo y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante, se concentra hasta un volumen final de 1 mL aproximadamente, consiguiendo la precipitación del producto mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 20 mL) y se seca a presión reducida.

$[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (16)



Rendimiento: 42%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_{12}\text{O}_5\text{P}_2\text{RuS}$

Peso Molecular: 794.1 g/mol

IR (KBr, cm^{-1}): 1291 m, 1054 m (S-O); 834 d (C-N); 622 d (C-S); 1734 f (C=O); 1669 m (C=C).

^1H RMN (400.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 9.20 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 9.10 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.70 (m, 3H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.61 (d, 1H, $J_{\text{gem}} = 4.0$ Hz, = CH_2), 6.52 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.42 (dd, 2H, H^4 (pz)), 4.76 (d, 1H, $J_{\text{gem}} = 4.0$ Hz, = CH_2), 4.47 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz, NCH_2N), 4.34 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz,

NCH_2N), 3.88 (sistema de spin CD, 6H, $J_{\text{HCHD}} = 15.0$ Hz, NCH_2P), 3.81 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.65 (sistema de spin CD, 6H, $J_{\text{HCHD}} = 15.0$ Hz, NCH_2P) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C): 178.9 (s, CO_2CH_3), 163.6 (t, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, Ru- CCO_2Me), 146.4 (s, C-3,5 (pz)), 145.5 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 136.9 (s, C-3,5 (pz)), 135.3 (s, $=\text{CH}_2$), 107.1 (s, C-4 (pz)), 106.9 (s, C-4 (pz)), 90.7 (s, C- SO_3), 73.3 (s, NCH_2N), 54.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, NCH_2P), 52.3 (s, CO_2CH_3) ppm.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ RMN (162.1 MHz, CDCl_3 , 20°C): -29.8 (s, PTA) ppm.

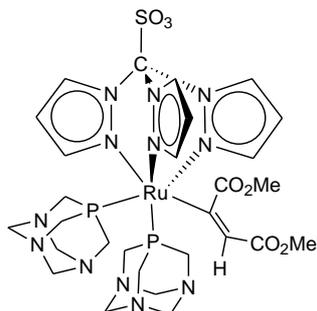
Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{N}_8\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$: C (41.62); H (5.42); N (20.09); S (3.83). Encontrado: C (41.29); H (6.03); N (20.09); S (3.92).

EM (ESI): $m/z = 795$ ($[\text{Ru}\{\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2\}\{\text{Tpms}\}(\text{PTA})_2+1]^+$, 100%).

3. II. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{(E)-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (17)

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) (100 mg, 0.141 mmol) en tolueno (20 mL), se añade un equivalente del alquino acetilendicarboxilato de dimetilo (18 μL , 0.141 mmol). La mezcla de reacción, se calienta a reflujo durante 3 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo amarillo se extrae con diclorometano y se trata con carbón activo, se filtra sobre kieselghur y el filtrado se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox., la adición de hexano da lugar a la precipitación de un sólido naranja. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 30 mL) y se seca a vacío.

[Ru{(E)-C(CO₂Me)=CH(CO₂Me)}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (17)



Rendimiento: 32%

Color: Naranja

Fórmula Molecular: C₂₈H₄₀N₁₂O₇P₂RuS

Peso Molecular: 852.1 g/mol

IR (KBr, cm⁻¹): 1292 m, 1053 m (S-O); 834 d (C-N); 622 m (C-S); 1723 f (C=O); 1665 m (C=C).

¹H RMN (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 9.18 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 9.05 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.87 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.75 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.53 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.47 (dd, 2H, H⁴ (pz)), 5.17 (s, 1H, =CHCO₂Me), 4.52 (sistema de spin AB, 6H, J_{H_AH_B} = 13.0 Hz, NCH₂N), 4.41 (sistema de spin AB, 6H, J_{H_AH_B} = 13.0 Hz, NCH₂N), 4.01 (s, 12H, NCH₂P), 3.72 (s, 3H, =CCO₂CH₃), 3.60 (s, 3H, =CHCO₂CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 195.6 (t, ²J_{CP} = 11.0 Hz, Ru-CCO₂Me), 182.1 (s, Ru-CCO₂Me), 162.3 (s, =CHCO₂Me), 148.3 (s, C-3,5 (pz)), 147.2 (s, C-3,5 (pz)), 137.5 (s, C-3,5 (pz)), 136.9 (s, C-3,5 (pz)), 126.9 (s, =CHCO₂Me), 106.8 (s, C-4 (pz)), 106.7 (s, C-4 (pz)), 90.5 (s, C-SO₃), 73.1 (s, NCH₂N), 53.9 (d, J_{CP} = 7.0 Hz, NCH₂P), 51.1 (s, =CCO₂CH₃), 50.4 (s, =CHCO₂CH₃) ppm.

³¹P {¹H} RMN (162.1 MHz, CDCl₃, 20°C): -38.2 (s, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para C₂₈H₄₀N₁₂O₇P₂RuS·C₆H₁₄: C (43.54); H (5.80); N (17.92); S (3.42). Encontrado: C (43.56); H (4.76); N (15.02); S (4.23).

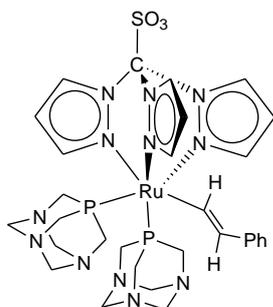
EM (ESI): m/z = 875 ([Ru{C(CO₂Me)=CH(CO₂Me)}(Tpms)(PTA)₂]+Na]⁺, 100%)

3. II. 3 Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos no activados.

3. II. 3. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{CH}=\text{CHPh}\}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (18).

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) (100 mg, 0.141 mmol) en tolueno (10 mL), se añaden 5.0 equivalentes de fenilacetileno (78 μL , 0.704 mmol). La mezcla de reacción, se calienta a reflujo durante 3.5 horas. Posteriormente, se evapora el disolvente y el residuo se extrae con diclorometano, se trata con carbón activo y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox., consiguiendo la precipitación del producto mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 20 mL) y se seca a vacío.

$[\text{Ru}\{\text{CH}=\text{CHPh}\}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (18)



Rendimiento: 57%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$

Peso Molecular: 812.2 g/mol

IR (KBr, cm^{-1}): 1282 m, 1056 m (S-O); 833 d (C-N); 621 d (C-S); 1700-1538 (C=C).

^1H RMN (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 9.17 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 9.02 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.47 (dt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 7.72 (m, 3H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.24 - 6.98 (m, 5H, Ph), 6.52 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.40 (dd, 2H, H^4 (pz)), 5.86 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, $=\text{CHPh}$), 4.56 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz, NCH_2N), 4.43 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz, NCH_2N), 4.12 (sistema de spin CD,

6H, $J_{\text{HCHD}} = 15.0$ Hz, NCH_2P), 4.04 (sistema de spin CD, 6H, $J_{\text{HCHD}} = 15.0$ Hz, NCH_2P) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C): 154.2 (t, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, Ru-CH=CHPh), 146.2 (s, C-3,5 (pz)), 145.3 (s, C-3,5 (pz)), 138.4 (s, CH=CHPh), 136.9 (s, C-3,5 (pz)), 136.7 (s, C-3,5 (pz)), 128.5 (s, C-2,6 Ph), 127.9 (s, C-1 Ph), 124.5 (s, C-4 Ph), 124.1 (s, C-3,5 Ph), 106.9 (s, C-4 (pz)), 106.5 (s, C-4 (pz)), 90.8 (s, C-SO₃), 73.3 (s, NCH_2N), 54.2 (d, $J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz NCH_2P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): -29.4 (s, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$: C (44.39); H (4.97); N (20.70); S (3.95). Encontrado: C (44.43); H (5.16); N (20.87); S (3.87).

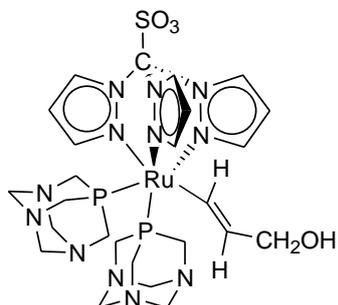
EM (ESI): $m/z = 835$ ($[\text{Ru}\{\text{CH}=\text{CHPh}\}(\text{Tpms})(\text{PTA})_2] + \text{Na}]^+$, 100%).

3. II. 4 Reacciones de inserción en el enlace Ru-H de alquinos activados con grupos hidroxilo.

3. II. 4. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{(\text{E})\text{-CH}=\text{CHCH}_2(\text{OH})\}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (19)

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (14) (100 mg, 0.141 mmol) en tolueno (10 mL), se añaden dos equivalentes de 1-propin-3-ol (16 μL , 0.282 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se decanta la disolución sobrenadante y el sólido amarillo se lava con éter dietílico (3 x 30 mL) y se seca a presión reducida.

[Ru{(E)-CH=CHCH₂(OH)}{κ³(N,N,M)-Tpms}(PTA)₂] (19)

**Rendimiento:** 53%**Color:** Amarillo**Peso Molecular:** C₂₅H₃₈N₁₂O₄P₂RuS**Fórmula Molecular:** 766.1 g/mol

¹H RMN (400.5 MHz, CDCl₃, 20°C): 9.24 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 9.08 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.37 (dt, 1H, ³J_{HH} = 17.0 Hz, ³J_{HP} = 8.0 Hz, Ru-CH=CHCH₂OH), 7.66 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.62 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.49 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.35 (dd, 2H, H⁴ (pz)), 5.81 (d, 1H, ³J_{HH} = 17.0 Hz, Ru-CH=CHCH₂OH), 4.60 (sistema de spin AB, 6H, J_{HAHB} = 15.0 Hz, NCH₂N), 4.44 (sistema de spin AB, 6H, J_{HAHB} = 15.0 Hz, NCH₂N), 4.18 (s, 2H, =CHCH₂OH), 4.07 (sistema de spin CD, 6H, J_{HCHD} = 15.0 Hz, NCH₂P), 4.00 (sistema de spin CD, 6H, J_{HCHD} = 15.0 Hz, NCH₂P) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C): 154.3 (t, ²J_{CP} = 11.0 Hz Ru-CH=CHCH₂OH), 147.4 (s, C-3,5 (pz)), 146.3 (s, C-3,5 (pz)), 138.4 (s, Ru-CH=CHCH₂OH), 136.7 (s, C-3,5 (pz)), 136.5 (s, C-3,5 (pz)), 106.9 (s, C-4 (pz)), 106.5 (s, C-4 (pz)), 90.8 (s, C-SO₃), 73.3 (s, NCH₂N), 54.2 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, NCH₂P), 53.3 (s, Ru-CH=CHCH₂OH) ppm.

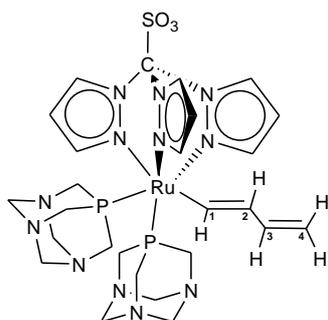
³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl₃, 20°C): -28.7 (s, PTA) ppm.

3. II. 4. B Síntesis y caracterización del complejo [Ru{(E)-CH=CHCH=CH₂}{κ³(N,N,M)-Tpms}(PTA)₂] (20)

Sobre una disolución del complejo [RuH{κ³(N,N,M)-Tpms}(PTA)₂] (**14**) (100 mg, 0.141 mmol) en tolueno (15 mL), se añaden 2.0 equivalentes de 1-butin-3-ol (22 mg, 0.282 mmol) y la mezcla de reacción, se mantiene a reflujo 3 horas,

posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo amarillo obtenido se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselghur. El filtrado se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox. La adición de 50 mL de hexano da lugar a la precipitación de un sólido. Se decantan los disolventes y se lava con hexano (3 x 30 mL) y se seca a presión reducida.

[Ru{(E)-CH=CHCH=CH₂}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (20)



Rendimiento: 62%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₂₆H₃₈N₁₂O₃P₂RuS

Peso Molecular: 762.1 g/mol

¹H RMN (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 9.14 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.99 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.68 (m, 3H, H^{3,5} (pz)), 7.51 (dt, 1H, ³J_{HH} = 17.0 Hz, ³J_{HP} = 9.0 Hz, H₁), 6.49 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.42 (m, 1H, H₃), 6.38 (dd, 2H, H⁴ (pz)), 5.83 (d, 1H, ³J_{HH} = 17.0 Hz, H₂), 4.57-3.69 (m, 26H, PTA y H₄) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C): 151.6 (t, ²J_{CP} = 11.0 Hz, C₁), 148.9 (s, C₂), 146.7 (s, C-3,5 (pz)), 145.5 (s, C-3,5 (pz)), 137.9 (s, C-3,5(pz)), 136.8 (s, C-3,5 (pz)), 133.7 (s, C₃), 128.4 (s, C₄), 107.8 (s, C-4 (pz)), 107.0 (s, C-4 (pz)), 91.0 (s, C-SO₃), 73.4 (s, NCH₂N), 54.3 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, NCH₂P) ppm.

³¹P {¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl₃, 20°C): -29.4 (s, PTA) ppm.

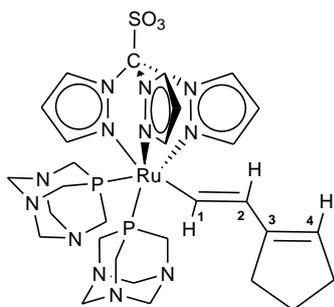
Análisis Elemental (%): Calculado para C₂₆H₃₈N₁₂O₃P₂RuS: C(41.00); H (5.03); N (22.07); S (4.21). Encontrado: C(41.01); H (5.07); N (21.84); S (3.85).

EM (ESI): m/z = 763 ([Ru{CH=CHCH=CH₂}(Tpms)(PTA)₂]+1)⁺, 35%).

3. II. 4. C Síntesis y caracterización del complejo [Ru{(E)-CH=CHC=CHCH₂(CH₂)_nCH₂}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (n=1, (21a); n=2 (21b)):

Sobre una disolución del complejo [RuH{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (**14**) (100 mg, 0.141 mmol) en tolueno (15 mL), se añaden 2 equivalentes de alquino, 1-etinilciclopentanol (**21a**) o 1-etinilciclohexanol (**21b**) y la mezcla de reacción, se calienta a temperatura de reflujo durante 2 horas. Se evapora el disolvente y el residuo amarillo se disuelve en diclorometano y se trata con carbón activo. Posteriormente, se filtra sobre kieselghur y el filtrado se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox. La precipitación de los sólidos se consigue mediante la adición de 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y se lavan con hexano (3 x 30 mL) y se seca a vacío.

[Ru{(E)-CH=CHC=CHCH₂(CH₂)_nCH₂}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (n=1, (21a); n=2 (21b)):



Rendimiento: 42%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₂₉H₄₂N₁₂O₃P₂RuS

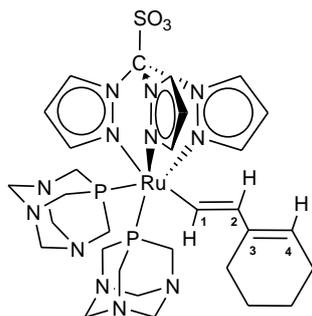
Peso Molecular: 802.2 g/mol

¹H RMN (400.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): 9.14 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.98 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 7.68 (m, 3H, H^{3,5} (pz)), 7.57 (dt, 1H, ³J_{HH} = 17.0 Hz, ³J_{HP} = 8.0 Hz, H₁), 6.50 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.39 (dd, 2H, H⁴ (pz)), 5.83 (d, 1H, ³J_{HH} = 17.0 Hz, H₂), 4.96 (s, 1H, H₄), 4.55 (sistema de spin AB, 6H, J_{HAHB} = 13.0 Hz, NCH₂N), 4.42 (sistema de spin AB, 6H, J_{HAHB} = 13.0 Hz, NCH₂N), 4.06 (sistema de spin CD, 6H, J_{HCHD} = 15.0 Hz, NCH₂P), 4.00 (sistema de spin CD, 6H, J_{HCHD} = 15.0 Hz, NCH₂P), 2.55 (m, 2H, CH₂), 2.37 (m, 2H, CH₂), 1.90 (m, 2H, CH₂) ppm.

Parte Experimental

^{13}C { ^1H } RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 146.5 (s, C_1), 146.3 (s, C-3,5 (pz)), 145.9 (s, C-3,5 (pz)), 140.3 (s, C_2), 136.5 (s, C_3), 136.3 (s, C-3,5 (pz)), 136.1 (s, C-3,5 (pz)), 117.9 (s, C_4), 106.6 (s, C-4 (pz)), 106.2 (s, C-4 (pz)), 90.8 (s, C- SO_3), 73.2 (s, NCH_2N), 53.8 (d, $J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, NCH_2P), 32.3, 31.8 y 22.8 (s, CH_2) ppm.

^{31}P { ^1H } RMN (162.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): -29.3 (s, PTA) ppm.



Rendimiento: 56%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$

Peso Molecular: 816.2 g/mol

^1H RMN (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 9.14 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.98 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.68 (m, 3H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.30 (dt, 1H, $^3J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, H_1), 6.49 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.38 (dd, 2H, H^4 (pz)), 5.38 (s, 1H, H_4), 4.93 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, H_2), 4.53 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz, NCH_2N), 4.43 (sistema de spin AB, 6H, $J_{\text{HAHB}} = 13.0$ Hz, NCH_2N), 4.02 (sistema de spin CD, 6H, $J_{\text{HCHD}} = 15.0$ Hz, NCH_2P), 3.98 (sistema de spin CD, 6H, $J_{\text{HCHD}} = 15.0$ Hz, NCH_2P), 1.10-1.83 (m, 8H, CH_2) ppm.

^{13}C { ^1H } RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C): 146.9 (s, C_1), 146.5 (s, C-3,5 (pz)), 146.2 (s, C-3,5 (pz)), 142.3 (s, C_2), 138.5 (s, C_3), 136.3 (s, C-3,5 (pz)), 119.2 (s, C_4), 106.7 (s, C-4 (pz)), 106.2 (s, C-4 (pz)), 91.0 (s, C- SO_3), 73.3 (s, NCH_2N), 54.1 (d, $J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz, NCH_2P), 39.1, 25.6, 23.3 y 22.9 (s, CH_2) ppm.

^{31}P { ^1H } RMN (121.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): -28.9 (s, PTA) ppm.

Análisis Elemental (%): Calculado para $C_{30}H_{44}N_{12}O_3P_2RuS$: C (44.17); H (5.44); N (20.60); S (3.83). Encontrado: C (44.22); H (5.38); N (20.77); S (3.83).

EM (ESI): $m/z = 817$ ($[Ru\{CH=CHC=CHCH_2(CH_2)_2CH_2\}(Tpms)(PTA)_2+1]^+$, 52%).

Capítulo 4:

**Reacciones de cicloadición [3+2] en azido
complejos de Rutenio(II) con el ligando
Tpms.**

4. I Introducción

Las azidas orgánicas son reactivos muy útiles en la síntesis orgánica de compuestos nitrogenados¹ que constituyen las unidades básicas de muchos productos naturales y medicinas.²

Las azidas son sistemas de tres átomos con cuatro electrones π deslocalizados y por tanto, pueden actuar como dipolos 1,3 en reacciones de cicloadición 1,3 dipolares o también llamadas cicloadiciones [3+2] (Figura 4.1), las cuales, se han convertido en un clásico dentro de la química orgánica³ dado que presentan una entropía de activación altamente negativa y una entalpía de activación moderada.⁴

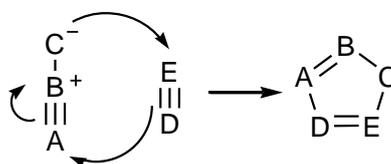


Figura 4.1

¹ Scriven, E. F. V. *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility*, Academic: New York, **1984**.

² a) Herzner, L.; Reipeu, T.; Schultz, M.; Kunz, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4495. b) Motiei, L.; Rahimipour, S.; Thayer, D. A.; Wong, C. H.; Ghadiri, M. R. *Chem. Commun.* **2009**, *7*, 3693.

³ Patai, S. *The Chemistry of the Azido Group*, Ed.; Interscience: New York, NY, **1971**.

⁴ Labbe, G. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 345.

Estas reacciones de cicloadición consisten en la adición del dipolo 1,3 (A B C), a un dipolarófilo (D E). Esta adición, ocurre a través de un mecanismo concertado, observándose, como consecuencia una adición *cis* estereoselectiva.⁵ En este proceso se forman dos nuevos enlaces σ , pasando por estados de transición no simétricos en los que la formación de uno de los nuevos enlaces σ se halla más avanzada que la del otro.

Así, la reacción de azidas con acetilenos conduce a la formación de triazoles y la reacción con nitrilos conduce a la síntesis de tetrazoles. Tanto los triazoles como los tetrazoles son heterociclos particularmente interesantes, debido a sus aplicaciones en farmacia y biomedicina⁶ y como inhibidores de la corrosión.⁷

Teniendo en cuenta que los metales pueden inducir y estabilizar la carga de un fragmento orgánico, es de esperar que existan muchas reacciones de cicloadición [3+2], donde el metal estabiliza y activa los dipolos 1,3 ya existentes. Los impedimentos estéricos del fragmento ML_n también pueden influir en el acercamiento del dipolo 1,3 al dipolarófilo y por tanto en la estereoquímica de la reacción.⁸

Por todo esto, las reacciones de cicloadición [3+2] han adquirido importancia a lo largo de los años en el ámbito de la química organometálica. Los ligandos azida coordinados a centros metálicos (Figura 4.2) dan lugar a reacciones

⁵ Gilchrist, T. L. *Química Heterocíclica*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, **1995**.

⁶ a) Nomiya, K.; Noguchi, R.; Oda, M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 298, 24. b) Singh, H.; Chawla, A. S.; Kapoor, V. K.; Paul, D.; Malhotra, R. *Prog. Med. Chem.* **1980**, 17, 151. c) Fan, W. Q.; Katritzky, A. R. *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F. V. Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K.; **1996**; Vol. 4, pp 1-126. d) Herr, R. J. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, 10, 3379. e) Truica-Marasescu, F.; Wertheimer, M. R. *Plasma Process. Polym.* **2008**, 5, 44. f) Katritzky, A. R.; Rees, C. W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Pergamon Press: Elmsford, NY, **1984**; Vol. 5, Part 4A, p 791.

⁷ Szocs, E.; Bako, I.; Kosztolanyi, T.; Bertoti, I.; Kalman, E. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1371.

⁸ a) Frühauf, H. W. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 523. b) Dori, Z.; Ziolo, R. F. *Chem. Rev.* **1973**, 73, 247.

de cicloadición 1,3-dipolares cuando se enfrentan a compuestos con enlaces múltiples carbono-carbono o carbono-heteroátomo normalmente, en condiciones suaves.⁸

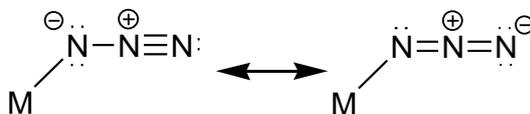


Figura 4.2

Los dipolarófilos más utilizados en reacciones con azido complejos son:

A) Nitrilos^{9,10,11,12,13,14,15,16} e isonitrilos^{15,17,18} que generan ligandos $\kappa^1(M)$ -tetrazolatos o $\kappa^1(C)$ -tetrazolatos, respectivamente.

B) Sistemas insaturados C-C. Los más utilizados son los alquinos activados^{10,11,12,19} que dan lugar a triazolatos coordinados al metal por uno de sus

⁹ Beck, W.; Schropp, K. *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3317.

¹⁰ Kemmerich, T.; Nelson, J. H.; Takach, N. E.; Boeheme, H.; Jablonski, B.; Beck, W. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1226.

¹¹ Paul, P.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2969.

¹² Rigby, W.; Bailey, P. M.; McCleverty, J. A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, *108*, 3317.

¹³ Gaughan, A. P.; Browman, K. S.; Dori, Z. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 601.

¹⁴ Busetto, L.; Palazzi, A.; Ros, R. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 233.

¹⁵ Beck, W.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 169.

¹⁶ a) Washburne, S. S.; Peterson, W. R. Jr. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 427. b) Sisido, K.; Nabika, K.; Isida, T.; Kozima, S. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 337. c) Ellis, W. R. Jr.; Purcell, W. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 834. d) Hall, J. H.; De la Vega, R. L.; Purcell, W. L. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *102*, 157.

¹⁷ Fehlhammer, W. P.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3370.

¹⁸ Treichel, P. M.; Knebel, W. J.; Hess, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5424.

¹⁹ a) Gorth, H.; Henry, M. C.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 117. b) Kozima, S.; Itano, T.; Mihara, N.; Sisido, K.; Isida, T. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 117. c) Rosen, A.; Rosenblum, M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 103.

átomos de nitrógeno. También reaccionan con alquenos, aunque reaccionan, por lo general, lentamente y conducen a mezclas de productos.^{10,11}

C) Disulfuro de carbono^{11,12,14,15,20,21} para dar el complejo tiotriazolato correspondiente el cual, es térmica y fotoquímicamente inestable y descompone para dar el complejo isotiocianato.

Esta reacción puede transcurrir de forma catalítica y en la bibliografía se encuentran descritos procesos de cicloadición azida-alquino catalizados por cobre (CuAAC)²² y más recientemente, se ha comenzado a estudiar este proceso empleando complejos de rutenio como catalizadores, (RuAAC).²³

De otro lado, se han descrito complejos de muchos metales con ligandos azida implicados en procesos estequiométricos de cicloadición [3+2]. Destacan aquellos con metales como paladio(II),²⁴ platino(II),⁹ y cobalto(III),^{10,25} aunque también se encuentran descritos, ejemplos con níquel(II),¹¹ rodio(I),¹² iridio(I),²⁶ cobalto(I),^{13,27} oro(I),^{14,28} oro (III),^{14,15,17} hierro(III),²⁹ indio(III),³⁰ y más recientemente molibdeno(II).³¹

²⁰ Ziolo, R. F.; Thich, J. A.; Dori, Z. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 626.

²¹ Ziolo, R. F.; Dori, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6560.

²² a) Wang, Q.; Chan, T.R.; Hilgraf, R.; Fokin, V. V.; Sharpless, B.; Finn, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3192. b) Díaz, D. D.; Rajagopal, K.; Strable, E.; Schneider, J.; Finn, M.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6056. c) Baeza, B.; Casarrubios, L.; Ramírez-López, P.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 956.

²³ Boren, B. C.; Narayan, S.; Rasmussen, L. K.; Zhang, L.; Zhao, H.; Lin, Z.; Gouchen, J.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923.

²⁴ Kim, Y. J.; Lee, S. H.; Jeon, S. I.; Lim, M. S.; Lee, S. W. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 650.

²⁵ Hsieh, B. T.; Nelson, J. H.; Milosavljevic, E. B.; Beck, W.; Kemmerich, T. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 267.

²⁶ a) Erbe, J.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3867. b) Fehlhammer, W. P.; Kemmerich, T.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2691.

²⁷ La Monica, G.; Ardizzoia, G.; Cenini, S.; Porta, F. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 263.

Para rutenio, los ejemplos de complejos azida que den lugar a reacciones de cicloadición son escasos.³² En particular, los complejos semisandwich de rutenio con ligandos indenilo, [(Ind)Ru(dppf)(N₃)],³³ ciclopentadienilo, [CpRu(dppe)(N₃)]³⁴ e hidruro(trispirazolil)borato, [TpRu(PPh₃)(MeCN)(N₃)]³⁵ reaccionan con alquinos activados, como acetilendicarboxilato de dimetilo o propiolato de metilo, con alquenos con grupos electroattractores, como fumaronitrilo y tetracianoelileno y con otros compuestos insaturados como disulfuro de carbono, conduciendo, en todos los casos, a la formación los correspondientes complejos heterocíclicos, productos de la cicloadición [3+2].

²⁸ Beck, W.; Burger, K.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1816.

²⁹ Guillard, R.; Perrot, I.; Tabard, A.; Richard, P.; Lecomte, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 27.

³⁰ Guillard, R.; Perrot, I.; Tabard, A.; Richard, P.; Lecomte, C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 16.

³¹ Liu, F. C.; Lin, Y. L.; Yang, P. S. *Organometallics* **2010**, *29*, 4282.

³² Singh, K. S.; Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Kollipara, M. R. *Journal of Coordination Chemistry* **2007**, *5*, 505.

³³ Ng, S.; Fang, G.; Leong, W. K.; Goh, L.; Chang, M. V. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *3*, 452.

³⁴ Chang, C. W.; Lee, G. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3107.

³⁵ Chen, C. K.; Tong, H. C.; Chen Hsu, C. Y.; Lee, C. Y.; Fong, Y. H.; Chuang, Y. S.; Lo, Y. H.; Lin, Y. C.; Wang, Y. *Organometallics* **2009**, *28*, 3358.

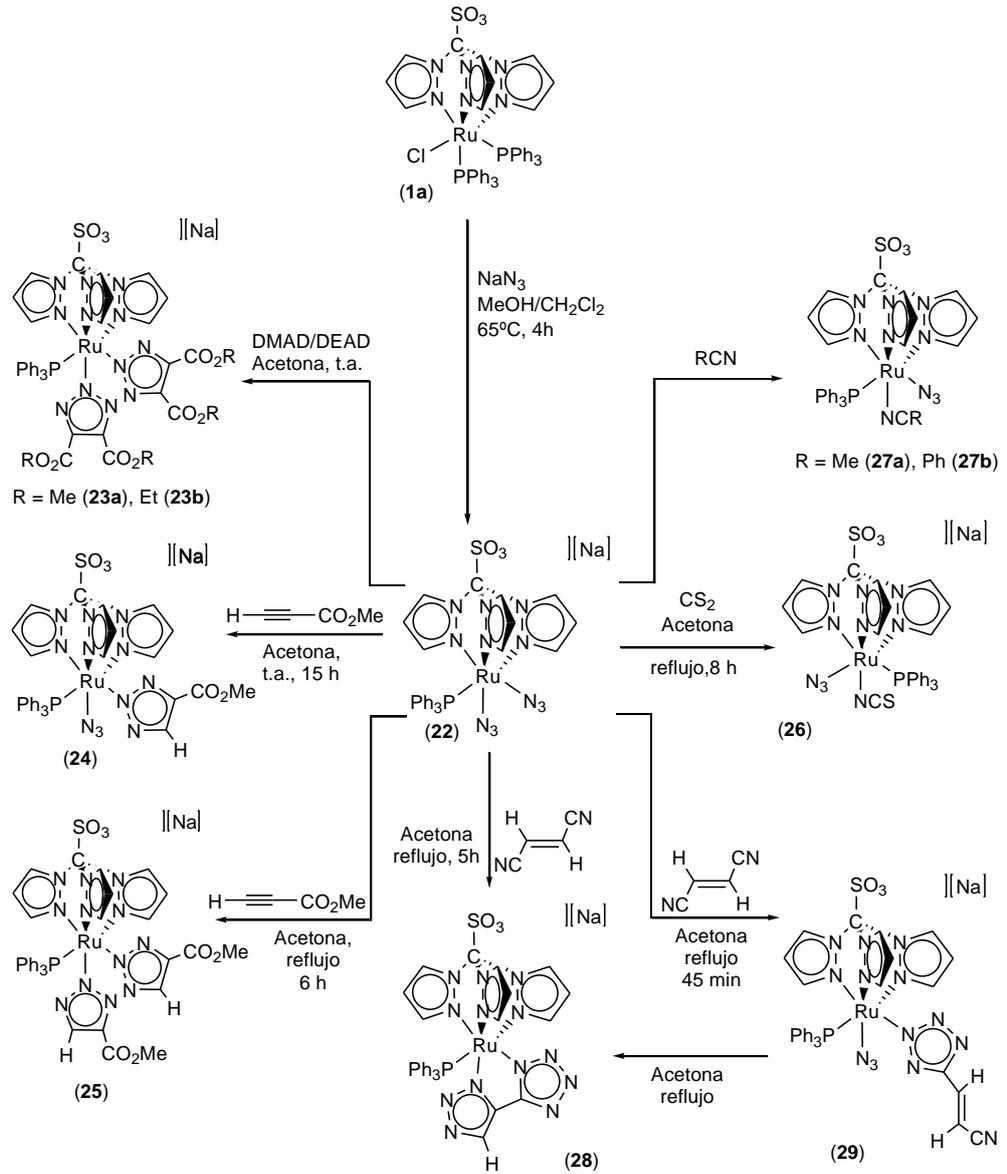
Objetivos

Teniendo en cuenta, la importancia de las reacciones de cicloadición [3+2] en la síntesis de complejos triazolatos y tetrazolatos, nos planteamos como objetivos:

- Síntesis de complejos azida de rutenio(II) con el ligando tris(pirazolil)metanosulfonato.
- Estudio de la reactividad de estos complejos azida en reacciones de cicloadición 1,3-dipolares frente moléculas insaturadas que puedan actuar como dipolarófilos.

4. II Discusión de los resultados

ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES

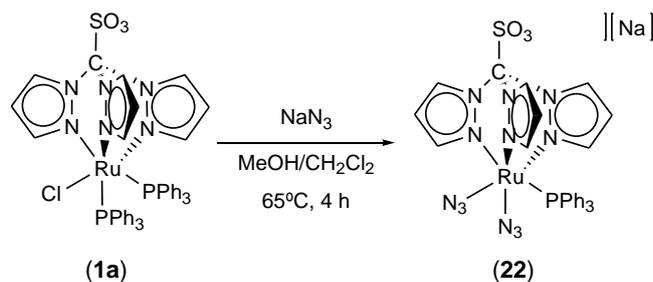


4. II Discusión de los resultados

Algunos de los espectros de IR y RMN (^1H , ^{31}P , ^{13}C , DEPT, COSY y HSQC) de los complejos **22-29** se recogen en el *Apéndice I*. En la *Parte Experimental*, se encuentran recogidos los datos espectroscópicos de cada complejo, los datos de análisis elemental y espectrometría de masas.

4. II. 1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**).

La reacción del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) con un exceso de NaN_3 en una mezcla diclorometano/metanol (1:3) a 65°C conduce a la formación del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) que contiene dos ligandos azida, con un rendimiento del 65% (Esquema 4.1). En esta reacción, ha tenido lugar, simultáneamente, la metátesis de un ligando cloruro y la sustitución de un ligando trifenilfosfina, sin que se haya detectado el producto de metátesis $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$.



Esquema 4.1

El complejo aniónico **22**, es un sólido amarillo, estable al aire tanto en sólido como en disolución. Es soluble en acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano, metanol, etanol e insoluble en cloroformo, diclorometano, hexano y éter dietílico. La solubilidad en agua del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**) es de 6.4 mg/mL, superior a la encontrada en los complejos de rutenio(II) con el ligando Tpms sintetizados en los capítulos anteriores.

El análisis elemental de C, H, N, S del complejo **22**, avala la estequiometría propuesta.

Una disolución de concentración $5 \cdot 10^{-4}$ M del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**) en acetona presenta una conductividad molar de $89 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor se encuentra por debajo del rango de electrolito 1:1 en este disolvente ($100\text{-}140 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Este hecho, puede ser atribuido a interacciones entre el átomo de sodio, los átomos de nitrógeno de los ligandos azida y los átomos de oxígeno del grupo sulfonato del ligando Tpms, con formación de pares iónicos.

En el espectro de IR, además de las bandas típicas del ligando Tpms coordinado $\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})$, se puede observar una banda de absorción de fuerte intensidad correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces N=N de los ligandos azida a 2048 cm^{-1} , acorde con lo encontrado en otros complejos azida de rutenio descritos en la bibliografía.^{8b}

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**) se observa una única señal singulete a 52.5 ppm correspondiente al átomo de fósforo del ligando PPh_3 .

El espectro de RMN de protón del complejo **22**, los protones aromáticos del ligando trifenilfosfina aparecen como multipletes entre 7.42 y 7.25 ppm. El ligando Tpms presenta las señales correspondientes a los dos anillos de pirazol que se encuentran en posición *trans* a los ligandos azida como dobletes a 8.95 y 6.70 ppm para los $\text{H}^{3,5}$ y como doble doblete a 6.01 ppm para los H^4 , mientras que el anillo de pirazol en posición *trans* a la fosfina da lugar a dos dobletes a 8.95 y 8.52 ppm para los $\text{H}^{3,5}$ y un doble doblete 6.59 ppm para los H^4 .

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **22**, las señales del ligando trifenilfosfina aparecen en el intervalo de 133.9 a 127.8 ppm. Las señales de los átomos de carbono del ligando Tpms siguen el mismo patrón que el espectro de protón, los dos anillos de pirazol equivalentes dan señales a 147.1, 136.3 y 106.0 ppm, mientras que el anillo *trans* a la fosfina presenta tres señales a 143.7, 135.2 y 106.3 ppm. En ambos casos, las señales más apantalladas corresponden a los C-4. El átomo de carbono directamente unido al grupo sulfonato aparece como singulete a 90.8 ppm.

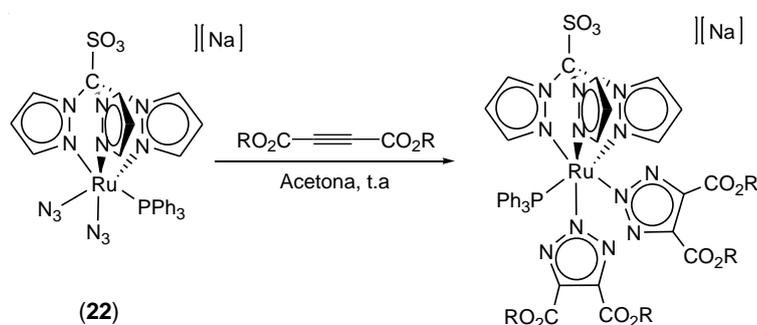
En el espectro de masas-ESI se observa el pico del ión molecular a 741 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)_2]^+$.

4. II. 2 Reacciones de cicloadición [3+2] con alquinos activados.

4. II. 2. A Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) frente a DMAD y DEAD.

La reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**) con un exceso de alquino, acetilendicarboxilato de dimetilo o acetilendicarboxilato de dietilo, en acetona a temperatura ambiente durante 3 o 18 horas, conduce a la formación de los complejos triazolato **23a** y **23b**, respectivamente (Esquema 4.2).

Estos productos se obtienen como resultado de la reacción de cicloadición entre los dos ligandos azida y dos moléculas de alquino. Se ha llevado a cabo la monitorización de la reacción por RMN y en ningún momento, se ha detectado la formación de producto resultado de la cicloadición con un único ligando azida.



Esquema 4.2

R = Me (**23a**); Et (**23b**).

Los complejos **23a** y **23b** son sólidos de color naranja, ambos estables al aire en estado sólido. Son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos excepto hexano y éter dietílico.

Los análisis elementales obtenidos para los complejos **23a** y **23b** avalan la estequiometría propuesta.

Al igual que el complejo $[Ru(N_3)_2\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(PPh_3)_2][Na]$ (**22**), ambos complejos presentan valores de conductividad molar ligeramente inferiores a los esperados para electrolitos 1:1 en acetona, siendo $92 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ para **23a** y $81 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ para **23b**, lo que se atribuye a la formación de pares iónicos entre los átomos de sodio y los átomos de oxígeno de los grupos éster de los triazoles y del grupo sulfonato del ligando Tpms.

En el espectro de IR de estos complejos caben destacar las bandas de los enlaces C=O de los grupos éster a 1732 (**23a**) y 1725 cm^{-1} (**23b**) y las bandas de los enlaces C=N de los triazoles formados a 2071 (**23a**) y 2077 cm^{-1} (**23b**).

En los experimentos de RMN realizados a los compuestos **23a** y **23b**, se observan patrones de señales que concuerdan con la existencia de un plano de simetría en ambos complejos. Este hecho, indica que los ligandos triazolato se encuentran coordinados al metal por el átomo de nitrógeno N(2) y no se observa en ningún momento de la reacción, la formación del isómero coordinado por el N(1), al contrario de lo descrito para los complejos triazolato de rutenio con el ligando Tp. La monitorización por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de formación de los complejos $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{R})_2\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tp}\}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)]$ (R = Me, Et) permite observar, que en el inicio de la reacción se obtienen dos señales singuletes correspondientes a ambos isómeros de coordinación, obteniendo como producto final el complejo triazolato coordinado por el átomo N(2).³⁴

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, muestran señales singulete a 51.8 y 51.9 ppm para los complejos **23a** y **23b**, respectivamente.

En el espectro de RMN de ^1H de ambos complejos, junto con las señales correspondientes al ligando Tpms y las de la fosfina, se observa una señal singulete para los cuatro grupos CH_3 a 3.79 ppm en el complejo **23a**, y un cuatriplete a 4.26 ppm (CH_2) y un triplete ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) a 1.28 ppm (CH_3) para el complejo **23b**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los ligandos triazolato dan lugar a las siguientes señales: i) los átomos de carbono carbonílicos a 163.0 (**23a**) y 162.8 ppm (**23b**), ii) los átomos de carbono de los anillos de triazol a 139.3 (**23a**) y 139.5 ppm (**23b**), iii) el grupo metilo a 51.2 ppm (**23a**) y el grupo etilo a 60.4 y 13.6 ppm (**23b**).

El espectro de masas-ESI del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**23a**), presenta, el pico del ion molecular a 1025 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]^-$ y a 763 aparece el pico del fragmento metálico que se obtiene como consecuencia de la pérdida de trifenilfosfina $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2(\text{Tpms})]^-$. En el espectro de masas-ESI del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**23b**), se observa un pico a 1081 correspondiente al fragmento $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]^-$.

Se han realizado reacciones para obtener los triazoles N-alquilados a partir de los complejos **23a** y **23b** por tratamiento con bromuro de bencilo.³⁴ En los experimentos realizados, se observa la formación del halocomplejo $[\text{Ru}]\text{-Br}$ por RMN debido al apantallamiento de la señal de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y en el espectro de protón, se observan las señales correspondientes al triazol N-alquilado, pero hasta el momento, en los intentos realizados para el aislamiento de los triazoles puros no se han conseguido los resultados deseados.

❖ *Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**23b**· $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).*

La evaporación lenta de una disolución concentrada del complejo **23b** en acetona, permitió obtener cristales adecuados para el estudio de su estructura mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **23b** se presenta en la Figura 4.3. Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 4.1. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la Tabla A.10 del *Apéndice II*.

La unidad asimétrica contiene una molécula de complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ y dos moléculas de acetona.

En la figura se observa la coordinación de los tres átomos de nitrógeno del ligando Tpms, al átomo de rutenio, en disposición *fac*. El entorno de coordinación octaédrico distorsionado del centro metálico lo completan dos átomos de nitrógeno de los anillos de triazol formados y un átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina.

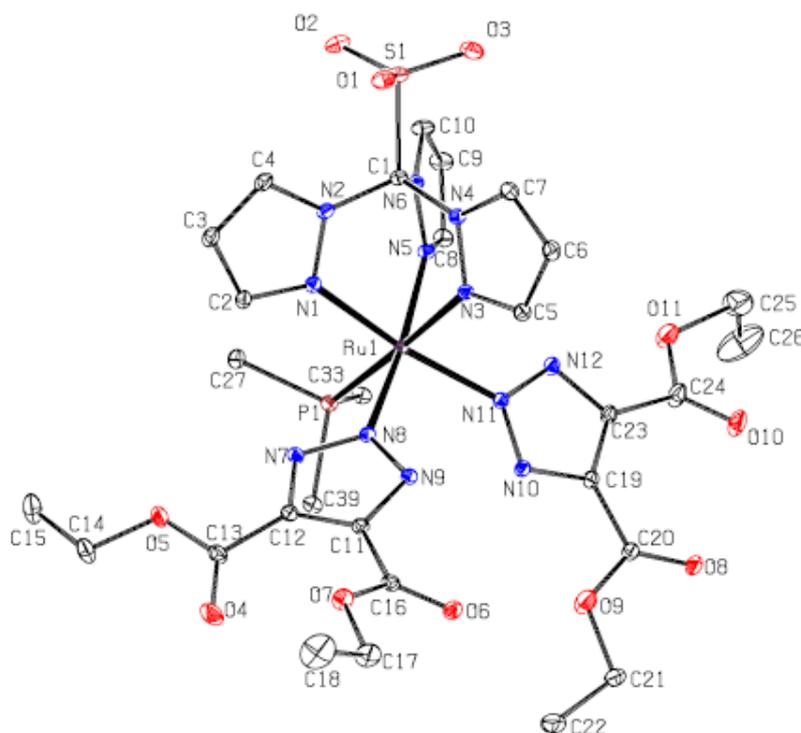


Figura 4.3: Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**23b**). Las moléculas de disolvente, los átomos de hidrógeno, los anillos aromáticos de la fosfina y el catión sodio, se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

La estructura confirma la coordinación de los anillos de triazol a través del átomo de nitrógeno N(2) al centro metálico, acorde con lo comentado en la discusión de los datos espectroscópicos.

Tabla 4.1: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **23b**·2C₃H₆O

Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.093(2)	N(7)-C(12)	1.347(4)
Ru(1)-N(3)	2.100(2)	N(9)-C(11)	1.346(4)
Ru(1)-N(5)	2.095(2)	C(12)-C(11)	1.386(4)
Ru(1)-P(1)	2.3412(7)	N(11)-N(12)	1.331(3)
Ru(1)-N(8)	2.082(2)	N(10)-N(11)	1.334(3)
Ru(1)-N(11)	2.2075(2)	N(12)-C(23)	1.344(4)
N(7)-N(8)	1.331(3)	N(10)-C(19)	1.349(4)
N(8)-N(9)	1.337(3)	C(19)-C(23)	1.392(4)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	83.36(9)	N(7)-N(8)-N(9)	112.5(2)
N(3)-Ru(1)-N(5)	82.64(9)	Ru(1)-N(8)-N(9)	129.22(18)
N(5)-Ru(1)-N(1)	85.48(9)	Ru(1)-N(8)-N(7)	118.26(17)
N(1)-Ru(1)-P(1)	95.60(7)	N(8)-N(9)-C(11)	105.4(2)
N(3)-Ru(1)-P(1)	176.89(6)	N(8)-N(7)-C(12)	106.1(2)
N(5)-Ru(1)-P(1)	94.36(7)	N(7)-C(12)-C(11)	107.5(2)
N(1)-Ru(1)-N(8)	87.61(9)	N(9)-C(11)-C(12)	108.5(2)
N(1)-Ru(1)-N(11)	170.24(9)	N(10)-N(11)-N(12)	112.5(2)
N(3)-Ru(1)-N(8)	95.42(9)	Ru(1)-N(11)-N(12)	121.55(18)
N(3)-Ru(1)-N(11)	86.89(9)	Ru(1)-N(11)-N(10)	125.88(17)
N(5)-Ru(1)-N(8)	173.00(9)	N(11)-N(12)-C(23)	105.8(2)
N(5)-Ru(1)-N(11)	92.72(9)	N(11)-N(10)-C(19)	106.0(2)
N(8)-Ru(1)-N(11)	93.90(9)	N(10)-C(19)-C(23)	107.5(2)
N(8)-Ru(1)-P(1)	87.46(7)	N(12)-C(23)-C(19)	108.2(2)
N(11)-Ru(1)-P(1)	94.11(7)		

Las distancias Ru-N de los anillos de pirazol que se encuentran en posición *trans* a los ligandos triazolato (2.093(2) y 2.095(2) Å) son más cortas que

la que se encuentra para el enlace *trans* al ligando fosfina (2.100(2) Å), de acuerdo con la mayor influencia *trans* que presenta este ligando. En general, las distancias Ru-N correspondientes al ligando Tpms en el complejo **23b** son ligeramente más cortas que las encontradas para los complejos [RuCl{κ³(*N,N,M*)-Tpms}(PPh₃)₂] (**1a**) y [RuCl{κ³(*N,N,M*)-Tpms}(PPh₃)(PTA)] (**5**).

Las distancias Ru-N correspondientes a los anillos de triazol (2.082(2) y 2.075(2) Å), así como los ángulos de enlace, se encuentran en el rango de las encontradas para otros complejos semi-sandwich de rutenio análogos, [(Ind)Ru(dppf){N₃C₂(CO₂Me)₂}] (2.070(6) Å),³² [(Ind)Ru(dppe){N₃C₂(CO₂Me)₂}] (2.0904(18) Å),³⁶ y [CpRu(dppe){N₃C₂(CO₂Me)₂}] (2.090(2) Å).³³

En estado sólido, el complejo presenta una estructura en cadenas lineales generada por periodicidad del cristal a lo largo del eje *a*. Estas cadenas se generan por interacciones electrostáticas entre los complejos aniónicos y los cationes sodio. Este hecho, explica los valores bajos de conductividad molar observados para estos derivados.

Así, cada catión sodio se encuentra rodeado por tres complejos aniónicos de rutenio en un entorno heptacoordinado, como se muestra en la Figura 4.4, formado por: i) dos átomos de oxígeno (Na-O10: 2.299(4) Å y Na-O8: 2.4061(4) Å) de los grupos éster de un ligando triazol perteneciente a una unidad aniónica, ii) a dos átomos de oxígeno (Na-O9: 2.942(4) Å y Na-O6: 2.409(4) Å) del grupo éster y a dos átomos de nitrógeno (Na-N9: 2.5174(1) Å y Na-N10: 2.8355(1) Å) de dos anillos de triazol de una segunda unidad y iii) a un átomo de oxígeno de un grupo sulfonato (Na-O1: 2.420(3) Å) perteneciente a una tercera unidad aniónica.

³⁶ Singh, K. S.; Thöne, C.; Kollipara, M. R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4222.

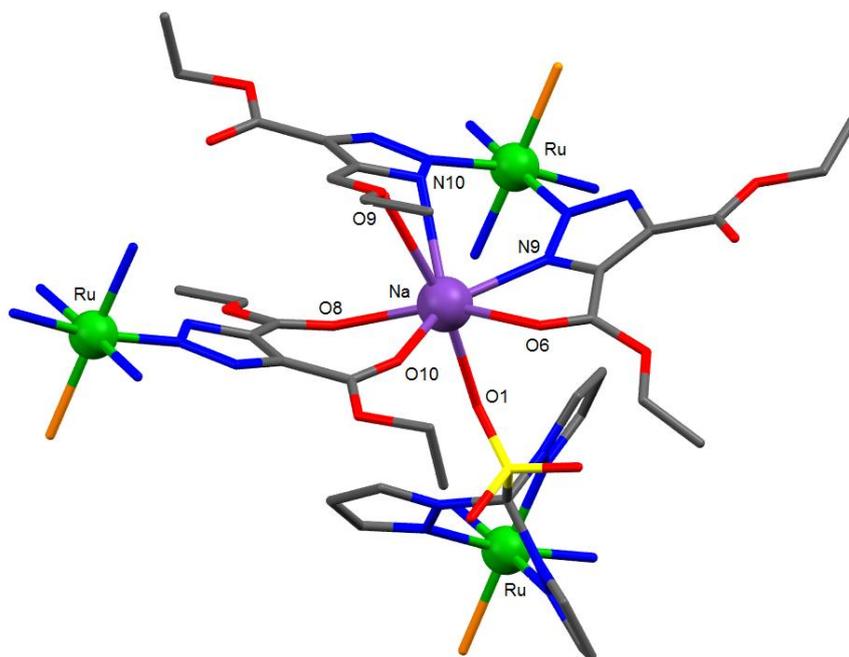


Figura 4.4: Interacciones entorno al átomo de sodio en la estructura obtenida para el complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**23b**· $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

En la Figura 4.5 se observa la disposición enfrentada de los iones sodio formando una estructura tubular. Esta disposición hace que las unidades aniónicas de rutenio se orienten con los anillos de triazol hacia el interior y los anillos aromáticos de las fosfinas hacia el exterior.

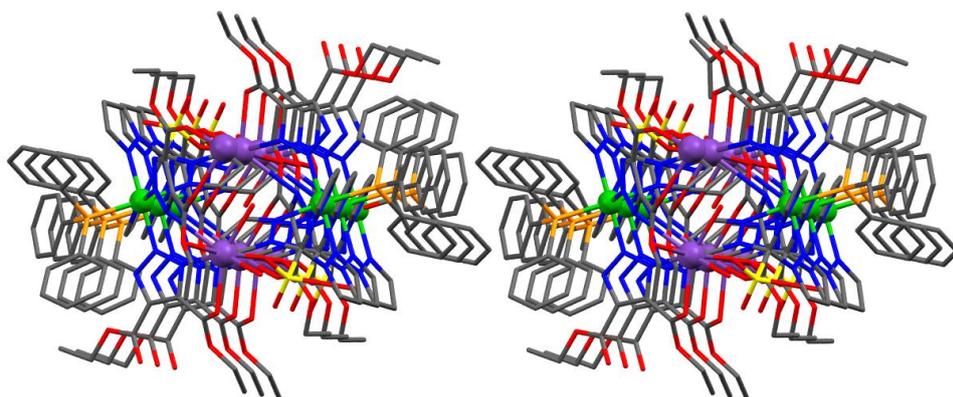
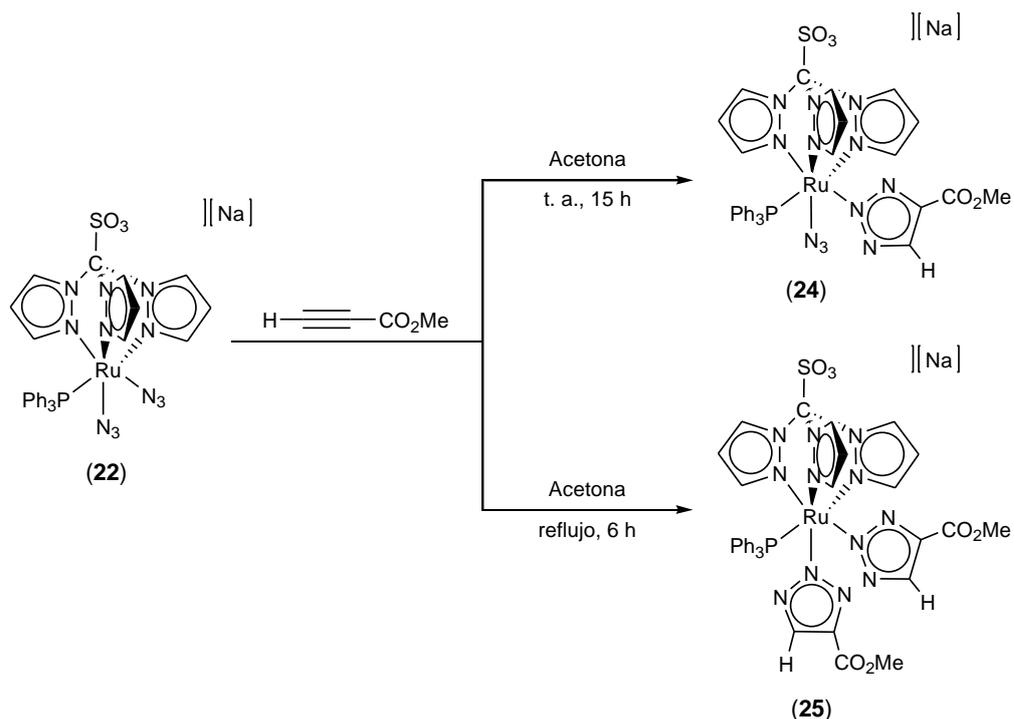


Figura 4.5: Estructura en forma tubular para el complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]\cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**23b**· $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

4. II. 2. B Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) frente a propiolato de metilo.

Cuando el complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) se hace reaccionar con un exceso de propiolato de metilo, es posible obtener, en función de las condiciones de reacción, el producto de cicloadición con un único ligando azida o con los dos ligandos azida. Así, cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 15 horas se obtiene el triazol resultante de la cicloadición de uno de los ligandos azida con el alquino, $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**24**), mientras que cuando la reacción se lleva a cabo a reflujo durante 6 horas se obtiene el derivado con dos triazoles coordinados, $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**25**) (Esquema 4.3).



Esquema 4.3

Los complejos **24** y **25** son sólidos amarillos, estables al aire en estado sólido y en disolución. Son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos polares e insolubles en hexano y éter dietílico.

Los análisis elementales obtenidos para los complejos **24** y **25** avalan las estequiometrías propuestas.

Una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M en acetona del complejo **24**, presenta un valor de conductividad molar de $89 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ y una disolución de la misma concentración en metanol del complejo **25** presenta un valor de $109 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Estos valores son más bajos que los esperados para su naturaleza de electrolito 1:1, lo que puede ser debido a las interacciones existentes entre los cationes sodio y los

átomos de oxígeno de los grupos éster y el grupo sulfonato, al igual que ocurría para el complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**23b**).

El espectro de IR en estado sólido del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**24**), se puede observar una banda de intensidad muy fuerte para vibración de tensión del enlace N=N del ligando azida a 2052 cm^{-1} . En el espectro de IR del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**25**), se observa una banda de intensidad débil a 2047 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=N de los anillos de triazol formados. Ambos complejos presentan bandas de absorción intensas correspondientes al enlace C=O a 1708 (**24**) y 1707 cm^{-1} (**25**).

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **24** y **25**, presentan una única señal singulete para los átomos de fósforo del ligando fosfina a 52.5 y 51.5 ppm, respectivamente.

El espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**24**), presenta para el ligando Tpms, nueve señales en el intervalo de 9.01 a 6.05 ppm, debido a los tres anillos de pirazol inequivalentes, mientras que en el espectro del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**25**), para este ligando, solo se observan seis señales entre 9.01 y 6.15 ppm ya que en este caso, existe un plano de simetría en el complejo que provoca que dos de los anillos de pirazol del ligando sean química y magnéticamente equivalentes. El ligando trifenilfosfina da lugar a multipletes en el intervalo de 7.36 a 6.70 ppm en ambos complejos. Para los ligandos triazol se observan dos señales a 7.87 (**24**) y 7.82 ppm (**25**) para los protones CH, y a 3.81 (**24**) y 3.77 ppm (**25**) para los grupos CH_3 .

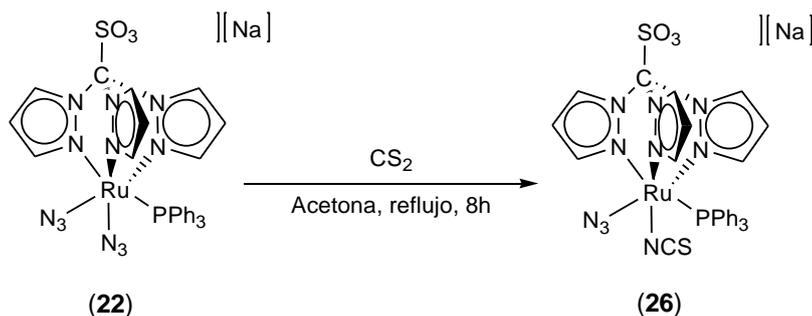
En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ambos complejos, las señales de los ligandos triazol son fácilmente asignadas mediante el experimento bidimensional HSQC. Así, los dos átomos de carbono del grupo éster aparecen a

163.1 (**24**) y 162.3 ppm (**25**) para los carbonos carbonílicos y a 52.6 (**24**) y 50.1 ppm (**25**) para los átomos de los grupos metilo. Los dos carbonos CH del anillo de triazol aparecen a 138.9 (**24**) y 139.7 ppm (**25**) y los carbonos cuaternarios aparecen a 137.7 (**24**) y 137.4 ppm (**25**).

En el espectro de masas-ESI del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**24**), el pico del ión molecular aparece a 825 y corresponde al fragmento metálico $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]$. A 563 aparece el pico correspondiente al fragmento resultante de la pérdida de una fosfina $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{Tpms})]$.

4. II. 3 Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) frente a disulfuro de carbono.

La reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) con un exceso de CS_2 en acetona a temperatura de reflujo durante 8 horas conduce a la formación del complejo isotiocianato $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCS})\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**26**) con rendimiento moderado (Esquema 4.4).



Esquema 4.4

El complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCS})\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**26**) es un sólido de color morado, soluble en cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano y acetona e insoluble en hexano y éter dietílico.

La estequiometría propuesta se confirma mediante el análisis elemental encontrado para el complejo **26**.

La conductividad molar de una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M del complejo **26** en acetona es de $113 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, este valor se encuentra dentro del rango esperado para un electrolito 1:1 en este disolvente ($100\text{-}140 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

En el espectro de IR del complejo **26**, además de las bandas correspondientes al ligando Tpms coordinado $\kappa^3(N,N,N)$, se observan las bandas correspondientes al ligando isotiocianato y azida a 2117 y 2060 cm^{-1} , respectivamente, ambas de intensidad media.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece una única señal singlete a 51.5 ppm correspondiente al átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina.

El espectro de protón del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCS})\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**26**), presenta nueve señales para el ligando escorpionato Tpms en el intervalo entre 8.95 y 6.03 ppm, mientras que los protones del ligando trifenilfosfina dan lugar a un multiplete entre 7.34 y 7.30 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, cabe destacar la señal singlete debida al carbono del ligando isotiocianato a 134.5 ppm.

En el espectro de masas-ESI del complejo **26**, se puede observar el pico del ion molecular a 757 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCS})(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]$.

Estos datos espectroscópicos concuerdan con los observados para otros complejos semi-sandwich de rutenio análogos, como $[\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{NCS})\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tp}\}(\text{PPh}_3)]^{34}$ y $[\text{Ru}(\text{NCS})\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tp}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]^{37}$.

³⁷ Garcia-Fernández, A.; Díez, J.; Manteca, A.; Sánchez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1214.

En la bibliografía existen precedentes de esta transformación, que puede explicarse mediante la cicloadición [3+2] de la azida con el disulfuro de carbono. Esta cicloadición, puede generar dos intermedios tiotriazolatos (Figura 4.6) que son térmica y fotoquímicamente inestables y evolucionan para dar como producto final de la reacción los complejos tiocianato.^{8b,34}

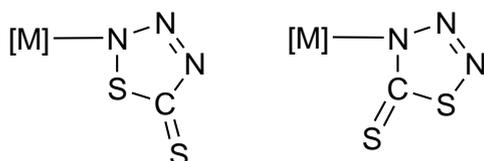
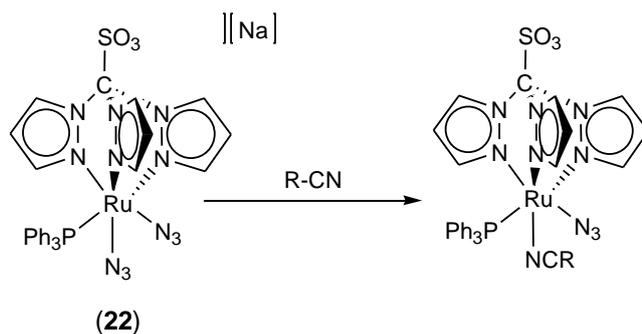


Figura 4.6

4. II. 4 Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) frente a nitrilos.

4. II. 4. A Reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) frente a acetonitrilo y benzonitrilo.

Cuando una disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) en acetonitrilo se somete a reflujo durante varios días se obtiene como único producto de la reacción el complejo neutro $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCMe})\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)]$ (**27a**) como resultado de la sustitución de uno de los ligandos azida por una molécula de disolvente. Del mismo modo, cuando se lleva a cabo la reacción del complejo **22** con un exceso de benzonitrilo en tolueno a reflujo durante 5 horas, se obtiene el producto de sustitución $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCPH})\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)]$ (**27b**) (Esquema 4.5). En ningún caso, se ha detectado el producto tetrazol resultante de cicloadición [3+2] de la azida y el nitrilo, obteniéndose los productos de sustitución con rendimientos de 86% (**27a**) y 88% (**27b**).



Esquema 4.5

R = Me (**27a**); Ph (**27b**)

Los complejos **27a** y **27b**, son sólidos amarillos estables tanto al aire como en disolución. Son solubles en acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano, tolueno y alcoholes, e insolubles en hexano y éter dietílico. El complejo **27a** es soluble en disolventes clorados.

La estequiometría propuesta para los complejos **27a** y **27b** ha sido confirmada mediante el análisis elemental de C, H, N y S.

En los espectros de IR de ambos complejos, además de las bandas de absorción correspondientes al ligando Tpms coordinado $\kappa^3(N,N,N)$, se observan las bandas para los grupos nitrilo coordinados a 2131 (**27a**) y a 2236 cm^{-1} (**27b**) y la absorción de los enlaces N=N de los ligandos azida a 2036 (**27a**) y a 2038 cm^{-1} (**27b**).

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la señal correspondiente a los átomos de fósforo de la fosfina PPh_3 aparece a 49.2 ppm (**27a**) y a 48.8 ppm (**27b**).

En el espectro de protón del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCMe})\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)]$ (**27a**) cabe destacar la señal singulete a 2.47 ppm correspondiente a los tres protones del ligando acetonitrilo, mientras que en el espectro del complejo

$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCPh})\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)]$ (**27b**), las señales aromáticas del grupo fenilo del ligando benzonitrilo se encuentran solapadas con las del ligando PPh_3 entre 7.77 y 7.19 ppm.

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se observan las señales de los carbonos cuaternarios de los grupos nitrilos coordinados a 124.0 ppm (**27a**) y a 125.2 ppm (**27b**). Además, el complejo **27a** presenta una señal singulete 4.1 ppm para el carbono del grupo metilo y el complejo **27b** presenta las señales del grupo fenilo a 131.8, 128.9 y 128.1 ppm.

En el espectro de masas-ESI del complejo **27a**, se observa el pico del ion molecular a 763 correspondiente al fragmento metálico $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCMe})(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]+\text{Na}^+$. Mientras que en el espectro del complejo **27b** se observan a 825, el pico correspondiente al fragmento $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCPh})(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]+\text{Na}^+$ y el pico correspondiente a la pérdida del ligando benzonitrilo a 721, $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]+\text{Na}^+$.

❖ *Determinación estructural del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCMe})\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**27a**· CH_2Cl_2)*

La evaporación lenta de una disolución concentrada del complejo **27a** en acetona, permitió obtener cristales adecuados para su estudio de difracción de rayos X de monocristal. Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **27a**· CH_2Cl_2 se presenta en la Figura 4.7.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 4.2. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la Tabla A.11 del *Apéndice II*.

La unidad asimétrica de la estructura molecular del complejo **27a**·CH₂Cl₂ presenta una molécula del complejo [Ru(N₃)(NCMe){κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] y una molécula de diclorometano.

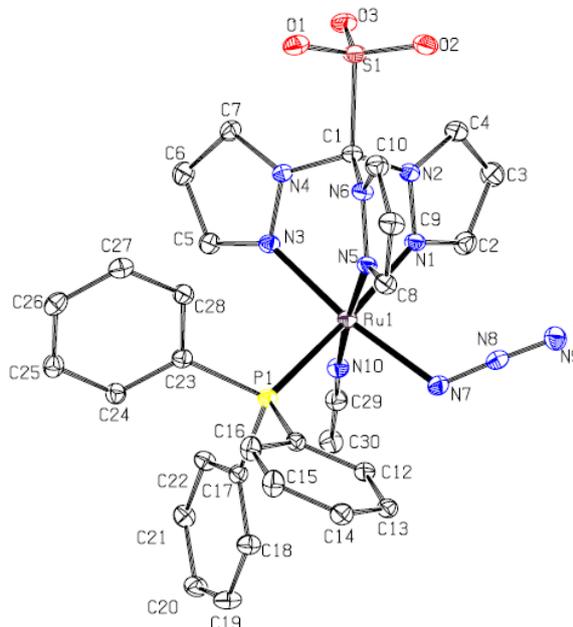


Figura 4.7: Diagrama tipo ORTEP del complejo [Ru(N₃)(NCMe){κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] (**27a**). Las moléculas de disolvente y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 20% de probabilidad.

En esta estructura, el átomo de rutenio, presenta un entorno de coordinación octaédrico distorsionado. El ligando tris(pirazolil)metanosulfonato se encuentra enlazado κ³(N,N,N) al centro metálico. La esfera de coordinación del metal la completan dos átomos de nitrógeno correspondientes a los ligandos azida y acetonitrilo y un átomo de fósforo de la fosfina PPh₃.

La distancia Ru-N más larga de los tres enlaces formados por el ligando Tpms es aquella que se encuentra en disposición trans al ligando fosfina (2.105(3)

Å), de acuerdo con la mayor influencia trans que ejerce este ligando. La distancia Ru-N más corta corresponde a la que ocupa la posición trans al ligando acetonitrilo (2.044(3) Å) y es más corta que la que se encuentra en posición trans al ligando cloruro en el complejo **1a**.

La distancia Ru-N del ligando azida (2.120(3)) y las distancias N=N (1.207(5) y 1.153(5) Å) del mismo ligando, son similares a las observadas en otros complejos de rutenio(II) con ligandos Tp³⁴ o indenilo.³² Lo mismo ocurre para el ligando acetonitrilo donde la distancia Ru-N y CN son similares a las observadas para complejo [Tp(PPh₃)(MeCN)Ru(NH=CH(CH=CH₂))][I₃].³⁴

Tabla 4.2: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **27a**·CH₂Cl₂

Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.105(3)	Ru(1)-P(1)	2.3299(11)
Ru(1)-N(3)	2.069(3)	N(7)-N(8)	1.207(5)
Ru(1)-N(5)	2.044(3)	N(8)-N(9)	1.153(5)
Ru(1)-N(7)	2.120(3)	N(10)-C(29)	1.154(9)
Ru(1)-N(10)	2.018(4)	C(29)-C(30)	1.448(6)
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	82.15(13)	N(5)-Ru(1)-N(7)	91.27(14)
N(3)-Ru(1)-N(5)	87.81(13)	N(1)-Ru(1)-N(10)	89.57(14)
N(5)-Ru(1)-N(1)	84.47(13)	N(3)-Ru(1)-N(10)	93.66(14)
N(1)-Ru(1)-P(1)	176.06(9)	N(5)-Ru(1)-N(10)	173.61(14)
N(3)-Ru(1)-P(1)	94.50(10)	Ru(1)-N(7)-N(8)	120.50(3)
N(5)-Ru(1)-P(1)	93.38(10)	N(7)-N(8)-N(9)	177.10(4)
N(1)-Ru-N(7)	89.36(14)	Ru(1)-N(10)-C(29)	174.20(3)
N(3)-Ru-N(7)	171.50(13)	N(10)-C(29)-C(30)	177.30(5)

El enlace de los átomos N(7)–N(8)–N(9) en el ligando azida es prácticamente lineal, con un ángulo de enlace de 177.1 (4)°. Cabe destacar, que el valor del ángulo de enlace que forman el metal y los dos átomos de nitrógeno del ligando azida Ru-N(7)-N(8) de 120.5(3)°, mientras que el ángulo que forma el

metal con el grupo nitrilo del ligando acetonitrilo Ru-N(10)-C(29) es lineal de 174.2 (3)^o, como cabía esperar dada la diferente hibridación del átomo de nitrógeno.

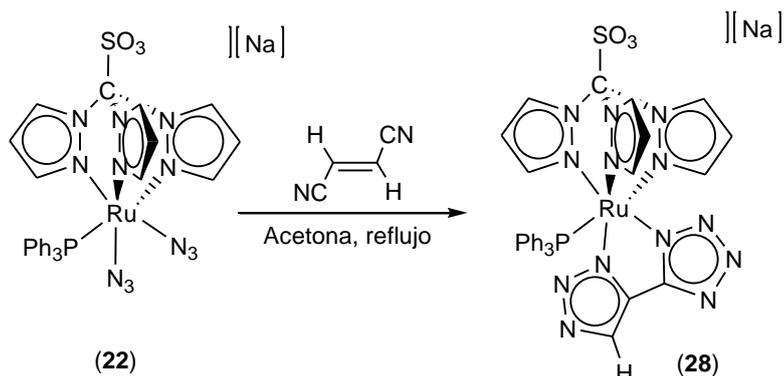
Como se observa, la reacción del complejo **22** con acetonitrilo o benzonitrilo, conduce a los productos resultantes de la sustitución de un ligando azida por el nitrilo sin que se observe el producto de cicloadición 1,3 dipolar, al contrario de lo observado para los complejos de paladio(II) del tipo [Pd(N₃)₂(L)₂] (L= PPh₃, PTA) que reaccionan con nitrilos de distinta naturaleza formando los complejos tetrazolato correspondientes.³⁸

4. II. 4. B Reactividad del complejo [Ru(N₃)₂{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (**22**) frente a fumaronitrilo.

Dado que las reacciones realizadas con nitrilos, MeCN y PhCN condujeron únicamente a los productos de sustitución y no se observó la formación productos de cicloadición [3+2], nos planteamos el empleo de nitrilos funcionalizados, como el fumaronitrilo o tetracianoetileno. Así, la reacción del complejo **22** con TCNE condujo a una mezcla de productos de la que no fue posible aislar y caracterizar ninguno de ellos.

Sin embargo, la reacción del complejo [Ru(N₃)₂{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (**22**) con un exceso de fumaronitrilo en acetona a temperatura de reflujo durante varias horas, conduce a la formación del complejo [Ru{κ²(N¹,N¹)-N₃C(H)C-CN₄}{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (**28**) (Esquema 4.6).

³⁸ Lasri, J.; Fernández Rodríguez, M. J.; Guedes da Silva, M. F. C.; Smolénski, P.; Kopylovich, M. N.; Fraústo da Silva, J. J. R.; Pombeiro, A. J. L. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3513.



Esquema 4.6

El complejo **28**, es un sólido amarillo, estable al aire y en disolución es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos e insoluble en hexano y éter dietílico.

La estequiometría de este complejo ha sido confirmada mediante el análisis elemental de C, H, N y S.

La conductividad molar de una disolución $5 \cdot 10^{-4}$ M del complejo **28** en acetona es de $95 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Al igual que en los complejos descritos anteriormente, es ligeramente mas baja que la esperada para un electrolito 1:1.

En el espectro de IR del complejo **28**, cabe destacar la presencia de la banda de absorción debida al los enlaces C=N de ambos heterociclos a 2055 cm^{-1} .

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(\text{N}^1, \text{N}^1')\text{-N}_3\text{C(H)C-CN}_4\}\{\kappa^3(\text{N}, \text{N}, \text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)]\text{[Na]}$ (**28**) presenta una única señal singulete a 52.2 ppm.

En el espectro de RMN de protón del complejo **28**, aparecen las señales del ligando Tpms en el intervalo entre 9.10 y 6.16 ppm y los protones aromáticos

del ligando PPh₃ entre 7.34 y 6.59 ppm. El átomo de hidrógeno correspondiente al triazol aparece como singulete a 7.89 ppm.

En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} del complejo **28**, se observan las señales de los carbonos del ligando Tpms entre 149.1 y 106.1 ppm y los átomos de carbono del ligando fosfina aparecen entre 133.4 y 127.8 ppm. El ligando quelato formado presenta tres señales, una para cada átomo de carbono. En la zona mas desapantallada del espectro, a 158.2 ppm se observa la señal singulete del carbono del anillo de tetrazol, mientras que el carbono cuaternario del anillo de triazol unido directamente a él aparece como singulete a 135.6 ppm, por último, el carbono CH del triazol es fácilmente asignable mediante los experimentos DEPT y HSQC y aparece a 127.6 ppm.

En el espectro de masas-ESI del complejo [Ru{κ²(N¹,N^{1'})-N₃C(H)C-CN₄}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (**28**), se observa el pico del ion molecular correspondiente al fragmento [Ru{N₃C(H)C-CN₄}(Tpms)(PPh₃)] a 792.

❖ *Determinación estructural del complejo [Ru{κ²(N¹,N^{1'})-N₃C(H)C-CN₄}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] [Na]·C₄H₁₀O (**28**·C₄H₁₀O)*

La difusión lenta de éter dietílico a través de una disolución concentrada del complejo **28** en acetona, permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Un diagrama tipo ORTEP de la estructura obtenida para el complejo **28** se presenta en la Figura 4.8.

Los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 4.3. Los datos cristalográficos referentes a la toma de datos y características del cristal se recogen en la Tabla A.12 del *Apéndice II*.

La unidad asimétrica de la estructura molecular del complejo **28**·C₄H₁₀O presenta una molécula del complejo y una molécula de éter dietílico.

La estructura muestra la coordinación $\kappa^3(N,N,N)$ del ligando Tpms al átomo de rutenio. El entorno de coordinación octaédrico distorsionado entorno al centro metálico lo completan dos átomos de nitrógeno de los anillos de triazol y tetrazol formados y un átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina.

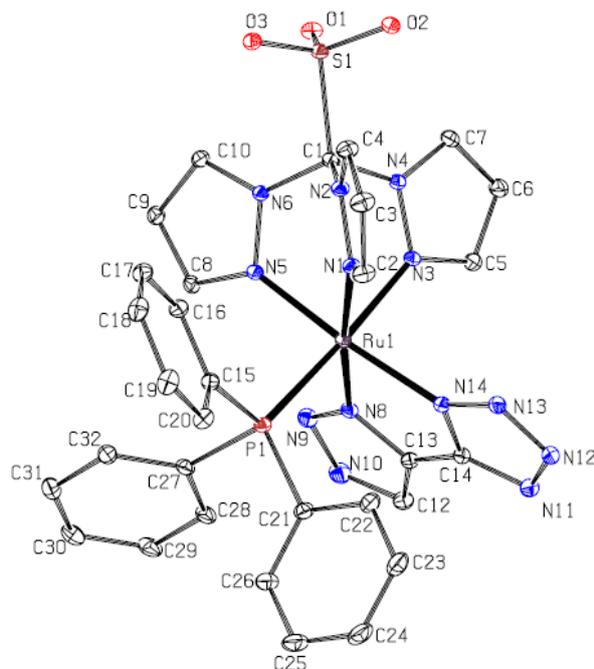


Figura 4.8: Diagrama tipo ORTEP del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(N^1, N^1)\text{-N}_3\text{C(H)C-CN}_4\}\{\kappa^3(N, N, N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**28**). Las moléculas de disolvente y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad. Los elipsoides están escalados al 10% de probabilidad.

En esta estructura se puede observar que, tanto el anillo de tetrazol como el anillo de triazol formados, se encuentran enlazados al átomo de rutenio por el átomo de nitrógeno N(1), a diferencia de los triazoles en el complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(N, N, N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**23b**) coordinados por el N(2).

Tabla 4.2: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionadas para **28**·C₄H₁₀O

Distancias de enlace (Å)			
Ru(1)-N(1)	2.058(2)	N(10)-C(12)	1.353(4)
Ru(1)-N(3)	2.096(2)	C(12)-C(13)	1.355(4)
Ru(1)-N(5)	2.054(2)	C(13)-C(14)	1.443(4)
Ru(1)-P(1)	2.3135(7)	N(13)-N(14)	1.327(3)
Ru(1)-N(8)	2.070(2)	N(14)-C(14)	1.347(3)
Ru(1)-N(14)	2.070(2)	N(12)-N(13)	1.323(3)
N(8)-N(9)	1.329(3)	N(12)-N(11)	1.361(4)
N(8)-C(13)	1.359(3)	N(11)-C(14)	1.336(4)
N(9)-N(10)	1.333(4)	C(12)-H(12)	0.9300
Ángulos de enlace (°)			
N(1)-Ru(1)-N(3)	84.17(9)	N(8)-Ru(1)-N(14)	77.18(9)
N(3)-Ru(1)-N(5)	82.74(9)	N(8)-N(9)-N(10)	108.0(2)
N(5)-Ru(1)-N(1)	87.20(8)	N(9)-N(8)-C(13)	108.7(2)
N(1)-Ru(1)-P(1)	93.78(7)	N(9)-N(10)-C(12)	109.1(2)
N(3)-Ru(1)-P(1)	176.78(6)	N(10)-C(12)-C(13)	106.8(3)
N(5)-Ru(1)-P(1)	94.69(7)	C(12)-C(13)-N(8)	107.4(3)
N(1)-Ru(1)-N(8)	172.44(9)	C(12)-C(13)-C(14)	138.3(3)
N(1)-Ru(1)-N(14)	98.53(9)	N(8)-C(13)-C(14)	114.3(2)
N(3)-Ru(1)-N(8)	89.46(9)	C(13)-C(14)-N(14)	115.4(2)
N(3)-Ru(1)-N(14)	88.58(9)	C(14)-N(14)-N(13)	107.4(2)
N(5)-Ru(1)-N(8)	96.06(9)	N(12)-N(13)-N(14)	108.2(2)
N(5)-Ru(1)-N(14)	169.09(9)	N(11)-N(12)-N(13)	109.6(2)
N(8)-Ru(1)-P(1)	92.75(7)	N(12)-N(11)-C(14)	105.2(2)
N(14)-Ru(1)-P(1)	94.19(7)	N(11)-C(14)-C(13)	134.8(3)

Si consideramos las distancias Ru-N correspondientes al ligando Tpms en esta estructura: i) la distancia más larga es aquella que se encuentra en posición trans al ligando fosfina, de acuerdo con la mayor influencia trans que presenta este ligando, ii) las distancias que ocupan las posiciones trans al ligando bicíclico formado (2.058(2) y 2.054(2) Å) son ligeramente más cortas que las encontradas en el complejo [Ru{N₃C₂(CO₂Et)₂}₂{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (**23b**).

Las distancias Ru-N correspondientes a los ligandos triazolato y tetrazolato y el resto de distancias y ángulos de enlace que conforman el nuevo ligando quelato formado, son análogas a las encontradas en el complejo **23b**.

La distancias C(12)-C(13) (1.355(4) Å) del anillo de triazol corresponde con la distancia esperada para un enlace doble C=C (1.34 Å). La distancia de enlace encontrada entre los dos átomos de carbono que enlazan ambos ciclos, C(13)-C(14) (1.443(4) Å), es intermedia entre la de un enlace doble (1.34 Å) y uno sencillo (1.54 Å), mostrando la conjugación existente entre los dos anillos.

Al igual que en el complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**23b**), en estado sólido el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(\text{N}^1,\text{N}^{1'})\text{-N}_3\text{C}(\text{H})\text{C-CN}_4\}\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**28**) presenta una estructura en capas que genera por la periodicidad del cristal a lo largo del plano de forman los ejes *a* y *c* (Figura 4.8).

La estructura cristalina revela la existencia de interacciones electrostáticas entre el catión sodio y los átomos de oxígeno y nitrógeno de tres unidades aniónicas y el átomo de oxígeno de una molécula de éter dietílico.

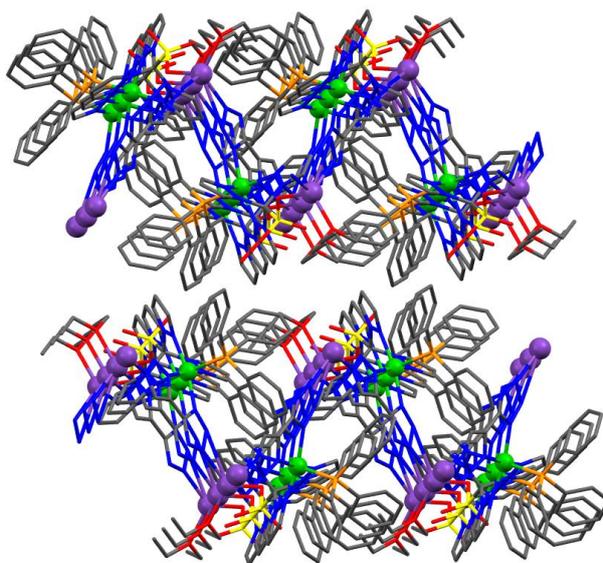


Figura 4.8: Estructura en capas obtenida para el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(\text{N}^1, \text{N}^1')\text{-N}_3\text{C}(\text{H})\text{C-CN}_4\}\{\kappa^3(\text{N}, \text{N}, \text{N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (**28**)· $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (**28**· $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). En esta estructura, se puede observar que no existen interacciones entre las capas.

En este caso, el catión sodio se encuentra tetracoordinado a un átomo de oxígeno del grupo sulfonato (2.370(2) Å) de una unidad aniónica, a uno de los átomos de nitrógeno del anillo de triazol formado (2.354(3) Å) de una segunda unidad y a otro átomo de nitrógeno de un anillo de tetrazol de una tercera unidad aniónica (2,359(3) Å), completando la tetracoordinación se encuentra un átomo de oxígeno de una molécula de éter dietílico (2.290 (3) Å) (Figura 4.9)

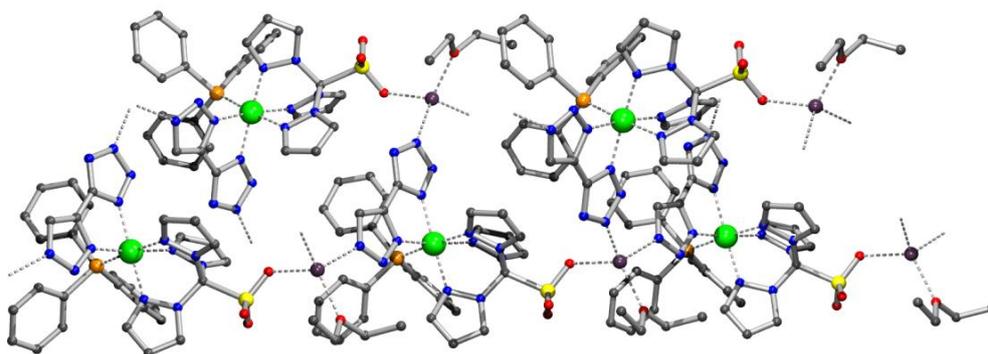
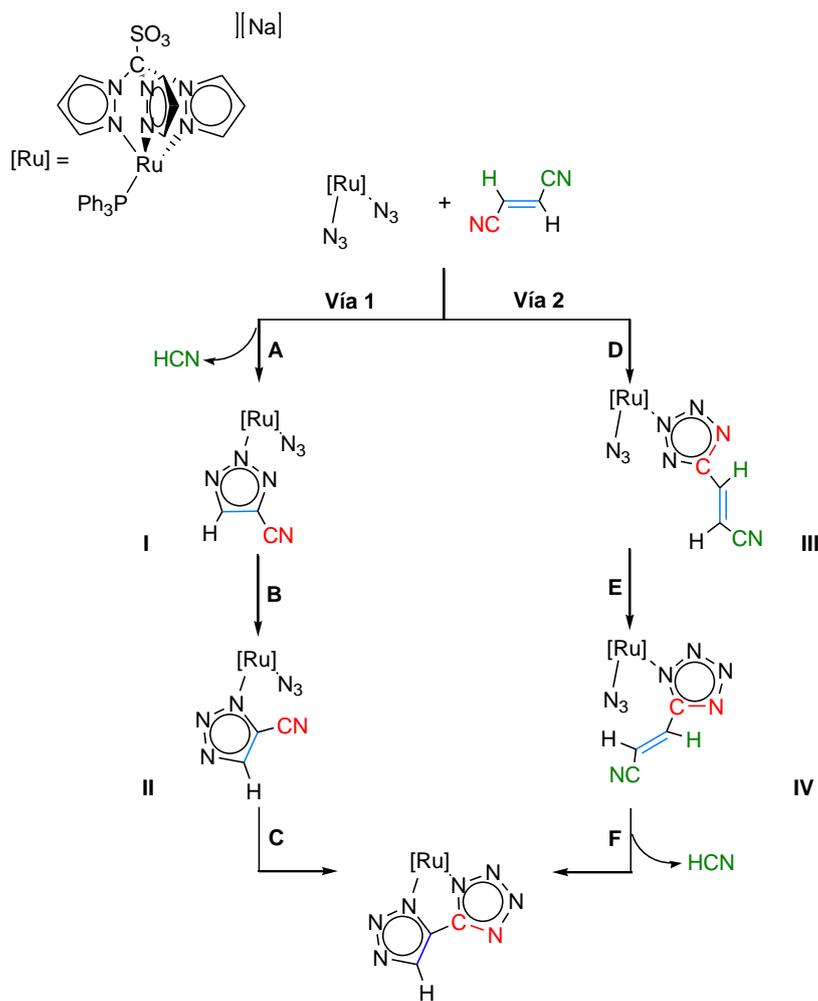


Figura 4.9: Vista de la estructura cristalina obtenida para el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(N^1, N^1)\text{-N}_3\text{C(H)C-CN}_4\}\{\kappa^3(N, N, N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (**28**· $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$), donde se observan las interacciones de los cationes sodio.

Los anillos de triazolatos se sitúan hacia la parte interna de la capa, mientras que los anillos aromáticos de la fosfina se sitúan hacia el exterior y no se observan interacciones entre las capas.

❖ *Mecanismo de la reacción.*

Existen dos mecanismos posibles para la formación del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(N^1, N^1)\text{-N}_3\text{C(H)C-CN}_4\}\{\kappa^3(N, N, N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**28**) dependiendo de si el primer paso es la reacción de cicloadición a través del grupo nitrilo o a través del alqueno (Esquema 4.7).



Esquema 4.7

Vía 1: En este mecanismo, en primer lugar se produce una reacción de cicloadición [3+2] entre uno de los ligandos azida del complejo **22** y el doble enlace del fumaronitrilo promovido por la pérdida de HCN, formando el triazolato intermedio I. Este intermedio I se propone coordinado a través del N(2) al igual que los complejos sintetizados en esta *Memoria*.

A continuación es necesaria una isomerización del intermedio I al intermedio II, en el que triazol se coordina a través del átomo N(1). Con esta isomerización, el grupo nitrilo se aproxima al ligando azida y permite que tenga lugar una segunda reacción de cicloadición [3+2] para formar el producto bicíclico final, el complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(\text{N}^1, \text{N}^{1'})\text{-N}_3\text{C}(\text{H})\text{C-CN}_4\}\{\kappa^3(\text{N}, \text{N}, \text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**28**)

Este mecanismo, se encuentra avalado por las reacciones de los complejos azida, $[\text{CpRu}(\text{N}_3)(\text{dppe})]^{34}$ y $[\text{TpRu}(\text{N}_3)(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)]^{35}$ con fumaronitrilo que dan lugar a productos con anillos de triazol coordinados análogos al intermedio I, formados por reacción del ligando azida con el doble enlace C=C promovido por la pérdida de una molécula de HCN.

Vía 2: La primera reacción de cicloadición [3+2] tiene lugar entre uno de los ligandos azida y un grupo nitrilo del fumaronitrilo, formando el intermedio III, que se propone coordinado por el átomo N(2) al centro metálico.

Posteriormente, se produce la isomerización de este intermedio III al intermedio IV, con una coordinación por el nitrógeno N(1). Así, se aproxima el doble enlace C=C al ligando azida para que tenga lugar una segunda reacción de cicloadición.

Esta reacción [3+2] entre el doble enlace y el ligando azida, promovida por la pérdida de una molécula de HCN, conduce al producto final **28**.

Este camino de reacción estaría apoyado por las cicloadiciones descritas para los complejos azida de Mo,³¹ In³⁹ y Mn⁴⁰ que reaccionan con fumaronitrilo, preferentemente, a través de uno de los grupos nitrilo. En estos casos, no se

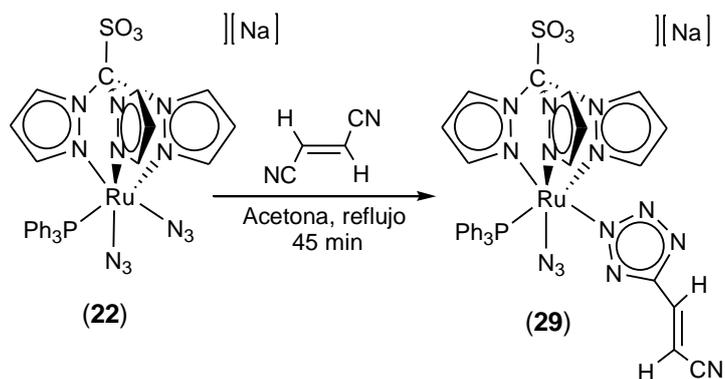
³⁹ Guillard, R.; Jagérovic, N.; Tabard, A.; Naillon, C.; Kadish, K. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1957.

⁴⁰ Cuillard, R.; Jagérovic, N.; Barbe, J. M.; Liu, Y. H.; Perrot, I.; Naillon, C.; Caemelbeck, E. V.; Kadish, K. M. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3041.

produce eliminación de HCN siendo estables los productos tetrazolato análogos al intermedio IV.

Con el fin de dilucidar cuál de las dos posibles vías mecanísticas conduce a la formación del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(N^1, N^1')\text{-N}_3\text{C(H)C-CN}_4\}\{\kappa^3(N, N, M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**28**) se monitorizó la reacción por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ observándose la formación de un complejo intermedio a tiempos cortos de reacción.

Cuando la reacción se detiene tras 45 minutos mediante el enfriamiento brusco se obtiene el complejo tetrazolato intermedio $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}\{\kappa^3(N, N, M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**29**) (Esquema 4.8). Este compuesto coincide con el intermedio IV, producto resultante de una primera reacción de cicloadición entre un grupo nitrilo del fumaronitrilo y uno de los ligandos azida coordinados al metal.



Esquema 4.8

El complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}\{\kappa^3(N, N, M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**29**), es un sólido amarillo, inestable en disolución ya que evoluciona rápidamente al complejo **28**, a pesar de su inestabilidad, ha sido posible su caracterización por las técnicas espectroscópicas habituales.

Los análisis elementales de C, H, N y S obtenidos para el complejo **29** avalan la estequiometría propuesta para este complejo.

En el espectro de IR de este complejo se pueden observar, además de las bandas del ligando Tpms correspondientes a una coordinación $\kappa^3(N,N,N)$, la banda de tensión del enlace triple CN a 2232 cm^{-1} , a 2048 cm^{-1} se observa una banda de intensidad media debido al ligando azida y a los enlaces C=N del tetrazol formado y a 1630 cm^{-1} la banda de absorción debida al doble enlace C=C.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **29**, se observa un único pico debido a la fosfina presente en el complejo a 54.3 ppm.

En el espectro de protón del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**29**), cabe destacar la presencia de dos dobletes a 4.82 y 4.02 ppm correspondientes a los protones de la olefina que muestran una estereoquímica *trans* ya que presentan una constante de acoplamiento de 11.0 Hz. Este valor para la constante de acoplamiento,

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **29**, se observan cuatro señales para el ligando tetrazolato, a 120.6 ppm se encuentra la señal debida al carbono cuaternario perteneciente al anillo de tetrazol y a 119.8 ppm aparece la señal del carbono CN. Los dos átomos de carbono de la olefina aparecen a 66.1 y 60.0 ppm siendo el más apantallado el que se encuentra directamente unido al ciclo de tetrazol.

En el espectro de masas-ESI del complejo **29**, se observa a 816 el pico correspondiente a la pérdida de CN, $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH})\}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)][\text{Na}]^-$ y a 819 el pico correspondiente al fragmento $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]^-$.

4. III Parte Experimental

4. III Parte Experimental

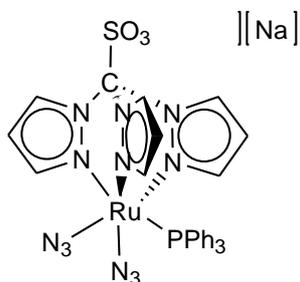
Todos los reactivos empleados en el presente capítulo, fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin purificación previa.

4. III. 1 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22)

Sobre una disolución del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) (100 mg, 0.105 mmol) en 20 mL de una mezcla de diclorometano/metanol (1:3), se añaden 10.0 equivalentes de NaN_3 (70 mg, 1.05 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a 65°C durante 4 horas. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo amarillo se extrae con acetona fría y se filtra sobre kieselghur. El filtrado amarillo resultante se concentra hasta un volumen de 1 mL aproximadamente, consiguiendo la precipitación del producto mediante la adición de 30 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido amarillo obtenido se lava con diclorometano (2 x 20 mL) y con hexano (3 x 30 mL) y se seca a vacío.

[Ru(N₃)₂{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (22)

Rendimiento: 65 %



Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₂₈H₂₄N₁₂NaO₃PRuS

Peso Molecular: 764.0 g/ mol

Conductividad Molar: 89 S·cm²·mol⁻¹
(en acetona)

Solubilidad (en agua, 20°C): 6.4 mg/mL

IR (KBr, cm⁻¹): 2048 mf (N=N=N); 1281 m, 1055 m (S-O); 832 d (C-N); 622 m (C-S).

¹H RMN (300.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 8.95 (m, 3H, H^{3,5} (pz)), 8.52 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.42-7.25 (m, 15H, PPh₃), 6.70 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 6.59 (dd, 1H, H⁴ (pz)), 6.01 (dd, 2H, H⁴ (pz)) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.7 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 147.1 (s, C-3,5 (pz)), 143.7 (s, C-3,5 (pz)), 136.3 (s, C-3,5 (pz)), 135.2 (s, C-3,5 (pz)), 133.9 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 129.1 (s, PPh₃), 127.8 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 106.3 (s, C-4 (pz)), 106.0 (s, C-4 (pz)), 90.8 (s, C-SO₃) ppm.

³¹P{¹H} RMN (162.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 52.5 (s, PPh₃).

Análisis Elemental (%): Calculado para C₂₈H₂₄N₁₂NaO₃PRuS: C (44.04); H (3.17); N (22.01); S (4.20). Encontrado: C (44.23); H (3.34); N (21.73); S (4.01).

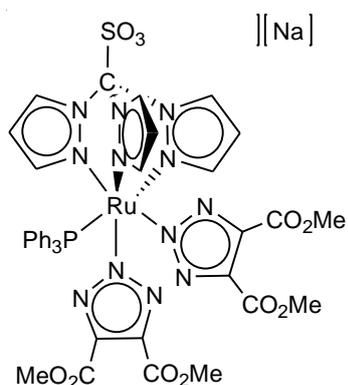
EM (ESI): m/z = 741 ([Ru(N₃)₂(Tpms)(PPh₃)₂]⁻, 100%).

4. III. 2 Reacciones de cicloadición [3+2] con alquinos activados.

4. III. 2. A Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (23a)

Sobre una disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) (100 mg, 0.131 mmol) en acetona (20 mL), se añaden 10.0 equivalentes de acetilendicarboxilato de dimetilo (158 μL , 1.31 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox. y el producto final se obtiene por precipitación con 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava abundantemente con hexano y éter dietílico y se seca a presión reducida.

$[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (23a)



Rendimiento: 51%

Color: Naranja

Fórmula Molecular: $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{NaO}_{11}\text{PRuS}$

Peso Molecular: 1048.1 g/mol

Conductividad Molar: $92 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
(en acetona)

IR (KBr, cm^{-1}): 2071 md (C=N); 1732 mf (C=O); 1294, 1092 (S-O); 833 (C-N); 622 (C-S) cm^{-1} .

^1H RMN (400.1 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 9.02 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.91 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.02 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.31 (m, 4H, PPh_3), 7.22 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.13 (m, 5H, PPh_3), 6.91 (m, 6H, PPh_3), 6.29 (dd, 1H, H^4 (pz)), 6.08 (dd, 2H, H^4 (pz)), 3.79 (s, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 163.0 (s, C=O), 149.0 (s, C-3,5 (pz)), 144.1 (s, C-3,5 (pz)), 139.3 (s, CCO_2CH_3), 136.1 (s, C-3,5 (pz)), 135.5 (s, C-3,5 (pz)), 134.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 133.8 (d, $J_{\text{CP}} = 39.0$ Hz, C-1 PPh_3), 129.0 (s, C-4 PPh_3), 127.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 106.0 (s, C-4 (pz)), 105.3 (s, C-4 (pz)), 90.8 (s, C- SO_3), 51.2 (s, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 51.8 (s, PPh_3) ppm.

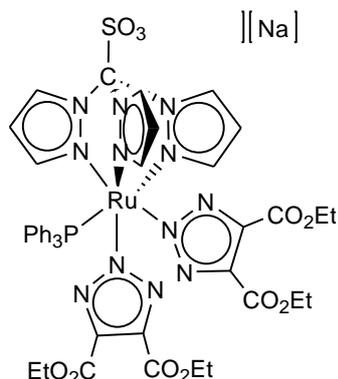
Análisis Elemental: Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{NaO}_{11}\text{PRuS}$: C (45.85); H (3.46); N (16.04). Encontrado: C (45.91); H (3.46); N (15.97).

EM (ESI): $m/z = 1025$ ($[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]^-$, 100%); 763 ($[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\}_2(\text{Tpms})]^-$, 55%).

4. III. 2. B Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (23b)

Sobre una disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) (100 mg, 0.131 mmol) en acetona (15 mL), se añaden 10.0 equivalentes de acetilendicarboxilato de dietilo (217 μL , 1.31 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 18 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselguhr. La disolución amarilla resultante se concentra hasta un volumen final de 1 mL aproximadamente, y el producto final se obtiene por precipitación con 50 mL de hexano. Se decantan los disolventes y el sólido se lava con hexano (3 x 15 mL) y éter dietílico (3 x 15 mL) y se seca a vacío.

[Ru{N₃C₂(CO₂Et)₂}₂{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)][Na] (23b)

**Rendimiento:** 53%**Color:** Naranja**Fórmula Molecular:** C₄₄H₄₄N₁₂NaO₁₁PRuS**Peso Molecular:** 1104.2 g/mol**Conductividad Molar:** 81 S·cm²·mol⁻¹
(en acetona)

IR (KBr, cm⁻¹): 2077 md (C=N); 1725 mf (C=O); 1296, 1092 (S-O); 834 (C-N); 622 (C-S) cm⁻¹.

¹H RMN (400.5 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 9.00 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.90 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.18 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.30 (m, 5H, H^{3,5} (pz) y PPh₃), 7.13 (m, 6H, PPh₃), 6.94 (m, 6H, PPh₃), 6.31 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.06 (d, 2H, H⁴ (pz)), 4.26 (c, 8H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂), 1.28 (t, 12H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 162.8 (s, C=O), 149.0 (s, C-3,5 (pz)), 144.2 (s, C-3,5 (pz)), 139.5 (s, CCO₂Et), 136.0 (s, C-3,5 (pz)), 135.5 (s, C-3,5 (pz)), 134.2 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 133.9 (d, J_{CP} = 39.0 Hz, C-1 PPh₃), 128.9 (s, C-4 PPh₃), 127.4 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 105.9 (s, C-4 (pz)), 105.1 (s, C-4 (pz)), 90.6 (C-SO₃), 60.4 (s, CH₂), 13.6 (s, CH₃) ppm.

³¹P{¹H} RMN (162.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 51.9 (s, PPh₃) ppm.

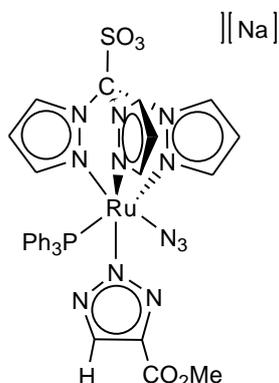
Análisis Elemental: Calculado para C₄₄H₄₄N₁₂NaO₁₁PRuS: C (47.87); H (4.02); N (15.22); S (2.90). Encontrado: C (47.81); H (3.93); N (15.07); S (3.11)

EM (ESI): $m/z = 1081$ ($[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]^-$, 57%).

4. III. 2. C Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2\text{Me})\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (24)

Sobre una disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**22**) (100 mg, 0.131 mmol) en acetona (20 mL) se añaden 10.0 equivalentes de propionato de metilo (118 μL , 1.31 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 15 horas obteniéndose la precipitación del complejo. Se decanta la disolución sobrenadante y el sólido se lava con hexano (3 x 20 mL) y se seca a presión reducida.

$[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (24)



Rendimiento: 40%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{NaO}_5\text{PRuS}$

Peso Molecular: 848.1 g/mol

Conductividad Molar: $89 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
(en acetona)

IR (KBr, cm^{-1}): 2052 mf (N=N=N); 1708 f (C=O); 1295, 1055 (S-O); 833 (C-N); 622 (C-S) cm^{-1} .

^1H RMN (400.5 MHz, CD_3OD , 20°C): 9.01 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.98 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.89 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.87 (s, 1H, CH), 7.36 (m, 3H, PPh_3), 7.31 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.21 (m, 7H, PPh_3), 6.99 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.98 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.85 (m, 5H, PPh_3), 6.43 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.21 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.05 (d, 1H, H^4 (pz)), 3.81 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.7 MHz, CD_3OD , 20°C): 163.1 (s, C=O), 149.8 (s, C-3,5 (pz)), 146.9 (s, C-3,5 (pz)), 138.9 (s, CH), 137.7 (s, CCO_2CH_3), 136.1 (s, C-3,5 (pz)), 136.0 (s, C-3,5 (pz)), 133.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 132.7 (s, C-4 PPh_3), 127.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 106.5 (s, C-4 (pz)), 106.1 (s, C-4 (pz)), 91.5 (s, C- SO_3), 52.6 (s, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.1 MHz, CD_3OD , 20°C): 52.5 (s, PPh_3) ppm.

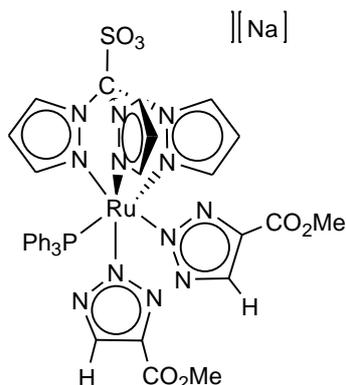
Análisis Elemental: Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{NaO}_5\text{PRuS}$: C (45.34); H (3.33); N (19.83); S (3.78). Encontrado: C (45.39); H (3.45); N (20.06); S (3.64).

EM (ESI): $m/z = 825$ ($[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]^-$, 100%), 563 ($[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_3\text{C}_2\text{HCO}_2\text{Me}\}(\text{Tpms})]^-$, 48%).

4. III. 2. D Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}(\text{CO}_2\text{Me}))_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (25)

Sobre una disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N},\text{N},\text{M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) (100 mg, 0.131 mmol) en acetona (30 mL), se añaden 10.0 equivalentes de propiolato de metilo (120 μL , 1.31 mmol) y la mezcla de reacción, se calienta a la temperatura de reflujo del disolvente durante 6 horas, observándose la precipitación de un sólido. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con hexano (3 x 20 mL) y se seca a vacío.

[Ru{N₃C₂HCO₂Me}₂{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)][Na] (25)



Rendimiento: 46%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₃₆H₃₂N₁₂NaO₇PRuS

Peso Molecular: 932.1 g/mol

Conductividad Molar: 109 S cm² mol⁻¹
(en metanol)

IR (KBr, cm⁻¹): 2047 d (C=N); 1707 f (C=O); 1297, 1055 (S-O); 748 (C-N); 623 (C-S).

¹H RMN (300.1 MHz, CD₃OD, 20°C): 9.01 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.95 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.82 (s, 2H, CH), 7.31 (m, 3H, PPh₃), 7.10 (m, 6H, PPh₃), 6.91 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 6.70 (m, 6H, PPh₃), 6.55 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.32 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.15 (d, 2H, H⁴ (pz)), 3.77 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, CD₃OD, 20°C): 162.3 (s, C=O), 148.8 (s, C-3,5 (pz)), 143.6 (s, C-3,5 (pz)), 139.7 (s, CH), 137.4 (s, CCO₂CH₃), 136.2 (s, C-3,5 (pz)), 135.3 (s, C-3,5 (pz)), 133.3 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 132.8 (d, J_{CP} = 39.0 Hz, C-1 PPh₃), 129.2 (s, C-4 PPh₃), 127.6 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 106.9 (s, C-4 (pz)), 106.2 (s, C-4 (pz)), 91.4 (s, C-SO₃), 50.1 (s, CH₃) ppm.

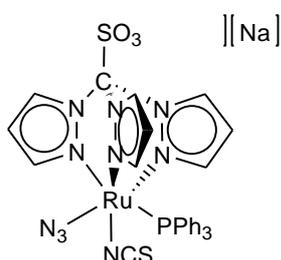
³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CD₃OD, 20°C): 51.5 (s, PPh₃) ppm.

Análisis Elemental: Calculado para C₃₆H₃₂N₁₂NaO₇PRuS: C (46.40); H (3.46); N (18.04). Encontrado: C (46.33); H (3.78); N (17.86).

4. III. 3 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCS})\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (26)

Sobre una disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) (100 mg, 0.131 mmol) en acetona (30 mL) se añaden 4.0 equivalentes de CS_2 (35 μL , 0.576 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 8 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente a presión reducida y el residuo morado resultante se lava con éter dietílico (3 x 30 mL) y se seca a presión reducida.

$[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{NCS})\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (26)



Rendimiento: 55%

Color: Morado

Fórmula Molecular: $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{NaO}_3\text{PRuS}_2$

Peso Molecular: 780.0 g/mol

Conductividad Molar: $113 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
(en acetona)

IR (KBr, cm^{-1}): 2117 m (NCS); 2060 m (N_3); 1275, 1056 (S-O); 832 (C-N); 623 (C-S).

^1H RMN (400.1 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 8.95 (m, 3H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.34-7.30 (m, 15H, PPh_3), 6.74 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.65 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.57 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 6.10 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.07 (d, 1H, H^4 (pz)), 6.03 (d, 1H, H^4 (pz)) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 147.1 (s, C-3,5 (pz)), 146.9 (s, C-3,5 (pz)), 146.7 (s, C-3,5 (pz)), 136.4 (s, C-3,5 (pz)), 136.2 (s, C-3,5 (pz)), 135.1 (s, C-3,5 (pz)), 134.5 (s, NCS), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0 \text{ Hz}$, PPh_3), 133.4 (d, $J_{\text{CP}} = 41.0$

Parte Experimental

Hz, C-1 PPh₃), 129.2 (s, C-4 PPh₃), 128.0 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, PPh₃), 106.4 (s, C-4 (pz)), 106.2 (s, C-4 (pz)), 106.1 (s, C-4 (pz)), 91.2 (s, C-SO₃) ppm.

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 51.5 (s, PPh₃) ppm.

Análisis Elemental: Calculado para C₂₉H₂₄N₁₀NaO₃PRuS₂: C (44.67); H (3.10); N (17.96); S (8.22). Encontrado: C (44.52); H (3.29); N (18.05); S (8.52).

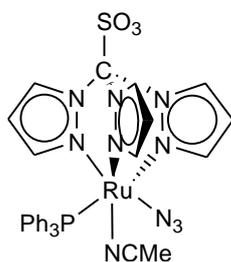
EM (ESI): m/z = 757 ([Ru(N₃)(NCS)(Tpms)(PPh₃)]⁻, 48%).

4. III. 4 Reactividad del complejo [Ru(N₃)₂{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)][Na] (22) frente a nitrilos.

4. III. 4. A Síntesis y caracterización del complejo [Ru(N₃)(NCMe){κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] (27a)

Una disolución del complejo [Ru(N₃)₂{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)][Na] (22) (100 mg, 0.131 mmol) en acetonitrilo (30 mL) se agita a la temperatura de reflujo del disolvente durante 6 días. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselghur, el filtrado se concentra hasta un volumen final de 1 mL aproximadamente. La adición de 30 mL de hexano da lugar a la precipitación de un sólido. Se decanta la disolución sobrenadante y el sólido amarillo se lava con hexano (3 x 20 mL) y se seca a presión reducida.

[Ru(N₃)(NCMe){κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] (27a)

**Rendimiento:** 86%**Color:** Amarillo**Fórmula Molecular:** C₃₀H₂₇N₁₀O₃PRuS**Peso Molecular:** 740.1 g/mol

IR (KBr, cm⁻¹): 2131 d (NCMe); 2036 f (N₃); 1281, 1054 (S-O); 834 (C-N); 625 (C-S).

¹H RMN (300.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 9.03 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 8.99 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.32 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.54-7.24 (m, 15H, PPh₃), 7.10 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.95 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 6.67 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.24 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.17 (d, 1H, H⁴ (pz)), 2.47 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 147.2 (s, C-3,5 (pz)), 146.9 (s, C-3,5 (pz)), 143.5 (s, C-3,5 (pz)), 137.1 (s, C-3,5 (pz)), 137.0 (s, C-3,5 (pz)), 135.9 (s, C-3,5 (pz)), 133.6 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 131.9 (d, J_{CP} = 41.0 Hz, C-1 PPh₃), 130.0 (s, C-4 PPh₃), 128.3 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 124.0 (s, NCCH₃), 107.2 (s, C-4 (pz)), 106.9 (s, C-4 (pz)), 106.8 (s, C-4 (pz)), 90.9 (s, C-SO₃), 4.1 (s, NCCH₃) ppm.

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 49.2 (s, PPh₃) ppm.

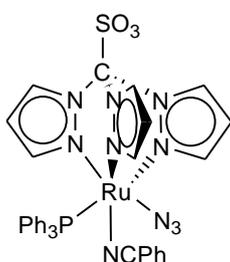
Análisis Elemental: Calculado para C₃₀H₂₇N₁₀O₃PRuS: C (48.71); H (3.68); N (18.94); S (4.33). Encontrado: C (48.50); H (3.65); N (19.24); S (4.25).

EM (ESI): m/z = 763 ([Ru(N₃)(NCMe)(Tpms)(PPh₃)]+Na)⁺, 100%.

4. III. 4. B Síntesis y caracterización del complejo [Ru(N₃)(NCPH){κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] (27b)

Sobre una disolución del complejo [Ru(N₃)₂{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (**22**) (100 mg, 0.131 mmol) en tolueno (15 mL), se añaden 10.0 equivalentes de benzonitrilo (66 μL, 0.650 mmol) y la mezcla de reacción se mantiene a temperatura de reflujo durante 5 horas. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente y el residuo amarillo obtenido se extrae con diclorometano y se filtra sobre kieselghur. El filtrado se concentra hasta un volumen final de 1 mL aprox. y la adición de 30 mL de hexano da lugar a la precipitación de un sólido. Se decanta la disolución sobrenadante y el sólido amarillo se lava con hexano (3 x 20 mL) y se seca a presión reducida.

[Ru(N₃)(NCPH){κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] (27b)



Rendimiento: 88%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₃₅H₂₉N₁₀O₃PRuS

Peso Molecular: 802.1 g/mol

IR (KBr, cm⁻¹): 2236 d (CN); 2038 f (N₃); 1284, 1054 (S-O); 802 (C-N); 621 (C-S).

¹H RMN (300.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 9.05 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 9.01 (d, 2H, H^{3,5} (pz)), 8.40 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.77-7.19 (m, 21H, PPh₃, Ph y H^{3,5} (pz)), 7.16 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.00 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.30 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.20 (d, 1H, H⁴ (pz)) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 148.0 (s, C-3,5 (pz)), 146.6 (s, C-3,5 (pz)), 143.5 (s, C-3,5 (pz)), 137.0 (s, C-3,5 (pz)), 135.9 (s, C-3,5 (pz)), 133.7 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 131.8 (s, Ph), 130.1 (s, C-4 PPh₃), 128.9 (s, Ph), 128.4 (d,

$^2J_{CP} = 9.0$ Hz, PPh₃), 128.1 (s, Ph), 125.2 (s, NCPH), 107.4 (s, C-4 (pz)), 107.1 (s, C-4 (pz)), 106.9 (s, C-4 (pz)), 90.9 (s, C-SO₃) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.5 MHz, Acetona-*d*₆, 20°C): 48.8 (s, PPh₃) ppm.

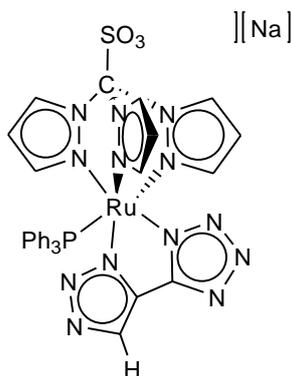
Análisis Elemental: Calculado para C₃₅H₂₉N₁₀O₃PRuS: C (52.43); H (3.65); N (17.47); S (4.00). Encontrado: C (52.35); H (4.00); N (17.34); S (3.60).

EM (ESI): *m/z* = 825 ([Ru(N₃)(NCPH)(Tpms)(PPh₃)]+Na)⁺, 49%), 721 ([Ru(N₃)(Tpms)(PPh₃)]+Na)⁺, 95%.

4. III. 4. C Síntesis y caracterización del complejo [Ru{κ²(N',N')-N₃C(H)C-CN₄}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (28)

Sobre una disolución del complejo [Ru(N₃)₂{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (22) (100 mg, 0.131 mmol) en acetona (30 mL), se añaden 5.0 equivalentes de fumaronitrilo (52 mg, 0.655 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a la temperatura de reflujo del disolvente durante 5 horas. La disolución resultante se concentra y la adición de hexano (50 mL) da lugar a la precipitación de un sólido. Se decantan los disolventes, el sólido se lava con hexano (3 x 30 mL) y se seca a presión reducida.

[Ru{κ²(N¹,N¹)-N₃C(H)C-CN₄}{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (28)



Rendimiento: 40%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: C₃₁H₂₅N₁₃NaO₃PRuS

Peso Molecular: 815.1 g/mol

Conductividad Molar: 95 S·cm²·mol⁻¹
(en acetona)

IR (KBr, cm⁻¹): 2055 m (C=N); 1624 m (C=C); 1298, 1056 (S-O); 746 (C-N); 623 (C-S).

¹H RMN (400.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 9.10 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 9.04 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.89 (s, 1H, CH), 7.59 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.53 (d, 1H, H^{3,5} (pz)), 7.34-6.59 (m, 15H, PPh₃), 6.27 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.21 (d, 1H, H⁴ (pz)), 6.16 (m, 2H, H⁴ y H^{3,5} (pz)) ppm.

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 158.2 (s, N₄C), 149.1 (s, C-3,5 (pz)), 148.6 (s, C-3,5 (pz)), 140.5 (s, C-3,5 (pz)), 136.4 (s, C-3,5 (pz)), 136.3 (s, C-3,5 (pz)), 135.6 (s, CH-C), 135.3 (s, C-3,5 (pz)), 133.4 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 133.1 (d, J_{CP} = 41.0 Hz, C-1 PPh₃), 129.3 (s, C-4 PPh₃), 127.8 (d, ²J_{CP} = 9.0 Hz, PPh₃), 127.6 (s, CH), 106.5 (s, C-4 (pz)), 106.3 (s, C-4 (pz)), 106.1 (s, C-4 (pz)), 91.3 (s, C-SO₃) ppm.

³¹P{¹H} RMN (162.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C): 52.2 (s, PPh₃) ppm.

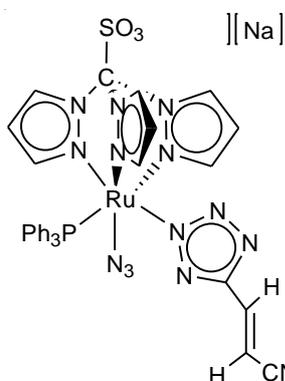
Análisis Elemental: Calculado para C₃₂H₂₆N₁₄NaO₃PRuS: C (45.70); H (3.09); N (22.35); S (3.94). Encontrado: C (45.64); H (3.30); N (22.09); S (3.81).

EM (ESI): $m/z = 792$ ($[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CN})_4\}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]$, 95%).

4. III. 4. D Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (29)

Sobre una disolución del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (22) (100 mg, 0.131 mmol) en acetona a reflujo (60 mL), se añaden 5.0 equivalentes de fumaronitrilo (52 mg, 0.655 mmol). Transcurridos 45 minutos, se detiene la reacción introduciendo el matraz en un baño de hielo. Se evapora el disolvente a 0°C y el residuo amarillo se lava con éter dietílico (3 x 30 mL). El sólido se seca a presión reducida.

$[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (29)



Rendimiento: 58%

Color: Amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_{14}\text{NaO}_3\text{PRuS}$

Peso Molecular: 842.1 g/mol

IR (KBr, cm^{-1}): 2232 d (CN); 2048 m (N_3 y C=N); 1630 m (C=C); 1277, 1055 (S-O); 833 (C-N); 623 (C-S).

^1H RMN (400.1 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 8.99 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 8.79 (d, 1H, $\text{H}^{3,5}$ (pz)), 7.90-6.96 (m, 18H, $\text{H}^{3,5}$ (pz) y PPh_3), 6.25 (d, 2H, H^4 (pz)), 6.20 (d, 1H, H^4 (pz)), 4.82 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, =CH(CN)), 4.02 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, CH=CH(CN)) ppm.

Parte Experimental

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 147.9 (s, C-3,5 (pz)), 147.7 (s, C-3,5 (pz)), 141.1 (s, C-3,5 (pz)), 140.6 (s, C-3,5 (pz)), 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 129.2 (s, C-4 PPh_3), 128.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, PPh_3), 120.6 (s, $\text{N}_4\text{CCH}=\text{CH}(\text{CN})$), 119.8 (s, $\text{N}_4\text{CCH}=\text{CH}(\text{CN})$), 106.7 (s, C-4 (pz)), 106.4 (s, C-4 (pz)), 66.1 (s, $\text{N}_4\text{CCH}=\text{CH}(\text{CN})$), 60.0 (s, $\text{N}_4\text{CCH}=\text{CH}(\text{CN})$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.9 MHz, Acetona- d_6 , 20°C): 54.3 (s, PPh_3) ppm.

Análisis Elemental: Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_{14}\text{NaO}_3\text{PRuS}$: C (45.66); H (3.11); N (23.30); S (3.81). Encontrado: C (45.66); H (3.30); N (23.62); S (3.84).

EM (ESI): $m/z = 816$ ($[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)][\text{Na}]^+$, 100%); 819 ($[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C}(\text{CH}=\text{CH}(\text{CN}))\}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)]^-$, 53%).

Conclusiones

Conclusiones

1. Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de complejos semisandwich de rutenio(II) con el ligando escorpionato tris(pirazolil)metanosulfonato (Tpms). La presencia de un grupo sulfonato no es suficiente para inducir solubilidad en agua en los compuestos preparados.

2. El ligando Tpms presenta diferentes modos de coordinación. En nuestro caso, se han obtenido isómeros con el ligando Tpms coordinado $\kappa^3(N,N,N)$ o $\kappa^3(N,N,O)$ dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas y de los ligandos presentes en la esfera de coordinación del metal.

3. Para los complejos $[\text{RuCl}(\text{Tpms})(\text{PPh}_3)_2]$ se observa la isomerización en disolución del modo de coordinación $\kappa^3(N,N,O)$ al $\kappa^3(N,N,N)$. La presencia de ligandos N-dadores, como piridina o acetonitrilo, en el entorno de coordinación del metal estabiliza la coordinación $\kappa^3(N,N,O)$ del ligando Tpms.

4. Se han sintetizado y caracterizado complejos de rutenio(II) con el ligando Tpms y la fosfina hidrosoluble PTA, $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) y $[\text{RuCl}\{\kappa^3(N,N,N)\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**6**). A pesar de que ambos ligandos se caracterizan por inducir solubilidad acuosa en los complejos de los que forman parte, todos los complejos sintetizados han resultado ser insolubles en agua, excepto el complejo **6** que presenta una solubilidad en agua de 1.8 mg/mL.

5. El complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)(\text{PTA})]$ (**5**) reacciona con electrófilos a través de uno de los átomos de nitrógeno del esqueleto tipo adamantano de la fosfina PTA, lo que permite sintetizar nuevos complejos de rutenio(II) con fosfinas derivadas de la PTA.

6. Se ha sintetizado el complejo hidruro $[\text{RuH}\{\kappa^2(\text{N,N})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_3]$ (**15**), cuya estructura obtenida por difracción de rayos X revela la coordinación $\kappa^2(\text{N,N})$ del ligando escorpionato, constituyendo el primer ejemplo de un complejo de rutenio con este modo de coordinación del ligando.

7. El complejo $[\text{RuH}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PTA})_2]$ (**14**) experimenta reacciones de inserción de alquinos en el enlace Ru-H para formar los complejos alqueno correspondientes, en un proceso estereo y regio-selectivo.

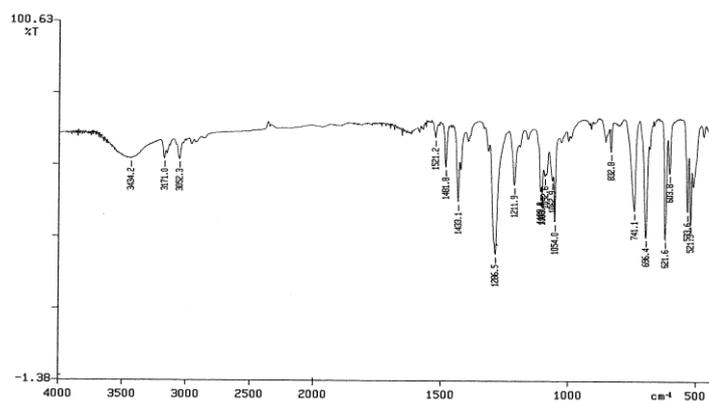
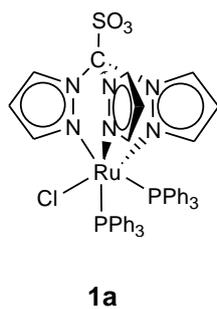
8. La reacción del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**1a**) con un exceso de NaN_3 conduce a la formación del complejo aniónico $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**). Este complejo reacciona con los alquinos acetilendicarboxilato de dimetilo, acetilendicarboxilato de dietilo o propiolato de metilo dando lugar a procesos de cicloadición 1,3 dipolares que conducen a la formación de los compuestos triazolato correspondientes. La estructura del complejo $[\text{Ru}\{\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2\}_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**23b**) ha sido determinado por difracción de rayos X y revela la existencia de interacciones electrostáticas entre los cationes sodio y los heteroátomos de unidades aniónicas de complejo formando una estructura tubular a lo largo del eje *a*.

9. En la reacción del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2\{\kappa^3(\text{N,N,M})\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)_2][\text{Na}]$ (**22**) con fumaronitrilo se producen dos reacciones de cicloadición [3+2] consecutivas que conducen a un compuesto bicíclico sin precedentes en la bibliografía.

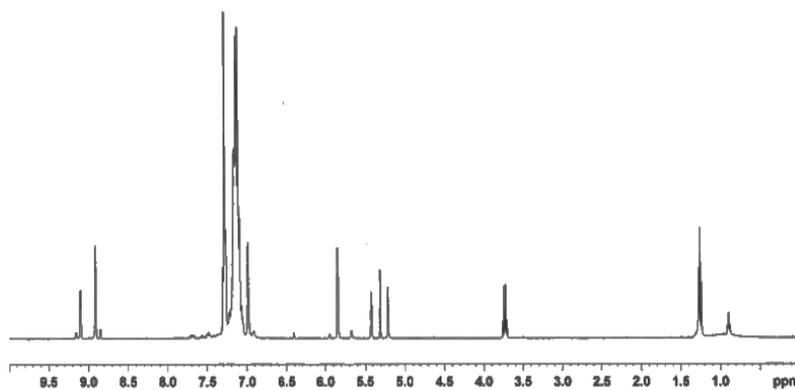
10. El mecanismo para la formación del complejo $[\text{Ru}\{\kappa^2(N',N')\text{-N}_3\text{C(H)C-CN}_4\}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**28**) ha sido claramente establecido mediante el aislamiento del complejo $[\text{Ru}(\text{N}_3)\{\text{N}_4\text{C(CH=CH(CN))}\}\{\kappa^3(N,N,M)\text{-Tpms}\}(\text{PPh}_3)][\text{Na}]$ (**29**) que actúa como intermedio.

Apéndice I:

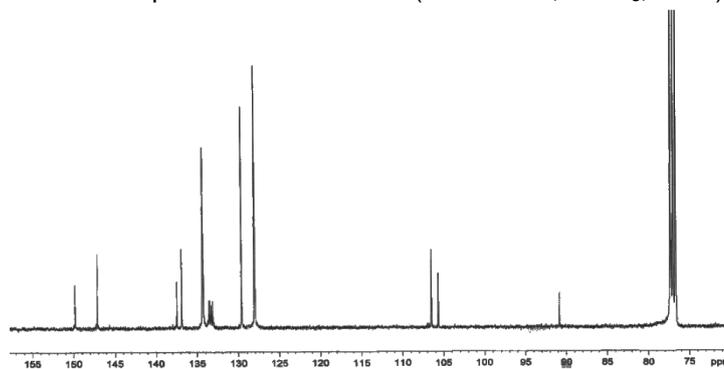
Espectros Seleccionados



Espectro IR (KBr) del complejo **1a**

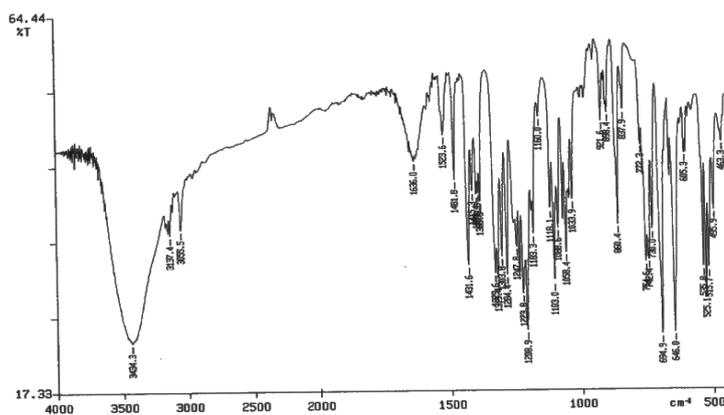
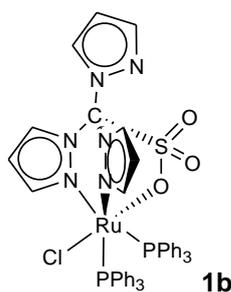
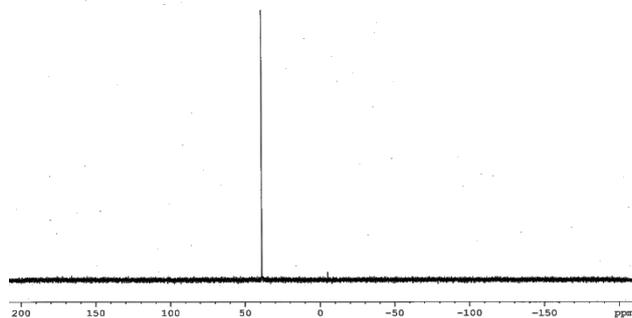


Espectro de RMN de ^1H (400.5 MHz, CDCl_3 , 20°C)

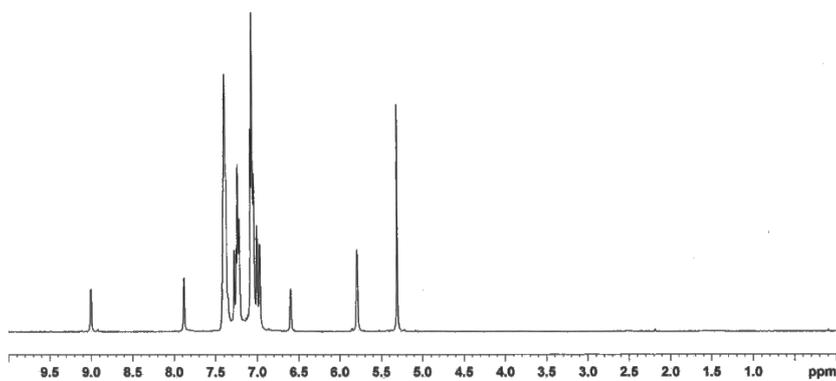


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C)

Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 20°C) del complejo **1a**

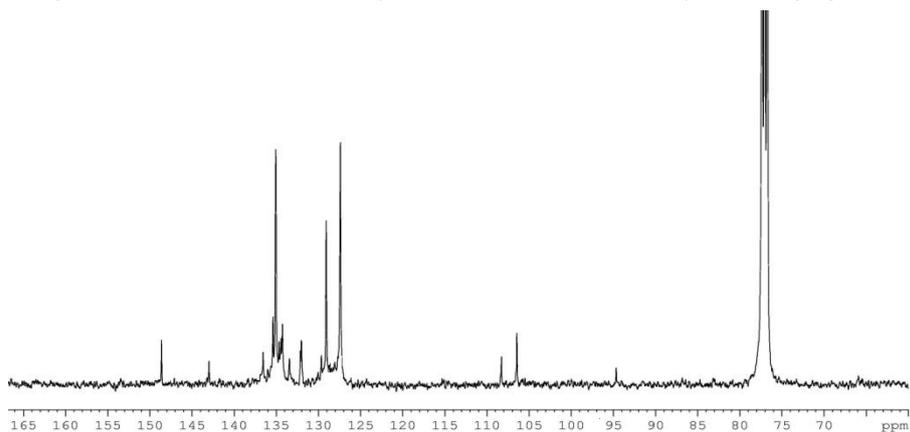


Espectro IR (KBr) del complejo **1b**

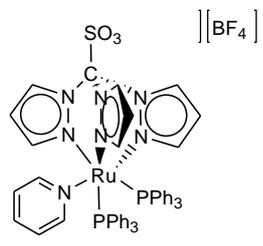
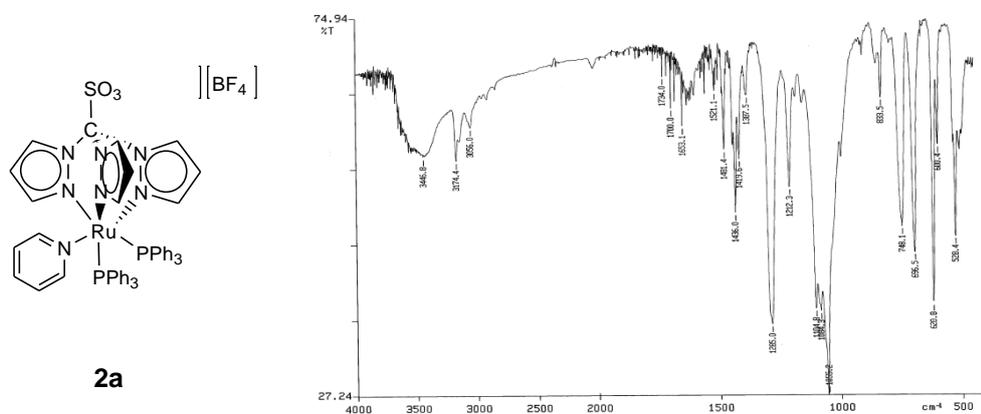
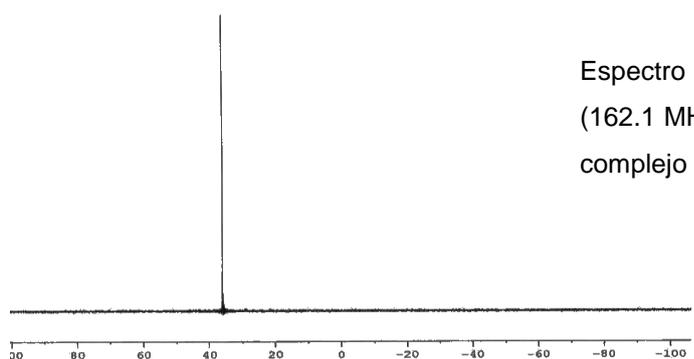


Espectro de RMN de ^1H (400.5 MHz, CDCl_3 , 20°C)

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , -20°C) del complejo **1b**



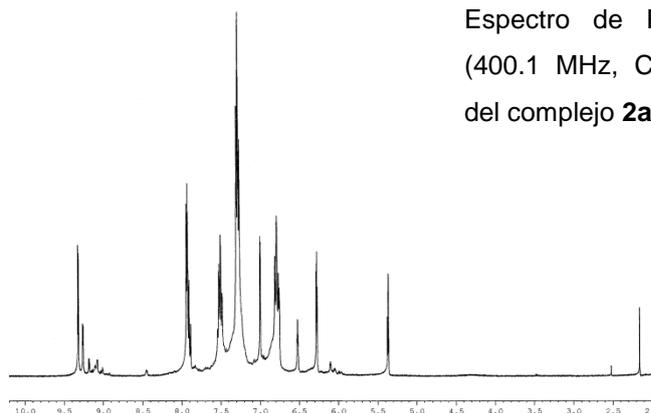
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, CDCl_3 , 20°C) del complejo **1b**



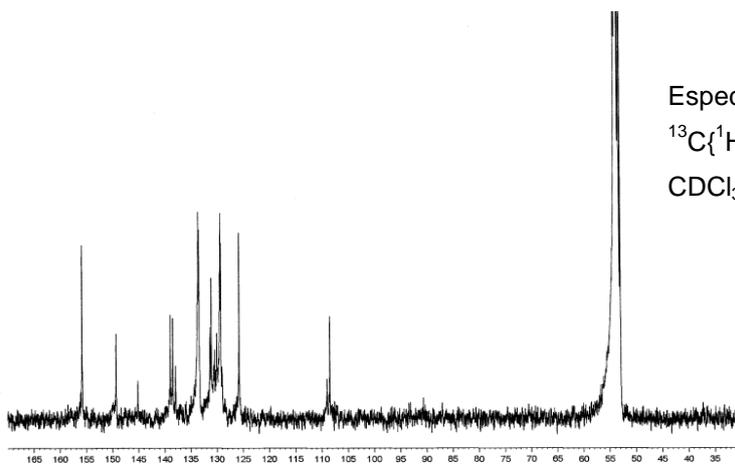
2a

Espectro de IR (KBr)

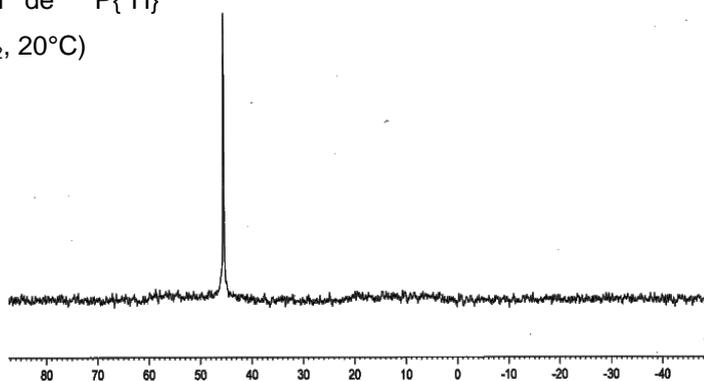
Espectro de RMN de ^1H
(400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)
del complejo **2a**

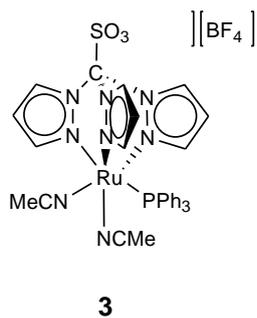


Espectro de RMN de
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz,
 CDCl_3 , 20°C)

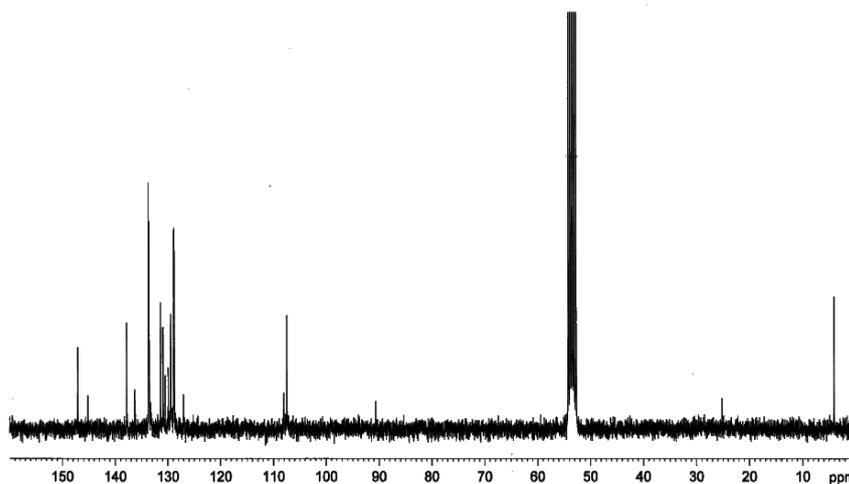
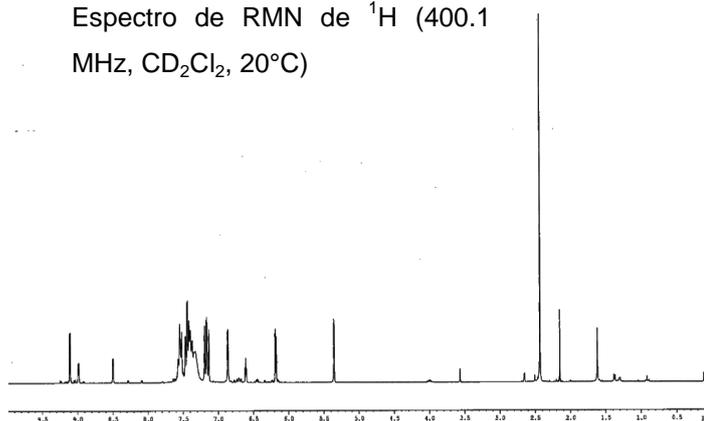


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
(162.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

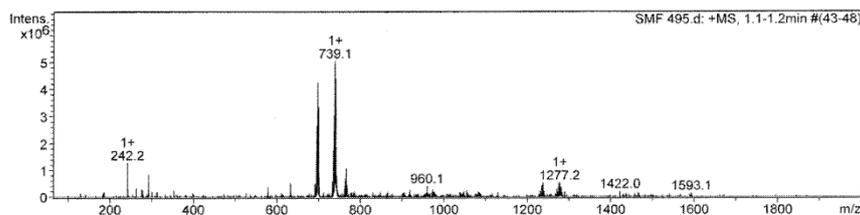




Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

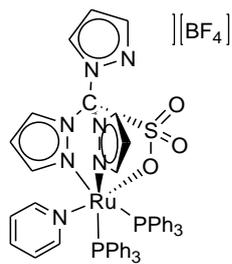


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)



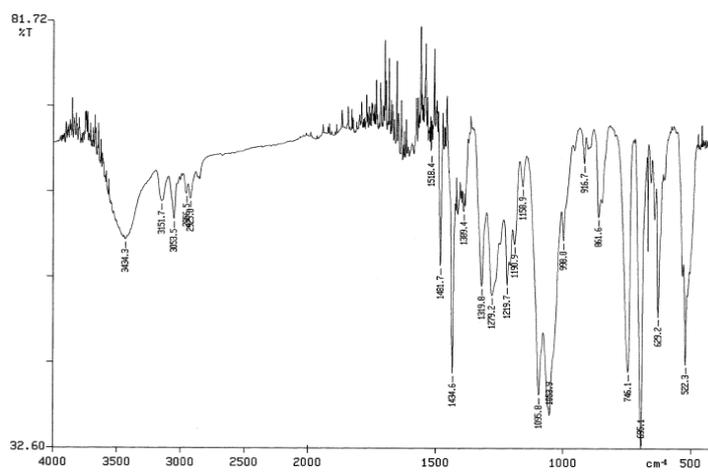
Espectro de Masas (ESI)

Espectros Seleccionados

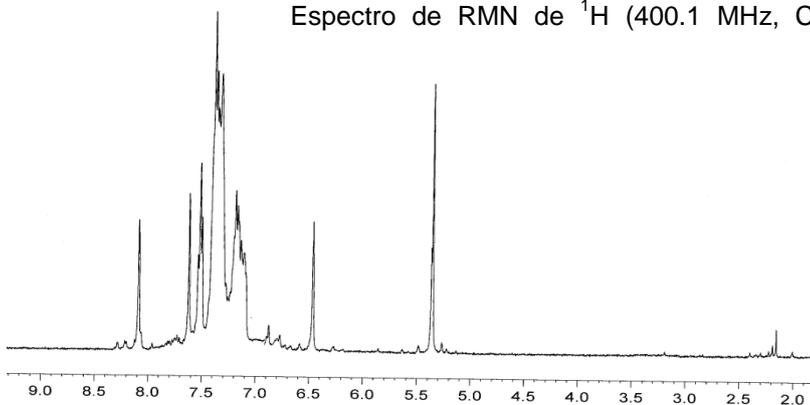


2b

Espectro de IR (KBr)

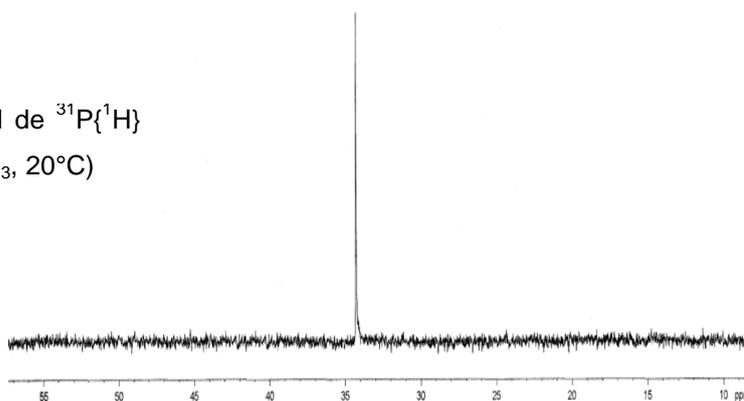


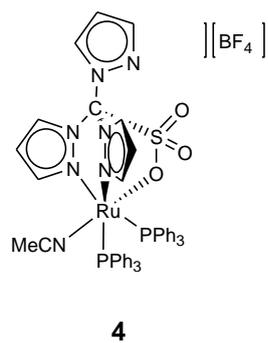
Espectro de RMN de ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂,



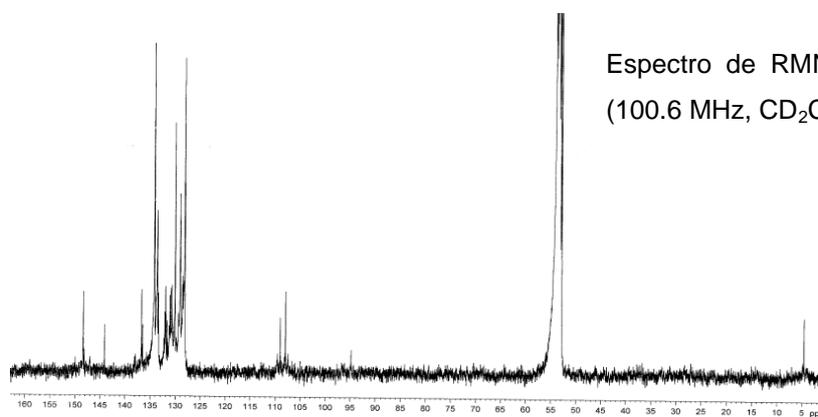
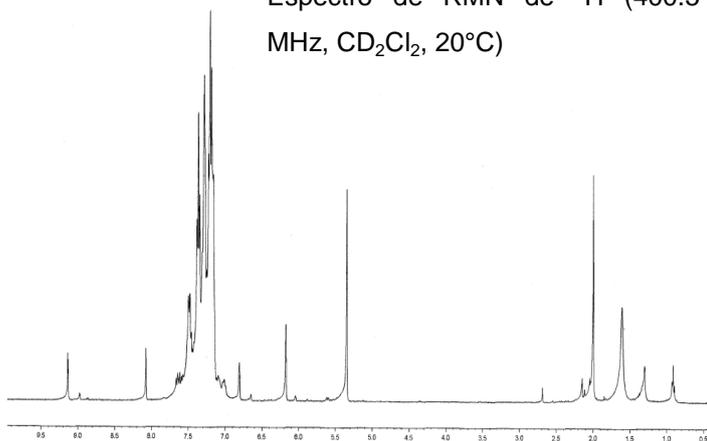
Espectro de RMN de ³¹P{¹H}

(121.5 MHz, CDCl₃, 20°C)



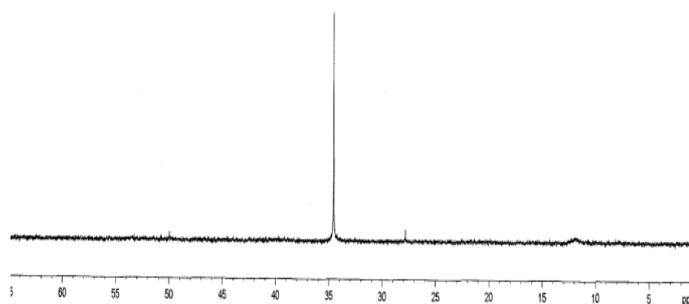


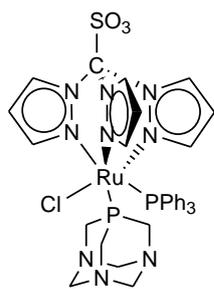
Espectro de RMN de ^1H (400.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

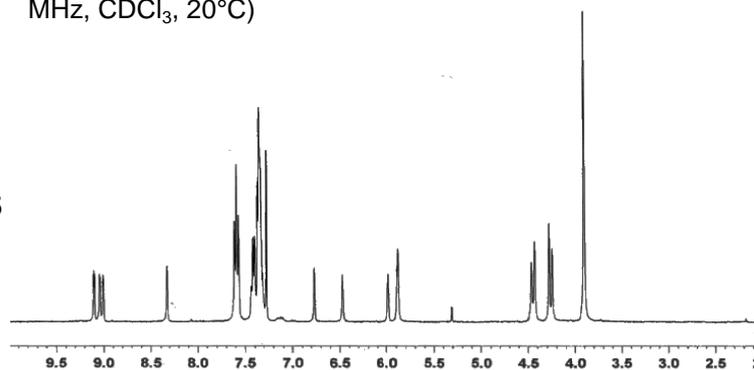
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.14 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)



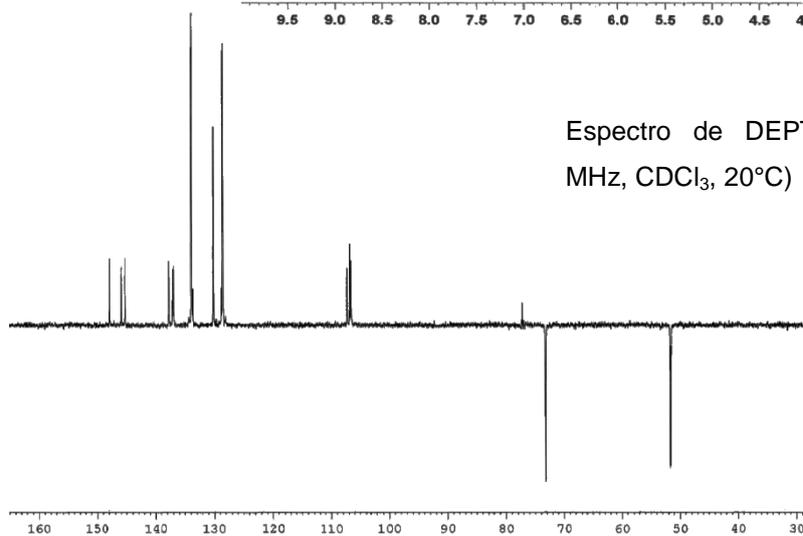


5

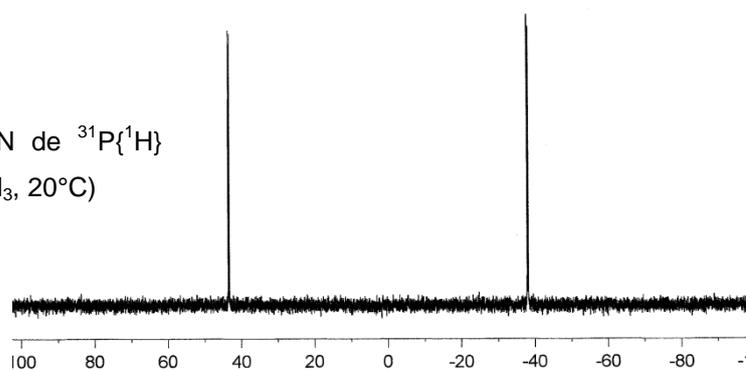
Espectro de RMN de ¹H (400.5 MHz, CDCl₃, 20°C)

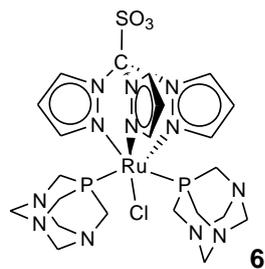


Espectro de DEPT135 (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C)

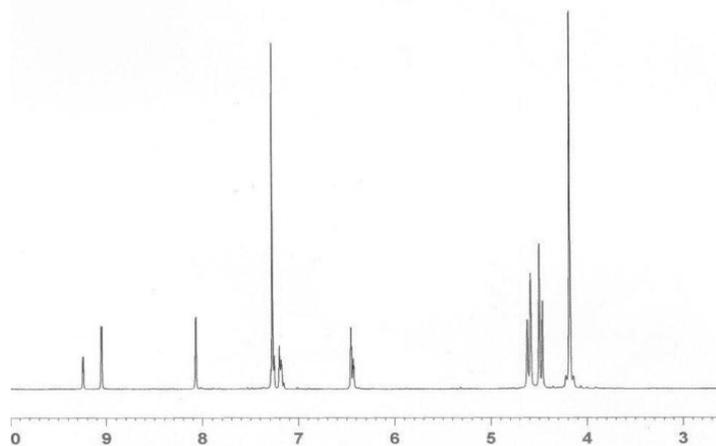


Espectro de RMN de ³¹P{¹H} (161.9 MHz, CDCl₃, 20°C)

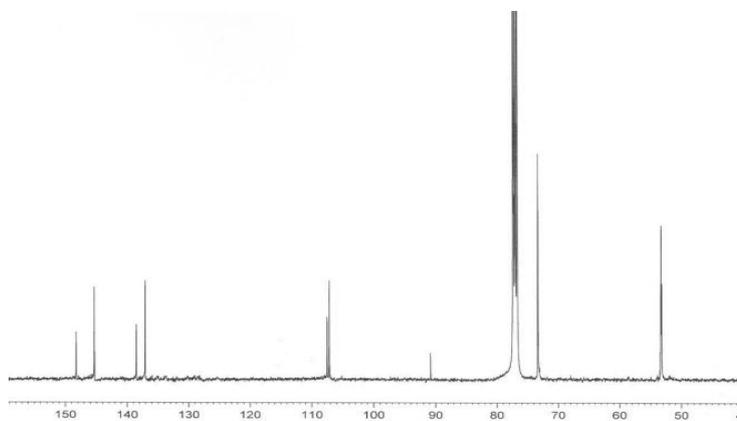




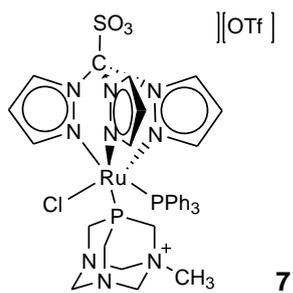
Espectro de RMN de ^1H (400.5 MHz, CDCl_3 , 20°C)



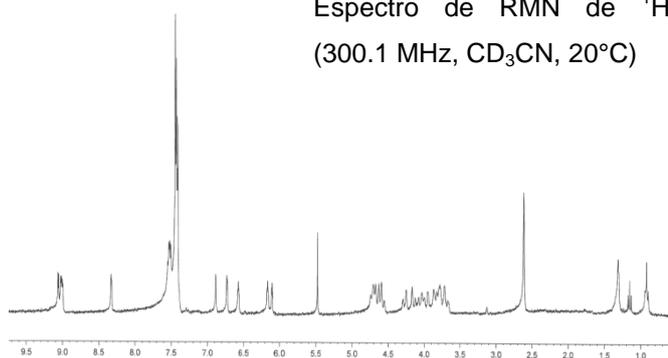
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C)



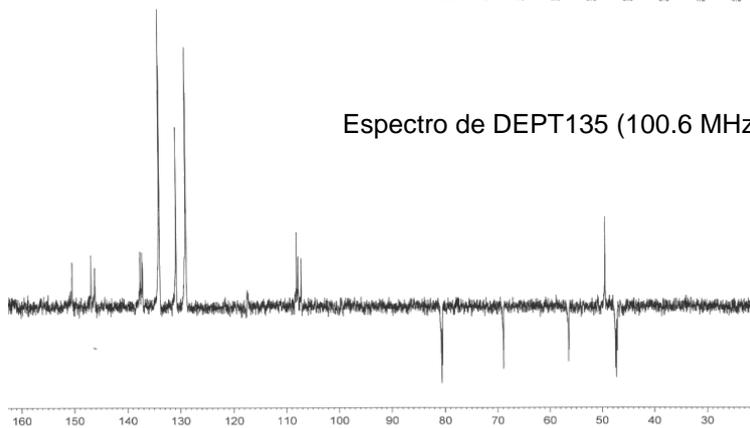
Espectros Seleccionados



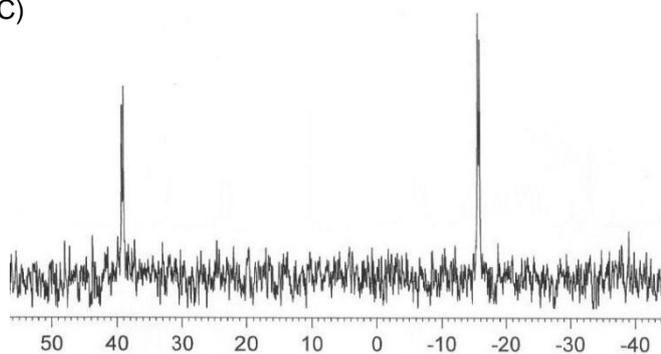
Espectro de RMN de ¹H
(300.1 MHz, CD₃CN, 20°C)

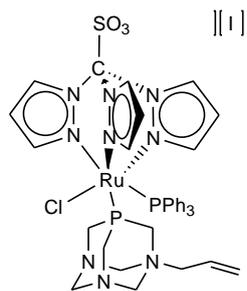


Espectro de DEPT135 (100.6 MHz, CDCl₃, 20°C)



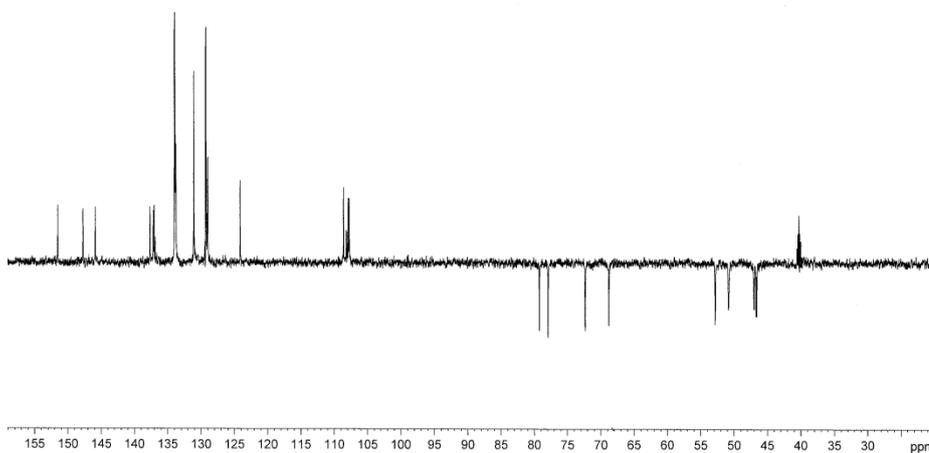
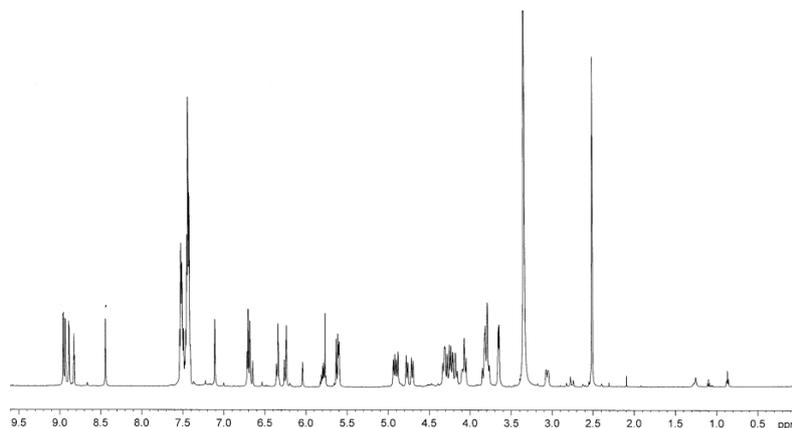
Espectro de RMN de ³¹P{¹H}
(121.5 MHz, CD₃CN, 20°C)



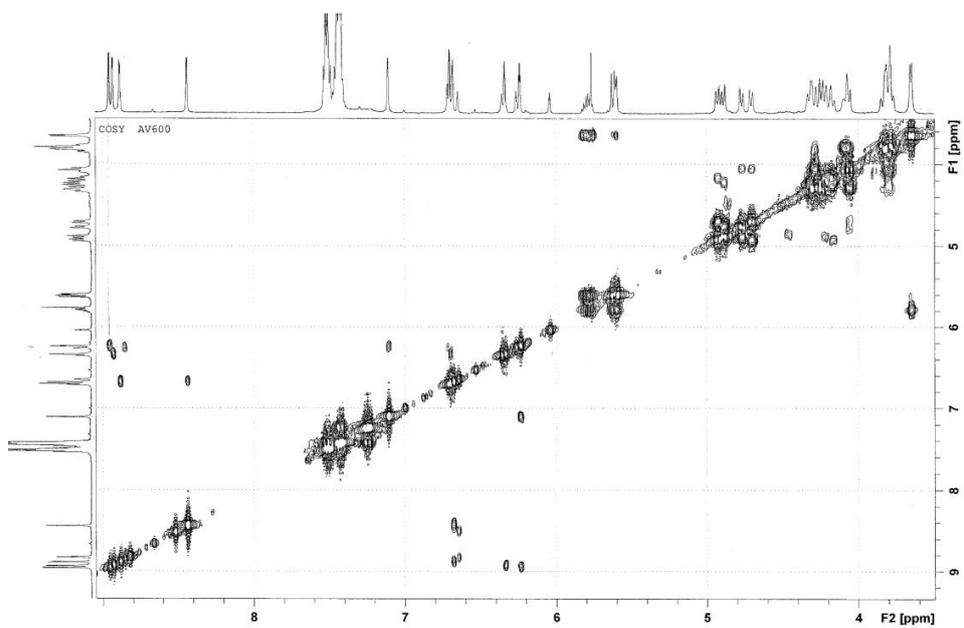


Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$, 20°C)

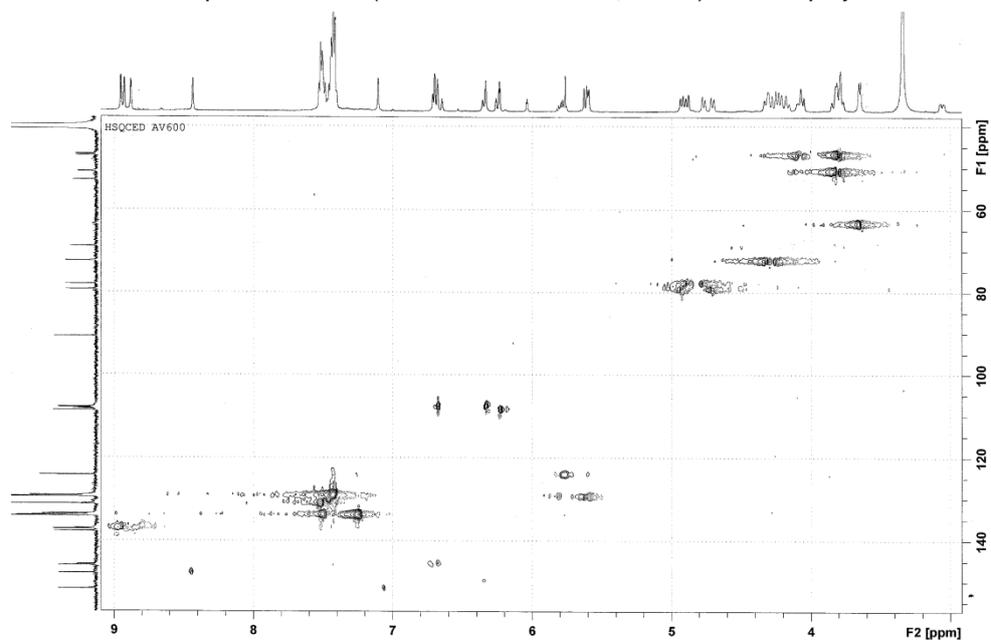
8



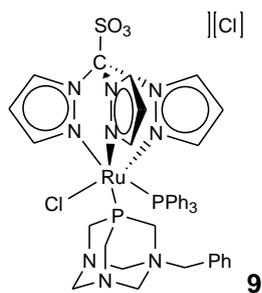
Espectro de DEPT135 (100.7 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$, 20°C)



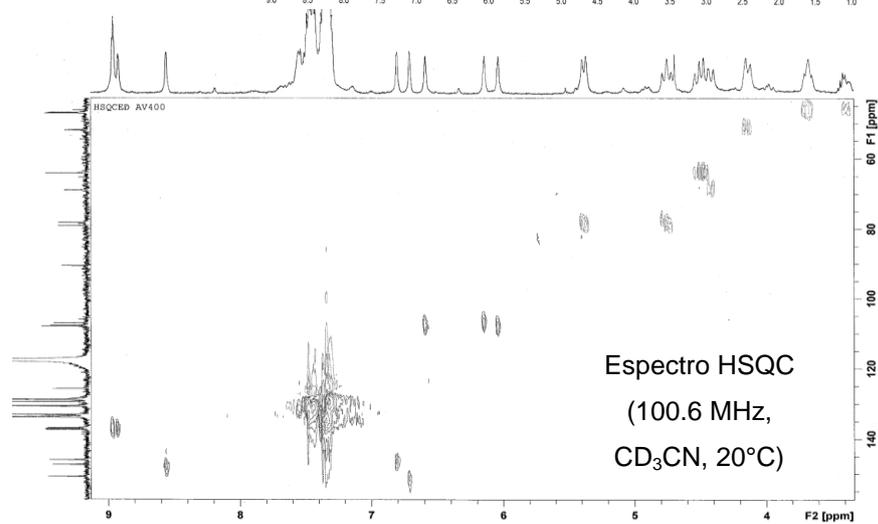
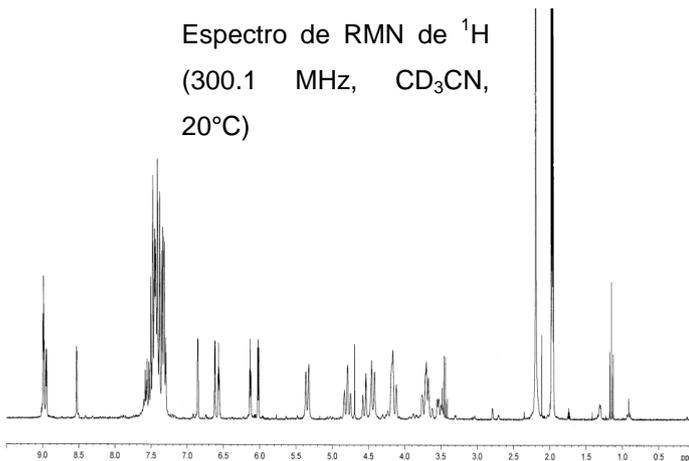
Espectro COSY (100.7 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$, 20°C) del complejo **8**



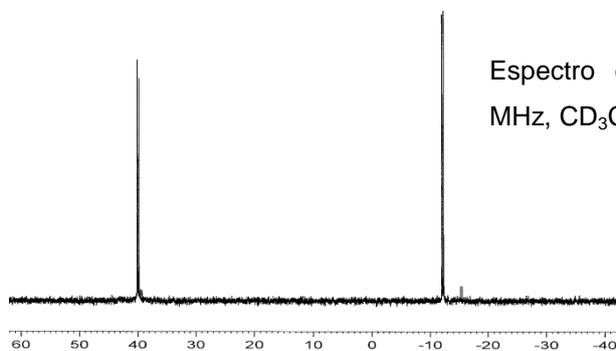
Espectro HSQC (100.7 MHz, $\text{dms}\text{-}d_6$, 20°C) del complejo **8**

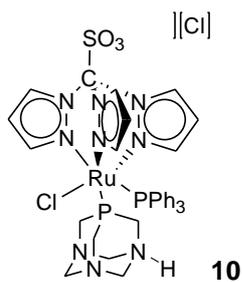


Espectro de RMN de ^1H
(300.1 MHz, CD_3CN ,
 20°C)

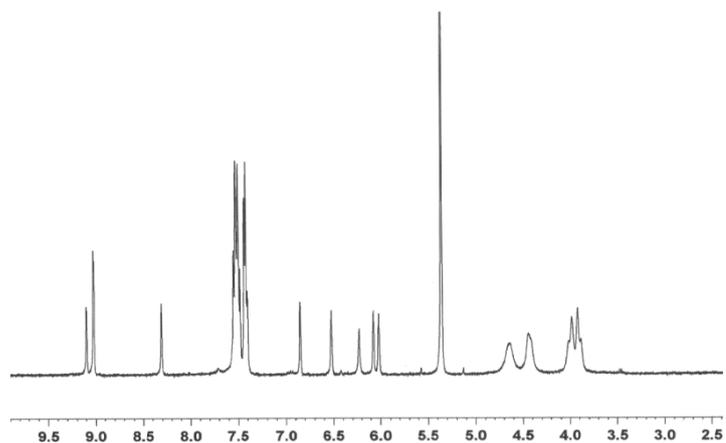


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5
MHz, CD_3CN , 20°C)

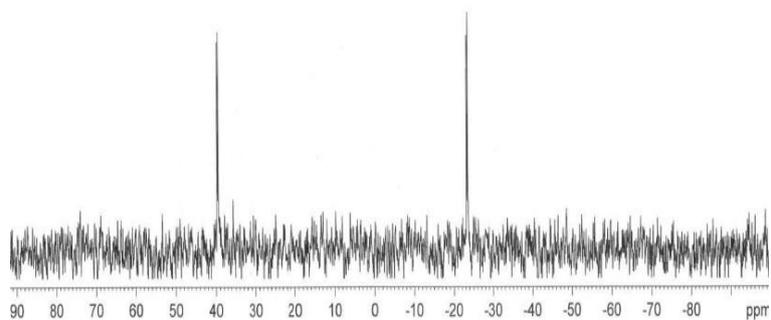


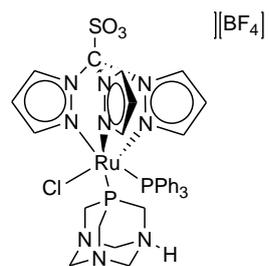


Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

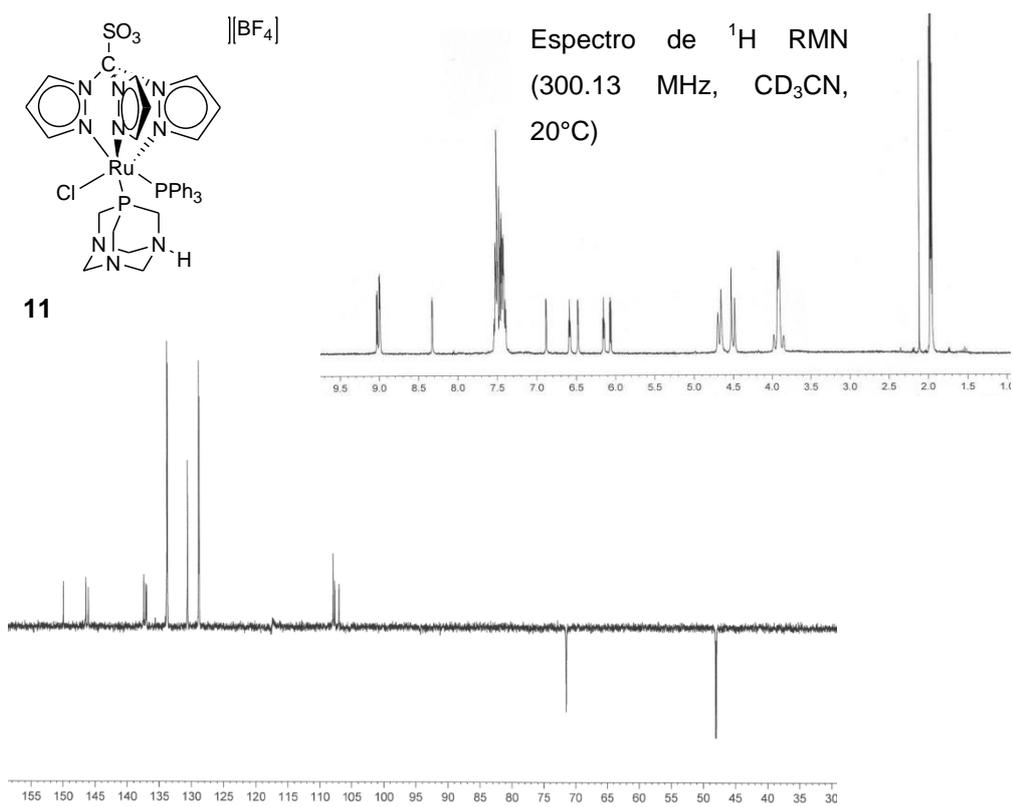


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)



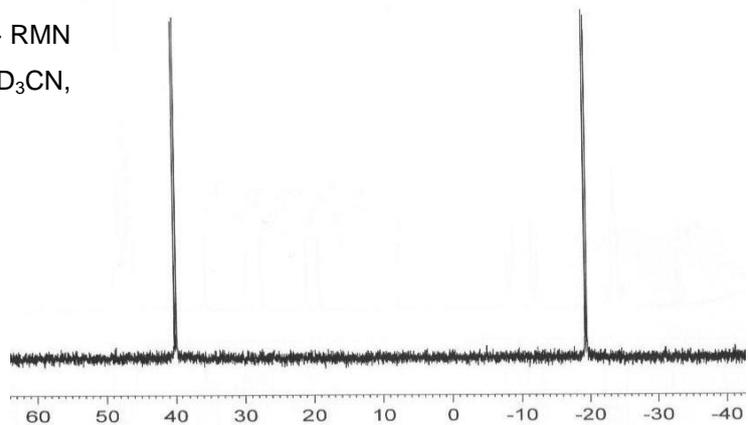


Espectro de ^1H RMN
(300.13 MHz, CD_3CN ,
20°C)

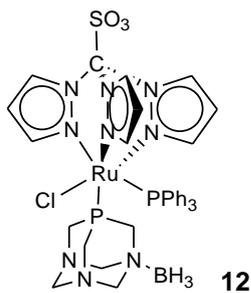


Espectro de DEPT135 (100.6 MHz, CD_3CN , 20°C)

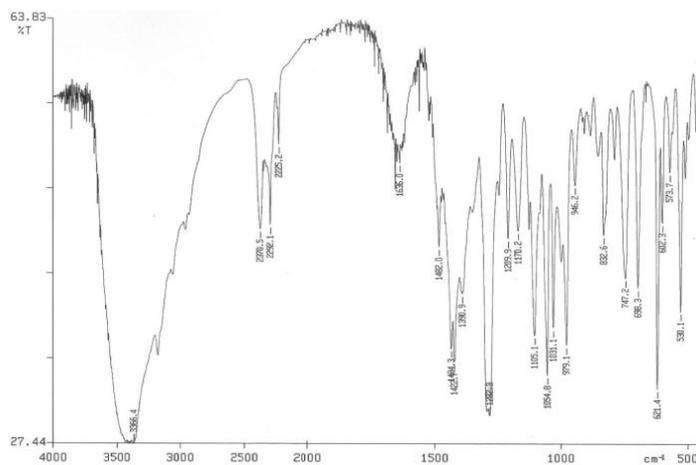
Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN
(121.5 MHz, CD_3CN ,
20°C)



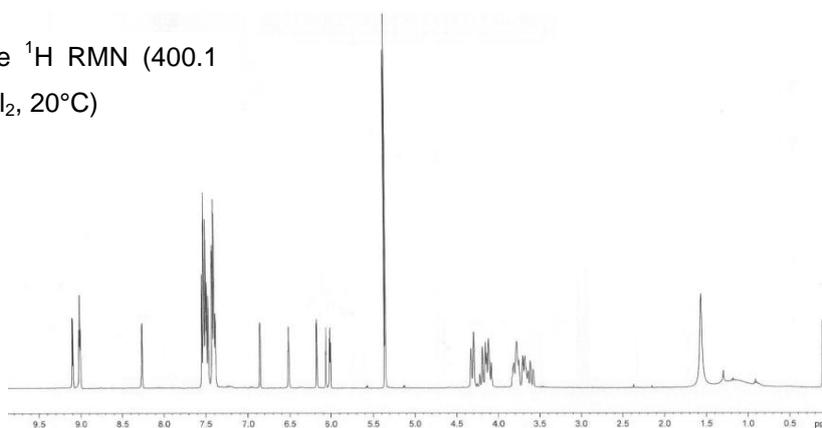
Espectros Seleccionados



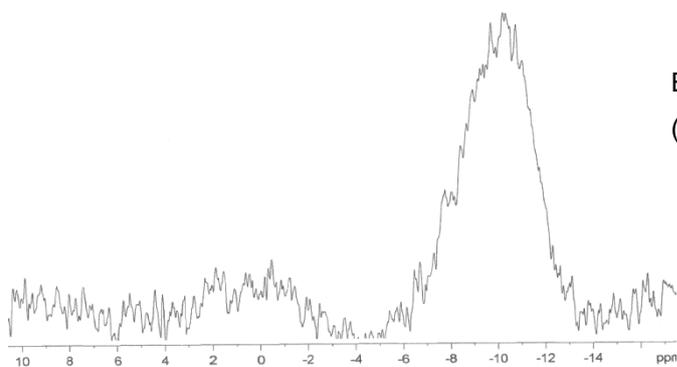
Espectro de IR (KBr)

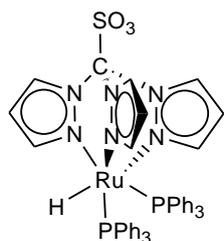


Espectro de ¹H RMN (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C)



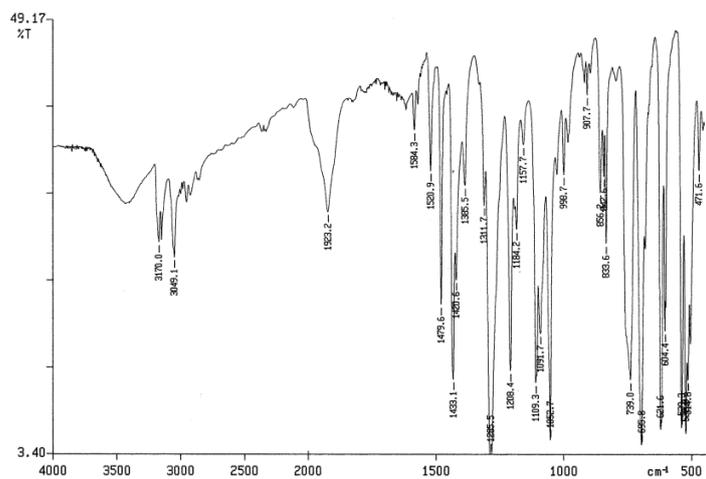
Espectro de ¹¹B{¹H} RMN (128.4 MHz, CD₂Cl₂, 20°C)



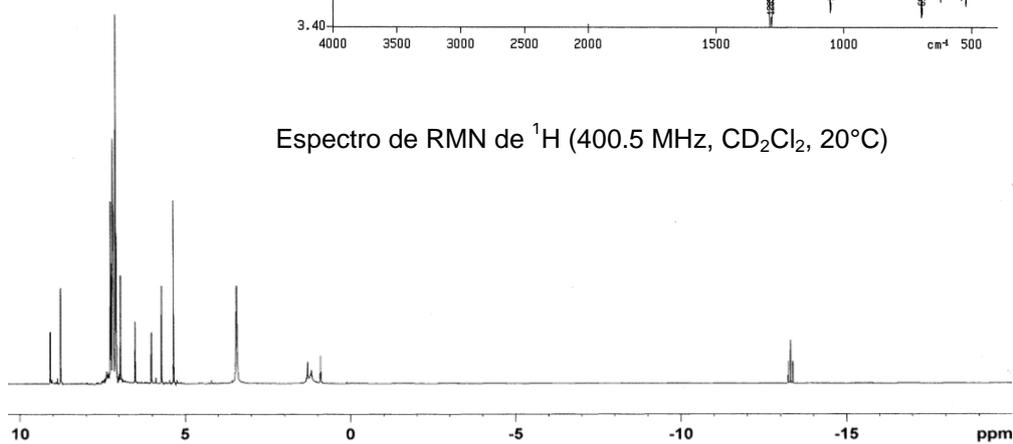


13

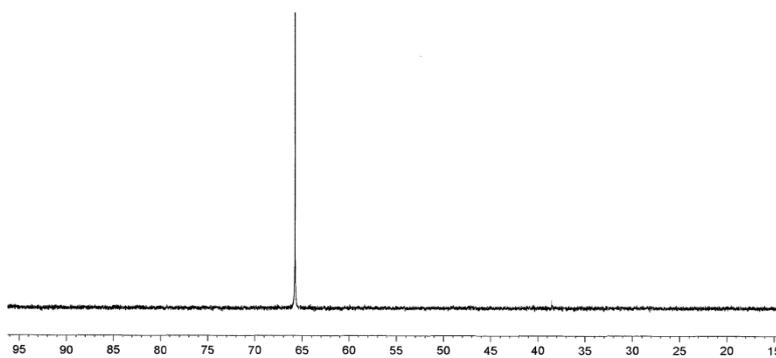
Espectro de IR (KBr)

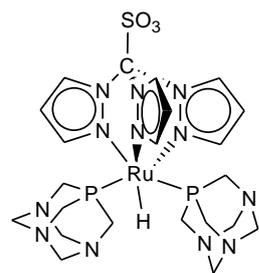


Espectro de RMN de ¹H (400.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C)

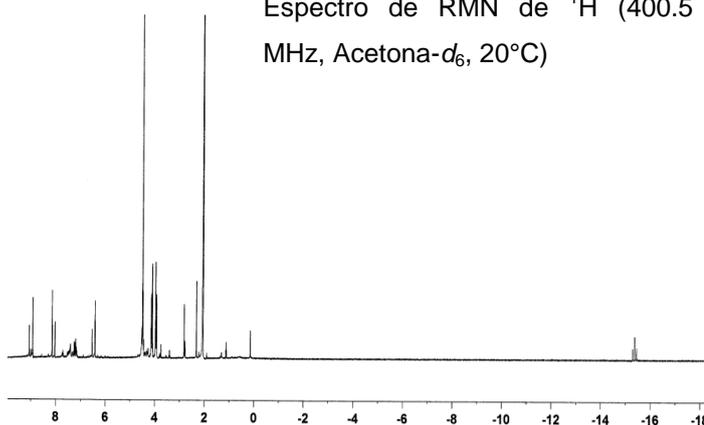


Espectro de RMN de ³¹P{¹H} (162.1 MHz, CD₂Cl₂, 20°C)

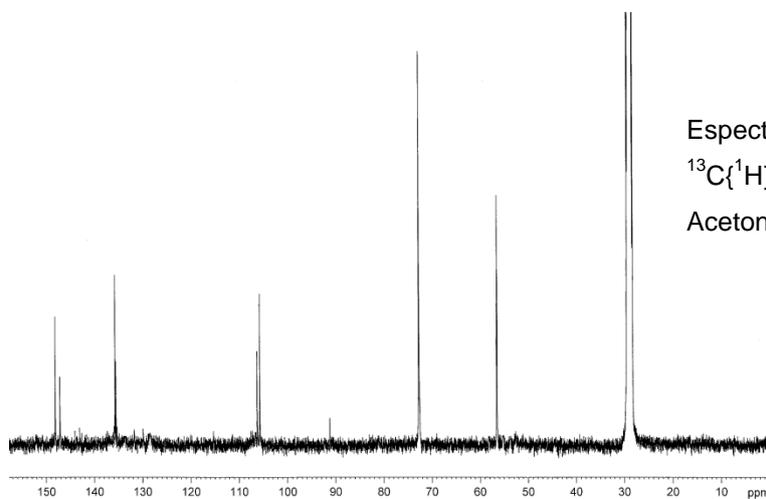




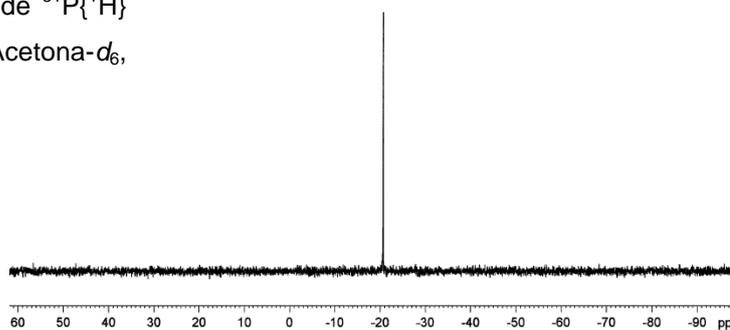
Espectro de RMN de ^1H (400.5 MHz, Acetona- d_6 , 20°C)

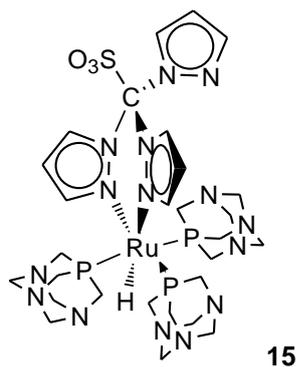


Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, Acetona- d_6 , 20°C)

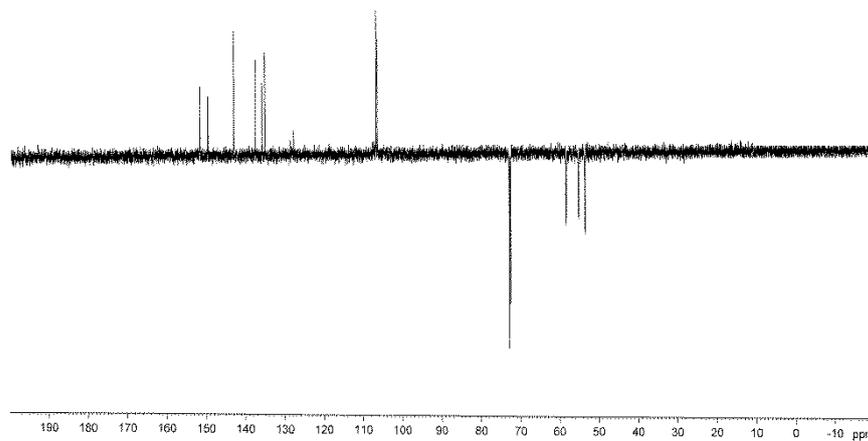
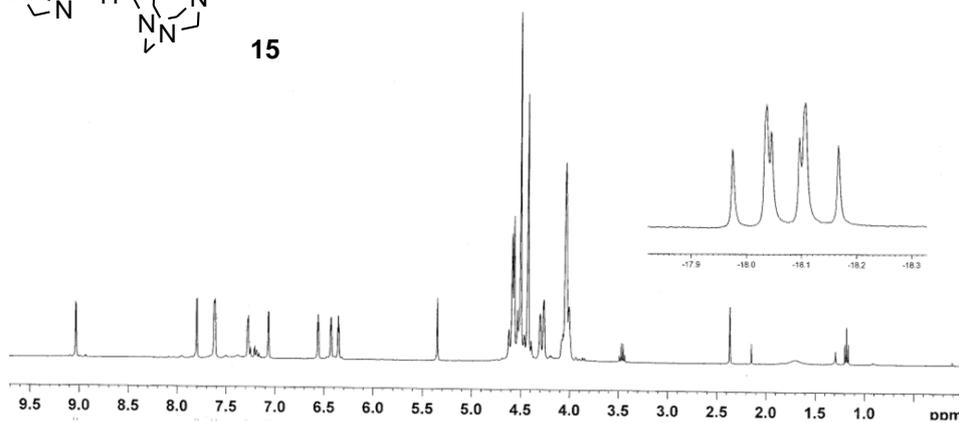


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, Acetona- d_6 , 20°C)



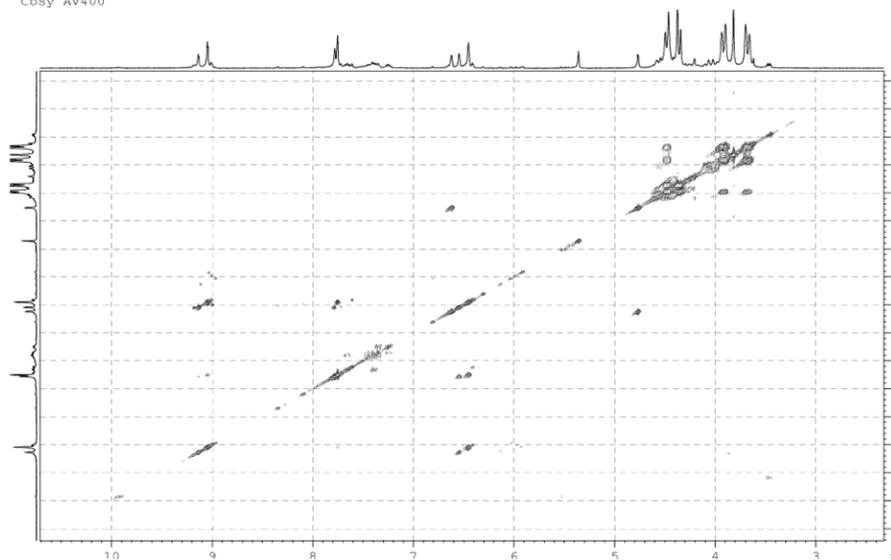


Espectro de RMN de ^1H (400.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

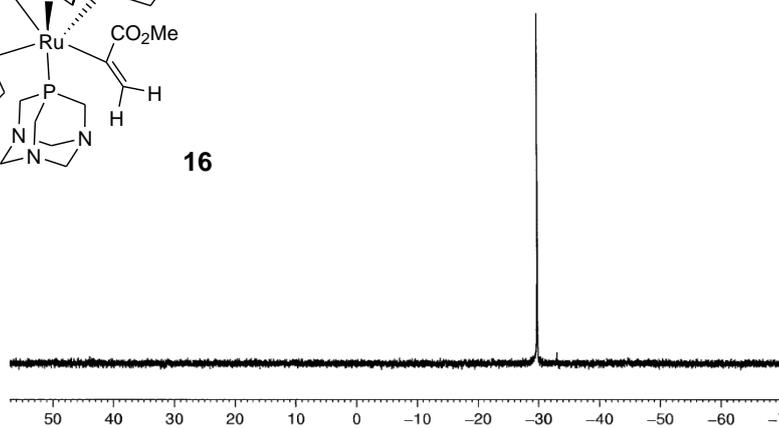
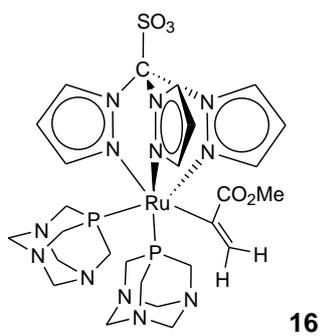


Espectro de DEPT135 (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

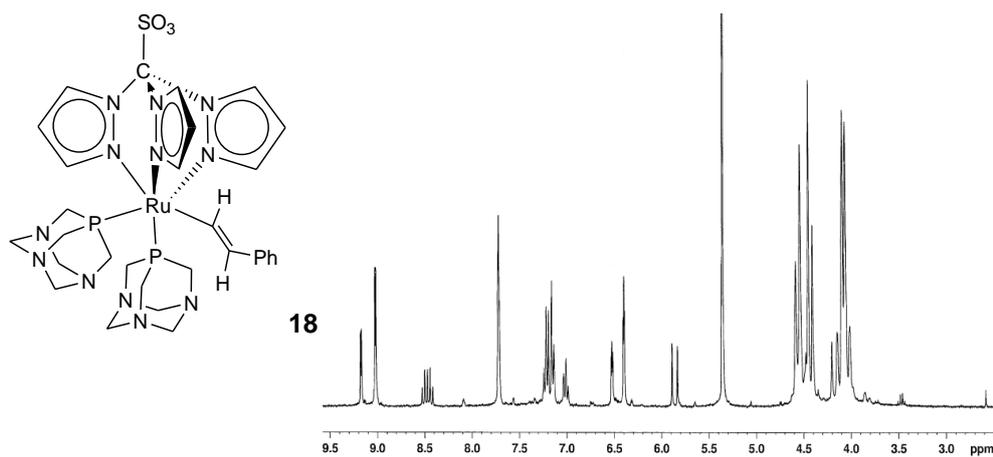
Cosy AV400



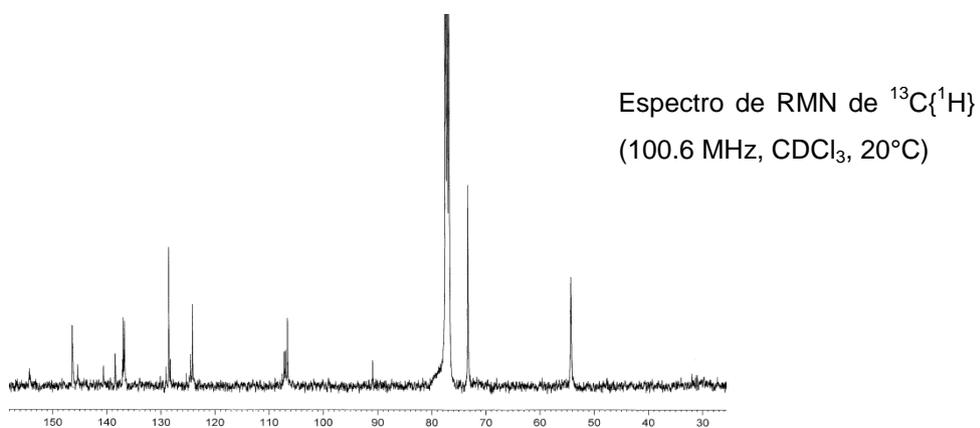
Espectro COSY (400.5 MHz, CD₂Cl₂, 20°C)



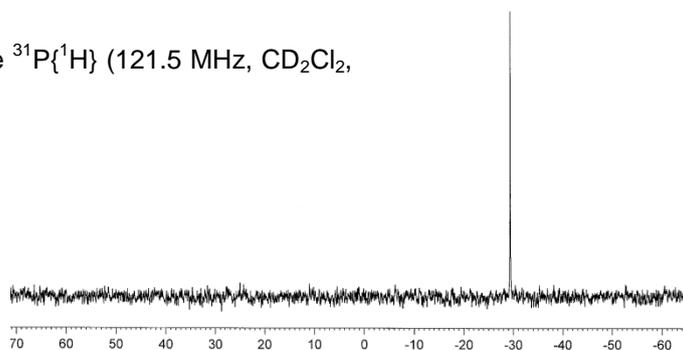
Espectro de RMN de ³¹P{¹H} (162.1 MHz, CDCl₃, 20°C)

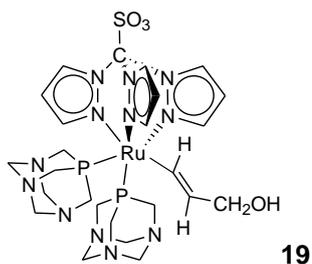


Espectro de RMN de ^1H (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

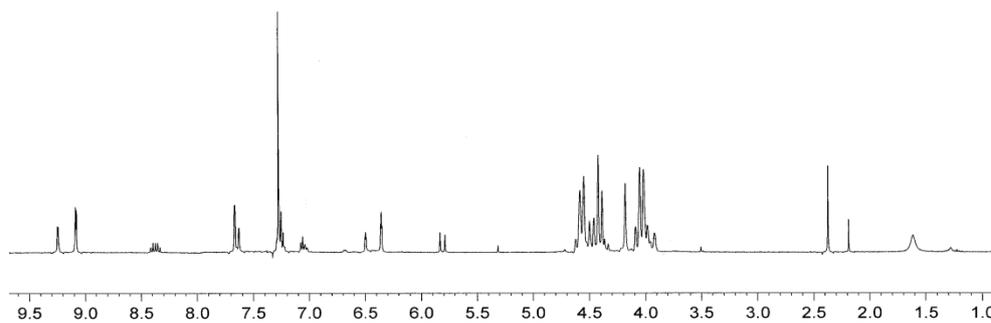


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

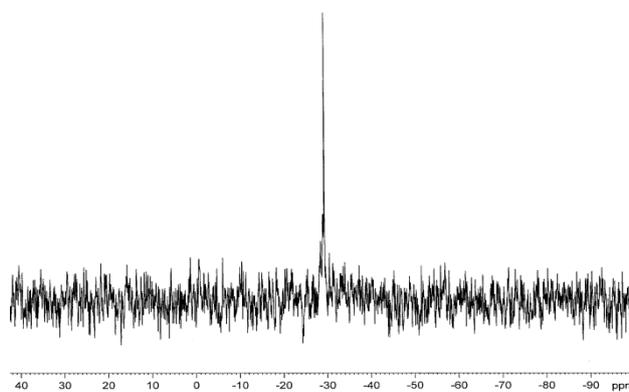


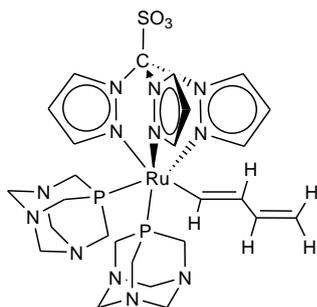


Espectro de RMN de ^1H (400.5 MHz, CDCl_3 , 20°C)

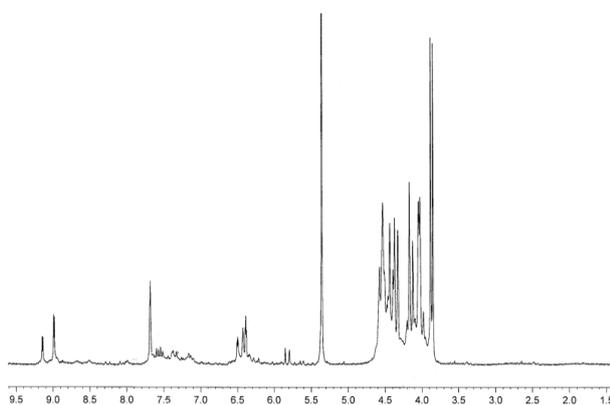


Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 20°C)

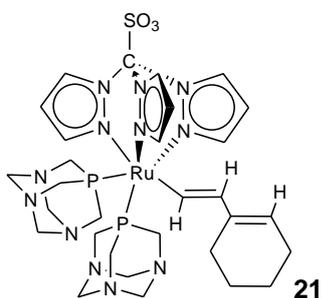




20

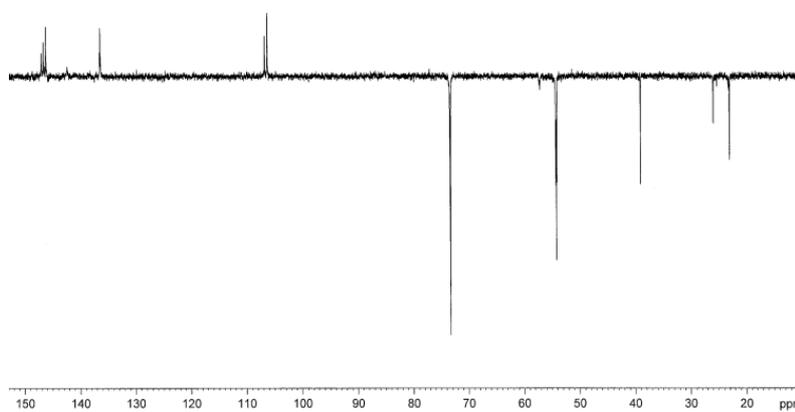


Espectro de ^1H RMN (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C)

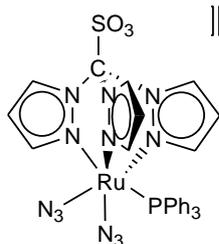


21

Espectro DEPT135 (100.6 MHz, CDCl_3 , 20°C)

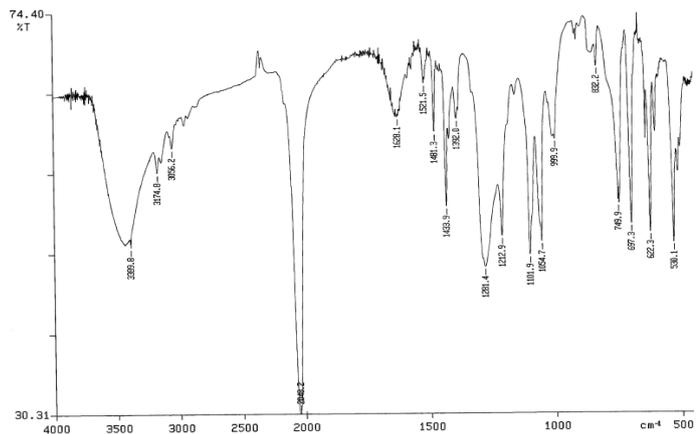


Espectros Seleccionados

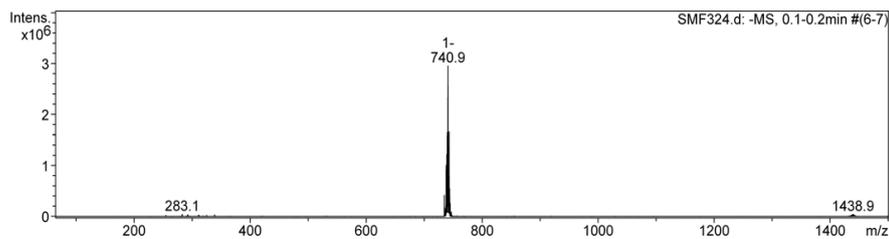
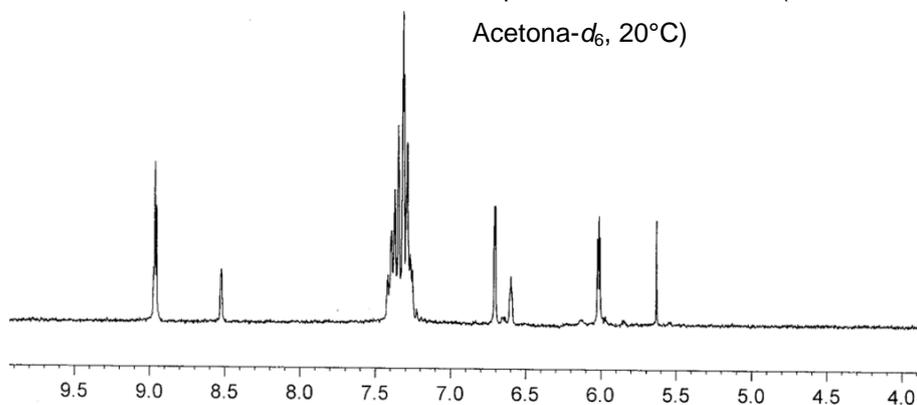


22

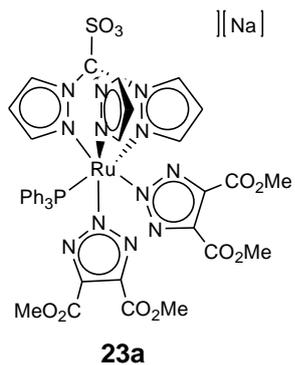
Espectro de IR (KBr)



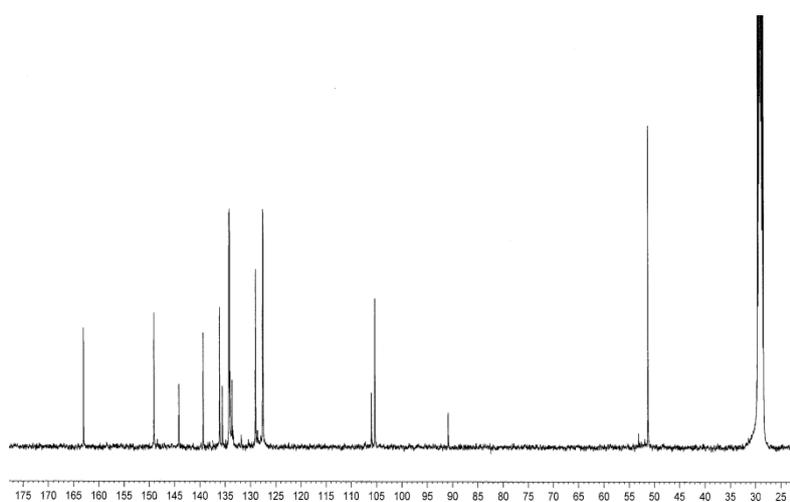
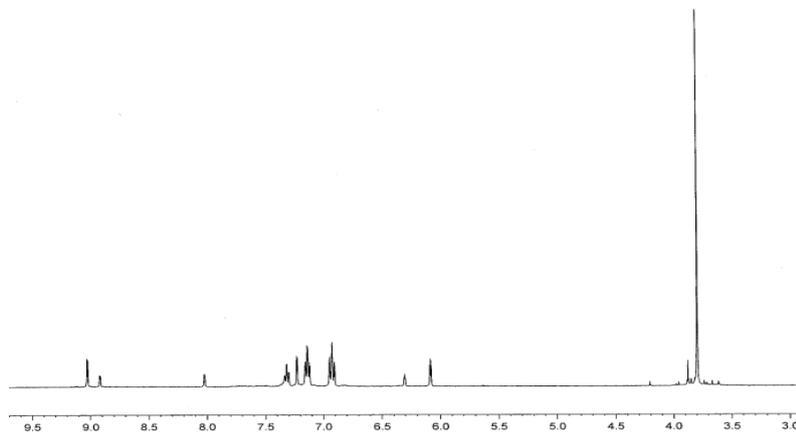
Espectro de ¹H RMN (300.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C)



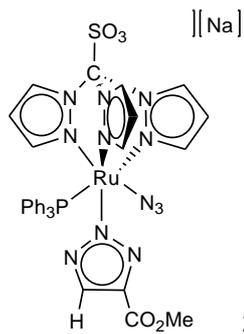
Espectro de masas-ESI



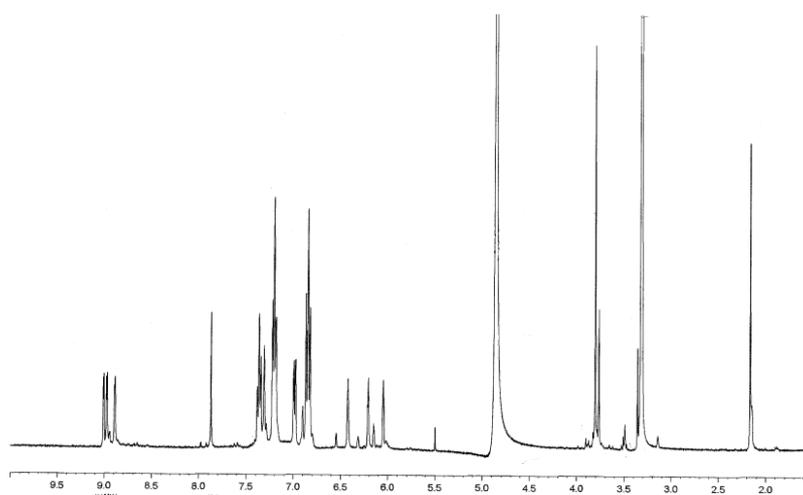
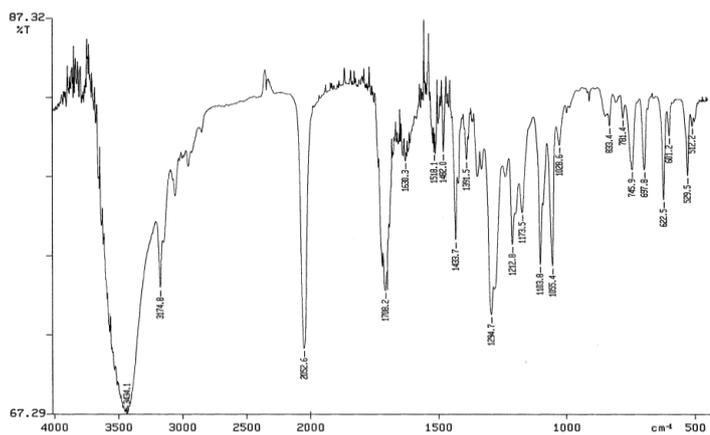
Espectro de ^1H RMN (400.1 MHz, Acetona- d_6 , 20°C)



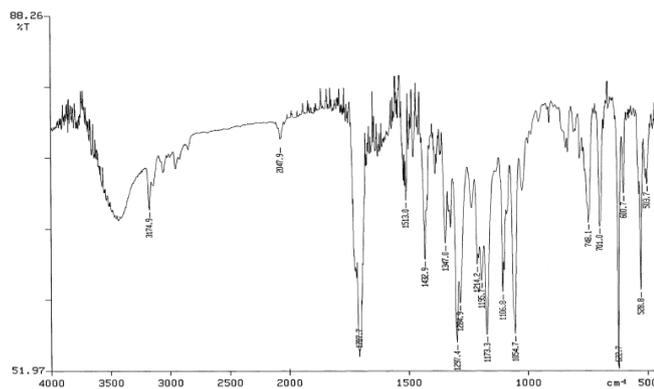
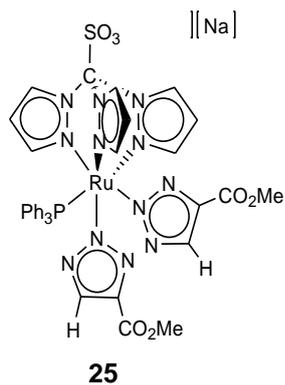
Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, Acetona- d_6 , 20°C)



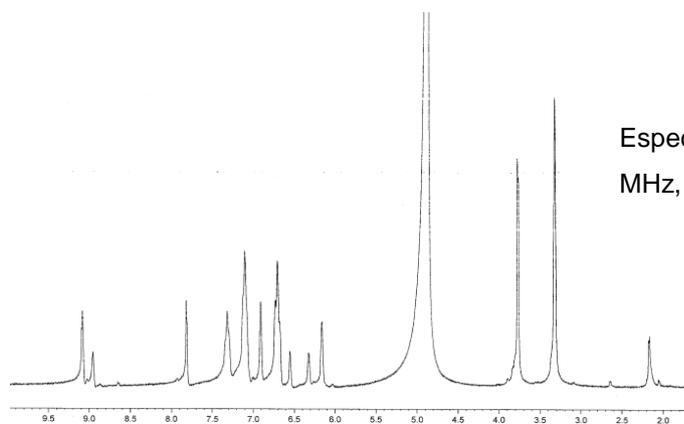
Espectro de IR (KBr)



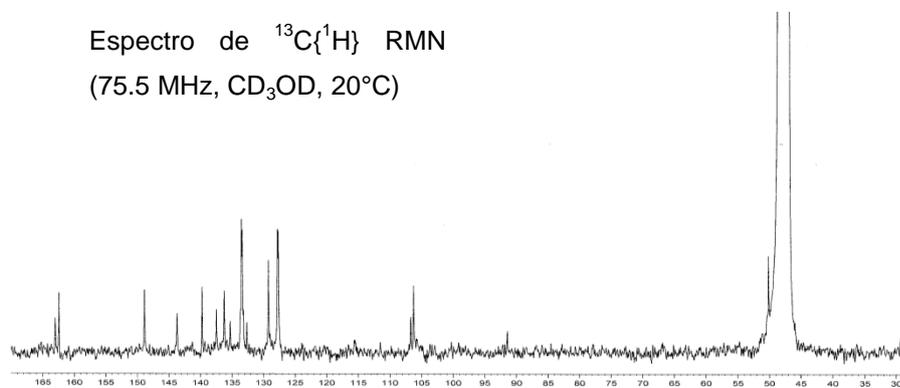
Espectro de ¹H RMN (400.5 MHz, CD₃OD, 20°C)



Espectro IR (KBr)

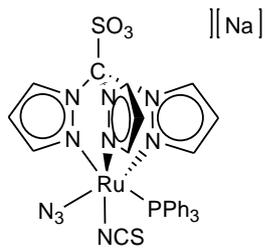


Espectro de ¹H RMN (300.1 MHz, CD₃OD, 20°C)



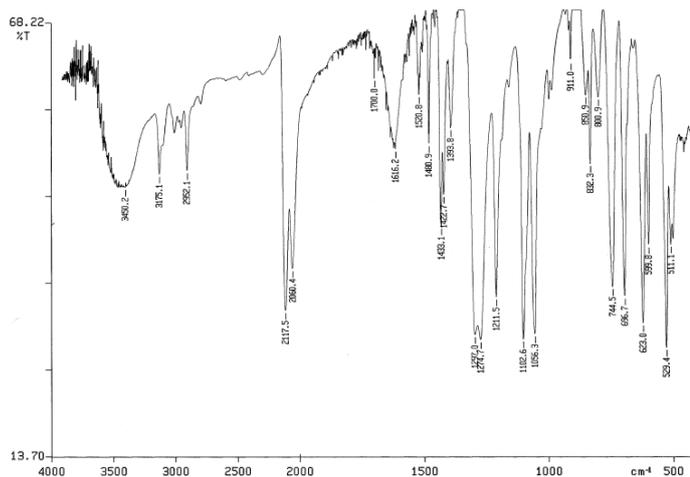
Espectro de ¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, CD₃OD, 20°C)

Espectros Seleccionados

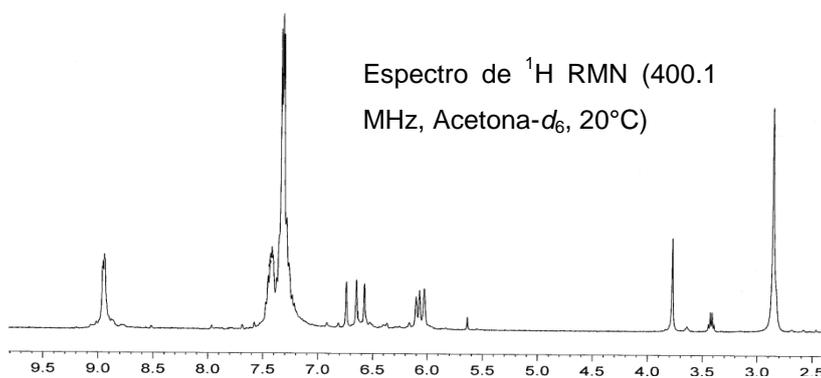


26

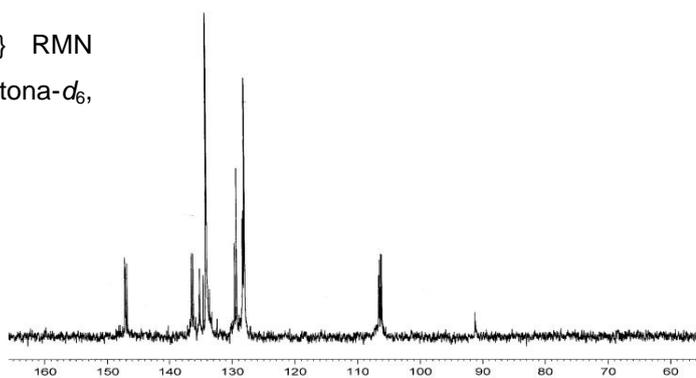
Espectro de IR (KBr)

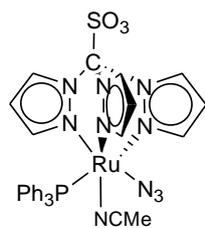


Espectro de ¹H RMN (400.1 MHz, Acetona-d₆, 20°C)



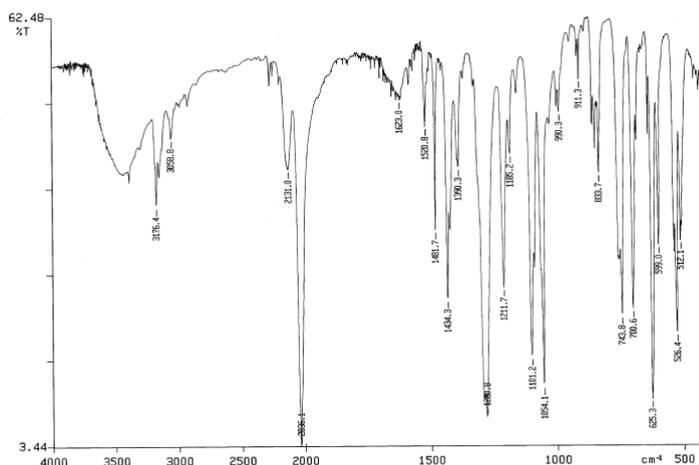
Espectro de ¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, Acetona-d₆, 20°C)



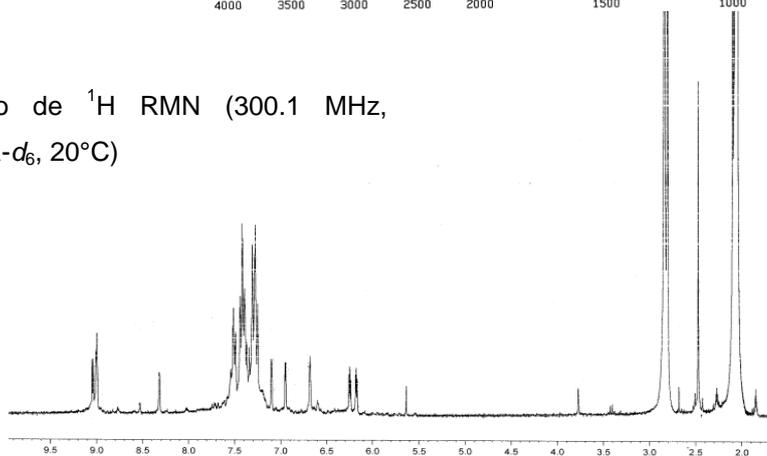


27a

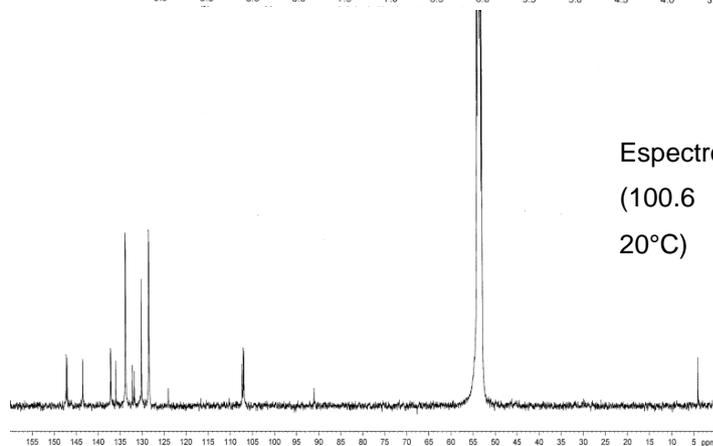
Espectro de IR
(KBr)

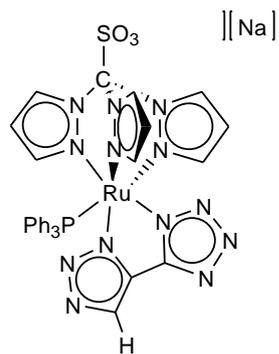


Espectro de ^1H RMN (300.1 MHz,
Acetona- d_6 , 20°C)

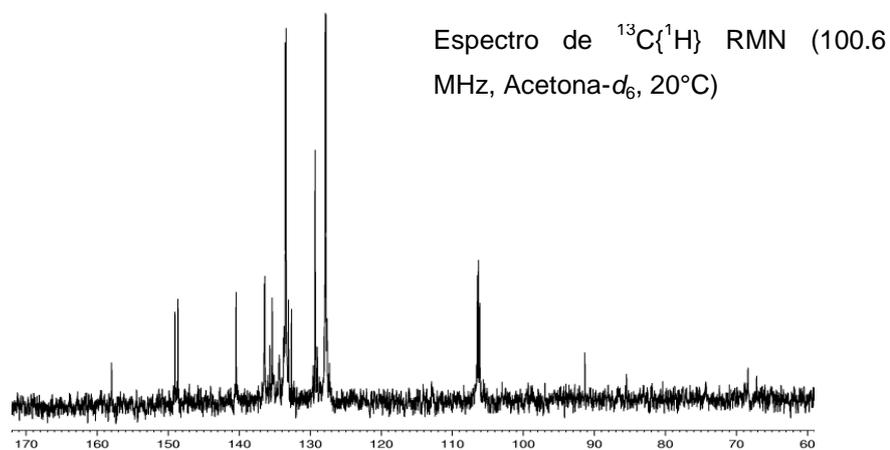
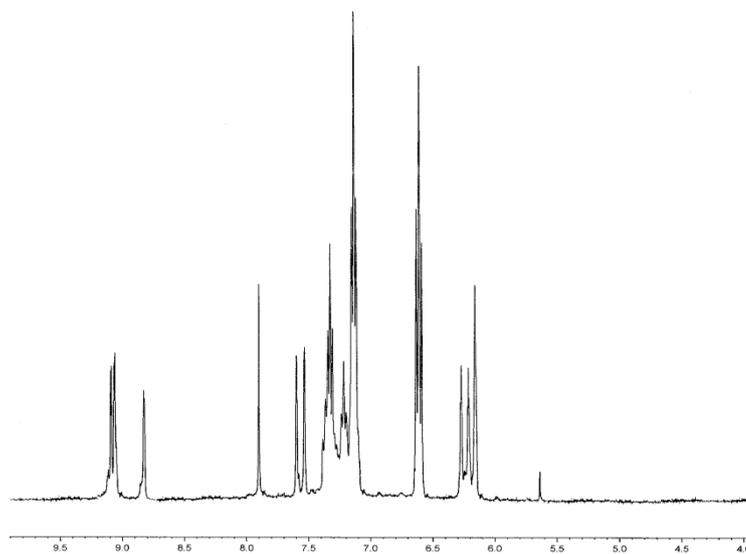


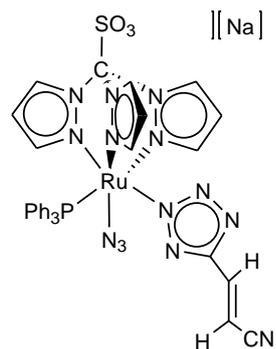
Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN
(100.6 MHz, Acetona- d_6 ,
20°C)





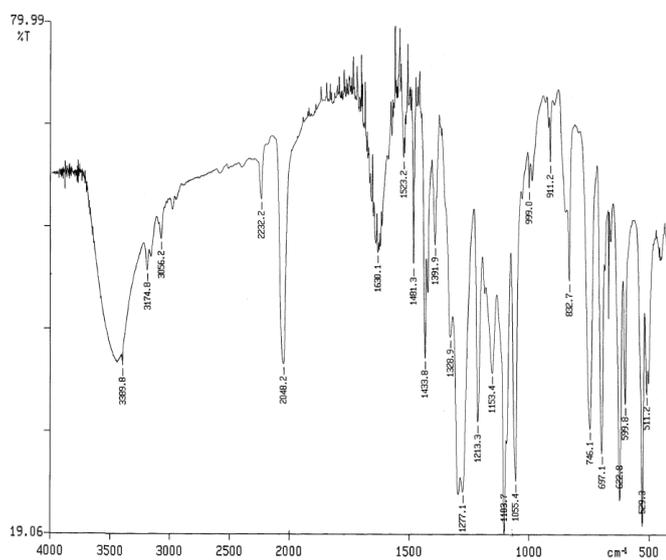
Espectro de ^1H RMN (400.1 MHz, Acetona- d_6 , 20°C)



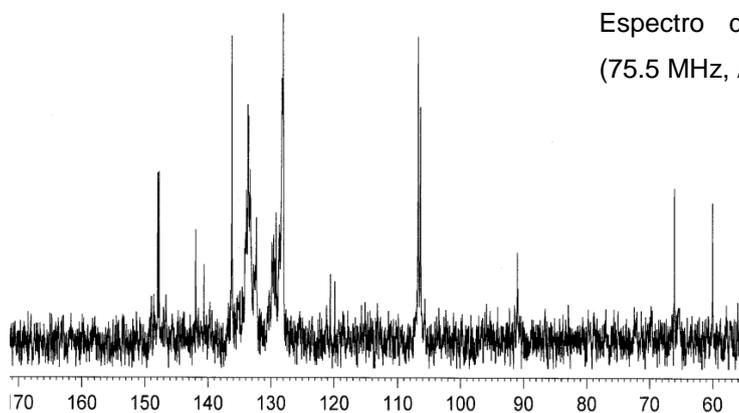


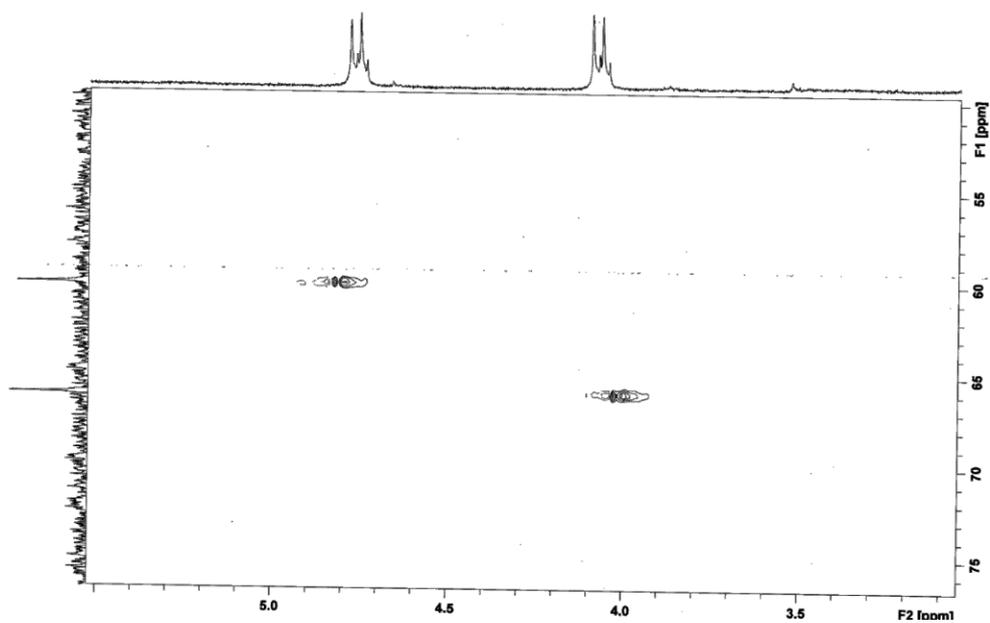
29

Espectro de IR (KBr)



Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN
(75.5 MHz, Acetona- d_6 , 20°C)





Espectro 2D COSY (400.1 MHz, Acetona- d_6 , 20°C) del complejo **29**

Apéndice II:

Datos Cristalográficos

**TABLA A.1. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)₂] (1a)**

Fórmula empírica	C ₄₇ H ₄₁ Cl ₃ N ₆ O ₃ P ₂ RuS
Peso Molecular	1039.28
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.3238(3) Å b = 13.1656(3) Å c = 16.0094(4) Å α = 93.653(2)° β = 95.020(2)° γ = 116.650(2)°
Volumen	2297.15(10) Å ³
Z	2
Densidad Calculada	1.503 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.847 mm ⁻¹
F(000)	1060
Tamaño del cristal	0.21 x 0.17 x 0.11 mm ³
Intervalo de θ	3.78 a 64.34°
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	32232
Reflexiones independientes	7693 [R _{int} = 0.0336]
Compleitud a θ _{max}	99.9 %
Datos / restricciones / parámetros	7693 / 0 / 568
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0381, wR ₂ = 0.1074
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0410, wR ₂ = 0.1092

**TABLA A.2. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuCl{κ³(N,N,O)-Tpms}(PPh₃)₂] (1b)**

Fórmula empírica	C ₅₀ H ₄₇ ClN ₆ O ₄ P ₂ RuS
Peso Molecular	1016.46
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ c
Dimensiones de la celda unidad	a = 17.7447(1) Å b = 14.3433(1) Å c = 18.0578(2) Å α = 90° β = 92.992(1)° γ = 90°
Volumen	4589.76(7) Å ³
Z	4
Densidad Calculada	1.485 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.815 mm ⁻¹
F(000)	2112
Tamaño del cristal	0.074 x 0.054 x 0.025 mm ³
Intervalo de θ	3.94 a 66.84°
Intervalo de los índices	-21 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 21
Reflexiones medidas	24408
Reflexiones independientes	8053 [R _{int} = 0.0548]
Completitud a θ _{max}	98.8 %
Datos / restricciones / parámetros	8053 / 7 / 561
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0392, wR ₂ = 0.0861
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0689, wR ₂ = 0.0907

**TABLA A.3. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Ru{ $\kappa^3(N,N,M)$ -Tpms}(MeCN)₂(PPh₃)][BF₄] (3)**

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₀ BF ₄ N ₈ O ₃ PRuS
Peso Molecular	825.55
Temperatura	150 (2) K
Radiación (λ)	1.54184 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.23560(10) Å b = 14.14370(10) Å c = 20.30800(10) Å α = 90° β = 96.9890(10)° γ = 90°
Volumen	3488.32(4) Å ³
Z	4
Densidad Calculada	1.572 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.226 mm ⁻¹
F(000)	1672
Tamaño del cristal	0.201 x 0.151 x 0.108 mm ³
Intervalo de θ	3.82 a 74.56°
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 25
Reflexiones medidas	26389
Reflexiones independientes	6959 [R _{int} = 0.0301]
Compleitud a θ_{max}	97.5 %
Datos / restricciones / parámetros	6959 / 0 / 462
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0395, wR ₂ = 0.1062
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0407, wR ₂ = 0.1073

**TABLA A.4. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuCl{ κ^3 (*N,N,N*)-Tpms}(PPh₃)(PTA)] (5)**

Fórmula empírica	C ₃₇ H ₄₂ ClN ₉ O ₄ P ₂ RuS
Peso Molecular	907.32
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54184 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 17.8466(3) Å b = 10.0996(2) Å c = 22.7777(4) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 104.394(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3976.66(12) Å ³
Z	4
Densidad Calculada	1.515 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.492 mm ⁻¹
F(000)	1864
Tamaño del cristal	0.102 x 0.061 x 0.02 mm ³
Intervalo de θ	4.01 a 70.66°
Intervalo de los índices	-21 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 12, -27 ≤ l ≤ 16
Reflexiones medidas	14982
Reflexiones independientes	7423 [R _{int} = 0.0479]
Completitud a θ_{max}	97.3 %
Datos / restricciones / parámetros	7423 / 0 / 498
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0743
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0649, wR2 = 0.0809

**TABLA A.5. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuCl{κ³(N,N,M)-Tpms}(PTA)₂] (6)**

Fórmula empírica	C ₂₂ H ₄₁ ClN ₁₂ O ₇ P ₂ RuS
Peso Molecular	816.19
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.0589(2) Å b = 12.2137(2) Å c = 13.4458(3) Å α = 97.540(2)° β = 97.944(2)° γ = 115.980(2)°
Volumen	1578.98(5) Å ³
Z	2
Densidad Calculada	1.717 mg/m ³
Coefficiente de absorción	6.926 mm ⁻¹
F(000)	840
Tamaño del cristal	0.1 x 0.09 x 0.07 mm ³
Intervalo de θ	3.40 a 73.88°
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones medidas	32686
Reflexiones independientes	6310 [R _{int} = 0.0223]
Complejidad a θ _{max}	98.6%
Datos / restricciones / parámetros	6310 / 8 / 427
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0553
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0232 wR2 = 0.0580

**TABLA A.6. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuCl{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)(1-H-PTA)][BF₄] (11)**

Fórmula empírica	C ₃₈ H ₄₃ BClF ₄ N ₁₁ O ₃ P ₂ RuS
Peso Molecular	1019.16
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54184 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 19.0825(3) Å b = 10.1250(2) Å c = 21.9137(3) Å α = 90° β = 97.530(1)° γ = 90°
Volumen	4197.44(12) Å ³
Z	4
Densidad Calculada	1.613 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.409 mm ⁻¹
F(000)	2080
Tamaño del cristal	0.091 x 0.075 x 0.034 mm ³
Intervalo de θ	4.07 a 74.30°
Intervalo de los índices	-22 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 8, -27 ≤ l ≤ 25
Reflexiones medidas	16214
Reflexiones independientes	8205 [R _{int} = 0.0257]
Compleitud a θ _{max}	95.9%
Datos / restricciones / parámetros	8205 / 0 / 731
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0944
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0376 wR2 = 0.1051

**TABLA A.7. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuH{ κ^3 (*N,N,N*)-Tpms}(PPh₃)₂](13)**

Fórmula empírica	C ₅₂ H ₅₂ N ₆ O ₅ P ₂ RuS
Peso Molecular	1036.07
Temperatura	100(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.428(5) Å b = 32.724(5) Å c = 12.783(5) Å α = 90.000(5)° β = 114.600(5)° γ = 90.000(5)°
Volumen	4727(3) Å ³
Z	4
Densidad Calculada	1.456 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.189 mm ⁻¹
F(000)	2144
Tamaño del cristal	0.05 x 0.024 x 0.006 mm ³
Intervalo de θ	4.04 a 73.88°
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 10, -40 ≤ k ≤ 30, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones medidas	27118
Reflexiones independientes	9268 [R _{int} = 0.0319]
Compleitud a θ_{max}	96.8%
Datos / restricciones / parámetros	9268 / 0 / 812
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0707
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0365 wR2 = 0.0729

**TABLA A.8. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuH{κ³(N,N,N)-Tpms}(PTA)₂] (14)**

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₄₆ N ₁₂ O ₅ P ₂ RuS
Peso Molecular	825.84
Temperatura	100(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.903 Å b = 12.239 Å c = 14.408 Å α = 66.17° β = 80.42° γ = 62.21°
Volumen	1698.0 Å ³
Z	2
Densidad Calculada	1.615 mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.698 mm ⁻¹
F(000)	856
Tamaño del cristal	0.169 x 0.103 x 0.059 mm ³
Intervalo de θ	3.35 a 74.15°
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexiones medidas	15097
Reflexiones independientes	6654 [R _{int} = 0.0431]
Compleitud a θ _{max}	96.4%
Datos / restricciones / parámetros	6654 / 0 / 582
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1090
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0474 wR2 = 0.1196

**TABLA A.9. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[RuH{κ³(N,N)-Tpms}(PTA)₃] (15)**

Fórmula empírica	C ₃₁ H ₅₈ N ₁₅ O ₆ P ₃ RuS
Peso Molecular	962.96
Temperatura	150(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.999 Å b = 13.427 Å c = 13.677 Å α = 90.368(5)° β = 92.515(5)° γ = 93.081(5)°
Volumen	2198.1 Å ³
Z	2
Densidad Calculada	1.455 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.855 mm ⁻¹
F(000)	1004
Tamaño del cristal	0.09 x 0.126 x 0.174 mm ³
Intervalo de θ	3.23 a 74.69°
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 17
Reflexiones medidas	25232
Reflexiones independientes	8581 [R _{int} = 0.0278]
Complejidad a θ _{max}	95.4%
Datos / restricciones / parámetros	8581 / 5 / 712
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0931
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0400 wR2 = 0.0965

**TABLA A.10. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Ru{N₃C₂(CO₂Et)₂}₂{κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)][Na] (23b)**

Fórmula empírica	C ₅₀ H ₅₆ N ₁₂ NaO ₁₃ PRuS
Peso Molecular	1220.16
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 13.3422(3) Å b = 14.4554(3) Å c = 14.7576(3) Å α = 97.852(2)° β = 94.281(2)° γ = 98.419(2)°
Volumen	2776.14(10) Å ³
Z	2
Densidad Calculada	1.460 mg/m ³
Coefficiente de absorción	3.606 mm ⁻¹
F(000)	1260
Tamaño del cristal	0.02 x 0.015 x 0.01 mm ³
Intervalo de θ	3.04 a 74.80°
Intervalo de los índices	-15 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	29266
Reflexiones independientes	10991 [R _{int} = 0.0245]
Compleitud a θ _{max}	96.3%
Datos / restricciones / parámetros	10991 / 3 / 688
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1173
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0455 wR2 = 0.1209

**TABLA A.11. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Ru(N₃)(NCMe){κ³(N,N,M)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (27a)**

Fórmula empírica	C ₃₁ H ₂₉ Cl ₂ N ₁₀ O ₃ PRuS
Peso Molecular	824.64
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54180 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.335(5) Å b = 12.319(5) Å c = 16.685(5) Å α = 84.777(5)° β = 87.554(5)° γ = 85.771(5)°
Volumen	1700.3(13) Å ³
Z	2
Densidad Calculada	1.611 mg/m ³
Coefficiente de absorción	6.620 mm ⁻¹
F(000)	836
Tamaño del cristal	0.02 x 0.015 x 0.01 mm ³
Intervalo de θ	3.61 a 74.41°
Intervalo de los índices	-7 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas	11305
Reflexiones independientes	6346 [R _{int} = 0.0393]
Complejidad a θ _{max}	91.2%
Datos / restricciones / parámetros	6346 / 0 / 443
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1181
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0553 wR2 = 0.1247

**TABLA A.12. Datos cristalográficos de la estructura del complejo
[Ru{N₄C-CCHN₃}{κ³(N,N,N)-Tpms}(PPh₃)] [Na] (28)**

Fórmula empírica	C ₃₅ H ₃₅ N ₁₃ NaO ₄ PRuS
Peso Molecular	888.75
Temperatura	293(2) K
Radiación (λ)	1.54184 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.5803(2) Å b = 29.3713(3) Å c = 12.3860(1) Å α = 90° β = 93.596(1)° γ = 90°
Volumen	3841.46(9) Å ³
Z	4
Densidad Calculada	1.537 mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.803 mm ⁻¹
F(000)	1816
Tamaño del cristal	0.03 x 0.02 x 0.01 mm ³
Intervalo de θ	3.01 a 74.74°
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 13, -35 ≤ k ≤ 36, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexiones medidas	29270
Reflexiones independientes	7657 [R _{int} = 0.0361]
Compleitud a θ _{max}	97.1%
Datos / restricciones / parámetros	7657 / 0 / 507
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0810
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0416 wR2 = 0.0858